

Universidad de Huelva

Departamento de Física Aplicada



Caracterización y comportamiento del ozono y los óxidos de nitrógeno en Andalucía Occidental

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Daniel Domínguez López

Fecha de lectura: 30 de octubre de 2009

Bajo la dirección de los doctores:

Federico Vaca Galán
José Antonio Adame Carnero
Benito A. de la Morena Carrero

Huelva, 2010

ISBN: 978-84-92944-59-0
D.L.: H 93-2010



Universidad de Huelva
Facultad de Ciencias Experimentales
Departamento de Física Aplicada



Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial
Dpto. 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 y los óxidos de nitrógeno en Andalucía occidental

Memoria presentada para optar al **Grado de Doctor** por la Universidad de Huelva
por el Licenciado en Ciencias Ambientales:

Daniel Domínguez López

Directores:

Dr. Federico Vaca Galán

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Física Aplicada, Universidad de Huelva

Dr. José Antonio Adame Carnero

Responsable Grupo Contaminación Atmosférica y Meteorología
Estación de Sondeos Atmosféricos "El Arenosillo", INTA

Dr. Benito A. de la Morena Carretero

Director Estación de Sondeos Atmosféricos "El Arenosillo", INTA

Huelva, octubre de 2009

***Dedicado a mis padres,
Miguel y Laura del Carmen,
con todo mi cariño,
por estar siempre.***

***“Lo que sabemos es una gota de agua;
lo que ignoramos el océano”***

(Isaac Newton, físico y matemático británico, 1642-1727)

Agradecimientos

Intentar plasmar en tan sólo unas líneas el apoyo que he recibido a lo largo de estos años resulta una tarea compleja, dado que, son tantas las personas que, de una u otra forma, han contribuido a la realización de esta Tesis que no quiero omitir a ninguna de ellas.

Quisiera comenzar por agradecer la labor realizada por mis directores: Federico Vaca Galán, José Antonio Adame Carnero y Benito A. de la Morena Carretero. De José Antonio destaco su tesón y constancia, su dominio de la materia objeto de estudio ha dotado al trabajo realizado del alcance científico necesario para poder optar al grado de Tesis Doctoral. A Benito agradecerle que depositara en mí su confianza, acogiéndome en la Estación de Sondeos Atmosféricos de “El Arenosillo” (Centro de Experimentación Atmosférica, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) y dándome toda clase de facilidades desde el primer momento. José Antonio y Benito, muchas gracias por todo.

Mención especial merece Federico Vaca Galán, persona con unos valores, tanto científicos como personales, dignos de admiración. Durante estos años, he pasado por momentos difíciles, situaciones en las que, dudando de mi valía científica, llegué incluso a plantearme un posible abandono. Federico siempre estuvo ahí, aconsejándome, apoyándome y animándome a seguir adelante. Estas líneas nunca podrán reflejar lo agradecido que le estoy. Federico, sinceramente, muchísimas gracias.

No puedo olvidar a Juan Pedro Bolívar Raya, Investigador Principal del Grupo Física de Radiaciones y Medio Ambiente. Gracias a su confianza y apoyo pude adentrarme en este fascinante mundo de la investigación. Juan Pedro siempre ha mostrado un gran interés por mi trabajo, intentando dar solución a todos aquellos problemas que se han ido planteando, con amabilidad, con paciencia. Por todo ello, muchas gracias Juan Pedro.

Agradecer el trato recibido por parte de todos los miembros del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Huelva. En especial a “los Antonios”, Gómez Rosado y Padilla, quienes me han facilitado enormemente mi trabajo diario, solucionando problemas informáticos, de logística, etc. A Yolanda, que siempre me ha recibido en secretaría con una sonrisa. Y cómo no, a mis compañeros/as becarios/as, con los/as que he compartido confidencias y vivencias más allá del ámbito profesional. Gracias Fernando, Esther, Isra, Rafa, Manolo, Almudena, Amparo, Jacobo, Ana, Luis, Ramona y Paqui. No puedo olvidar “a los geólogos” con los que he compartido lugar de trabajo, Rafa, Dino, Agüi y Joaquín, siempre dispuestos a ayudarme en todo aquello que necesitara.

Durante tres años, compaginé mi estancia en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Huelva con mi presencia en la Estación de Sondeos Atmosféricos de “El Arenosillo”, donde tuve la suerte de conocer a un grupo de personas excepcionales. Gracias Marta, Pilar, Boa, José Manuel, Juan Fran, Carlos, Ana, Mar, Mercedes, Natalia, Nicolás, Íñigo, Sergio y, en especial, Miguel Ángel quién me ha ayudado siempre que se lo he pedido sin ningún tipo de reparos.

Gracias a mis padres, Miguel y Laura del Carmen, a los cuales les debo todo lo que tengo y soy. Gracias por vuestro apoyo incondicional y por mostrarme los aspectos verdaderamente importantes de la vida. Ellos son el espejo en el que me miro cada mañana. Personas trabajadoras, humildes, de conciencia impoluta que no han hecho más que luchar por el futuro de sus hijos; dándonoslo todo, sin pedir nada a cambio. Difícilmente podré compensar el esfuerzo y dedicación que me han entregado a lo largo de tantos años.

Gracias a mi hermana Laura, por “soportar” mi peculiar carácter en el día a día. Aunque me cueste reconocerlo, llevas la razón en la mayoría de las ocasiones.

Gracias a mis tíos Pedro y Ángeles, ellos saben que para mí son mis segundos padres. Gracias a mi prima M^a Ángeles y a su esposo Eligio, quienes me acogieron en su hogar durante mis primeros años universitarios y me facilitaron la adaptación a esa nueva etapa de mi vida.

Gracias a mis abuelos, estén donde estén, ojalá pudierais ver el resultado de mi esfuerzo.

Gracias a mis amigos/as de toda la vida, con quienes he compartido, y espero seguir compartiendo, momentos inolvidables.

Gracias a la Universidad de Huelva y al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial por la financiación recibida, sin la cual, me hubiera resultado imposible realizar esta Tesis Doctoral.

Finalmente, dar gracias a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía por la base de datos facilitada. Así mismo, agradecer al personal del Centro de Experimentación Atmosférica de “El Arenosillo” el soporte técnico proporcionado.

Llegados a este punto, merece la pena reflexionar, echar la vista atrás, aún guardo en mi retina la imagen de aquel mes de enero de 2006, cuando me senté por primera vez ante mi mesa de trabajo, con la ilusión de un niño pequeño al que se le brindaba una oportunidad única. Pero, al mismo tiempo, con la incertidumbre de no saber si sería capaz de afrontar con garantías las exigencias que este nuevo reto planteaba. Han sido tantas las horas invertidas, los momentos vividos, que, la alegría que siento por culminar este proyecto, se mezcla con cierto aire de desencanto por ver como, la conclusión del mismo, supone el inicio del fin de esta maravillosa etapa de mi vida. Comenzará otra, de eso no cabe duda, quizás mejor, quizás peor, quién sabe, lo que sí es cierto es que ésta será única e inolvidable. Dos palabras lo resumen todo, muchísimas gracias.

Daniel Domínguez López

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo I: Introducción	1
Capítulo II: El medio atmosférico y la contaminación. Consideraciones generales sobre el ozono y los óxidos de nitrógeno	7
2.1 La atmósfera terrestre.....	7
2.2 La contaminación atmosférica.....	9
2.2.1 Antecedentes históricos.....	10
2.2.2 Principales fuentes. Contaminantes más relevantes.....	11
2.3 Consideraciones generales sobre el ozono.....	13
2.3.1 El ozono en la atmósfera.....	13
2.3.2 El ozono en la troposfera.....	14
2.3.3 Evolución “típica” en diferentes entornos.....	18
2.3.4 Efectos del ozono troposférico.....	22
2.3.5 Marco normativo relativo a la contaminación por ozono.....	25
2.4 Consideraciones generales sobre los óxidos de nitrógeno.....	27
2.4.1 Los óxidos de nitrógeno en la atmósfera.....	28
2.4.2 Los óxidos de nitrógeno en la troposfera.....	28
2.4.3 Evolución “típica” en diferentes entornos.....	30
2.4.4 Efectos de los óxidos de nitrógeno.....	32
2.4.5 Marco normativo relativo a la contaminación por NO _x	34
Capítulo III: Área de estudio, instrumentación y base de datos	37
3.1 Descripción general del área de estudio. Emplazamientos de medida.....	37
3.1.1 Área de estudio.....	37
3.1.1.1 Principales características orográficas.....	38
3.1.1.2 Principales características climatológicas.....	40
3.1.1.3 Principales fuentes de emisión.....	40
3.1.2 Emplazamientos de medida.....	45

3.2	Instrumentación.....	49
3.2.1	Analizadores de ozono.....	49
3.2.1.1	Principio de medida y operación.....	52
3.2.1.2	Calibración y mantenimiento.....	56
3.2.2	Analizadores de NO _x	58
3.2.2.1	Principio de medida y operación.....	58
3.2.2.2	Calibración y mantenimiento.....	61
3.3	Series de datos y tratamiento de los mismos.....	62
3.3.1	Base de datos.....	62
3.3.2	Proceso de depuración de datos.....	65
3.3.3	Valores estadísticos. Criterios de calidad.....	66
3.3.4	Tratamiento de datos.....	67
Capítulo IV: Niveles de ozono y NO_x en el área de estudio. Selección de emplazamientos representativos		71
4.1	Niveles de O ₃ , NO y NO ₂ en Andalucía occidental.....	71
4.1.1	Estadística descriptiva.....	72
4.1.2	Superaciones de los umbrales vigentes.....	84
4.1.2.1	Superaciones de los umbrales relativos al ozono.....	85
4.1.2.2	Superaciones de los umbrales relativos al NO ₂ y NO _x	101
4.1.3	Estudio comparativo niveles O ₃ y NO ₂ versus otros lugares.....	103
4.2	Selección de emplazamientos representativos.....	106
4.2.1	Análisis de conglomerados: fundamento teórico.....	106
4.2.2	Análisis de conglomerados: aplicación práctica.....	108
Capítulo V: Evolución espacio-temporal de las concentraciones de O₃ y NO_x		117
5.1	Evolución anual y mensual.....	117
5.1.1	Evolución interanual.....	117

ÍNDICE DE CONTENIDOS

5.1.2	Evolución mensual.....	122
5.2	Evolución semanal.....	129
5.3	Evolución diaria.....	138
5.3.1	Evolución diaria anual.....	138
5.3.2	Evolución diaria período frío-período cálido.....	141
Capítulo VI: Comportamiento de las concentraciones de O₃ y NO_x bajo distintos escenarios meteorológicos. Situaciones episódicas.		149
6.1	Herramientas de análisis.....	150
6.2	Descripción meteorológica general del área de estudio.....	151
6.2.1	Régimen de vientos.....	152
6.2.2	Temperatura y humedad relativa.....	156
6.3	Escenarios meteorológicos típicos observados en Andalucía occidental.....	160
6.3.1	Situaciones del norte. Viento soplando desde el nordeste.....	161
6.3.2	Situaciones atlánticas. Viento soplando desde el sudoeste.....	164
6.3.3	Procesos de mesoescala. Fenómenos de brisa.....	167
6.4	Comportamiento del O ₃ y los NO _x bajo influencia escenarios meteorológicos...	171
6.4.1	Evolución bajo situaciones del norte.....	171
6.4.2	Evolución bajo situaciones atlánticas.....	174
6.4.3	Evolución bajo situaciones de brisa.....	179
6.5	Situaciones con altas concentraciones de O ₃ y NO. Episodios.....	183
6.5.1	Definición de episodio de ozono y episodio de NO.....	184
6.5.2	Estadística sobre las situaciones episódicas.....	185
6.5.3	Análisis de situaciones episódicas.....	190
Capítulo VII: Resumen, conclusiones y futuras líneas de investigación		199
7.1	Conclusiones.....	199
7.1.1	Concentraciones de O ₃ y NO _x en Andalucía occidental.....	199

ÍNDICE DE CONTENIDOS

7.1.2	Evolución espacio-temporal de las concentraciones de O ₃ y NO _x	200
7.1.3	Comportamiento O ₃ -NO _x bajo influencia escenarios meteorológicos.....	201
7.2	Futuras líneas de investigación.....	202
Referencias bibliográficas		205
Anexos		
I	Estadística básica de las concentraciones de O ₃ y NO _x	223
II	Inventario de superaciones de los umbrales vigentes.....	239
III	Ciclos diarios estacionales.....	249
IV	Escenarios meteorológicos típicos Andalucía Occidental.....	259

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

A diferencia del resto de las especies que satisfacen sus necesidades por adaptación al medio que les rodea, el ser humano actúa sobre este medio intentado transformarlo a la medida de sus necesidades. Esta pauta de comportamiento ha provocado alteraciones de carácter negativo sobre los ecosistemas naturales (García, 2007).

Actualmente, son diversos los problemas ambientales que afectan al planeta Tierra. En las últimas décadas, la sensibilidad de los ciudadanos ante estos fenómenos ha experimentado un notable incremento, siendo los procesos contaminantes del medio atmosférico uno de los que mayor interés suscita en la sociedad actual. Así mismo, la contaminación atmosférica constituye uno de los campos de actuación prioritarios de las políticas en materia de protección ambiental (Directiva 2008/50/CE).

El ozono troposférico es uno de los contaminantes atmosféricos que mayores afecciones genera en las capas bajas de la atmósfera. Su alto poder oxidante hace que, exposiciones prolongadas a elevadas concentraciones de este gas, puedan ocasionar efectos adversos sobre la salud humana, las comunidades vegetales y el medio ambiente en su conjunto (Brauer, 1997; Curtis et al., 2006; Felzer et al., 2007).

Este ozono superficial no es emitido directamente a la atmósfera, sino que se forma en ella a partir de una serie de sustancias primarias conocidas como precursores. Se trata, por tanto, de un compuesto secundario. Los principales precursores del ozono troposférico son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos elementos, en presencia de radiación solar y bajo unas condiciones meteorológicas favorables, dan origen al ozono en la región de la atmósfera más cercana a la superficie (Liu et al, 1980).

En el área de estudio, sudoeste de España, convergen una serie de factores atmosféricos y/o climatológicos que favorecen la formación de ozono superficial a partir de sus precursores. Se trata de una de las regiones de la Península Ibérica en la que se detectan mayores temperaturas, con valores medios anuales en torno a los 20 °C. Así mismo, se tienen altos índices de radiación solar, aproximadamente 3000 horas de sol al año (MMA, 2001). Además, al tratarse de una zona costera con presencia de un valle, el transporte y dispersión de contaminantes puede verse favorecido por el desarrollo de procesos de mesoescala tales como la brisa costera. A este conjunto de factores de origen "natural", se debe añadir la emisión de sustancias precursoras desde los importantes núcleos de población y complejos industriales ubicados en esta región.

Todos estos elementos, unidos a los resultados obtenidos en trabajos precedentes, parecen indicar que el desarrollo de procesos contaminantes de tipo fotoquímico por ozono tendrá una elevada relevancia en esta zona.

Antecedentes.

Considerando las premisas establecidas en párrafos precedentes, en el último trimestre del año 1999, el Grupo de Investigación Física de Radiaciones y Medio Ambiente (Grupo FRYMA, código PAIDI, RNM-348) de la Universidad de Huelva (UHU), junto con la Estación de Sondeos Atmosféricos (ESAt) de "El Arenosillo", perteneciente al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), deciden abrir, de forma conjunta, y ante la escasez de trabajos previos, una nueva línea de investigación cuyo principal objetivo era caracterizar el comportamiento del ozono superficial en la provincia de Huelva.

Para alcanzar este objetivo, se diseñó una red de monitorización de ozono en la citada provincia. Dicha red estaba compuesta por cuatro analizadores ubicados en los municipios de Cartaya, Huelva, Moguer (El Arenosillo) y Valverde del Camino. De este modo, durante cuatro años, 2000-2004, se registraron, de forma continua, las concentraciones de ozono observadas en estos emplazamientos. Las series de datos proporcionadas por los mismos sirvieron de base para la realización de la Tesis Doctoral titulada "Caracterización y comportamiento del ozono superficial en la provincia de Huelva", cuya defensa se llevó a cabo en junio de 2005. Los resultados obtenidos en este trabajo confirmaron la hipótesis de partida, así, en el mismo, se ponía de manifiesto la gran relevancia que posee la problemática asociada a la contaminación fotoquímica por ozono en este área.

Previamente, en 2004, se firma un convenio de colaboración entre el INTA y la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (CMAJA). El objetivo de este convenio es analizar la dinámica del ozono superficial, así como de sus precursores, en el territorio de la comunidad autónoma andaluza. Este estudio está actualmente en desarrollo y cuenta con el apoyo científico de los miembros del Grupo FRYMA de la UHU.

Mediante la firma del mencionado convenio, la CMAJA proporciona, al personal de la ESAt y del Grupo FRYMA, las series de datos de concentración de ozono y NO_x registrados en el conjunto de estaciones de medida ubicados en Andalucía, las cuales forman parte de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía (RVCCAA). Estos datos han constituido la base a partir de la cual se ha desarrollado el presente trabajo.

El estudio emprendido quedó dividido en varias etapas, abarcando la primera de ellas, iniciada en 2006, el análisis del comportamiento del ozono y los óxidos de nitrógeno en las provincias de Cádiz, Córdoba, Huelva y Sevilla. Los resultados obtenidos en esta primera fase se presentan en esta memoria.

Objetivo.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral, es caracterizar el comportamiento del ozono superficial y de los óxidos de nitrógeno, principales compuestos precursores del ozono en la baja atmósfera junto con los COVs, en el sudoeste de España, provincias de Cádiz, Córdoba, Huelva y Sevilla. El período de estudio se ha extendido a lo largo de cuatro años, desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006.

Para lograr este objetivo general, se han cubierto una serie de objetivos parciales, entre los que destacan: la cuantificación de la magnitud que adquieren las concentraciones de ozono y NO_x en Andalucía occidental; la selección de emplazamientos representativos; el análisis de la evolución espacial y temporal que presentan dichas concentraciones; así como la determinación de aquellas condiciones meteorológicas susceptibles de originar altos niveles de ozono y/o NO_x en este área geográfica.

En trabajos precedentes se ha analizado el comportamiento que presenta el ozono en diversas zonas de Andalucía (Dueñas et al., 2004; Adame et al., 2008a). No obstante, hasta ahora, en esta región, nunca antes se había abordado el estudio de la dinámica troposférica de este elemento de forma conjunta con los NO_x, en un área tan extensa, y durante un período de estudio tan amplio, como el que se ha llevado a cabo en esta Tesis.

Estructura de la presente memoria.

Con objeto de alcanzar los objetivos propuestos, se ha optado por dividir la presente memoria en siete capítulos y cuatro Anexos. Los contenidos más relevantes de cada uno de ellos se presentan, de forma resumida, a continuación:

- **Capítulo II: El medio atmosférico y la contaminación. Consideraciones generales sobre el ozono y los NO_x.**

El segundo capítulo de la Tesis ha quedado dividido en dos partes. En la primera de ellas, se presenta una visión global del medio atmosférico. Iniciándose el mismo con una descripción general de la atmósfera terrestre. A continuación, tras un breve recorrido histórico por los principales procesos de contaminación atmosférica, se presentan las fuentes de contaminación del aire más relevantes, así como los principales contaminantes emitidos por dichas fuentes, entre los que destacan el ozono y los NO_x, compuestos objeto de estudio.

En la segunda parte de este capítulo II, se muestra una visión integrada sobre el comportamiento del ozono y los NO_x en las capas bajas de la atmósfera. Exponiéndose los principales procesos de formación y eliminación de estos compuestos en la troposfera, la evolución típica observada en diferentes entornos, los posibles efectos adversos causados por los mismos, así como el marco jurídico vigente en materia de contaminación atmosférica por ozono y NO_x.

- **Capítulo III: Área de estudio, instrumentación y base de datos.**

El capítulo III se inicia con una descripción general del área de estudio. Seguidamente, se muestran las características más relevantes de las estaciones de medida de ozono y NO_x ubicadas en dicho área. A continuación, se presenta la instrumentación utilizada, exponiéndose el principio de operación y medida, así como los procesos de calibración y mantenimiento que requieren los equipos empleados. El capítulo concluye con la descripción de la base de datos utilizada y los criterios de calidad que se han aplicado con objetivo de garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

- **Capítulo IV: Niveles de ozono y NO_x en el área de estudio. Selección de emplazamientos representativos.**

Al igual que el capítulo II, el capítulo IV ha quedado dividido en dos bloques principales. En el primero se lleva a cabo un primer acercamiento a los niveles que presentan los compuestos objeto de estudio en Andalucía occidental. Para ello se ha analizado el valor que adquieren diversos parámetros estadísticos y se ha realizado un estudio sobre las superaciones de los umbrales legales actualmente en vigor. Así mismo, se ha llevado a cabo un análisis comparativo entre las concentraciones de ozono y NO_x detectadas en Andalucía occidental y las obtenidas en otras zonas de España, Europa y el mundo.

La segunda parte del capítulo IV versa sobre la selección de emplazamientos “representativos”. El elevado número de estaciones de medida que se pretende caracterizar en este trabajo, 29, hace que el estudio exhaustivo de todas y cada una de ellas resulte inviable. Por este motivo, se han seleccionado una serie de lugares como representativos del comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x en Andalucía occidental. Para llevar a cabo esta selección se ha utilizado la técnica estadística multivariante del análisis de conglomerados.

- **Capítulo V: Evolución espacio-temporal de las concentraciones de ozono y NO_x .**

Se muestra la evolución espacial y temporal que presentan las concentraciones de ozono y NO_x en Andalucía occidental. En primer lugar se estudia la variación interanual y mensual que describen dichas concentraciones, a continuación se analiza la evolución semanal, concluyéndose el capítulo describiendo el ciclo diario que siguen estos compuestos en el área de estudio.

- **Capítulo VI: Comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x bajo distintos escenarios meteorológicos. Análisis de situaciones episódicas.**

Son diversos los parámetros meteorológicos que pueden tener influencia sobre las concentraciones de ozono y NO_x registradas en un lugar concreto, entre ellos destacan la temperatura, la humedad relativa y el régimen de viento. Por tanto, en la primera parte de este capítulo VI se realiza un estudio sobre el comportamiento que presentan estas variables en Andalucía occidental. Así mismo, se describen los principales escenarios meteorológicos identificados en dicha zona. Pasando a analizarse, en el tercer apartado,

la dinámica que siguen los niveles de ozono y NO_x bajo la influencia de dichos escenarios. Finalmente se estudia la frecuencia de ocurrencia y distribución de las situaciones episódicas de estos compuestos a lo largo del período de estudio, analizándose, a modo de ejemplo, uno de los diversos episodios de ozono y NO acaecidos en Andalucía occidental durante dicho período.

- **Capítulo VII: Conclusiones y futuras líneas de investigación.**

Se presentan las principales conclusiones obtenidas tras la realización de este trabajo. Así mismo, se muestran aquellas líneas de investigación que han quedado abiertas y que podrían abordarse a corto-medio plazo.

- **Bibliografía.**

Se enumeran las referencias bibliográficas utilizadas durante la elaboración de esta memoria de Tesis.

- **Anexos.**

La ingente cantidad de datos originales con la que se ha trabajado, ha generado tal volumen de información, que se ha hecho necesario incluir en esta memoria cuatro Anexos. El contenido de estos Anexos completa la información presentada en los distintos capítulos de los que consta la Tesis.

El Anexo I contiene una serie de parámetros estadísticos calculados a partir de las series de valores horarios de ozono y NO_x registrados en los emplazamientos analizados. El Anexo II recoge el inventario de superaciones de los umbrales de ozono, NO_2 y NO_x observadas en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio. En el Anexo III se muestra, gráficamente, el ciclo diario estacional que describen las concentraciones de ozono y NO_x en los distintos puntos de muestreo. Finalmente, en el Anexo IV se presentan diversos períodos en los que el régimen de viento observado en la zona de estudio ha permanecido bajo la influencia de alguno de los tres escenarios meteorológicos típicos observados en la misma.

Capítulo II

EL MEDIO ATMOSFÉRICO Y LA CONTAMINACIÓN. CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL OZONO Y LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO

En este segundo capítulo se lleva a cabo un primer acercamiento a una serie de consideraciones teóricas a tener en cuenta durante el desarrollo del resto de secciones que forman parte de esta memoria. Dichas cuestiones, relacionadas con los compuestos objeto de estudio y el medio en el que se encuentran, facilitarán el seguimiento de la misma.

Tanto el ozono como los óxidos de nitrógeno están presentes en la atmósfera terrestre; medio donde se generan y destruyen, y en el que pueden originar diversos efectos adversos. Por tanto, se inicia el capítulo mostrando las características más relevantes de este entorno. Seguidamente, tras un breve recorrido histórico por los principales sucesos contaminantes acaecidos en la baja atmósfera a lo largo del tiempo, se presentan las fuentes de contaminación del aire más relevantes, así como los principales sustancia emitidas por las mismas, destacando, entre estas, el ozono y los NO_x.

Los dos últimos apartados se centran en la descripción del comportamiento de estos compuestos en la troposfera, mostrándose, en primer lugar, los principales procesos de formación y eliminación de los mismos en esta región de la atmósfera. Seguidamente, se presenta la evolución mensual y diaria típica que suelen seguir dichos gases en diferentes entornos. A continuación, se exponen los potenciales efectos adversos que las exposiciones prolongadas a altas concentraciones de O₃, NO y NO₂ pueden ocasionar. Finalmente, se presenta el marco jurídico vigente en materia de contaminación atmosférica por ozono y NO_x a nivel superficial.

2.1. La atmósfera terrestre.

La capa gaseosa que envuelve la Tierra presenta una serie de características que la hacen única en comparación con similares estructuras que poseen otros planetas de nuestro entorno, tales como Marte o Venus. Su peculiar composición y estructura vertical ha posibilitado el desarrollo de la vida en la Tierra hasta alcanzar el nivel de evolución actual (Seinfeld y Pandis, 1997).

El medio atmosférico es extraordinariamente dinámico y complejo. En su seno se establecen frágiles equilibrios que pueden resultar alterados por los procesos

contaminantes que actualmente se desarrollan en el mismo. Esta alteración puede ocasionar efectos adversos tanto a escala local como global, llegando incluso a afectar a la vida en el planeta (Boubel et al., 1994). Por tanto, el estudio de la atmósfera y de los procesos contaminantes que la afectan, resulta de vital importancia si se pretende mitigar o erradicar estas consecuencias negativas.

Desde un punto de vista teórico, la atmósfera puede ser definida como la delgada capa gaseosa que rodea la litosfera e hidrosfera. En ella se producen todos los fenómenos climáticos y meteorológicos que afectan al planeta, regula la entrada y salida de energía de la Tierra y es el principal medio de transferencia de calor (Barry y Chorley, 1995).

Actualmente, y tras millones de años de evolución, la atmósfera, considerando una atmósfera seca y no contaminada, está compuesta por tres gases mayoritarios: nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono, los cuales constituyen aproximadamente el 99% del volumen total atmosférico. No obstante, existen otros gases, los denominados gases minoritarios o trazas que, aunque presentes en cantidades mucho más pequeñas, desempeñan un rol fundamental, entre éstos se encuentra el ozono (Wallace y Hobbs, 1977).

Además de los componentes gaseosos, la atmósfera contiene otros elementos, entre los que destacan: las partículas sólidas, que adquieren una especial relevancia en los procesos de condensación, el vapor de agua, y los conocidos como aerosoles, partículas sólidas o líquidas que se encuentran suspendidas en la atmósfera y que se mantienen el tiempo suficiente como para permitir su observación y medida (Wiley, 1993).

La atmósfera puede ser dividida verticalmente en diversas capas. Esta división puede realizarse siguiendo diferentes criterios, como son la composición química, la variación de temperatura con la altura y la densidad electrónica (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

El criterio más extendido se basa en la división de la atmósfera en función de la variación de la temperatura con la altura (Barry y Chorley, 1995). De esta forma, se establecen cinco regiones diferentes: la troposfera, la estratosfera, la mesosfera, la termosfera y la exosfera.

La altura de la troposfera varía con la latitud y la estación del año. Alcanza mayor espesor sobre el ecuador, unos 18 km, que sobre los polos, aproximadamente 8 km. La troposfera se subdivide en dos subcapas: la denominada capa límite planetaria y la troposfera libre. En la capa límite se producen todos los intercambios energéticos entre la superficie terrestre y la atmósfera. Así mismo, en dicha zona se emiten la mayor parte de los contaminantes atmosféricos, de ahí su importancia. De este modo, dependiendo del comportamiento de un elemento determinado, así como de la altura de la capa límite, éste será dispersado, aumentará o disminuirá su concentración, será eliminado o pasará a la troposfera libre (Garratt, 1999).

La mayor parte de los fenómenos meteorológicos (precipitaciones, tormentas, formación de nubes, etc.) tienen lugar en la troposfera. Además, es la región atmosférica en la que se

desarrolla la vida. La troposfera limita con la estratosfera en una capa de transición denominada tropopausa.

La estratosfera se extiende desde la tropopausa hasta los 50 km de altitud aproximadamente. En esta zona, al contrario de lo que ocurriera en la troposfera, la temperatura aumenta con la altitud. La mayor parte del ozono atmosférico se encuentra en esta capa. Este ozono absorbe parte de la radiación ultravioleta procedente del sol, lo cual provoca un incremento de la temperatura en esta región de la atmósfera.

La temperatura que se registra en la troposfera procede fundamentalmente de la radiación emitida/reflejada desde la superficie terrestre, mientras que la observada en la estratosfera tiene su origen, principalmente, en la absorción que lleva a cabo el ozono de parte de la radiación ultravioleta. Por tanto, en la troposfera la temperatura decrece con la altura, mientras que en la estratosfera, el proceso se invierte, es decir, se produce un incremento de temperatura a medida que se asciende.

La región límite superior de la estratosfera se denomina estratopausa, dicha zona establece el límite entre la estratosfera y la capa inmediatamente superior, la llamada mesosfera.

La mesosfera se extiende desde los 50 km hasta unos 90 km de altitud y en ella se registra un nuevo descenso de la temperatura con la altura. La zona más externa de la mesosfera se conoce con el nombre de mesopausa, región que marca el fin de esta capa y el comienzo de la termosfera. En la termosfera nuevamente el gradiente de temperatura se torna positivo, pudiendo alcanzarse valores próximos a los 2000 °C a altitudes cercanas a los 500 km.

Finalmente se encuentra la exosfera, última capa atmosférica atendiendo a criterios térmicos. Es la capa más lejana a la superficie terrestre y es prácticamente isotérmica.

2.2. La contaminación atmosférica.

La atmósfera es esencial para la vida, por tanto, la alteración de dicha capa puede tener repercusiones negativas sobre la salud humana, otros seres vivos y, en general, sobre la vida en el planeta. Es un medio extraordinariamente complejo cuyo estudio se complica aún más cuando se le añaden emisiones de origen antrópico en cantidades que superan su poder de regeneración, como viene sucediendo en las últimas décadas.

Desde un punto de vista general, la contaminación atmosférica se puede definir como la presencia de ciertas sustancias o de alguna forma de energía, ruido, vibraciones, etc., en cantidades lo suficientemente elevadas sobre el nivel ambiental natural, como para que impliquen un riesgo, daño inmediato o diferido, o molestia para las personas, animales, vegetales y para los bienes de cualquier naturaleza. Estas sustancias pueden tener un origen natural, volcanes, pantanos, etc., o pueden ser introducidas como resultado de actividades humanas, sustancias antropogénicas (Boubel et al., 1994).

En el Diario Oficial de la Comunidad Europea se define dicho proceso, desde un punto de vista normativo, como “la introducción en la atmósfera, por el ser humano, directa o indirectamente, de sustancias o de energía que tengan una acción nociva de tal naturaleza que ponga en peligro la salud del hombre, que cause daños a los recursos biológicos y a los ecosistemas, que deteriore los bienes materiales y que dañe o perjudique las actividades recreativas y otras utilidades legítimas del medio ambiente” (DOCE, 1984).

2.2.1. Antecedentes históricos.

Al margen de fenómenos netamente naturales, como erupciones volcánicas, tormentas, incendios, etc.; se podría afirmar que los procesos de contaminación atmosférica han experimentado un crecimiento paralelo al desarrollo tecnológico alcanzado por la especie humana a lo largo de los siglos. De esta forma, desde la utilización del fuego para generar calor o luz, hasta los procesos industriales altamente avanzados de la actualidad, el ser humano ha participado en actividades que producen efectos adversos sobre el entorno y su propia salud.

Las primeras referencias escritas que se tienen sobre la problemática asociada a los fenómenos contaminantes del medio atmosférico se remontan al año 61 d. de C., año en el cual Séneca recogió en uno de sus célebres tratados la siguiente afirmación: “...apenas me alejé de Roma, del mal olor del humo de sus chimeneas, que cuando atizaban hacían salir vapores pestilentes y el hollín que contenían, apenas salí de Roma, me sentí mucho mejor...” (Anneo, 1944).

Durante los siglos XVI y XVII las principales fuentes de contaminantes atmosféricos fueron la industria metalúrgica, cerámica y alimentaria. El problema se intensifica en la Inglaterra de finales del siglo XVIII, momento en el cual comienza a dar sus primeros pasos la llamada Revolución Industrial. Las industrias emergentes utilizan de forma masiva combustibles fósiles como fuente de energía. Esta quema masiva de materia orgánica originó la emisión de grandes cantidades de sustancias contaminantes a la atmósfera.

A finales del siglo XIX y durante la primera parte del XX, ocurrieron diversos episodios graves de contaminación atmosférica, con un gran impacto y repercusión en el nivel de concienciación de la población sobre este tipo de problemática ambiental. Entre los más importantes se pueden citar los siguientes, que han tenido lugar en áreas urbanas industrializadas:

- 1930, Valle de Meuse (Bélgica). Se producen 63 muertos y centenares de enfermos con afecciones pulmonares agudas por acumulación de compuestos sulfurosos, humos negros y ácido fluorhídrico durante cinco días de estabilidad atmosférica.
- 1948, Donora (Estados Unidos). 22 muertos y decenas de afectados por anomalías respiratorias a consecuencia de las emisiones de SO₂ y material particulado procedentes de la industria local, unidas a unas condiciones atmosféricas puntuales que dificultaron la dispersión de dichos contaminantes durante varios días.

- 1952, Londres (Reino Unido). Puede ser catalogado como el más catastrófico de los episodios de contaminación atmosférica de la historia reciente. La continua emisión de CO₂ y SO₂ generados durante la combustión de carbón junto a unas condiciones atmosféricas favorables originaron la muerte de más de 4000 personas en apenas cuatro días. Sirva como reflejo de la magnitud alcanzada por dicho suceso diversos testimonios recogidos en la prensa de la época:

“...no había cuerpos en las calle, pero las empresas fúnebres se quedaron sin ataúdes y las floristerías sin flores...” (Robert Waller, médico del hospital St. Batholomew, Londres, en 1952).

“...la niebla era tan gruesa que se recomendó a los mayores que no se arriesgaran a perder a los niños...” (Ken Livigstone, actual alcalde de Londres).

En la segunda mitad del siglo XX surge, fundamentalmente en entornos urbanos, un nuevo problema de contaminación atmosférica, el denominado smog fotoquímico. En dicho fenómeno se observa un incremento de la concentración de ozono, formado a partir de los NO_x y los COVs en presencia de radiación solar, en la baja atmósfera. El caso de Los Ángeles, Estados Unidos, es probablemente el más conocido, no obstante, hoy en día este es un problema global que afecta a la mayor parte de las grandes urbes del planeta (Sillman, 2007).

Más recientemente, durante el verano de 2003, la conjunción de diversos factores pudo ocasionar la muerte de cientos de personas en el continente europeo. Durante dicho período se detectaron las temperaturas más elevadas de los últimos 50 años. Esta ola de calor incrementó la eficiencia del proceso fotoquímico que conduce a la formación de ozono superficial a partir de sus precursores. Por tanto, las concentraciones de este compuesto en las capas bajas de la atmósfera se incrementaron notablemente. Según datos de la comisión europea, en diversas ciudades de Europa, este exceso de ozono pudo incrementar la mortalidad en los grupos sensibles de población hasta en un 85% (http://ec.europa.eu/health/index_en.htm).

Para concluir el presente apartado, y dado el ámbito geográfico en el que se desarrolla este trabajo, se resalta uno de los hitos históricos más relevantes acaecidos en España en relación con los procesos de contaminación del medio atmosférico, el conocido popularmente como “Año de los tiros”, Ríotinto, Huelva, sábado 4 de febrero de 1888 (Moreno, 1998b). Este evento, marcó un punto de inflexión en la concepción social y política de la problemática de la contaminación atmosférica en nuestro país.

2.2.2. Principales fuentes de contaminación atmosférica. Contaminantes atmosféricos más relevantes.

En el presente apartado se exponen, brevemente, las fuentes de contaminación del aire más importantes, así como los principales contaminantes atmosféricos producidos por las mismas.

Principales fuentes de contaminación atmosférica.

Las fuentes de emisión de sustancias contaminantes se pueden englobar, atendiendo a la naturaleza de las mismas, en dos grandes grupos, fuentes de origen antropogénico, en las que existe una intervención directa del hombre, y fuentes de origen natural, donde la influencia humana es prácticamente nula. Entre las fuentes de origen antrópico destacan las fuentes urbanas, industriales, agrícolas y el tráfico rodado. Existen numerosas fuentes naturales de contaminación atmosférica entre las que destacan la erosión natural de suelos, los incendios forestales de origen natural, las erupciones volcánicas, las emisiones biogénicas, la contaminación de origen extraterrestre, así como la contaminación de origen marino (Godish 1989; Aznar 1992).

Contaminantes atmosféricos más relevantes.

El conjunto de fuentes anteriormente descrito, genera una serie de compuestos que, a determinadas concentraciones, pueden ser considerados contaminantes. Seguidamente se muestran los contaminantes atmosféricos más relevantes.

Existen diferentes posibilidades a la hora de clasificar los contaminantes atmosféricos: atendiendo a su fuente de procedencia, a su estado físico, a su composición química o a su origen (Beltrami, 2001). De este modo, según su fuente de procedencia se distingue entre contaminantes naturales o antropogénicos. Según su estado físico pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Según su composición se puede hablar de compuestos de azufre, nitrógeno, carbono, hidrocarburos, oxidantes fotoquímicos, partículas y metales pesados. Finalmente, según su origen pueden ser contaminantes primarios y/o secundarios. No obstante, se debe destacar que, actualmente, la agrupación de contaminantes atmosféricos en función de su composición química es una de las más utilizadas (Echarri, 1998).

Teniendo en cuenta los antecedentes expuestos en el capítulo I, este trabajo se centra en el análisis de la dinámica troposférica del ozono y los NO_x, principales precursores del ozono en las capas bajas de la atmósfera junto con los COVs.

El ozono, forma triatómica del oxígeno, O₃, forma parte de los denominados oxidantes fotoquímicos. Está presente en las dos primeras capas de la atmósfera de forma natural. No obstante, la emisión de ciertos compuestos atmosféricos y su posterior reacción, puede generar una producción extra de ozono en la troposfera, elevando su concentración hasta unos niveles que superan la capacidad de tolerancia de los seres vivos. A estas concentraciones perjudiciales, el ozono es considerado en contaminante secundario; es decir, no es emitido a la atmósfera directamente sino que se forma en ella por interacción entre otros elementos emitidos directamente, los denominados contaminantes primarios.

Los óxidos de nitrógeno, entendidos éstos como la suma de monóxido y dióxido de nitrógeno, NO_x = NO + NO₂, se engloban dentro del grupo de los compuestos nitrogenados, pudiendo tener un origen tanto natural como antropogénico. El NO tiene un

origen fundamentalmente primario, mientras que el NO₂ puede ser emitido directamente o bien originarse en la atmósfera a partir de otras sustancias, considerándose en este caso un contaminante secundario.

2.3. Consideraciones generales sobre el ozono.

En este apartado se presentan, de forma resumida, diversos aspectos relacionados con el comportamiento del ozono en la atmósfera, exponiéndose los principales procesos de formación y/o eliminación, la evolución típica de este elemento en diferentes entornos, los principales efectos adversos causados por el mismo, así como el marco normativo vigente en materia de contaminación atmosférica por ozono.

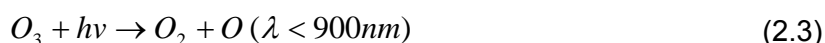
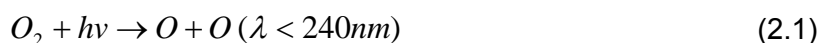
El ozono es un gas azulado, inestable, con un olor fuerte y penetrante. Es mucho más soluble en agua que el oxígeno, pudiendo ser absorbido por diversos disolventes orgánicos.

Como ya se ha comentado, esta sustancia se puede encontrar en las dos primeras capas de la atmósfera, la troposfera y la estratosfera. La mayor parte del ozono atmosférico se encuentra en la estratosfera, en torno al 90% del mismo. El contenido de ozono en la troposfera se aproxima al 10% (Wayne, 2000). El papel de este gas en una y otra capa es totalmente distinto. Mientras que en la zona estratosférica posee una faceta beneficiosa, al absorber parte de la radiación ultravioleta que proviene del sol, en las capas bajas de la atmósfera, a determinadas concentraciones, se torna como un importante contaminante secundario debido a su elevado poder oxidante (Babor e Ibarz, 1974).

2.3.1. El ozono en la atmósfera.

En la estratosfera, el ozono actúa como filtro protector absorbiendo parte de la radiación ultravioleta nociva procedente del sol, Uv-B con longitudes de onda entre 280 y 320 nm. Esto se debe a que, en esta zona, dicho elemento es la única especie atmosférica capaz de atenuar radiaciones con longitudes de onda superiores a los 230 nm, las cuales podrían afectar negativamente a diversas macromoléculas constituyentes de las células vivas, tales como proteínas y ácidos nucleicos (Delgado, 2004).

En 1930, Sidney Chapman, físico británico, estableció que, en esta región de la atmósfera, existe un equilibrio natural entre los procesos de formación y eliminación de ozono, el cual viene determinado por el siguiente ciclo de reacciones, "reacciones de Chapman":



Donde M representa un tercer cuerpo, generalmente N₂ u O₂, que elimina la energía liberada en la reacción 2.2, al ser esta exotérmica, y estabiliza las moléculas de ozono generadas.

Como se observa en la reacción 2.1, la absorción de energía por parte de la molécula de oxígeno provoca la ruptura de la misma, originándose dos átomos de oxígeno libres, los cuales reaccionan con el oxígeno molecular formándose ozono según la reacción 2.2. Este ozono, por acción de la radiación solar, se disocia en oxígeno atómico y molecular, reacción 2.3. El oxígeno atómico generado se combina con el ozono para producir oxígeno molecular, reacción 2.4, que, junto que el formado en la reacción 2.3, inicia de nuevo el ciclo.

La emisión de determinados elementos de origen antropogénico, entre los que destacan los compuestos clorofluorocarbonados, CFCs, los halones y el bromuro de metilo, puede alterar el ciclo de reacciones antes expuesto, dando lugar a la eliminación del ozono en la estratosfera. La preocupación por las consecuencias adversas que podrían derivarse de este proceso, condujo a la comunidad internacional a establecer restricciones en el uso de estas sustancias mediante la firma, en 1987, del denominado Protocolo de Montreal, relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono (PNUMA, 2006).

El nivel de ozono en la atmósfera, fundamentalmente en la estratosfera, se expresa en términos de Unidades Dobson, DU, en honor a uno de los investigadores pioneros en el estudio de este compuesto, el físico y meteorólogo británico Gordon Dobson. Una DU equivale a un número de moléculas de $2.7 \cdot 10^{16}$, corresponde a una concentración atmosférica media de una parte por billón en volumen, y representa un espesor de gas de 0.01 mm a la densidad que tendría si se encontrara sobre la superficie terrestre en condiciones normales de presión y temperatura, 1.0 atm y 298 K (Dobson, 1973).

La acción de diversos factores, vientos estratosféricos, ciclo solar, etc., provoca un desplazamiento del ozono desde los trópicos hasta las áreas polares (Baird, 2001). Esto hace que, en zonas tropicales, los niveles de ozono se mantengan entre las 250 y 300 DU, mientras que en regiones subpolares puedan llegar a observarse concentraciones superiores a las 450 DU.

2.3.2. El ozono en la troposfera.

A pesar de que el ozono en la troposfera es considerado un gas traza, el papel que desempeña este compuesto en dicha capa es de suma importancia. En esta región de la atmósfera, el ozono es el elemento que inicia las cadenas de oxidación, ya que, indirectamente, produce radicales OH y HO₂, especies altamente oxidantes. Así mismo, sin la presencia de ozono en las capas bajas de la atmósfera, gases reducidos como el CO, los hidrocarburos y la mayor parte de los compuestos de azufre y nitrógeno, tenderían a acumularse, con los consiguientes efectos adversos que este hecho originaría.

La presencia de ozono en la baja atmósfera fue detectada por primera vez por el químico alemán Christian F. Schöbein en 1840, quien, durante sus estudios de la descomposición electrolítica del agua detectó un olor irritante que no podía asociar a ninguno de los gases conocidos en la época. Este olor se lo atribuyó a una nueva especie a la que denominó ozono, del griego “ozein”, oler.

Durante la primera mitad del siglo XIX, el estudio del comportamiento del ozono troposférico suscitó un gran interés en la comunidad científica de la época, dado que, se pensaba, erróneamente, que la presencia de este compuesto en el aire poseía efectos beneficiosos para la salud humana, debido al poder desinfectante que presenta dicha sustancia.

Así, en esta época, se dan los primeros pasos para intentar determinar el nivel de ozono presente en el aire ambiente. De este modo, se instalaron lo que podrían constituir las primeras estaciones de medida de ozono troposférico, las cuales se dotaron, además, de cierto instrumental meteorológico. No obstante, las técnicas empleadas, entre las que destaca el uso de “papeles ozonométricos”, eran bastante rudimentarias, suministrando tan sólo información de carácter cualitativo. Estos estudios trataban de identificar “zonas saludables” que serían aquellas en las que los niveles de ozono fueran más elevados, con el tiempo se demostró que esta creencia era totalmente errónea.

No fue hasta 1876, cuando, en el observatorio municipal de París, en Montsouris, se realizaron por primera vez medidas de ozono a nivel superficial con cierta precisión. Estas medidas se extendieron, mejorando la técnica empleada, de forma interrumpida durante los siguientes 34 años (Volz y Kley, 1988).

El descubrimiento del denominado “agujero de ozono”, provocó que, hasta mediados del siglo XX, los esfuerzos de la comunidad científica se centraran en esta materia, destinándose la mayor parte de los recursos disponibles a este campo. En este período, el estudio del ozono troposférico quedó relegado a un segundo plano.

Diversos trabajos realizados en la segunda mitad del siglo XX, pusieron de manifiesto las importantes consecuencias negativas que podrían derivarse de la exposición a elevadas concentraciones de ozono en la baja atmósfera (Hammer et al., 1974; McCool et al., 1987). Además, durante estos años, las medidas adoptadas con objeto de minimizar y/o erradicar la degradación del ozono estratosférico comenzaron a dar sus frutos. Estos factores hicieron recobrar nuevamente el interés por el estudio del ozono troposférico.

Hoy en día, el ozono es, de entre los contaminantes fotoquímicos presentes en el aire ambiente, el de mayor importancia, uno de los más estudiados, y cuyos efectos son mejor conocidos.

Estudios previos indican que la concentración de ozono troposférico, en el hemisferio norte, se ha incrementado en los últimos años (Logan, 1994; Olmans et al., 1998; Güicherit y Roemer, 2000). Si se compara el nivel de ozono actual observado en el continente europeo con el detectado hace un siglo, se observa como, actualmente, la

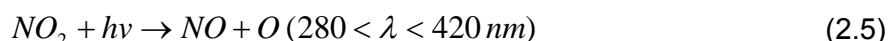
concentración de este compuesto se ha duplicado (Volz y Kley, 1988; Janach, 1989). Aunque la tendencia no es uniforme, se puede establecer que el nivel de ozono superficial en latitudes medias del hemisferio norte ha sufrido un continuo incremento en las últimas décadas. Dicho incremento puede ser fijado en, aproximadamente, un 0.5-2.0% al año (Vingarzan, 2004).

A nivel superficial, la concentración de ozono que se detecta en una parcela de aire determinada, puede proceder de diversas fuentes, entre las que destacan (Trainer et al., 2000):

- a) Los procesos de mezcla vertical que se originan en la troposfera pueden hacer que parte del ozono existente en estratos superiores de la capa límite planetaria descienda hasta la capa de aire más cercana a la superficie.
- b) Mediante la advección horizontal, el ozono generado en otras zonas puede ser transportado, o formado durante este transporte, hacia los lugares en los que se encuentran las estaciones de medida.
- c) Formación fotoquímica “in situ” a partir de sus precursores, mediante el conjunto de reacciones que se presentarán a continuación.

Procesos de formación de ozono troposférico.

En la troposfera, donde únicamente se detectan radiaciones con longitudes de onda mayores a 280 nm, la principal fuente de oxígeno atómico es la fotólisis del NO₂, reacción 2.5. El oxígeno atómico obtenido durante este proceso, reacciona con el oxígeno molecular presente en el ambiente de forma natural para formar ozono según la reacción 2.6. En ausencia de otros agentes oxidantes “competidores”, este ozono reacciona rápidamente con el NO para generar NO₂, véase reacción 2.7. Este ciclo de reacciones conduce a la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera.



La presencia de COVs en el aire ambiente “rompe” el ciclo anteriormente descrito. Durante la oxidación de este grupo de compuestos se producen radicales peróxido orgánicos, RO₂^{*}, mediante la reacción con radicales hidroxilo, reacciones 2.8 y 2.9. Los radicales peróxido presentan una mayor afinidad de reacción con el NO que el ozono. De este modo, la presencia de los mismos en la troposfera hace que la oxidación del NO se lleve a cabo según la reacción 2.10, en detrimento de la reacción 2.7.





Por tanto, la existencia de COVs produce la acumulación de ozono en las capas bajas de la atmósfera, dado que, por un lado, se incrementan las concentraciones de NO₂ y, por otro, no se consume ozono, al ser éste desplazado por los radicales RO₂^{*} durante el proceso de oxidación del NO (Bloemen y Burn, 1995).

Además de la anteriormente descrita, existen otras vías de producción de ozono en la troposfera entre las que destacan la oxidación del monóxido de carbono y la oxidación del metano (Chameides, 1986). La prevalencia de una u otra vía dependerá de la abundancia de cada uno de dichos “combustibles reactivos” (Finlayson-Pitts y Pitts, 1993).

Procesos de eliminación del ozono troposférico.

A continuación se presentan los procesos de eliminación de ozono más relevantes observados en la troposfera.

a) Reacción química con oxidantes.

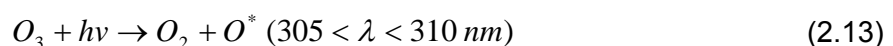
En ausencia de NO_x, o a muy bajas concentraciones de éstos, no se forma ozono por ninguno de los mecanismos expuestos anteriormente. De hecho, a concentraciones próximas al cero, las reacciones en las que intervienen radicales “compiten” con las siguientes:



Las reacciones 2.11 y 2.12 convierten las especies HO_x y conducen a una pérdida catalítica de ozono.

b) Fotólisis.

Otro mecanismo importante de destrucción de ozono es la denominada fotólisis. El mecanismo de reacción es el siguiente:



La mayor parte de los átomos de oxígeno electrónicamente excitado (O^{*}) se convierten en átomos de oxígeno no excitados, los cuales se transforman rápidamente a ozono. No

obstante, otra pequeña fracción de dichos átomos reaccionan con el vapor de agua existente en la atmósfera para producir radicales hidroxilo, OH, a través de la reacción 2.15 (Warneck, 1988).

Otras fuentes y sumideros de ozono troposférico.

Además de los procesos de formación de ozono previamente expuestos y de la destrucción de dicho compuesto por reacción química con oxidantes y/o fotólisis; existen otras fuentes y sumideros que proporcionan y eliminan, respectivamente, ozono en la capa más baja de la atmósfera.

Entre las fuentes naturales que generan ozono troposférico se encuentran la inyección desde la estratosfera, fuente a la que se le atribuía el origen de este compuesto en las capas bajas de la atmósfera hasta el desarrollo de las “teorías fotoquímicas” (Regener, 1952), y la conversión natural de NO a NO₂. Las fuentes naturales aportan, aproximadamente, el 20% del ozono presente en la troposfera, teniendo el 80% restante un origen antropogénico (Wayne, 2000).

El principal proceso físico de eliminación ozono troposférico es la deposición seca. En dicho proceso, el ozono es absorbido de forma irreversible por el suelo, el agua y las plantas (Warneck, 1988).

2.3.3. Evolución “típica” de las concentraciones de ozono en diferentes entornos.

Como se mostrará en el capítulo III, las estaciones de medida con las que se ha trabajado están ubicadas en entornos muy dispares, zonas netamente urbanas, áreas rurales, etc. Por este motivo, se ha considerado interesante, llevar a cabo una primera aproximación a los ciclos mensuales y diarios “típicos” que suelen describir las concentraciones de ozono en dichas zonas. Este acercamiento proporcionará una visión general del comportamiento que presenta este compuesto en estas áreas.

Para la elaboración del presente apartado se ha llevado a cabo una labor de documentación previa con objeto de conocer el ciclo mensual y diario que sigue el ozono en diversos entornos urbanos y rurales del planeta (Meagher et al., 1987; Minoura, 1999; García et al., 2005; Klumpp et al., 2006). De este modo, se ha comprobado que dichos ciclos siguen una pauta de comportamiento muy similar independientemente del área geográfica que se analice. Por tanto, se ha podido obtener un patrón de comportamiento “típico” del ozono en zonas urbanas y rurales, cuyas principales características se presentan a continuación.

Evolución “típica” en áreas urbanas.

En la figura 2.1 se muestra el ciclo anual que describen las concentraciones de ozono en la ciudad de Atenas, Grecia. La evolución del ozono en esta urbe será utilizada, a modo de ejemplo, para describir el comportamiento típico que presenta este compuesto en zonas urbanas a lo largo del año. En dicha figura se observa como, en un entorno

urbano, las concentraciones de ozono siguen un ciclo anual bastante definido, con máximos en primavera-verano y mínimos en otoño-invierno.

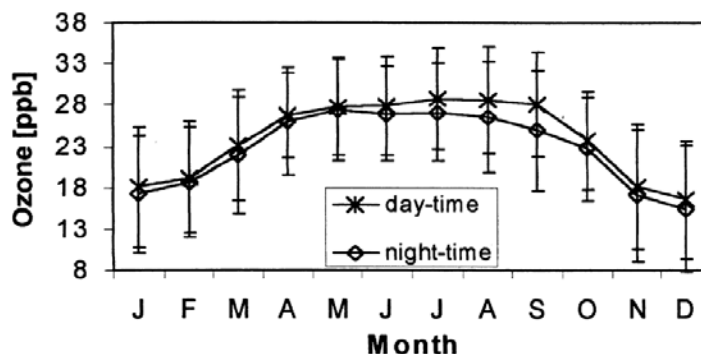


Figura 2.1: Evolución histórica de las concentraciones medias mensuales de ozono en Atenas, Grecia (Varotsos et al., 2001).

Una vez expuesto el ciclo anual que sigue el ozono en zonas urbanas, se presenta el ciclo diario que suele describir este compuesto en dichas áreas. Para ello, a modo de ejemplo, se muestra, en la figura 2.2, la evolución que siguen las concentraciones de este elemento en diversas ciudades de Europa a lo largo del día.

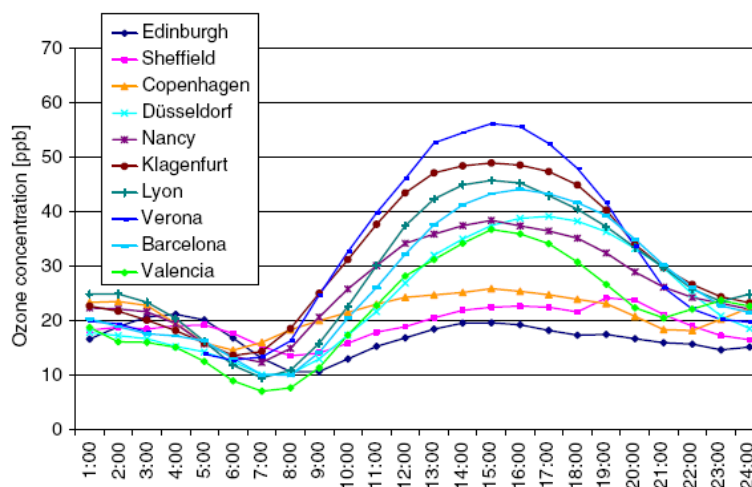


Figura 2.2: Evolución diaria de las concentraciones de ozono en distintas ciudades europeas durante el año 2001, hora UTC (Klumpp et al., 2006).

La emisión directa de compuestos precursores, el aumento progresivo de los índices de radiación solar y temperatura, así como el posible descenso de ozono hasta la superficie desde estratos troposféricos superiores tras romperse la capa de inversión nocturna, hacen que, desde primeras horas de la mañana, las concentraciones de este gas tiendan a incrementarse de forma paulatina. Así, entre las 15 y las 17 horas, coincidiendo con el período de mayor temperatura e índice de radiación solar más alto, se registran los valores máximos diarios.

Tras alcanzarse este máximo diario, los niveles de ozono comienzan a decrecer de forma progresiva debido a la disminución de la temperatura y de los índices de radiación solar

por una parte, y a la intensificación de los procesos de destrucción por otra. Esta pauta decreciente se mantiene durante lo que queda de día y perdura durante la noche del día siguiente (Coyle et al., 2002).

Aunque en todas las ciudades presentadas en la figura 2.2 las concentraciones de ozono siguen el ciclo descrito anteriormente, en urbes del sur y el centro de Europa, Verona, Lyon o Barcelona, este ciclo presenta una mayor amplitud. Así mismo, los niveles diarios de ozono más elevados se alcanzan en dichos lugares. En ciudades como Edimburgo o Copenhague, situadas al norte del continente europeo, el ciclo diario de ozono es mucho más suave.

Evolución “típica” en áreas rurales.

Durante algunos años, los trabajos relacionados con la contaminación fotoquímica por ozono se centraron en el análisis del comportamiento de este gas en entornos urbanos, puesto que, se pensaba que, era en estas zonas donde las concentraciones de este elemento debían ser más elevadas, al ser en dichas áreas donde se producían las principales emisiones de compuestos precursores. Sin embargo, la monitorización de zonas rurales y/o periféricas, permitió descartar esta creencia, al detectarse en las mismas niveles de ozono que, generalmente, superaban a los obtenidos en las grandes ciudades (Galbally et al., 1986; Dueñas et al., 2004). Por tanto, más que de un problema local, la contaminación fotoquímica por ozono se trata de problema a escala regional, motivo por el cual, el campo de actuación de este trabajo se ha extendido al conjunto de Andalucía occidental.

Las concentraciones de ozono detectadas en un emplazamiento rural pueden tener diversos orígenes. Por un lado, se puede generar ozono “in situ” mediante el conjunto de procesos presentados anteriormente. Además, teniendo en cuenta la tendencia que presenta este compuesto a ser transportado, puede suceder que el ozono producido en las zonas próximas se traslade a estas áreas rurales (Pulikesi et al., 2006).

Otra posible fuente de ozono en zonas rurales sería la siguiente; los compuestos precursores emitidos en entornos urbanos e/o industriales, pueden ser transportados por las masas de aire hasta las áreas rurales próximas. Durante este transporte, en presencia de radiación solar, y bajo unas condiciones meteorológicas favorables, se producen el conjunto de reacciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono a partir de sus precursores. Por tanto, la masa de aire se va “cargando” de ozono conforme se desplaza. De este modo, esta masa de aire llega cargada de ozono a las zonas rurales, el cual es detectado en los emplazamientos de medida ubicados en las mismas.

A estas tres fuentes potenciales habría que sumarle el posible transporte vertical de ozono desde estratos superiores de la troposfera hasta la capa de aire más cercana a la superficie.

El ciclo anual que describen los niveles de ozono en un emplazamiento rural es muy similar al observado en zonas urbanas, con la salvedad de que, las concentraciones

alcanzadas en entornos rurales suelen ser superiores a las obtenidas en áreas urbanas, hecho que ha quedado contrastado en nuestro área de estudio. A modo de ejemplo, en la figura 2.3, se presenta la evolución anual de las concentraciones de ozono en Aliartos, estación rural situada a 100 km Atenas, Grecia, en dirección noroeste.

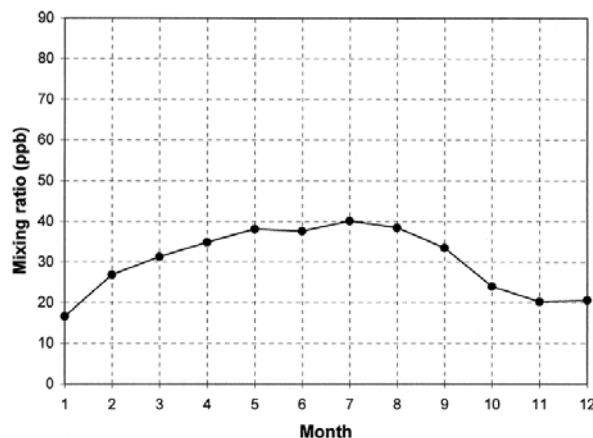


Figura 2.3: Evolución mensual de las concentraciones de ozono en Aliartos, zona rural ubicada a 100 km al noroeste de Atenas, Grecia. Período 1996-1998 (Kalabokas et al., 2000).

Si se comparan los datos presentados en dicha figura con los contenidos en la figura 2.1, se observa como en Aliartos, emplazamiento rural, la amplitud del ciclo anual de ozono es mayor que en la ciudad de Atenas. Así mismo, el máximo anual de ozono registrado en Aliartos, supera en aproximadamente $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ al obtenido en Atenas, habiéndose alcanzado en ambos lugares durante el mes de julio.

Con objeto de mostrar la evolución que siguen las concentraciones de ozono en un emplazamiento rural a lo largo del día, en la figura 2.4 se muestra el ciclo diario observado en cinco estaciones englobadas en la Red EMEP, *European Monitoring and Evaluation Programme*, todas ellas ubicadas en España. EMEP es un programa europeo que tiene como principal objetivo la vigilancia continuada y la evolución del transporte a larga distancia de diversos contaminantes atmosféricos, entre ellos el ozono (<http://www.emep.int/>).

Las estaciones integradas en esta red han de cumplir una serie de requisitos, siendo uno de los principales su ubicación. Dichas estaciones deben de estar situadas en entornos rurales, suficientemente alejados de las teóricas fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos. Por tanto, este tipo de lugares resultan idóneos para describir el comportamiento del ozono en áreas rurales.

A diferencia de las zonas urbanas, donde el ciclo diario de ozono observado en distintas ciudades sigue una pauta de comportamiento muy similar, en emplazamientos rurales se observa una mayor heterogeneidad, pudiendo variar enormemente de un lugar a otro.

En Logroño y Cartuja, se observa un ciclo diario de ozono muy marcado, con un máximo a primeras horas de la tarde, entre las 15 y las 17 horas. Como se ha expuesto

anteriormente, este tipo de ciclo es típico de zonas urbanas, véase figura 2.2. Estos resultados parecen indicar que la influencia de las fuentes directas de emisión sobre estos lugares es considerable, siendo estas fuentes las que condicionan la evolución diaria que siguen las concentraciones de ozono en ambos puntos.

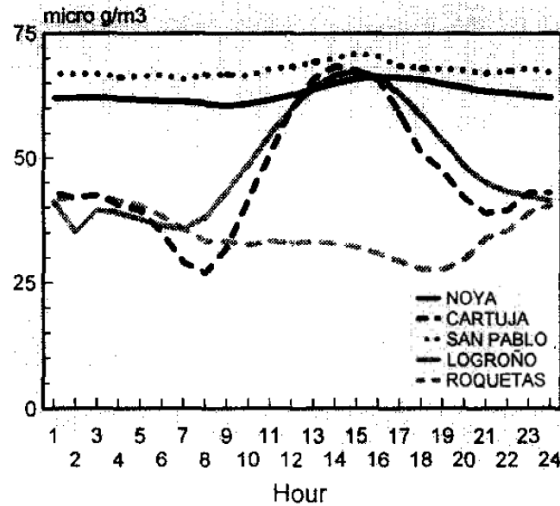


Figura 2.4: Evolución diaria de las concentraciones de ozono en distintas estaciones rurales de España, englobadas en la Red EMEP. Período 1993-1994, hora local (Gimeno et al., 1999).

En San Pablo y Noya los niveles de ozono permanecen prácticamente constantes durante todo el día, con un leve incremento en torno a las 16 horas, detectándose en dichos lugares las mayores concentraciones de este compuesto. Este ciclo diario es típico de aquellos entornos en los que la influencia de las fuentes directas de emisión es prácticamente nula. Finalmente, en Roquetas se observa un ciclo diario poco común, en el que las mayores concentraciones de ozono se obtienen durante la tarde y en la noche. Es bastante probable, que este peculiar comportamiento tenga su origen en las condiciones meteorológicas existentes en la zona en la que se ubica este punto de muestreo.

2.3.4. Efectos del ozono troposférico.

Como se ha comentado anteriormente, el ozono está presente en la troposfera de forma natural. Sin embargo, la emisión de determinadas sustancias, puede hacer que las concentraciones de este gas se incrementen hasta niveles perjudiciales. En este momento, el ozono pasa a ser un importante contaminante, pudiendo ocasionar numerosas afecciones de carácter negativo sobre la salud humana, las comunidades vegetales, los materiales e incluso el clima. Seguidamente, se presentan los principales efectos nocivos que exposiciones prolongadas a altas concentraciones de este elemento podrían ocasionar.

a) Efectos sobre la salud humana.

Son diversos los estudios que han puesto de manifiesto las posibles consecuencias adversas que la exposición a elevadas concentraciones de ozono puede ocasionar sobre

la salud de las personas (Lippmann, 1989; Fenger et al., 1999; OMS, 2000). A continuación se presentan, a modo de resumen, los efectos más relevantes:

- La exposición a concentraciones superiores a los 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ produce, de forma casi inmediata, la irritación de los ojos y las vías respiratorias, generándose tos, posible inflamación de la garganta, sensación de ahogo en el pecho, dolor de cabeza y dificultades respiratorias.
- Exposiciones prolongadas, por encima de 6 horas, a niveles comprendidos entre los 160 y los 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ provocan la irritación del tejido pulmonar interno, pudiendo producirse daños en las células que conforman la capa interna de los pulmones, véase figura 2.5 b).

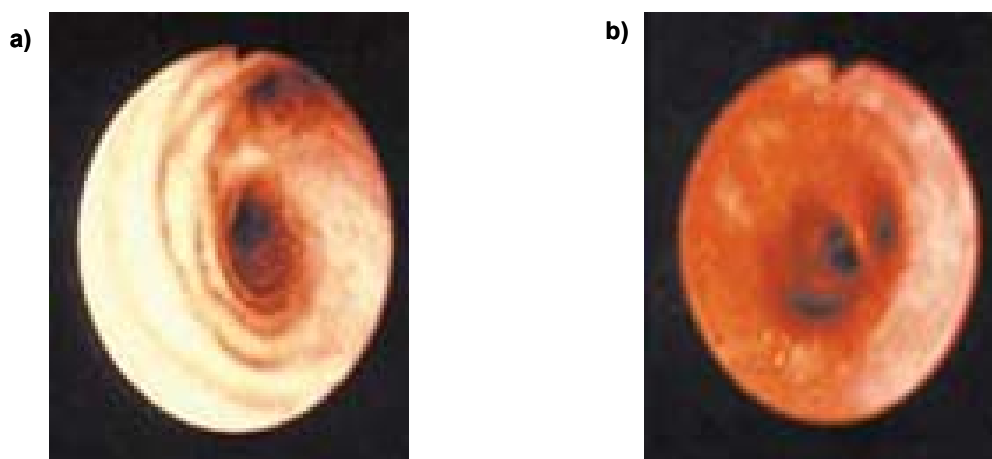


Figura 2.5: a) Pulmón sano. b) Irritación del tejido pulmonar interno causada por la exposición a elevadas concentraciones de ozono.

- Reducción de la función pulmonar tras exposiciones relativamente cortas a concentraciones comprendidas entre los 160 y los 300 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, lo que se manifiesta con dificultades respiratorias. La población más sensible, niños, ancianos, personas con enfermedades respiratorias de carácter crónico, etc., puede llegar a sufrir una reducción de hasta el 30% de su capacidad respiratoria a niveles de ozono en el aire ambiente próximos a los 300 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Durante la exposición a concentraciones comprendidas entre los 240 y los 400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ se ha constatado que, en personas sanas, se observa una reducción de la capacidad física que viene acompañado de un incremento de la fatiga.
- En aquellas personas que padecen asma, se produce un agravamiento de los síntomas. Altos niveles de ozono incrementan la susceptibilidad de estas personas ante los alérgenos, principales agentes causantes del asma.
- La exposición continuada a elevadas concentraciones de ozono hace que empeoren las enfermedades respiratorias crónicas tales como la bronquitis y el enfisema. Así mismo, se reduce la capacidad del sistema inmunitario para defender al sistema respiratorio frente a enfermedades infecciosas de origen bacteriano.

- Exposiciones persistentes pueden causar daños permanentes en el sistema respiratorio. En individuos en edad de desarrollo, el daño repetido a corto plazo, puede derivar en una función pulmonar reducida en edad adulta. En adultos, la disminución natural de la función pulmonar que se experimenta a lo largo de los años, puede verse acelerada por efecto del ozono.

b) Efectos sobre la vegetación.

Las plantas muestran una especial sensibilidad a la mayor parte de los contaminantes del aire y sufren daños significativos a concentraciones mucho más bajas que las necesarias para causar efectos perjudiciales sobre la salud humana y animal. Se han observado dos tipos de síntomas en plantas expuestas a niveles inadecuados de ozono, agudos y crónicos (Sanz et al., 2001; Paoletti, 2005; Felzer, 2007).

Los síntomas agudos se producen como consecuencia de exposiciones cortas pero intensas, es decir, exposiciones a altas concentraciones, por encima de los 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, durante cortos espacios de tiempo, como suele suceder durante la ocurrencia de situaciones episódicas. Este tipo de síntomas aparece generalmente en plantas que poseen un amplio follaje, manifestándose en forma de manchas, motas, puntos, franjas y/o clorosis. A modo de ejemplo, en la figura 2.6, se muestran los daños causados por el ozono sobre la planta del tabaco, *Nicotiana tabacum* L.



Figura 2.6: Daños causados por el ozono sobre la planta del tabaco (*Nicotiana tabacum* L).

Por su parte, los síntomas crónicos están relacionados con exposiciones a concentraciones relativamente bajas pero constantes. En este caso, los daños pueden ser mucho más severos, pudiendo afectar al crecimiento de la planta, el cual puede producirse de forma lenta y errática. Así mismo, bajo estas condiciones, se disminuye la actividad fotosintética de los organismos vegetales, pudiendo incluso afectar a la capacidad reproductiva del individuo. El diagnóstico de este tipo de efectos es bastante complicado, dado que, a diferencia del caso anterior, pueden aparecer sin observarse síntomas externos.

A lo largo de los años, se ha investigado los posibles efectos adversos causados por el ozono sobre especies vegetales concretas. De este modo, se ha constatado que la exposición a altas concentraciones de este gas puede tener graves consecuencias sobre numerosos especies, tales como el pino carrasco, *Pinus halepensis* (Velissariou et al., 1992); árboles de cítricos, naranjos y limoneros (Thompson y Taylor, 1969), árboles frutales (Reich y Amundson, 1985), olivos (Minnocci et al., 1999), judías verdes (Meredith et al., 1986), especies cucurbitáceas, melones y sandías (Decoteau et al., 1986; Eason et al., 1987), tomates (Schneider et al., 1996), patatas (Carrasco-Rodríguez et al., 2005) y arroz (Ishii, 2003; Ariyaphanphitak et al., 2005) entre otras.

Los efectos causados por el ozono sobre las especies vegetales de aprovechamiento agrícola ocasionan pérdidas económicas millonarias. Tan sólo en Estados Unidos, estas pérdidas se han cifrado en varios cientos de millones de dólares al año, lo que da una idea del problema que nos ocupa (Fenger et al., 1999).

c) Efectos sobre los materiales.

Dado el alto poder oxidante del ozono, dicho compuesto puede causar desperfectos en elastómeros, fibras, textiles, pinturas, además de en libros, obras de arte y otros elementos similares, con las consiguientes pérdidas económicas que ello conlleva (Health-Canada y Environment-Canada, 1999).

d) Efectos sobre el clima.

Al igual que el dióxido de carbono (CO₂) o el metano, CH₄, el ozono es considerado un gas de efecto invernadero. Esto se debe a que dicho elemento posee bandas de absorción fuertes en el rango del ultravioleta, visible e infrarrojo, pudiendo contribuir de esta forma al calentamiento global del planeta (IPCC, 2001).

2.3.5. Marco normativo relativo a la contaminación atmosférica por ozono.

La Unión Europea, consciente de los efectos adversos que puede generar el ozono sobre la salud humana, las comunidades vegetales y el medio ambiente en su conjunto, ha impulsado, a lo largo de los años, una serie de normas con el objeto de minimizar, y si es posible erradicar, los problemas ocasionados por este contaminante.

La primera norma comunitaria desarrollada en esta materia fue la Directiva 92/72/CE, del Consejo de Europa, de 21 de septiembre de 1992, sobre contaminación atmosférica por ozono.

Esta directiva fijaba un procedimiento armonizado de vigilancia, intercambio de datos e información y alerta a la población. Todo ello en relación con la contaminación atmosférica por ozono.

Posteriormente, el 12 de febrero de 2002, se promulgó una nueva norma jurídica, la Directiva 2002/3/CE del Parlamento de Europa y del Consejo, relativa al ozono en el aire

ambiente, la cual derogaba a la anterior, 92/72/CE. Esta directiva es la que se encuentra actualmente en vigor, habiendo sido ratificada recientemente por la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

España, como país miembro de la Unión Europea desde 1986, ha adoptado ambas directivas a su ordenamiento jurídico interno mediante los siguientes Reales Decretos:

- Real Decreto 1494/1995, de 8 de septiembre de 1995, sobre contaminación atmosférica por ozono (BOE 230, de 26 de septiembre de 1995).
- Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente (BOE de 13 de enero de 2004). Este Real Decreto derogó al anterior de 1995.

Este último Real Decreto, 1796/2003, establece una serie de valores límites, tanto para la protección de la salud humana como para la protección de la vegetación por ozono. Dichos límites son los que se encuentran actualmente en vigor y son los siguientes:

a) Umbrales de protección a la salud humana.

Se establecen tres valores límites distintos:

- ✓ Umbral de protección a la salud: $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como máximo de las medias octohorarias móviles del día (medias móviles de ocho horas calculadas a partir de datos horarios).
- ✓ 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.

b) Umbrales de protección a la vegetación.

Con objeto de salvaguardar a la vegetación frente a los posibles efectos nocivos causados por el ozono, en la Directiva 2002/3/CE se define el parámetro AOT40. Este parámetro 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 horarios medios entre las 8 y las 20 horas.

El objetivo de utilizar este parámetro es conocer, no sólo los daños causados por la exposición aguda y de corta duración, sino también los originados por la exposición al contaminante en períodos largos de tiempo, exposiciones crónicas. Así se fijan dos umbrales distintos:

- ✓ Protección de la vegetación AOT40 $\geq 6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora, como suma de los valores horarios acumulados de mayo a julio.

- ✓ Protección de los bosques AOT40 $\geq 20000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora, como suma de los valores horarios acumulados de abril a septiembre.

Finalmente, en la mencionada norma se establecen una serie de valores objetivo, que deberán cumplirse en 2010 y unos valores objetivo a largo plazo para 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 de octhorarias del día, entre las 8 y las 16 horas.
 - ✓ Valor objetivo para la protección de la vegetación. No se deberá superar los $18000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora 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, año 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 octhorarias del día en un año civil.
 - ✓ Objetivo a largo plazo para la protección de la vegetación. No se deberá exceder el parámetro AOT40 en un valor de $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora calculado a partir de los valores horarios de mayo a julio.

Estos umbrales serán utilizados en posteriores capítulos para llevar a cabo un estudio de las superaciones observadas en Andalucía occidental.

2.4. Consideraciones generales sobre los óxidos de nitrógeno.

Además del ozono, en este trabajo se aborda el estudio de la dinámica troposférica que presentan los óxidos de nitrógeno en Andalucía occidental, al ser estos, junto con los COVs, los principales precursores del ozono en la baja atmósfera. Por ello, en el presente apartado, se exponen, resumidamente, ciertos aspectos a considerar en relación al comportamiento de estos compuestos en la atmósfera. Así, y al igual que se hiciera en el caso del ozono, se presentan los procesos de formación y/o eliminación más relevantes, la evolución observada en diferentes áreas, los principales efectos adversos y el marco jurídico en vigor en relación a los NO_x.

Se debe indicar que, hasta el momento, los estudios realizados con objeto de analizar el comportamiento que presentan los NO_x en la baja atmósfera son mucho menos abundantes que en el caso del ozono.

2.4.1. Los óxidos de nitrógeno en la atmósfera.

Son diversas las especies de óxidos de nitrógeno existentes en el medio atmosférico, no obstante, únicamente el NO y el NO₂ tienen interés desde el punto de vista de la contaminación atmosférica (Colls, 2002). Por tanto, nos centraremos en el estudio de estos elementos.

El NO, se genera durante los procesos de combustión incompleta. Es un gas incoloro, muy poco soluble en agua y tóxico. Es un compuesto poco reactivo, sin embargo, se combina rápidamente con el oxígeno para formar NO₂, incluso a temperatura ambiente. A elevadas temperaturas actúa como agente oxidante, mientras que a temperaturas bajas es un potente reductor.

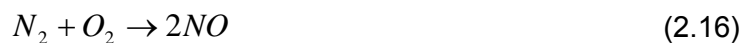
La mayor parte del dióxido de nitrógeno presente en la atmósfera se forma al reaccionar el NO con el oxígeno presente en el aire. El NO₂, en estado gaseoso, posee una coloración rojiza, presentando olor irritante y asfixiante. Dicho compuesto es considerado como un poderoso oxidante, actúa como comburente frente a materiales combustibles. Se disuelve en diversos compuestos orgánicos tales como el sulfuro de carbono y ciertos hidrocarburos halogenados. Reacciona con el agua dando una mezcla de ácidos nítricos y nitrosos. En seco, no ataca a los metales, pero sí en presencia de humedad, al formar ácido nítrico.

2.4.2. Los óxidos de nitrógeno en la troposfera.

A continuación se presentan los principales procesos que conducen a la formación y/o eliminación de NO_x a nivel superficial.

Procesos de formación.

En la baja atmósfera, los óxidos de nitrógeno gaseosos se producen durante la quema de combustibles fósiles a elevadas temperaturas en presencia de aire. Bajo estas condiciones, el nitrógeno se combina con el oxígeno del aire para formar óxido nítrico, NO, según la reacción 2.16:



La vida media del óxido nítrico en la troposfera es corta, desde algunos segundos a varios minutos (Logan, 1983). Esto se debe a que el NO, en presencia de oxígeno, tiende a oxidarse rápidamente generándose NO₂, siguiendo las reacciones siguientes:

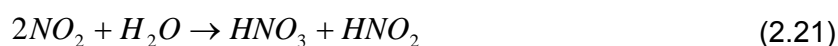


Este conjunto de reacciones constituyen la fuente principal de NO₂ a nivel superficial. No obstante, la reacción 2.18, puede producirse en sentido inverso, es decir, el NO₂ puede disociarse a NO y oxígeno atómico mediante fotólisis según la reacción 2.20 (Logan, 1983).



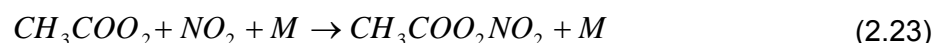
Procesos de eliminación.

La deposición húmeda es el principal proceso de destrucción de NO_x en la atmósfera. Tanto el NO como el NO₂ pueden combinarse con las pequeñas gotas de agua existentes en el medio atmosférico produciéndose tanto ácido nítrico, HNO₃, como nitroso (HNO₂), como se muestra en las reacciones 2.21 y 2.22.



El ácido nítrico producido en la reacción 2.21, puede disociarse lentamente a NO_x. La duración de este proceso oscila entre las 2 y las 4 semanas, motivo por el cual, esta fuente de NO_x se considera despreciable y no ha sido considerada en el apartado anterior.

Como se muestra en la reacción 2.23, otra vía que produce la eliminación de NO_x en la atmósfera es la producción de PAN (peroxiacetil nitrato, CH₃COO₂NO₂).



El tiempo de vida media del PAN en el medio atmosférico varía desde unos pocos minutos hasta varios meses, dependiendo, fundamentalmente, de la temperatura. En climas cálidos el período de semivida de este compuesto es más reducido que en zonas frías (Sloss, 1991). La molécula de PAN contiene NO₂, por tanto, constituye un medio de almacenamiento y transporte de dicho compuesto.

Principales fuentes de óxidos de nitrógeno.

Se distinguen dos grandes grupos de fuentes de NO_x, las de origen natural y las derivadas de la actividad humana, fuentes antropogénicas.

a) Fuentes naturales de óxidos de nitrógeno.

Entre las fuentes naturales de este tipo de compuestos, fundamentalmente de NO, destacan los incendios forestales naturales, procesos de nitrificación y desnitrificación de suelos, así como descomposición natural del ión nitrato.

Otra fuente natural a tener en cuenta son las descargas eléctricas producidas durante los fenómenos tormentosos. Estudios recientes indican que estas manifestaciones eléctricas son las responsables de la emisión de entre 10 y 33 millones de toneladas al año de NO₂.

b) Fuentes antropogénicas de óxidos de nitrógeno.

Las principales emisiones antrópicas de NO_x provienen de los procesos de combustión incompletas de combustibles fósiles. Dichas emisiones pueden ser originadas tanto por fuentes móviles, derivadas, principalmente, del tráfico de vehículos, como por fuentes estacionarias, calefacciones, chimeneas, braseros, centrales térmicas, etc. Se estima que en torno al 90-95% de las emisiones de NO_x producidas por los vehículos a motor se producen en forma de NO (Gushee, 1992).

En áreas densamente pobladas y/o en zonas industriales, las fuentes antropogénicas de NO_x predominan sobre las fuentes naturales. En cambio, en regiones con menor densidad poblacional, áreas rurales, son las fuentes naturales las que prevalecen. Trabajos previos indican que el 50% de las emisiones globales de NO_x derivan de procesos relacionados con la actividad humana (Badr y Probert, 1993). Se estima que el 92% de las emisiones de NO₂ producidas en las últimas décadas del siglo XX a nivel planetario se produjeron en el hemisferio norte, generándose el 70% de las mismas en regiones industrializadas de Europa y Norte América.

2.4.3. Evolución “típica” de las concentraciones de NO_x en diferentes entornos.

Como se procediera anteriormente en el caso del ozono, en el presente apartado se lleva a cabo una primera aproximación a los ciclos mensuales y diarios que suelen seguir las concentraciones de NO_x en distintos entornos.

Evolución “típica” en áreas urbanas.

La evolución que siguen los niveles NO_x en una zona urbana a lo largo del año es prácticamente opuesta a la descrita anteriormente para el ozono. De este modo, las mayores concentraciones de NO y NO₂ en la ciudad suelen registrarse durante los meses fríos. A modo de ejemplo, en la figura 2.7 se presenta la evolución anual que describen estos compuestos en dos ciudades ubicadas en el Reino Unido, Glasgow y Manchester.

Durante la primavera y el verano el consumo de NO_x para generar ozono se incrementa. Este hecho unido a la mayor estabilidad atmosférica existente en los meses fríos, que favorece la acumulación del NO y el NO₂ a nivel superficial, hace que sea durante el otoño y, fundamentalmente, el invierno, cuando se registran las mayores concentraciones de NO_x en estas áreas urbanas.

Al igual que ocurriera con el ciclo anual, el ciclo diario que describen los niveles de NO_x en un entorno urbano es prácticamente inverso al del ozono, véase figura 2.8.

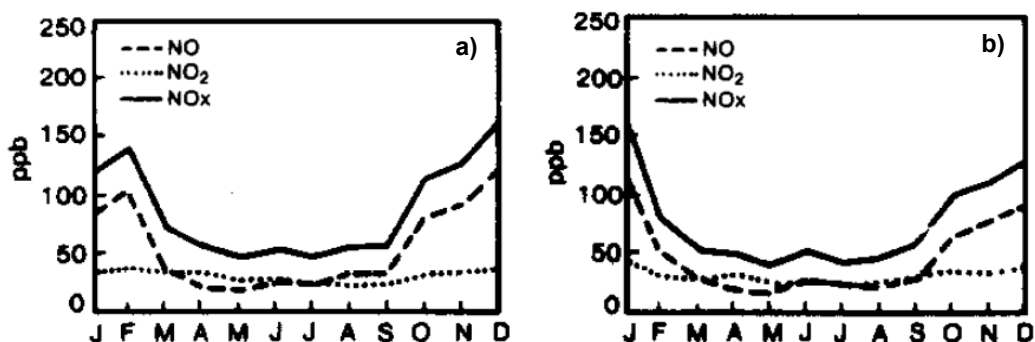


Figura 2.7: Evolución mensual de las concentraciones de NO, NO₂ y NO_x en a) Glasgow y b) Manchester (Reino Unido), durante el año 1987 (Bower et al., 1991).

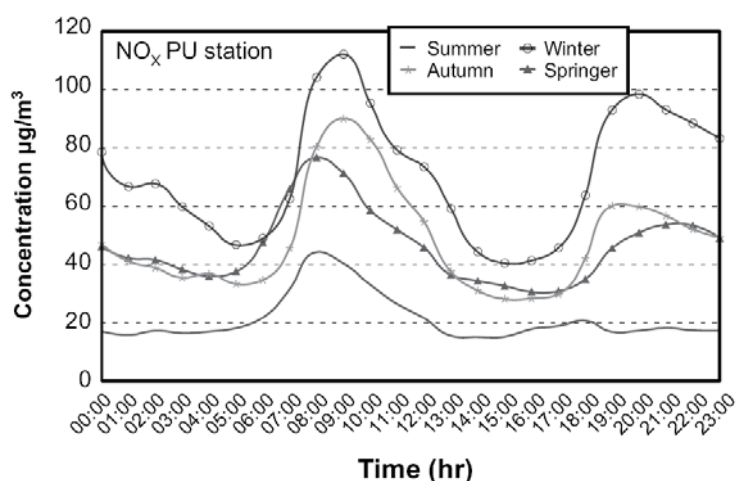


Figura 2.8: Evolución diaria de las concentraciones de NO_x en Canoas (Brasil), ciudad ubicada a 20 km de Porto Alegre, con una población estimada de 330000 habitantes, año 2006 (Calessio et al., 2009).

En este caso se observan dos períodos de altas concentraciones, uno a primeras horas de la mañana, y otro durante la tarde noche (Lal et al., 2000; Nazeer et al., 2005). Ambos intervalos suelen coincidir con los períodos de mayor actividad en la ciudad, momentos en los que el tráfico se intensifica. La hora concreta a la que se producen estos dos picos diarios dependerá, fundamentalmente, del estilo de vida de los habitantes de la ciudad en la que se ubique el emplazamiento de medida, no obstante, el primero de ellos suele observarse entre las 8 y las 10 horas, registrándose el segundo entre las 19 y las 22 horas.

El incremento del tráfico en la ciudad provoca, en torno a las 9 horas, un primer pico diario de NO_x. Tras registrarse este máximo matinal, el aumento de la radiación solar y de la temperatura hace que el conjunto de reacciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono superficial a partir de sus precursores se intensifiquen. Por tanto, durante este intervalo se observa un descenso progresivo de las concentraciones de NO_x, al mismo tiempo que se produce un incremento paulatino de los niveles de ozono, recuérdese figura 2.2. Este descenso, “culmina”, a primeras horas de la tarde, en los registros mínimos diarios de NO y NO₂.

Una vez alcanzado el mínimo diario, la reducción de la actividad fotoquímica, junto con un incremento de las emisiones directas, provoca un nuevo repunte de las concentraciones de NO_x, al mismo tiempo que se observa un descenso en los niveles de ozono. Entre las 19 y las 22 horas se suele registrar un segundo pico diario de NO_x. A partir de este momento, las concentraciones de NO y NO₂ comienzan a decrecer de forma progresiva, debido por una parte a la reducción de las emisiones directas y por otra a la destrucción que se produce al reaccionar con el ozono residual aún presente en el ambiente. Esta pauta de descenso se mantiene durante lo que queda de día y en la noche del día siguiente.

Evolución “típica” en áreas rurales.

La ausencia de fuentes directas de emisión de compuestos atmosféricos en las proximidades de las estaciones de medida ubicadas en zonas rurales hace que, tanto el ciclo estacional como el ciclo diario que describen las concentraciones de NO y NO₂ en estos lugares esté muy poco marcado, siendo ambos ciclos prácticamente homogéneos, con concentraciones bajas y relativamente constantes tanto a lo largo del año, como durante el día (Martín y Barber, 1981).

2.4.4. Efectos de los óxidos de nitrógeno.

La exposición prolongada a concentraciones inadecuadas de NO y el NO₂ puede originar afecciones de carácter adverso sobre la salud humana, las comunidades vegetales y animales y el medio ambiente (Bard y Probert, 1993; Fenger et al., 1999).

a) Efectos sobre la salud humana.

Al introducirse en el organismo, el NO tiende a asociarse con la hemoglobina de la sangre. De esta forma, se dificulta el transporte de oxígeno por vía circulatoria, ya que parte del oxígeno transportado por la hemoglobina es desplazado por el NO presente en el torrente circulatorio. Esto puede producir la muerte celular.

Bajos niveles de NO_x en el aire, concentraciones menores a 200 µg·m⁻³, pueden producir la irritación de los ojos, así como de la nariz y la garganta; causando tos y una sensación de falta de aliento, cansancio y náuseas. Exposiciones a altos niveles de óxidos de nitrógeno, superiores a 200 µg·m⁻³, podrían ocasionar quemaduras, espasmos, dilatación del tejido de la garganta y de las vías respiratorias superiores, reduciéndose la llegada de oxígeno a los tejidos del cuerpo, favoreciéndose la acumulación de líquidos en los pulmones, pudiendo llegar a producir, incluso, la muerte del individuo. La severidad de estos efectos depende del tiempo de exposición.

El contacto directo de la piel con monóxido de nitrógeno en estado gaseoso, o dióxido de nitrógeno en estado líquido, produce quemaduras de forma inmediata, siempre que la dosis sea lo suficientemente elevada.

Se debe indicar que el NO₂ es cuatro veces más tóxico que el NO, este es el motivo fundamental por el que, tal y como se mostrará en apartados posteriores, el único óxido de nitrógeno que cuenta con una norma específica destinada a su control es el NO₂, no así el NO, compuesto no regulado jurídicamente en la actualidad. En la tabla 2.1 se muestran los principales efectos negativos que pueden derivarse de la exposición inadecuada a distintas concentraciones de dicho elemento (Samet y Utell, 1990).

NO ₂ (µg·m ⁻³)	NO ₂ (ppb)	Efecto
200-500	100-270	Aumenta la sensibilidad a agentes bronquiales en asmáticos
560	300	Dificulta la respiración en asmáticos
940	500	Daños subjetivos en asmáticos
2000	1100	Daños subjetivos en individuos normales
4000	2100	Cambios en las funciones pulmonares en individuos normales

Tabla 2.1: Efectos adversos causados por la exposición a NO₂, oscilando el tiempo de exposición entre los 20 minutos y las 2 horas.

Exposiciones breves a esta sustancia pueden afectar a la sensibilidad del individuo. La exposición continuada a niveles superiores a los 100 µg·m⁻³, pueden ocasionar graves daños pulmonares. Así mismo, estas exposiciones, pueden disminuir la resistencia del individuo ante infecciones pulmonares de origen vírico.

Distintas pruebas llevadas a cabo en laboratorio, han puesto de manifiesto que la exposición prolongada de personas con problemas asmáticos a concentraciones elevadas de NO₂, pueden originar diversos efectos nocivos sobre la salud del individuo, entre los que destacan el posible desarrollo de procesos bronquiales y pulmonías.

b) Efectos sobre los animales y plantas.

Son relativamente escasos los trabajos realizados hasta el momento con objeto de determinar los posibles efectos adversos originados en animales y plantas a consecuencia de la exposición a altas concentraciones de NO_x.

Parece ser que, en animales, los efectos nocivos causados por este grupo de contaminantes son bastante similares a los descritos en el apartado anterior para el caso de los seres humanos. De este modo, son las afecciones del sistema respiratorio las que se producen con mayor frecuencia. No obstante, las concentraciones que se suelen registrar en los hábitats en los que se encuentran la mayor parte de las especies animales, áreas rurales, zonas boscosas, etc., en general, no son lo suficientemente elevadas como para producir efectos de consideración (Fenger et al., 1999).

La capacidad tóxica que poseen los NO_x frente a la vegetación es mucho menor que en el caso del ozono. Sin embargo, en zonas urbanas con elevada influencia del tráfico,

pueden llegar a registrarse niveles perjudiciales de NO_x que pueden provocar diversas alteraciones en los organismos vegetales, tales como defoliación, clorosis, pérdidas de producción e inhibición del crecimiento (OMS, 2000). Por otro lado, la eliminación de los NO_x por deposición húmeda puede originar la acidificación del sustrato en el que se encuentra la planta, al filtrarse el ácido nítrico y/o nitroso en el mismo. Este hecho puede dificultar el crecimiento del organismo vegetal.

c) Efectos sobre el medio ambiente: eutrofización.

Los óxidos de nitrógeno pueden participar, indirectamente, en los procesos de eutrofización observados en numerosos ecosistemas acuáticos. Como se ha establecido anteriormente, la deposición húmeda constituye una de las principales vías de eliminación de NO_x en la atmósfera. El ácido nítrico generado en este proceso, puede formar, si se dan las condiciones adecuadas, iones nitratos. El nitrógeno es uno de los macronutrientes esenciales que necesitan los organismos vegetales para subsistir. La llegada de estos nitratos a lagos y ríos provoca un enriquecimiento de sus aguas en nitrógeno. Lo que a priori podría parecer beneficioso, tiene el efecto contrario. Este exceso de nutrientes produce un crecimiento desmedido de los organismos vegetales presentes en estos entornos, los cuales, al morir, se van acumulando. Su posterior descomposición microbiana ocasiona un descenso de los niveles de oxígeno presentes en el medio, convirtiéndose esta sustancia en elemento limitante, con lo que se dificulta la vida en estos lugares. Si el proceso perdura en el tiempo el resultado final será un ecosistema muerto (Smith, 2009).

2.4.5. Marco normativo relativo a la contaminación por óxidos de nitrógeno.

Al igual que ocurriera en el caso del ozono, las autoridades comunitarias competentes, considerando los potenciales efectos adversos que pudieran derivarse de la exposición a concentraciones elevadas de NO_x, decidieron desarrollar una normativa destinada a controlar los niveles de este grupo de contaminantes en la baja atmósfera.

De este modo, el 22 de abril de 1999, entró en vigor la norma jurídica básica en materia de contaminación atmosférica por NO₂ y NO_x a nivel europeo, la Directiva 1999/30/CE, del Consejo de Europa, relativa a los valores límites de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.

Esta norma establecía una serie de valores límites o umbrales para el NO₂ y los NO_x en su conjunto, obviando, por los motivos expuestos en apartados anteriores, la normalización individualizada del NO.

España, como país miembro de la Unión Europea, incorporó a su ordenamiento jurídico interno la Directiva 1999/30/CE, a través del Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, en relación con dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. Este Real Decreto constituye la norma jurídica básica en nuestro país en

relación a la contaminación atmosférica por NO₂ y NO_x, siendo los umbrales establecidos en el mismo los que se encuentran actualmente en vigor.

En el R.D. 1073/2002 se contemplan tres límites distintos, dos destinados a la protección de la salud humana y uno cuyo objetivo es salvaguardar la integridad de las comunidades vegetales, dichos umbrales son:

a) Umbrales de protección de la salud humana.

- Valor límite horario para la protección de la salud humana: media horaria de 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO₂ que no podrán superarse en más de dieciocho ocasiones por año civil.
- Valor límite anual para la protección de la salud humana: media anual para un año civil máxima de 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO₂.

b) Umbrales de protección de la vegetación.

- Valor límite anual para la protección de la vegetación: media anual para un año civil máxima de 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_x.

En el capítulo IV de la presente memoria se utilizarán estos umbrales para analizar la distribución y frecuencia de las superaciones registradas en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio.

Capítulo III

ÁREA DE ESTUDIO, INSTRUMENTACIÓN Y BASE DE DATOS

Este tercer capítulo se inicia con una descripción general del área de estudio. Seguidamente, se muestran las principales características de las 29 estaciones de medida de ozono y NO_x situadas en Andalucía occidental, las cuales constituyen la fuente de datos a partir de la cual se ha realizado la presente memoria.

En el segundo apartado se describe la instrumentación utilizada para la medida del ozono y los óxidos de nitrógeno a nivel superficial. En ambos casos se presenta el principio de operación y medida, así como los procesos de calibración y mantenimiento a los que se han sometido estos equipos, con objeto de asegurar, tanto su correcto funcionamiento, como la fiabilidad de los datos proporcionados por los mismos.

El capítulo concluye con la descripción de la base de datos utilizada. Los emplazamientos de medida de la RVCCAA suministran un dato de concentración de ozono, NO y NO_2 cada 10, 15 ó 30 minutos. Si se tiene en cuenta que el período de estudio se ha extendido a lo largo de cuatro años, la cantidad de datos originales con la que se ha trabajado ha sido descomunal. Por este motivo, para garantizar la calidad y rigurosidad del trabajo realizado, estos datos originales se han sometido a un proceso previo de depuración. Dicho proceso se describe en la primera parte del tercer apartado de este capítulo. A continuación, se detalla cómo se han obtenido los distintos estadísticos analizados, así como los criterios de calidad aplicados durante el cálculo de los mismos. La utilización de estos criterios certifica la representatividad de los resultados obtenidos. Finalmente, se muestran las herramientas empleadas para el tratamiento de dichos datos.

3.1. Descripción general del área de estudio. Emplazamientos de medida.

En este primer apartado se lleva a cabo una descripción general de las características más relevantes que presenta Andalucía occidental. Así mismo, se muestran los rasgos principales que poseen los emplazamientos de medida de ozono y NO_x ubicados en esta región.

3.1.1. Área de estudio.

En la zona sur occidental de la Península Ibérica convergen una serie de factores (orografía, condiciones atmosféricas, emisiones antropogénicas, etc.), que hacen que, al

menos a priori, el desarrollo de procesos contaminantes de origen fotoquímico pueda cobrar cierta importancia en el seno de la misma. Por ello, seguidamente se lleva a cabo una breve descripción de las características más relevantes que posee dicha región.

3.1.1.1. Principales características orográficas.

Andalucía presenta un relieve muy dispar en cuanto a su morfología, variando significativamente de un lugar a otro. Así, mientras en Andalucía oriental abundan las zonas montañosas y los altiplanos, en la parte occidental de esta comunidad autónoma predominan las tierras llanas de escasa altura, situadas en el valle del Guadalquivir, véase figura 3.1.

En el área de estudio se encuentran una serie de hitos geográficos que pueden llegar a condicionar la dinámica atmosférica de la misma. Entre estos cabe destacar:

a) Valle del Guadalquivir.

El valle del río Guadalquivir o Depresión Bética, está ubicado en el suroeste de la Península Ibérica, tiene una superficie aproximada de 35000 km² y una longitud de 600 km. Se extiende de este a oeste en gran parte de la comunidad autónoma de Andalucía y acaba en el océano Atlántico.

En el norte y noroeste limita con Sierra Morena, limitando en el este y sudeste con la Cordillera Penibética (figura 3.1). La depresión tiene una altura media de 100 m sobre el nivel del mar, siendo así la más baja de la península. En la desembocadura del río se sitúa uno de los parajes con mayor valor ecológico del continente europeo, el Parque Nacional de Doñana. Sus suelos, de enorme fertilidad, han sido explotados agrícolamente desde la antigüedad, destacando en ellos la tríada mediterránea: el olivo, el trigo y la producción vitivinícola, base del sector primario de las provincias de Córdoba, Jaén y Sevilla.

b) Sierra Morena.

Sierra Morena es una cordillera que constituye el reborde sur de la Meseta Central. Está enclavada en la zona norte de la comunidad autónoma andaluza extendiéndose, en dirección este-oeste, a lo largo de 400 km. Su altitud máxima alcanza los 1333 m.

Presenta una gran riqueza minera, explotada desde tiempos prehistóricos, además de su aprovechamiento forestal, cinegético y ganadero. En la actualidad, gran parte de su superficie está protegida mediante la declaración de varios Parques Naturales entre los que destacan: Despeñaperros y Sierra de Andújar en Jaén, Sierra de Cardeña-Montoro y Parque Natural de la Sierra de Hornachuelos en Córdoba, Parque Natural Sierra Norte en Sevilla, así como el Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche en Huelva.

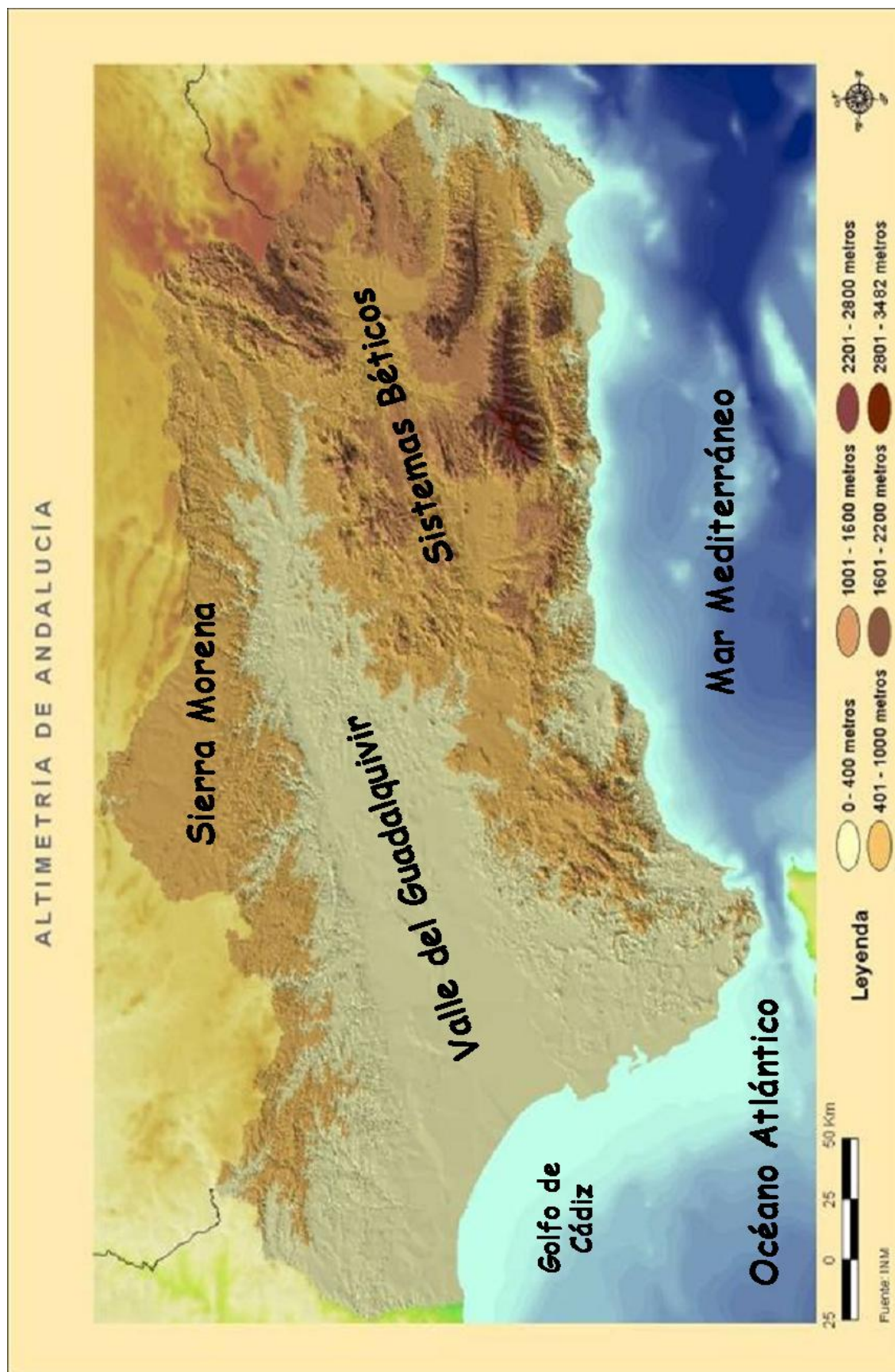


Figura 3.1: Altimetría de Andalucía.

c) Golfo de Cádiz.

El Golfo de Cádiz es una parte del Océano Atlántico que se encuentra entre el Cabo de San Vicente en Portugal y el Estrecho de Gibraltar, por lo que sus aguas bañan la costa sur de Portugal, la costa de la provincia de Huelva y la costa atlántica de la provincia de Cádiz.

El Guadalquivir, el Guadiana, el Tinto, el Odiel y el Guadalete son los ríos más importantes que desembocan en él.

3.1.1.2. Principales características climatológicas.

La concentración de una sustancia que se detecta en un lugar concreto depende de una serie de factores. Dichos factores pueden tener un origen natural, o bien poseer un origen antropogénico. Entre los factores naturales cobran especial relevancia los de carácter atmosférico y, entre éstos, son las condiciones meteorológicas las que en mayor medida influyen sobre los niveles y el comportamiento de dicha sustancia (Baur et al., 2004).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ha estimado oportuno llevar a cabo una primera aproximación a las características climatológicas más significativas que presenta el área de estudio. No obstante, se debe indicar que, en capítulos posteriores, concretamente en el capítulo VI, se realiza un análisis mucho más detallado y exhaustivo de todos aquellos parámetros meteorológicos que pudieran tener incidencia sobre las concentraciones de ozono y los NO_x observadas en la misma.

En Andalucía occidental, la temperatura media, durante el período estival, oscila entre los 18 y los 35 °C. En los meses de invierno los valores medios de este parámetro fluctúan entre los 4.0 y 15 °C. Por otro lado, la humedad relativa media mensual es máxima en diciembre y enero, 71%, y mínima en verano, 58-62% (MMA, 2001). El período de lluvias se concentra en octubre, diciembre y enero. Desde junio a agosto o bien no se producen precipitaciones o bien éstas son despreciables (Capel, 2000).

En cuanto al régimen de vientos, trabajos previos muestran que, en esta zona, se tienen dos componentes principales a lo largo del año. En primavera-verano predominan los vientos procedentes del sur-sudoeste. En cambio, en otoño-invierno son los vientos de componente norte-nordeste los que prevalecen en la misma (Font, 2000).

3.1.1.3. Principales fuentes de emisión de compuestos atmosféricos.

A continuación se presentan, de forma resumida, los rasgos más característicos que poseen las potenciales fuentes emisoras de contaminantes atmosféricos detectadas en el área de estudio.

a) Núcleos urbanos.

En la zona de estudio se localizan numerosos núcleos de población que pueden constituir por sí mismos importantes focos de emisión de diversos compuestos atmosféricos, entre los que destacan los NO_x y ciertos COVs. Estas emisiones proceden, fundamentalmente, del tráfico de vehículos. Según la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (CMA, 2005), las emisiones de NO_x derivadas del tráfico rodado en Andalucía occidental ascienden a 40950 t al año. El 41% de estas emisiones, 16676 t, se producen en la provincia de Sevilla, el 26% en Cádiz, el 20% en Córdoba y el 13% restante en Huelva. En Sevilla se ha contabilizado la emisión de 8491 t/año de COVs como consecuencia del tráfico rodado, en Cádiz esta cifra asciende a 5957 t/año, en Córdoba es de 4341 t/año, siendo en Huelva la provincia donde este tipo de fuente genera un menor número de emisiones de COVs al año, 2649 t.

El principal núcleo urbano situado en este área geográfica es la ciudad de Sevilla, figura 3.2 d). Dicha urbe es la cuarta ciudad más poblada de España. La población de la capital andaluza asciende a 704414 habitantes y su parque automovilístico ronda los 287000 vehículos. De igual modo, se debe destacar la ciudad de Córdoba, figura 3.2 b), con una población de 322867 habitantes y un parque automovilístico de aproximadamente 131000 vehículos (IEA, 2006).



Figura 3.2: a) Vista aérea de la ciudad de Cádiz. b) Vista aérea de la ciudad de Córdoba. c) Vista aérea de la ciudad de Huelva. d) Vista aérea de la ciudad de Sevilla.

Así mismo, ciudades como Cádiz con 130561 habitantes, figura 3.2 a), Jerez de la Frontera, 199544 habitantes, y Huelva, figura 3.2 c), con 145763 habitantes, constituyen importantes focos emisores de diversos contaminantes atmosféricos, entre los que destacan los NO_x , el CO y el CO_2 , ciertos COVs y partículas en suspensión derivados, principalmente, del tráfico de vehículos.

b) Áreas industriales.

En el sudoeste de España se localizan algunos de los entornos más industrializados de la Península Ibérica. Destacan la ciudad de Huelva y su área metropolitana, así como la zona del Campo de Gibraltar. A estas áreas principales habría que sumarle pequeños focos puntuales de naturaleza industrial distribuidos de forma dispersa por toda esta región.

Desde los años 60 del siglo pasado, en los alrededores de la ciudad de Huelva se han ido implantando, de forma gradual, numerosas industrias químicas, petroquímicas y metalúrgicas (Menéndez, 1985).

En la actualidad son tres los complejos industriales existentes en este área geográfica (Bolívar, 1995). El polígono industrial de Punta del Sebo, emplazado a 2.0 km de la capital onubense en dirección sur. El polígono industrial de Nuevo Puerto, ubicado a unos 5.0 km de la ciudad en dirección sudeste. El polígono industrial Tartessos, situado a aproximadamente 6.0 km de Huelva en dirección nordeste, véase figura 3.3.

El polígono de Punta del Sebo acoge industrias transformadoras de fosfatos, fundición de cobre y producción de energía eléctrica, entre otras. Las plantas de generación de energía eléctrica son las responsables de la emisión de 21469 t/año de NO_x a la atmósfera en Andalucía occidental, de las cuales 628 t/año se producen en la provincia de Huelva (CMA, 2005).

En el polígono de Nuevo Puerto se localizan empresas que se dedican a la transformación de productos petrolíferos, destacando una refinería. Estas industrias generan productos derivados del petróleo como fuel oil, nafta, metilamina, fenol y acetona. Este tipo de actividad genera emisiones de diversos contaminantes atmosféricos entre los que destacan los NO_x y los COVs (Rosa et al., 2009). En Huelva, se emiten 3515 t/año de NO_x y 7800 t/año de COVs derivados de la industria petroquímica.

En el tercer polígono, el de Tartessos, se encuentra la industria de pasta de celulosa, producida a partir de madera de eucalipto fundamentalmente. El combustible utilizado por esta industria es fuel-oil y las emisiones a la atmósfera más importantes se producen en forma de CO, CO_2 , H_2S y SO_2 (Vaca, 1998). Aunque menores, también se deben tener en cuenta las emisiones de NO_x y de COVs producidas por esta actividad, 385 y 958 t/año respectivamente, en la provincia de Huelva.

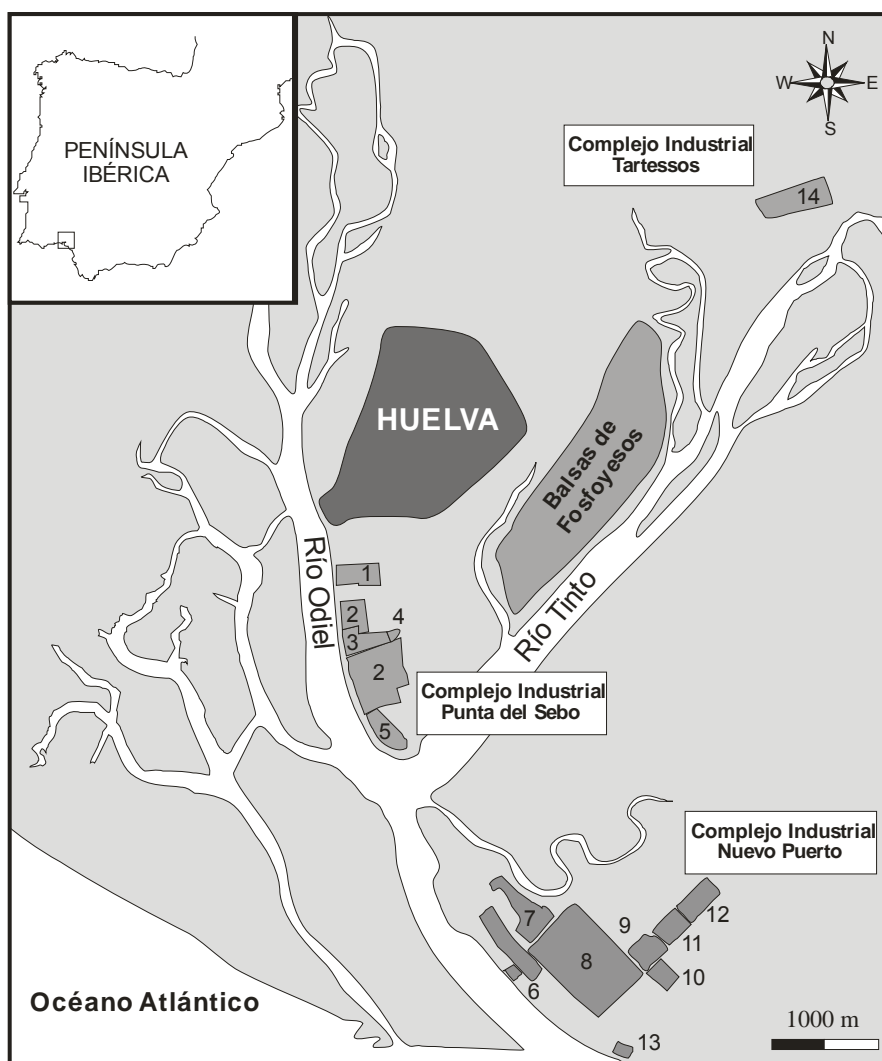


Figura 3.3: Situación geográfica de los distintos complejos industriales ubicados en el área metropolitana de Huelva. Siendo: (1) FMC-Foret, (2) Fertiberia-Huelva, (3) Atlantic Copper, (4) Air Liquide, (5) ENDESA, (6) Aragonesas, (7) CLH, (8) Refinería CEPESA, (9) CEPESA-ERTISA, (10) Fertiberia-Palos, (11) Algrý Química, (12) Huntsman Tioxide, (13) DECAL, (14) ENCE.

Por otra parte, en el Campo de Gibraltar, comarca ubicada en el extremo sur de la provincia de Cádiz, e integrada por los municipios de Algeciras, Los Barrios, La Línea, San Roque, Tarifa, Castellar y Jimena; desde mediados de la década de los sesenta del pasado siglo, se ha producido un proceso progresivo de industrialización (O'kean, 1985).

Tras la aprobación en 1965 del denominado "Programa de Acciones encaminadas a promover el Desarrollo Económico y Social del Campo de Gibraltar", se instalaron en la zona numerosas industrias, entre las que destacan las de generación de energía eléctrica, las actividades petroquímicas y de producción de acero y papel. La mayor parte de estas industrias, el 50% de las mismas, se localizan en el término municipal de Algeciras, figura 3.4.

Al igual que ocurriera en el caso del sector industrial onubense, las industrias ubicadas en el Campo de Gibraltar emiten a la atmósfera numerosos compuestos atmosféricos. En la

provincia de Cádiz, las industrias eléctricas, petroquímicas y papeleras generan, en conjunto, 20020 t/año de NO_x y 2525 t/año de COVs.



Figura 3.4: Localización de las principales industrias ubicadas en el Campo de Gibraltar. Siendo: (1) Acerinox, (2) ENDESA, (3) Fenosa-CEPSA, (4) Refinería CEPSA, (5) Petresa-CEPSA, (6) Interquisa-CEPSA, (7) REPSOL YPF, (8) CLH, (9) ENDESA.

c) Emisiones biogénicas.

Andalucía occidental cuenta con una de las superficies forestales más importantes de la Península Ibérica, con un total de 2232300 hectáreas de masa forestal (CMA, 2008). En esta región se encuentran algunos de los ecosistemas naturales con mayor valor ecológico del continente europeo, como pueden ser los sistemas de dehesas o el bosque mediterráneo, hallándose en ellos multitud de especies endémicas.

Las emisiones procedentes de la vegetación constituyen una de las principales fuentes naturales de COVs en las capas bajas de la atmósfera (Atkinson, 2000; Rodolfo Sosa et al., 2009). De este modo, las emisiones biogénicas son las responsables de la emisión de 29457 t/año de COVs en la región de estudio. Destaca la provincia de Huelva, provincia

con mayor superficie forestal, en la que se producen el 40% del total de las emisiones vegetales de COVs registradas en Andalucía occidental (CMA, 2005).

3.1.2. Emplazamientos de medida.

El presente trabajo ha sido realizado tomando como base los datos de ozono y NO_x registrados en 29 estaciones de medida integradas en la RVCCAA que la CMAJA posee distribuidas por las cuatro provincias occidentales andaluzas, Cádiz, Córdoba, Huelva y Sevilla, figura 3.5.

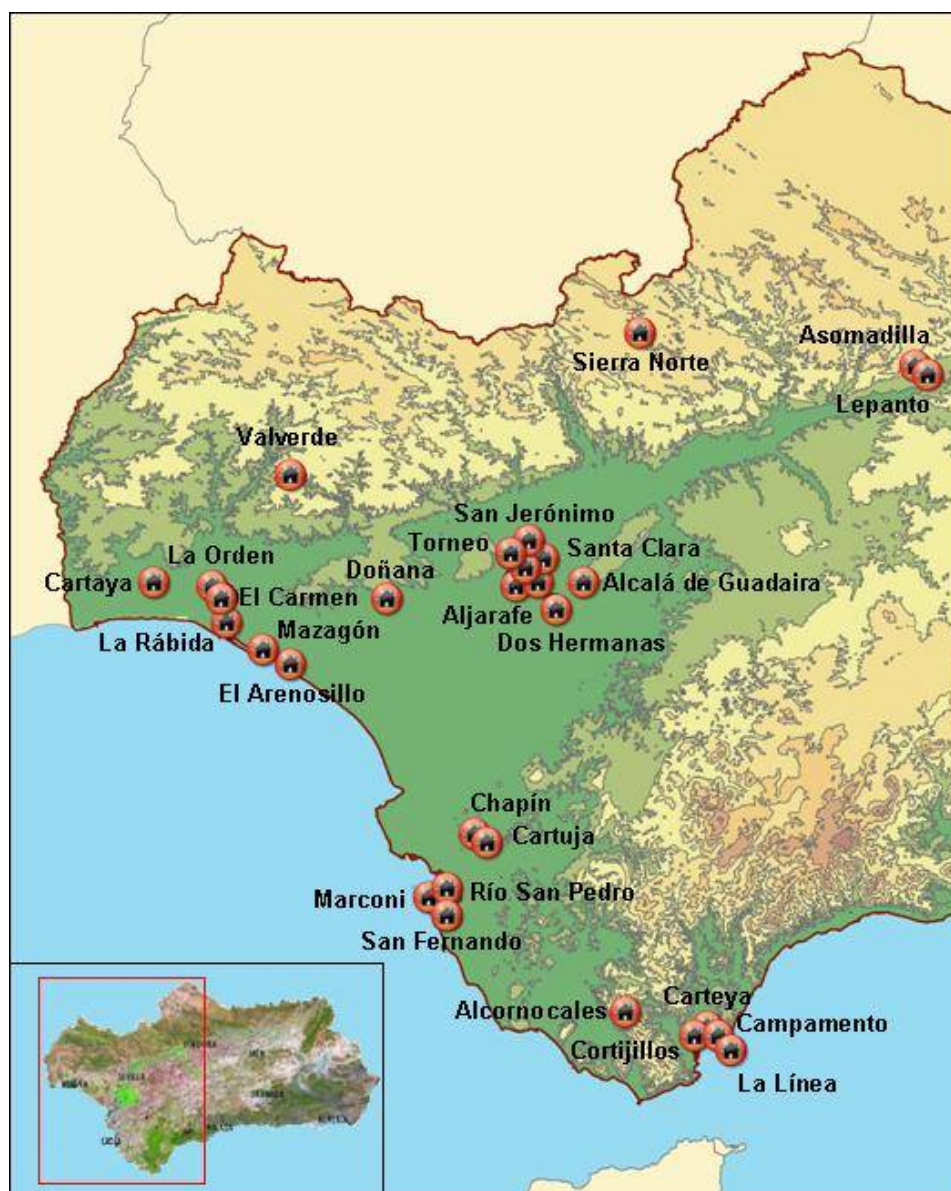


Figura 3.5: Red de estaciones de medida de O₃ y NO_x a nivel superficial en Andalucía occidental a fecha de diciembre de 2006.

En la actualidad, la clasificación de los puntos de muestreo que componen la RVCCAA es llevada a cabo por la CMAJA siguiendo la tipificación propuesta en la normativa comunitaria (Lozano, 2004). Dicha normativa establece hasta un total de nueve posibles

tipos de emplazamientos en base a la combinación entre tres tipos de zonas (urbana, suburbana y rural) y tres tipos de fuentes, tráfico, industrial y de fondo.

Las estaciones “urbanas” serían aquellas ubicadas en zonas totalmente urbanizadas. El entorno que rodea a un emplazamiento “suburbano” estaría urbanizado en su mayor parte, aunque existirían zonas no urbanizadas. Finalmente, las estaciones “rurales” están emplazadas en áreas no urbanizadas.

Un emplazamiento situado en una zona en la que la principal fuente de contaminantes atmosféricos es el tráfico de vehículos será catalogado como “de tráfico”. En cambio, si la mayor parte de los compuestos atmosféricos detectados en el mismo proceden de la actividad industrial, se clasificará como “industrial”. Las estaciones de fondo serán aquellas en las que no existe fuente alguna de contaminantes atmosféricos en sus proximidades.

El elevado número de estaciones con el que se ha trabajado hace que, la descripción individualizada y detallada de todas y cada uno de ellas resulte inviable. Por ello, con objeto de obtener una visión global sobre la naturaleza de estos lugares, se ha optado por elaborar la tabla 3.1. En la misma se muestran las características más relevantes de los 29 emplazamientos de medida de ozono y NO_x situadas en Andalucía occidental.

Como se puede observar en dicha tabla, en el área de estudio están representadas la mayor parte de las tipologías de estaciones que actualmente establece la CMAJA. Siendo los emplazamientos de fondo urbano los que predominan, estos lugares representan el 34% del total. El segundo tipo que más abunda son los puntos catalogados como industriales suburbanos con un 24%, seguido de los de fondo rural y fondo suburbano, ambos con un 14%. Las tipologías con menor representación son las de tráfico urbano, 7.0% sobre el total, e industrial urbana, 7.0%.

La mayor parte de los lugares analizados, el 66% de los mismos, han estado operativos durante todo el período de estudio, desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006. En Lepanto, Córdoba, se tiene el intervalo de medida menos extenso. Este emplazamiento comenzó a registrar valores de concentración de ozono y/o NO_x en el último trimestre del año 2005.

Desde la creación de la RVCCAA en el año 1994 (Ley 7/1994; Decreto, 74/96), el número de puntos de muestreo ubicados en el territorio andaluz ha aumentado paulatinamente. En la tabla 3.2 se muestra la evolución anual del número de estaciones situados en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio.

Se observa que, tanto para el caso del ozono como para el de los NO_x , el número de emplazamientos ubicados en la provincia de Huelva ha experimentado un incremento progresivo desde 2003 hasta 2006. De este modo, de disponer de 3 puntos de medida de ozono en 2003 se ha pasado a tener 8 en 2006. Algo similar ocurre en el caso de los NO_x donde en 2006 se tienen 6 lugares de muestreo, 3 más que en 2003.

Emplazamiento	Abreviatura	Provincia	Clasificación (CMAJA)	Compuestos	Período de media
Asomadilla	ASO	Córdoba	Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Junio 2005-Diciembre 2006
Lepanto	LEP		Fondo urbana	Ozono y NO _x	Octubre 2005-Diciembre 2006
San Jerónimo	SJE		Industrial Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Torneo	TOR		Tráfico Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Bermejales	BER		Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Centro	CEN		Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Santa Clara	SCL	Sevilla	Fondo Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Aljarafe	AJF		Fondo Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Alcalá de Guadaíra	ALG		Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Dos Hermanas	DHN		Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Marzo 2003-Diciembre 2006
Sierra Norte	SNO		Fondo Rural	Ozono y NO _x	Marzo 2003-Diciembre 2006
Marconi	MAR		Tráfico Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
San Fernando	SFD		Fondo Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Río San Pedro	RSP		Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Cartuja	CTJ		Industrial Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Jerez Chapín	CHA		Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
La Línea	LLN	Cádiz	Industrial Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2005
Carteya	CTY		Industrial Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Campamento	CMP		Industrial Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Febrero 2006
Alcornocales	ALC		Fondo Rural	Ozono y NO _x	Junio 2003-Diciembre 2006
Cortijillos	CRT		Industrial Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
La Orden	ORD		Industrial Urbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
El Carmen	CRM		Fondo Urbana	Ozono y NO _x	Mayo 2003-Diciembre 2006
El Arenosillo	ARE		Fondo Rural	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Cartaya	CAR		Fondo Urbana	Ozono	Enero 2003-Diciembre 2006
La Rábida	RBD	Huelva	Industrial Suburbana	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Valverde	VVD		Fondo Suburbana	Ozono	Enero 2003-Diciembre 2006
Doñana	DÑN		Fondo Rural	Ozono y NO _x	Enero 2003-Diciembre 2006
Mazagón	MAZ		Industrial Suburbana	Ozono y NO _x	Noviembre 2003-Diciembre 2006
					Junio 2005-Diciembre 2006

Tabla 3.1: Principales características de las estaciones de medida analizadas.

Año	Número de estaciones									
	O ₃					NO _x				
	Cád	Cór	Hue	Sev	Total	Cád	Cór	Hue	Sev	Total
2003	10	-	3	9	22	10	-	3	9	22
2004	10	-	7	9	26	10	-	4	9	23
2005	10	2	8	9	29	10	2	6	9	27
2006	10	2	8	9	29	10	2	6	9	27

Tabla 3.2: Evolución anual del número de estaciones de medida, de la RVCCAA, de ozono y NO_x en Andalucía occidental. Período 2003-2006. Siendo: Cád: Cádiz, Cór: Córdoba, Hue: Huelva y Sev: Sevilla.

En Córdoba, hasta mediados del año 2005, se tenían dos estaciones de medida, Gran Vía Parque y Puerta Colodro, ambas catalogadas como de tráfico urbana. Durante el mes de junio de 2005, la CMAJA, con objeto de optimizar la monitorización de los contaminantes atmosféricos en esta ciudad, decidió reubicar estos emplazamientos. De este modo, dichos lugares fueron remplazados por los de Asomadilla y Lepanto, dado que, estas estaciones mostraban mejor el comportamiento de los contaminantes atmosféricos en dicha urbe. Por este motivo, durante la realización del presente trabajo, únicamente se han considerado los valores de concentración de ozono y NO_x observados en estos dos últimos lugares. Razón por la cual, en la tabla 3.2, no se refleja la existencia de ningún punto de muestreo durante los años 2003 y 2004 en Córdoba.

El número de emplazamientos de medida situados en las provincias de Cádiz y Sevilla ha permanecido constante durante los cuatro años de análisis, con 10 y 9 estaciones respectivamente.

Finalmente, para concluir el apartado relativo a la descripción de los emplazamientos de medida analizados, en la figura 3.6 se muestra, a modo de ejemplo, la imagen de alguno de estos lugares. En este caso se trata de las estaciones de Marconi en Cádiz, Asomadilla en Córdoba, El Arenosillo en Huelva y Torneo en Sevilla.



Figura 3.6: a) Vista de la estación de Marconi, Cádiz. b) Vista de la estación de Asomadilla, Córdoba. c) Vista de la estación de El Arenosillo, Huelva. d) Vista de la estación de Torneo, Sevilla.



Figura 3.6 (continuación): a) Vista de la estación de Marconi, Cádiz. b) Vista de la estación de Asomadilla, Córdoba. c) Vista de la estación de El Arenosillo, Huelva. d) Vista de la estación de Torneo, Sevilla.

3.2. Instrumentación.

Para determinar los niveles de ozono y NO_x existentes en el área de estudio, se han utilizado analizadores comerciales diseñados para la medida específica de dichos compuestos, véase figura 3.7. Seguidamente se exponen, de forma resumida, las características más relevantes que presentan estos instrumentos.

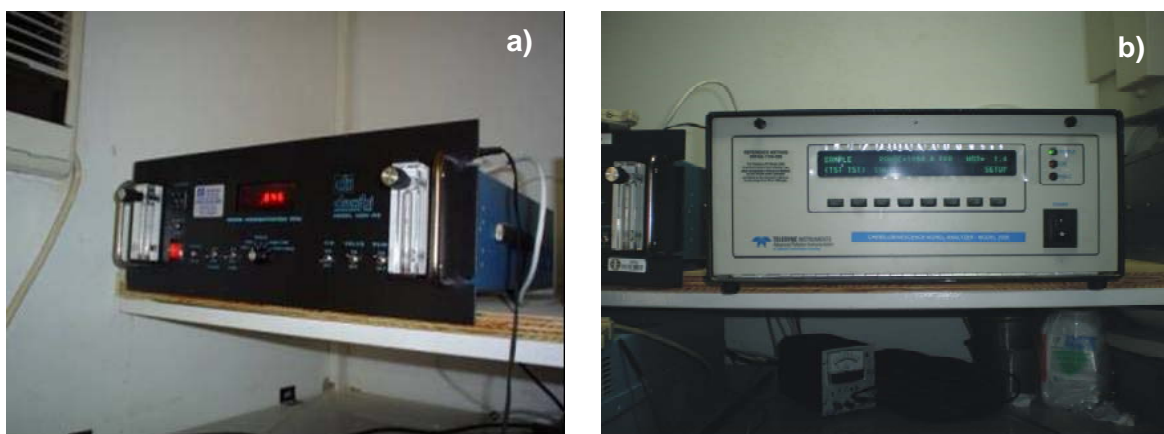


Figura 3.7: a) Analizador de ozono instalado en la Estación de Sondeos Atmosféricos de “El Arenosillo”. b) Analizador de NO_x instalado en la Estación de Sondeos Atmosféricos de “El Arenosillo”.

3.2.1. Analizadores de ozono.

El conjunto de analizadores de ozono utilizados durante la realización del presente trabajo, se basan en la espectrometría de absorción ultravioleta para la determinación de la concentración de ozono existente en el aire ambiente. Por tanto, en este apartado, se realizará una descripción detallada de las principales características que presenta esta técnica de medida. No obstante, antes de centrarnos en este método, se ha considerado interesante llevar a cabo una breve descripción de otras técnicas empleadas actualmente para la determinación de los niveles de ozono a nivel superficial.

Las primeras medidas de ozono en las capas bajas de la atmósfera se remontan al año 1858, cuando el científico Belga Jean Charles Houzeau probó la existencia de este

compuesto en la troposfera con la ayuda de un papel test impregnado con una disolución de yoduro potásico que contenía almidón, “papeles ozonométricos”. Desde entonces, una amplia variedad de técnicas se han ido desarrollando con objeto de contrastar las concentraciones de ozono existentes en el aire ambiente.

En la actualidad son varias las técnicas empleadas para la medida de ozono en las capas bajas de la atmósfera, entre éstas destacan (Parrish y Fehsenfeld, 2000):

- Métodos directos continuos.

Dentro de este grupo se incluyen la quimioluminiscencia, el método colométrico y la espectrometría de absorción ultravioleta.

Quimioluminiscencia: El ozono contenido en la muestra de aire reacciona con etileno, según la reacción 3.1. Como resultado de esta reacción, el etileno pasa a un estado excitado, el cual, al volver a su estado fundamental emite una radiación (reacción 3.2). Dicha radiación se mide mediante un fotomultiplicador. La concentración de ozono será proporcional a la intensidad de la radiación generada (Güicherit, 1971).



M representa a otros productos que se generan a partir de la reacción entre el ozono y el etileno; * representa un estado excitado de la molécula.

Otra posibilidad, está fundamentada en la reacción que tiene lugar entre el ozono y el monóxido de nitrógeno:



La molécula de dióxido de nitrógeno, que resulta de la reacción 3.4, se encuentra en un estado excitado. Esta molécula vuelve a su estado fundamental mediante la emisión de radiación. Midiendo la intensidad de la radiación emitida se puede determinar la concentración de ozono existente en la muestra de aire.

Método colométrico/Técnica electroquímica. En esta técnica la concentración de ozono se determina a partir de las reacciones de oxidación-reducción que se producen al hacer pasar una muestra de aire con ozono a través de una disolución que contiene yoduro potásico (IK). Suele emplearse en ozonosondeos verticales mediante globos.

Técnica de Absorción ultravioleta. Está basada en la atenuación que sufre la radiación ultravioleta al entrar en contacto con la molécula de ozono (Dasibi, 1990; SIR, 2004). Es la técnica empleada por los analizadores utilizados en el presente trabajo. Por ello, la misma se describirá en posteriores apartados de la presente memoria con mayor detalle.

- Métodos directos discontinuos.

En los últimos años se han desarrollado algunos métodos pasivos de medida de ozono. En este tipo de técnicas, un determinado componente químico, generalmente nitrito de sodio, NaNO_2 , impregnado sobre una superficie absorbente se transforma al reaccionar con el ozono existente en el aire ambiente (Helaleh et al., 2002). Su posterior análisis en el laboratorio, utilizando diferentes técnicas analíticas, permite determinar la concentración de ozono.

La principal ventaja de este grupo de métodos es su sencillez, su bajo coste y el no necesitar de tomas de corriente eléctrica. Este conjunto de factores hacen que sean aplicables en lugares remotos de difícil acceso. La principal desventaja es que tienen un tiempo de resolución limitado, proporcionando información de concentraciones promedio en períodos de días o semanas.

Actualmente, la CMAJA realiza, de forma periódica, campañas para la determinación de las concentraciones de ozono existentes en diferentes zonas del territorio andaluz mediante el uso de “captadores difusivos”. Estos captadores cuantifican el nivel de ozono presente en la muestra de aire basándose en este tipo de procedimientos (Lozano, 2004).

- Métodos indirectos.

Entre este conjunto de métodos destacan la técnica DOAS, *Differential Optical Absorption Spectroscopy* (Virkkula, 1997) y la técnica LIDAR, *Light Detection and Ranging* (Zwozdziak et al., 2001). Ambos métodos se basan en la absorción que realiza la molécula de ozono de parte de la radiación incidente.

Tanto en la técnica DOAS como en la LIDAR, la radiación emitida por una fuente artificial, generalmente láser, recorre un determinado camino en la atmósfera. Al igual que en la absorción ultravioleta se mide la cantidad de radiación de una determinada longitud de onda que ha sido absorbida.

En el método DOAS, el haz de luz se refleja en un espejo localizado a una determinada distancia, entre 0.5 y 1.5 km, de tal forma que se analiza el haz reflejado una vez ha sido focalizado en el detector mediante un telescopio. La técnica DOAS ha sido utilizada recientemente para cuantificar los niveles de ozono existentes en diversas zonas industriales de la Península Ibérica (Saiz-López et al., 2009).

En la técnica LIDAR, no se analiza el haz reflejado sino la radiación retrodispersada por parte de la molécula de ozono. Esta radiación, al igual que en el caso anterior, se

focalizada en el detector mediante un telescopio. Este método de medida se ha empleado en diversos observatorios atmosféricos con objeto de determinar el perfil de aerosoles y las concentraciones de ozono contenidas en la columna de aire (Beekmann y Ancellet, 1995; Córdoba-Jabonero et al., 2009).

A continuación, se pasa a describir el principio de operación y medida en el que se fundamentan los analizadores de ozono empleados. Así mismo, se muestra las principales labores de calibración y mantenimiento llevadas a cabo con objeto de garantizar la fiabilidad de los datos proporcionados por dichos instrumentos.

3.2.1.1. Principio de medida y operación.

Los analizadores de ozono utilizados durante la realización del presente trabajo se componen, básicamente, de tres subsistemas funcionales: el sistema óptico, el sistema neumático y el sistema electrónico, figura 3.8.

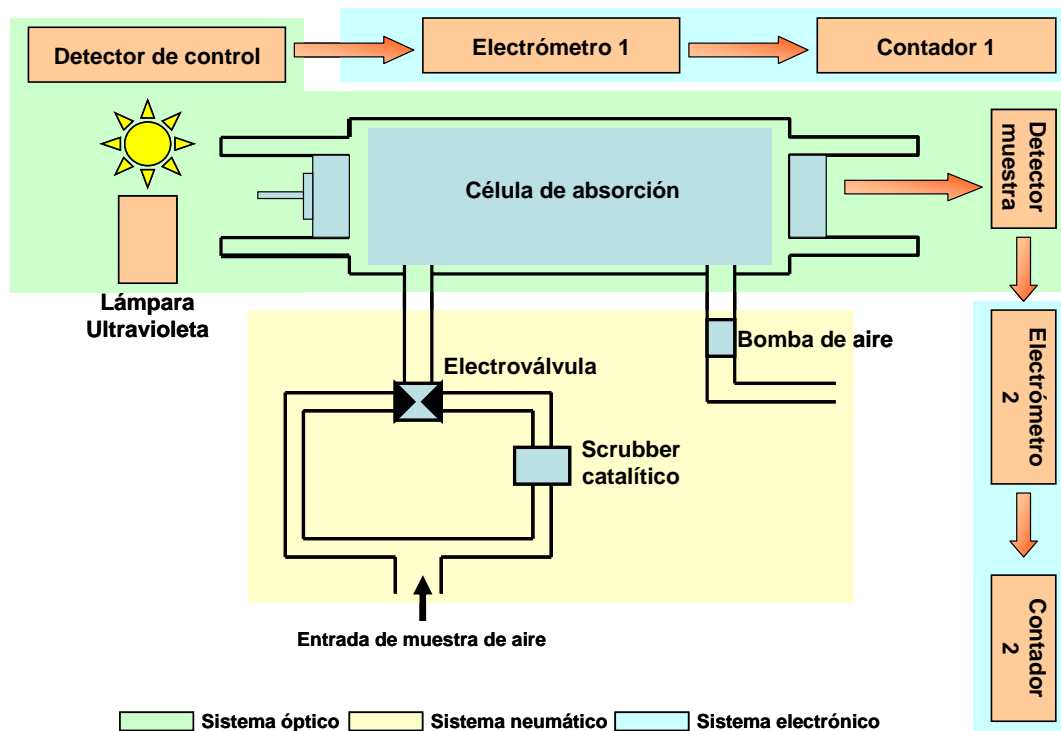


Figura 3.8: Sistemas óptico, neumático y electrónico.

El sistema óptico está compuesto por una lámpara ultravioleta, un banco óptico o célula de absorción, y dos detectores, uno de control y otro de muestra. Este subsistema es el encargado de determinar, de forma cuantitativa, la cantidad de luz que atraviesa la célula de absorción, por lo que se le denomina fotómetro.

El sistema neumático lo componen una electroválvula, una bomba de aire, el scrubber catalítico, junto con diversas conexiones y tuberías. La electroválvula es una válvula de doble entrada y una salida que se activa por medio de una señal procedente del sistema electrónico y que regula la entrada de aire en el sistema. Mediante la bomba de aire se

introduce la muestra de gas en el equipo. En el scrubber se produce la reducción de ozono a oxígeno diatómico, por ello, a este instrumento se le conoce también con el nombre de “limpiador de ozono”.

El tercero de los subsistemas que forman los analizadores de ozono es el sistema electrónico. Este subsistema está compuesto por dos electrómetros que convierten la energía eléctrica en “pulsos” de frecuencia, dos contadores que determinan el número de pulsos generados por los electrómetros, un barotransmisor y un termómetro, que corrigen los datos de ozono por presión y temperatura, así como de diversas tarjetas electrónicas que proporcionan la concentración de ozono en las unidades correspondientes.

Principio de medida.

Para la determinación de la concentración de ozono, los analizadores utilizados se basan en la técnica de absorción en el rango ultravioleta. Este método analítico se fundamenta en la absorción que la molécula de ozono realiza sobre una determinada longitud de onda en la región ultravioleta. El fundamento físico de la misma es Ley de Lambert-Beer; la cual relaciona la concentración de ozono existe en la muestra de aire con la intensidad de la radiación medida (Roeland et al., 1983).

$$I = I_0 e^{-LC\alpha} \quad (3.5)$$

Siendo:

- I: Intensidad de la radiación después de atravesar la célula de absorción.
- I_0 : Intensidad de la radiación en ausencia de ozono en la célula de absorción.
- α : Coeficiente de absorción del ozono. En condiciones estándar, 1.0 atm y 273 K, este parámetro toma un valor de $308 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, a una longitud de onda de 254 nm.
- L: Longitud de la célula de absorción.
- C: Concentración de ozono en la muestra de aire medida en condiciones estándar de presión y temperatura.

El factor que interesa conocer es C, despejando dicho parámetro en la ecuación (3.5) se obtiene la siguiente expresión:

$$C = \frac{1}{L\alpha} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.6)$$

La ecuación 3.6 proporcionaría la concentración de ozono presente en la muestra de aire como la presión parcial de ozono a unas condiciones de presión y temperatura determinadas. Para obtener la concentración en condiciones estándar y en unidades convencionales, generalmente ppb, es preciso llevar a cabo diversas correcciones. Tras aplicar dichas correcciones, se obtiene la expresión 3.7, la cual proporciona la

concentración de ozono expresada en partes por billón, ppb, con las correspondientes correcciones de presión y temperatura.

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

Donde:

- P_0 : Presión estándar, 1.0 atm.
- P : Presión de la muestra de gas en la célula de absorción. Suele ser levemente superior a la presión del habitáculo en el que se encuentra instalado el analizador debido a la aspiración del aire que lleva a cabo a bomba.
- T_0 : Temperatura estándar, 273 K.
- T : Temperatura de la muestra de gas en la célula de absorción. Normalmente suele superar en 10-12 K a la temperatura del lugar en el que se ubica el instrumento. Esto se debe al calentamiento progresivo que sufre el equipo conforme está en funcionamiento.

Todos los factores contenidos en la ecuación 3.7 son conocidos, a excepción de I e I_0 . El valor de estos dos parámetros se determina, tal y como se expondrá en apartados posteriores, en cada ciclo de medida. Por tanto, a partir de estos dos valores de intensidad, se podrá obtener la concentración de ozono existente en la muestra de aire que entra en el equipo.

La absorción ultravioleta tiene la ventaja, respecto a otros métodos analíticos, de ser una técnica de medida absoluta, es decir, la radiación absorbida por la molécula de ozono está directamente relacionada con la concentración de dicho compuesto según la ecuación 3.7. Este hecho, unido a los avances en la instrumentación electrónica, ha propiciado que esta sea la técnica recomendada por la normativa comunitaria en vigor para la determinación de ozono en el aire ambiente (Directiva 2002/3/CE; Directiva 2008/50/CE).

Principio de operación.

En este tipo de analizadores, la determinación de la concentración de ozono que se tiene en la muestra de aire se realiza en dos ciclos alternos, el conocido como “gas cero” y el denominado “gas de muestra” (Proffitt y McLaughlin, 1983). Seguidamente se presentan las características más relevantes de cada uno de ellos.

En el ciclo de gas cero, la muestra de aire que llega a la célula de absorción ha pasado previamente por el scrubber. Por tanto, se trata de aire sin ozono, al haber quedado reducido éste a oxígeno diatómico. Una vez la muestra de aire está en la célula de absorción, comienza a transmitirse a través de la misma la radiación generada por la lámpara ultravioleta. Esta radiación atraviesa dicha célula e incide en el detector de

muestra, transformándose en corriente eléctrica al pasar al electrómetro 2, figura 3.8. La corriente eléctrica que llega al electrómetro 2 se transforma en pulsos de frecuencia. El contador 2 determina el número de pulsos producidos por el electrómetro 2, hasta que dichos pulsos alcanzan un determinado valor prefijado denominado "Span" (S). El valor de S será proporcional al de la intensidad I_0 , ecuación 3.7.

Al mismo tiempo, parte de la radiación generada por la lámpara ultravioleta incide sobre el detector de control, sin pasar por la célula de absorción. Esta radiación al pasar al electrómetro 1 se transforma en corriente eléctrica. En el electrómetro 1, la corriente eléctrica se convierte en pulsos de frecuencia, los cuales son contados en el contador 1 hasta alcanzar un valor prefijado N.

En el segundo de los ciclos, ciclo de gas de muestra, la muestra de aire que entra en la célula de absorción contiene ozono. Este ozono absorberá parte de la radiación que llega a la célula de absorción proveniente de la lámpara ultravioleta. Esta es la razón por la que la intensidad medida durante este segundo ciclo, I, es menor que la intensidad obtenida en el ciclo anterior, I_0 . El resto del proceso es análogo al descrito anteriormente para el caso del ciclo de gas cero, con la única diferencia de que, en este caso, los contadores cuentan los pulsos de forma inversa, es decir, cuentan hacia atrás.

En el ciclo de gas de muestra, el contador de muestreo comienza a contar en S y retrocede hasta llegar a un valor R, el cual vendrá determinado por la diferencia entre el número de pulsos del ciclo de gas cero y el ciclo de gas de muestra.

Si en la muestra de aire que llega al analizador no existe ozono, los pulsos contabilizados durante el ciclo de gas cero coincidirían con los registrados en el ciclo de gas de muestra, puesto que, no se produciría la absorción de la radiación ultravioleta por parte del ozono. Por tanto, la cantidad de luz que llegaría a los detectores en ambos ciclos sería la misma. Sin embargo, si la muestra de aire contiene ozono, el número de pulsos contabilizado durante el ciclo de gas de muestra será menor al obtenido en el ciclo de gas cero, tomando R un valor positivo.

Por tanto, cuando se tiene ozono en la muestra de aire que entra en la célula de absorción, la intensidad incidente I será proporcional a S-R, diferencia que indicará el número de pulsos que ha contabilizado el detector de muestra durante el ciclo de gas de muestra.

La cantidad de radiación absorbida por el ozono presente en la muestra de aire vendrá determinada por la diferencia de intensidad medida entre el ciclo de gas cero y el ciclo de gas de muestra. Teniendo en cuenta que los pulsos generados por el electrómetro 1 son proporcionales a la intensidad de la radiación incidente en el mismo, se podría escribir la ecuación 3.7 en función del número de pulsos contabilizados por el contador 1, quedando la misma de la forma siguiente:

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

Donde $K = 10^6 \cdot P_0 \cdot T/P \cdot T_0$

Mediante esta expresión, el instrumento puede calcular la concentración de ozono existente en la muestra de aire a partir de dos parámetros conocidos, S que es prefijado y R que cambia con cada medida.

3.2.1.2. Calibración y mantenimiento.

Como se ha establecido ya en diversas ocasiones a lo largo de la presente memoria, la instrumentación utilizada está integrada en la RVCCAA de la CMAJA. Por tanto, ha sido personal adscrito a esta institución el encargado de realizar las labores de calibración y mantenimiento tanto de los analizadores de ozono como de NO_x . No obstante, se debe indicar que, el investigador ha participado, activamente, junto con los técnicos de la CMAJA, en las tareas de calibración y mantenimiento de los equipos situados en la provincia de Huelva.

Proceso de calibración.

La deriva que sufren muchos instrumentos, el deterioro de los componentes físicos que los componen, etc., hacen que las calibraciones periódicas sean imprescindibles para que las medidas realizadas tengan la calidad deseable y puedan ser comparables con las medidas de instrumentos ubicados en otras zonas.

En la actualidad, la técnica de calibración de analizadores de ozono más utilizada es la denominada calibración multipunto (Mc Elroy, 1979). En dicha técnica, se conecta el equipo a calibrar (anализador) y el equipo de referencia (calibrador) a un generador de ozono. En primer lugar se determina la señal de cero, al introducir aire sin ozono tanto en el analizador como en el calibrador. A continuación se mide la respuesta de ambos instrumentos, analizador y calibrador, a concentraciones conocidas de ozono. Finalmente se procede a comparar los valores de concentración proporcionados por ambos equipos.

En este tipo de calibraciones, se debe tener en cuenta los criterios de calidad establecidos por el Centro Mundial de Calibración de Ozono Superficial y Monóxido de Carbono, EMPA. Según este organismo las diferencias obtenidas entre las medidas realizadas por el analizador y el calibrador deben estar dentro de unos límites (Hofer et al., 1996). Las ecuaciones de las rectas que definen estos límites están contenidas en la tabla 3.3.

Como se puede apreciar en dicha tabla, los límites establecidos en los mencionados criterios de calidad son diferentes por encima y por debajo de una concentración de ozono de 20 ppb. La coordenada Y representa las diferencias absolutas entre la medida

realizada por el analizador y la ejecutada por el calibrador. La coordenada X es la concentración de ozono medida por el calibrador.

[O ₃] (ppb)	Suficiente	Bien
≤ 20	$Y = 2.1 \text{ ppb} + (3/100) \cdot X$	$Y = 1.8 \text{ ppb} + (2/100) \cdot X$
> 20	$Y = 1.3 \text{ ppb} + (7/100) \cdot X$	$Y = 1.4 \text{ ppb} + (4/100) \cdot X$

Tabla 3.3: Ecuaciones de las rectas que determinan los criterios de calidad según EMPA.

Han sido varias las calibraciones realizadas a lo largo del período de estudio. En la figura 3.9 se muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos durante el proceso de calibración al que fue sometido el analizador de ozono instalado en la Estación de Sondeos Atmosféricos de “El Arenosillo” durante el mes de marzo de 2006.

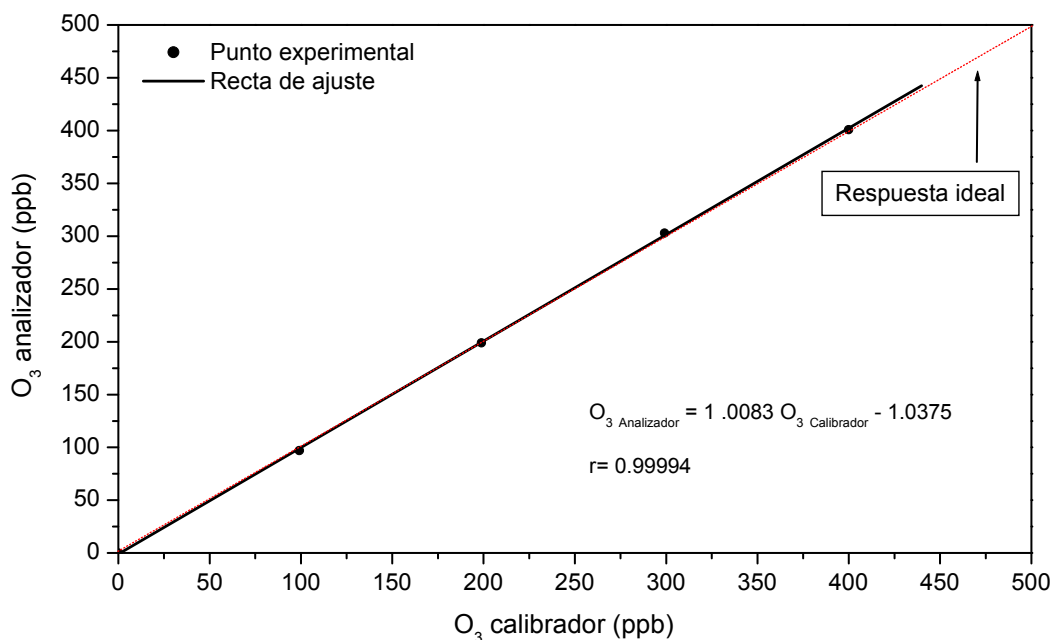


Figura 3.9: Puntos experimentales, rectas de regresión lineal del analizador respecto al calibrador y ecuaciones de calibración del analizador de ozono instalado en El Arenosillo. Calibración de 26 de marzo de 2006.

Se observa como, tanto la pendiente de la recta como el coeficiente de correlación lineal presentan valores muy próximos a la unidad. Estos resultados ponen de manifiesto el adecuado funcionamiento del analizador de ozono ubicado en El Arenosillo, puesto que, las medidas de concentración proporcionadas por este instrumento y las suministradas por el calibrador están correlacionadas linealmente de forma idónea.

Así mismo, es preciso indicar que, en el rango de concentraciones en el que suele operar este instrumento, concentración de ozono ≤ 100 ppb, la respuesta del equipo se superpone a la respuesta ideal, la cual garantiza la fiabilidad de los datos proporcionados por este analizador. Estos resultados pueden extrapolarse al conjunto de analizadores utilizados.

Proceso de mantenimiento.

Para garantizar el correcto funcionamiento de los analizadores de ozono, deben llevarse a cabo, de forma periódica, ciertas labores de mantenimiento. Estas tareas pueden tener como objetivo evitar que se produzcan errores en el funcionamiento del equipo, mantenimiento preventivo, o bien, ir encaminadas a corregir estos errores una vez se han producido, mantenimiento correctivo.

Entre las labores de mantenimiento preventivo destaca la conexión de los analizadores a sistemas SAI, Sistemas de Alimentación Interrumpida. De este modo, se garantiza el funcionamiento del equipo en caso de corte del suministro eléctrico. Limpieza periódica, o sustitución, de los tubos de teflón que conducen el aire hacia el interior del instrumento, evitándose así la entrada de impurezas en el mismo. Sustitución periódica del filtro de teflón situado en la parte posterior del equipo, cuyo fin es minimizar la entrada de partículas de polvo en el instrumento.

En el mantenimiento correctivo se chequean, de forma periódica, una serie de parámetros con objeto de detectar posibles anomalías en el funcionamiento del analizador. Entre los parámetros a controlar destacan la intensidad de la lámpara ultravioleta, la presión, la temperatura o la existencia de posibles fugas.

3.2.2. Analizadores de óxidos de nitrógeno.

En la actualidad, son varios los métodos utilizados para la medida de los niveles de NO_x en la troposfera, entre estos cabe destacar la espectrofotometría (Schepers et al., 1995) y el método electroquímico (Do and Shieh, 1996). No obstante, la técnica más extendida, por su alta sensibilidad, simplicidad y rápida respuesta, es la quimioluminiscencia (Wang, 2005). Los analizadores empleados en este trabajo se basan en esta última técnica analítica para determinar la concentración de NO_x presente en el aire ambiente.

3.2.2.1. Principio de medida y operación.

Al igual que ocurriera en el caso del ozono, son tres los subsistemas funcionales que componen los analizadores de óxidos de nitrógeno (API, 2006). El sistema de caudal, que canaliza la muestra de aire hacia el interior del instrumento, el sistema óptico, que determina, cuantitativamente, la cantidad de luz que pasa a través de la cámara de reacción y el sistema electrónico que proporciona la concentración de NO_x , figura 3.10.

El sistema de caudal está formado por diversos elementos entre los que destacan el generador de ozono y el convertidor de NO_2 a NO . El componente principal del subsistema óptico es la cámara de reacción, siendo el fotomultiplicador uno de los componentes más importantes del sistema electrónico.

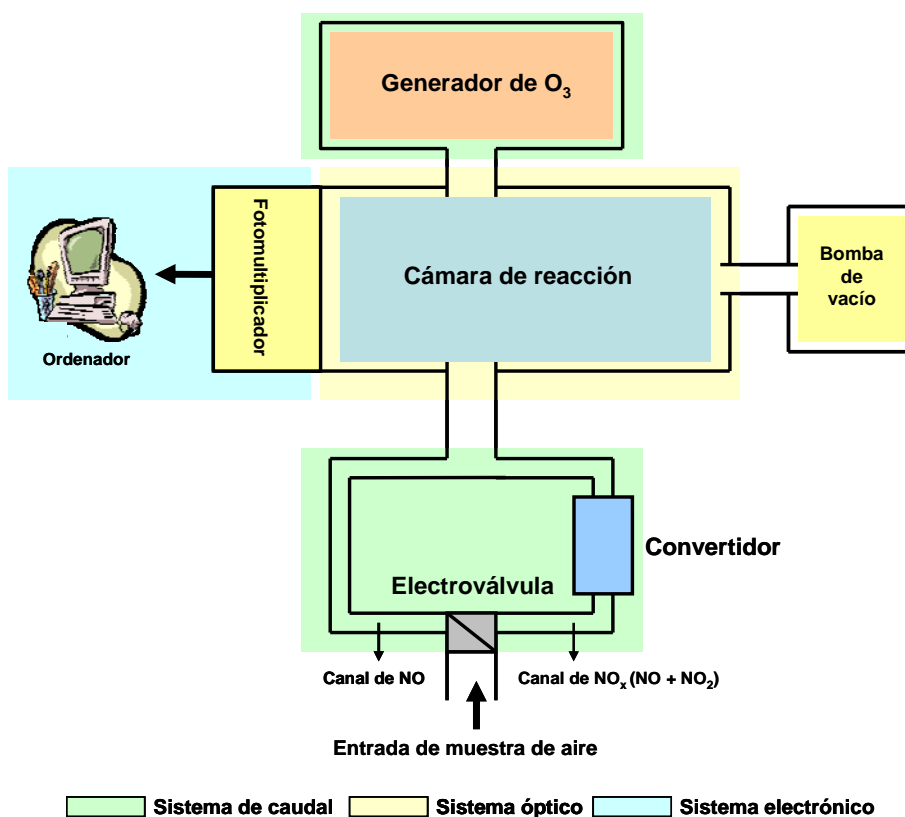


Figura 3.10: Sistemas de caudal, óptico y electrónico.

Principio de medida.

Como se ha establecido anteriormente, este tipo de analizadores determinan la concentración de NO_x que se tiene en el aire ambiente mediante la técnica de detección fotométrica de la quimioluminiscencia. Esta técnica analítica se basa en el conjunto de reacciones que conducen a la formación de dióxido de nitrógeno a partir de la reacción en fase gaseosa entre el ozono y el óxido nítrico, reacción 3.9.



La rápida reacción en fase gas entre el ozono y el NO produce moléculas excitadas de NO₂. Estas moléculas excitadas pueden volver a su estado fundamental mediante la emisión de luz, quimioluminiscencia, reacción 3.10. La intensidad de la emisión generada será proporcional a la concentración de NO presente en la muestra de aire.



Mientras que la concentración de NO se obtiene de forma directa, los niveles de NO₂ se determinan de forma indirecta por diferencia entre la concentración de NO_x y la de NO, proceso que será descrito en el siguiente apartado.

Principio de operación.

El gas procedente de la atmósfera es aspirado directamente hacia el interior del equipo. En el extremo superior del conducto de entrada se encuentra una electroválvula que regula la entrada de aire en el analizador. Esta electroválvula puede canalizar, de forma simultánea, el flujo de gas en un doble sentido; conduciéndolo directamente hacia la cámara de reacción, canal de NO, o bien haciéndolo pasar previamente por el convertidor, canal de NO_x.

Si la muestra de aire no pasa a través del convertidor, canal de NO, el NO presente en la misma, al llegar a la cámara de reacción, reacciona con el O₃ que se está incorporando en exceso en dicha cámara según la reacción 3.9. El ozono necesario para la reacción de quimioluminiscencia es producido por el propio equipo en el generador de ozono a partir de un suministro continuo de aire limpio y seco, no necesitándose fuente externa ni gas auxiliar para la obtención del mismo.

Como resultado de esta reacción se genera oxígeno y dióxido de nitrógeno excitado. Este último, al volver a su estado fundamental, emite una radiación con una longitud de onda comprendida entre los 600 y los 2400 nm, rango rojo e infrarrojo, reacción 3.10. La radiación emitida es detectada por el fotomultiplicador adyacente a la cámara de reacción y separado de ésta por una ventana transparente, o un por un filtro, que bloquea la radiación de las reacciones interferentes. La señal del fotomultiplicador es proporcional a la concentración de monóxido de nitrógeno que se encuentra en la muestra de aire que ha entrado por el canal de NO, al que se denominará NO_a.

En el caso de que la muestra de aire pase a través del convertidor, canal de NO_x, el NO presente en la misma entra directamente a la cámara de reacción y es detectado mediante el fotomultiplicador siguiendo el proceso descrito anteriormente. Este NO que ha entrado a través del canal de NO_x (al que se llamará NO_b) se une al que está pasando por el canal de NO. De esta forma se determina la concentración de NO existente en la muestra de aire, resultando ésta de la suma del NO_a y el NO_b ($NO_a + NO_b = NO_{Total}$).

Como ya se ha comentado, este tipo de analizadores determinan la concentración de NO₂ de forma indirecta. Para ello, el flujo de aire de entrada se canaliza hacia el convertidor, haciéndolo pasar a través del mismo. En el convertidor, el NO₂ se reduce a NO mediante el uso de un catalizador. El catalizador más utilizado para llevar a cabo esta reducción es el molibdeno calentado a 300-400 °C.

A este NO obtenido tras la reducción del NO₂ en el convertidor se le denominará NO_c, cuya concentración se determina mediante el fotomultiplicador. La concentración de NO_c será proporcional a la cantidad de NO₂. Este NO₂ sumado al NO que se ha determinado de forma directa proporciona la cantidad de NO_x que se está incorporando al equipo.

Tan sólo quedaría por determinar la concentración de NO₂ que hay en la muestra de aire, la cual se cuantifica de forma indirecta por diferencia entre la concentración de NO_x y NO, realizando esta resta el sistema electrónico.

Un ordenador incorporado al sistema realiza el control de secuencias de operación y calibración, crea los algoritmos de conversión, compensa las medidas en presión y temperatura, revisa continuamente los parámetros operativos del equipo, optimiza la eficiencia del convertidor, almacena en memoria y establece el protocolo de comunicación para la transmisión de datos.

3.2.2.2. Calibración y mantenimiento.

Proceso de calibración.

La calibración de los analizadores de óxidos de nitrógeno puede ejecutarse mediante dos procedimientos distintos, la denominada Titulación en Fase Gaseosa (GPT) de NO con O₃ o bien mediante el Tubo de Permeación de NO₂. En función de la precisión y el rango de concentraciones de calibración que se busque, se utilizará uno u otro de forma alternativa (API, 2006). En este caso, el procedimiento empleado para llevar a cabo la calibración de los distintos equipos utilizados ha sido la GPT.

Al igual que ocurriera con los analizadores de ozono, han sido varias las calibraciones periódicas a las que se han sometido los analizadores de óxidos de nitrógeno empleados en este trabajo. En la figura 3.11 se muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos durante una de las diversas calibraciones realizadas en el analizador de óxidos de nitrógeno instalado en la estación de Asomadilla, Córdoba. Concretamente se trata de la calibración llevada a cabo el 5 de marzo de 2006.

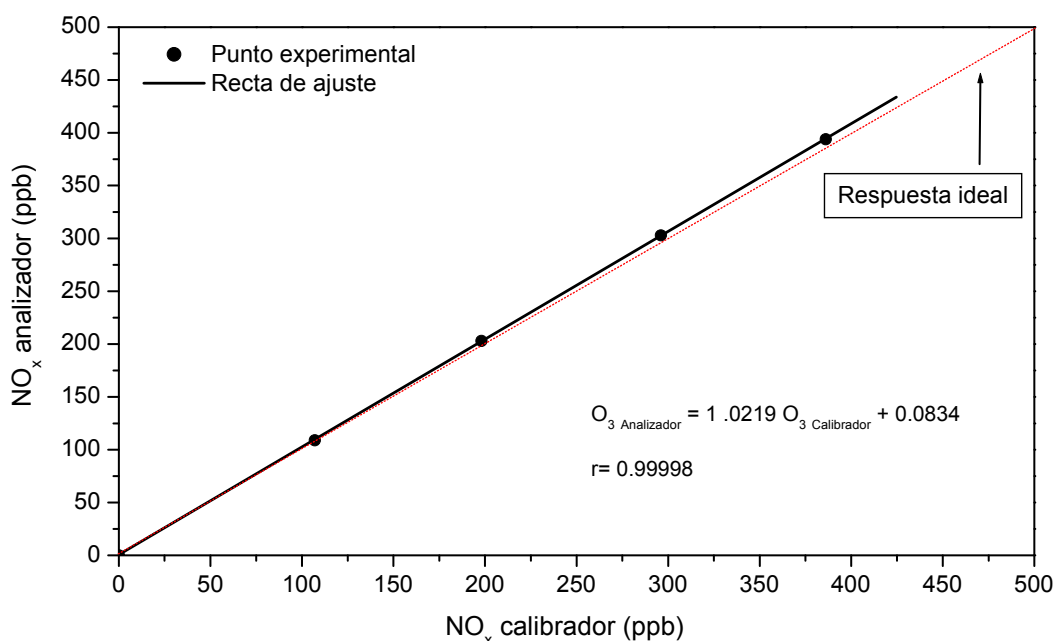


Figura 3.11: Resultados de la calibración del analizador de NO_x de Asomadilla (Córdoba), 5 de marzo de 2006.

Se observa una muy buena correspondencia lineal entre la concentración de NO_x detectada por el analizador y la registrada en el calibrador, con un coeficiente de

correlación muy próximo a la unidad. Este hecho refleja el correcto funcionamiento del analizador de NO_x instalado en Asomadilla y, por tanto, la fiabilidad de los datos suministrados por el mismo. Las calibraciones realizadas en los restantes analizadores empleados han proporcionado unos resultados muy similares a los obtenidos en este caso concreto; lo que garantiza la calidad de la base de datos de NO_x utilizada.

Proceso de mantenimiento.

Como sucediera en el caso de los analizadores de ozono, el mantenimiento de un analizador de óxidos de nitrógeno puede ser dividido en preventivo y correctivo. El primero de ellos tiene como objetivo evitar que se produzca el error en la medida, el segundo trata de subsanar ese error una vez se ha producido.

Entre las labores de mantenimiento preventivo destacan la revisión periódica, o sustitución en caso necesario, de diferentes elementos de desgaste, así como la limpieza de las distintas partes de las que consta el equipo. El mantenimiento correctivo viene facilitado por la gran capacidad de diagnóstico que posee el propio instrumento. En general, el fallo o deficiente funcionamiento de un componente será indicado por medio de un mensaje parpadeante o una señal luminosa.

3.3. Series de datos y tratamientos de los mismos.

El presente apartado se inicia con una descripción de la base de datos utilizada. Posteriormente, se expone el proceso de depuración al que han sido sometidos los datos originales con objeto de eliminar posibles errores de medida. A continuación, se presentan los criterios de calidad aplicados para garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos. Finalmente, se muestran las herramientas diseñadas para el tratamiento de los datos.

3.3.1. Base de datos.

Como ya se ha comentado, los puntos de muestreo integrados en la RVCAA proporcionan un dato de concentración de ozono, NO y NO₂ cada diez, quince o treinta minutos. Esto da una idea de la ingente cantidad de información con la que se ha trabajado. Por término medio, a lo largo del período de estudio, en cada una de las 29 estaciones de medida analizadas, se han tratado 155735 y 137387 registros de ozono y NO_x respectivamente. Por tanto, para la realización de la presente memoria, se ha trabajado con un total de aproximadamente 8.5 millones de datos de concentración, a los que habría que añadir los registros meteorológicos.

En las tablas 3.4 y 3.5 se muestran, para los casos del ozono y los NO_x respectivamente, el número de horas y años de medida, así como el porcentaje de datos válidos registrados en los 29 emplazamientos analizados.

Emplazamiento	Total de horas de medida	Total de años de medida	Porcentaje de datos válidos (%)
Alcornocales	32838	3.7	99
Campamento	20670	2.6	46
Carteya	34203	3.9	100
Cortijos	26751	3.1	64
La Línea	25292	2.9	100
Marconi	34400	3.9	99
Cartuja	32868	3.8	99
Chapín	25734	2.9	99
Río San Pedro	34355	3.9	99
San Fernando	33133	3.8	100
Asomadilla	12623	1.4	97
Lepanto	10789	1.2	97
Doñana	21472	2.3	96
Mazagón	4175	0.5	90
El Arenosillo	34558	3.9	99
Cartaya	21703	2.5	82
Valverde	33312	3.8	100
La Rábida	18091	2.1	72
El Carmen	25268	2.9	66
La Orden	32309	3.7	79
Sierra Norte	29173	3.3	99
Alcalá Guadaira	28430	3.2	99
Aljarafe	34048	3.9	100
Dos Hermanas	31407	3.6	100
San Jerónimo	32295	3.7	100
Centro	29660	3.4	100
Santa Clara	30905	3.5	99
Bermejales	33630	3.8	99
Torneo	32420	3.7	100
Promedio	27466	3.1	92

Tabla 3.4: N° de horas, años de medida y porcentaje de datos válidos de ozono por emplazamiento.

Emplazamiento	Total de horas de medida	Total de años de medida	Porcentaje de datos válidos (%)
Alcornocales	25164	2.9	99
Campamento	5815	0.7	43
Carteya	33126	3.8	100
Cortijos	7386	0.8	45
La Línea	16631	1.9	100
Marconi	32603	3.7	99
Cartuja	33333	3.8	100
Chapín	23034	2.6	99
Río San Pedro	33313	3.8	100
San Fernando	31500	3.6	100
Asomadilla	11193	1.3	98
Lepanto	10751	1.2	98
Doñana	23752	2.7	82
Mazagón	10829	1.2	99
El Arenosillo	6566	0.7	74
Cartaya	Nd	Nd	Nd
Valverde	Nd	Nd	Nd
La Rábida	23512	2.7	76
El Carmen	28253	3.2	81
La Orden	33597	3.8	80
Sierra Norte	28815	3.3	100
Alcalá Guadaira	33509	3.8	100
Aljarafe	30322	3.5	99
Dos Hermanas	16114	1.8	98
San Jerónimo	20082	2.3	100
Centro	27738	3.2	99
Santa Clara	33278	3.8	100
Bermejales	33289	3.8	99
Torneo	33287	3.8	100
Promedio	23955	2.7	91

Tabla 3.5: Nº de Horas, años de medida y porcentaje de datos válidos de NO_x por estación.
Siendo, Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

En el caso del ozono, el período de medida más extenso se tiene en El Arenosillo, Huelva. El analizador ubicado en este punto de muestreo ha estado operativo un total de 34558 horas. En el extremo opuesto se encuentra Mazagón, donde el tiempo de funcionamiento del equipo allí instalado ha quedado reducido a 4175 horas. Para los NO_x, el intervalo de medida más amplio se ha obtenido en La Orden, Huelva, 33597 horas; siendo en Campamento, Cádiz, donde se observa el período de muestreo más reducido, 5815 horas.

En el 76% de los emplazamientos analizados se tiene un porcentaje de datos válidos de ozono mayor o igual al 95%. En el caso de los NO_x esta cifra se sitúa en el 74%. Como media, en los puntos de muestreo ubicados en Andalucía occidental se tiene un 92% de registros válidos de ozono y un 91% de NO_x. Estos resultados, junto con los obtenidos en las distintas calibraciones llevadas a cabo, revelan la buena calidad de las medidas realizadas.

Como se puede observar en la tabla 3.6, tanto para el caso del ozono como para el de los NO_x, el intervalo de medida más extenso se tiene en los emplazamientos situados en la provincia de Sevilla, con 3.6 y 3.3 años de medida respectivamente. En ambos casos, ozono y NO_x, son los puntos de muestreo ubicados en Córdoba los que presentan un intervalo de medida más corto, 1.3 años.

Provincia	Ratio años de medida/Nº de estaciones de medida de ozono	Ratio años de medida/Nº de estaciones de medida de NO _x
Cádiz	3.4	2.8
Córdoba	1.3	1.3
Huelva	3.1	3.0
Sevilla	3.6	3.3

Tabla 3.6: Ratio provincial de número de años de medida por punto de muestreo para el ozono y los NO_x.

3.3.2. Proceso de depuración de datos.

Para garantizar la calidad de los resultados obtenidos, resulta imprescindible llevar a cabo una evaluación y depuración previa de la base de datos originales suministrada por la instrumentación. Esto se debe a que, existen ciertas situaciones, como pueden ser las labores de calibración y mantenimiento, en las que, los valores de concentración proporcionados por los equipos puedan ser considerados como “no correctos”. Los registros obtenidos durante estos períodos deben ser eliminados.

Estudios previos, desaconsejan la utilización de un programa o algoritmo que realice este proceso de depuración de forma automática (Sancho y Cuevas, 1998; Sancho, 2001). Por tanto, la depuración de las series de datos originales es una tarea a desempeñar, directamente, por el investigador. Los valores “anómalos” deben ser analizados uno a

uno, caso por caso, y ver el contexto en el que se producen, así como estudiar valores anteriores y posteriores, antes de proceder a la eliminación de los mismos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se llevó a cabo la depuración de las series de datos originales de ozono y/o NO_x obtenidas en los distintos puntos de muestreo. Durante este proceso de depuración, se aplicaron una serie criterios, entre los que destacan los presentados a continuación.

En primer lugar, se procedió a eliminar todos aquellos valores diez, quince o treintaminuales, que estuvieran por debajo del límite inferior del rango de medida, 2.0 µg·m⁻³.

Se estableció como límite inferior 2.0 µg·m⁻³ ya que éste es el valor de concentración más bajo que pueden registrar correctamente tanto los analizadores de ozono como los de óxidos de nitrógeno empleados. De esta forma, cualquier dato que fuera inferior a dicho valor fue suprimido.

A continuación se eliminaron todos aquellos valores 10 min, 15 min ó 30 min, extremadamente altos y sin continuidad, es decir, picos de concentración no justificados que distorsionen la representatividad de los resultados obtenidos. Para llevar a cabo este proceso, se tuvo muy en cuenta el contexto en el que se producían estos “picos anómalos”, procediendo a su eliminación en caso justificado.

La puesta en práctica de estos criterios ha hecho necesaria la visualización y análisis de las series de datos completas por parte del analista. De este modo, finalmente, sólo los datos originales que han pasado este riguroso y minucioso proceso de selección han sido considerados como válidos, constituyendo la base de todo el trabajo que se presenta en esta memoria.

3.3.3. Valores estadísticos. Criterios de calidad.

Durante el período de análisis, 2003-2006, se han producido diversas situaciones que han generado “huecos” en las series de datos, como por ejemplo la reparación y mantenimiento de equipos, etc. Esto trae consigo discontinuidades en dichas series. Por tanto, es ineludible aplicar una serie de criterios de calidad con el objeto de garantizar la representatividad a la hora de realizar los cálculos. Estos criterios fueron desarrollados a tal efecto por nuestro grupo de investigación, y su efectividad ha quedado contrastada en trabajos precedentes (Adame, 2008a).

Tomando como punto de partida los datos originales, se han calculado los valores horarios y a partir de éstos los valores diarios, mensuales, anuales, etc. Para el cálculo de todos estos valores, así como de diferentes estadísticos, se han aplicado los criterios de calidad que se exponen a continuación:

- *Valores horarios.* El cálculo de los valores horarios se ha realizado siempre que se tuviera al menos el 75% de los datos de cada período horario. Es decir, 4 datos de

6 en el caso de valores diez minutales y 3 datos de 4 en el caso de valores quince minutales.

- *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 octohorarios.* Se aplica nuevamente 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 al menos 560 valores horarios de 744.
- *Promedios de 24 horas.* Para el cálculo de estos estadísticos se ha aplicado el criterio del 75%, por tanto, se requiere la existencia de 23 valores horarios de 31.

3.3.4. Tratamiento de datos.

Los datos originales suministrados por los distintos analizadores poseen un formato de texto, a modo de ejemplo se presentan los registros de ozono obtenidos en El Arenosillo durante las primeras horas del día 1 de febrero de 2004, figura 3.12. Para llevar a cabo el tratamiento de los mismos, se estimó conveniente trasladar estos ficheros originales a un formato que permitiera una mayor operatividad. De este modo, las series de datos originales fueron transformadas en ficheros Excel mediante la utilización de un software comercial, Microsoft Excel 2003. Una vez se tienen los datos en sus correspondiente hojas de cálculo se realizó el tratamiento de los mismos propiamente dicho.

```
FECHA_HORA;EL ARENOSILLO-O3 Ozono-AT_IN;  
01/02/2004 00:15:00;48,0;  
01/02/2004 00:30:00;46,0;  
01/02/2004 00:45:00;43,0;  
01/02/2004 01:00:00;41,0;  
01/02/2004 01:15:00;35,0;  
01/02/2004 01:30:00;32,0;  
01/02/2004 01:45:00;35,0;  
01/02/2004 02:00:00;33,0;  
01/02/2004 02:15:00;33,0;  
01/02/2004 02:30:00;35,0;  
01/02/2004 02:45:00;32,0;  
01/02/2004 03:00:00;30,0;  
01/02/2004 03:15:00;30,0;  
01/02/2004 03:30:00;30,0;  
01/02/2004 03:45:00;27,0;  
01/02/2004 04:00:00;25,0;  
01/02/2004 04:15:00;22,0;  
01/02/2004 04:30:00;19,0;  
01/02/2004 04:45:00;19,0;  
01/02/2004 05:00:00;20,0;  
01/02/2004 05:15:00;21,0;  
01/02/2004 05:30:00;21,0;  
01/02/2004 05:45:00;22,0;  
01/02/2004 06:00:00;25,0;
```

Figura 3.12: Formato de los ficheros originales. Registros de ozono en El Arenosillo (Huelva), año 2004, resolución temporal 15 minutos.

Este tratamiento se inició con el proceso de depuración descrito en apartados precedentes. Una vez depurados los datos originales, se procedió a calcular, mediante una hoja de cálculo diseñada a tal efecto, los valores de concentración media horaria a partir de los registros 10, 15 ó 30 minutales. De este modo, se disponía de una serie anual de datos horarios por emplazamiento de medida y compuesto analizado.

Partiendo de las series de datos anuales se calcularon, utilizando una nueva hoja de cálculo, una serie de estadísticos, entre los que destacan el máximo y mínimo diario, la media octhoraria, el promedio 24 horas, la media del período nocturno y diurno, etc., véase figura 3.13. Considerando que en el período de estudio se englobaba un año bisiesto, 2004, esta y las siguientes hojas de cálculo utilizadas debieron ser diseñadas por duplicado, una para años bisiestos y otra para años no bisiestos.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
	Fecha	Hora (local)	1h	8h	8h_desv	8h_12-20	8h_12-20_de	24h	24h_desv	Maxdía
1										
2										
3	01/01/2003	0:00	30,0	34,4	13,1			33,1	24,4	96,0
4	01/01/2003	1:00	54,2							
5	01/01/2003	2:00	54,8							
6	01/01/2003	3:00	33,2							
7	01/01/2003	4:00	22,3							
8	01/01/2003	5:00	22,8							
9	01/01/2003	6:00	24,3							
10	01/01/2003	7:00	33,7							
11	01/01/2003	8:00	42,3	20,4	11,2					
12	01/01/2003	9:00	32,8							
13	01/01/2003	10:00	19,5							
14	01/01/2003	11:00	12,0							
15	01/01/2003	12:00	13,8			13,6	2,4			
16	01/01/2003	13:00	16,0							
17	01/01/2003	14:00	15,7							
18	01/01/2003	15:00	10,8							
19	01/01/2003	16:00	10,0	44,5	36,3					
20	01/01/2003	17:00	14,2							
21	01/01/2003	18:00	12,5							
22	01/01/2003	19:00	16,2							
23	01/01/2003	20:00	92,7							
24	01/01/2003	21:00	96,0							
25	01/01/2003	22:00	56,2							
26	01/01/2003	23:00	56,3							
27	02/01/2003	0:00	48,8	24,3	16,3			34,1	22,6	85,5
28	02/01/2003	1:00	26,2							
29	02/01/2003	2:00	28,5							
30	02/01/2003	3:00	10,8							
31	02/01/2003	4:00	6,3							
32	02/01/2003	5:00	6,5							
33	02/01/2003	6:00	22,5							
34	02/01/2003	7:00	44,3							

Figura 3.13: Hoja diseñada para el cálculo de distintos estadísticos. En la imagen se muestran los datos de NO correspondientes a la estación de Torneo durante el año 2003.

Esta nueva hoja de cálculo constituiría la base a partir de la cual se calcularían el resto parámetros, ya que los datos proporcionados por la misma se utilizarían como entrada en las restantes hojas. Por ejemplo, a partir de los valores medios diarios se calcularon los valores medios mensuales, a partir de éstos las medias anuales, etc. Por tanto, todas las hojas empleadas están relacionadas las unas con las otras, de tal forma que, los datos de salida de unas constituirían la entrada de otras, a este proceso se le podría denominar “diseño de hojas en cascada o cadena”.

Capítulo IV

NIVELES DE O₃ Y NO_x EN EL ÁREA DE ESTUDIO. SELECCIÓN DE EMPLAZAMIENTOS REPRESENTATIVOS

En el presente capítulo se lleva a cabo una primera aproximación a las concentraciones que muestran el ozono y los óxidos de nitrógeno en Andalucía occidental. Dicho capítulo ha quedado dividido en dos bloques temáticos diferentes, en base al objetivo que se pretende alcanzar en cada uno de ellos.

Con la realización del primero de estos bloques se quiere obtener un primer acercamiento a los niveles que presentan el ozono y los NO_x en el área de estudio. Para ello se han analizado una serie de parámetros estadísticos, se han inventariado las superaciones de los umbrales legales en vigor y, por último, se han comparado las concentraciones de ozono y NO_x observadas en la zona de estudio con las registradas en otras áreas geográficas.

El segundo de los núcleos temáticos en los que ha quedado dividido este cuarto capítulo, versa sobre la selección de emplazamientos “representativos”. Dado el elevado número de estaciones de medida que se pretenden caracterizar con este trabajo, se ha creído conveniente, acotar el estudio a una serie de puntos considerados como “representativos”. Para llevar a cabo esta selección, se ha aplicado la técnica estadística multivariante del análisis de conglomerados, cuyo fundamento teórico y aplicación práctica, al caso que nos ocupa, se presentan en los dos últimos apartados de este capítulo 4.

4.1. Niveles de O₃, NO y NO₂ en Andalucía occidental.

El objetivo de este primer apartado es obtener una visión general de las concentraciones que presentan el ozono y los óxidos de nitrógeno en Andalucía occidental. Un primer acercamiento a los rangos de estas concentraciones se realiza mediante el análisis de una serie de parámetros estadísticos relevantes. A continuación se ha llevado a cabo un estudio de las superaciones de los umbrales legales en vigor para dichos compuestos. Finalmente, se comparan los valores de O₃ y NO_x registrados en Andalucía occidental con los detectados en otras partes de España y el mundo.

4.1.1. Estadística descriptiva.

Estadísticos anuales de las concentraciones horarias de ozono y NO_x.

Se han calculado, a partir de las concentraciones horarias de O₃ y NO_x, una serie de parámetros estadísticos tanto de forma anual, como para dos períodos del año distintos; un “período frío”, que abarcaría desde octubre hasta marzo, y otro “cálido”, que comprendería desde abril a septiembre (Brook y Jhonson, 2000). Esta división se ha realizado para mostrar, las posibles diferencias que pudieran existir, entre las concentraciones de ozono y NO_x registradas en los diferentes puntos de muestreo durante dichos intervalos temporales. Los estadísticos calculados han sido: máximo absoluto, percentil 95, media, percentil 50, percentil 5 y el mínimo absoluto. El Anexo I de la presente memoria contiene los valores que presentan todos los estadísticos calculados.

A continuación se lleva a cabo un análisis comparativo entre el máximo absoluto y el percentil 95, entre el valor medio y la mediana y entre el percentil 5 y el mínimo absoluto. Siguiendo la metodología empleada en trabajos precedentes se ha seleccionado el percentil 95 como indicativo de las concentraciones máximas y el percentil 5 como indicativo de los registros mínimos. De esta forma, se evita que valores anómalos extremos, tanto superiores como inferiores, puedan desvirtuar los resultados obtenidos e interfieran negativamente en la interpretación de los mismos (Moreno, 1998a).

En la figura 4.1 se presenta el valor del percentil 95, para el O₃, NO y NO₂, calculado en los distintos puntos de medida, junto a los máximos absolutos registrados en los mismos, a lo largo del período de estudio.

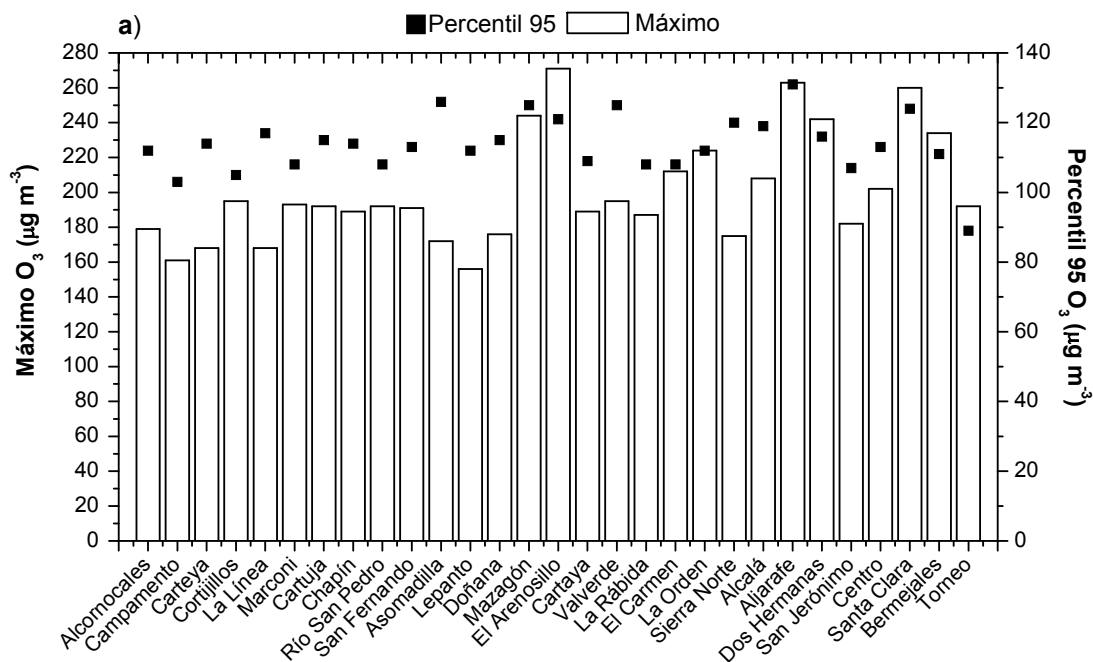


Figura 4.1: Valor del máximo absoluto y del percentil 95 (µg·m⁻³) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂. Período 2003-2006.

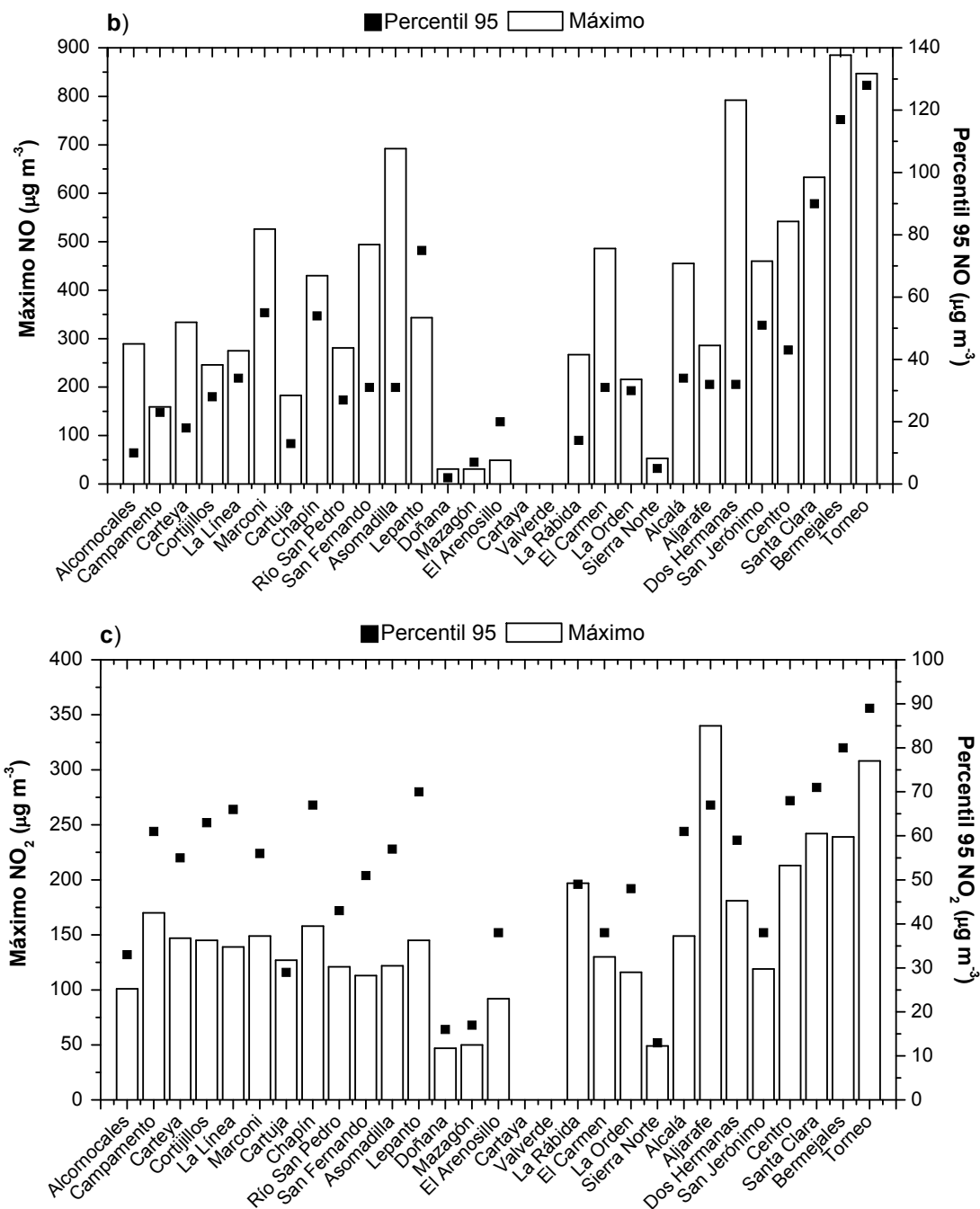


Figura 4.1 (continuación): Valor del máximo absoluto y del percentil 95 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂. Período 2003-2006.

Se observa que, tanto para el ozono como para los NO_x, las diferencias entre ambos estadísticos son significativas. Dicha diferencia se acentúa en el caso de los NO_x, NO principalmente, debido al origen primario que posee este compuesto. Para el NO el valor del máximo absoluto en el área de estudio es, como término medio, doce veces superior al del percentil 95. En el caso del NO₂, el máximo absoluto es, de media, tres veces superior al percentil 95. Para el ozono esta proporción disminuye. Como término medio el valor del máximo absoluto de ozono registrado en los distintos puntos de muestreo duplica al del percentil 95.

Por tanto, parece ser que los máximos absolutos de concentración de los tres compuestos analizados se producen durante la convergencia de una serie de condiciones y/o factores muy concretos. Al estudio de dichos factores se dedica el capítulo VI de la presente memoria.

Para el caso del ozono, el valor del percentil 95 presenta una significativa homogeneidad. Así, la diferencia entre el percentil 95 más elevado (131 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, en Aljarafe) y el más bajo (89 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Torneo) se sitúa en 42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Si se omite Torneo, dicha diferencia queda reducida a 28 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (103 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Campamento). Estos datos parecen indicar que las concentraciones máximas de ozono observadas en los puntos de muestreo situados en Andalucía occidental son “similares”, independientemente del carácter que posean y la provincia en la que se ubiquen.

La homogeneidad descrita anteriormente para el O₃, no se observa para los NO_x donde las diferencias entre los valores máximos y mínimos del percentil 95 son más relevantes. Este hecho se acentúa en el caso del NO; para dicho compuesto la diferencia entre el percentil 95 más alto (128 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Torneo) y el más bajo, los 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ obtenidos en Doñana, es de 126 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Los niveles de NO_x más elevados se detectan en aquellos lugares que presentan una mayor influencia de las emisiones directas (estaciones urbanas de Sevilla, Cádiz y Córdoba), siendo en la estación de Torneo donde el percentil 95 de NO y NO₂ toma su valor más alto, 128 y 89 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. En el extremo opuesto se sitúan aquellos emplazamientos ubicados en áreas periféricas y/o rurales donde la influencia de dichas emisiones es menos significativa. Destacan Doñana, Mazagón y Sierra Norte, puntos en los que el valor del percentil 95 apenas supera el límite de detección de los equipos empleados para la medida de este grupo de contaminantes (2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Una vez analizado el percentil 95, se pasa a estudiar el comportamiento del valor medio anual. En la figura 4.2 se muestra el valor medio anual de las concentraciones de O₃, NO y NO₂, junto con su respectiva desviación típica, obtenido a partir de las series horarias de dichos compuestos. Se ha creído conveniente, llevar a cabo un análisis comparativo entre dicho valor y la mediana (percentil 50). Por ello, el valor de este parámetro ha sido incorporado igualmente en la mencionada figura.

En dicha figura puede observarse como, generalmente, son las zonas relativamente alejadas de las teóricas fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos (emplazamientos periféricos y/o rurales) las que presentan las mayores concentraciones medias anuales de O₃. De esta forma, ha sido en Valverde, estación situada a unos 40 km dirección nordeste de Huelva, donde se ha registrado la concentración media anual de ozono más elevada de Andalucía occidental, $80 \pm 24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En puntos ubicados en el casco urbano de la ciudad de Sevilla, o en su área metropolitana (todos ellos con una marcada influencia del tráfico), se obtienen las concentraciones medias anuales de ozono más bajas del área de estudio; oscilando éstas entre los $39 \pm 27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ detectados en Torneo y los $57 \pm 33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ observados en Dos Hermanas.

En el caso de los NO_x, en todas las estaciones de medida, las concentraciones medias anuales de NO₂ son superiores a las de NO. Estos resultados pueden tener su origen en el hecho de que el NO se oxida rápidamente a NO₂ siendo éste último el óxido de nitrógeno más abundante en la atmósfera (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Tanto para el NO como para el NO₂, ha sido en Torneo donde se han registrado las concentraciones medias anuales más altas ($37 \pm 52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en el caso del NO y $45 \pm 24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el NO₂), siendo en Doñana donde se observan los niveles medios anuales más bajos, 2.0 ± 2.0 y $5.0 \pm 5.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente.

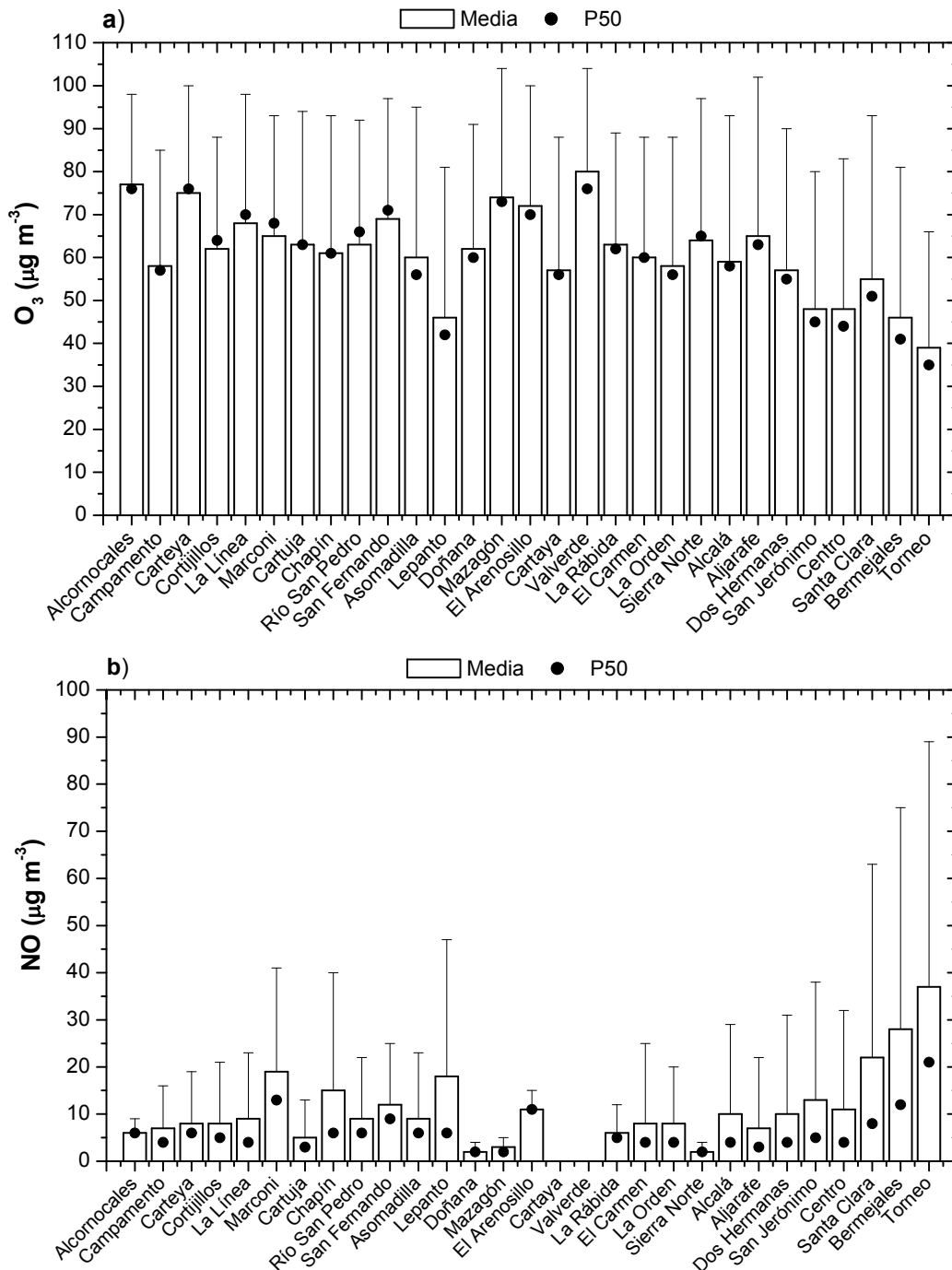


Figura 4.2: Valor medio, desviación estándar y percentil 50 (en µg·m⁻³) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂.

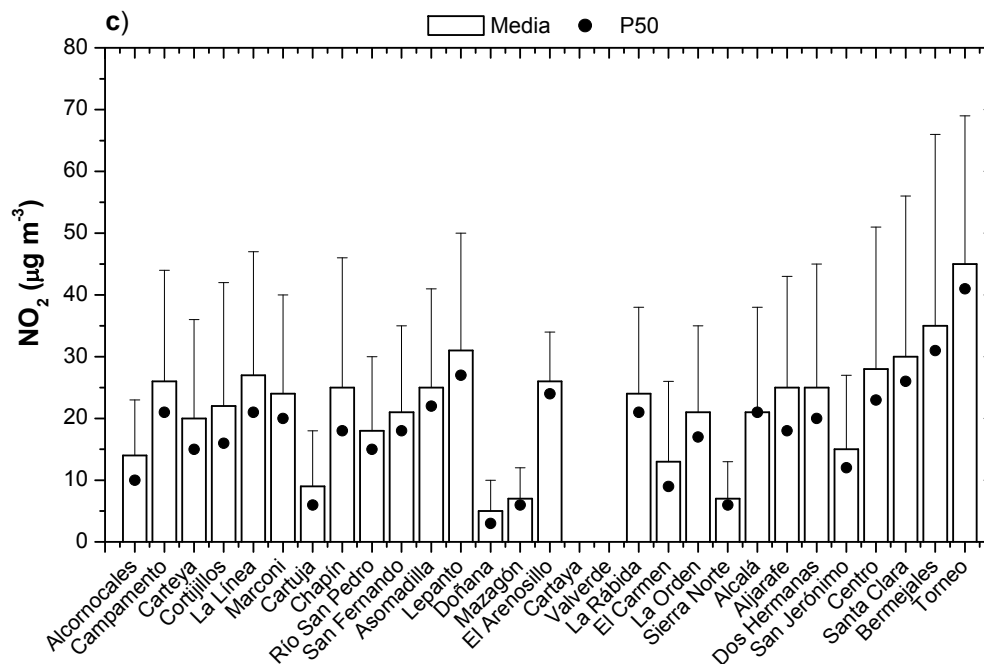


Figura 4.2 (continuación): Valor medio, desviación estándar y percentil 50 (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂.

En la figura 4.2 se observa como el comportamiento de las concentraciones medias anuales de NO_x es prácticamente opuesto al descrito anteriormente para el ozono. De esta forma, y al igual que ocurriera en el caso del percentil 95, los niveles medios anuales más elevados se registran en aquellas zonas que presentan una mayor influencia de las emisiones directas, como es el caso de Torneo, Bermejales y Santa Clara en Sevilla o Marconi en Cádiz, emplazamientos con un marcado carácter urbano. En Torneo, se ha registrado el nivel medio anual de NO y NO₂ más elevado, 37 ± 52 y $45 \pm 24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. Como se preveía, las concentraciones más bajas de NO_x se observan en lugares alejados de los grandes focos de emisión (estaciones suburbanas, periféricas y/o rurales) tales como Doñana en Huelva, Alcornocales en Cádiz y Sierra Norte en Sevilla, con concentraciones medias anuales en torno a $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO y $9.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO₂. Estos resultados son similares a los obtenidos en trabajos precedentes (Cañete, 2002).

Si se comparan los valores medios anuales de O₃, NO y NO₂ con sus respectivas medianas se obtiene que las diferencias observadas entre ambos estadísticos son poco significativas (entre 2.0 y $17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) lo cual refleja, por una parte, la simetría que posee la distribución de los datos analizados y, por otra, la no existencia (en exceso) de valores extremos.

Con objeto de analizar las concentraciones mínimas se ha elaborado la figura 4.3. En dicha figura se muestra el valor del percentil 5 junto al valor del mínimo absoluto registrado en los distintos emplazamientos de medida a lo largo del período de estudio.

Se observan diferencias significativas en relación a los registros mínimos de ozono detectados en Andalucía occidental. Así, mientras que en áreas periféricas y/o rurales

como Valverde (Huelva) o Alcornocales (Cádiz) las concentraciones mínimas de este compuesto toman un valor próximo a los 40-45 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, en puntos con elevada influencia de las emisiones directas, como Torneo, Bermejales o Lepanto; estos valores mínimos se sitúan en torno a los 5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estos resultados pueden tener su origen en el hecho de que en zonas urbanas, el ozono se consume rápidamente al reaccionar con el abundante NO para formar NO₂. En zonas rurales, la ausencia de fuentes directas de NO_x hace que los niveles de NO sean, generalmente, bajos. De este modo, la reacción antes comentada adquiere menor relevancia.

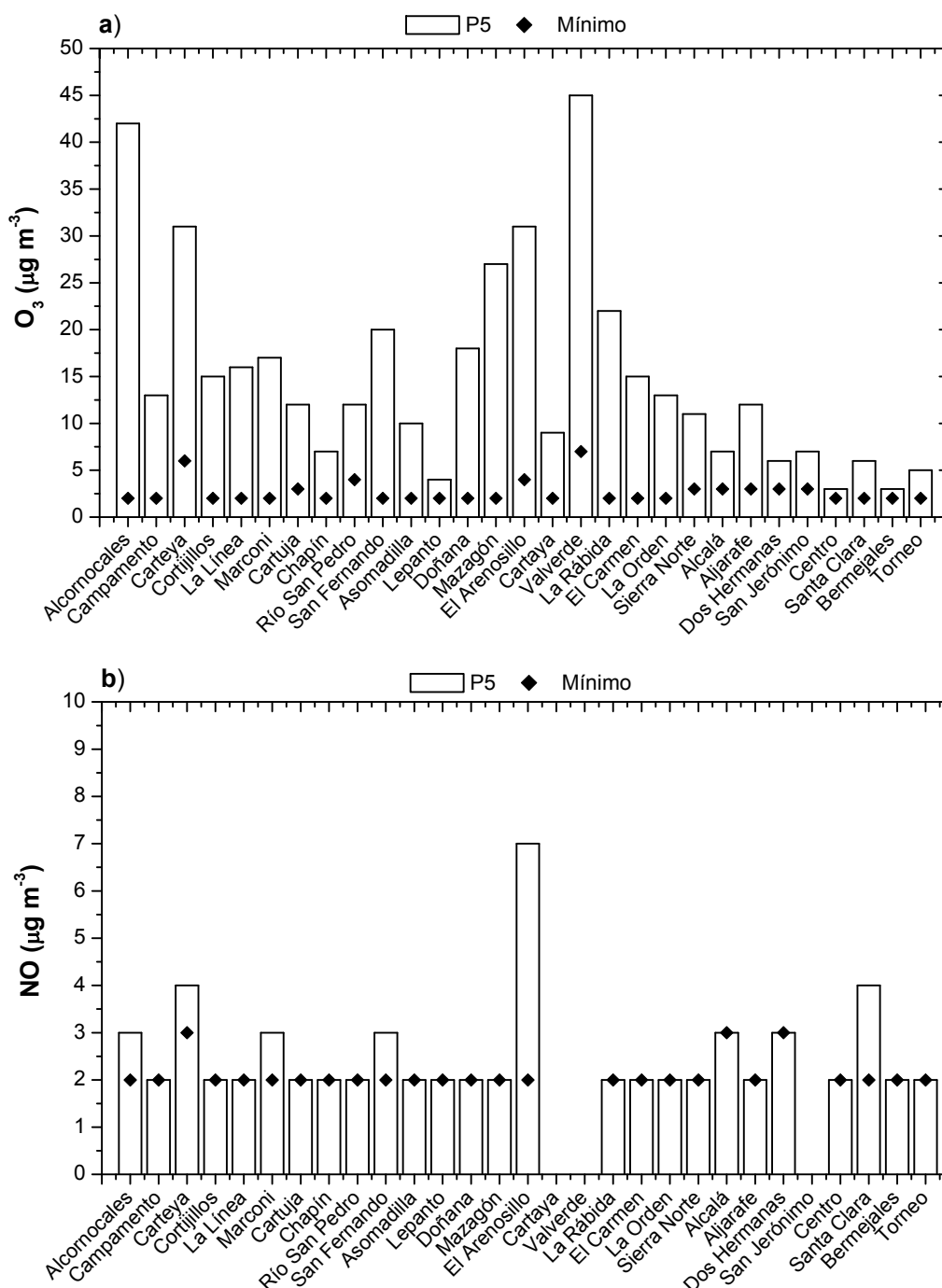


Figura 4.3: Valor mínimo absoluto y percentil 5 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂.

IV. NIVELES DE O₃ Y NO_x EN EL ÁREA DE ESTUDIO.
SELECCIÓN DE EMPLAZAMIENTOS REPRESENTATIVOS

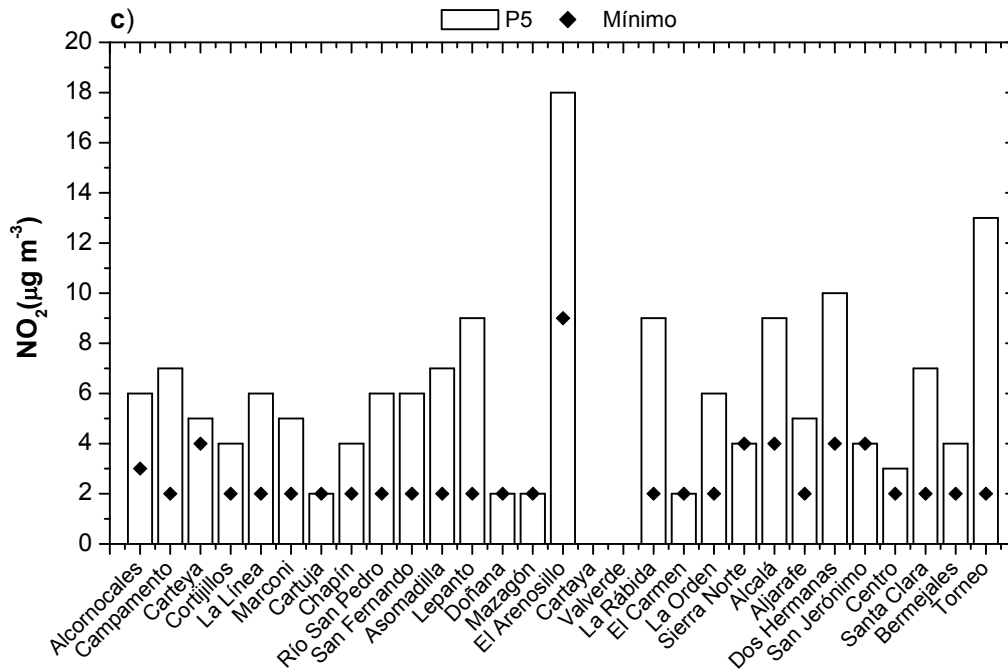


Figura 4.3 (continuación): Valor mínimo absoluto y percentil 5 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂.

Respecto a los valores mínimos de NO_x obtenidos en las distintas estaciones de medida, en la figura 4.3 se muestra como, generalmente, tanto para el NO como para el NO₂ (siendo más significativo este hecho en el caso del NO, al ser éste un compuesto con un origen netamente primario), dichos valores están muy próximos al límite de detección de los equipos empleados para la medida de estos elementos. De este modo, el valor del percentil 5 para el NO y el NO₂ en el área de estudio se aproxima a los 3.0 y a los 6.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente.

El análisis de las concentraciones máximas (percentil 95), medias y mínimas (percentil 5) de ozono y NO_x registradas en los 29 puntos de muestreo emplazados en Andalucía occidental parece indicar que:

1. Los niveles de ozono más elevados se detectan, generalmente, en estaciones periféricas, suburbanas y/o rurales tales como Valverde, Mazagón y El Arenosillo en Huelva, Alcornocales y Carteya en Cádiz, Asomadilla en Córdoba y Sierra Norte y Aljarafe en Sevilla. Por el contrario, las concentraciones más bajas se registran en entornos urbanos con fuerte influencia de las fuentes directas de emisión. Como se ha comentado ya en diversas ocasiones, el ozono puede ser transportado a medias y largas distancias. Esto hace que sea en zonas relativamente "alejadas" de las teóricas fuentes de emisión en las que se detecten los niveles de ozono más altos. En entornos urbanos, la gran cantidad de NO presente en el ambiente, hace que los niveles de ozono sean bajos puesto que dicho compuesto se "elimina" al reaccionar con el abundante NO para formar NO₂.

2. El comportamiento de las concentraciones de NO_x en el área de estudio es prácticamente opuesto al del ozono. Es decir, dada la alta dependencia que poseen los

óxidos de nitrógeno de las emisiones directas, generalmente, los niveles de NO y NO₂ más elevados se detectan en aquellas estaciones que presentan una mayor influencia de dichas emisiones. Así, las mayores concentraciones de este grupo de compuestos se han registrado zonas urbanas.

La disparidad en la densidad de tráfico que “soportan” los puntos de muestreo ubicados en el casco urbano de Sevilla, Cádiz y Córdoba, hace que se observen considerables diferencias en cuanto a los niveles de NO_x detectados en las mismas. Sin embargo, en los dos estaciones situadas en la ciudad de Huelva las concentraciones de NO_x son muy similares entre si. Este hecho parece indicar que ambos emplazamientos están “sometidos” a unos niveles de emisión de óxidos de nitrógeno afines.

En Torneo se detectan las mayores concentraciones de NO y NO₂ de los cinco emplazamientos de medida ubicados en Sevilla. La situación de la estación de Centro, situada a cierta altura sobre el nivel del suelo, en la azotea de un edificio, origina que en la misma se estén registrando los niveles de NO_x más bajos de la capital hispalense.

Algo similar ocurre en Córdoba, donde los registros de NO_x observados en Lepanto, punto con una elevada influencia del tráfico, son netamente superiores a los de Asomadilla (situada en la periferia de la ciudad). En Cádiz, igualmente, los niveles de NO_x más elevados se observan en aquellas zonas que presentan una mayor influencia de las fuentes directas (Marconi y Chapín).

En las estaciones urbanas de Huelva se han registrado los niveles máximos y medios de NO y NO₂ más bajos de Andalucía occidental. Estos resultados parecen indicar que, el tráfico en medianas y grandes ciudades puede producir unos niveles de inmisión de NO_x superiores a los generados por la conjunción de la industria y el tráfico en urbes relativamente pequeñas como Huelva.

Estadísticos estacionales de las concentraciones horarias de ozono y NO_x.

Se ha considerado interesante estudiar las posibles diferencias de concentración existentes entre el período frío (octubre-marzo) y el período cálido (abril-septiembre). Para llevar a cabo dicho análisis se han calculado, a partir de las series horarias, los mismos parámetros estadísticos enunciados en el apartado anterior, los estadísticos calculados para el período frío y cálido están contenidos en el Anexo I de la presente memoria. En la figura 4.4 se presenta, el valor del percentil 50 obtenido en los diferentes lugares de muestreo para ambos intervalos temporales.

Los datos presentados dicha figura, junto con el análisis de los parámetros estadísticos contenidos en el Anexo I, permite establecer que, en todos los emplazamientos de medida analizados, las mayores concentraciones de ozono se han obtenido durante la estación cálida. Destacando Valverde (Huelva), con un valor medio para dicho período de 94 µg·m⁻³, véase figura 4.4. Durante los meses cálidos se tienen una serie de condiciones atmosféricas y/o meteorológicas que favorecen la formación de ozono superficial a partir de sus precursores.

Como se puede apreciar en la figura 4.4 los NO_x presentan un comportamiento opuesto, siendo durante el período frío cuando se detectan las mayores concentraciones de NO y NO₂.

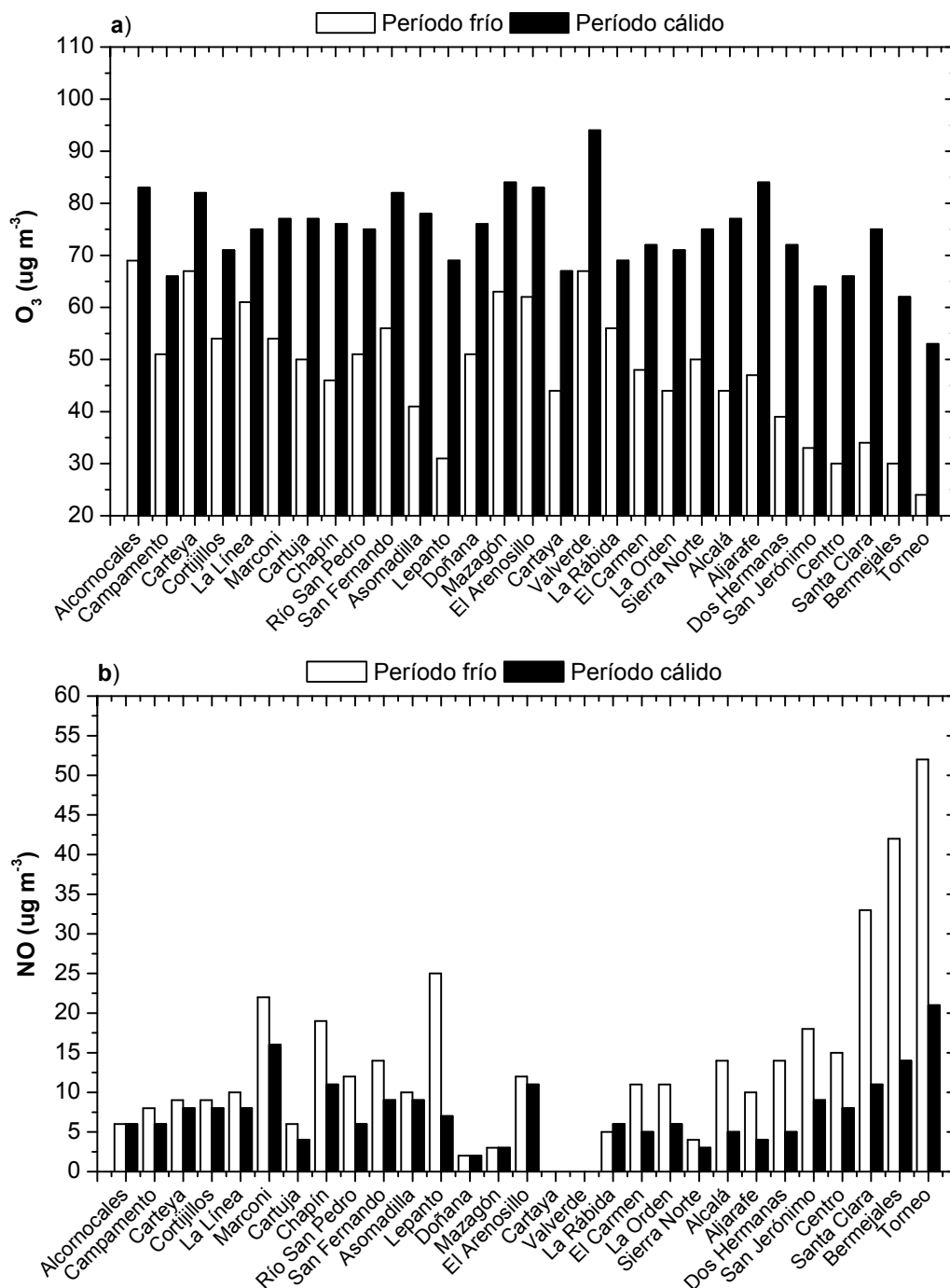


Figura 4.4: Percentil 50 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂, en los distintos emplazamientos de medida durante el período frío (octubre-marzo) y el período cálido (abril-septiembre), 2003-2006.

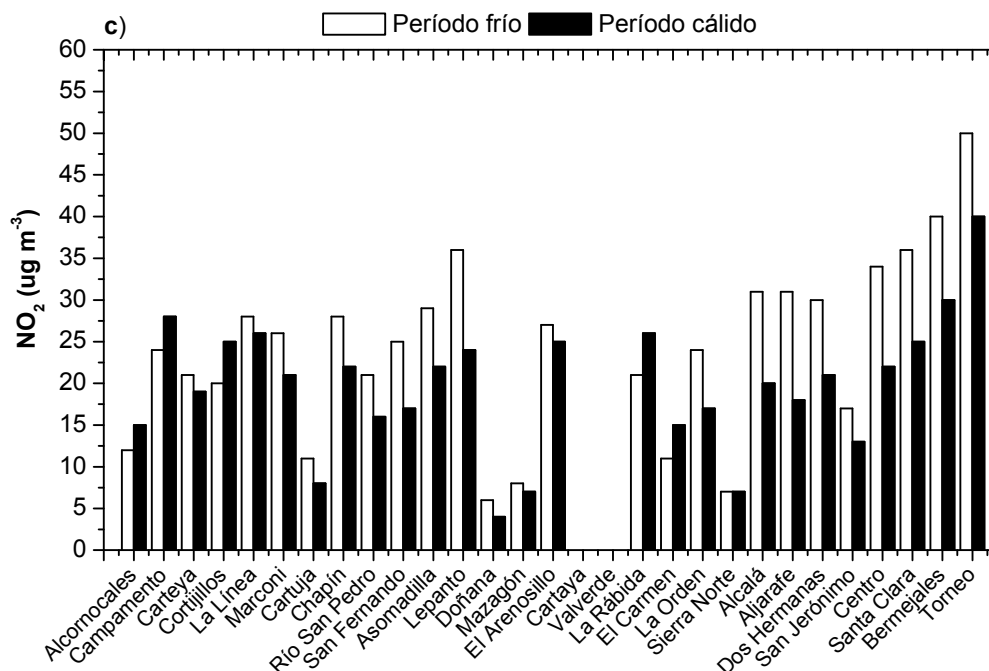


Figura 4.4 (continuación): Percentil 50 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtenidos a partir de las series horarias de a) O₃, b) NO y c) NO₂, en los distintos emplazamientos de medida durante el período frío (octubre-marzo) y el período cálido (abril-septiembre), 2003-2006.

En el caso de los NO_x, Torneo destaca sobre el resto, con una concentración media de NO y NO₂ durante dicho intervalo temporal de 52 y 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. Durante la época fría la atmósfera presenta una mayor estabilidad vertical con lo que los procesos de mezcla, entre otros factores, son menos intensos que en la estación cálida. De este modo, al tener los NO_x una fuerte dependencia de las emisiones directas, éstos quedan confinados cerca de las fuentes de emisión, como ocurre en Torneo y en la mayor parte de estaciones urbanas de Andalucía occidental (Marconi, Bermejales, Santa Clara, El Carmen, Lepanto, etc.). Por otra parte, en el período frío disminuye la intensidad del proceso fotoquímico que conduce a la formación de O₃ a partir de NO_x lo cual produce un incremento en los niveles de este grupo de compuestos durante dicho intervalo.

La inexistencia de fuentes directas de emisión de contaminantes atmosféricos en zonas rurales hace que los niveles de óxidos de nitrógeno registrados en los puntos de muestreo ubicados en dichas áreas (Alcornocales, Doñana, El Arenosillo, Sierra Norte) durante los períodos frío y cálido sean del mismo orden. Los datos contenidos en las figuras 4.4 a) y 4.4 b) parecen indicar que, cuanto mayor sea la influencia que presenta un lugar determinado de las emisiones directas, mayores diferencias de concentración de NO_x se observan entre el período frío y el cálido.

Valor del cociente NO₂/NO y O₃/NO.

Finalmente, y con objeto de conocer la relación existente entre los tres compuestos analizados, se han calculado (a partir de las series de valores horarios de ozono, NO y NO₂) los cocientes NO₂/NO y O₃/NO del percentil 50. Dichos cocientes pueden

proporcionar una primera aproximación al carácter o naturaleza que posee cada una de las estaciones analizadas (Mazzeo et al., 2005).

Si en un punto dado, el valor del cociente NO₂/NO es bajo, inferior a 2.0, la influencia de las fuentes directas de NO, fundamentalmente del tráfico, sobre dicho punto puede ser significativa. En este tipo de estaciones, generalmente lugares urbanos, las emisiones directas producen unos niveles de NO tan elevados que “contrarrestan” la oxidación de NO a NO₂. Es decir, es tal la cantidad de NO presente en el ambiente que, aunque parte del mismo se consume en el proceso de formación de NO₂ por vía oxidativa, el nivel de NO resultante continúa siendo superior al del NO₂. Por el contrario, las zonas periféricas, suburbanas y/o rurales se caracterizan por poseer un valor de dicho cociente superior a 2.0, dado que, en estos entornos las concentraciones de NO₂ suelen ser superiores a las de NO (Clapp y Jenkin, 2001).

En relación al cociente O₃/NO, en puntos con elevada influencia de las fuentes directas, el valor de este parámetro suele ser pequeño (por debajo de 4.0), dadas las altas concentraciones de NO que se suelen registrar en dichas estaciones. En estos lugares, el ozono suele tener un origen local; es decir, el ozono se genera “in situ” a partir de sus precursores en presencia de luz solar. En cambio, en áreas periféricas, suburbanas y/o rurales dicho cociente se incrementa, puesto que, en estas zonas, los niveles de NO son, generalmente, pequeños (Mazzeo et al., 2005). El ozono detectado en áreas suburbanas y/o rurales puede tener su origen en el transporte, pudiendo atribuirse a la llegada de precursores transportados desde medias y largas distancias y/o a la existencia de un menor número de sumideros (Hov y Schmidbauer, 1992).

En la figura 4.5 se presenta el valor del cociente NO₂/NO y O₃/NO para el percentil 50 calculado en los diferentes emplazamientos de medida a partir de las series horarias de dichos compuestos.

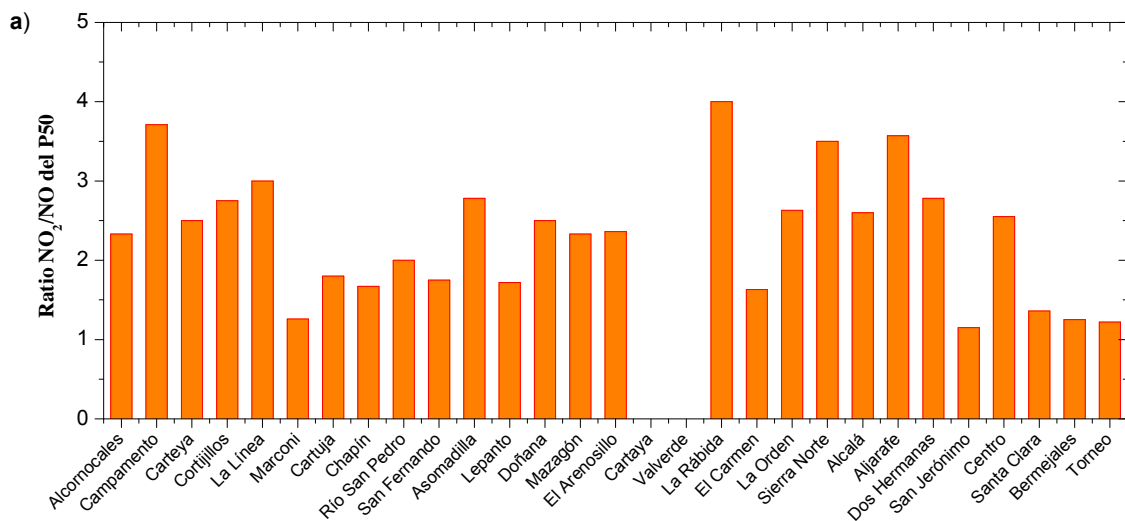


Figura 4.5: a) Ratio NO₂/NO para los cocientes del P50 de las series horarias b) Ratio O₃/NO para los cocientes del P50 de las series horarias.

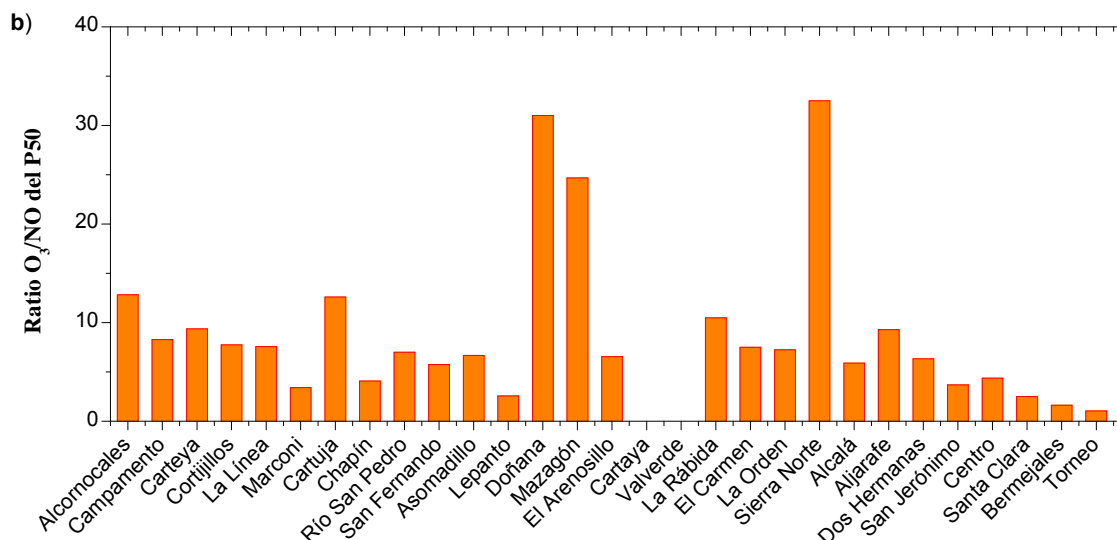


Figura 4.5 (continuación): a) Ratio NO₂/NO para los cocientes del P50 de las series horarias b) Ratio O₃/NO para los cocientes del P50 de las series horarias.

Como se preveía, teniendo en cuenta las consideraciones expuestas en párrafos precedentes, el cociente NO₂/NO adquiere sus valores más reducidos en estaciones de medida situadas en el casco urbano de diversas ciudades occidentales andaluzas (figura 4.5 a)). Cabe destacar los casos de Torneo, Bermejales, San Jerónimo y Santa Clara en Sevilla, Marconi en Cádiz, Cartuja y Chapín en Jerez de la Frontera (Cádiz), San Fernando en San Fernando (Cádiz), Lepanto en Córdoba y El Carmen en Huelva. En todos estos lugares el valor de dicho cociente es menor que 2.0. El ratio NO₂/NO más bajo del área de estudio se ha obtenido en Torneo, 1.2. Los datos presentados en apartados anteriores indican que en Torneo se están registrado las mayores concentraciones de NO de Andalucía occidental, lo cual contribuye a explicar los resultados obtenidos.

Como se puede observar en la figura 4.5 a), en La Rábida (Huelva) y Campamento y La Línea en Cádiz, el ratio NO₂/NO alcanza sus valores más elevados (4.0, 3.7 y 3.0 respectivamente). Estos tres puntos poseen cierta influencia industrial. Los resultados obtenidos están en concordancia con el hecho de que la industria es una de las principales fuentes de emisión directa de NO₂ (Badr y Probert, 1993). Así mismo, también destacan los valores observados en Aljarafe (3.6), estación ubicada en el área metropolitana de Sevilla, y en el emplazamiento rural de Sierra Norte en Sevilla (3.5). De los 29 puntos de muestreo analizados, tan sólo en los 5 enumerados anteriormente, el cociente NO₂/NO es superior a 3.0. En los restantes lugares, dicho cociente oscila entre 2.0 y 3.0.

El cociente O₃/NO para el percentil 50 se presenta en la figura 4.5 b). En dicha figura se puede observar como las diferencias entre el valor obtenido en emplazamientos con elevada influencia de las emisiones directas y el observado en estaciones menos afectadas por dichas emisiones son más significativas que en el caso anterior. Así, mientras que para el ratio NO₂/NO dicha diferencia es de 2.8 (máximo de 4.0 en La

Rábida y mínimo de 1.2 en Torneo) en este caso se aproxima a las 30 unidades (máximo en Sierra Norte (32) y mínimo en Torneo, 1.1).

Al igual que ocurriera en el caso anterior, el ratio O₃/NO adquiere sus valores más bajos en aquellas zonas que presentan una mayor influencia de las emisiones directas. Solamente en 5 puntos urbanos de Andalucía occidental el valor de este parámetro se sitúa por debajo de 4.0. Dichos lugares son Torneo (1.1), Bermejales (1.6), Santa Clara (2.5) y San Jerónimo (3.7) en Sevilla, Lepanto (2.6) en Córdoba y Marconi (3.4) en Cádiz. El cociente O₃/NO en las dos estaciones emplazadas en el casco urbano de Huelva, El Carmen y La Orden, se aproxima a las 7.0 unidades (7.5 y 7.2 respectivamente). Siendo este valor relativamente superior al obtenido en los puntos urbanos de Sevilla, Córdoba y Cádiz antes enumerados. Estos resultados parecen indicar que los dos puntos urbanos de Huelva están menos afectados por las emisiones directas de NO_x que los emplazamientos ubicados en Cádiz, Córdoba y, sobre todo, Sevilla.

A diferencia del ratio NO₂/NO, donde los valores más elevados se obtienen en áreas “industriales”, en este caso, los registros más altos se observan en zonas periféricas y/o rurales como son Doñana (31) y Mazagón (25) en Huelva y Sierra Norte (33) en Sevilla. La inexistencia de fuentes directas de emisión de NO en las proximidades de dichos lugares puede contribuir a explicar los resultados obtenidos.

4.1.2. Superaciones de los umbrales legales en vigor para el O₃, NO₂ y NO_x.

Dados los potenciales efectos adversos que tanto el ozono como los NO_x pueden generar sobre la salud humana y los ecosistemas naturales, las autoridades legislativas competentes han establecido, mediante los correspondientes reales decretos, los cuales emanan de diversas directivas comunitarias, una serie de valores límites o umbrales de obligado cumplimiento, dichos valores han sido presentados en el capítulo II de la presente memoria. Teniendo en cuenta todos estos factores, se ha considerado oportuno comparar los niveles de O₃, NO₂ y NO_x registrados en el área de estudio con los umbrales actualmente en vigor. De este modo, se pondrá de manifiesto la existencia de posibles superaciones de dichos valores límites y se reafirmará el interés del trabajo realizado.

Es preciso indicar que la CMAJA publica informes mensuales en los que se recogen el número de superaciones, por provincias, de los umbrales de protección a la salud humana por ozono y NO₂, así como del resto de sustancias contaminantes actualmente legisladas (<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/>). A partir de dichos informes se ha confeccionado el Anexo II, el cual contiene el inventario de superaciones, desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006, de los diferentes umbrales legales establecidos en la legislación vigente para el O₃, el NO₂ y los NO_x en las 29 estaciones de medida de la RVCCAA que registran estos compuestos en Andalucía occidental.

No obstante, se ha querido ampliar la información contenida en dichos informes. Con este objetivo, se han analizado las superaciones de los umbrales relativos a la protección de la vegetación por ozono, se han interpretado los datos presentados en relación al NO₂ y se ha analizado la frecuencia (mensual y horaria) de dichas superaciones.

4.1.2.1. Superaciones de los umbrales relativos al ozono en el aire ambiente.

- **Superaciones de los umbrales de protección a la salud humana.**

- ✓ *Umbral de alerta a la población (240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como promedio horario).*

El umbral de alerta a la población por ozono fijado en el R.D 1796/2003, tan sólo se ha rebasado en 6 ocasiones a lo largo del período de estudio. Cuatro de estas superaciones se han producido durante el año 2006, habiéndose detectado las dos restantes en 2004.

En El Arenosillo, han sido contabilizadas 3 de las 6 superaciones de este umbral. Éstas acaecieron en el intervalo temporal comprendido entre las 21 y las 23 horas, hora local, del 12 de agosto de 2006. Así mismo, en Mazagón, estación ubicada a escasos 8 km de El Arenosillo, durante dicho período de tiempo se excedió igualmente el umbral de alerta, concretamente a las 22 horas de ese mismo día.

Los factores que provocaron estos picos de concentración de ozono en dichos puntos de muestreo están siendo analizados en la actualidad. Los resultados preliminares parecen indicar que los mismos tuvieron su origen en la emisión de compuestos precursores desde los numerosos incendios forestales ocurridos en la comunidad autónoma de Galicia durante la primera quincena de agosto de 2006 (Adame et al., 2008b).

- ✓ *Umbral de información a la población (180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como promedio horario).*

En la figura 4.6 se muestra el número de superaciones, por emplazamiento y años de medida, del umbral de información a la población establecido en la normativa vigente. Como término medio, en el área de estudio dicho umbral se ha rebasado en 4.8 ocasiones por emplazamiento de medida a lo largo del período de estudio. No obstante, Aljarafe destaca sobre el resto de lugares, alejándose de forma significativa del valor medio antes presentado. En esta estación se han contabilizado un total de 35 superaciones durante el intervalo de tiempo en el que ha estado operativa. En el extremo opuesto se sitúan Alcornocales, Campamento, Cartaya, La Línea, Asomadilla, Lepanto, Doñana, Valverde y Sierra Norte, donde dicho umbral tan sólo se ha sobrepasado en una ocasión desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006.

Con objeto de analizar la variación anual que presentan las superaciones del umbral de información a la población, se ha elaborado la figura 4.7. En dicha figura se muestra el ratio anual del “número de superaciones/número de estaciones” de este umbral a lo largo del período de estudio. La figura 4.7 se ha confeccionado teniendo en cuenta el número de estaciones que estaban operativas en Andalucía occidental en cada uno de los años analizados. Como quedó establecido en el capítulo III, este número ha experimentado un incremento progresivo durante dicho período, pasando de las 22 estaciones en funcionamiento en 2003 a 29 en 2006.

IV. NIVELES DE O₃ Y NO_x EN EL ÁREA DE ESTUDIO.
SELECCIÓN DE EMPLAZAMIENTOS REPRESENTATIVOS

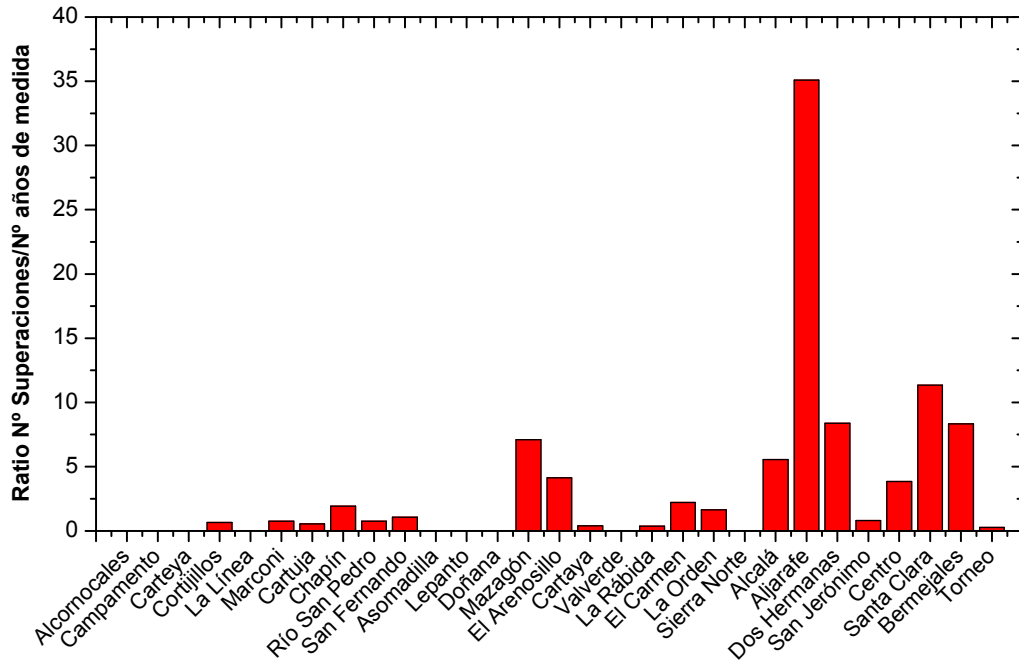


Figura 4.6: Ratio número de superaciones/número años de medida del umbral de información a la población por ozono. Período 2003-2006.

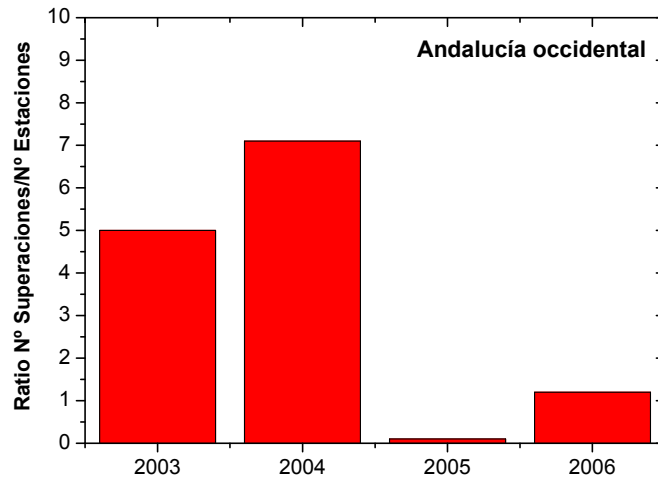


Figura 4.7: Ratio anual del número de superaciones/número de estaciones del umbral de información a la población por ozono. Período 2003-2006.

En la figura 4.7 se observa como no existe una tendencia en cuanto al número de superaciones por año, el cual ha variado significativamente durante el período de estudio. De este modo, este parámetro adquiere su valor más elevado durante el año 2004, con aproximadamente 7.0 superaciones registradas en cada una de los puntos de muestreo situados en Andalucía occidental. En 2005 apenas se observaron 0.1 superaciones por emplazamiento de medida, siendo éste el año en el que el número de superaciones en el área de estudio fue menor. Esta variación interanual puede tener su origen en la existencia de unas condiciones meteorológicas interanuales diferentes y/o en posibles diferencias interanuales en los niveles de emisión de los principales compuestos precursores de ozono.

Como se ha comentado en la parte inicial del presente capítulo, en apartados posteriores se llevará a cabo la agrupación de los 29 puntos de muestreo analizados en base a una serie de factores. Posteriormente, se seleccionarán diversos lugares como representativos del comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x en Andalucía occidental. Siendo éste uno de los objetivos específicos del trabajo realizado.

No obstante, a la hora abordar el estudio de la variación provincial que presentan las superaciones del umbral de información a la población, se ha estimado oportuno, utilizar la clasificación actual que la CMAJA otorga a cada una de las estaciones analizadas. Esta opción se ha tomado con objeto de poder comparar de forma adecuada la tasa de superaciones registrada en las cuatro provincias occidentales andaluzas. Así, en la figura 4.8 se presenta el ratio provincial del “número de superaciones/número de estaciones”, por tipología de emplazamiento, del umbral de información a la población por ozono.

Antes de pasar a comentar los datos contenidos en la figura 4.8, es interesante recordar que, los seis posibles tipos de estaciones actualmente establecidos por la CMAJA no están presentes en las cuatro provincias occidentales andaluzas (véase tabla 3.3, capítulo III). De este modo, en la provincia de Córdoba se cuenta con dos puntos de muestreo, Asomadilla, fondo urbano, y Lepanto, tráfico urbano. De igual modo, en la provincia de Sevilla no se tiene ningún lugar de medida catalogado como “industrial suburbano”. Así mismo, en la de Huelva no existe emplazamiento alguno designado como “tráfico urbano”.

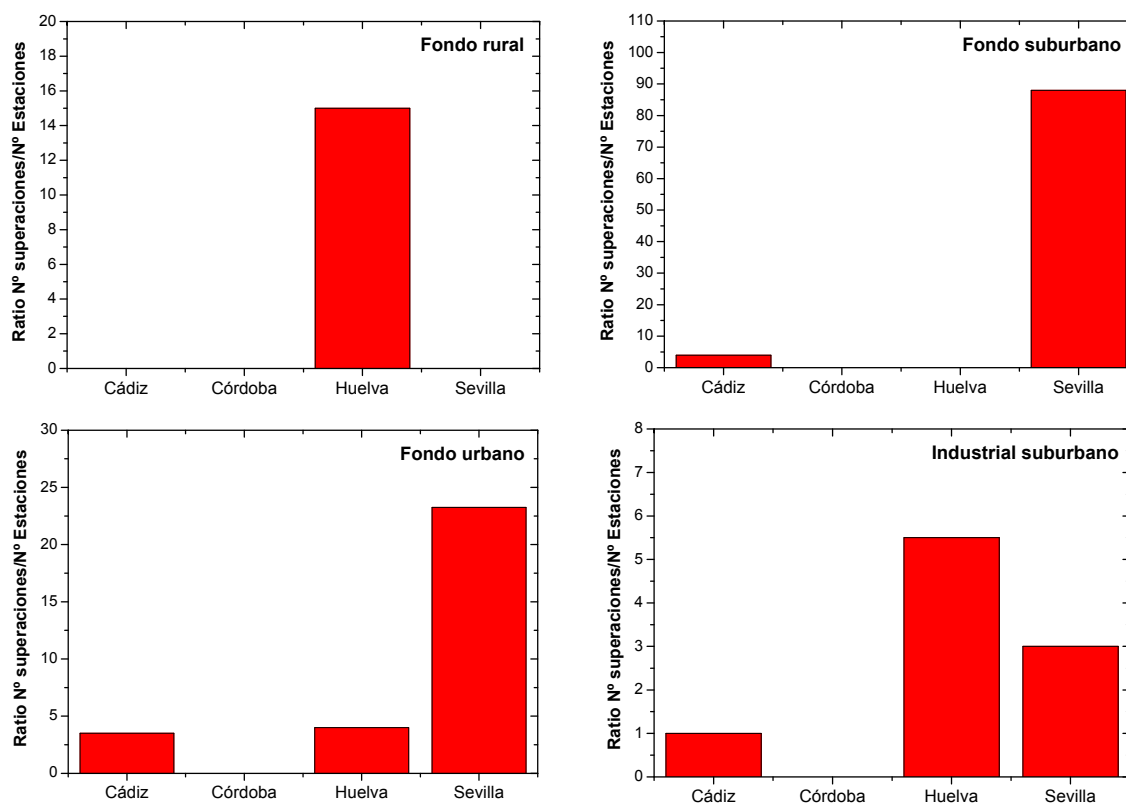


Figura 4.8: Ratio provincial, por tipología de emplazamientos, del número de superaciones/número de estaciones del umbral de información a la población por ozono. Período 2003-2006.

IV. NIVELES DE O₃ Y NO_x EN EL ÁREA DE ESTUDIO.
SELECCIÓN DE EMPLAZAMIENTOS REPRESENTATIVOS

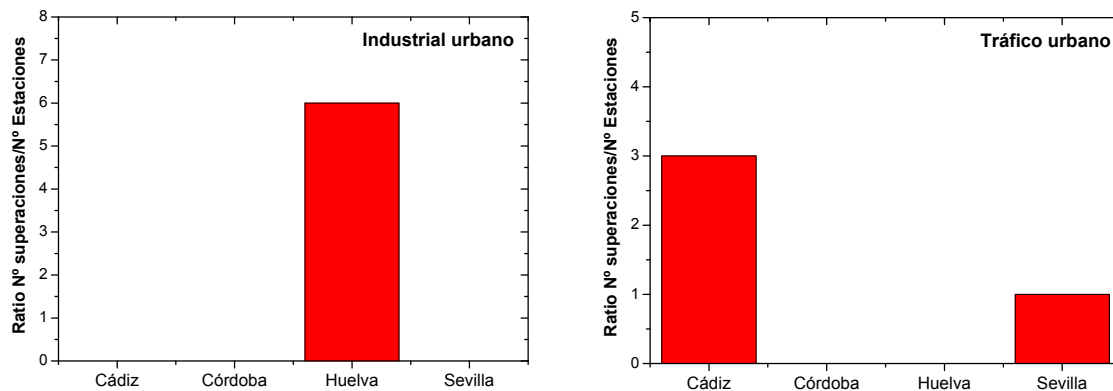


Figura 4.8 (continuación): Ratio provincial, por tipología de emplazamientos, del número de superaciones/número de estaciones del umbral de información a la población por ozono. Período 2003-2006.

En la figura 4.8 se observa como únicamente en los dos puntos de muestreo de fondo rural ubicados en la provincia de Huelva se ha sobrepasado el umbral de información a la población. En cada uno de estos lugares, dicho umbral, ha sido rebasado en aproximadamente 15 ocasiones a lo largo del período de estudio. En los emplazamientos de fondo suburbano y fondo urbano situados en la provincia de Sevilla, se ha obtenido la tasa de superaciones por estación de medida más elevada, 88 y 23 respectivamente. En cuanto a las estaciones industriales suburbanas e industriales urbanas, es nuevamente en la provincia de Huelva donde la mencionada tasa adquiere un valor más elevado. Con 5.5 superaciones en el caso de las zonas industriales suburbanas y 6.0 para las áreas industriales urbanas. Finalmente, ha sido en los lugares de tráfico urbano emplazados en la provincia de Cádiz en los que el ratio de superaciones del umbral de información a la población es más alto, 3.0 superaciones por punto de muestreo.

En la figura 4.9 se presenta el cómputo global de superaciones del umbral de información por provincias, sin dividir las estaciones por tipologías, como se hiciera en la figura 4.8.

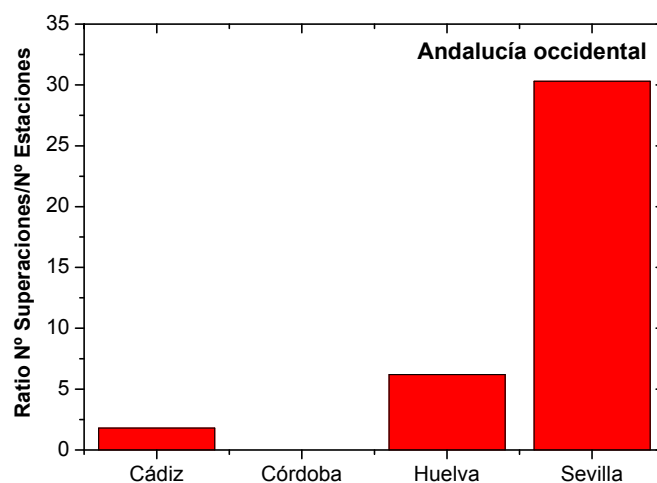


Figura 4.9: Ratio del número de superaciones/número de estaciones, por provincia, del umbral de información a la población. Período 2003-2006.

Se observa como el mayor número de superaciones de este umbral se ha producido en los lugares situados en la provincia de Sevilla. En cada uno de los emplazamientos de medida ubicados en esta provincia se han registrado aproximadamente 30 superaciones del umbral de información a la población. No obstante, tal y como se muestra en la figura 4.10, la mayor parte de las mismas se han producido en Aljarafe. En el extremo opuesto se sitúan las estaciones emplazadas en la provincia de Córdoba en las que no se ha constatado superación alguna de dicho valor límite. Es preciso incidir en el hecho de que los dos emplazamientos de medida ubicados en Córdoba no estuvieron operativos hasta mediados del año 2005, siendo los años 2003 y 2004 en los que se han producido un mayor número de superaciones del umbral de información.

Tras analizar la variación interanual e interprovincial, se ha considerado oportuno estudiar, por provincias, cuáles son los puntos que presentan un mayor porcentaje de superaciones de este umbral, figura 4.10. Así, se determinará la naturaleza o el carácter que poseen dichos lugares.

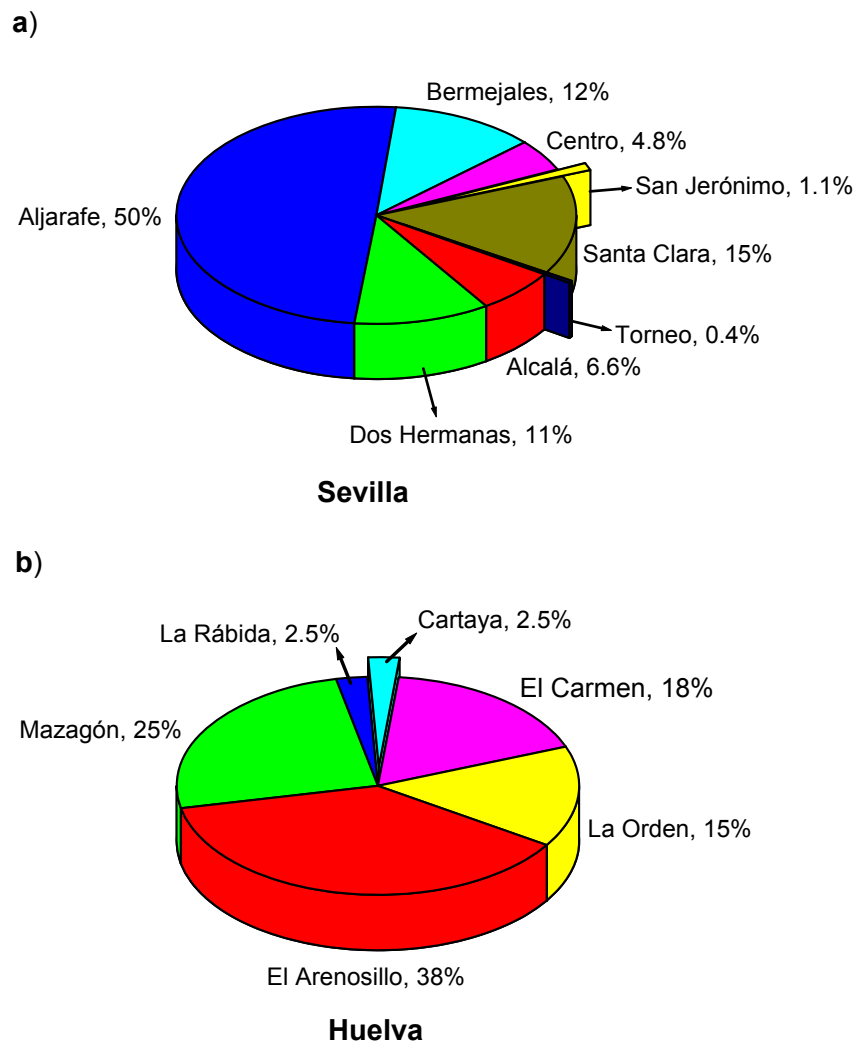


Figura 4.10: Porcentaje de superaciones, por estaciones, del umbral de información a la población por ozono, en a) Sevilla, b) Huelva y c) Cádiz. Período 2003-2006.

c)

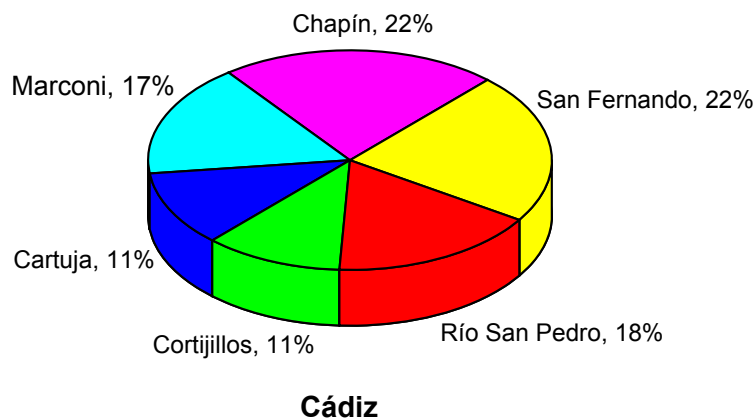


Figura 4.10 (continuación): Porcentaje de superaciones, por estaciones, del umbral de información a la población por ozono, en a) Sevilla, b) Huelva y c) Cádiz. Período 2003-2006.

En la provincia de Sevilla, el porcentaje más elevado se tiene en Aljarafe (50%). Este punto de medida está catalogado como de fondo suburbano por la CMAJA, al igual que Chapín y San Fernando, puntos en los que se ha contabilizado el 22% del total de superaciones de dicho umbral observadas en Cádiz. En Huelva, los dos lugares en los que el porcentaje es mayor son El Arenosillo y Mazagón, 38 y 25% respectivamente, ambos ubicados en un entorno rural. Estos resultados muestran como son los emplazamientos rurales y/o suburbanos los que presentan un porcentaje de superaciones del umbral de información a la población más elevado.

Con objeto de analizar la posible variación mensual y horaria que pudieran presentar las superaciones del umbral de información a la población se ha elaborado la figura 4.11. En esta figura se muestra la distribución mensual y diaria, figura 4.11 a) y b) respectivamente, de la frecuencia de superaciones de dicho umbral a largo del período de estudio.

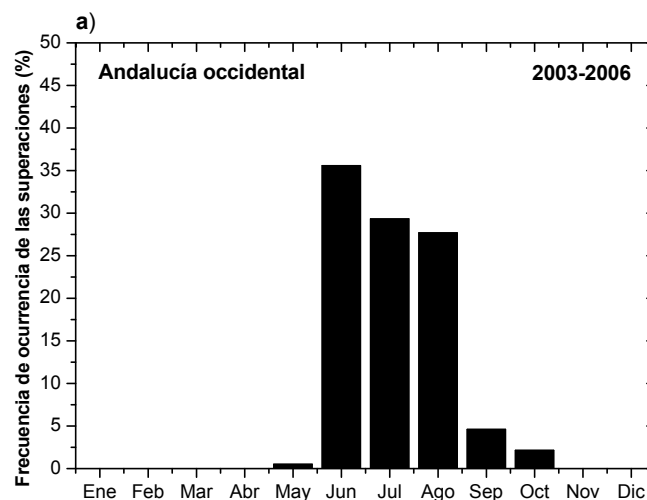


Figura 4.11: a) Frecuencia de ocurrencia mensual de las superaciones del umbral de información a la población. b) Frecuencia de ocurrencia horaria de las superaciones del umbral de información a la población.

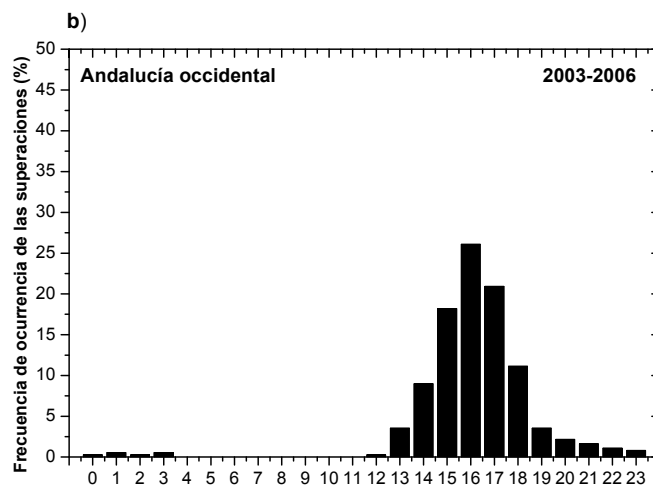


Figura 4.11 (continuación): a) Frecuencia de ocurrencia mensual de las superaciones del umbral de información a la población. b) Frecuencia de ocurrencia horaria de las superaciones del umbral de información a la población.

El cálculo de esta frecuencia se ha realizado a partir de las series de valores horarios de ozono registrados en los distintos puntos de muestreo desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006. Se ha estudiado el día y hora concreta a la que se ha producido cada una de dichas superaciones. Para obtener el cómputo global de superaciones acaecidas durante un mes u hora determinada, se ha procedido a sumar todas y cada una de las observadas en dicho mes u hora.

Como era previsible, las superaciones se han producido durante los meses “cálidos” del año, desde mayo a octubre, con una frecuencia de ocurrencia máxima en junio. Durante el período cálido, se tienen unas condiciones meteorológicas que favorecen la formación y acumulación de ozono en las capas bajas de la atmósfera, altas temperaturas, elevados índices de radiación solar, etc., lo cual puede contribuir a explicar los resultados obtenidos.

Los datos presentados en la figura 4.11 b) muestran como, entre las 12 y las 16 horas, hora local, se produce un aumento progresivo de la frecuencia de ocurrencia de superaciones. Esto puede deberse al incremento paulatino de la radiación solar que tiene lugar durante este período de tiempo. Dicho incremento cataliza la formación de ozono superficial a partir de sus precursores, formación “in situ”. Por otra parte, a este ozono generado “in situ” se le podría unir ozono procedente de estratos superiores que pudiera descender a la superficie al romperse la capa de inversión generada durante la noche (Adame, 2005).

La frecuencia de ocurrencia máxima se observa a las 16 horas, 27%, 2 horas después del máximo de radiación solar, este retardo puede tener su origen en la velocidad a la que se producen las reacciones que conducen a la formación de ozono en la troposfera y en los procesos de transporte horizontal (Stewart et al., 1977). Una vez alcanzado este máximo, la frecuencia de superaciones experimenta una disminución progresiva, debido a que la radiación solar también desciende gradualmente.

Se aprecia la existencia de superaciones nocturnas, entre las 20 y las 3 horas. Éstas no pueden atribuirse a la formación fotoquímica de ozono in situ, sino que las mismas deben tener un origen distinto. Se ha analizado la naturaleza de los emplazamientos en los que se han detectado estas superaciones nocturnas, ubicándose, la mayor parte de ellos, a excepción de El Carmen, en zonas periféricas, suburbanas y/o rurales costeras. Tal es el caso de San Fernando en Cádiz o El Arenosillo, Mazagón, Cartaya y La Rábida en Huelva. En todos estos puntos, entre las 21 horas del día 12 y hasta las 3 horas del día 13 de agosto de 2006, se han obtenido unos niveles medios horarios de concentración de ozono que exceden los 180 µg·m⁻³ establecidos como umbral de información a la población.

Las superaciones nocturnas del umbral de información coinciden en el tiempo con las superaciones del umbral de alerta, comentadas al inicio del presente subapartado. Así, los resultados obtenidos parecen indicar que ambas comparten origen, emisión de sustancias precursoras desde los incendios ocurridos en la comunidad autónoma de Galicia en la primera quincena de agosto de 2006 (Adame et al; 2008b).

Finalmente, y para concluir el análisis de las superaciones del umbral de información a la población, se ha estimado de gran interés, llevar a cabo un estudio comparativo entre el porcentaje de estaciones ubicadas en Andalucía occidental en las que se ha superado dicho umbral, con el tanto por ciento obtenido en emplazamientos situados en diversos países de la Unión Europea. De esta forma, se determinará si este porcentaje, es mayor, menor, o del mismo orden al observado en otras zonas de nuestro entorno.

Dicho estudio se ha realizado en base a los datos presentados en los informes anuales que elabora la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, del inglés *European Environment Agency*) en relación a la superación de los umbrales vigentes para el ozono en los distintos países miembros (<http://www.eea.europa.eu/>).

En la figura 4.12 se presenta el tanto por ciento de puntos de muestreo situados en diferentes estados miembros de la Unión Europea, así como en Andalucía occidental, en los que se ha superado el umbral de información a la población a lo largo del período de estudio.

Este porcentaje ha sido calculado entre los meses de abril y agosto, dado que, como se ha establecido ya en diversas ocasiones a lo largo del presente documento, durante este período se tienen unas condiciones meteorológicas que favorecen la formación y acumulación de ozono en las capas bajas de la atmósfera.

El porcentaje de estaciones en las que se ha superado el umbral de información a la población por ozono en Andalucía occidental (37%) es superior al observado en el conjunto de España (23%), aunque inferior al obtenido en el conjunto de los países miembros de la Unión Europea (51%). De igual modo, este tanto por ciento es netamente inferior al porcentaje registrado en Portugal (75%), país que se coloca en segunda posición sólo por detrás de Bélgica (90%).

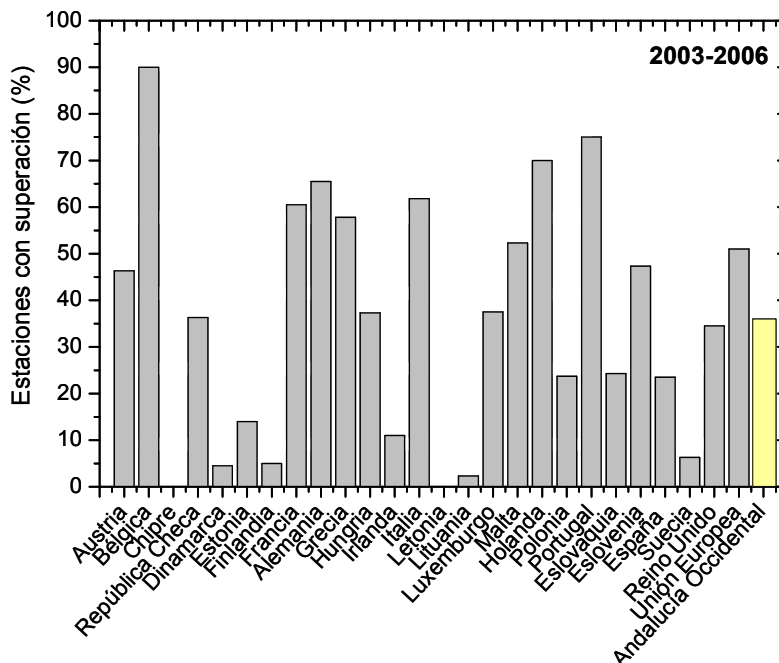


Figura 4.12: Porcentaje de estaciones, por región y/o países, en las que se ha superado el umbral de información a la población (2003-2006).

- ✓ *Umbral de protección a la salud humana (120 µg·m⁻³ como máximo de las medias octohorarias).*

Como se hiciera anteriormente para el caso del umbral de información a la población, en la figura 4.13 se muestra el inventario de superaciones, por estaciones, del umbral de protección a la salud humana por ozono establecido en el R.D 1796/2003.

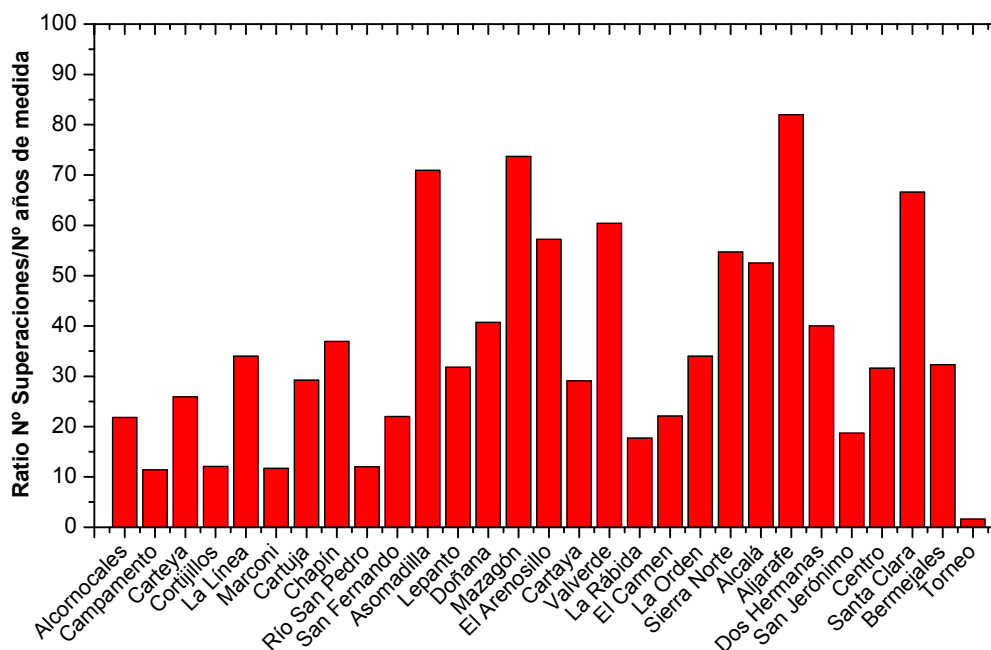


Figura 4.13: Ratio número de superaciones/número años de medida del umbral de protección a la salud por ozono. Período 2003-2006.

En Andalucía occidental la tasa media de las superaciones de este umbral a lo largo del período de estudio es de 36. Sin embargo, al igual que ocurriera en el caso del umbral de información a la población, Aljarafe vuelve a destacar sobre el resto, con un total de 82 superaciones por año de funcionamiento, siendo nuevamente Torneo donde se tiene un ratio más bajo, 1.6.

Por otro lado, al ser este valor límite más restrictivo que en el caso anterior, el número de lugares en los que dicho umbral se ha superado en al menos una ocasión a lo largo del período de estudio se ha incrementado. Mientras que eran 20 las estaciones en las que se superaba el umbral de información, el umbral de protección se ha sobrepasado en todos y cada uno de los puntos analizados.

Para determinar la posible variación anual de las superaciones del umbral de protección a la salud, en la figura 4.14 se presenta el ratio anual del número de superaciones/número de estaciones. En dicha figura se puede observar como este ratio, alcanzó su registro más elevado en el año 2003 con un valor aproximado de 37 superaciones por estación de medida. Durante el resto del período de estudio este parámetro ha permanecido prácticamente constante entorno a las 27 superaciones/estación.

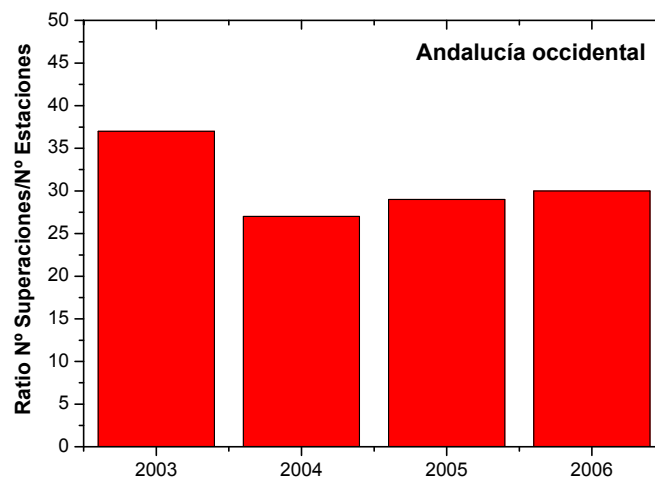


Figura 4.14: Ratio anual del número de superaciones por estación de medida del umbral de protección a la salud por ozono.

En la figura 4.15 se muestra la tasa provincial, por tipología de estaciones, del número de superaciones/número de puntos de muestreo, del límite para la protección de la salud.

A excepción de zonas industriales urbanas y de tráfico urbana, áreas en las que dicha tasa adopta su valor más elevado en los lugares ubicados en Cádiz, en las restantes tipologías de estaciones, son los emplazamientos situados en la provincia de Sevilla donde este parámetro adquiere su valor más alto.

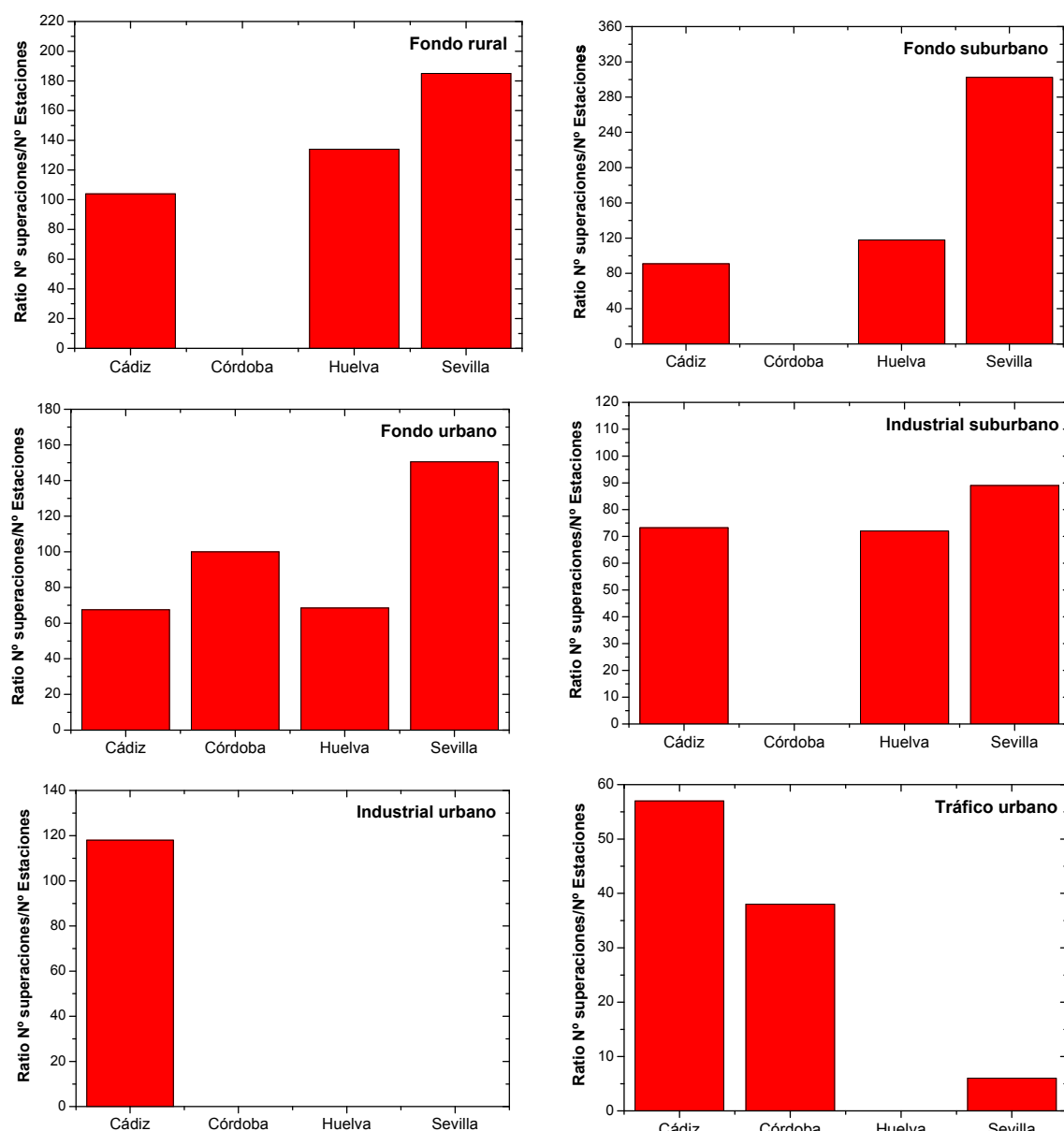


Figura 4.15: Ratio provincial, por tipología de emplazamientos, del número de superaciones/número de estaciones del umbral de protección a la población por ozono. Período 2003-2006.

Para este umbral, de nuevo en Sevilla se tiene el cómputo global de superaciones por estación de medida más elevado, figura 4.16. En cada uno de los puntos de muestreo ubicados en dicha provincia, se han contabilizado en torno a 165 superaciones del umbral de protección a la población durante el período de estudio. En el extremo opuesto se sitúa la provincia de Córdoba en la que el valor de dicho parámetro es de 69. En Huelva y Cádiz se han producido 123 y 80 superaciones por lugar de muestreo respectivamente.

En la figura 4.17 se muestra, por provincias y estaciones, el porcentaje de superaciones del umbral de protección a la salud por ozono.

IV. NIVELES DE O₃ Y NO_x EN EL ÁREA DE ESTUDIO.
SELECCIÓN DE EMPLAZAMIENTOS REPRESENTATIVOS

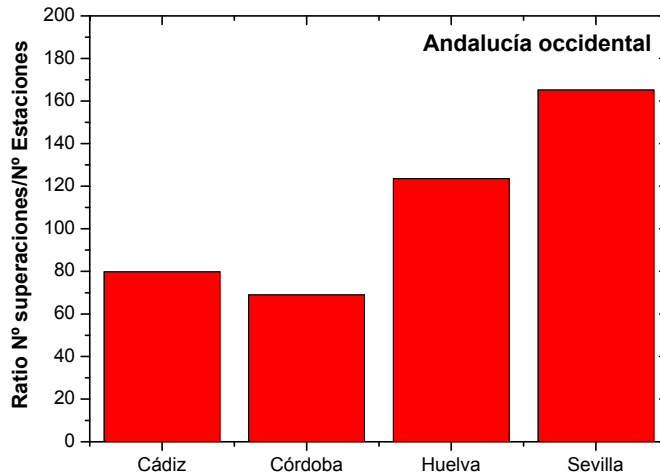


Figura 4.16: Ratio del número de superaciones/número de estaciones, por provincia, del umbral de protección a la población. Período 2003-2006.

En Cádiz el valor de este parámetro en las estaciones ubicadas en la zona de Bahía de Algeciras y en las situadas en Bahía de Cádiz es muy similar, 51% y 49% respectivamente. En la primera de dichas zonas destacan La Línea (15%) y Alcornocales (13%), sobresaliendo Cartuja (14%) y San Fernando (11%) en la segunda. En Córdoba la mayor parte de las superaciones del umbral de protección a la salud se han producido en Asomadilla (72%). En Huelva el tanto por ciento más elevado se ha registrado en El Arenosillo (18%), destacando, así mismo, La Orden (17%), Doñana (16%), Valverde (15%) y Mazagón (13%). En la provincia de Sevilla, al igual que ocurriera en el caso del umbral de información a la población, el índice de superaciones más elevado, 23%, se ha producido en Aljarafe, también destacan Santa Clara (17%) y Sierra Norte (12%).

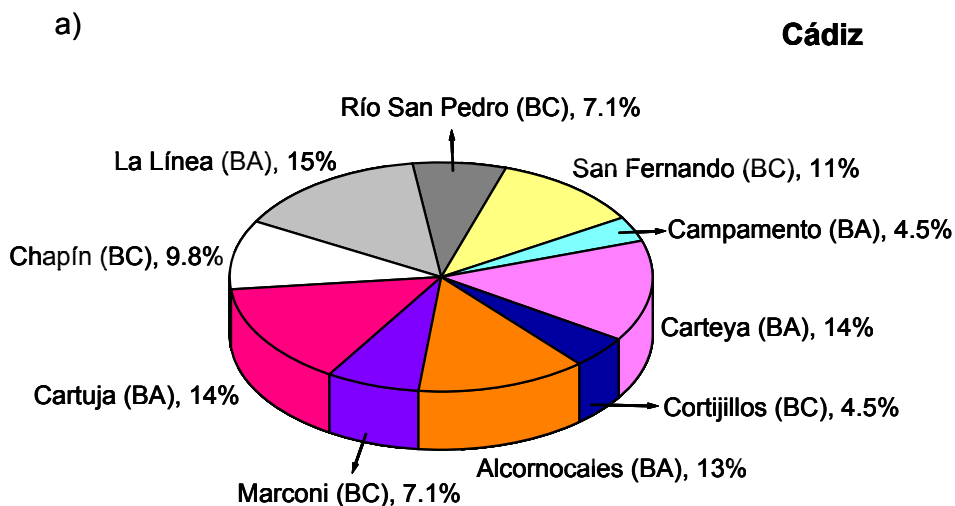
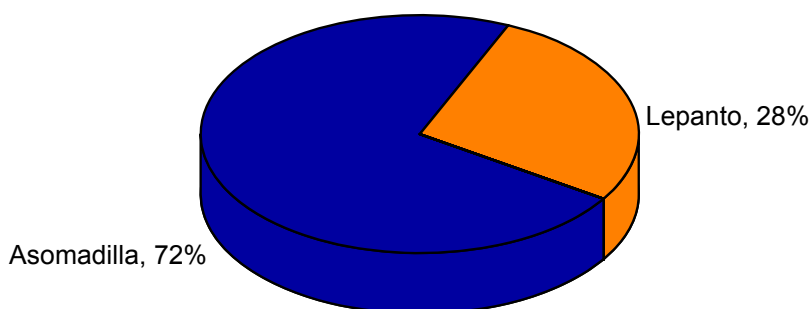


Figura 4.17: Porcentaje de superaciones, por estaciones, del umbral de protección a la salud humana por ozono, en a) Cádiz, b) Córdoba, c) Huelva y d) Sevilla. Período 2003-2006. Siendo, BA: Bahía de Algeciras y BC: Bahía de Cádiz.

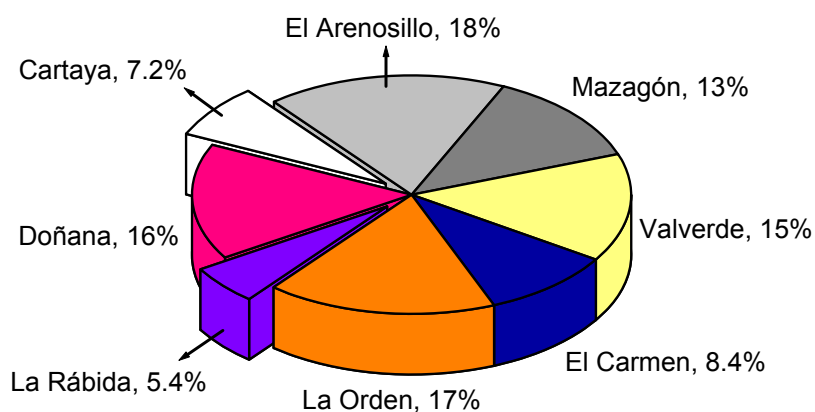
b)

Córdoba



c)

Huelva



d)

Sevilla

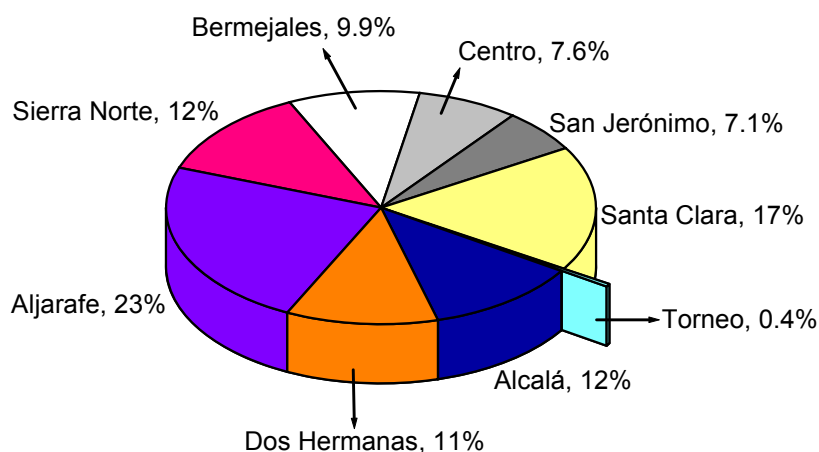


Figura 4.17 (continuación): Porcentaje de superaciones, por estaciones, del umbral de protección a la salud humana por ozono, en a) Cádiz, b) Córdoba, c) Huelva y d) Sevilla. Período 2003-2006. Siendo, BA: Bahía de Algeciras y BC: Bahía de Cádiz.

Se observan diferencias significativas entre el porcentaje de superaciones registrado en los dos emplazamientos ubicados en el casco urbano de la ciudad de Huelva, La Orden (17%) y El Carmen (8.4%). Estos resultados son bastante llamativos dado que, como se

ha constatado en el apartado 4.1, los niveles de NO_x en ambos lugares son similares. El origen de estas diferencias está siendo analizado actualmente.

De igual forma, también se han detectado diferencias relevantes en el índice de superaciones obtenido en los dos puntos de muestreo situados en el casco urbano de la ciudad de Córdoba. El origen de estos resultados podría estar en el entorno que rodea a dichos lugares. Lepanto está ubicada en una de las zonas más transitadas de Córdoba, con lo que posee una elevada influencia del tráfico. Sin embargo, Asomadilla está emplazada en un barrio residencial compuesto por viviendas unifamiliares rodeadas de zonas ajardinadas y parques.

En la figura 4.18 se presenta la frecuencia mensual de superaciones del umbral de protección a la salud humana. Como se preveía, la mayor parte de las mismas se producen durante los meses cálidos del año (abril-septiembre), destacando los meses de junio, julio y agosto. En estos tres meses se concentra el 70% de las superaciones producidas.

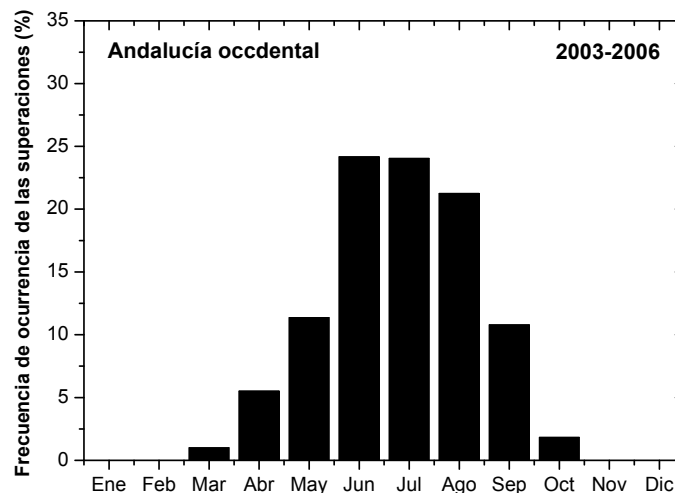


Figura 4.18: Frecuencia mensual de las superaciones del umbral de protección de la salud humana.

✓ Umbral objetivo para 2010.

Finalmente, y para concluir el estudio de las superaciones del umbral de protección de la salud humana por ozono, se ha considerado de gran interés comprobar si, actualmente, en Andalucía occidental, se está rebasando el valor objetivo propuesto en la normativa vigente, de entrada en vigor el 1 de enero de 2010, en relación a dicho umbral. Este valor está fijado en 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como máximo de las medias octohorarias móviles, que no podrá superarse en más de 25 ocasiones por año civil de promedio en un período de tres años.

En la tabla 4.1, se presenta el número de superaciones, por año de medida, de este valor objetivo en los diferentes puntos de muestreo. Así mismo, se ha calculado la media de superaciones para el período comprendido entre los años 2004 y 2006.

Provincia	Estación	Número de ocasiones en las que se ha superado el umbral objetivo de entrada en vigor en 2010				
		2003	2004	2005	2006	2004-2006
Cádiz	Alcornocales	22	28	15	17	20
	Campamento	0	1	26	0	9
	Carteya	33	17	31	20	23
	Cartuja	6	38	35	30	34
	Chapín	Sd	0	28	49	26
	Cortijillos	1	7	11	18	12
	La Línea	65	20	13	Sd	17
	Marconi	11	14	7	14	12
	San Fernando	15	21	14	33	23
	Río San Pedro	9	13	6	19	13
Córdoba	Asomadilla	Sd	Sd	43	58	51
	Lepanto	Sd	Sd	0	39	20
Huelva	Cartaya	9	25	7	31	21
	Doñana	0	51	26	44	40
	El Arenosillo	67	47	67	27	47
	El Carmen	29	11	3	27	14
	La Orden	26	43	33	22	33
	La Rábida	0	19	8	20	16
	Mazagón	Sd	Sd	31	73	52
	Valverde	42	Sd	178	48	113
Sevilla	Alcalá	8	70	45	47	54
	Aljarafe	104	89	71	60	73
	Bermejales	26	37	27	35	33
	Centro	14	34	27	32	31
	Dos Hermanas	29	51	35	28	38
	San Jerónimo	23	8	28	10	15
	Santa Clara	36	62	70	67	66
	Sierra Norte	44	24	70	44	46
	Torneo	0	5	0	1	2

Tabla 4.1: Número de superaciones, por año de medida, del valor objetivo para la protección de la salud humana por ozono de entrada en vigor el 01/01/2010. Siendo, Sd: Sin dato.

Como se puede observar en la tabla 4.1, en la práctica totalidad de los puntos analizados, se ha superado, al menos durante un año, el mencionado umbral. No obstante, en cinco puntos de muestreo situados en Andalucía occidental no se ha constatado superación alguna de este valor objetivo a lo largo del período de estudio. Se trata de tres emplazamientos urbanos con alta influencia del tráfico, como son Torneo, Marconi y Río San Pedro y de dos lugares con influencia industrial (La Rábida y Cortijillos).

En Valverde, durante el año 2005, se han contabilizado un total de 178 superaciones del valor objetivo, cifra siete veces superior al límite fijado en la normativa en vigor. En este lugar, en el trienio 2004-2006 este valor límite se ha superado, como término medio, en 113 ocasiones, cifra que cuadriplica el límite propuesto. Así mismo, destaca el número de superaciones observado en Aljarafe en 2003, 104, valor cuatro veces superior al umbral establecido.

Estos resultados ponen de manifiesto que en Andalucía occidental se está excediendo de forma generalizada el valor objetivo para la protección de la salud humana por ozono propuesto en el R.D 1796/2003, de entrada en vigor en 2010. Considerando los potenciales efectos adversos que puede generar el ozono sobre la salud del humana y los ecosistemas naturales, así como las posibles sanciones que pudieran derivarse del incumplimiento de la normativa comunitaria, sería conveniente establecer, por parte de las autoridades responsables, una serie de medidas que contribuyan a alcanzar este valor objetivo en la fecha propuesta.

- ***Superaciones de los umbrales de protección a la vegetación.***

En el R.D. 1796/2003 se establece, con el fin de proteger a la vegetación, el parámetro denominado AOT40. En este R.D. se fijan dos valores límites de protección de la vegetación distintos: el de protección a los bosques y el de protección de la vegetación. El estudio de las superaciones de estos dos umbrales en Andalucía occidental goza de gran interés, puesto que, este área geográfica, cuenta con una de las zonas forestales y/o agrícolas más extensas de la Península Ibérica. Además, en la misma, se localizan numerosos espacios naturales protegidos de enorme valor ecológico (Doñana y Sierra de Aracena y Picos de Aroche en Huelva, Sierra Norte en Sevilla y Sierra de Grazalema en Cádiz).

Es conveniente recordar que, en zonas urbanas y/o industriales, no es necesario calcular el AOT40. Sin embargo, en este trabajo se ha calculado dicho parámetro para todos y cada uno de los puntos de muestreo ubicados en Andalucía occidental independientemente del carácter que posean los mismos. El valor que toma el AOT40 en los distintos lugares analizados se presenta en el Anexo II de esta memoria.

En relación al *umbral de protección de los bosques* se constata que, en todos los emplazamientos de medida, a excepción de Torneo en Sevilla, este umbral ha sido superado a lo largo del período de estudio. Destaca Aljarafe donde en el año 2003 el AOT40 alcanzó un valor aproximado de 71000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$, el cual casi cuadriplica el límite permitido. Así mismo, el *umbral de protección de la vegetación* ha sido rebasado en todos y cada uno de los puntos de muestreo analizados. Destacando, nuevamente, la estación de Aljarafe en la que se han registrado valores de AOT40 incluso siete veces superiores al umbral establecido (en 2004 se ha obtenido un valor de AOT40 en Aljarafe, desde mayo a junio, de 43226 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ situándose el valor límite legal en 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$).

En el área de estudio existen ecosistemas de gran singularidad e interés desde el punto de vista ecológico, bosque mediterráneo, zonas dunares-costeras, etc. Con el objetivo de

salvaguardar la integridad de dichos ecosistemas, las autoridades legislativas competentes, han establecido distintas figuras de protección para dichos espacios. Algunas de las estaciones de medida de la RVCCAA se ubican en varios de estos espacios protegidos o en sus inmediaciones, como es el caso de Doñana, Alcornocales, Sierra Norte o El Arenosillo. El análisis del valor del AOT40 en estos espacios naturales adquiere, por tanto, una gran relevancia.

Siguiendo las premisas establecidas en el párrafo anterior se ha analizado el valor que adquiere el parámetro AOT40 en los cuatro lugares ubicados en áreas protegidas de Andalucía occidental antes enunciadas. Los resultados obtenidos indican que, tanto el umbral de protección a los bosques como el de protección de la vegetación han sido rebasados significativamente. Cabe destacar los registros obtenidos en El Arenosillo en 2003 (AOT40 = 60126 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$) y en Sierra Norte en 2005 (AOT40 = 51907 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$). Estos resultados ponen de manifiesto que en espacios con una gran riqueza vegetal los valores límites de protección de la vegetación por ozono están siendo ampliamente superados con las potenciales consecuencias negativas que esto pudiera ocasionar.

Así mismo, se ha enfatizado el estudio del AOT40 en Cartaya, dado que en las inmediaciones de este lugar existen grandes extensiones de cultivo, fresas y cítricos principalmente. En dicho emplazamiento el valor límite de protección de los bosques se ha superado sistemáticamente durante todo el período de estudio, al igual que el valor límite de protección de la vegetación. En este último caso, los registros del AOT40 alcanzados en Cartaya llegan incluso a triplicar el límite legal en vigor.

El análisis de las superaciones de los umbrales relativos al ozono parece indicar que, en el área de estudio, dichos valores límites están siendo superados en un elevado número de emplazamientos de medida de forma habitual, con los posibles efectos adversos que, sobre la salud humana, la vegetación y el medio ambiente en su conjunto, esto podría ocasionar.

4.1.2.2. Superaciones de los umbrales relativos al NO₂ y NO_x.

- ✓ *Valor límite horario para la protección de la salud humana (200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO₂ que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil).*

El valor límite horario para la protección de la salud humana por NO₂ establecido en el R.D 1073/2002, ha sido superado en diversas ocasiones en distintos puntos de medida a lo largo del período de estudio. Sin embargo, en ninguno de dichos puntos este umbral se ha excedido en más de 18 ocasiones durante un año civil, límite que establece la legislación para considerar incumplida la normativa vigente.

Torneo, durante el año 2004, ha sido la que más se ha aproximado al límite legal de 18 ocasiones por año civil, registrándose durante dicho año, un total de 12 superaciones de este valor límite horario. En el resto de lugares en los que se han producido superaciones del mencionado umbral, las mismas han tenido lugar en un número que se aleja significativamente de las 18 ocasiones, Anexo II.

Todas las superaciones del valor límite horario por NO₂ registradas en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio, se han producido en lugares ubicados en el casco urbano de la ciudad de Sevilla o en zonas situadas en el área metropolitana de dicha urbe. Estos resultados pueden tener su origen en la gran influencia del tráfico que poseen dichos emplazamientos.

✓ *Valor límite anual para la protección de la salud humana (40 µg·m⁻³ de NO₂).*

El segundo de los umbrales establecidos en la legislación vigente en relación al dióxido de nitrógeno, valor límite anual de protección de la salud humana, tan sólo se ha superado en dos estaciones durante el período de estudio, concretamente en Torneo (años 2005 y 2006) y en Bermejales, año 2003, ambas ubicadas en el casco urbano de la ciudad de Sevilla.

✓ *Valor límite anual para la protección de la vegetación (30 µg·m⁻³ de NO_x).*

Como se muestra en la tabla 4.2, el umbral de protección a la vegetación por NO_x fijado en el R.D. 1073/2002 únicamente se ha superado en aquellas estaciones que presentan una mayor influencia de las fuentes directas de emisión, fundamentalmente del tráfico.

Estación	Provincia	Año	Valor medio anual de NO _x (µg·m ⁻³)
Chapín	Cádiz	2003	39
Lepanto	Córdoba	2005	33
Torneo	Sevilla	2003	39
		2005	47
		2006	47
Bermejales	Sevilla	2003	31
		2004	40

Tabla 4.2: Superación del valor límite anual de protección de la vegetación establecido para el NO_x.

Los resultados obtenidos reflejan que, en Andalucía occidental, los umbrales vigentes relativos al NO₂ y a los NO_x, sólo se están superando en aquellos lugares que presentan una mayor influencia de las fuentes directas, emplazamientos urbanos de Cádiz, Córdoba y Sevilla. Por otra parte, dichos resultados ponen de manifiesto que, en los puntos de muestreo ubicados en la provincia de Huelva, a lo largo del período de estudio, no se ha registrado superación alguna de estos umbrales. Este hecho parece indicar que el tráfico puede producir, en medias y grandes ciudades, unos niveles inmisión de NO_x superiores a los generados por la conjunción de la industria y el tráfico en ciudades “pequeñas” como Huelva.

4.1.3. Estudio comparativo entre los niveles de O₃ y NO₂ registrados en el área de estudio y las concentraciones observadas en España y otras partes del mundo.

En el apartado anterior se ha constatado que, en Andalucía occidental, los umbrales legales establecidos en la legislación vigente han sido superados en numerosas ocasiones desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006. Este hecho se acentúa en el caso del O₃, compuesto para el que, es oportuno recordar, a modo de ejemplo, que, en los 29 emplazamientos de medida analizados se ha superado, al menos en una ocasión, el umbral de protección a la salud humana fijado en el R.D 1796/2003.

Considerando los resultados obtenidos hasta el momento, se ha estimado interesante, con el fin de cuantificar la magnitud de las concentraciones de ozono y NO₂ registradas en el área de estudio, comparar éstas con los niveles que se observan en otras áreas geográficas. Así, se determinará si dichas concentraciones son superiores, inferiores, o del mismo orden que las registradas en otros puntos de muestreo.

Diversos estudios previos analizan las concentraciones de ozono y/o NO_x (NO₂ principalmente) registrados en diferentes entornos de la Península Ibérica, cuenca mediterránea, resto de Europa y otros países del mundo. Tomando como base dichos trabajos, se ha confeccionado la tabla 4.3, en la cual se muestra la concentración media anual de ozono y NO₂ obtenida en diversas zonas urbanas de Andalucía occidental, Península Ibérica, Europa y resto del mundo.

Como puntos “representativos” del área de estudio se han seleccionado cuatro estaciones de medida situadas en cada una de las cuatro capitales de provincia de Andalucía occidental. Dichos lugares se escogieron teniendo en cuenta diversos factores:

a) Disponibilidad de datos. Se han seleccionado aquellos puntos ubicados en el casco urbano de Cádiz, Córdoba, Huelva y Sevilla, en los que se tuviera mayor disponibilidad de datos, valores horarios de ozono, a lo largo del período de estudio. Por este motivo, como puntos urbanos “representativos” de Cádiz y Huelva se han elegido a Marconi y La Orden respectivamente.

b) Conocimiento previo del área de estudio por parte del investigador. En la actualidad, son dos los puntos de muestreo de ozono y NO_x emplazados en el casco urbano de la ciudad de Córdoba, Asomadilla y Lepanto. Como se ha comentado ya en diversas ocasiones en el presente documento, la estación de Asomadilla está situada en una zona residencial rodeada de áreas ajardinadas con relativa poca influencia de las emisiones directas del tráfico. Si lo que se pretende es comparar los niveles de ozono y NO₂ registrados en Córdoba con los obtenidos en otras ciudades, de entre estos dos lugares, se debe seleccionar la estación de Lepanto la cual, dada su mayor influencia del tráfico, reflejará mejor el comportamiento de estos compuestos en dicha urbe.

c) Sevilla es la capital de provincia que presenta un mayor número de puntos de medida de la RVCCAA en su casco urbano, concretamente cinco. De entre todos ellos se ha seleccionado la estación de Santa Clara ya que se ha creído conveniente “huir” de los

casos extremos como pueden ser Torneo, Bermejales o Aljarafe (los resultados presentados hasta el momento parecen indicar que en estas estaciones se registran las mayores concentraciones de NO_x y O₃ respectivamente de Andalucía occidental).

Emplazamiento	País	Ubicación	O ₃ MA (µg·m ⁻³)	NO ₂ MA (µg·m ⁻³)	
Marconi (Cádiz)	España	Andalucía occidental	65	24	
Lepanto (Córdoba)			60	25	
La Orden (Huelva)			58	21	
Santa Clara (Sevilla)			55	30	
Zaragoza	España	Península Ibérica	24	50	
Madrid			32	63	
Bilbao			30	Sd	
Lisboa	Portugal		30	43	
Valencia	España	Cuenca Mediterránea	27	57	
Málaga			54	Sd	
Barcelona			32	55	
Tarragona			46	Sd	
Atenas			Grecia	49	58
Nápoles			Italia	45	80
Roma			37	37	
Munich	Alemania	Europa	38	47	
Stuttgart			36	45	
Budapest	Hungría		50	48	
Dublín	Irlanda		50	17	
Ámsterdam	Holanda		34	41	
Estocolmo	Suecia		52	39	
Zurich	Suiza		37	38	
Londres	Reino Unido		30	51	
Montreal	Canadá	Resto del mundo	40	35	
Chicago	EEUU		Sd	51	
Managua	Nicaragua		22	22	
Ciudad de Méjico	Méjico		76	55	
Panamá	Panamá		50	37	
Bogotá	Colombia		38	31	
Hong Kong	China		32	61	
Melbourne	Australia		51	15	

Tabla 4.3: Concentración media anual (MA) de ozono y NO₂ observada en distintos emplazamientos (Dueñas et al., 2002; Baldasano et al., 2003; Dueñas et al., 2004; Ribas y Peñuelas, 2004). Fuente: elaboración propia. Siendo, Sd: Sin dato.

Los datos contenidos en la tabla 4.3 muestran como los niveles medios anuales de ozono registrados en diversos emplazamientos de medida ubicados en las cuatro capitales de provincia occidentales andaluzas, los cuales oscilan entre los 55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ observados en Santa Clara y los 65 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ detectados en Marconi, son netamente superiores a las concentraciones detectadas en otras ciudades peninsulares tales como Zaragoza, Madrid, Bilbao o Lisboa.

Así mismo, dichos niveles se sitúan por encima de los registros observados en diferentes ciudades ubicadas en el arco mediterráneo tales como Valencia, Barcelona, Nápoles o Atenas. De igual modo, las concentraciones observadas en dichos lugares son superiores a las obtenidas en otras urbes europeas y del resto del mundo como Munich, Ámsterdam, Lisboa, Zurich, Londres, Montreal, Managua y/o Bogotá. Tan sólo en la ciudad de Méjico se han obtenido unas concentraciones medias anuales de ozono superiores a las que se tienen en emplazamientos urbanos de Andalucía occidental. Ciudad de Méjico es una de las urbes más contaminadas del mundo, este hecho puede explicar estos resultados (Raga y Raga, 2000; Schifter et al., 2005).

Los niveles observados en ciudades como Málaga, Budapest, Dublín y Panamá son del mismo orden a los detectados en el área de estudio.

Al contrario de lo que ocurriera en el caso del ozono, como se puede observar en la tabla 4.3, en el caso del NO₂ los niveles medios anuales en Andalucía occidental son, generalmente, inferiores a las concentraciones obtenidas tanto en ciudades peninsulares, de la cuenca mediterránea, Europa o el resto del mundo. De este modo, mientras que en urbes peninsulares como Madrid se ha obtenido una concentración media anual de NO₂ de 63 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, en las estaciones tomadas como muestra del área de estudio este parámetro adquiere unos valores significativamente inferiores, entre 21 y 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estos resultados se reproducen si comparamos dichos niveles con los observados en urbes de la cuenca mediterránea, Europa o el resto del mundo, donde se han obtenido concentraciones medias anuales de hasta 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, como es el caso de Nápoles, Italia.

Los valores presentados en la tabla 4.3 parecen indicar que las concentraciones medias anuales de ozono observadas en las cuatro capitales de provincia occidentales andaluzas son más elevadas que las detectadas en emplazamientos de medida ubicados en otras ciudades de España, Europa y el mundo. Sin embargo, los niveles medios anuales de NO₂ registrados en estas urbes son inferiores a los observados en otros puntos de medida.

Como ha quedado establecido en el capítulo II, la principal fuente de ozono en la troposfera es la formación fotoquímica de dicho compuesto a partir de la ruptura de la molécula de NO₂ mediante la acción de la radiación ultravioleta. Teniendo en cuenta esto, resulta paradójico el hecho de que en el área de estudio se estén registrando unos niveles de ozono superiores a los detectados en otros lugares, mientras que las concentraciones de NO₂ son inferiores a las observadas en otras áreas geográficas.

El origen de estos resultados habría que buscarlo en las condiciones meteorológicas existentes en Andalucía occidental, altas temperaturas medias anuales, desarrollo de procesos de mesoescala, elevados índices de radiación solar, etc., las cuales incrementan la efectividad de los procesos fotoquímicos que conducen a la formación de ozono superficial a partir de sus precursores, así como su transporte y acumulación. Es decir, dichas condiciones posibilitan que, aún teniendo una cantidad de “materia prima”, en este caso NO₂, menor que en otras zonas, la cantidad de “producto”, ozono, que se obtiene es mayor, puesto que el proceso es más eficiente.

4.2. Selección de emplazamientos representativos.

El elevado número de puntos de muestreo que se pretenden caracterizar en este trabajo, hace que el estudio exhaustivo de todos y cada uno de ellos y su posterior presentación en esta memoria, sea inviable. Por este motivo, y con objeto de optimizar la caracterización de los niveles de ozono y NO_x en el área de estudio, se ha creído conveniente formar grupos de estaciones.

Llegados a este punto se debe recordar que el objetivo general del presente trabajo es obtener una caracterización, lo más adecuada posible, del comportamiento que presentan las concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno en Andalucía occidental. Teniendo en cuenta la amplitud del área geográfica que se pretende abarcar, la agrupación de estaciones antes comentada, se ha llevado a cabo tomando el ozono como compuesto “representativo”. Es decir, cada uno de los grupos creados estará formado por lugares en los que las concentraciones de ozono presenten un comportamiento análogo.

Se ha seleccionado el ozono como representativo puesto que puede ser transportado a medias y largas distancias (Trainer et al., 2000; Pulikesi et al., 2006). En cambio, los óxidos de nitrógeno, presentan una mayor componente local tendiendo a acumularse en las proximidades de los focos de emisión (Badr y Probert, 1993). Considerando estos factores, si lo que se pretende es caracterizar una zona tan amplia como son las cuatro provincias occidentales andaluzas, resulta más adecuado tomar el ozono como compuesto representativo, dado que, dicho elemento, posee una mayor componente regional.

La agrupación de los distintos puntos de muestreo se ha realizado empleando la técnica estadística multivariante del análisis de conglomerados, *cluster analysis* en inglés. La primera parte del apartado se dedica a presentar, brevemente, la base teórica en la que se fundamenta dicha técnica. La aplicación práctica del análisis de conglomerados al caso que nos ocupa se realiza en la segunda parte del mismo.

4.2.1. Análisis de conglomerados: fundamento teórico.

El término análisis de conglomerados o análisis cluster, se utiliza para definir un conjunto de técnicas estadísticas multivariantes, fundamentalmente algoritmos, de clasificación de datos (Anderberg, 1973). El principal objetivo de dicho conjunto de técnicas es la

búsqueda de grupos similares de objetos que se van agrupando en conglomerados o cluster, conjuntos/grupos de elementos. Los objetos englobados en cada uno de los grupos formados tienden a ser similares entre sí, alta homogeneidad interna dentro de un mismo cluster, y diferentes a los objetos de los otros grupos, alta heterogeneidad externa entre clusters, con respecto alguna o algunas variables de agrupación predeterminadas previamente. La agrupación de objetos se realiza basándose en la proximidad o lejanía de unos respecto a otros, por tanto, el concepto de distancia desempeña un papel determinante en este método estadístico (Pérez, 2005).

El análisis de conglomerados puede tener múltiples aplicaciones. Diversos autores han utilizado de forma previa esta técnica estadística con objetivos muy dispares. Entre estos, destaca el estudio de los efectos de diversos parámetros meteorológicos sobre las concentraciones de ozono detectadas en un área geográfica determinada (Davis et al., 1998); la agrupación de las trayectorias recorridas por una determinada masa de aire (Dorling et al., 1992; Stohl, 1998; Jorba et al., 2004; Toledano et al., 2009); la agrupación de las situaciones episódicas de ozono acontecidas en un lugar concreto (Beaver y Palazoglu, 2005); el estudio de las tendencias en los niveles de contaminación observados en una zona (Gramsch et al., 2006) o la agrupación de emplazamientos de medida en base a los niveles de uno o varios compuestos que se registren en los mismos (Flemming et al., 2005; Felipe-Sotelo et al., 2006; Tarasova et al., 2007); tal y como se ha llevado a cabo en el presente trabajo.

Se pueden distinguir dos grandes grupos de algoritmos en el análisis de conglomerados. Aquellos que asignan los objetos a grupos diferenciados que el propio análisis configura, sin que unos dependan de otros, se conocen como no jerárquicos. Aquellos que configuran grupos con estructuras absorbentes, de forma que clusters de niveles más bajos van siendo englobados en otros de niveles superiores, se denominan jerárquicos (Everitt, 1980). Existen diversos métodos tanto jerárquicos como no jerárquicos. Entre los primeros destaca el procedimiento propuesto por Ward (1963), destacando entre los segundos el método conocido como de "k-medias".

Los pasos a seguir para llevar a cabo el análisis cluster se presentan a continuación (Pérez, 2001). En primer lugar se formula el problema de agrupación y se definen las variables en las que se basa ésta, variables de agrupación. Posteriormente, debe optarse por un algoritmo de agrupación, jerárquico o no jerárquico. Finalmente, se debe decidir sobre el número óptimo de conglomerados.

El análisis cluster se presenta, usualmente, como un método de clasificación objetivo, sin embargo esta afirmación no es totalmente correcta. Esto se debe a que, la selección de las variables y del algoritmo de agrupación, así como del número óptimo de conglomerados resultantes son decisiones subjetivas a tomar, en la mayoría de los casos, por parte del investigador (Stohl, 1998).

De este modo, la selección del número óptimo de conglomerados ha de basarse en criterios matemáticos pero también en el conocimiento previo de las series de datos y de los emplazamientos que representan.

4.2.2. Análisis de conglomerados: aplicación práctica a la agrupación de emplazamientos de medida.

Existe un elevado número de algoritmos de clasificación por conglomerados. En este caso, se ha optado por el algoritmo no jerárquico de k-medias. Esta tipología ha sido empleada en trabajos precedentes para la agrupación de estaciones de medida en base a los niveles de un determinado compuesto que se registran en las mismas con resultados satisfactorios. Además, estudios anteriores encontrados en la bibliografía destacan las ventajas de dicho algoritmo frente a otros (Davis et al., 1998).

A la hora de aplicar el algoritmo de k-medias a la agrupación de estaciones, la primera cuestión que se plantea, con objeto de garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos, es determinar el porcentaje mínimo de datos disponibles, valores horarios de ozono, a partir del cual un punto de muestreo queda integrado en el análisis de conglomerados a llevar a cabo. El aumento progresivo de dicho porcentaje conlleva una disminución paulatina del número de estaciones a analizar, como puede observarse en la tabla 4.4.

Disponibilidad de datos horarios de O ₃ (%)	Número de estaciones
60	24
65	23
70	21
75	19
80	17
85	14
90	12
95	5

Tabla 4.4: Número de estaciones en base a la disponibilidad de datos horarios de ozono.

Partiendo de la premisa establecida en el párrafo anterior, se ha buscado la relación más adecuada entre el tanto por ciento de valores horarios de ozono disponibles y el número de emplazamientos que entran a formar parte del análisis de conglomerados. Se ha considerado la utilización del 75%, dado que, dicho valor, por una parte, proporciona un número de estaciones lo suficientemente amplio como para considerar cubierta la práctica totalidad del área de estudio, con un total de 19, y, por otra, se garantiza la fiabilidad de los resultados obtenidos (cada uno de los 19 emplazamientos utilizados ha debido registrar, como mínimo, 36 meses a lo largo del período de estudio).

Tras establecer las estaciones que forman parte del análisis cluster, el siguiente paso consiste en definir las variables de agrupación en base a las cuales se realizará dicho análisis. Siguiendo la metodología empleada por Flemming et al., (2005) y Tarasova et al., (2007), han sido tres las variables de agrupación utilizadas: la media diaria de las concentraciones de ozono registradas en los distintos emplazamientos de medida a lo largo del período de estudio; el promedio 24 horas obtenido a partir de los valores

horarios de ozono y la variabilidad diaria, entendida ésta como el resultado de la resta entre el máximo y mínimo diario dividido entre la media diaria de ozono.

Una vez concretadas las variables de agrupación, se puede llevar a cabo el análisis de conglomerados propiamente dicho. Para ello, se ha utilizado el paquete estadístico SPSS en su versión 14.0. Como se ha comentado con anterioridad, a la hora de seleccionar el número óptimo de cluster se han considerado diversos aspectos. Por una parte, la experiencia acumulada por parte del investigador acerca del comportamiento que presenta el ozono en el área de estudio, y por otra, los resultados obtenidos en trabajos precedentes (Felipe-Sotelo et al., 2006; Tarasova et al., 2007). Teniendo en cuenta dichos factores, se ha estimado oportuno acotar el análisis de conglomerados a un número comprendido entre los 5 y los 7 grupos.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.5, se observa como, dependiendo de la variable de agrupación que se seleccione, los emplazamientos que forman cada uno de los cluster originados son diferentes. De este modo, una estación puede quedar encuadrada en un cluster determinado en base a una variable de agrupación, y en otro cluster distinto si dicha agrupación se realiza en base a otra variable.

A pesar de esto, en la tabla 4.5 se muestra como los resultados obtenidos con las tres variables de agrupación utilizadas no difieren en exceso. De esta forma, dichos resultados parecen indicar que lugares como Alcornocales, Carteya y El Arenosillo por un lado, o Bermejales, Centro y San Jerónimo por otro, conforman grupos diferenciados independientemente de la variable de agrupación que se emplee. Este hecho también se constata con la estación de Torneo, la cual parece formar un cluster individual sea cuál sea la variable de selección utilizada. En el caso de otros puntos de medida la pertenencia a un cluster determinado no queda definida tan claramente, este es el caso de estaciones como Sierra Norte o Aljarafe.

Una vez el paquete estadístico proporciona los resultados de forma automática, para los casos de 5, 6 y 7 cluster, el investigador debe definir el número óptimo de conglomerados. Para ello, se tendrán en cuenta criterios estadísticos, así como el conocimiento previo de los niveles y características que presentan los distintos emplazamientos de medida analizados.

Con el objetivo de determinar el número idóneo de cluster, se han calculado y representado en forma de diagrama de cajas, los centros de los clusters obtenidos para los casos de 5, 6 y 7 cluster, para las tres variables de agrupación utilizadas, figura 4.19.

En dichos diagramas se representa el valor máximo (círculo), el percentil 99 (triángulo con el vértice hacia arriba), percentil 95 (extremo superior de la barra), percentil 75 (límite superior de la caja), percentil 50 (estrella), media (barra media de la caja), percentil 25 (límite inferior de la caja), percentil 5 (extremo inferior de la barra), percentil 1 (triángulo con el vértice hacia abajo) y mínimo (cuadrado) de cada uno de los centros de los clusters.

Estaciones de medida englobadas en cada uno de los cluster		
Variable de agrupación	Nº de Cluster	
Media diaria	5	(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja, Aljarafe, Sierra Norte) (Santa Clara, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas) (Bermejales, Centro, San Jerónimo) (Torneo)
Promedio 24h		(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo, San Fernando) (Sierra Norte) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, Cartuja, Aljarafe, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas) (Bermejales, Centro, San Jerónimo, Santa Clara) (Torneo)
Variabilidad diaria		(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo, Cortijillos) (Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja, Aljarafe, Sierra Norte) (Santa Clara, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas, San Jerónimo) (Bermejales, Centro) (Torneo)
Media diaria	6	(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja) (Sierra Norte) (Santa Clara, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas, Aljarafe) (Bermejales, Centro, San Jerónimo) (Torneo)
Promedio 24h		(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, El Carmen) (Aljarafe, Sierra Norte, Cortijillos) (Santa Clara, La Orden, Alcalá, Dos Hermanas) (Bermejales, Centro, San Jerónimo) (Torneo)
Variabilidad diaria		(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja) (Aljarafe, Sierra Norte) (Santa Clara, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas) (Bermejales, Centro, San Jerónimo) (Torneo)
Media diaria	7	(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja) (Aljarafe) (Sierra Norte) (Santa Clara, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas) (Bermejales, Centro, San Jerónimo) (Torneo)
Promedio 24h		(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo, San Fernando) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, Cartuja, El Carmen, La Orden, Alcalá) (Aljarafe) (Sierra Norte) (Santa Clara, Dos Hermanas) (Bermejales, Centro, San Jerónimo) (Torneo)
Variabilidad diaria		(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo) (Cortijillos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja) (Aljarafe) (Sierra Norte) (Santa Clara, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas) (Bermejales, Centro, San Jerónimo) (Torneo)

Tabla 4.5: Resultado del análisis cluster, para los casos de 5, 6 y 7 cluster, tomando como variables de agrupación la media diaria, el promedio 24 horas y la variabilidad diaria de las concentraciones de ozono. Período 2003-2006.

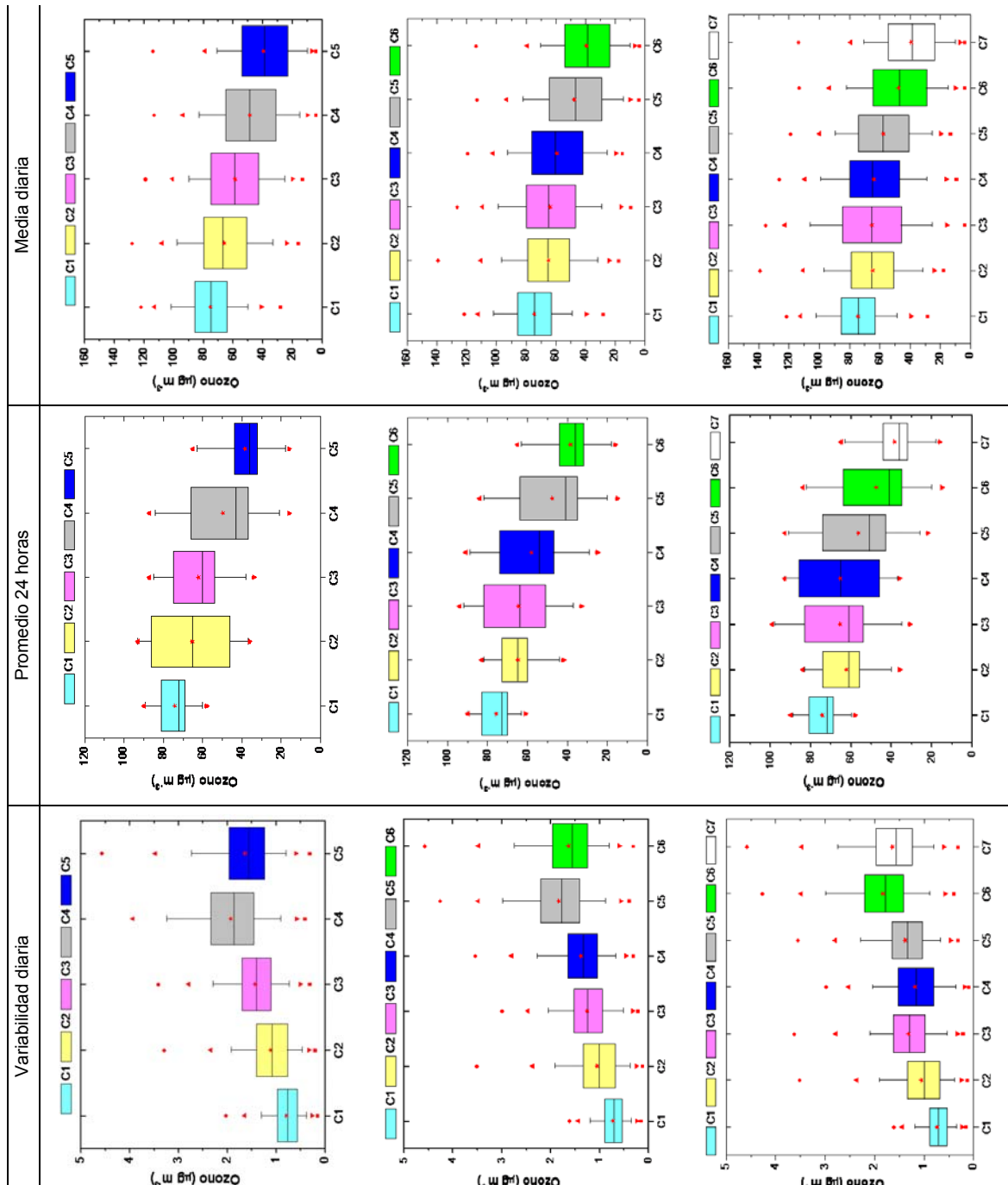


Figura 4.19: Diagrama de cajas de los centros de los cluster obtenidos con las medias diarias, promedio 24h y variación diaria, para los casos de 5, 6 y 7 cluster.

Se observa como, para las tres variables, en el caso de seleccionar 5 cluster, los centros de los mismos presentan características distintas puesto que las cajas son diferentes. Para el caso de 6 cluster tan sólo la variabilidad diaria presenta cajas diferenciadas. De este modo, para 6 cluster, en el caso de la media diaria las cajas de los cluster 2, 3 y 4 son bastante similares. Algo similar ocurre para 6 clusters con el promedio 24 horas dónde las cajas de los cluster 2 y 3 presentan similitudes significativas. En el caso de 7 cluster, de nuevo es la variabilidad diaria la única variable que establece cajas diferenciadas. Sin embargo, tanto la media diaria como el promedio 24 h presentan

cluster con cajas similares (cluster 2, 3 y 4 en el caso de la media diaria y cluster 2 y 3 en el caso del promedio 24h).

Los resultados presentados anteriormente parecen indicar que la variabilidad diaria fija cajas diferenciadas independientemente del número de grupos que se establezca, 5, 6 ó 7. Así mismo, considerando dichos factores, parece ser que el número óptimo de cluster es 7 (como se ha establecido en párrafos anteriores, la elección del número óptimo de conglomerados es una decisión subjetiva a tomar, en la mayoría de los casos, por el investigador).

Por tanto, considerando la variabilidad diaria como la variable de selección más representativa, pues engloba al valor máximo, mínimo y medio diario, y asumiendo siete como el número óptimo de conglomerados en el área de estudio, los emplazamientos de medida quedarían agrupados de la siguiente forma, tabla 4.6:

Cluster	Estaciones
1	(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo)
2	(Cortijos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja)
3	(Aljarafe)
4	(Sierra Norte)
5	(Santa Clara, La Orden, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas)
6	(Bermejales, Centro, San Jerónimo)
7	(Torneo)

Tabla 4.6: Resultado del análisis cluster, para el caso de 7 cluster, tomando como variable de agrupación la variabilidad diaria de las concentraciones de ozono (2003-2006).

Con objeto de garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos, en el análisis de conglomerados presentado anteriormente, se han considerado únicamente aquellas estaciones de las que se dispusiera de un porcentaje de valores horarios de ozono mayor o igual al 75% a lo largo del período de estudio. Por este motivo, diversos puntos de muestreo ubicados en Andalucía occidental han quedado fuera de dicho estudio, concretamente 10.

Con el fin de solventar la cuestión planteada con anterioridad, se ha repetido el mencionado análisis pero, en este caso, reduciendo el período de estudio al año 2005, año para el que se tiene una mayor disponibilidad de valores horarios de ozono.

En la tabla 4.7 se presenta el número de estaciones que entran a formar parte del análisis de conglomerados a llevar cabo en función del porcentaje de valores horarios de ozono disponible durante el año 2005.

Disponibilidad de datos horarios de O ₃ (%)	Número de estaciones
60	28
65	28
70	28
75	28
80	28
85	27
90	26
95	21

Tabla 4.7: Número de estaciones en base a la disponibilidad de datos horarios de ozono año 2005.

Entran a formar parte de este nuevo análisis de conglomerados 28 de las 29 estaciones ubicadas en Andalucía occidental. Tan sólo queda fuera del mismo Mazagón. En este lugar la disponibilidad de datos horarios de ozono en el año 2005 es del 48%.

Este nuevo análisis se ha realizado utilizando el algoritmo de k-medias y tomando como variable de agrupación la variabilidad diaria. Así mismo, teniendo en cuenta los resultados presentados anteriormente, el análisis ha quedado delimitado a siete clusters, dado que, éste parece ser el número óptimo de conglomerados.

La agrupación de estaciones obtenida, a través del paquete estadístico SPSS, en este nuevo análisis cluster se presenta en la tabla 4.8.

Cluster	Estaciones
1	(Alcornocales, Carteya, El Arenosillo, Valverde)
2	(Cortijos, Marconi, Río San Pedro, San Fernando, Cartuja, La Línea)
3	(Aljarafe)
4	(Sierra Norte, Doñana)
5	(Santa Clara, La Orden, La Rábida, El Carmen, Alcalá, Dos Hermanas, Campamento, Asomadilla, Chapín)
6	(Bermejales, Centro, San Jerónimo, Lepanto)
7	(Torneo)

Tabla 4.8: Resultado del análisis cluster, para el caso de 7 cluster, tomando como variable de agrupación la variabilidad diaria de las concentraciones de ozono (2005).

Si se comparan los resultados obtenidos en los dos análisis de conglomerados llevados a cabo, un primer análisis considerando todo el período de estudio y un segundo tomando únicamente los datos horarios de ozono del año 2005, tablas 4.6 y 4.8 respectivamente, se puede observar que en ambos se obtienen resultados muy similares.

Al cluster 1 se le une Valverde, quedando formado por Alcornocales, Carteya, El Arenosillo y el propio Valverde. Todos estos lugares presentan un carácter rural, a excepción de Carteya que posee cierta influencia industrial, donde la variabilidad diaria de las concentraciones de ozono adquiere los valores más bajos del área de estudio.

Al cluster 2 obtenido en el primer análisis, tabla 4.6, se suma La Línea, quedando integrado exclusivamente por puntos de muestreos ubicados en la provincia de Cádiz, tanto en Bahía de Algeciras como en Bahía de Cádiz.

El tercero de los cluster formados es el mismo en ambos análisis y está compuesto por una única estación, Aljarafe, emplazamiento en el cual, durante el período de estudio, se han detectado las mayores concentraciones de ozono de Andalucía occidental, apartado 4.1.1.

A diferencia de lo que sucediera en el primero de los análisis realizados, donde el cluster 4 estaba formado únicamente por un punto de muestreo, Sierra Norte, en el segundo análisis a dicho lugar se le suma Doñana. Ambos lugares están situados en el seno de dos espacios naturales protegidos de Andalucía occidental, con lo que parece coherente que se encuadren en el mismo grupo.

En los dos análisis llevados a cabo, los cluster 5 y 6 están conformados por puntos de muestreo con un carácter, generalmente, urbano. Respecto al primer análisis realizado, al cluster 5 se le unen La Rábida en Huelva, Campamento y Chapín en Cádiz y Asomadilla en Córdoba. Uniéndose al 6 la estación de Lepanto.

Finalmente, el cluster 7, al igual que el 3, está formado por un único punto de muestreo en ambos casos, Torneo. Este es el caso contrapuesto al cluster 3, se trata de un lugar con una marcada influencia del tráfico en el que, como se ha establecido en apartados precedentes, se están detectando los niveles de ozono más bajos del área de estudio.

Como se ha comentado en la parte inicial del presente apartado, el objetivo principal del mismo es seleccionar una serie de estaciones representativas (de entre el conjunto de emplazamientos analizados) en las que, posteriormente, se analizará el comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x en Andalucía occidental.

A la hora de seleccionar dichos lugares, se han considerado diversos factores. Se busca cubrir la mayor parte del área de estudio; es decir, se ha considerado la distribución geográfica de los puntos de muestreo. Así mismo, otro de los factores que se ha tenido en cuenta son los resultados obtenidos en el análisis de conglomerados llevado a cabo. Finalmente, se ha aplicado el conocimiento previo que el investigador posee acerca de las series de datos y los lugares que representan; al igual que los resultados obtenidos en trabajos precedentes (Adame et al., 2008a).

Por todo ello, se han seleccionado, como representativos de los 7 cluster obtenidos, 12 emplazamientos de medida, véase tabla 4.9.

Provincia	Emplazamientos
Cádiz	Alcornocales (C1), Campamento (C5), Chapín (C5) y San Fernando (C2)
Córdoba	Asomadilla (C5)
Huelva	El Arenosillo (C1), El Carmen (C5) y Valverde (C1)
Sevilla	Aljarafe (C3), Bermejales (C6), Sierra Norte (C4), Torneo (C7)

Tabla 4.9: Emplazamientos considerados como representativos. Siendo, C1: Cluster 1; C2: Cluster 2; C3: Cluster 3; C4: Cluster 4; C5: Cluster 5; C6: Cluster 6 y C7: Cluster 7.

Estos lugares se distribuyen por las cuatro provincias occidentales andaluzas, a lo largo y ancho de la zona de estudio, abarcando, de esta forma, las distintas áreas de interés que, desde el punto de vista de la contaminación atmosférica, existentes en la misma, figura 4.20.

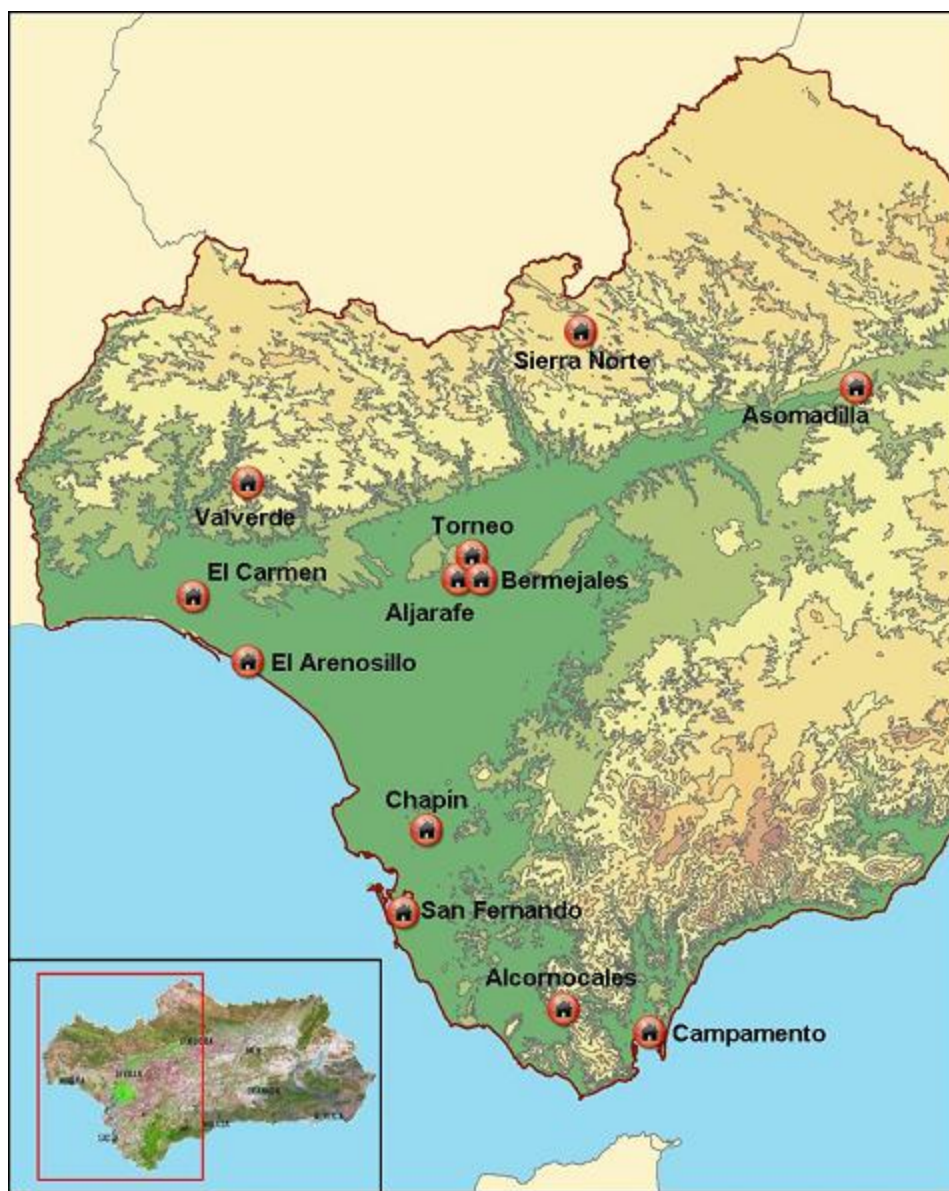


Figura 4.20: Ubicación de las estaciones seleccionadas como representativas.

Las zonas de interés a las que se hacía referencia en el párrafo anterior son las siguientes: por un lado, están las cuatro capitales de provincia ubicadas en Andalucía occidental (Cádiz, Córdoba, Huelva y Sevilla), todas ellas constituyen por si misma importantes focos de emisión de diversos compuestos atmosféricos, entre ellos los NO_x y COVs. Además, en esta zona se ubican dos de las áreas más industrializadas de la Península Ibérica como son la ciudad de Huelva y su entorno y bahía de Algeciras. Finalmente, existen otras zonas suburbanas y/o rurales, consideradas como “de transición” en las que, ya sea por su riqueza ecológica, por su elevado potencial agrícola-ganadero o por su lejanía de los fuentes de emisión, el estudio de la dinámica atmosférica del ozono y los NO_x se torna de gran interés. Como se observa en al figura 4.20, los lugares seleccionados cubren todas las zonas de interés antes enunciadas.

El trabajo realizado ha permitido reducir sustancialmente el número de puntos de medida a analizar, de esta forma, de las 29 estaciones iniciales se ha pasado a 12, aproximadamente 1/3 de las mismas.

Capítulo V

EVOLUCIÓN ESPACIO-TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE O₃ Y NO_x

Para caracterizar adecuadamente el comportamiento del ozono y los NO_x en Andalucía occidental, además de conocer la magnitud que presentan las concentraciones de estos compuestos en dicha zona, materia discernida en el capítulo anterior, es necesario conocer su variabilidad en la misma.

El ozono y los NO_x pueden presentar cuatro periodicidades temporales distintas, anual, estacional, semanal y diaria; las cuales pueden tener un origen natural, asociado a la variación de las condiciones meteorológicas, o bien un origen antropogénico, vinculado a la variación en los patrones de emisión directa por parte del ser humano.

El análisis de la variabilidad espacial y temporal que siguen los niveles de ozono y NO_x permitirá establecer los patrones de comportamiento de estas sustancias. Así mismo, se obtendrá una aproximación al carácter que poseen las distintas estaciones de medida analizadas, dado que, los ciclos que describen estos compuestos en dichos lugares, serán diferentes en función del entorno en el que se ubique cada uno de ellos.

En el capítulo precedente, se han seleccionado 12 puntos de muestreo como representativos del comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x en Andalucía occidental. Por tanto, el estudio de la evolución espacial y temporal que se lleva a cabo en este capítulo se centrará en estos lugares.

5.1. Evolución anual y mensual.

El análisis de la variación anual de los niveles de ozono y NO_x tiene por objetivo conocer si, en el área de estudio, existe una pauta en relación al comportamiento interanual de dichos niveles. Por otro lado, mediante el estudio de la evolución mensual se determinará durante qué períodos del año se obtienen los niveles mínimos, así como los picos mensuales de concentración de estos compuestos.

5.1.1. Evolución interanual.

Se ha calculado el valor medio anual a partir de las series de valores diarios de O₃ y NO_x obtenidos en los distintos puntos de muestreo durante los cuatro años analizados, tabla 5.1. Con objeto de garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos, para el cálculo de este valor medio anual se ha aplicado el criterio de calidad del 75%.

Estación	NO						NO ₂						O ₃					
	2003	2004	2005	2006	03-06		2003	2004	2005	2006	03-06		2003	2004	2005	2006	03-06	
Campamento	6.5 ± 5.1	Sd	Sd	8.6 ± 4.5	7.6 ± 4.8		25 ± 13	Sd	Sd	27 ± 9	26 ± 11		41 ± 19	52 ± 19	68 ± 21	57 ± 15	55 ± 19	
Alcornocales	7.3 ± 1.3	5.7 ± 1.5	6.4 ± 2.3	4.9 ± 1.4	6.1 ± 1.6		15 ± 6	14 ± 6	15 ± 6	12 ± 6	14 ± 6		76 ± 16	76 ± 18	78 ± 14	76 ± 14	77 ± 16	
Chapín	27 ± 17	Sd	6.9 ± 7.3	11 ± 10	15 ± 11		42 ± 13	Sd	18 ± 7	18 ± 10	26 ± 10		Sd	35 ± 13	66 ± 22	69 ± 26	57 ± 20	
S. Fernando	17 ± 11	10 ± 6	9.6 ± 3.9	11 ± 7	12 ± 7		22 ± 8	21 ± 9	20 ± 9	22 ± 9	21 ± 9		67 ± 21	66 ± 23	71 ± 20	73 ± 23	69 ± 22	
Asomadilla	Nd	Nd	7.6 ± 3.6	10 ± 5	8.8 ± 4.3		Nd	Nd	23 ± 8	27 ± 10	25 ± 9		Nd	Nd	61 ± 23	59 ± 2	60 ± 13	
El Arenosillo	Nd	Nd	10 ± 2	14 ± 5	12 ± 4		Nd	Nd	24 ± 4	32 ± 11	28 ± 8		78 ± 19	67 ± 20	77 ± 18	67 ± 19	72 ± 19	
El Carmen	7.8 ± 7.3	7.1 ± 8.5	8.4 ± 7.3	8 ± 12	7.8 ± 8.8		14 ± 10	15 ± 8	9.0 ± 6.0	15 ± 8	13 ± 8		64 ± 20	55 ± 21	62 ± 18	61 ± 18	61 ± 19	
Valverde	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd		Nd	Nd	Nd	Nd	Nd		74 ± 23	Sd	84 ± 19	80 ± 19	79 ± 20	
Aljarafe	6.8 ± 6.1	6.9 ± 7.8	7.1 ± 5.9	10 ± 9	7.7 ± 7.2		24 ± 14	24 ± 13	26 ± 12	27 ± 13	25 ± 13		73 ± 24	65 ± 31	63 ± 22	61 ± 23	66 ± 25	
Bermejales	33 ± 29	35 ± 33	23 ± 25	21 ± 24	28 ± 28		76 ± 17	76 ± 18	78 ± 14	76 ± 14	76 ± 16		47 ± 20	43 ± 23	74 ± 30	48 ± 22	53 ± 24	
Sierra Norte	3.2 ± 0.3	3.4 ± 0.8	3.4 ± 1.1	3.8 ± 1.1	3.5 ± 0.8		6.8 ± 1.6	7.5 ± 1.7	6.7 ± 1.8	7.7 ± 2.1	7.2 ± 1.8		65 ± 25	57 ± 20	69 ± 21	64 ± 20	64 ± 22	
Torneo	32 ± 23	41 ± 33	43 ± 29	33 ± 24	37 ± 27		43 ± 15	37 ± 14	50 ± 15	50 ± 12	45 ± 14		32 ± 12	35 ± 20	43 ± 19	52 ± 17	41 ± 17	

Tabla 5.1: Valores medios anuales, ± desviación estándar, de NO_x y O₃ (en µg·m⁻³). Siendo Sd: Sin dato; Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

Las mayores concentraciones medias anuales de NO se han obtenido en zonas urbanas con alta influencia de las fuentes directas de emisión, fundamentalmente del tráfico. De este modo, durante el año 2005, en Torneo, se ha registrado el valor medio anual de NO más elevado, $43 \pm 29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Igualmente destacan los valores obtenidos en Bermejales y Chapín a lo largo del período de estudio, $28 \pm 28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $15 \pm 11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente.

En la tabla 5.1 se puede observar los elevados valores que adquiere la desviación estándar obtenida. Este hecho se acentúa en el caso del NO, dado el carácter netamente primario que presenta este compuesto. Este carácter primario hace que las concentraciones de NO obtenidas en las distintas estaciones fluctúe enormemente a lo largo del año, lo cual origina unos valores de desviación estándar muy elevados.

El comportamiento de las concentraciones medias anuales de NO en Chapín es llamativo. En 2003 se tiene un nivel medio próximo al obtenido en dos estaciones situadas en el casco urbano de Sevilla, Torneo y Bermejales. Esto hace que el valor medio anual de concentración de NO en este lugar durante el período de estudio, se revele como el tercer registro más elevado de Andalucía occidental. Sin embargo, en los restantes años, las concentraciones medias anuales de dicho compuesto en este punto son menos significativas. Si se omite el año 2003, el valor medio anual de NO obtenido en Chapín durante este período, $8.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, es del mismo orden al registrado en el emplazamiento urbano de Córdoba (en Asomadilla se tiene un valor medio anual en dicho período de $8.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y en el de Huelva, en El Carmen el valor medio de concentración de NO para los años 2005 y 2006 es de $8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Este comportamiento se reproduce en el caso del NO₂, es decir, en este emplazamiento, durante el año 2003 se tiene un nivel medio anual de dióxido de nitrógeno muy superior al registrado durante el resto del período de estudio.

Estos resultados parecen indicar que, en la zona donde se ubica la estación de Chapín, en 2003, debieron converger una serie de factores meteorológicos y/o de origen antropogénico, incremento de las emisiones directas, que provocaron que las concentraciones de NO_x en este punto experimentaran un incremento significativo en relación a años posteriores.

El valor medio anual de NO registrado en la estación urbana de Córdoba para los cuatro años analizados, Asomadilla, $8.8 \pm 4.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, es levemente superior al obtenido en el emplazamiento urbano de Huelva, El Carmen, $7.8 \pm 8.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, siendo este último similar al observado en Aljarafe, $7.7 \pm 7.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, punto de medida ubicado en el área metropolitana de Sevilla, y al registrado en Campamento, $7.6 \pm 4.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, estación que presenta cierta influencia industrial.

Los niveles medios anuales de NO más bajos se han observado en áreas rurales, tales como Alcornocales en Cádiz o Sierra Norte en Sevilla. La ausencia de fuentes directas de emisión en sus proximidades, hace que las concentraciones de dicho compuesto en estas zonas permanezcan relativamente bajas y prácticamente constantes a lo largo del

período de estudio. En Alcornocales se tiene un valor medio anual de NO durante dicho período de $6.1 \pm 1.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En Sierra Norte se han observado los niveles medios anuales más bajos de toda Andalucía occidental, con un valor medio de $3.5 \pm 0.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

En el tercero de los lugares rurales analizados, El Arenosillo (Huelva), el nivel medio anual de NO obtenido en estos cuatro años, supera al observado en emplazamientos urbanos, suburbanos e/o industriales tales como El Carmen en Huelva, Aljarafe en Sevilla o Campamento en Cádiz. Actualmente se están estudiando las causas que originan estas altas concentraciones de NO en un punto de medida no afectado, al menos a priori, por fuentes directas de emisión.

En relación a la evolución interanual que presentan los niveles medios anuales de NO en los distintos puntos de muestreo, indicar que, tan sólo en Aljarafe se ha observado un leve incremento de dichas concentraciones durante los cuatro años analizados. De este modo, se ha pasado de un nivel medio anual de $6.8 \pm 6.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2003 a $10 \pm 9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2006. En los restantes lugares, o bien no se observa una tendencia interanual definida, o bien dichas concentraciones permanecen prácticamente constantes, como en el caso anteriormente citado de los puntos de medida ubicados en zonas rurales.

Como puede observarse en la tabla 5.1, las concentraciones medias anuales de NO₂ obtenidas en el conjunto de emplazamientos analizados a lo largo del período de estudio, son superiores a los niveles medios anuales de NO. Por término medio, los registros anuales de NO₂ en Andalucía occidental son $13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ superiores a los de NO. La mayor diferencia entre las concentraciones medias anuales de ambos compuestos se observan en Bermejales, $48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, siendo en Sierra Norte donde dicha diferencia es más pequeña, $3.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Al igual que ocurriera en el caso del NO, los niveles medios anuales de NO₂ más elevados se están registrando en aquellas áreas que presentan una mayor influencia de las fuentes directas de emisión, emplazamientos urbanos de Sevilla. Durante los cuatro años analizados, en Bermejales y Torneo se han obtenido las concentraciones medias anuales de NO₂ más altas de Andalucía occidental, con $76 \pm 16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $45 \pm 14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente.

Si se analizan de forma independiente los emplazamientos de carácter urbano ubicados en esta región, los resultados descritos anteriormente para el NO se repiten en el caso del NO₂. Es de nuevo en El Carmen, Huelva, donde las concentraciones medias anuales son más bajas, $13 \pm 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los niveles medios anuales obtenidos en las estaciones urbanas de Córdoba y Cádiz, Asomadilla y Chapín, son del mismo orden, aproximándose a los $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Como se ha comentado con anterioridad, en las estaciones situadas en el casco urbano de Sevilla se han obtenido los registros medios anuales de dióxido de nitrógeno más elevados. El nivel medio de concentración de NO₂ obtenido en Bermejales a lo largo del período de estudio triplica al de Asomadilla y Chapín, siendo seis veces superior al de El Carmen.

Estos resultados constatan la importancia del tráfico como fuente de contaminantes atmosféricos en medianas y grandes ciudades como Sevilla, pudiendo producir unos niveles de inmisión de NO_x superiores a los generados en una ciudad relativamente pequeña y con influencia industrial como Huelva.

En zonas rurales las concentraciones medias anuales de NO₂ suelen ser menos significativas. A modo de ejemplo se presentan los valores obtenidos en dos puntos rurales de Andalucía occidental, Alcornocales (Cádiz), $14 \pm 6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, y Sierra Norte (Sevilla), $7.2 \pm 1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Es preciso destacar que en la estación urbana de Huelva, El Carmen, se están registrando unos niveles medios anuales de NO₂ similares a los obtenidos en una zona netamente rural como Alcornocales. En El Arenosillo (Huelva), zona rural, se han obtenido unos valores medios anuales de NO₂ superiores a los que cabía esperar considerando el entorno en el que se ubica dicho punto de muestreo. Las causas de estos resultados están siendo analizadas en la actualidad.

Para el NO₂, a diferencia del NO, existe una mayor homogeneidad en cuanto a las concentraciones medias anuales obtenidas en las distintas estaciones de medida. Así, de los 12 lugares analizados, en el 50% de los mismos, el valor medio anual de NO₂ durante el período de estudio oscila entre los 20 y los 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Al igual que en el caso del NO, tan sólo en Aljarafe se ha observado un leve incremento de las concentraciones medias anuales de dióxido de nitrógeno durante los cuatro años analizados. En Alcornocales, San Fernando, Bermejales y Sierra Norte, dichas concentraciones han permanecido prácticamente constantes a lo largo del período de estudio. En los restantes emplazamientos, los niveles medios anuales de NO₂ fluctúan de un año a otro sin presentar una pauta definida.

El comportamiento de las concentraciones medias anuales de ozono es prácticamente opuesto al descrito anteriormente en el caso de los NO_x. Así, son los lugares que presentan una mayor influencia de las fuentes directas de emisión donde se han obtenido los niveles más bajos. En dos de los emplazamientos situados en el casco urbano de Sevilla se han registrado los valores más reducidos de Andalucía occidental, $41 \pm 17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Torneo y $53 \pm 24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Bermejales. Los niveles obtenidos en los puntos ubicados en entornos urbanos de Cádiz, Córdoba y Huelva son del mismo orden y superiores a los observados en la ciudad de Sevilla.

En zonas alejadas de las teóricas fuentes de emisión, estaciones rurales, periféricas y/o suburbanas, se observan las concentraciones medias anuales de ozono más elevadas. Destacan Valverde y El Arenosillo en Huelva y Alcornocales en Cádiz. En estos tres lugares el nivel medio anual de ozono a lo largo del período de estudio supera los 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

En tres de los doce puntos analizados, los registros medios anuales de ozono han experimentado un incremento desde 2003 a 2006. Tal es el caso de Chapín y San Fernando en Cádiz y Torneo en Sevilla. De entre estos tres puntos, destaca Chapín, donde la concentración media anual de este gas se ha duplicado en apenas tres años,

pasando de los $35 \pm 13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2003 a $69 \pm 26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2006. Este incremento es menos significativo en Torneo y San Fernando, situándose el mismo en torno a los 10 y $6.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. En Aljarafe, se observa el comportamiento opuesto; es decir, las concentraciones medias anuales de ozono obtenidas en este lugar han descendido a lo largo del período de estudio; en 2006 se tiene un nivel medio anual de ozono $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ inferior al detectado en 2003. En las ocho restantes estaciones analizadas los niveles medios anuales de ozono fluctúan de un año a otro sin presentar una tendencia definida.

5.1.2. Evolución mensual.

En la figura 5.1 se presenta el valor medio mensual, junto con su respectiva desviación estándar, de las concentraciones de ozono y NO_x obtenido en las doce estaciones analizadas. Estos valores han sido calculados a partir de las series de valores diarios. Al igual que se procediera en el caso anterior, únicamente se ha calculado el valor medio mensual de ozono, NO y NO₂ durante un mes determinado si la disponibilidad de valores diarios durante dicho mes era mayor o igual al 75%.

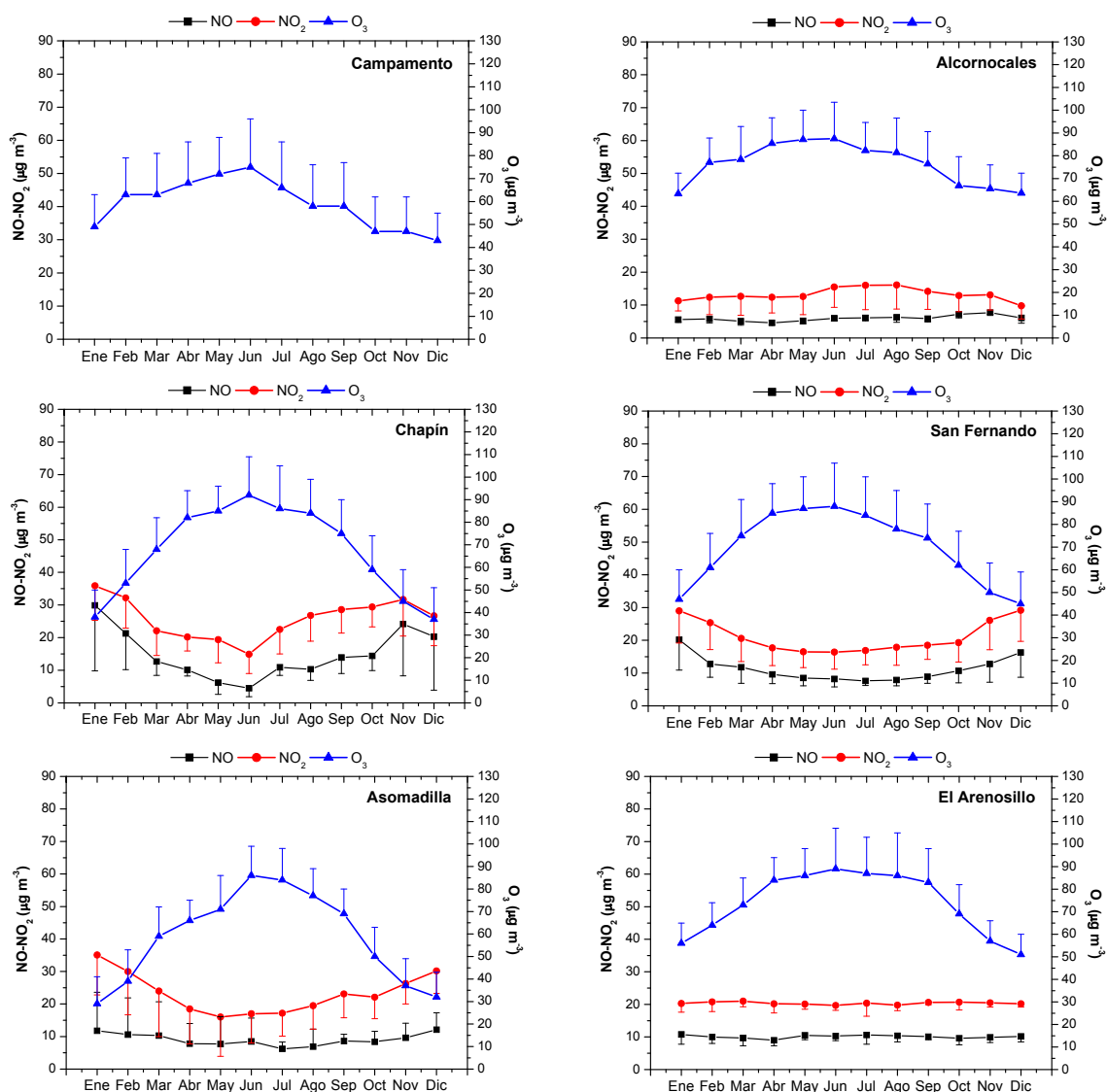


Figura 5.1: Evolución mensual de las concentraciones de ozono y NO_x. Período 2003-2006.

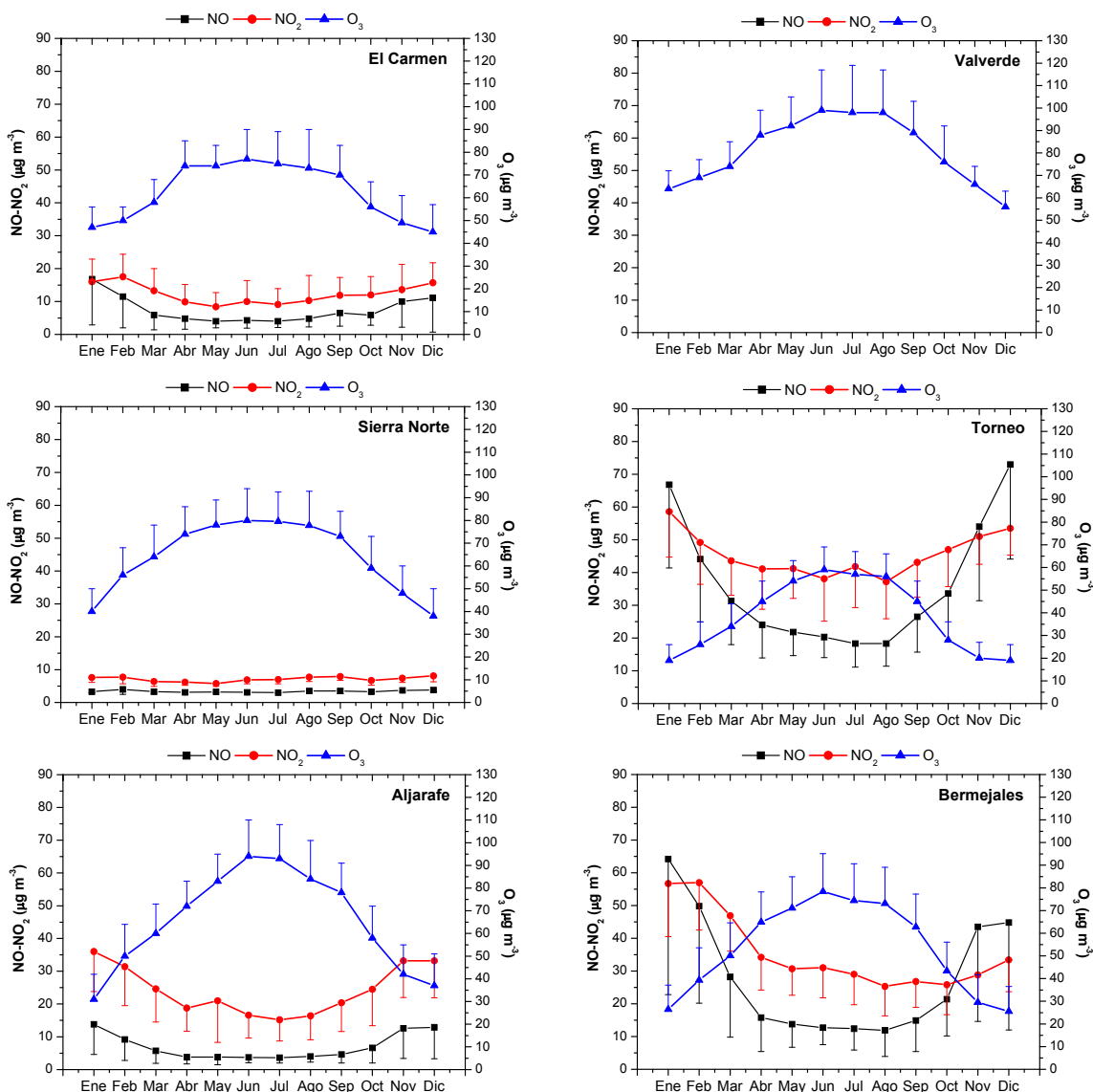


Figura 5.1 (continuación): Evolución mensual de las concentraciones de ozono y NO_x. Período 2003-2006.

En los doce emplazamientos tomados como representativos, tanto el ozono como los óxidos de nitrógeno presentan un ciclo estacional. Los registros máximos de ozono se alcanzan en primavera-verano, siendo durante el otoño-invierno cuando las concentraciones son más bajas. El ciclo anual del NO y el NO₂ es bastante similar en todas las estaciones de medida y prácticamente opuesto al del ozono, con máximos en otoño-invierno y mínimos en primavera-verano, salvo en zonas rurales donde los niveles de NO_x permanecen relativamente constantes a lo largo del año. Este comportamiento estacional se ajusta al descrito como “típico” para estos compuestos en el capítulo II, asemejándose al observado en puntos de medida ubicados en otras latitudes (Kalabokas et al., 2000; Xie-Kang y Wei-Zhen, 2006).

Como se ha establecido en el párrafo anterior, las concentraciones de ozono describen un ciclo anual, siendo durante los meses cálidos del año cuando se alcanzan los niveles máximos de este elemento. En las doce estaciones analizadas, el máximo anual ha tenido lugar en junio. Durante dicho mes se ha obtenido la concentración media mensual

más elevada, 99 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Valverde, Huelva. Estos registros máximos de ozono coinciden con los valores medios mensuales de NO y NO₂ más bajos, los cuales pueden producirse, dependiendo del emplazamiento de medida, desde abril hasta agosto. En Sierra Norte, punto rural ubicado en la provincia de Sevilla, se observan los valores mínimos anuales de NO y NO₂ más reducidos con 3.0 y 5.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente.

En el período cálido, en Andalucía occidental, se tienen una serie de condiciones meteorológicas y/o atmosféricas que incrementan la efectividad del conjunto de reacciones que conducen a la formación de ozono superficial a partir de sus precursores. Esto hace que sea durante este intervalo cuando se obtengan las concentraciones de ozono más elevadas, al mismo tiempo que se registran los valores más bajos de NO_x (Adame et al., 2008a).

Los niveles medios mensuales de ozono más pequeños se obtienen durante el período frío. En el 60% de los lugares analizados, el mínimo anual se ha registrado en diciembre, siendo en Torneo, durante dicho mes, el lugar en el que se ha observado el valor medio mensual más bajo, 19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En estos meses fríos, coincidiendo con los registros mínimos de ozono, se observan los valores medios mensuales de NO_x más elevados. En el caso del NO, ha sido durante el mes de diciembre cuando se ha alcanzado el valor medio mensual más alto, 73 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Torneo. Los 59 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ obtenidos como valor medio de NO₂ en Torneo durante el mes de enero constituyen el registro medio mensual más elevado obtenido a lo largo del período de estudio.

En general, en zonas en las que se registran elevadas concentraciones de NO_x se tienen bajos niveles de ozono al reaccionar éste con el NO presente en el ambiente para formar NO₂. Esto puede contribuir a explicar el hecho de que sea en Torneo, emplazamiento considerablemente afectado por las emisiones directas, donde se están registrando las concentraciones de NO_x más elevadas junto con los niveles de ozono más bajos de Andalucía occidental.

En todos los puntos de muestreo analizados el ozono sigue el ciclo anual anteriormente descrito. No obstante, este ciclo puede presentar variaciones significativas de un lugar a otro, en función de una serie de factores entre los que destacan la ubicación del emplazamiento y las condiciones meteorológicas presentes en la zona (Jenkin y Clemistshasw, 2000; Monks, 2000). De este modo, los doce lugares seleccionados pueden agruparse en distintos conjuntos atendiendo a la morfología que muestra el ciclo anual de ozono en los mismos. Estos grupos presentan características diferentes los unos de los otros, entre éstas cabe resaltar las siguientes:

a) Grupo 1, formado por lugares en las que el ozono describe una curva acusada con un máximo claramente definido en el mes de junio.

En este grupo se engloban las estaciones de Chapín en Cádiz, Asomadilla en Córdoba y Aljarafe, Bermejales y Torneo en Sevilla. A excepción de Aljarafe, punto situado en el área metropolitana de Sevilla, los restantes emplazamientos encuadrados en este primer

grupo están ubicados en zonas netamente urbanas con una elevada influencia de las fuentes directas de emisión, sobre todo del tráfico.

La amplitud media mensual de este conjunto, diferencia entre la media de los máximos y la media de los mínimos, es la más alta, con un valor medio de aproximadamente 54 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En Aljarafe este parámetro alcanza un valor más elevado, 63 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, siendo en Torneo donde el mismo adquiere el valor más pequeño, 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Los niveles de ozono más bajos de Andalucía occidental se registran en este primer grupo, con una concentración media anual en el mismo de aproximadamente 55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a lo largo del período de estudio. Al tratarse de lugares con una alta dependencia de las fuentes directas de emisión, los niveles de NO en los mismos suelen ser, generalmente, elevados.

No obstante, se debe indicar que, aunque el ciclo anual que describe el ozono en Aljarafe se asemeja morfológicamente al de los restantes emplazamientos contenidos en este grupo uno, los niveles de dicho compuesto en este punto, son netamente superiores a los obtenidos en Chapín, Asomadilla, Bermejales y, sobre todo en Torneo. Como se presentará posteriormente, el valor medio de concentración anual registrado en Aljarafe, 66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, es similar al observado en el grupo 2.

El ciclo anual que describe el ozono en un lugar determinado se caracteriza por presentar dos períodos diferenciados (Varotsos et al., 2001). El primero de estos períodos suele comenzar en diciembre-enero, durante el cual se observa un incremento paulatino de los niveles de ozono hasta “desembocar” en el máximo anual durante los meses cálidos del año. Una vez registrado este máximo anual, se inicia un segundo período en el que se produce un descenso progresivo de dichos niveles hasta alcanzar los ya mencionados registros mínimos anuales.

La tasa de incremento de los niveles medios mensuales de ozono durante los primeros meses del año toma sus valores más elevados en este primer grupo de estaciones, con un valor medio de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes (con un máximo en Asomadilla de 11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes y un mínimo en Torneo de 8.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes).

Así mismo, el descenso que se produce tras registrarse los máximos anuales se intensifica en estos lugares, con un valor medio de 9.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes, este ratio toma su valor más elevado en Aljarafe, 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes, siendo Torneo la estación que presenta una tasa de descenso más baja, 8.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes.

b) Grupo 2, compuesto por puntos en los que la “onda anual” de ozono es más “suave” que en el caso anterior, con concentraciones relativamente constantes desde abril hasta agosto-septiembre.

Este segundo grupo está integrado por San Fernando en Cádiz, El Arenosillo, El Carmen y Valverde en Huelva y Sierra Norte en Sevilla. Se trata de lugares ubicados en zonas

suburbanas (El Carmen y San Fernando) y/o rurales/periféricos, El Arenosillo, Sierra Norte y Valverde.

En este caso, la diferencia entre las concentraciones medias mensuales máximas y mínimas, amplitud, son menos significativas que en el grupo uno, aunque, como se expondrá en párrafos posteriores, superiores a las del grupo tres. La amplitud media mensual se aproxima a los $42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, con un máximo en El Arenosillo, $48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, y un mínimo en El Carmen, $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

A diferencia del grupo uno en el que el máximo anual se produce de forma clara en el mes de junio, en este grupo de emplazamientos existe un período, desde abril hasta agosto-septiembre, en el que las concentraciones de ozono son altas y relativamente constantes. Durante este intervalo de tiempo en el que los niveles medios de ozono son constantes, la concentración media mensual del grupo se sitúa en torno a los $83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, siendo en Valverde donde dicha concentración toma su valor más elevado, $95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, con un mínimo en El Carmen de $74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El origen de este comportamiento, niveles de ozono constantes durante los meses cálidos del año, podría estar en el transporte horizontal de ozono.

Como es habitual, durante los primeros meses del año se observa un aumento paulatino de los niveles de ozono hasta alcanzar los máximos anuales en los meses cálidos del año. En este caso, la tasa de incremento mensual durante este intervalo de tiempo es más baja que en el grupo uno, con un valor medio de $7.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes (aproximadamente $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes menos que en el caso anterior). De igual modo, el ratio de descenso que se observa una vez registrados los máximos anuales, también es inferior al obtenido en el grupo 1, $7.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes frente a los $9.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes del caso anterior.

c) Grupo 3, integrado por lugares en los que la onda anual de ozono está muy poco pronunciada.

Este tercer grupo está formado únicamente por dos puntos de muestreo, Campamento, estación suburbana con cierta influencia industrial, y Alcornocales, emplazamiento ubicado en una zona rural. Ambos lugares se encuentran en la provincia de Cádiz.

La concentración media anual de ozono obtenida en este grupo, $66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, supera a la del grupo uno, $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, pero es inferior a la del grupo dos, $69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Observándose en el mismo los rangos de amplitud más pequeños, con un valor medio de $29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Al presentar la curva anual de ozono más suave de los tres grupos descritos, tanto el ratio de ascenso típico observado durante los primeros meses del año, como el de descenso que se produce tras registrarse los máximos anuales, adquieren sus valores más bajos en este tercer grupo, 5.0 y $4.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes respectivamente.

Una vez descrito el ciclo anual que presenta el ozono en Andalucía occidental, seguidamente se detallan las características más relevantes que muestra el ciclo anual que siguen las concentraciones de óxidos de nitrógeno en dicho área geográfica.

Como ya se ha comentado, en los doce lugares analizados, el ciclo anual de NO y NO₂ es similar, con máximos en otoño-invierno y mínimos en primavera-verano, figura 5.1. No obstante, los niveles medios mensuales de NO₂ observados en los mismos son superiores a los de NO. Como término, en el área de estudio, las concentraciones medias mensuales de NO₂ son 16 µg·m⁻³ superiores a las de NO.

Al igual que ocurriera en el caso del ozono, los doce lugares analizados pueden separarse en diversos grupos atendiendo a la morfología que presenta el ciclo anual de NO y NO₂ en los mismos. Las características más relevantes de cada uno de estos grupos se describen a continuación:

a) Grupo 1, formado por puntos de muestreo en los que los NO_x presentan una curva cóncava muy marcada con máximos en otoño-invierno y mínimos en primavera-verano.

Las tres estaciones que conforman este primer grupo poseen una fuerte influencia de las fuentes directas de emisión, principalmente del tráfico. Dichos lugares son Torneo y Bermejales, ubicados ambos en el casco urbano de Sevilla y Chapín, estación situada en Jerez de la Frontera (Cádiz).

En estos tres puntos de muestreo se han registrado las mayores concentraciones medias anuales de NO_x de Andalucía occidental, con una concentración media anual, a lo largo del período de estudio, para el conjunto de los mismos, de 22 y 49 µg·m⁻³ de NO y NO₂ respectivamente.

De igual modo, la amplitud del ciclo anual que describen las concentraciones de NO_x adquiere su valor más elevado en este primer grupo, con un valor medio de 44 µg·m⁻³ para el NO y 24 µg·m⁻³ para el NO₂. La alta dependencia que poseen estos lugares de las emisiones directas, puede ser la causante de la gran disparidad existente entre los niveles máximos y mínimos anuales observados en los mismos.

El ciclo anual del NO y NO₂ es prácticamente opuesto al del ozono. De esta forma, el ascenso de los niveles de ozono que se produce durante los primeros meses del año suele estar acompañado de un descenso progresivo de las concentraciones de NO_x. Dicho descenso culmina en primavera-verano, momento en el cual se suelen alcanzar los valores medios mensuales más bajos de todo el año. Durante dicho período de tiempo, ha sido en este bloque de estaciones donde se ha observado una atenuación paulatina de los niveles de NO_x más acusada, con un valor medio de 6.8 µg·m⁻³ por mes para el caso del NO y 4.3 µg·m⁻³ por mes para el NO₂.

Al igual que sucediera durante el período de descenso, el ratio de ascenso que experimentan las concentraciones de NO y NO₂ durante los meses de otoño-invierno

toma sus valores más altos en este primer grupo, con un valor medio de 8.4 y 3.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes respectivamente.

b) Grupo 2, constituido por emplazamientos en los que la curva cóncava que describen las concentraciones de NO_x a lo largo del año es más “suave” que en el caso anterior.

San Fernando en Cádiz, Asomadilla en Córdoba, El Carmen en Huelva y Aljarafe en Sevilla, son los cuatro puntos de muestreo que conforman este segundo grupo. Se trata de estaciones suburbanas con cierta influencia de las fuentes directas de emisión, pero, en todo caso, afectados por dichas fuentes en menor medida que los lugares integrados en el grupo uno. Esto hace que la amplitud del ciclo anual que siguen el NO y NO₂ sea más pequeña, aproximándose, como valor medio, a los 11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el NO y a los 16 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el NO₂.

De la tabla 5.1 se extrae que las concentración media anual de NO y NO₂ a lo largo del período de estudio en este conjunto de emplazamientos es inferior a la registrada en el grupo uno, 9.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO frente a los 22 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y 21 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO₂ frente a los 49 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ obtenidos en el primer grupo.

Así mismo, tanto la tasa de descenso que experimentan las concentraciones de NO_x durante los primeros meses del año, como el ratio de incremento que sufren dichas concentraciones tras obtenerse los mínimos anuales en primavera-verano, toman en este segundo grupo valores medios más bajos que en el caso anterior. De este modo, durante el mencionado período de descenso esta tasa adquiere un valor medio de 1.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes para el NO y 3.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes para el NO₂. El valor de la misma en el intervalo de incremento se sitúa en 1.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por mes para el NO y en 2.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el NO₂.

c) Grupo 3, estaciones rurales en las que la ausencia de fuentes directas de emisión de contaminantes atmosféricos en sus proximidades hace que las concentraciones medias mensuales de NO y NO₂ sean relativamente bajas y prácticamente constantes a lo largo de todo el año.

Los lugares que conforman este último grupo son Alcornocales en Cádiz, El Arenosillo en Huelva y Sierra Norte en Sevilla. Estos tres puntos de muestreo están ubicados bien en espacios naturales protegidos, caso de Alcornocales (Parque Natural de Los Alcornocales) y Sierra Norte, Parque Natural de Sierra Norte, o bien en sus proximidades, caso de El Arenosillo a apenas 8 km de la zona de pre-parque del Parque Nacional de Doñana.

En este tercer grupo se registran, generalmente, las concentraciones medias anuales de NO y NO₂ más bajas del área de estudio, véase tabla 5.1. El nivel medio anual durante los cuatro años analizados se sitúa, en conjunto para estos tres lugares, en 6.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el NO y 16 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el NO₂. Los valores medios anuales obtenidos en el grupo uno y dos, presentados anteriormente, llegan a duplicar e incluso triplicar estos registros.

Finalmente, para concluir el presente apartado, conviene reseñar que, en general, no existe una correlación directa entre los grupos generados en base a la forma que presenta la onda anual de ozono y los formados basándose en la morfología que describe la curva anual de NO_x.

Estos resultados pueden tener su origen en el hecho de que la concentración de ozono que se registra en un área concreta no depende únicamente de los niveles de NO_x detectados en la misma, sino que son varios los factores que influyen, condiciones meteorológicas, concentraciones de COVs, etc. Por tanto, no tiene por qué existir una relación directa entre los niveles de ozono observados en un emplazamiento y las concentraciones de NO_x obtenidas en el mismo, ya que, aunque estas concentraciones influyen, no son determinantes.

No obstante, se han observado ciertas similitudes; tal es el caso de Torneo, Bermejales y Chapín, lugares que se integran en el grupo uno tanto si se atiende a la forma que adopta la onda anual de ozono como si se considera la forma de la curva de NO_x. Algo similar ocurre con San Fernando y El Carmen, ambos englobados en el grupo 2 tanto “para el ozono” como “para los óxidos de nitrógeno”. Tan sólo Alcornocales se encuadra en el tercer grupo en ambos casos. Los restantes emplazamientos de medida, se sitúan en grupos diferentes en función se considere una u otra sustancia.

5.2. Evolución semanal.

El análisis de la evolución semanal tiene por objeto determinar si, en el área de estudio, se está produciendo el denominado “efecto fin de semana” (EFS). Fenómeno común en determinadas zonas, principalmente áreas urbanas, en el que se observa un descenso de las concentraciones de NO_x y COVs registradas en un lugar determinado durante los días no laborales, sábados y domingos, en relación a los días laborales, lunes a viernes. Este descenso está acompañado de un incremento de los niveles de ozono observados en dicho emplazamiento. Aunque en este caso se han considerado los niveles de NO_x, originalmente, el EFS fue definido únicamente para el ozono (Cleveland et al., 1974).

El efecto fin de semana fue descrito por primera vez en Estados Unidos durante la década de los setenta (Lebron, 1975; Elkus y Wilson, 1977). Trabajos más recientes han analizado la posible existencia de dicho proceso en distintos puntos de norte América (Diem, 2000; Marr y Harley, 2002; Qin et al., 2004; Ago et al., 2005), así como en diversas zonas de Europa, tales como, Reino Unido (Jenkin et al., 2002), Grecia (Paschalidou y Kassomenos, 2004; Riga-Karandinos y Saitanis, 2005), España (Jiménez et al., 2005) o Suiza (Brönnimann y Neu, 1997) y otras partes del mundo (Sadanaga et al., 2008, Stephens et al., 2008).

En la actualidad, se proponen cuatro posibles causas para intentar clarificar el origen de este fenómeno (California Air Resources Borrada, 2001; Huess et al., 2003):

1. Mayor sensibilidad a las concentraciones de COVs, junto con un descenso de las emisiones de NO_x durante los fines de semana.

2. Diferencias en el período de emisión de NO_x. Durante los días laborales las emisiones de NO_x se suelen concentrar a primeras horas de la mañana (entre las 8 y las 10 horas) y durante la tarde-noche, entre las 19 y las 22 horas, ambos intervalos coinciden con los períodos de mayor actividad en la ciudad y, por tanto, de más tráfico. Durante los fines de semana no se observa esta pauta en las emisiones de NO_x; es decir, dichas emisiones, además de ser inferiores, están más dispersas en el tiempo. No suelen presentarse “horas punta” de tráfico durante los sábados y domingos.

3. En las noches de sábados y domingos puede producirse una mayor acumulación de ozono debido a que, al ser las emisiones de NO_x inferiores, disminuye la intensidad del proceso de destrucción “in situ” de ozono al reaccionar éste con el NO para formar NO₂.

4. Mientras que las emisiones de NO_x disminuyen en áreas netamente urbanas, durante el fin de semana, se puede producir un incremento dichas emisiones en las zonas suburbanas/rurales próximas a entornos urbanos. Esto puede deberse al trasvase de vehículos que suele producirse desde la ciudad a las zonas residenciales y rurales próximas.

Así mismo, Marr y Harley (2002), atribuyeron otro posible origen a este proceso. La concentración de partículas finas en el aire disminuye durante los fines de semana. Al existir una concentración de partículas en el aire menor, la dispersión de la luz por parte de dichas partículas también desciende, por tanto, la formación fotoquímica de ozono podría verse favorecida, dada la alta dependencia que posee de la radiación solar.

Blanchard y Fairley (2001) evaluaron la significación estadística del EFS. Estos autores establecieron que, se tiene significación estadística si las diferencias entre los valores máximos de ozono registrados durante días laborales y no laborales sobrepasan los 10 µg·m⁻³. A posteriori, en 2004, se definieron, atendiendo a las diferencias entre las concentraciones medias de ozono observadas durante el fin de semana y los días laborales, tres entornos distintos (Qin et al., 2004): lugares en los que no se produce efecto fin de semana, la diferencia de concentración es menor a 10 µg·m⁻³, zonas que presentan un efecto fin de semana moderado, diferencias comprendidas entre los 10 y los 30 µg·m⁻³, y, finalmente, puntos en los que se desarrolla un “intenso” efecto fin de semana, diferencias mayores a los 30 µg·m⁻³. Posteriormente se utilizarán los criterios propuesto por Blanchard y Fairley (2001) y Qin et al., (2004) para determinar si en el área de estudio se está produciendo el EFS.

Con objeto de obtener una visión general del comportamiento que presentan los niveles de ozono y NO_x en el área de estudio a lo largo de la semana, se ha elaborado la figura 5.2. En la misma se muestra la evolución semanal de las concentraciones medias diarias de estos compuestos en las doce estaciones tomadas como representativas.

El valor de concentración asociado a un día determinado, por ejemplo al lunes, es el valor medio de concentración de dicho día, todos los lunes, desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006. Para el cálculo de este valor medio se ha aplicado, una vez más, el criterio de calidad del 75%.

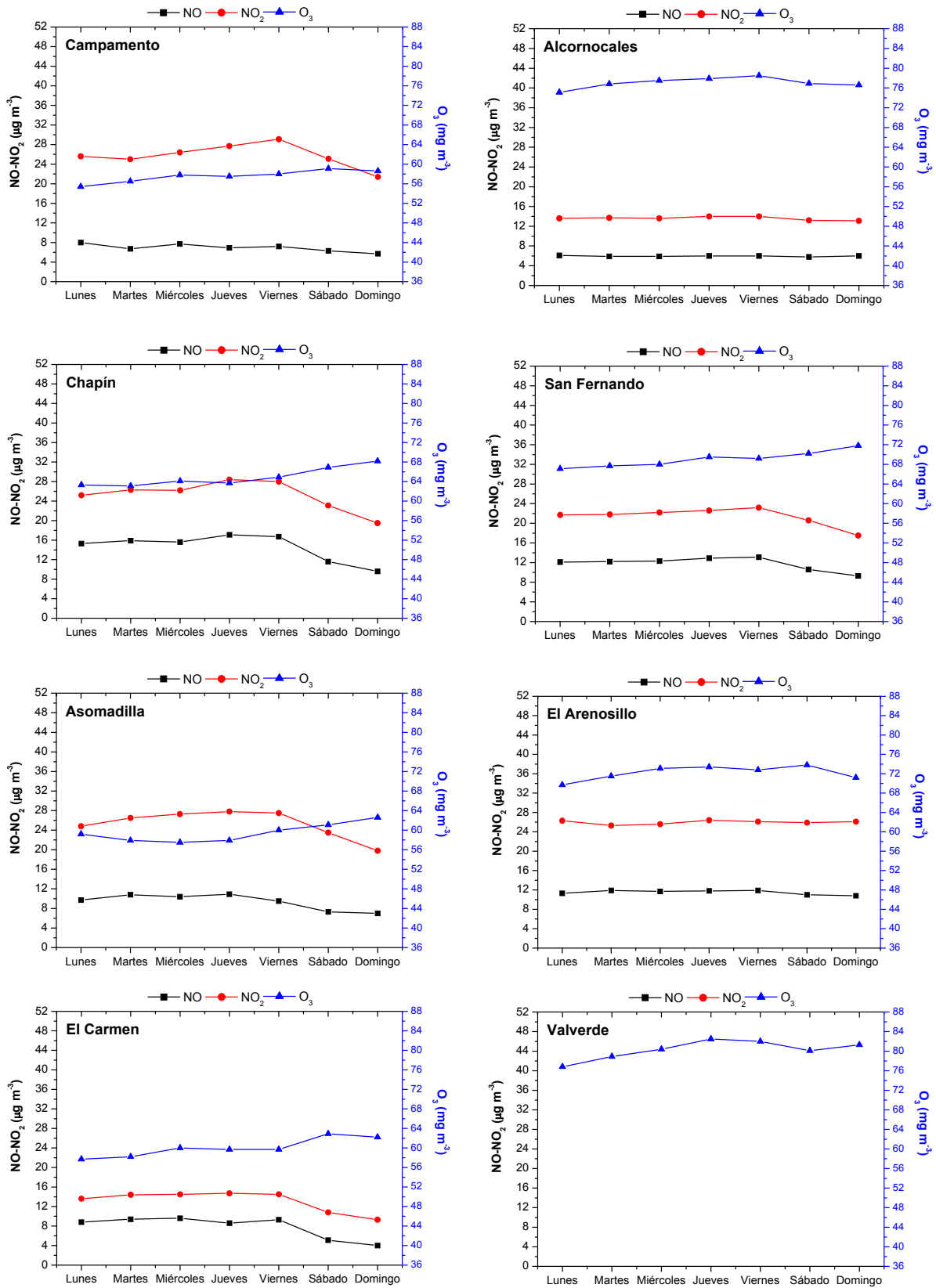


Figura 5.2: Evolución semanal de los valores medios diarios de ozono y NO_x.

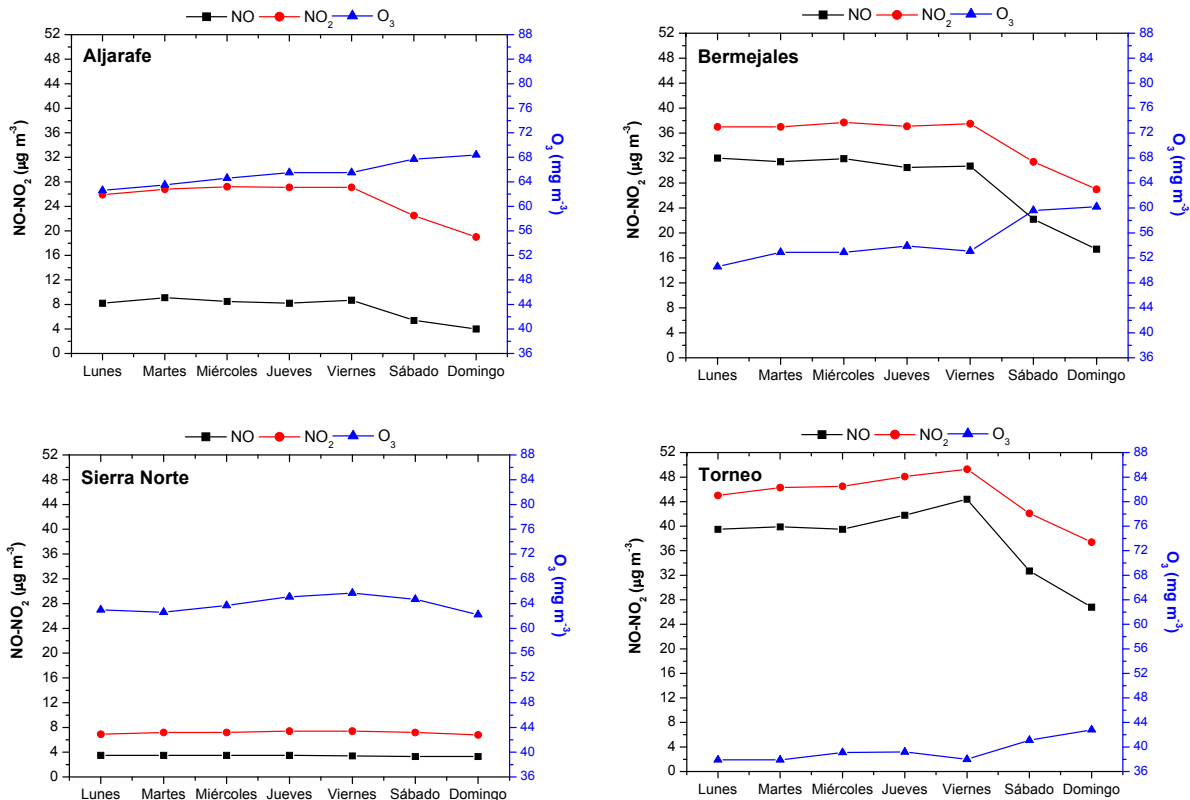


Figura 5.2 (continuación): Evolución semanal de los valores medios diarios de ozono y NO_x.

Las mayores concentraciones de ozono durante los siete días de la semana se han obtenido en Valverde, con un máximo el jueves próximo a los 83 µg·m⁻³. Los niveles semanales de NO y NO₂ más elevados se han registrado en Torneo, con un máximo semanal el viernes de 44 y 49 µg·m⁻³ respectivamente.

Los registros semanales de ozono más bajos se han detectado en Torneo, donde el viernes, coincidiendo con el día de mayores concentraciones de óxidos de nitrógeno, se tiene un nivel medio próximo a los 38 µg·m⁻³. Las concentraciones de NO y NO₂ observadas en Sierra Norte, próximas a los 3.5 y 7.2 µg·m⁻³ respectivamente, constituyen los niveles semanales de NO_x más bajos de Andalucía occidental.

En todos los emplazamientos de medida analizados, las concentraciones de NO₂ durante los siete días de la semana son superiores a las de NO.

En los tres lugares ubicados en áreas netamente rurales de Andalucía occidental, Alcornocales (Cádiz), El Arenosillo (Huelva) y Sierra Norte en Sevilla, los registros de NO permanecen prácticamente constantes durante toda la semana. En Sierra Norte se tiene un valor medio de NO de lunes a viernes próximo a los 3.5 µg·m⁻³. En Alcornocales dicho valor se sitúa en torno a los 6.0 µg·m⁻³, aproximándose a los 12 µg·m⁻³ en El Arenosillo.

El comportamiento de las concentraciones de NO₂ se aproxima al descrito anteriormente para el NO. De este modo, en estos tres emplazamientos rurales dichas concentraciones son muy similares independientemente del día de la semana que se analice. El nivel

medio de NO₂ durante los siete días de la semana en El Arenosillo se aproxima a los 26 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En Alcornocales dicho nivel toma un valor próximo a los 14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, aproximándose a los 7.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Sierra Norte.

En las inmediaciones de El Arenosillo no existe fuente alguna de contaminantes atmosféricos, por tanto, los niveles de ozono detectados en este lugar deben tener su origen en el transporte que se produce desde zonas próximas. Considerando los datos contenidos en la figura 5.2, parece ser que este aporte permanece relativamente constante a lo largo de la semana dado que las concentraciones de ozono detectadas durante días no laborales, son similares a las obtenidas en días laborales, aproximadamente 72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

El caso de Alcornocales y Sierra Norte es distinto. A pesar de tratarse de dos lugares ubicados en zonas rurales, a diferencia de El Arenosillo, las concentraciones de ozono experimentan un leve descenso durante el fin de semana, comportamiento opuesto al descrito para el EFS. El origen de este comportamiento podría estar en la disminución de las emisiones de precursores de ozono que se produce durante los fines de semana en la ciudad de Sevilla y en la zona de Cádiz, disminuye por tanto el aporte desde estas zonas hasta dichos lugares.

En los restantes emplazamientos analizados, las concentraciones de NO_x registradas durante los fines de semana son inferiores a los niveles observados en días laborales. Este descenso en las concentraciones de NO y NO₂ está acompañado, generalmente, de un incremento de los niveles ozono. No obstante, se desconoce si dicho aumento es lo suficientemente amplio como para poder afirmar que se está produciendo el EFS. Es decir, mediante los datos contenidos en la figura 5.2 no se puede establecer con claridad si en el área de estudio se está desarrollando dicho proceso.

Con objeto de verificar o rechazar esta hipótesis, se ha calculado la diferencia de concentración observada entre el valor medio diario de ozono obtenido durante días laborales y no laborales. Así mismo, se han determinado las diferencias existentes entre la media de los máximos diarios registrados durante ambos períodos, tabla 5.2. En ambos casos, las diferencias obtenidas se presentan tanto en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como en %, de este modo se podrán aplicar los criterios de clasificación propuesto por Blanchard y Fairley (2001) y Qin et al., (2004), y se determinará si en el área de estudio se está produciendo el EFS.

Se observa que, salvo en tres estaciones concretas, tanto para el caso de la media diaria como para el de la media de los máximos diarios, las diferencias obtenidas entre las concentraciones registradas durante días laborales y no laborales son positivas. Estos resultados ratifican los datos presentados en la figura 5.2, los cuales parecían indicar que, en general, durante los fines de semana en Andalucía occidental se tienen unas concentraciones de ozono superiores a las obtenidas en días labores. En zonas rurales estos niveles permanecen prácticamente constantes a lo largo de la semana, esto hace que dichas diferencias tomen valores muy pequeños, próximos a cero, véase, a modo de ejemplo, el caso de Alcornocales en Sevilla.

Estación	O ₃ días no laborales		O ₃ días laborales		Diferencia en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y en (%)	
	MD	MáxD	MD	MáxD	MD	MáxD
Chapín	68±24	98±22	64±25	96±25	4.0(6.0)	2.0(2.0)
Campamento	59±21	83±22	57±22	82±23	2.0(3.0)	1.0(2.0)
S. Fernando	71±21	96±21	68±23	94±23	3.0(4.0)	2.0(3.0)
Asomadilla	62±23	99±29	59±25	99±34	3.0(6.0)	0.0(0.0)
El Arenosillo	73±18	100±24	72±20	101±28	1.0(0.6)	-1.0(-1.0)
El Carmen	63±18	90±24	59±20	88±27	4.0(6.0)	2.0(2.0)
Aljarafe	68±25	105±34	64±26	105±38	4.0(6.0)	0.0(0.0)
Sierra Norte	64±21	95±25	64±22	98±28	0.0(0.0)	-3.0(-3.0)
Torneo	42±20	98±22	38±19	96±25	4.0(9.0)	2.0(2.0)
Valverde	81±19	97±26	80±21	100±29	1.0(0.8)	-3.0(-3.0)
Bermejales	60±27	94±34	53±27	89±35	7.0(14)	5.0(5.0)
Alcornocales	77±15	97±18	77±16	97±19	0.0(0.0)	0.0(0.0)

Tabla 5.2: Valores medios diarios y media de los máximos diarios de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) durante días laborales y no laborales y sus respectivas diferencias. Diferencia = [Fin de semana]-[día laboral]. Siendo, MD: Media diaria y MáxD: Valor medio de los máximos diarios.

Los casos excepcionales a los que se hacía referencia en el párrafo anterior son El Arenosillo y Valverde en Huelva, y Sierra Norte en Sevilla, todos ellos ubicados en zonas rurales y/o periféricas. En estas tres estaciones, el valor medio de los máximos diarios obtenido durante los sábados y domingos es inferior al registrado de lunes a viernes, comportamiento opuesto al observado durante el EFS.

En relación a los niveles medios diarios de ozono se debe indicar que, las mayores diferencias de concentración entre días laborales y no laborales se han detectado en Valverde. En esta estación suburbana/rural de la provincia de Huelva durante el fin de semana se tiene un valor medio de ozono que supera en $7.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ al valor medio obtenido de lunes a viernes. En el extremo opuesto se colocan Sierra Norte y Alcornocales, donde el valor medio diario de ozono permanece constante independientemente del día de la semana.

En el caso del valor medio de los máximos diarios de ozono, las diferencias de concentración observadas entre fines de semana y días laborales fluctúan entre los $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Bermejales y los $-3.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Sierra Norte.

Tras realizar un primer acercamiento a los datos contenidos en la tabla 5.2, se pasa a debatir, considerando dichos datos, así como la clasificaciones establecidas por Blanchard y Farley (2001) y Qin et al., (2004) si en Andalucía occidental se tiene EFS de ozono.

En base a estos criterios, parece ser que, en ninguno de los doce puntos de muestreo analizados se está produciendo EFS; puesto que, ni en el caso de los valores medios de los máximos diarios (Blanchard y Farley, 2001), ni en el de las medias diarias (Qin et al., 2004), las diferencias de concentración obtenidas entre días laborales y no laborales superan los 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Por tanto, el conjunto de datos presentados, parecen indicar que, en Andalucía occidental, no se desarrolla el EFS. Este proceso suele observarse en áreas densamente pobladas, en las que, las variaciones en las emisiones directas tienen un impacto prácticamente inmediato sobre la fotoquímica de la zona. Parece ser que, en esta región, la disminución en las emisiones que se produce durante los fines de semana no es lo suficientemente intensa como para alterar el ciclo fotoquímico que conduce a la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera.

Como ha quedado establecido en la parte inicial del presente apartado, el EFS es un fenómeno definido para una sustancia concreta, el ozono. En este trabajo, además de analizarse el comportamiento que siguen las concentraciones de este compuesto, se aborda el estudio de la dinámica que presentan los NO_x. Por este motivo, se ha estimado de gran interés discernir la posible existencia del EFS en base a los niveles de NO y NO₂ observados en Andalucía occidental durante días laborales y no laborales.

En este caso, a diferencia del ozono, no existe una base bibliográfica que ayude a clarificar qué criterios se deben aplicar a la hora de establecer la existencia del EFS en un lugar concreto. En un principio, se decidió utilizar los criterios propuestos por Blanchard y Farley (2001) y Qin et al., (2004), los cuales, debido a la alta dependencia que los NO_x poseen de las fuentes directas de emisión, resultaron inadecuados. Por tanto, se optó por desarrollar un criterio propio con objeto de llevar a cabo este estudio. Dicho criterio tiene su base en el contraste de hipótesis estadístico, cuyo fundamento teórico se presenta a continuación.

El contraste de hipótesis es un conjunto de reglas que permiten decidir cuál de las dos hipótesis planteadas, nula o alternativa, debe aceptarse como cierta. La hipótesis nula (H_0) es aquella que se desea contrastar, se mantendrá como cierta mientras los datos no indiquen su falsedad. En ningún caso se podrá afirmar la hipótesis nula, únicamente se podrá aceptar o rechazar. El rechazo de la hipótesis nula supondrá la aceptación de la hipótesis alternativa, H_1 (De la Horra, 2003).

En la práctica, el contraste de hipótesis consiste en comprobar si el valor que adquiere un determinado parámetro estadístico, que suele denotarse por Z , está dentro de la denominada "región de aceptación". Si Z está dentro de la región de aceptación se aceptará H_0 . En cambio, si el valor de Z no está incluido en dicha región, H_0 quedará rechazada, aceptándose H_1 . En este caso concreto, la hipótesis nula planteada fue la existencia de EFS en el área de estudio. La hipótesis alternativa suponía la no existencia de dicho fenómeno.

A partir de los valores medios diarios de NO y NO₂ obtenidos en los distintos puntos de muestreo en días laborales y no laborales se calculó el valor de Z y la amplitud de la región de aceptación, los resultados obtenidos se muestran, respectivamente, en las tablas 5.3 y 5.4. Se observa como, en base al valor de estos parámetros estadísticos, parece ser que, en Andalucía occidental, el EFS de NO y NO₂, únicamente se está produciendo en aquellos lugares que presentan una mayor influencia de las fuentes directas de emisión, como son los emplazamientos ubicados en las ciudades de Cádiz, Córdoba y Sevilla. En El Carmen, estación situada en el casco urbano de Huelva, no se ha detectado este proceso, debido al menor tráfico de vehículos que soporta esta ciudad.

Provincia	Estación	Z	Región de aceptación	Efecto fin de semana
Cádiz	Alcornocales	9.5	{-2.6,2.6}	No se produce
	Campamento	3.3	{-3.2,3.2}	No se produce
	Chapín	5.2	{-13,13}	Se produce
	San Fernando	3.7	{-13,13}	Se produce
Córdoba	Asomadilla	9.5	{-2.6,2.6}	No se produce
Huelva	El Arenosillo	6.0	{-2.8,2.8}	No se produce
	El Carmen	14	{-12,12}	No se produce
	Valverde	Nd	Nd	Nd
Sevilla	Aljarafe	5.3	{-13,13}	Se produce
	Bermejales	4.7	{-13,13}	Se produce
	Sierra Norte	5.2	{-3.2,3.2}	No se produce
	Torneo	3.6	{-13,13}	Se produce

Tabla 5.3: Valor de Z y amplitud de la región de aceptación obtenidos a partir de las concentraciones medias diarias de NO registradas en los distintos emplazamientos de medida. "Se produce" denota que el valor de Z está incluido en la región de aceptación, por tanto, H₀ queda aceptada, es decir, se observa EFS. Siendo, Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

Provincia	Estación	Z	Región de aceptación	Efecto fin de semana
Cádiz	Alcornocales	6.2	{-2.6,2.6}	No se produce
	Campamento	18	{-13,13}	No se produce
	Chapín	2.3	{-13,13}	Se produce
	San Fernando	21	{-12,12}	No se produce
Córdoba	Asomadilla	2.7	{-13,13}	Se produce

Tabla 5.4: Valor de Z y amplitud de la región de aceptación obtenidos a partir de las concentraciones medias diarias de NO₂ registradas en los distintos emplazamientos de medida. "Se produce" denota que el valor de Z está incluido en la región de aceptación, por tanto, H₀ queda aceptada, es decir, se observa EFS. Siendo, Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

Provincia	Estación	Z	Región de aceptación	Efecto fin de semana
Huelva	El Arenosillo	-3.2	{-2.6,2.6}	No se produce
	El Carmen	5.3	{-2.6,2.6}	No se produce
	Valverde	Nd	Nd	Nd
Sevilla	Aljarafe	3.4	{-13,13}	Se produce
	Bermejales	3.7	{-13,13}	Se produce
	Sierra Norte	1.2	{-0.6,0.6}	No se produce
	Torneo	3.0	{-13,13}	Se produce

Tabla 5.4 (continuación): Valor de Z y amplitud de la región de aceptación obtenidos a partir de las concentraciones medias diarias de NO₂ registradas en los distintos emplazamientos de medida. "Se produce" denota que el valor de Z está incluido en la región de aceptación, por tanto, H₀ queda aceptada, es decir, se observa EFS. Siendo, Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

Para concluir este apartado, se estimó de gran interés aplicar este mismo proceso, contraste de hipótesis estadística, al caso del ozono. De este modo, se podrían comparar los resultados obtenidos en base a los criterios propuestos en los trabajos citados anteriormente, los cuales rechazaban la existencia de EFS en Andalucía occidental, con los derivados de este análisis estadístico.

Como se puede observar en la tabla 5.5, en el caso del ozono, el contraste de hipótesis realizado, no hizo más que refrendar los resultados obtenidos anteriormente. Así, en ninguno de los doce puntos de muestreo analizados Z adquirió un valor englobado en la región de aceptación, sino que, todos los valores de Z obtenidos se sitúan fuera de la misma. Por tanto, en ninguno de dichos lugares se está produciendo el EFS.

Provincia	Estación	Z	Región de aceptación	Efecto fin de semana
Cádiz	Alcornocales	0.6	{-0.4,0.4}	No se produce
	Campamento	-3.4	{-2.6,2.6}	No se produce
	Chapín	-5.2	{-4.3,4.3}	No se produce
	San Fernando	-5.0	{-4.3,4.3}	No se produce
Córdoba	Asomadilla	-3.8	{-3.2,3.2}	No se produce
Huelva	El Arenosillo	5.4	{-4.3,4.3}	No se produce
	El Carmen	-6.0	{-2.8,2.8}	No se produce
	Valverde	-15	{-13,13}	No se produce

Tabla 5.5: Valor de Z y amplitud de la región de aceptación, obtenidos a partir de las concentraciones medias diarias de O₃ registradas en los distintos emplazamientos de medida. "No se produce" denota que el valor de Z no está incluido en la región de aceptación, por tanto, H₀ queda rechazada, es decir, no se observa EFS.

Provincia	Estación	Z	Región de aceptación	Efecto fin de semana
Sevilla	Aljarafe	-5.4	{-2.6,2.6}	No se produce
	Bermejales	-12	{-2.7,2.7}	No se produce
	Sierra Norte	14	{-13,13}	No se produce
	Torneo	-5.8	{-2.6,2.6}	No se produce

Tabla 5.5 (continuación): Valor de Z y amplitud de la región de aceptación, obtenidos a partir de las concentraciones medias diarias de O₃ registradas en los distintos emplazamientos de medida. "No se produce" denota que el valor de Z no está incluido en la región de aceptación, por tanto, H₀ queda rechazada, es decir, no se observa EFS.

5.3. Evolución diaria.

El estudio del ciclo diario que describen las concentraciones de ozono y NO_x puede proporcionar información de gran relevancia. Por un lado, permitirá determinar el patrón de comportamiento que siguen los niveles de estos compuestos a lo largo del día, períodos de ascenso, descenso, máximos, mínimos, etc. (Danalatos y Glavas, 1996). Por otro lado, teniendo en cuenta que dichos ciclos presentarán una forma distinta en función del entorno en el que se ubica cada una de las estaciones analizadas, se podrá obtener una aproximación al carácter que poseen las mismas (Millán et al., 2000). Dado que, estos ciclos serán diferentes en un lugar costero que en uno interior, o distintos en uno urbano que en uno rural, o desiguales en una zona elevada que en una zona llana o de valle (Colbeck y Mackenzie, 1994).

Se ha analizado el ciclo diario que siguen el ozono y los óxidos de nitrógeno, tanto de forma anual, figura 5.3, como para dos períodos del año distintos; el considerado como período frío, que abarcaría desde octubre hasta marzo, y el período cálido, que comprendería desde abril a septiembre, figura 5.4. Finalmente, se ha llevado a cabo la representación gráfica de los ciclos diarios estacionales, invierno, primavera, verano y otoño. Éstos últimos están contenidos en el Anexo III de la presente memoria.

5.3.1. Evolución diaria anual.

El análisis de la evolución diaria anual se ha llevado a cabo con objeto de obtener un primer acercamiento al comportamiento que presentan las concentraciones de ozono y NO_x durante el día.

En la figura 5.3 se muestra la evolución media diaria anual de las concentraciones de estos elementos en las diferentes estaciones analizadas a lo largo del período de estudio.

Los registros medios diarios se han calculado, aplicando el criterio de calidad del 75%, a partir de los valores medios horarios.

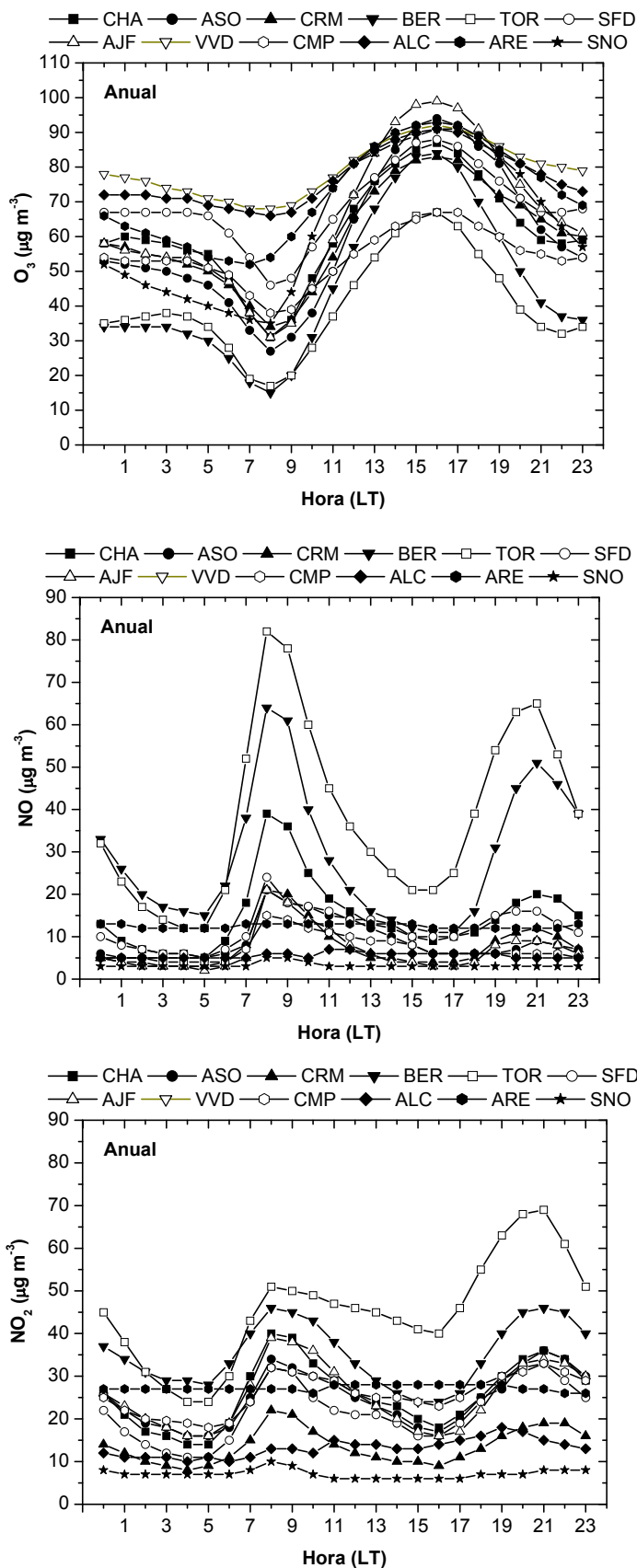


Figura 5.3: Evolución media diaria anual de las concentraciones de O₃ y NO_x. Período 2003-2006. Siendo, CHA: Chapín, ASO: Asomadilla, CRM: El Carmen, BER: Bermejales, TOR: Torneo, SFD: San Fernando, AJF: Aljarafe, VVD: Valverde, CMP: Campamento, ALC: Alcornocales, ARE: El Arenosillo y SNO: Sierra Norte.

La evolución que siguen los niveles de ozono y NO_x en un lugar concreto a lo largo del día está condicionada por tres factores principales: la orografía de la zona, las condiciones meteorológicas existentes en dicho lugar y las emisiones directas producidas en el entorno del mismo (Badr y Probert, 1993; Jenkin y Clemitshaw, 2000). Dependiendo de la zona en la que se ubique dicho emplazamiento prevalecerá uno u otro.

El ciclo diario que describen las concentraciones de ozono y NO_x en la mayor parte de los emplazamientos urbanos de Andalucía occidental, tales como Chapín en Cádiz, El Carmen en Huelva o Bermejales y Torneo en Sevilla, se ajusta al descrito como típico para zonas urbanas en el capítulo II, aproximándose al observado en otras ciudades del mundo (Minoura, 1999; Lal et al., 2000). Dicho ciclo está altamente influenciado por las pautas de comportamiento humano.

A primeras horas de la mañana, el tráfico en la ciudad se intensifica, incrementándose de esta forma las emisiones directas de NO_x, lo cual origina un primer pico diario entre las 7 y las 10 horas. Las concentraciones observadas en estas estaciones urbanas durante este intervalo de tiempo dependen, principalmente, de la intensidad de las emisiones que se producen en el entorno de las mismas, siendo en Torneo donde los registros de NO y NO₂ adquieren sus valores más elevados, 78 y 50 µg·m⁻³.

Este primer pico matinal de NO_x suele coincidir con los registros mínimos diarios de ozono. El escaso ozono que pudiera existir aún en el ambiente desde la noche anterior, es consumido rápidamente al reaccionar con el abundante NO que está siendo emitido directamente desde los vehículos. Esto hace que las concentraciones de ozono detectadas a estas primeras horas de la mañana sean las más bajas del día, con un mínimo de 15 µg·m⁻³ en Bermejales.

Conforme transcurre la mañana, se produce un incremento progresivo de la temperatura y radiación solar, con lo que la capacidad de mezclado de la atmósfera se intensifica, favoreciéndose de este modo la actividad fotoquímica. Por otro lado, durante este período suele registrarse un descenso del tráfico, con lo que las emisiones directas de NO_x también disminuyen. Este conjunto de factores hace que los niveles de ozono aumenten de forma paulatina a lo largo de la mañana, al mismo tiempo que se observa un descenso gradual de las concentraciones de NO_x, al consumirse éstos durante el proceso de formación de ozono.

El aumento progresivo que experimentan las concentraciones de ozono en el transcurso de la mañana “desemboca”, entre las 14 y las 17 horas, en los niveles máximos diarios. Los registros máximos de ozono observados en Andalucía occidental oscilan entre los 67 µg·m⁻³ de Torneo y los 99 µg·m⁻³ de Aljarafe, y coinciden con un mínimo relativo de NO_x.

Tras alcanzarse el máximo diario, la disminución de la radiación solar y la temperatura, junto con un nuevo repunte de la actividad antropogénica, y por tanto, de las emisiones directas de NO_x, hace que los niveles de ozono disminuyan de forma progresiva; al mismo tiempo que se observa un incremento en las concentraciones de NO_x. Dicho

incremento “culmina”, entre las 20 y las 22 horas, en un segundo de los picos diario de NO y NO₂.

Las concentraciones de NO_x registradas durante este pico vespertino suelen ser inferiores a las alcanzadas durante el pico matinal. Este comportamiento puede tener un doble origen. Por una parte, a estas horas del día, suelen tenerse mayores niveles de ozono en el ambiente, con lo que el consumo de NO_x es más intenso. Por otro lado, en este intervalo, la capacidad de mezclado de la atmósfera es mayor, con lo que se dificulta la acumulación de NO_x a nivel superficial.

Como ya se ha comentado, el ciclo descrito anteriormente suele observarse en estaciones situadas en entornos urbanos, no obstante, en el área de estudio, se tienen otros emplazamientos, que, tanto por su ubicación, como por la naturaleza de las fuentes que los afectan, no pueden ser catalogados como urbanos. Este es el caso de Alcornocales (Cádiz), El Arenosillo (Huelva) y Sierra Norte en Sevilla. Lugares situados en zonas netamente rurales en las que la ausencia de fuentes directas de emisión en sus proximidades hace que las concentraciones de NO_x observadas en los mismos permanezcan prácticamente constantes, y relativamente bajas, durante todo el día.

Además, se tienen otros puntos suburbanos y/o periféricos (Asomadilla, Aljarafe, Valverde, San Fernando y Campamento), que presentan un ciclo diario de ozono y NO_x menos marcado que en el caso de los lugares netamente urbanos.

Con objeto de profundizar en el conocimiento de la evolución que siguen las concentraciones de ozono y NO_x en el conjunto de estaciones analizadas a lo largo del día, seguidamente se analizan los ciclos diarios descritos por ambos compuestos en dos períodos del año distintos, el período frío, octubre-marzo, y el cálido, abril-septiembre.

5.3.2. Evolución diaria período frío-período cálido.

En general, como se muestra en la figura 5.4, se observan diferencias entre el ciclo diario que describen las concentraciones de ozono y NO_x observadas en Andalucía occidental durante la época fría y la estación cálida.

Tanto en un período como en otro, en la mayor parte de los emplazamientos analizados, se observa un descenso progresivo en las concentraciones de ozono durante la noche. El origen de este comportamiento, habría que buscarlo, fundamentalmente, en los procesos de deposición seca que suelen desarrollarse durante el período nocturno, dado que, la ausencia de radiación solar hace que la eliminación de ozono vía oxidativa al reaccionar éste con el NO para formar NO₂ sea poco eficiente.

En la época fría, la mayor estabilidad atmosférica, origina un descenso nocturno menos intenso que durante los meses cálidos. Esta mayor estabilidad puede ocasionar que, en determinados lugares, generalmente emplazamientos rurales y/o periféricos, los niveles de ozono registrados durante la noche permanezcan prácticamente constantes.

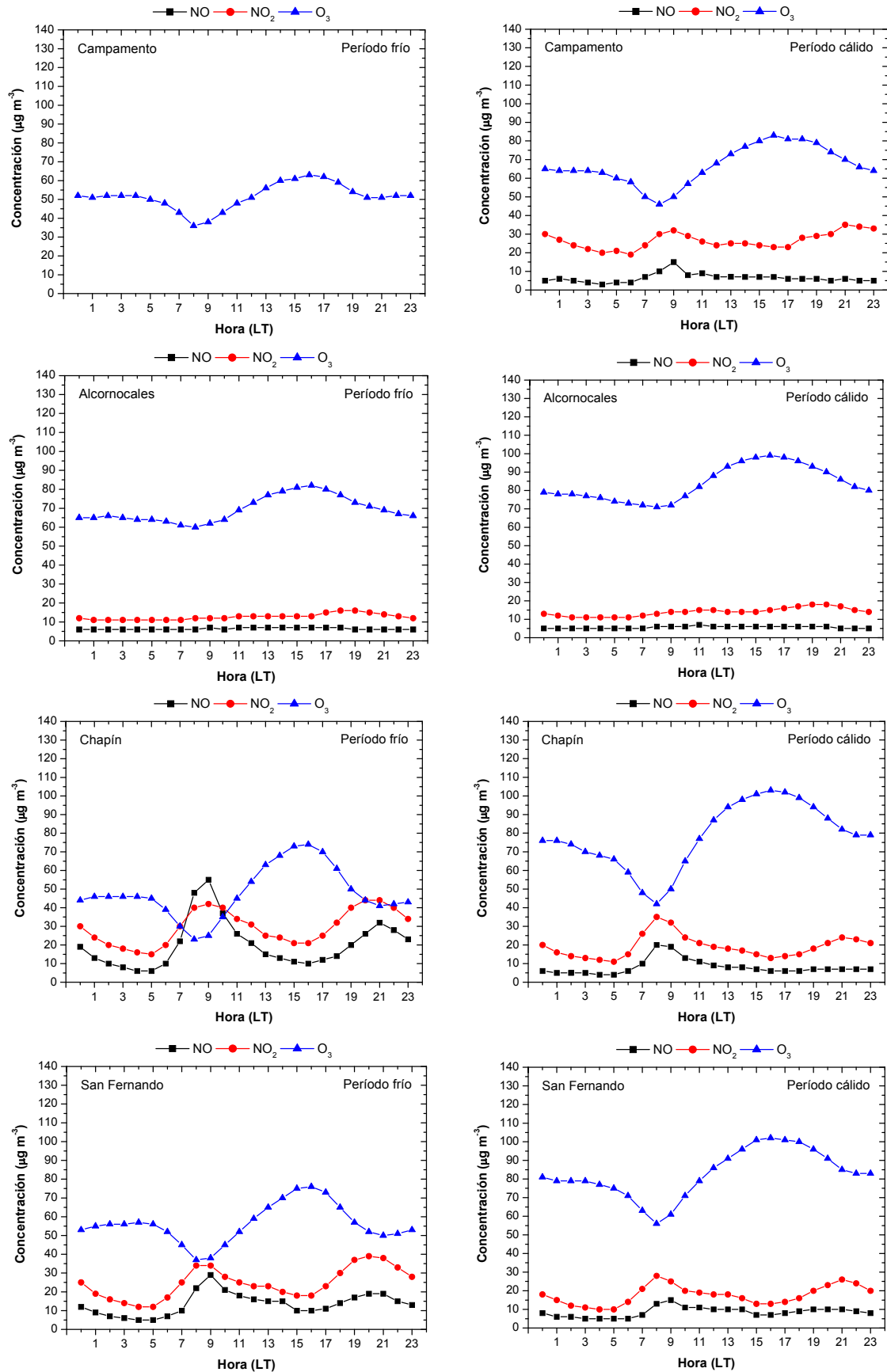


Figura 5.4: Evolución media diaria, período frío-período cálido, de las concentraciones de O₃ y NO_x. Período 2003-2006.

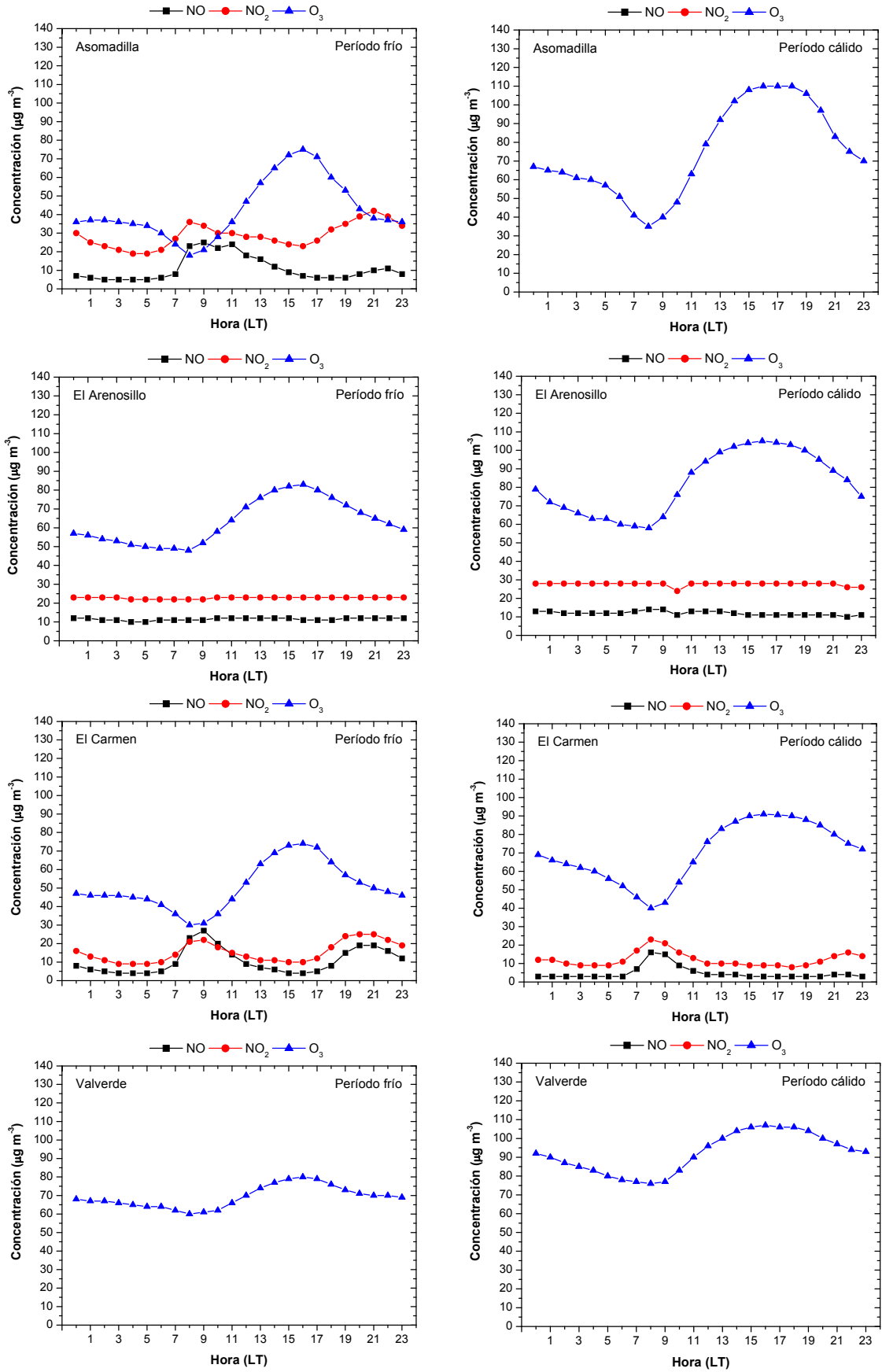


Figura 5.4 (continuación): Evolución media diaria, período frío-período cálido, de las concentraciones de O₃ y NO_x. Período 2003-2006.

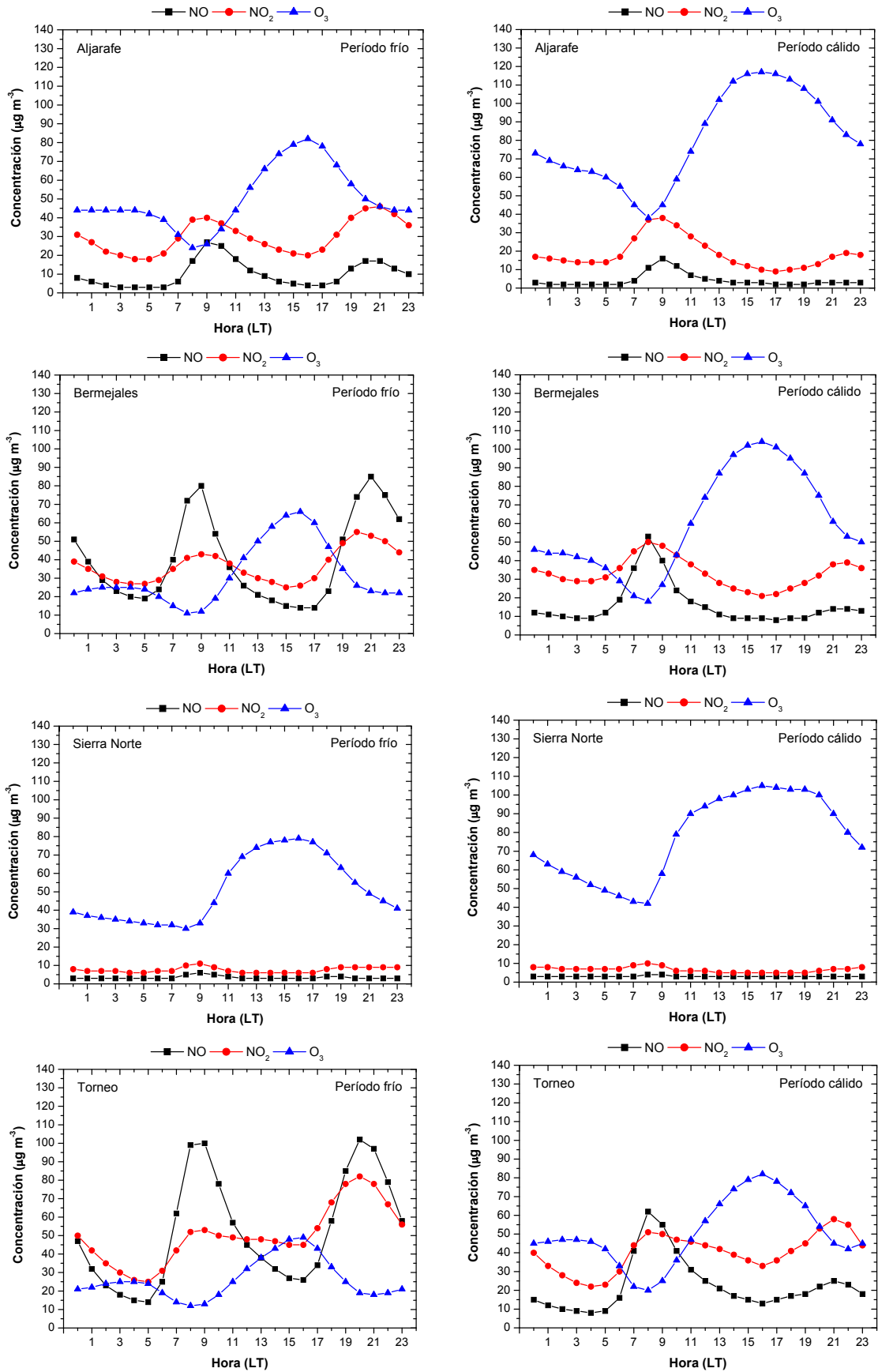


Figura 5.4 (continuación): Evolución media diaria, período frío-período cálido, de las concentraciones de O₃ y NO_x. Período 2003-2006.

En los meses cálidos, durante el día, los procesos que conducen a la formación fotoquímica de ozono a partir de sus precursores aumentan su eficiencia, con lo que, en dicho intervalo, se alcanzan mayores concentraciones de ozono. Al existir mayores niveles de ozono en el ambiente, los mecanismos de destrucción de dicho compuesto se prolongan durante un mayor número de horas. Esto provoca un descenso nocturno en las concentraciones de ozono más acusado que en la estación fría (Nolle et al., 2002).

Este descenso generalizado que se observa en las concentraciones de ozono durante la noche, culmina, a primeras horas de la mañana, en torno a las 8 horas, en los registros mínimos diarios de ozono, los cuales suelen coincidir con el primero de los picos diarios de NO_x. Durante este intervalo de tiempo, entre las 7 y las 9 horas, la actividad humana se intensifica, esto provoca un incremento de las emisiones directas de NO. El escaso ozono residual que aún se tiene en el ambiente desde la noche anterior, reacciona con el abundante NO que está siendo emitido a primeras horas de la mañana. Mediante esta reacción se genera NO₂. Este conjunto de factores origina que, entre las 7 y las 9 horas, aproximadamente 1.5 horas después de amanecer, se tengan niveles pico de NO_x al mismo tiempo que se registran mínimos diarios de ozono.

En Andalucía occidental, los mínimos diarios de ozono fluctúan entre los 11 µg·m⁻³ registrado como valor medio a las 8 horas en Bermejales durante la época fría y los 76 µg·m⁻³ observados a dicha hora en Valverde durante los meses cálidos. Estos registros mínimos de ozono suelen coincidir con el primero de los picos diarios de NO y NO₂. El máximo matinal de NO_x más elevado del área de estudio se ha obtenido en un mismo emplazamiento, Torneo, lugar en el que durante el período frío, se tiene un valor de NO y NO₂ de 102 y 53 µg·m⁻³ respectivamente.

En el área de estudio, los máximos matinales de NO, son, de media, un 35% más elevados durante los meses fríos que en el período cálido. En el caso del NO₂ este porcentaje se reduce significativamente aproximándose al 3.0%. Es decir, los máximos matinales de NO₂ son similares en ambos períodos.

Conforme avanza la mañana, las emisiones directas de NO disminuyen progresivamente. Este hecho hace que la mayor parte de los óxidos de nitrógeno que se tienen en el ambiente estén en forma de NO₂, el cual se ha ido generando paulatinamente al reaccionar el NO que se estaba emitiendo con el ozono presente en el ambiente. Como quedó establecido en el capítulo II, la presencia de NO₂ en las capas bajas de la atmósfera, junto con otros compuestos como determinados radicales y COVs, favorece la formación de ozono superficial.

Por otro lado, con el transcurso de las horas, se produce un calentamiento gradual de la superficie terrestre. Este calentamiento provoca la ruptura de la capa de inversión que pudiera haberse generado durante el período nocturno, favoreciéndose de este modo el traslado de compuestos atmosféricos situados en estratos superiores, por encima de la capa de inversión, hasta la capa de aire más cercana a la superficie terrestre.

Todos estos factores, unidos al incremento que experimentan los valores de temperatura a lo largo de la mañana, hacen que, durante este intervalo, los registros de ozono observados en el área de estudio, tanto en el período frío como en el cálido, asciendan de forma progresiva, al mismo tiempo que se observa un descenso gradual de las concentraciones de NO_x detectadas en dicho área geográfica.

En el conjunto de emplazamientos analizados, el incremento matinal que experimentan los niveles de ozono tras observarse los registros mínimos y hasta alcanzarse los máximos diarios en torno a las 16 horas, se intensifica durante la estación cálida. De este modo, mientras que en el período frío la tasa de incremento matinal, desde las 8 hasta las 16 horas, oscila entre los 7.3 y los 2.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ de Aljarafe y Alcornocales respectivamente, en el período cálido este ratio fluctúa entre los 11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ de Bermejales y los 3.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ de Alcornocales.

El origen de este comportamiento, ratio de ascenso matinal más acusado durante los meses cálidos, habría que buscarlo en la conjunción de tres factores distintos. Por un lado, en el período estival, pueden alcanzarse temperaturas relativamente elevadas a horas más tempranas que durante los meses fríos. Esto hace que, en primavera, y sobre todo en verano, la capa de inversión nocturna se rompa antes que durante el otoño-invierno. Esta ruptura de la capa de inversión nocturna favorece los procesos de mezclado vertical. Es decir, el ozono presente en estratos superiores puede descender y unirse al que se está formando "in situ" en la superficie. Así mismo, al registrarse temperaturas más elevadas durante la estación cálida que en la época fría, los mecanismos de formación de ozono in situ, aumentan su eficiencia en los meses cálidos. Además, no se debe obviar que, en el área de estudio, durante el período cálido del año, suelen desarrollarse fenómenos de mesoescala, brisa costera, lo cual favorece el transporte horizontal de unos lugares a otros (Adame et al., 2008a).

Por tanto, el ratio de ascenso matinal más intenso que se observa en el área de estudio durante el período cálido puede deberse a la combinación de tres procesos diferentes: mayor eficiencia de los procesos de formación fotoquímica de ozono in situ, transporte vertical desde estratos superiores y transporte horizontal desde zonas próximas.

En general, en los meses fríos, el máximo diario de ozono se produce en torno a las 16-17 horas, coincidiendo el mismo con los mínimos diarios de NO y NO₂. Sin embargo, en la estación cálida el máximo diario no suele estar tan claramente definido, sino que, a partir de las 14 horas, y hasta 4-5 horas más tarde, dependiendo del emplazamiento, las concentraciones de este gas son altas y relativamente constantes. El origen de este comportamiento habría que buscarlo, no sólo en una mayor eficiencia de los procesos de formación fotoquímica in situ, sino, también, en un más que probable transporte horizontal. La unión de estos dos elementos podría originar altas concentraciones de ozono durante varias horas.

En Andalucía occidental, los máximos diarios de ozono oscilan entre los 117 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ registrados durante los meses cálidos en Aljarafe y los 43 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ obtenidos en Torneo en la estación fría.

Tras alcanzarse el máximo diario de ozono, los niveles de este compuesto comienzan a decrecer de forma progresiva. Durante la tarde/tarde-noche, los índices de radiación solar así como los valores de temperatura descienden de forma gradual. Esto hace que disminuya la eficiencia de los mecanismos de formación fotoquímica de ozono. Además, en este período, en emplazamientos urbanos, se produce un nuevo repunte en las emisiones directas de NO, lo cual produce la eliminación de ozono en las capas bajas de la atmósfera al reaccionar éste con dicho compuesto para formar NO₂. Este conjunto de factores hace que, una vez alcanzado el máximo diario de ozono, las concentraciones de este elemento disminuyan de forma gradual, manteniéndose esta tendencia durante lo que queda de día y la noche del día siguiente. Al igual que ocurriera con el ascenso matinal, la tasa de descenso vespertino observada en las concentraciones de ozono se intensifica durante los meses cálidos del año.

En zonas urbanas/suburbanas, el descenso progresivo que experimentan los niveles de ozono durante la tarde/tarde-noche coincide con un incremento paulatino de las concentraciones de NO_x, debido, fundamentalmente, al aumento de las emisiones directas derivadas del tráfico de vehículos. Este aumento origina, en torno a las 21 horas, un segundo pico diario de concentración de NO_x.

Generalmente, las concentraciones de NO alcanzadas durante este segundo pico diario son más bajas que las obtenidas durante el pico matinal. En cambio, en el caso del NO₂ este comportamiento se invierte, siendo durante este pico vespertino cuando se registran los niveles diarios más elevados. A estas horas del día, las concentraciones de ozono en el ambiente suelen ser más altas que a primeras horas de la mañana. Esto hace que se intensifique el consumo de NO, al reaccionar éste con el ozono para generar NO₂. Por tanto, disminuyen los niveles de NO al mismo tiempo que se incrementan los de NO₂.

Una vez se produce este segundo pico diario, las concentraciones de NO y NO₂ disminuyen paulatinamente, pauta que se mantiene durante lo que queda de día y en la noche del día siguiente.

Finalmente comentar que, como se observa en la figura 5.4, en áreas rurales, los niveles de NO_x permanecen prácticamente constantes a lo largo del día, con valores bajos y relativamente similares independientemente de la época del año que se analice.

Capítulo VI

COMPORTAMIENTO DE LAS CONCENTRACIONES DE O₃ Y NO_x BAJO DISTINTOS ESCENARIOS METEOROLÓGICOS. SITUACIONES EPISÓDICAS

Uno de los factores que mayor influencia posee sobre los niveles de ozono y NO_x registrados en un lugar concreto, son las condiciones meteorológicas que se tienen en la zona en la que se ubica el mismo. Considerando este hecho, así como los potenciales efectos adversos que pudieran derivarse de la exposición a altas concentraciones de estos compuestos, se ha elaborado el presente capítulo; mediante el cual, se pretende obtener una primera aproximación a aquellas condiciones meteorológicas que pudieran dar origen a situaciones con altas concentraciones de ozono y/o NO_x en Andalucía occidental. Los resultados obtenidos podrían ser de aplicación durante la elaboración de futuros planes de calidad del aire en esta región.

Este estudio puede abordarse desde una doble vertiente. Una posible alternativa consistiría en identificar y clasificar los escenarios meteorológicos más comunes observados en esta zona; para, posteriormente, pasar a analizar el comportamiento que presentan dichas sustancias durante la ocurrencia de los mismos. O bien, se podría actuar de forma inversa, es decir, se identificarían períodos con altas concentraciones y se analizaría bajo qué situaciones tienden a producirse. En este capítulo se han utilizado ambas opciones, dado que, al menos a priori, los resultados proporcionados por las mismas deben ser análogos.

Con objeto de interpretar adecuadamente el comportamiento que describen las concentraciones de ozono y NO_x a nivel superficial, se han utilizado diversas “herramientas” de análisis. Las principales características de estas herramientas se exponen en el primer apartado del capítulo. A continuación, se presentan las características meteorológicas más relevantes del área de estudio. Seguidamente, se lleva a cabo una descripción de escenarios meteorológicos más comunes detectados en la misma. Analizándose, posteriormente, el comportamiento del ozono y los NO_x durante la ocurrencia de dichos escenarios. Finalmente, se analizan, a modo de ejemplo, algunas de las diversas situaciones episódicas de ozono y NO observadas en esta zona a lo largo del período de estudio.

6.1. Herramientas utilizadas para la interpretación del comportamiento del ozono y los NO_x a nivel superficial.

Durante la elaboración del presente capítulo se han empleado diversos instrumentos de análisis. La utilización de estos instrumentos ha facilitado la interpretación del comportamiento que siguen las concentraciones de ozono y NO_x bajo la influencia de diferentes situaciones meteorológicas. Por este motivo, se ha estimado oportuno comenzar este capítulo, describiendo brevemente las principales herramientas utilizadas: rosas de viento, mapas sinópticos y retrotrayectorias.

a) Régimen de viento: rosa de vientos.

Para abordar el estudio del régimen de viento se han utilizado las conocidas rosas de viento. Una rosa de vientos es un diagrama de coordenadas polares en el que se representa la frecuencia de ocurrencia de las direcciones de viento registradas en un lugar concreto durante un período de tiempo determinado. Cada dirección indica desde dónde procede el viento.

Las rosas de viento se han obtenido mediante el programa *Wind Rose Plots for Meteorological Data*, WRPLOT, de *Lakes Environmental* (<http://www.weblakes.com/>). WRPLOT es un programa para Windows que proporciona la rosa de vientos para un lugar y período de tiempo determinado. Dicho programa es utilizado actualmente por organismos internacionales de reconocido prestigio en materia medioambiental, como es el caso de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, *Environmental Protection Agency*).

En las rosas de viento proporcionadas por WRPLOT se presenta, además de la frecuencia de ocurrencia de cada una de las direcciones de viento consideradas, la velocidad media que adquiere el viento en dichas direcciones. Para ello, incorporan, en el extremo inferior derecho, una escala graduada de velocidades. Así mismo, se muestra el porcentaje de calmas obtenidos, considerándose período de calma a aquellos intervalos en los que se registran velocidades de viento inferiores o iguales a $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

En este trabajo, se han considerado 16 posibles direcciones de viento, con velocidades comprendidas entre 1.0 y $11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) Condiciones sinópticas: mapas de presión en superficie.

Con objeto de identificar y clasificar los principales escenarios meteorológicos observados en el área de estudio, se han utilizado los denominados mapas sinópticos de superficie. En este tipo de mapas se representa, mediante una serie de símbolos y normas reguladas internacionalmente, las isobaras, los centros de altas y bajas presiones, así como los frentes observados en una determinada zona de la superficie terrestre durante un intervalo de tiempo concreto.

Los mapas sinópticos empleados han sido elaborados por el Servicio Meteorológico Nacional del Reino Unido (<http://www.metoffice.gov.uk/>), tomándose como hora de referencia las 0 horas UTC.

c) Recorrido de las masas de aire: retrotrayectorias.

La información proporcionada por los mapas sinópticos se completa con el estudio de las denominadas “retrotrayectorias”. El análisis de las retrotrayectorias permite conocer la evolución que ha seguido una determinada masa de aire desde su origen, hasta llegar a un punto concreto, determinándose así la procedencia de la misma.

Las retrotrayectorias utilizadas se han obtenido mediante el modelo HYSPLIT, *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Este modelo fue desarrollado en Maryland, Estados Unidos, por el *Air Resources Laboratory* de la NOAA, *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Draxler y Hess, 1998). La eficacia del mismo en el seguimiento de masas de aire ha sido contrastada en trabajos precedentes (Escudero et al., 2006).

HYSPLIT, es un modelo lagrangiano que computa simulaciones de trayectorias tanto hacia delante como hacia atrás, retrotrayectorias. Para ello utiliza la información suministrada por diversos modelos de pronóstico meteorológico. Para el cálculo de retrotrayectorias, la resolución espacial del mismo es de 190 km.

En este caso se ha analizado el recorrido descrito por las masas de aire que llegaron a cuatro estaciones meteorológicas ubicadas en Andalucía occidental: Córdoba, El Arenosillo, Carmona y Los Barrios. Con este objetivo se han calculado las retrotrayectorias seguidas por dichas masas de aire a 500 m de altitud durante los 5 días previos al período concreto que se pretendía analizar. Los motivos de la selección de estos emplazamientos se exponen en el siguiente apartado.

6.2. Descripción meteorológica general del área de estudio.

En este segundo apartado se lleva a cabo un primer acercamiento a las características meteorológicas más relevantes observadas en el área de estudio. De esta forma, se obtendrá una visión general de las magnitudes y el comportamiento que muestran una serie de variables meteorológicas en dicha zona. Se trata de un análisis descriptivo, dado que, la caracterización meteorológica detallada de Andalucía occidental queda fuera de los objetivos establecidos para el presente trabajo.

Son diversas las variables meteorológicas que pueden tener influencia sobre los niveles de ozono y/o NO_x registrados en un lugar concreto. Entre dichas variables destacan el viento, la temperatura y la humedad relativa.

En Andalucía occidental existen numerosos emplazamientos que registran datos meteorológicos. Dichos lugares pertenecen a diversos organismos, entre los que destacan: la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), la Red de Información

Agroclimática de Andalucía (RIA), de la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía, la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía, de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, entre otras instituciones.

De entre todas las estaciones meteorológicas ubicadas en el área de estudio, se han seleccionado cuatro emplazamientos. Los criterios utilizados para llevar a cabo esta selección se presentan a continuación:

1. Ubicación/distribución geográfica. Se ha seleccionado una estación de medida situada en cada una de las cuatro provincias occidentales andaluzas. Así mismo, se ha intentado que los puntos de muestreo elegidos estén distribuidos a lo largo del valle del Guadalquivir, desde la desembocadura del río hasta las zonas montañosas de Sierra Morena.

2. Disponibilidad de datos. Se han seleccionado aquellos puntos en los que se tuviera una mayor disponibilidad de datos de temperatura, humedad relativa y viento a lo largo del período de estudio.

Los emplazamientos meteorológicos seleccionados suministran un registro de temperatura, humedad relativa y viento cada 10 ó 15 minutos. De este modo, como término medio, en cada uno de las estaciones analizadas, se ha empleado una base de datos de 205256 registros para llevar a cabo la descripción meteorológica del área de estudio.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, finalmente las estaciones meteorológicas tomadas como representativas han sido: la ubicada en la ciudad de Córdoba (AEMET), la situada en Carmona (Sevilla, RIA), la emplazada en El Arenosillo (Huelva, INTA) y la localizada en Los Barrios (Cádiz, CMAJA). La localización geográfica de estos lugares puede verse en la figura 6.1.

6.2.1. Régimen de viento.

En estudios de contaminación atmosférica, el análisis del régimen de viento existente en una zona determinada es de suma importancia. Ya que, dicha variable, aportará conocimiento sobre fenómenos atmosféricos tales como el transporte, la difusión y la recirculación de contaminantes (Liu et al., 1994).

Con objeto de conocer el régimen de viento existente en Andalucía occidental, se han utilizado los datos horarios registrados en las torres meteorológicas antes enunciadas. A partir de éstos se han confeccionado las rosas de viento de 16 direcciones, para dos intervalos temporales distintos; el considerado como período cálido, que, al igual que en capítulos anteriores abarcaría desde abril a septiembre y el período frío, que comprendería desde octubre hasta marzo, véase figura 6.2.

Durante los meses fríos, la Península Ibérica es “barrida” por masas de aire procedentes tanto del Atlántico norte, como del centro y norte de Europa (Capel, 2000). El valle del Guadalquivir canaliza este flujo de aire, lo que hace que, en dicho período, las direcciones de viento predominantes en el área de estudio provengan, generalmente, del norte.

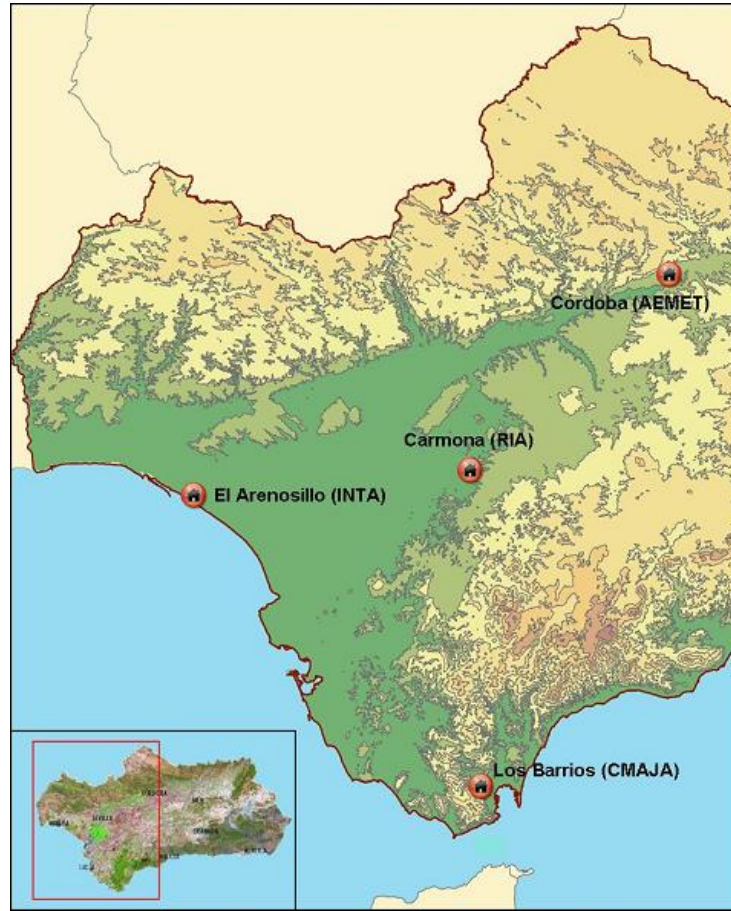


Figura 6.1: Ubicación de las cuatro estaciones meteorológicas utilizadas.

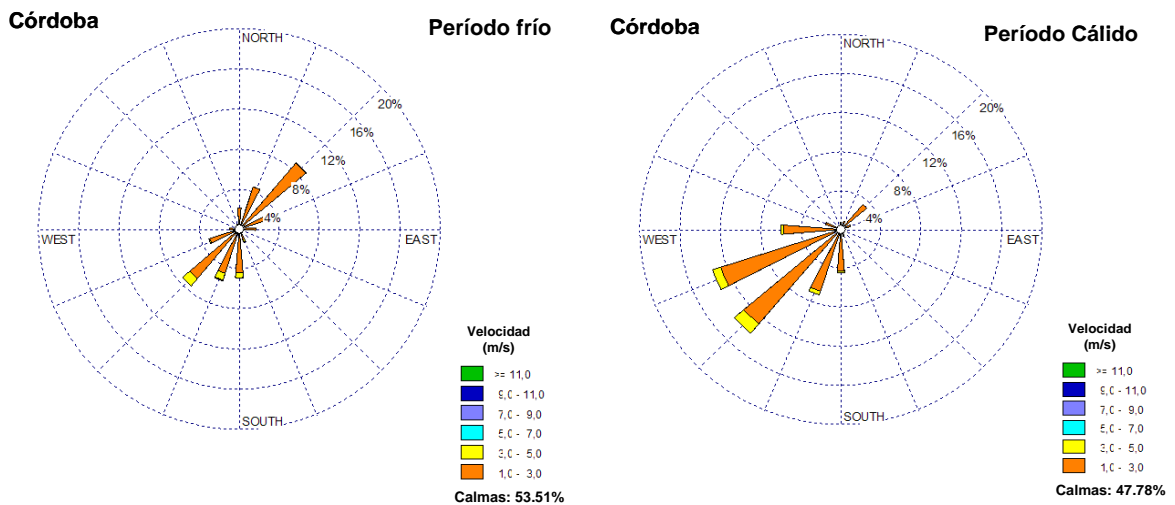


Figura 6.2: Rosas de viento para los períodos frío (octubre-marzo) y cálido (abril-septiembre) en las cuatro estaciones meteorológicas analizadas. Período 2003-2006.

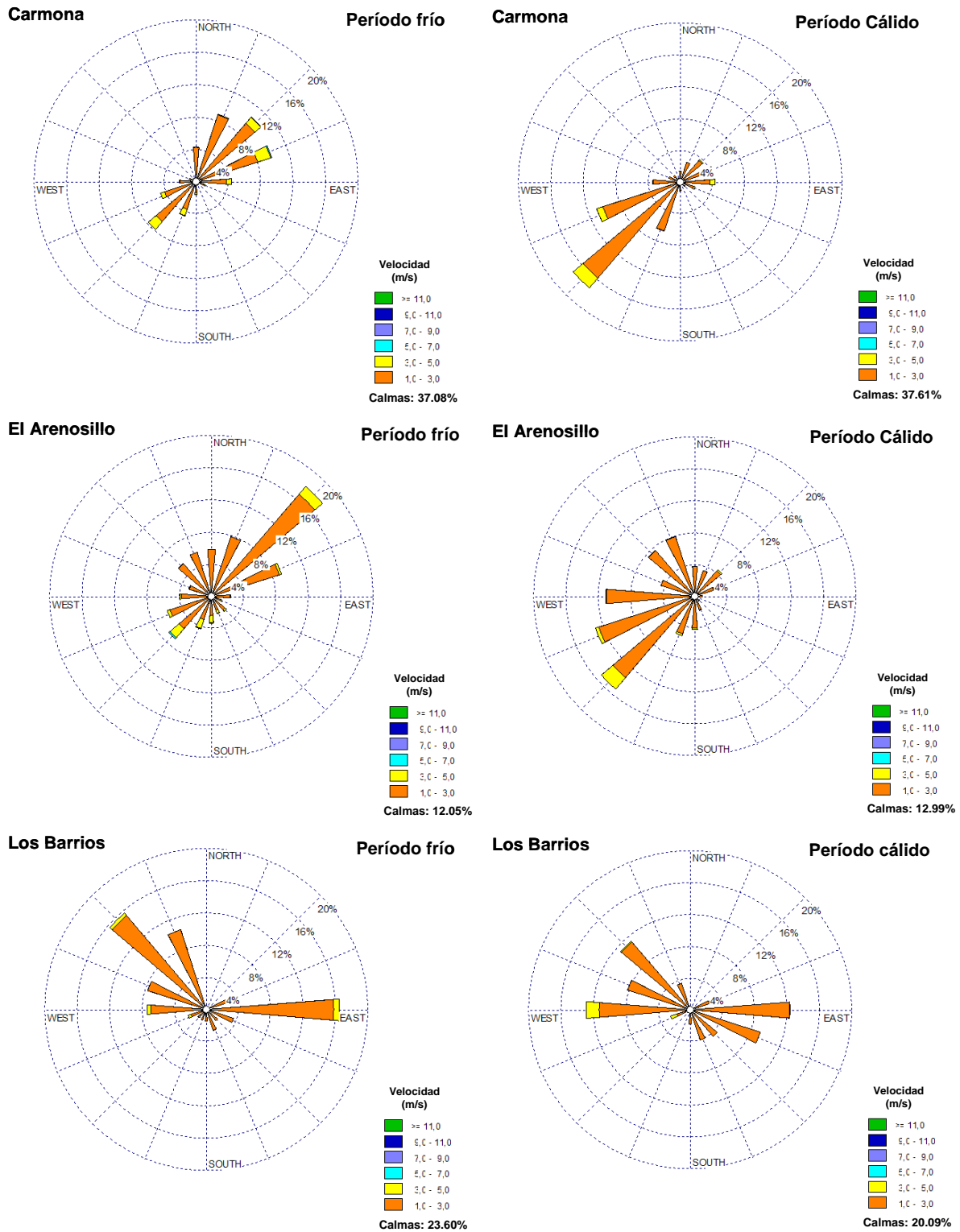


Figura 6.2 (continuación): Rosas de viento para los períodos frío (octubre-marzo) y cálido (abril-septiembre) en las cuatro estaciones meteorológicas analizadas. Período 2003-2006.

En este intervalo de tiempo, período frío, en Córdoba prevalecen los vientos procedentes del NE. No obstante, en dicho emplazamiento, los vientos de componente SSW, SW y WSW también gozan de cierta relevancia, con una frecuencia de ocurrencia del 5.0, 4.0 y 7.0% respectivamente. Al igual que en Córdoba, en Carmona, son las direcciones

englobadas en el primer cuadrante las que se producen con mayor frecuencia durante esta época del año. Concretamente predominan vientos de componente NNE, NE y ENE. En El Arenosillo existe un claro predominio de la componente NE, aunque también se tienen vientos de componente NNE y ENE.

El comportamiento del régimen de vientos en Los Barrios (Cádiz) dista bastante del descrito anteriormente para las estaciones situadas en las provincias de Córdoba, Sevilla y Huelva. La ubicación de Los Barrios, zona costera de la Bahía de Algeciras, condiciona el régimen de vientos en dicho lugar. De este modo, los efectos de canalización que se producen en el estrecho de Gibraltar son los que determinan el régimen de vientos existente en este punto. En los dos intervalos temporales considerados, período frío y cálido, en Los Barrios, se observan dos componentes principales, E y NW.

Durante los meses cálidos, en las dos estaciones afectadas en mayor medida por el valle del Guadalquivir, Córdoba y Carmona, se tiene un predominio muy claro de las direcciones del SW y WSW. En El Arenosillo, aunque prevalece la componente SW, existe una mayor distribución de frecuencias. En estos meses cálidos, en dicho lugar, se tienen vientos encuadrados en el cuarto cuadrante, NNW y NW, no observándose estas direcciones en los dos emplazamientos citados anteriormente.

Las direcciones integradas en el tercer cuadrante pueden tener un doble origen. Por un lado, pueden estar originadas por vientos sinópticos procedentes del Atlántico, o bien pueden deberse al régimen de brisas diurno. En cambio, las direcciones del cuarto cuadrante, por lo general, se deben al régimen de brisas nocturno (Font, 2000).

El conjunto de datos presentados hasta el momento parecen indicar que el comportamiento del régimen de viento en la región sur occidental de España presenta cierta dependencia de la orografía de la zona. De este modo, la presencia del valle del Guadalquivir, junto con el Golfo de Cádiz, hace que se tengan dos direcciones de viento predominantes, NE, que suele producirse con mayor frecuencia durante los meses fríos, y SW, más común en el período cálido.

El análisis de la velocidad del viento y del porcentaje de calmas observado en el área de estudio revela que el comportamiento de ambos parámetros se complementa. Así, el tanto por ciento de calmas más elevado se observa en aquellos lugares en los que se registran las velocidades más bajas y viceversa. De este modo, conforme nos adentramos en el valle del Guadalquivir, la velocidad del viento disminuye de forma progresiva, al mismo tiempo que se produce un incremento paulatino del porcentaje de calmas. En la zona costera de Huelva se ha obtenido una velocidad media del viento a lo largo del período de estudio de $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, con un porcentaje de calmas próximo al 13%. En la parte media del valle se tiene una velocidad media de $1.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ con un 37% de calmas. El porcentaje de calmas más elevado (49%) y las velocidades más bajas, $0.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, se registran en la zona más septentrional de dicho valle, área de Córdoba. La menor influencia que ejercen los procesos de mesoescala y los flujos atlánticos sobre las estaciones situadas en áreas interiores, junto con la atenuación del viento que lleva a cabo la orografía y la vegetación, podrían contribuir a explicar estos resultados.

La velocidad media del viento observada en las proximidades del estrecho de Gibraltar, 1.2 m·s⁻¹, es inferior que la obtenida en el área costera de Huelva, pero superior a la observada en zonas interiores del valle. Esto hace que el porcentaje de calmas registrado en dicha región, 22%, sea inferior al observado en estas áreas interiores.

6.2.2. Temperatura y humedad relativa.

La temperatura es una de las variables meteorológicas que mayor influencia ejerce sobre el desarrollo de fenómenos contaminantes de origen fotoquímico. Seguidamente, se presentan algunos de los procesos en los que el rol que desempeña este parámetro puede llegar a ser determinante:

a) La temperatura influye en la velocidad a la que se producen las reacciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono superficial a partir de sus precursores. A mayor temperatura, generalmente, mayor será la velocidad a la que se desarrollan estas reacciones y, por tanto, la cantidad de ozono que se genera a partir de ellas (Sillman y Samson, 1995).

b) Por otro lado, temperaturas elevadas facilitan la emisión de compuestos orgánicos volátiles, favoreciéndose de este modo el desarrollo del conjunto de reacciones que conducen a la formación de ozono en la baja atmósfera (Borrel et al., 1997).

c) Así mismo, esta variable puede influir en los procesos de mezclado que se desarrollan en la troposfera. Las altas temperaturas catalizan el desarrollo de fenómenos convectivos, favoreciéndose el mezclado vertical de sustancias contaminantes, lo que hace que la probabilidad de ocurrencia de reacciones fotoquímicas se incremente (Bailey, 2003).

Por todo ello, se ha estimado oportuno y necesario analizar el comportamiento que describen los registros de temperatura en el área de estudio.

Otro de los parámetros meteorológicos considerados de interés es la humedad relativa. El comportamiento de esta variable está supeditado al de la temperatura (Bloomfield et al., 1996). De este modo, temperaturas elevadas vendrán acompañadas de unos registros de humedad relativa poco significativos.

Para estudiar los rangos de valores y el comportamiento que describe la temperatura y la humedad relativa en el área de estudio, en primer lugar, se ha llevado a cabo el análisis la evolución media mensual que siguen ambos parámetros. Una vez analizado el patrón de comportamiento mensual, se abordará el estudio de la evolución diaria que describen estas variables a lo largo del día.

Temperatura y humedad relativa: evolución media mensual.

En Andalucía occidental, tanto la temperatura como la humedad relativa describen un ciclo anual. Ambos ciclos se complementan, de forma que los máximos anuales de

temperatura, obtenidos en primavera-verano, coinciden con los registros mínimos de humedad relativa y viceversa, véase figura 6.3.

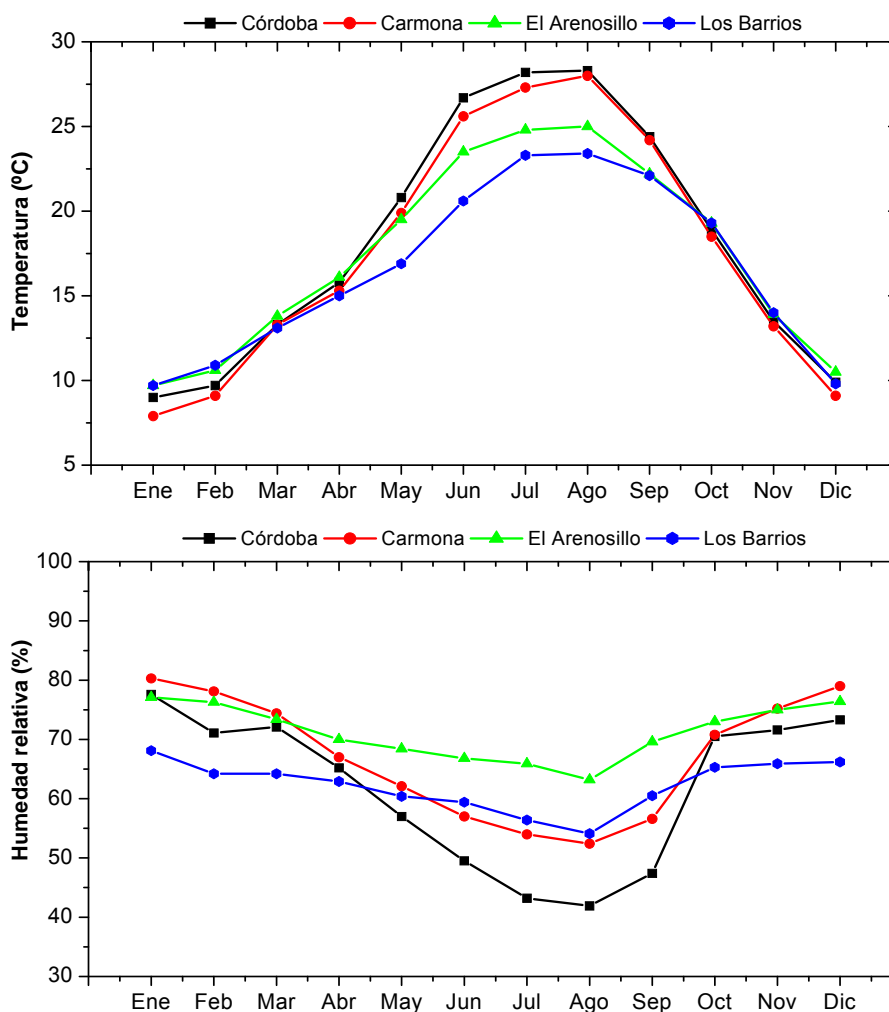


Figura 6.3: Evolución mensual de temperatura y humedad relativa en las cuatro estaciones meteorológicas analizadas. Período 2003-2006.

Las mayores temperaturas se alcanzan en zonas interiores del área de estudio, siendo en Córdoba donde se observa el registro medio mensual más elevado, 28 °C en Agosto. Así mismo, en este emplazamiento, durante dicho mes, se tiene el valor de humedad relativa más reducido, 42%. Los máximos mensuales de temperatura observados en áreas costeras, son, aproximadamente, 4.0 °C más bajos que los obtenidos en las zonas interiores. En diciembre y enero, coincidiendo con los mínimos anuales de temperatura, se registran los valores de humedad relativa más altos, con un máximo en Carmona próximo al 80%.

En el ciclo anual que describe la temperatura y la humedad relativa parecen diferenciarse dos períodos distintos. El primero de ellos coincide con los meses fríos del año, extendiéndose el mismo desde octubre hasta marzo/abril. En este intervalo, los registros de temperatura observados en las cuatro estaciones meteorológicas analizadas son del mismo orden. Durante este período, se ha obtenido una diferencia máxima entre los

valores de humedad relativa registrados en dichos lugares del 12% (Carmona, 80%, y Los Barrios, 68%).

Sin embargo, a partir de mayo y hasta agosto/septiembre, las diferencias se acentúan, siendo en las dos estaciones interiores, Córdoba y Carmona, donde se observan las temperaturas más altas e índices de humedad relativa más bajos. En estos meses cálidos, las mayores diferencias de temperatura se han observado entre las estaciones de Córdoba y Los Barrios. El valor medio de temperatura obtenido en Córdoba en agosto supera en aproximadamente 5.0 °C al observado en Los Barrios. Este mismo mes, se tiene un índice de humedad relativa medio en El Arenosillo un 21% más elevado que en Córdoba.

Temperatura y humedad relativa: evolución media diaria.

En la figura 6.4 se muestra la evolución diaria anual de los registros medios mensuales de temperatura y humedad relativa obtenidos en las diferentes estaciones analizadas a lo largo del período de estudio. Los valores medios diarios se han calculado a partir de los registros medios horarios.

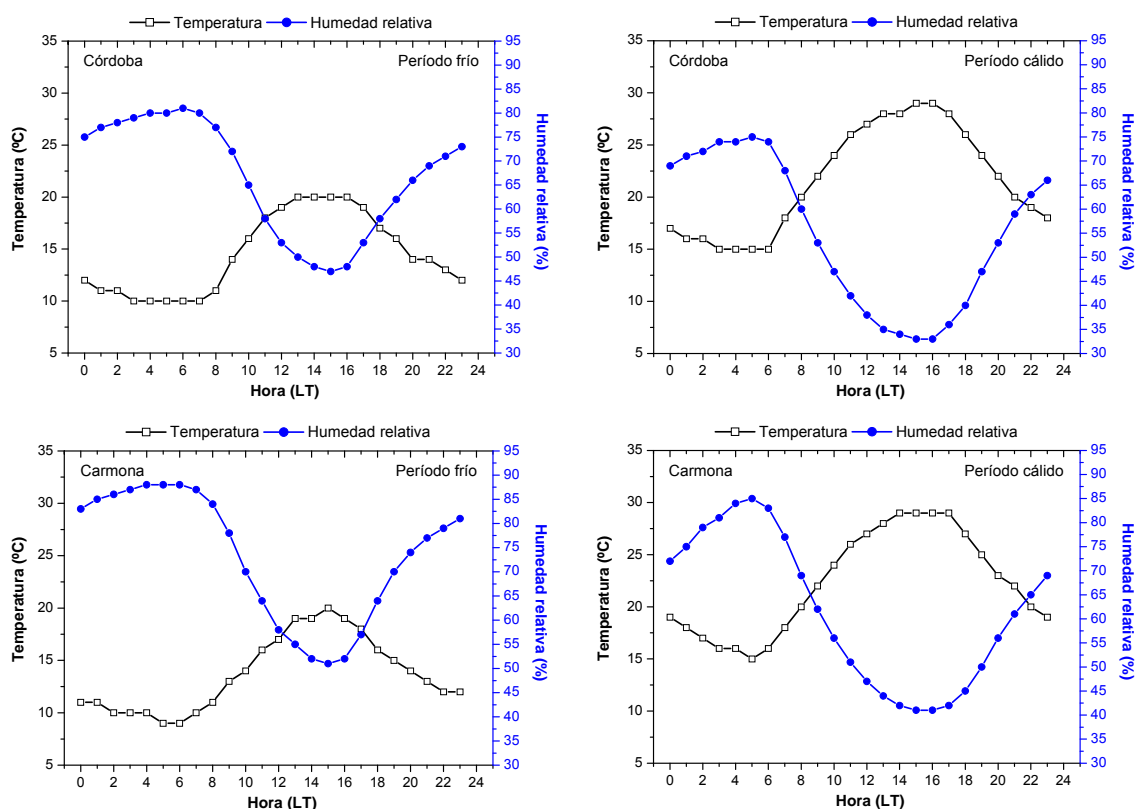


Figura 6.4 Evolución diaria de temperatura (°C) y humedad relativa (%) para los períodos frío (octubre-marzo) y cálido (abril-septiembre). Período 2003-2006.

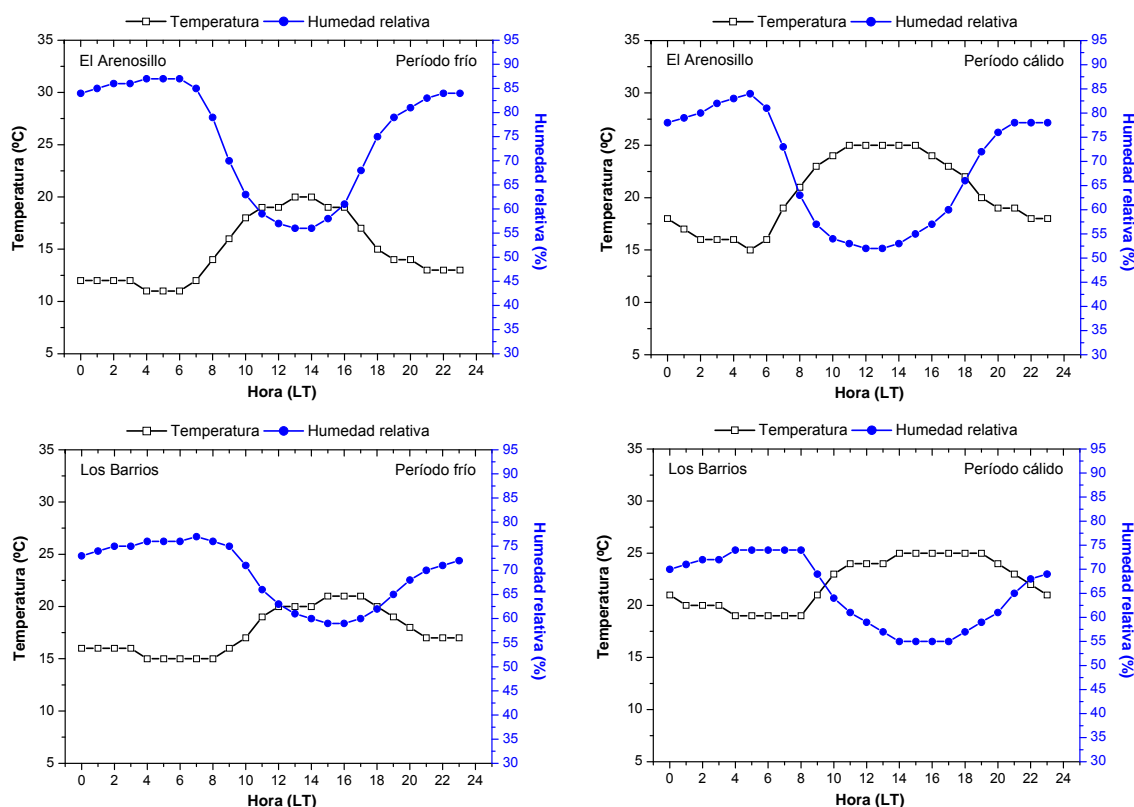


Figura 6.4 (continuación): Evolución diaria de temperatura (°C) y humedad relativa (%) para los períodos frío (octubre-marzo) y cálido (abril-septiembre). Período 2003-2006.

Se observa como, desde primeras horas de la mañana, a partir de las 5-6 horas aproximadamente, coincidiendo con la salida del sol, se produce un incremento paulatino de los valores de temperatura registrados en las cuatro torres analizadas. Este incremento perdura hasta últimas horas de la mañana/primeras horas de la tarde, entre las 12 y las 17 horas, momento en el cual se alcanzan los valores diarios de temperatura más elevados. Durante este período en el que la temperatura aumenta de forma progresiva, los índices de humedad relativa disminuyen gradualmente hasta registrarse los mínimos diarios a últimas horas de la mañana y/o primeras horas de la tarde.

En los cuatro emplazamientos meteorológicos analizados, el aumento que experimenta la temperatura a lo largo de la mañana es más acusado en el período cálido que en la época fría. El ratio de incremento matinal de temperatura observado en el área de estudio durante los meses cálidos toma un valor medio de $1.4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, mientras que en los meses fríos esta tasa se sitúa en $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. En El Arenosillo se ha obtenido el incremento de temperatura matinal más acusado, $1.8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ durante el período cálido.

Conforme aumenta la temperatura, los registros de humedad relativa disminuyen gradualmente, siendo durante el período frío cuando este descenso matutino de la humedad relativa es más intenso. Como término medio, en las cuatro torres analizadas, durante la mañana se tiene un descenso de los registros de humedad relativa desde octubre hasta marzo de $4.3\text{ }\% \cdot \text{h}^{-1}$. Desde abril a septiembre el valor de dicho parámetro se aproxima a los $3.8\text{ }\% \cdot \text{h}^{-1}$.

Como se ha comentado anteriormente, entre las 12 y las 17 horas, se detectan los valores de temperatura más elevados del día. Los máximos diarios de temperatura alcanzados en los cuatro puntos analizados durante el período frío son muy similares (en torno a 20 °C) y significativamente inferiores a los obtenidos en el período cálido. En Córdoba y Carmona se han registrado los valores máximos diarios de temperatura del área de estudio. En ambos lugares, se ha obtenido un valor medio de temperatura a las 16 horas de 29 °C en los meses cálidos del año.

Durante este intervalo de altas temperaturas, se observan los valores diarios de humedad relativa más bajos. Los registros mínimos de humedad relativa observados en el área de estudio fluctúan entre el 33% obtenido como valor medio a las 16 horas en Córdoba durante el período cálido y el 59% registrado durante esa misma hora en Los Barrios en los meses fríos. Por término medio, los mínimos diarios de humedad relativa observados en Andalucía occidental durante los meses cálidos son un 15% más bajos que los obtenidos en el período frío.

Tras alcanzarse los máximos diarios, la temperatura comienza a disminuir de forma progresiva, al mismo tiempo que se produce un repunte en los valores de humedad relativa. Este comportamiento se mantiene durante lo que queda de día y continúa durante la noche del día siguiente hasta las 5-6 horas, momento en el cual se observan los registros mínimos de temperatura y máximos de humedad relativa.

Al igual que ocurriera con el incremento matinal, el descenso de temperatura y el aumento de humedad relativa vespertino que se observa en el conjunto de torres analizadas, se intensifica en los meses cálidos del año, con un máximo en Córdoba de 1.3 °C·h⁻¹ y 3.6 %·h⁻¹ respectivamente.

En torno a las 5-6 horas, generalmente, se observan los registros mínimos diarios de temperatura. Los valores mínimos de temperatura oscilan entre los 9.0 °C registrados en Carmona durante los meses fríos y los 19 °C obtenidos en Los Barrios en el período cálido. Como término medio, los registros mínimos de temperatura observados en la zona de estudio durante los meses cálidos superan en 5.0 °C a los registrados durante el período frío.

Estos mínimos de temperatura suelen coincidir con los máximos diarios de humedad relativa. De este modo, entre las 5-6 horas, en Andalucía occidental se suelen registrar los valores de humedad relativa más altos del día, fluctuando los mismos entre el 74% registrado en Los Barrios durante el período cálido y el 88% obtenido en Carmona para los meses fríos.

6.3. Escenarios meteorológicos “típicos” observados en Andalucía occidental.

Un escenario meteorológico puede definirse como aquella situación meteorológica detectada de forma simultánea en un área geográfica lo suficientemente amplia y que se extiende durante un período de tiempo significativo, entre 48 y 72 horas. En el presente

apartado se describen las características más relevantes de los principales escenarios meteorológicos observados en el área de estudio.

Considerando los datos presentados en el apartado precedente, así como los resultados obtenidos en estudios previos (Adame, 2005), en general, en Andalucía occidental, se pueden distinguir tres situaciones meteorológicas predominantes: situaciones del norte (viento soplando desde el noreste), situaciones atlánticas (viento soplando desde el sudoeste) y procesos de mesoescala, fenómenos de brisa. Seguidamente se presentan las características más destacadas de cada uno de estos escenarios.

6.3.1. Situaciones del norte. Viento soplando desde el noreste.

El análisis de las series de datos meteorológicos, ha permitido identificar diversos períodos en los que el viento presenta una componente norte-nordeste definida durante, al menos, 48-72 horas, véase Anexo IV. De entre estos, en la figura 6.6 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución del viento en las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios del 6 al 9 de marzo de 2005. Este período se utilizará como ilustrativo a la hora de describir el comportamiento del viento en esta primera tipología de escenarios típicos.

Con objeto de determinar las condiciones sinópticas que dieron origen a esta situación típica, en la figura 6.5 se muestra el mapa de presión superficial correspondiente al 7 de marzo de 2005, así como la trayectoria seguida por las masas de aire que llegaron a Andalucía occidental el día 8 de marzo.

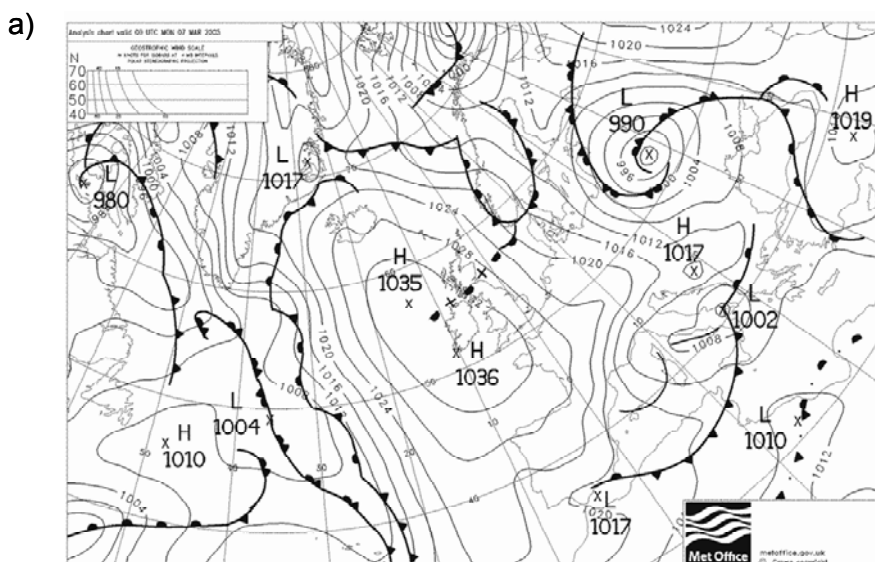


Figura 6.5: a) Mapa de presión a nivel superficial correspondiente al día 7 de marzo de 2005 a las 0 horas (UTC). b) Retrotrayectoria del día 8 de marzo de 2005 calculada a 500 m a las 0 horas, UTC, para las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios.

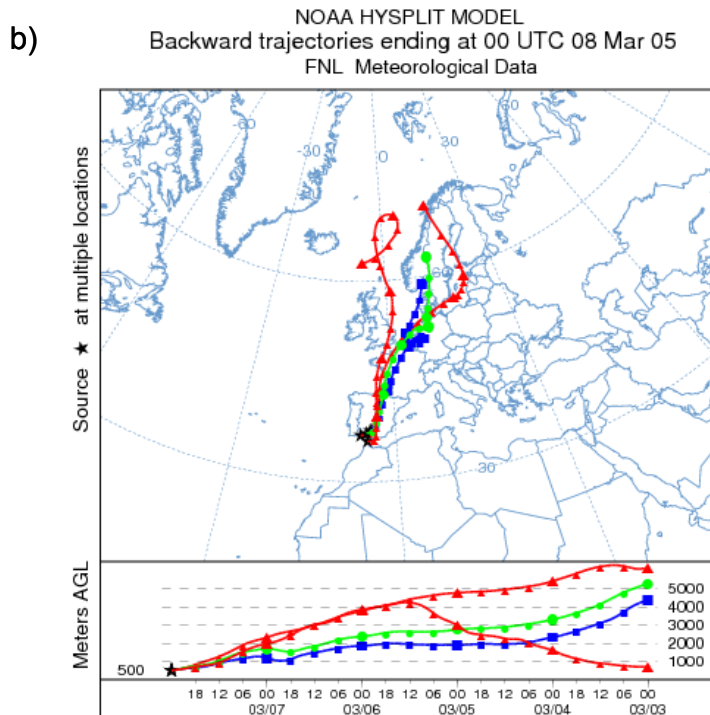


Figura 6.5 (continuación): a) Mapa de presión a nivel superficial correspondiente al día 7 de marzo de 2005 a las 0 horas (UTC). b) Retrotrayectoria del día 8 de marzo de 2005 calculada a 500 m a las 0 horas, UTC, para las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios.

La presencia de una zona de altas presiones en las proximidades de las Islas Británicas, junto con una baja situada en el sudeste de la Península Escandinava, figura 6.5 a), canaliza la llegada de masas de aire desde el centro y el norte de Europa hasta la Península Ibérica, figura 6.5 b). Estos vientos del norte, al llegar al área de estudio, se encuentran con el valle del Guadalquivir, el cual actúa en forma de “embudo”, de tal modo que, dichos vientos, son canalizados a través del mismo presentándose en esta zona con dirección nordeste, figura 6.6.

La duración de una situación típica del norte en el área de estudio, no es homogénea, sino que varía de una época a otra. Generalmente, la extensión temporal de las situaciones típicas del norte observadas en Andalucía occidental suele ser mayor durante los meses fríos, otoño-invierno, aproximadamente 100 horas, que durante los meses cálidos, primavera-verano (en torno a 66 horas).

En general, durante el período de tiempo que precede a este tipo de escenarios, se tiene cierto predominio de las direcciones de viento integradas en el tercer cuadrante, figura 6.6. No obstante, se han identificado determinadas situaciones del norte en las que, durante estos días previos, no se tiene una dirección “dominante” del viento, sino que, dicha variable presenta una gran variación horaria, pudiendo abarcar direcciones integradas en cualquiera de los cuatro cuadrantes que conforman las rosas de viento utilizadas, véase Anexo IV.

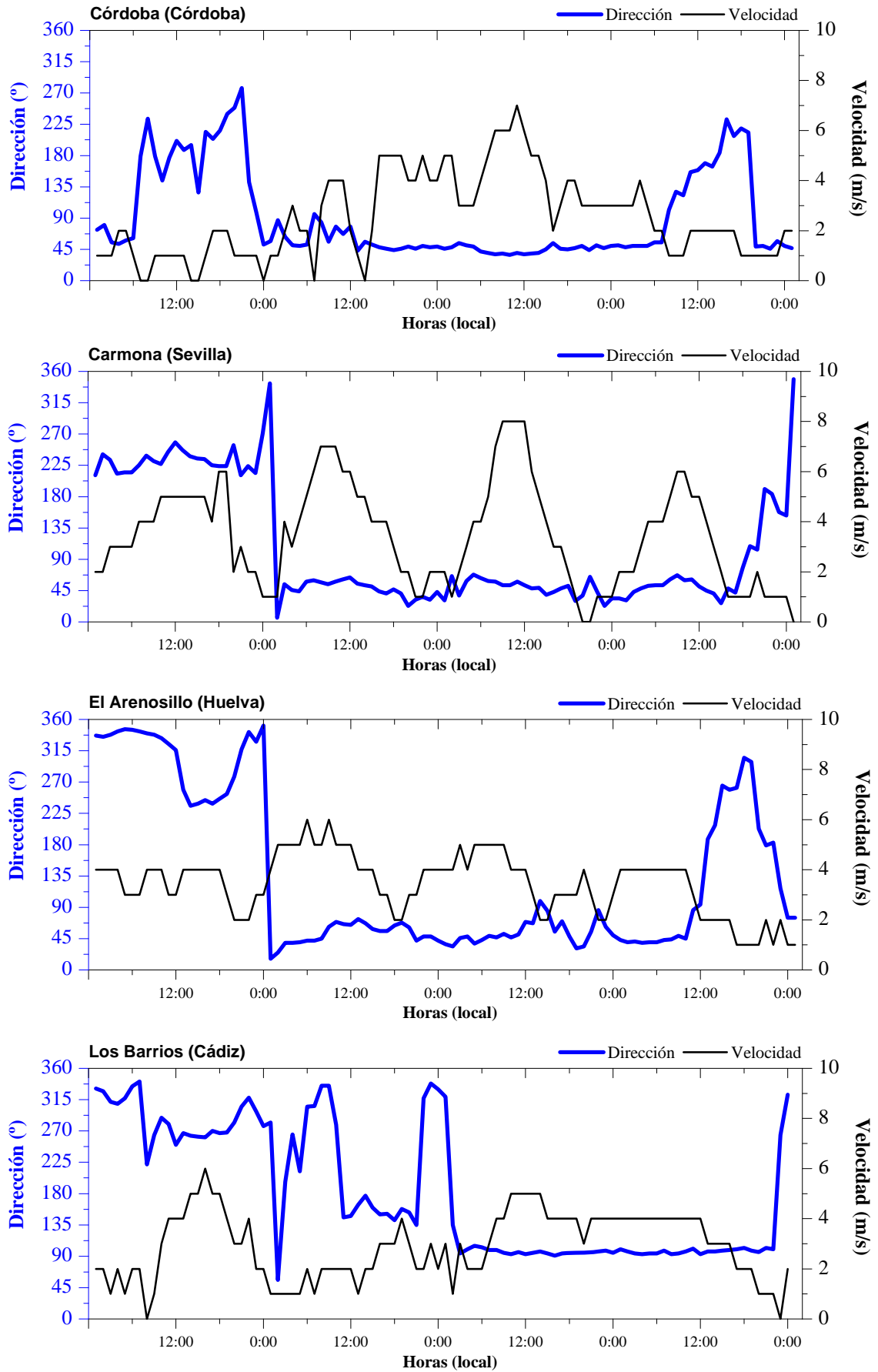


Figura 6.6: Evolución del viento en Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios del 6 al 9 de marzo de 2005.

En los días posteriores a una situación típica del norte, parece observarse cierta homogeneidad en las direcciones de viento registradas en el área de estudio, con un predominio de las direcciones integradas en el cuarto cuadrante.

Como ya se ha comentado, el régimen de viento observado en Los Barrios está condicionado por los efectos de canalización que se producen en el estrecho de Gibraltar. Estos efectos hacen que, los días previos a una situación típica del norte, en este punto, se detecten vientos de componente W-NW, mientras que en el interior del valle predominan los vientos del tercer cuadrante. Durante el período de tiempo en el que en las estaciones ubicadas en el valle se tienen vientos del NE, en Los Barrios se observa un cierto predominio de la componente este.

Se ha detectado un incremento en las velocidades de viento registradas durante la ocurrencia de una situación típica del norte, respecto a las velocidades detectadas tanto antes como después de la misma. De este modo, durante el intervalo temporal en el que el viento sopla de forma constante desde el norte-nordeste, la velocidad del viento en el área de estudio se aproxima a los 3.5 m·s⁻¹. Este dato supera, como término medio, en 2.0 m·s⁻¹ a las velocidades obtenidas durante los días previos y en 1.0 m·s⁻¹ a las observadas en días posteriores.

El análisis del conjunto de situaciones típicas del norte-nordeste identificadas, parece indicar que dichas situaciones suelen originarse con mayor frecuencia durante los meses fríos del año, otoño-invierno.

6.3.2. Situaciones atlánticas. Viento soplando desde el sudoeste.

En Andalucía occidental, a lo largo del período de estudio, se han detectado diversos intervalos en los que el viento ha soplado desde el sudoeste durante un período de tiempo significativo. En la figura 6.8 se muestra la evolución del viento en los cuatro emplazamientos meteorológicos analizados del 17 al 22 de octubre de 2003. Este intervalo temporal se utilizará, a modo de ejemplo, para describir las principales características que presentan el conjunto de situaciones atlánticas observadas, las cuales están contenidas en el Anexo IV de la presente memoria.

Como se hiciera en el caso anterior, se ha estimado de gran interés conocer las condiciones sinópticas que suelen originar este tipo de escenarios. Para ello, en la figura 6.7 se presenta el mapa de presión superficial del 18 de octubre de 2003 junto con la trayectoria seguida por las masas de aire que llegaron a la zona de estudio el día 20 de octubre.

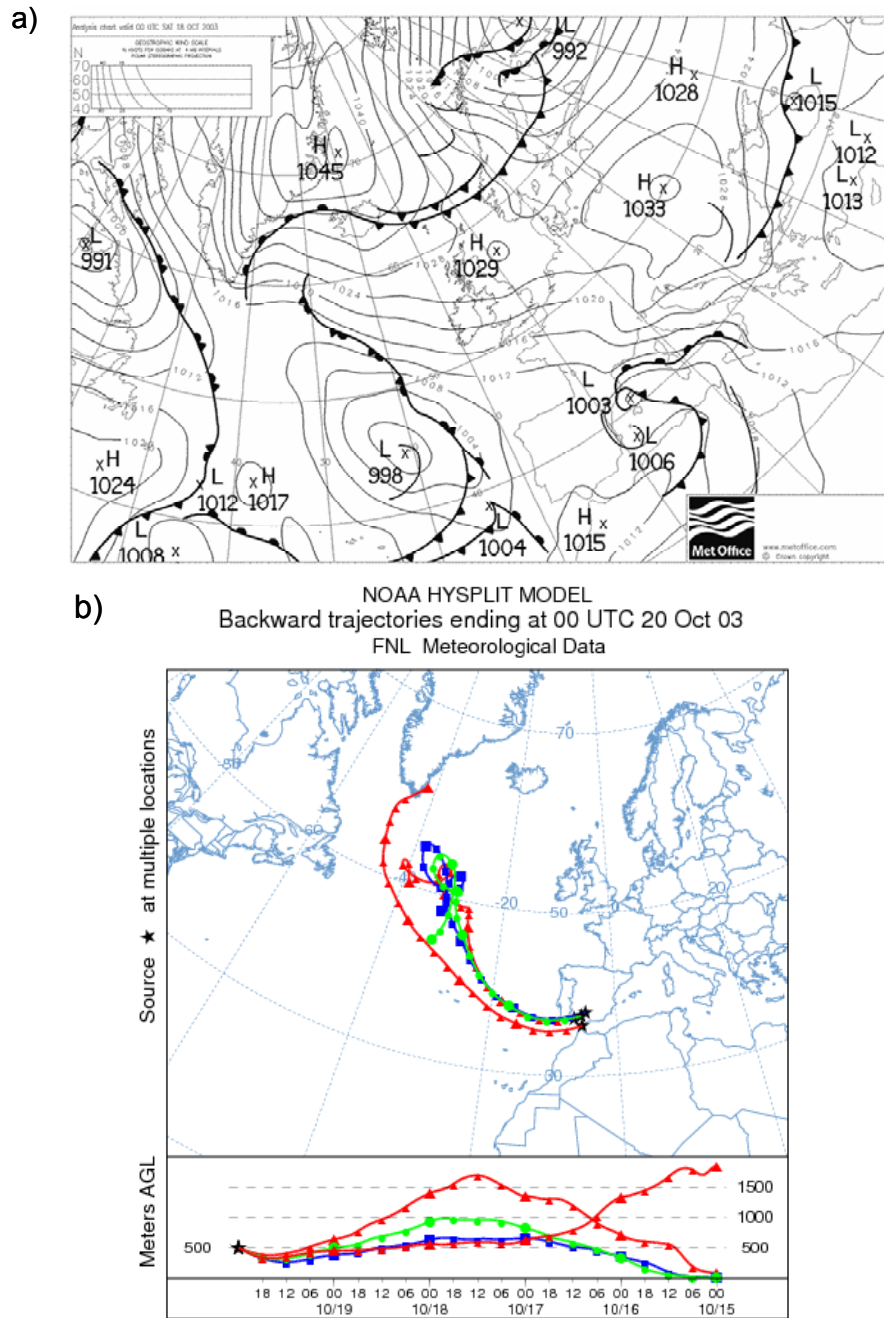


Figura 6.7: a) Mapa de presión a nivel superficial correspondiente al día 18 de octubre de 2003 a las 0 horas (UTC). b) Retrotrayectoria del día 20 de octubre de 2003 calculada a 500 m a las 0 horas, UTC, para las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios.

Como se observa en la figura 6.7 a), en este caso, la meteorología sinóptica viene caracterizada por la presencia de una borrasca situada en el océano atlántico, relativamente próxima a las costas de Portugal. Esta zona de bajas presiones posibilita la llegada de masas de aire de largo recorrido procedentes del atlántico norte hasta la Península Ibérica, véase figura 6.7 b). Las cuales, al penetrar en la zona de estudio son canalizadas a través del valle del Guadalquivir en dirección sudoeste, figura 6.8.

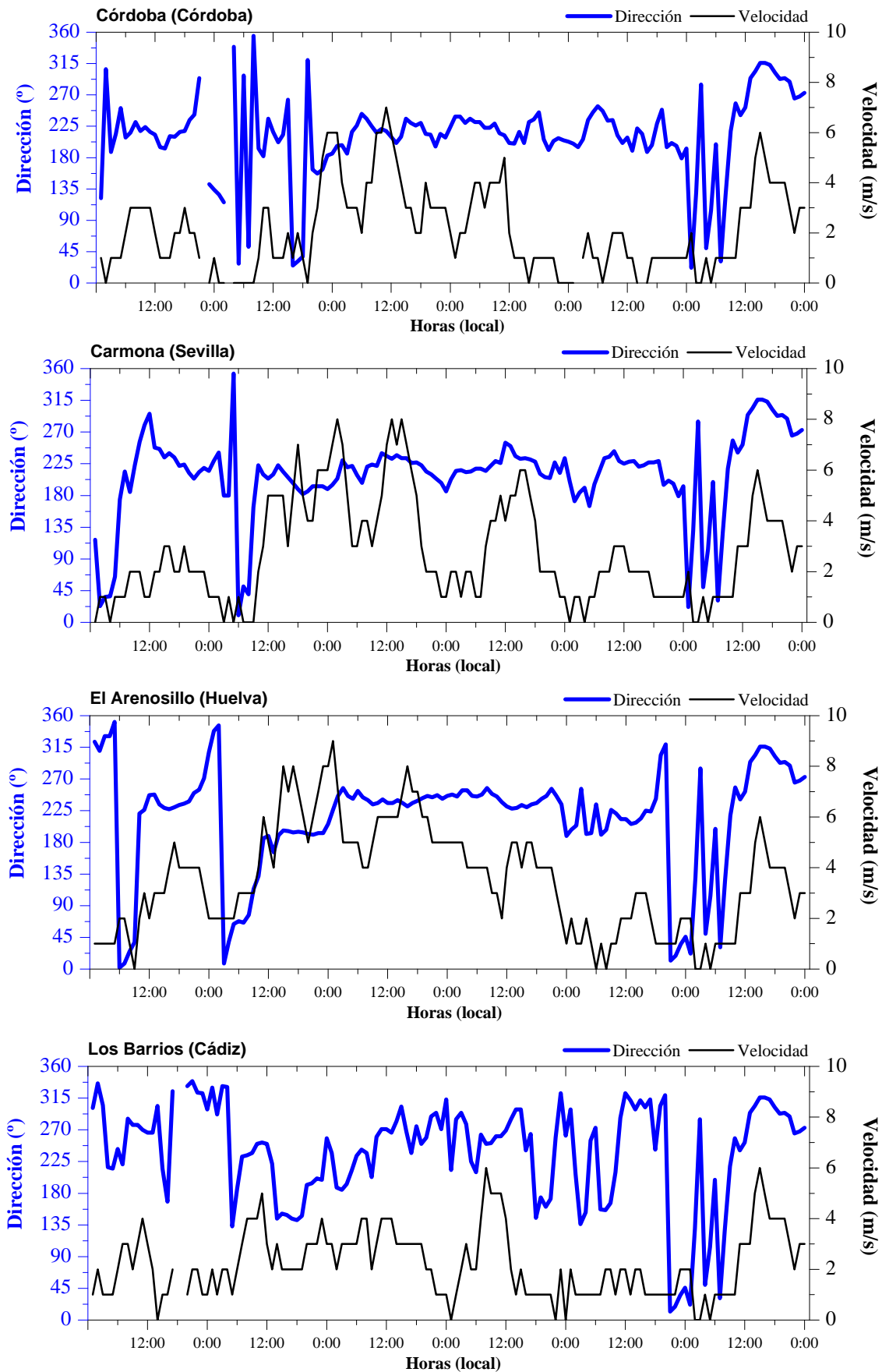


Figura 6.8: Evolución del viento en Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios del 17 al 22 de octubre de 2003.

Al contrario de lo que sucediera en el caso de las situaciones típicas del norte, la duración media de una situación típica atlántica en Andalucía occidental es mayor durante los meses cálidos, en torno a 100 horas, que en los meses fríos, aproximadamente 70 horas.

Los días previos a una situación típica atlántica suelen caracterizarse por cambios aleatorios en la dirección del viento, pudiendo registrarse durante los mismos vientos procedentes de cualquiera de las 16 direcciones consideradas en este trabajo. Tras una situación típica atlántica, días posteriores, en el área de estudio suelen observarse, generalmente, vientos englobados en el cuarto cuadrante. No obstante, en estos días posteriores, también es posible observar vientos del tercer cuadrante, Anexo IV.

Las masas de aire que llegan a la zona en la de Bahía de Algeciras son canalizadas a través del estrecho de Gibraltar. Esto hace que, cuando en el área costera de Huelva y en el interior del valle del Guadalquivir se observan vientos de componente S-SW, en Los Barrios predomine la componente W.

En general, cuando en las zonas interiores del valle se detectan vientos englobados en el tercer cuadrante, en El Arenosillo, estación costera de Huelva, se observa la misma pauta de comportamiento, como ocurre en este caso concreto. No obstante, se han identificado ciertos períodos, en los que, el régimen de viento en este lugar, difiere del observado en áreas interiores. En estos intervalos se observa que, mientras que en las estaciones de Córdoba y Carmona predomina la componente SW, en El Arenosillo se desarrollan procesos de mesoescala, concretamente se produce la conocida como “brisa no pura”, véase Anexo IV, la cual, se caracteriza por presentar un flujo de viento procedente del noroeste durante la noche y del sudoeste durante el día (Adame, 2005).

El comportamiento de las velocidades del viento durante una situación típica del sudoeste es análogo al descrito anteriormente para las situaciones típicas del norte. De este modo, las velocidades del viento registradas en Andalucía occidental en los días previos y posteriores a estas situaciones, aproximadamente $1.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, son inferiores a las velocidades observadas durante el intervalo de tiempo en el que el viento sopla desde el sudoeste, $3.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El análisis del conjunto de situaciones atlánticas observadas parece indicar que dichas situaciones suelen producirse con mayor frecuencia entre marzo y octubre, comportamiento opuesto al de las situaciones típicas del norte.

6.3.3. Procesos de mesoescala. Fenómenos de brisa.

Como se ha establecido en el capítulo III, Andalucía occidental presenta una serie de características orográficas que podrían favorecer el desarrollo de procesos de mesoescala. Se trata de una zona costera, Golfo de Cádiz, con presencia de un valle, valle del Guadalquivir.

La brisa costera es uno de los fenómenos mesoescalares que mayor incidencia puede tener sobre el desarrollo de procesos contaminantes de origen fotoquímico. Estudios

previos indican que la existencia de este tipo de situaciones, junto con la presencia de compuestos precursores de ozono, puede originar altas concentraciones de este contaminante secundario (Lalas et al., 1983; Gangoiti et al., 2001; Millán et al., 2002).

El análisis detallado de este fenómeno queda fuera de los objetivos establecidos para el presente trabajo. No obstante, se ha creído conveniente presentar, brevemente, las principales características del mismo.

Este tipo de brisa se produce debido a las diferencias observadas entre la tasa de calentamiento de la superficie marina y el índice de calentamiento de la superficie terrestre a lo largo del día (Simpson, 1994). Durante el día, la tierra se calienta más rápidamente que el mar. El aire que está cerca de la superficie terrestre, al calentarse, disminuye su densidad y asciende. De esta forma, se crea una depresión a nivel del suelo que atrae el aire frío del mar. Esto es lo que se conoce como brisa marina o diurna, en la cual, el aire circula desde el mar hacia la tierra. En cambio, en el período nocturno, el proceso se invierte, circulando el aire en sentido contrario, originándose la denominada brisa terrestre o nocturna. A menudo, tanto al amanecer como al anochecer, suele observarse un período de transición entre estos dos regímenes.

Por otro lado, Adame (2005) concluyó que, en la zona costera de Huelva, la evolución del viento durante una situación de brisa no siempre seguía el mismo comportamiento. De este modo, identificó dos patrones distintos de brisa a las que denominó “brisa pura” y “brisa no pura”. El presente trabajo se centrará en el análisis de la brisa “común” o brisa “típica”, a la que Adame (2005) califica como brisa pura. Dado que, como indica este autor, es la que se suele producir con mayor frecuencia.

En la figura 6.10 se muestra la evolución del viento en la zona de estudio del 2 al 11 de julio de 2003. Este período se tomará como representativo para describir, de forma general, la dinámica del viento durante el desarrollo de procesos de brisa pura. Además de éste, se han identificado y graficado otros períodos en los que el comportamiento del viento se ajusta al observado durante la ocurrencia de este tipo de brisa. Dichos intervalos están contenidos en el Anexo IV de la presente memoria.

La situación atmosférica que precede a este tipo de escenarios, se caracteriza por la existencia de situaciones atlánticas que originan vientos de componente S-SW en la mayor parte del área de estudio, obsérvese el comportamiento del viento durante los días 2 y 3 de julio en la figura 6.10. El desplazamiento y/o desaparición de esta configuración, favorece la llegada de centros de altas presiones a las proximidades de la Península Ibérica, figura 6.9, disminuyendo así el gradiente isobárico que se registra sobre la misma. Este conjunto de condiciones propició que, entre los días 4 y 9 de julio de 2003, en Andalucía occidental se detectaran procesos de brisa pura.

Durante la ocurrencia de este tipo de procesos, tanto en la zona costera de Huelva, como en el interior del valle del Guadalquivir, se observa un flujo nocturno procedente del nordeste. Dicho flujo comienza en torno a las 0 horas y presenta una duración variable; dado que, la influencia de la brisa disminuye conforme penetramos en el valle. Este es el

motivo por el que, mientras que en El Arenosillo el viento permanece soplando desde esta dirección en torno a 12 horas, en Córdoba, tan sólo lo hace durante aproximadamente 5 horas. En este intervalo, la velocidad del viento en Andalucía occidental oscila entre los 1.1 m·s⁻¹ de Córdoba y los 1.6 m·s⁻¹ de El Arenosillo. Esto es lo que se conoce como brisa nocturna.

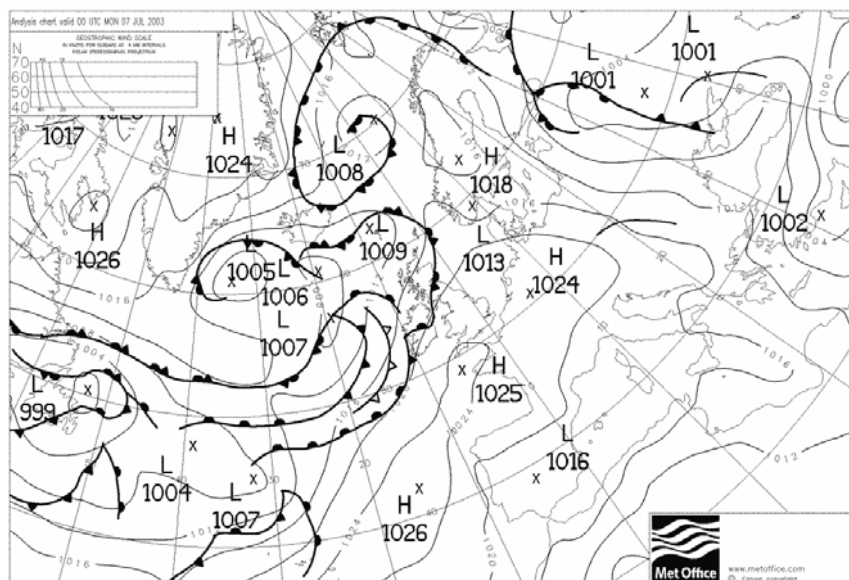


Figura 6.9: Mapa de presión a nivel superficial correspondiente al día 7 de julio de 2003 a las 0 horas (UTC).

Una vez transcurrido este período, el viento experimenta un giro anticiclónico, observándose, principalmente, direcciones englobadas en el cuarto cuadrante. En general, el viento continúa soplando desde esta dirección durante, aproximadamente, las 12 horas siguientes. Las velocidades registradas en este intervalo suelen ser superiores a las obtenidas durante el período nocturno. Esto se debe a que la diferencia de temperatura entre la tierra y el mar es mayor. A este período se le denomina brisa marina o diurna.

En la zona de Bahía de Algeciras no se han detectado fenómenos de brisa pura. En dicho área, generalmente, cuando en el litoral de Huelva y en el interior del valle se observan procesos de brisa, suelen registrarse flujos débiles procedentes del Mar Mediterráneo. Esto hace que, mientras que en el resto del área de estudio se observa este tipo de procesos, en Los Barrios, predominen los vientos de componente SE, véase figura 6.10.

Como se muestra en el Anexo IV, en general, tanto en los días previos como en los días posteriores al desarrollo de estos fenómenos de mesoescala, en Andalucía occidental, suelen observarse dos direcciones de viento predominantes, SW y NW.

Se ha constatado que estos procesos de brisa pueden darse en cualquier época del año, incrementándose la ocurrencia de los mismos durante los meses de otoño-invierno.

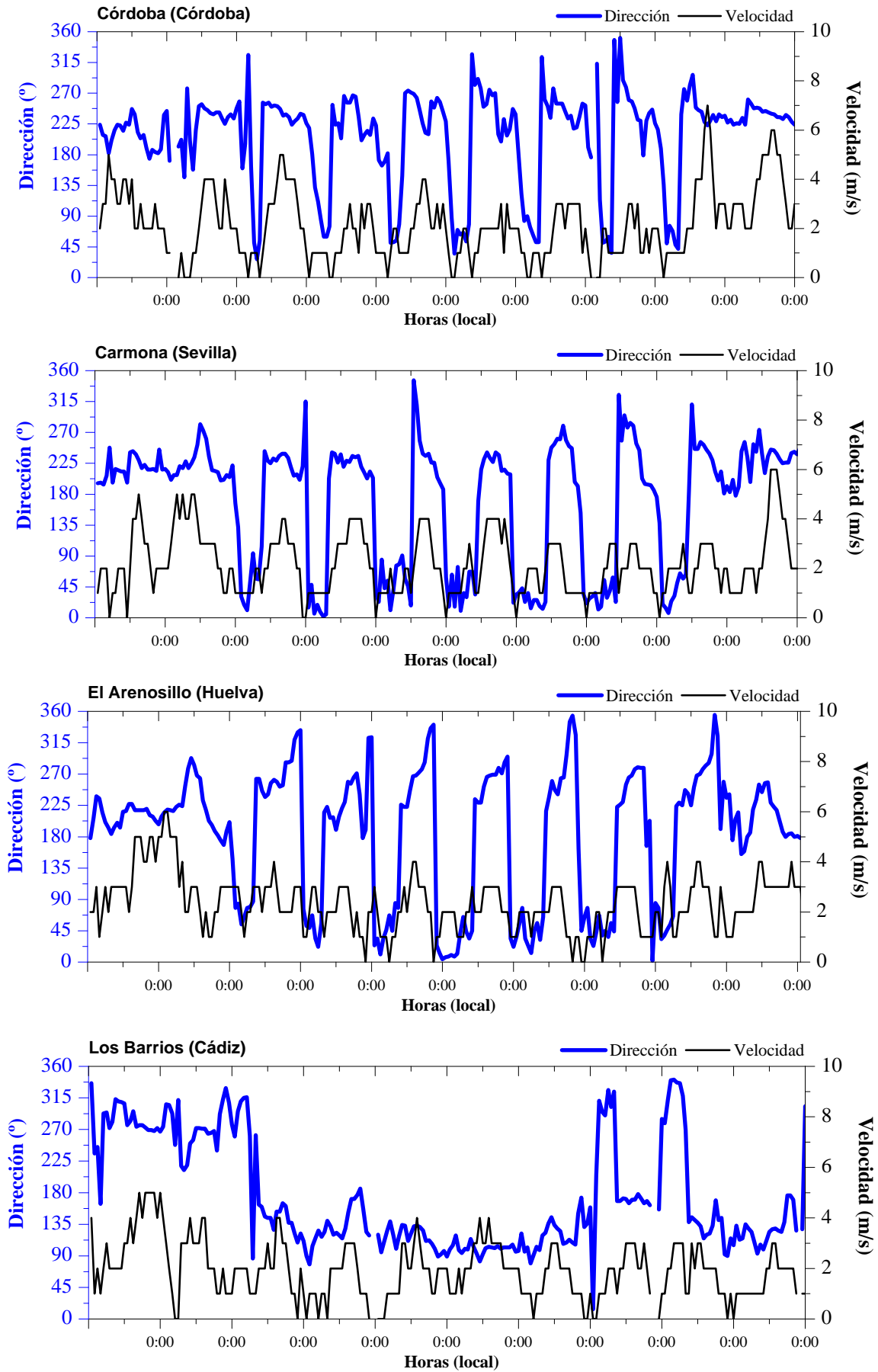


Figura 6.10: Evolución del viento en el área de estudio del 2 al 11 de julio de 2003.

6.4. Comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x bajo los distintos escenarios meteorológicos observados en el área de estudio.

Una vez presentadas las características más relevantes de los principales escenarios meteorológicos observados en Andalucía occidental, seguidamente, se pasa a describir el comportamiento que siguen las concentraciones de ozono y NO_x bajo la influencia de los mismos. Con este objetivo, se analizarán tres intervalos temporales distintos: un primer período en el que predomine la componente norte-nordeste (del 21 al 24 de diciembre de 2004); otro en el que prevalezcan los vientos procedentes del sur-sudoeste (del 14 al 20 de agosto de 2004) y un tercero en el que sean los procesos de brisa típica los que cobren mayor relevancia, del 21 al 23 de julio de 2003.

6.4.1. Evolución de las concentraciones de O₃ y NO_x bajo situaciones del norte.

Para ilustrar el comportamiento que presentan los compuestos objeto de estudio durante el desarrollo de una situación típica del norte, se describirá, a modo de ejemplo, el evento ocurrido entre el 21 al 24 de diciembre de 2004.

Como se observa en la figura 6.11 a), la configuración isobárica que determina el régimen de viento observado en Andalucía occidental durante estos días, está condicionada por la presencia de un potente anticiclón en el océano atlántico, hacia el noroeste de Galicia. Esta situación favorece la llegada de masas de aire polar a la Península Ibérica procedentes de Groenlandia, figura 6.11 b). Dichas masas de aire, al alcanzar la zona de estudio son canalizadas a través del valle del Guadalquivir, originando vientos de componente norte-nordeste en esta región, véase figura 6.12. Esta configuración se ajusta a la descrita como “típica” por Sánchez (1993) para este tipo de escenarios.

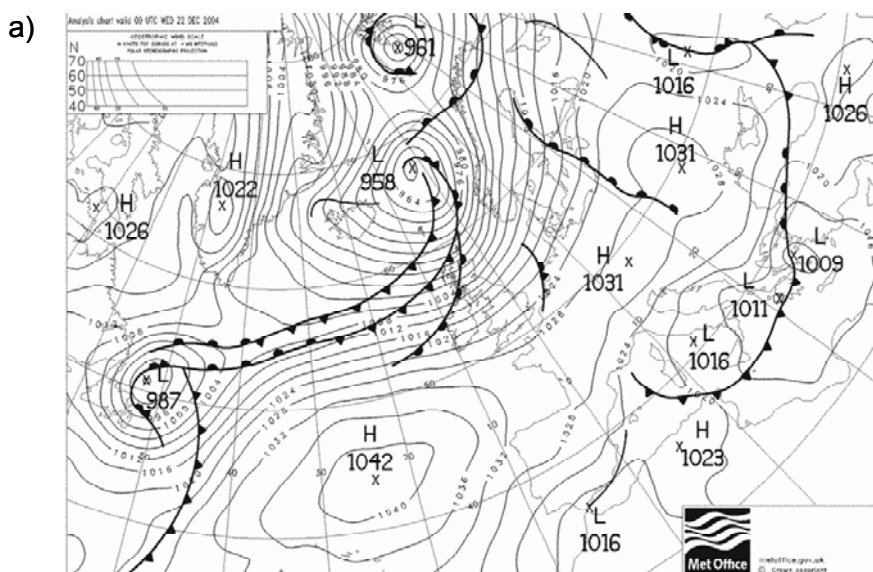


Figura 6.11: a) Mapa de presión superficial correspondiente al día 22 de diciembre de 2004 a las 0 horas (UTC). b) Retrotrayectoria del día 22 de diciembre de 2004 calculada a 500 m a las 0 horas, UTC, para las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios.

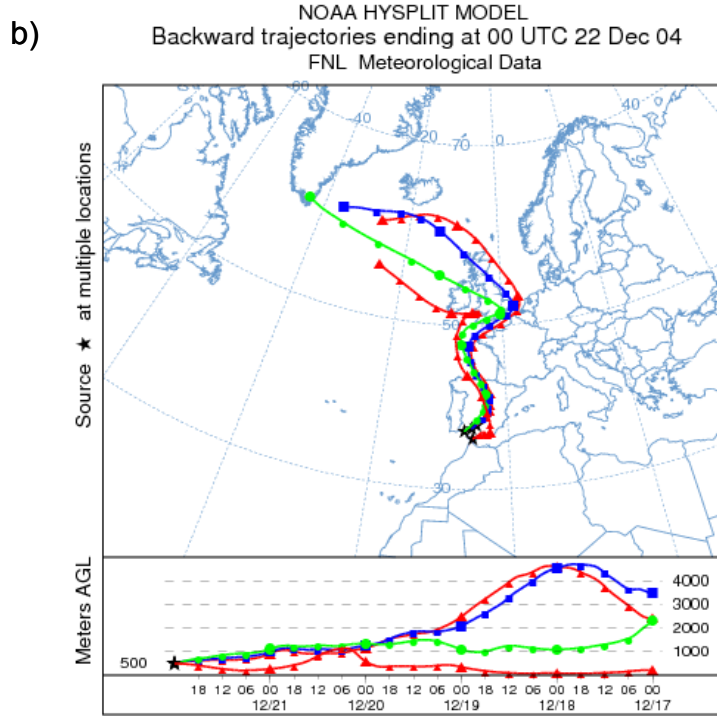


Figura 6.11 (continuación): a) Mapa de presión superficial correspondiente al día 22 de diciembre de 2004 a las 0 horas (UTC). b) Retrotrayectoria del día 22 de diciembre de 2004 calculada a 500 m a las 0 horas, UTC, para las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios.

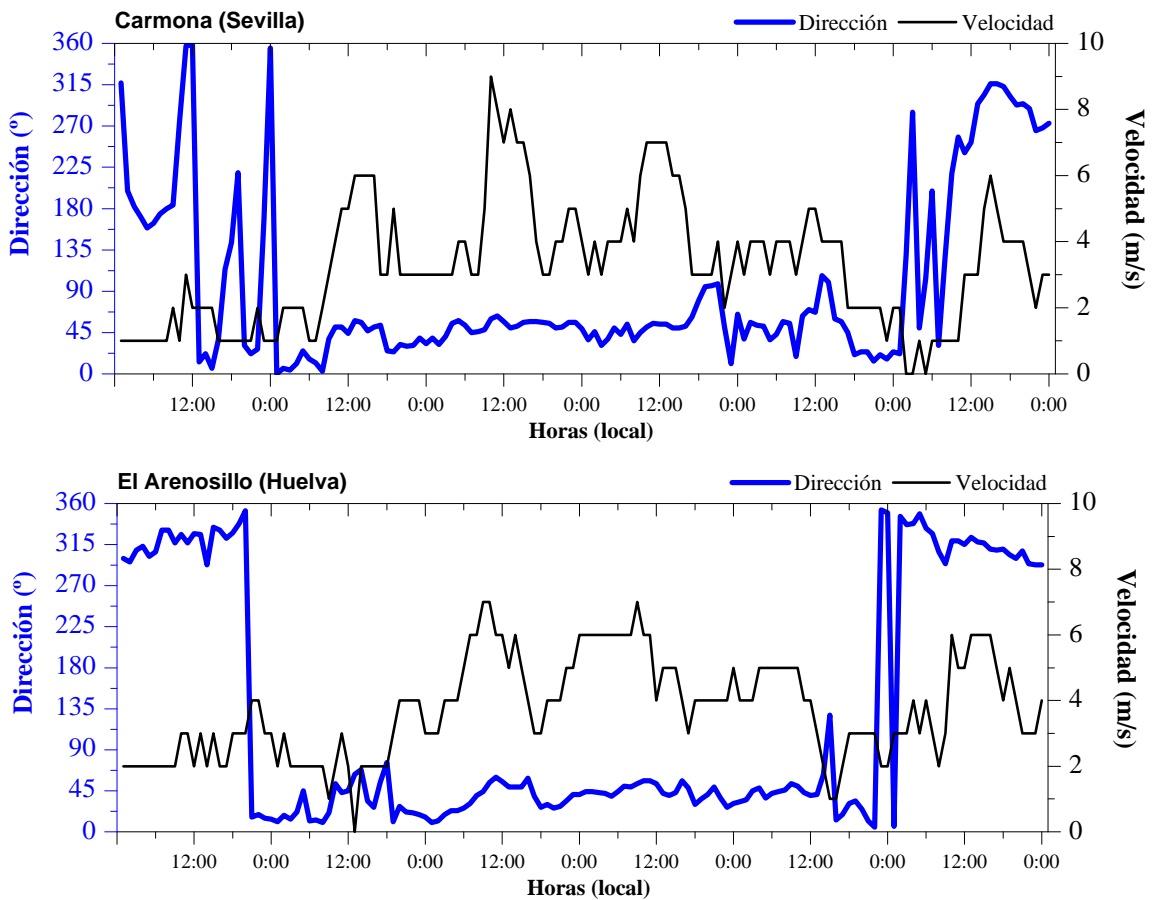


Figura 6.12: Evolución del viento en Carmona y El Arenosillo del 20 al 25 de diciembre de 2004.

El rasgo más característico de la evolución que presentan las concentraciones de ozono durante la ocurrencia de este tipo de situaciones, se ha detectado durante el período nocturno en emplazamientos rurales e industriales. En estos lugares, los niveles ozono observados en dicho intervalo de tiempo, permanecen constantes, llegando incluso a incrementarse en determinados casos, no registrándose el “esperado” y “lógico” descenso nocturno típico del ciclo diario de este compuesto.

Así, en puntos como Alcornocales y Campamento en Cádiz o El Arenosillo en Huelva, en torno a las 0 horas del 22 de diciembre y hasta las últimas horas del día 24, comienzan a registrarse concentraciones de ozono relativamente constantes, véase figura 6.13. En este período, los niveles de ozono más elevados se han observado en Alcornocales con máximos cercanos a los 85 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

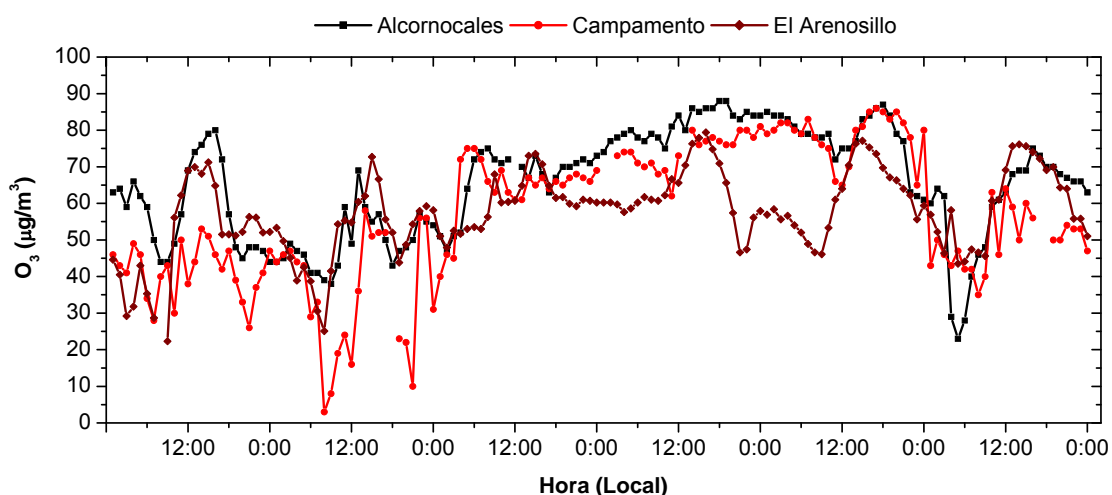


Figura 6.13: Evolución de las concentraciones de ozono en Alcornocales, Campamento y El Arenosillo del 20 al 25 de diciembre de 2004.

Este peculiar comportamiento, no puede achacarse a cambios bruscos en la dirección del viento, dado que, tal y como se muestra en la figura 6.12, durante el mencionado intervalo, este parámetro presenta una marcada y constante componente nordeste. Por tanto, el origen del mismo debe ser otro. Se proponen diversas hipótesis para intentar justificar estos resultados (Adame, 2005):

- La posible llegada de masas de aire “cargadas” de ozono hasta estas áreas rurales e industriales procedentes de otras zonas de la región andaluza, podría hacer que, los niveles nocturnos de este compuesto, no sólo no descieran, sino que lleguen a incrementarse.
- Las condiciones meteorológicas locales existentes en el entorno en el que se ubican estos emplazamientos, podrían favorecer una mayor estabilidad atmosférica durante el período nocturno bajo la ocurrencia de este tipo de escenarios. De esta forma, el ozono se mantendría en determinadas capas a cierta altura, impidiéndose su eliminación por deposición seca, lo que provocaría la acumulación del mismo.

En la tarde-noche del 24 de diciembre, la situación estacionaria se rompe, observándose un brusco descenso en las concentraciones de ozono registradas en estos lugares. Este descenso coincide con un cambio en la dirección del viento, el cual gira a W-NW, figura 6.12. Durante el período de transición entre estas dos situaciones, la velocidad del viento disminuye, lo que produce un estancamiento de la atmósfera, favoreciéndose así la eliminación de ozono al reaccionar éste con el NO.

Sin embargo, en áreas urbanas y suburbanas, no se observa esta pauta de comportamiento. En estas zonas, las concentraciones de ozono describen un ciclo diario bastante definido, con un máximo muy marcado entre las 15 y las 17 horas, figura 6.14. La amplitud de estos ciclos adquiere sus valores más elevados en las estaciones ubicadas en el casco urbano de Sevilla, o en su área metropolitana, como es el caso de Aljarafe, con niveles máximos próximos a los 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estos resultados parecen indicar que, en entornos urbanos y suburbanos, los efectos locales, emisiones directas de precursores, prevalecen sobre el desarrollo de procesos de escala sinóptica. Siendo dichas emisiones las que determinan la evolución que siguen las concentraciones de ozono a lo largo del día en dichos lugares.

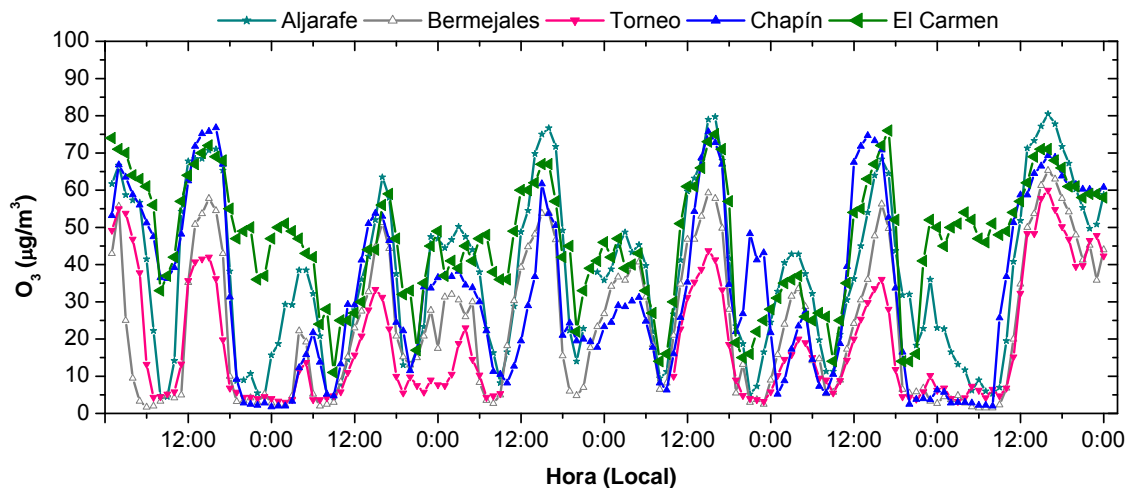


Figura 6.14: Evolución de las concentraciones de ozono en Aljarafe, Bermejales, Torneo, Chapín y El Carmen del 20 al 25 de diciembre de 2004.

Finalmente, comentar que, en el caso de los NO_x, no se han detectado diferencias significativas entre la dinámica que presentan estos compuestos durante el desarrollo de situaciones del norte y la que muestran en otros intervalos de tiempo. Así, los niveles máximos de NO y NO₂ alcanzados en Andalucía occidental durante la ocurrencia de este tipo de situaciones, por lo general, no llegan a superar los 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Lo cual parece indicar que, estos escenarios, poseen escasa influencia sobre el comportamiento de este grupo de compuestos.

6.4.2. Evolución de las concentraciones de O₃ y NO_x bajo situaciones atlánticas.

Con objeto de mostrar el comportamiento que siguen las concentraciones de ozono y NO_x durante el desarrollo de una situación atlántica, a continuación se describe, a modo de ejemplo, el suceso observado entre el 14 y 21 de agosto de 2004.

Las condiciones sinópticas que suelen dar origen a este tipo de escenarios en Andalucía occidental, se caracterizan por la presencia de una borrasca situada en el Océano Atlántico, generalmente, en latitudes superiores a los 40° (Sánchez, 1993). Como se puede observar en la figura 6.15 a), esta es la configuración que se tiene durante estos días en esta región. De esto modo, la existencia de una potente zona de bajas presiones ubicada al sudoeste de las Islas Británicas, favoreció la llegada de masas de aire atlánticas a la Península Ibérica, figura 6.15 b).

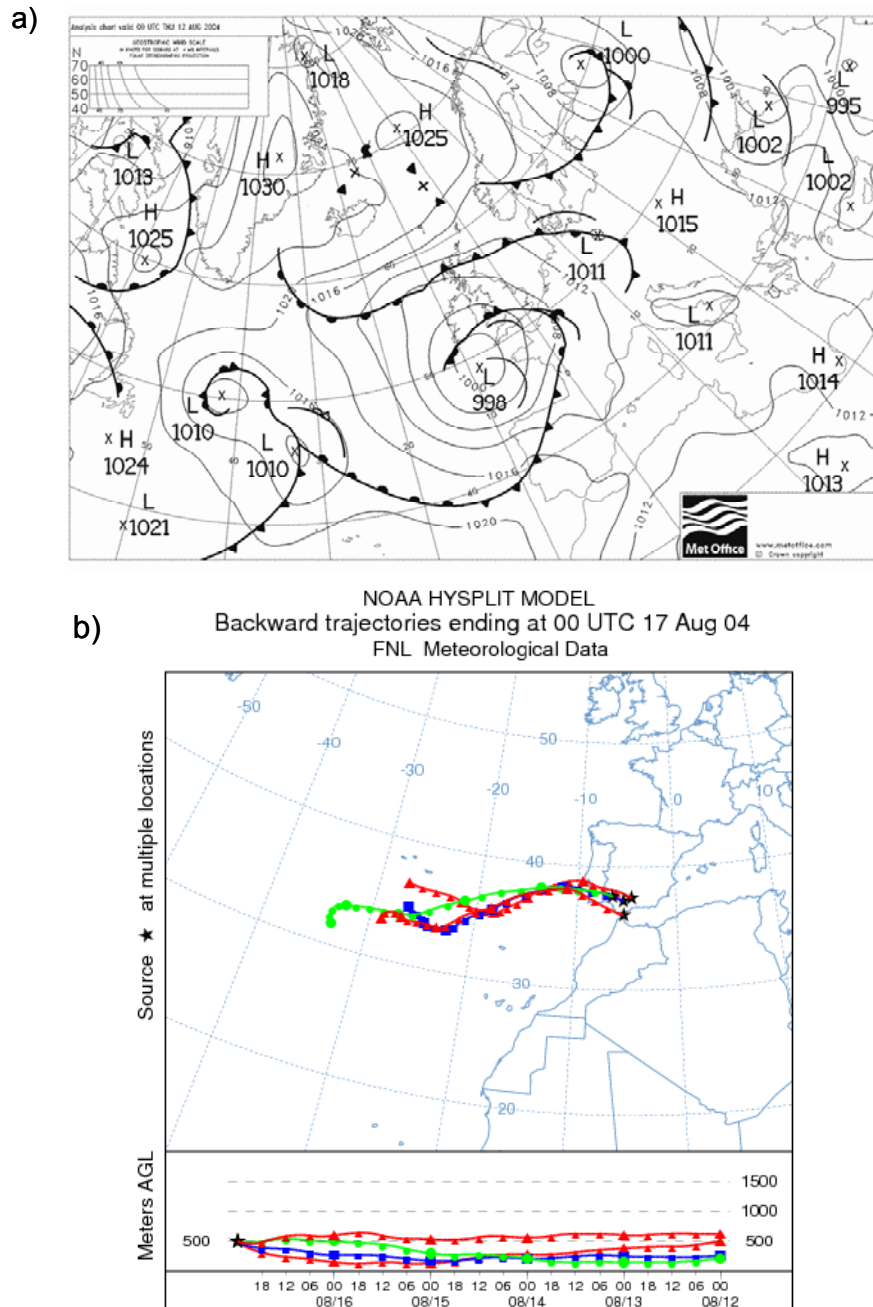


Figura 6.15: a) Mapa de presión superficial correspondiente al día 12 de agosto de 2004 a las 0 horas (UTC). b) Retrotrayectoria del día 17 de agosto de 2004 calculada a 500 m a las 0 horas, UTC, para las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios.

Esta situación provocó que, en torno a las 12 horas del 14 de agosto y hasta aproximadamente las 0 horas del día 21, en las estaciones meteorológicas emplazadas en la Andalucía occidental, comenzarán a detectarse vientos del tercer cuadrante, en dirección oeste-sudoeste fundamentalmente, figura 6.16. Esta componente trae asociada un incremento en las velocidades del viento observadas en dicha región.

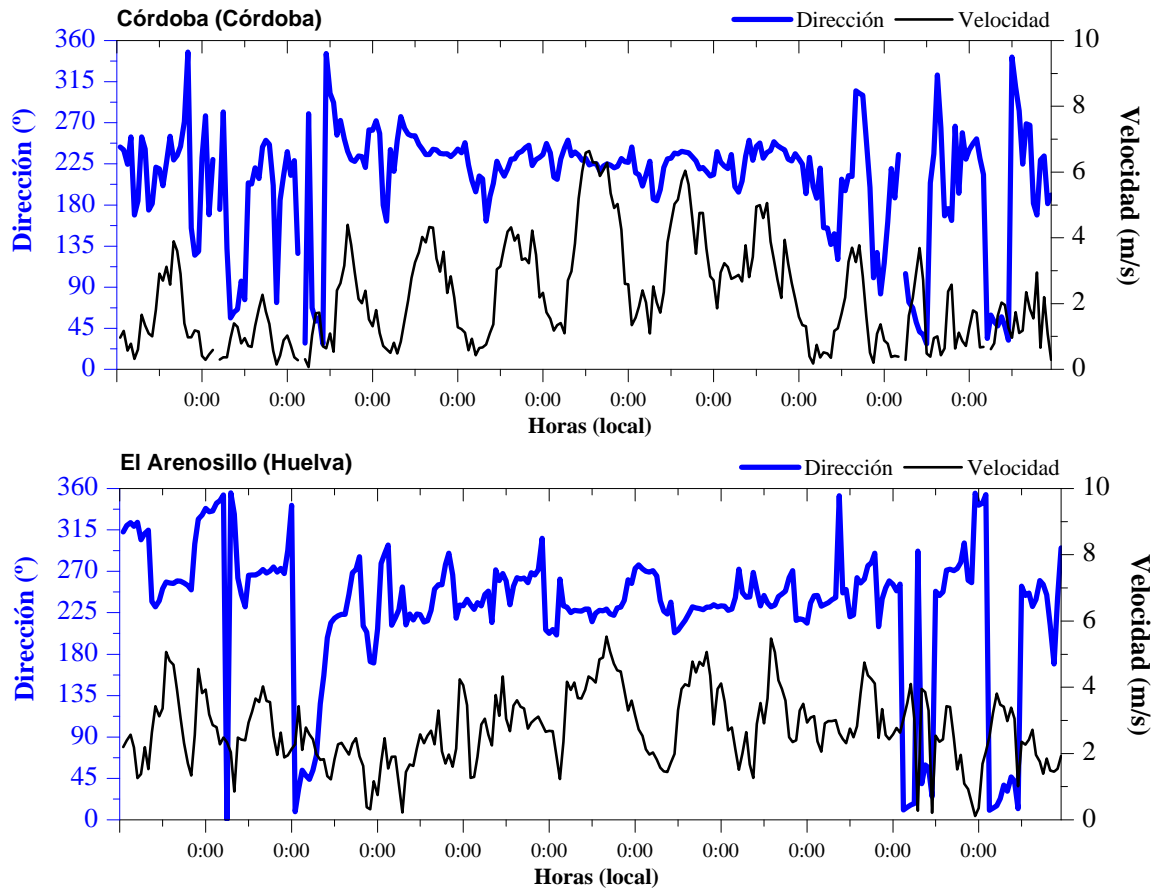


Figura 6.16: Evolución del viento en las estaciones de Córdoba y El Arenosillo del 12 al 22 de agosto de 2004.

En general, durante el desarrollo de este tipo de situaciones, se observa una disminución de la temperatura en el área de estudio, al mismo tiempo que se registra un incremento de los valores de humedad relativa, figura 6.17. Este descenso se acentúa en zonas interiores. En estas áreas, se pasa de tener un máximo diario el día 13 próximo a los 38 °C, a un valor pico el día 17 de 31 °C. Como se observa en la figura 6.15 a), los centros de bajas presiones que originan este evento, traen asociado un frente frío, siendo éste el responsable del descenso de temperatura observado durante este período. Los índices de humedad relativa se mantienen muy elevados durante todo el evento, con máximos cercanos al 97% en áreas costeras. Las masas de aire oceánicas que suelen ocasionar estos escenarios se caracterizan por transportar humedad, esto hecho hace que, durante la ocurrencia de los mismos, los registros de humedad relativa aumenten. Estas nuevas condiciones dificultan el desarrollo de las reacciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono en la baja atmósfera.

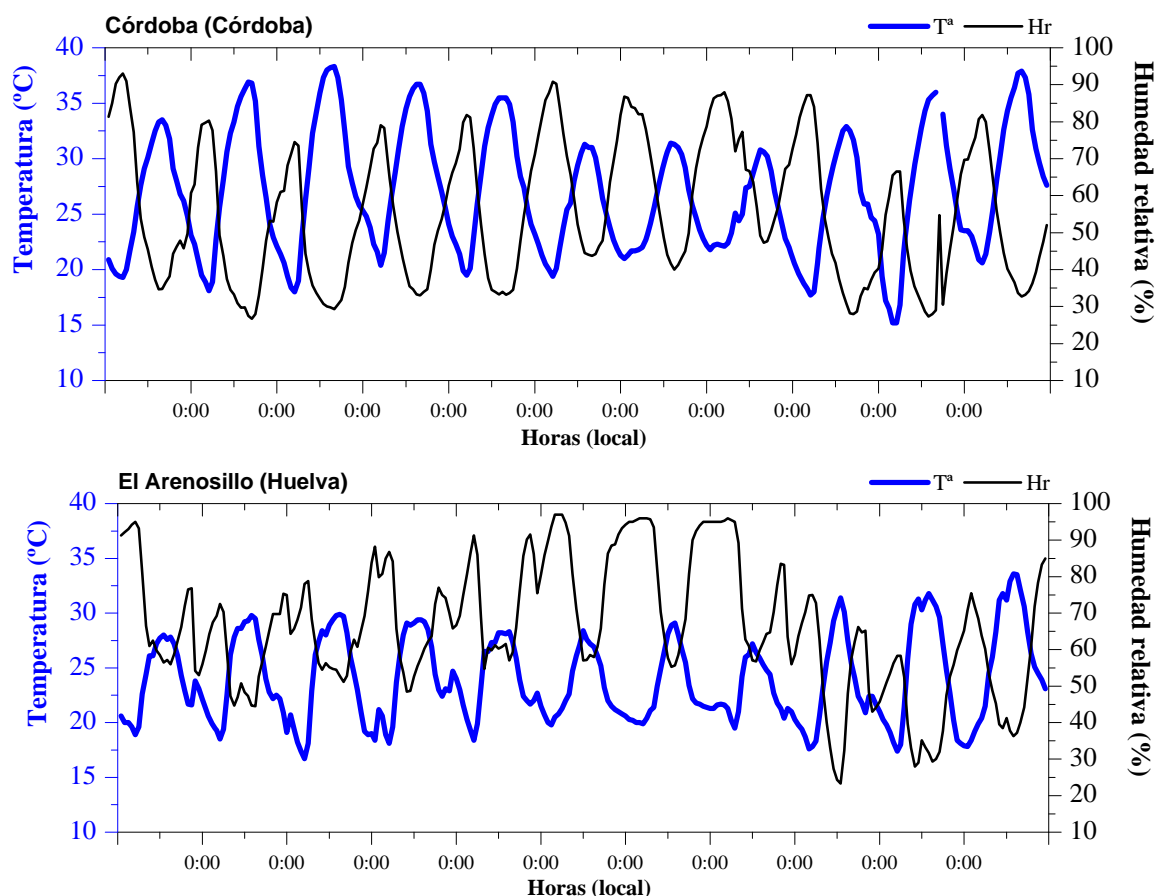


Figura 6.17: Evolución de la temperatura y la humedad relativa en las estaciones de Córdoba y El Arenosillo del 12 al 22 de agosto de 2004.

Por lo general, estas masas de aire oceánicas no suelen transportar ozono ni NO_x. Normalmente, este aire, al llegar al área de estudio, produce un “efecto limpieza”, al reemplazarse el aire “envejecido” existente en esta zona, cargado de contaminantes, por aire relativamente “limpio” procedente del Océano Atlántico. De este modo, como se muestra en la figura 6.18, durante la ocurrencia de este tipo de procesos se observa una tendencia decreciente en los niveles de ozono y NO_x registrados en Andalucía occidental. El 13 de agosto, las concentraciones máximas diarias de ozono detectadas en esta región se aproximan a los 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, mientras que, el día 17, estos picos máximos apenas superan los 90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En el caso de los NO_x, el descenso de niveles observado es menos acusado, aunque igualmente reseñable. De esta forma, el análisis de este evento, así como de otros seminales muestra que, los picos diarios de NO y NO₂ se reducen en torno a 50 y 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente respecto a los obtenidos en días precedentes.

Durante la jornada del día 21, así como en días posteriores, el desplazamiento de las bajas presiones atlánticas hacia el interior del continente europeo, produce un descenso del gradiente isobárico observado en la Península Ibérica. Este hecho propicia el desarrollo de procesos de brisa pura en la zona de estudio, véase figura 6.16. Como se mostrará en posteriores apartados, esta nueva configuración favorece la formación y/o acumulación de ozono, obteniéndose, durante las primeras horas de la tarde de este día 21, unos valores pico de este compuesto del mismo orden a los observados el día 13, día

previo al evento atlántico, figura 6.18. El incremento de la actividad fotoquímica produce, así mismo, un aumento de las concentraciones de NO₂.

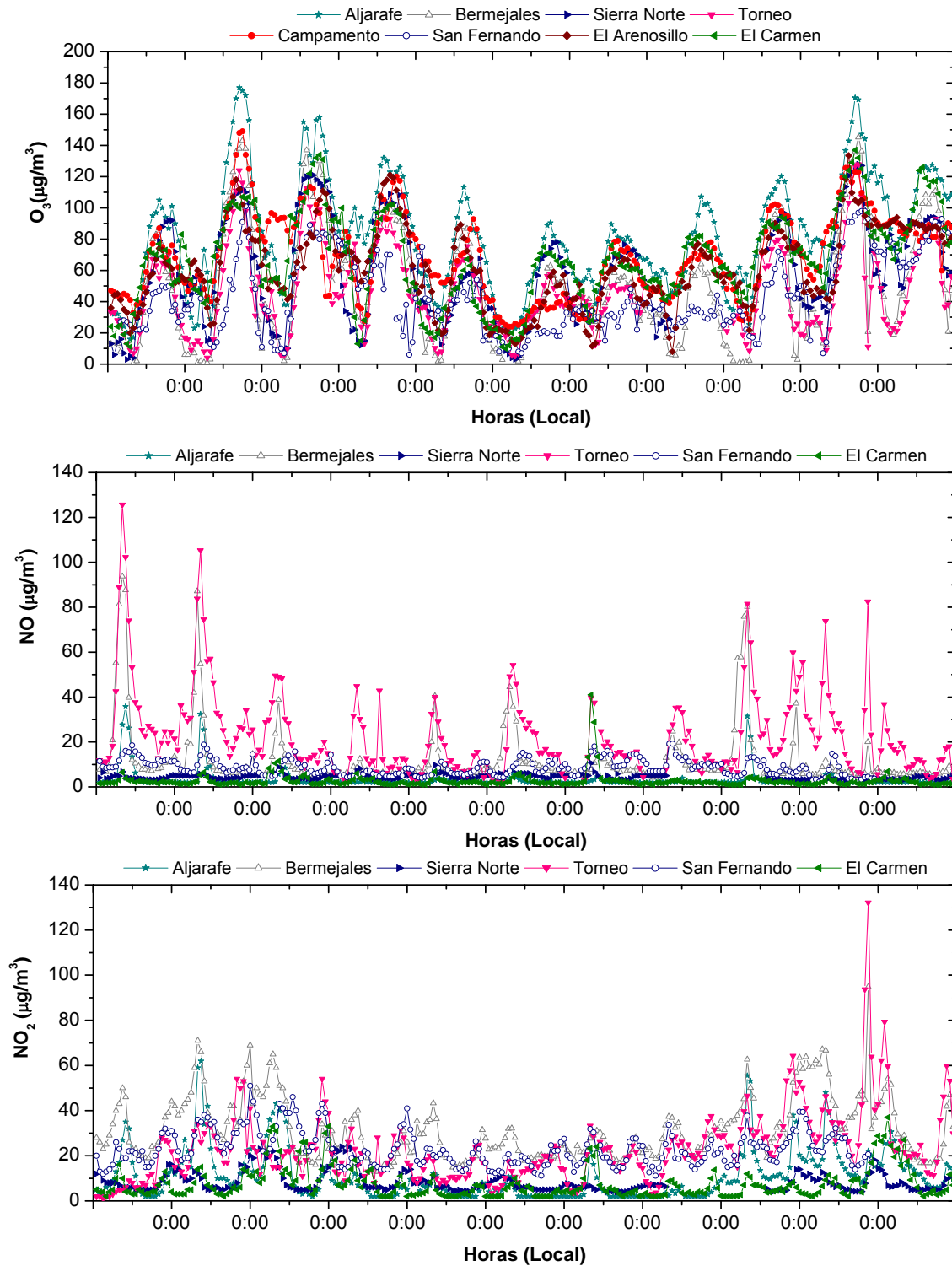


Figura 6.18: Evolución de las concentraciones de ozono y NO_x en Andalucía occidental del 12 al 22 de agosto de 2004.

6.4.3. Evolución de las concentraciones de O₃ y NO_x bajo situaciones de brisa.

Se concluye este apartado describiendo el patrón de comportamiento que presentan el ozono y los NO_x durante el desarrollo de procesos de brisa. Para ello, a modo de ejemplo, se muestra el período comprendido entre el 21 y el 23 del julio de 2004, intervalo durante el cual, se detectó la existencia de este tipo de fenómenos en el área de estudio.

El día previo a la situación de brisa, 20 de julio, se observa la presencia de un potente anticiclón situado en el Océano Atlántico, el cual, debido a su gran radio de acción, bloquea al centro de bajas presiones localizado al oeste de las Islas Británicas, figura 6.19. Esta situación hace que, el gradiente isobárico existente en la zona de estudio en este día sea muy débil, observándose, en el conjunto de la misma, el mismo valor de presión superficial, 1016 hPa.

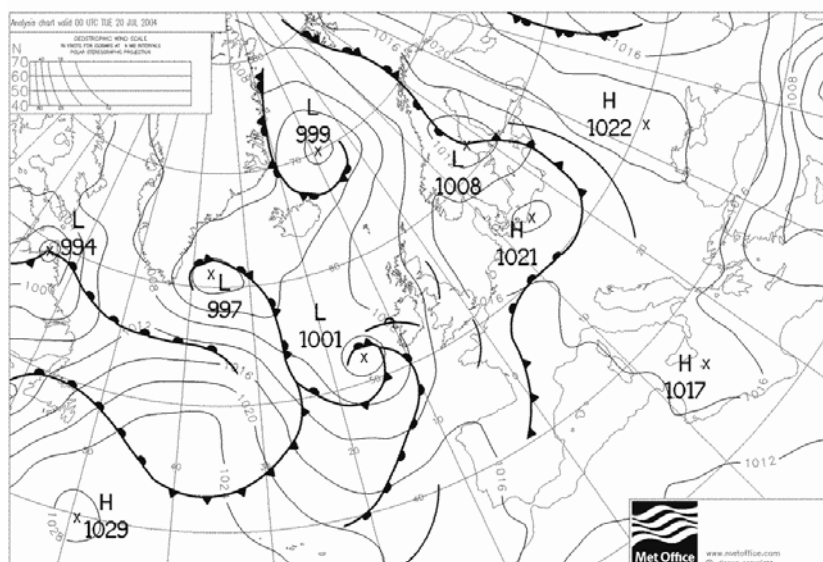


Figura 6.19: Mapa de presión superficial del 20 de julio de 2004 a las 0 horas (UTC).

En estos días previos, las temperaturas máximas en el interior del valle del Guadalquivir se aproximan a los 36 °C, adquiriendo la humedad relativa unos valores máximos próximos al 77%, figura 6.21, detectándose en la zona vientos procedentes del sudoeste, figura 6.20. Los picos diarios de ozono registrados durante este intervalo se sitúan en torno a los 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, con valores máximos de NO y NO₂ próximos a los 110 y a los 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente, figura 6.22.

El 21 de julio, el anticiclón situado en el atlántico se aproxima a la Península Ibérica. Este hecho, unido al escaso gradiente isobárico observado en la misma, posibilita el desarrollo de procesos de mesoescala en el área de estudio. Lo que provoca un incremento progresivo de las temperaturas observadas en esta región, al mismo tiempo que se produce un descenso en los índices de humedad relativa. El día 21, la temperatura máxima en el interior del valle se aproximó a los 39 °C, superando los 42 °C durante las horas centrales de los días 22 y 23 de julio.

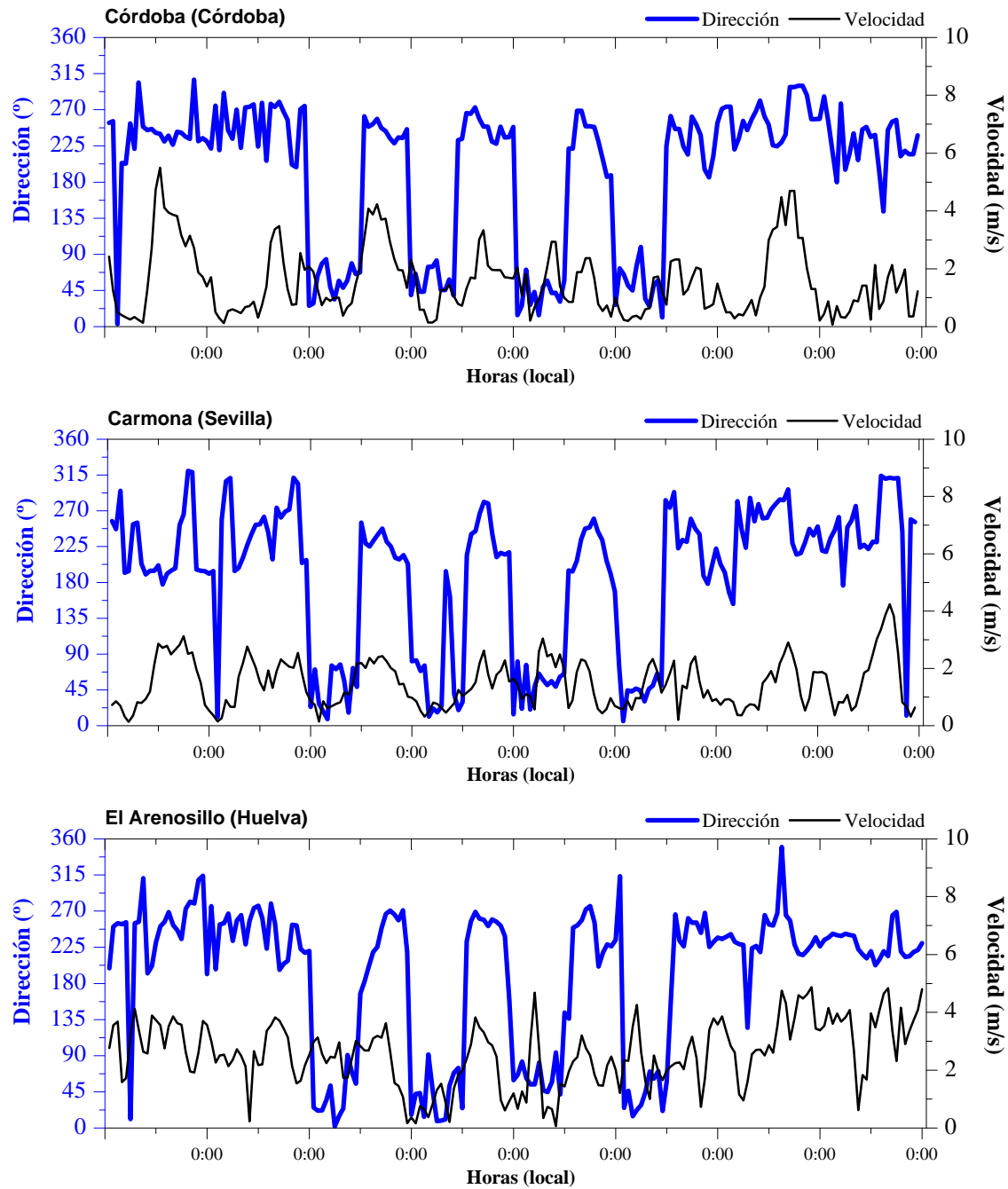


Figura 6.20: Evolución del viento en Córdoba, Carmona, El Arenosillo del 19 al 26 de julio de 2004.

Esté cúmulo de circunstancias (procesos de brisa + altas temperaturas) provocó que, en este período, 21-23 de julio de 2004, en las estaciones de medida ubicadas en Andalucía occidental se registraran concentraciones muy elevadas de ozono, superiores, en determinados casos, a los $190 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, figura 6.22.

Como ha quedado establecido en capítulos precedentes, en la franja litoral de Huelva y Cádiz se tienen diversas fuentes potenciales de compuestos precursores de ozono (núcleos de población, complejos industriales, áreas forestales, etc.). Bajo la ocurrencia de fenómenos de brisa como los observados en el área de estudio entre los días 21 y 23 de julio, los contaminantes atmosféricos que están siendo emitidos en dichas zonas

tienden a ser transportados, durante el día, hacia el interior del valle del Guadalquivir, en dirección sudoeste-nordeste, produciéndose durante este proceso de transporte, y bajo unas condiciones meteorológicas favorables, el conjunto de reacciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera.

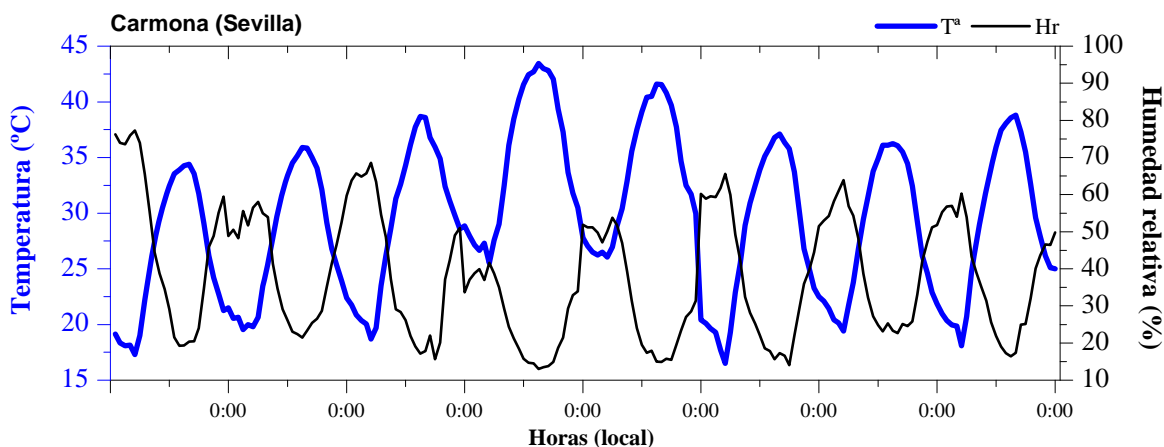


Figura 6.21: Evolución de la temperatura y la humedad relativa en la estación meteorológica de Carmona, Sevilla, 19 al 26 de julio de 2004.

Por tanto, en el período diurno, la masa de aire se va “cargando” de ozono conforme se traslada por el interior del valle. Durante la noche, la brisa nocturna, hace que el flujo se invierta. En este período, la masa de aire tiende a desplazarse en sentido contrario, dirección nordeste-sudoeste. De esta forma, la alternancia de brisa diurna y brisa nocturna, entre los días 21 y 23 de julio, provocó la recirculación de la masa de aire con ozono por la zona de estudio, lo que favorece la acumulación de este compuesto en el seno de la misma. Bajo esta hipótesis se pueden explicar los picos de concentración de ozono detectados en Andalucía occidental en este intervalo de tiempo.

Como se puede observar en la figura 6.22, en el momento en el que se alcanzan estos picos de ozono, las concentraciones de NO no superaban los $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estos bajos niveles de NO se deben a que este elemento estaba siendo consumido al reaccionar con el abundante ozono presente en el ambiente para generar NO₂, compuesto que experimenta un incremento de niveles.

El día 24, el centro de altas presiones se encuentra próximo a las costas noroccidentales de Francia, al mismo tiempo que se está desarrollando una zona de baja en el Océano Atlántico, que trae asociada un frente frío, el cual comienza a afectar a la Península Ibérica, véase figura 6.23.

Esta configuración hace que, a partir de este día 24, las temperaturas detectadas en el área de estudio disminuyan progresivamente, al mismo tiempo que se observa un repunte en los índices de humedad relativa, figura 6.21, lo que, unido a la inexistencia de brisa, provoca un descenso en las concentraciones de ozono hasta situarse en niveles similares a los observados durante el día 20.

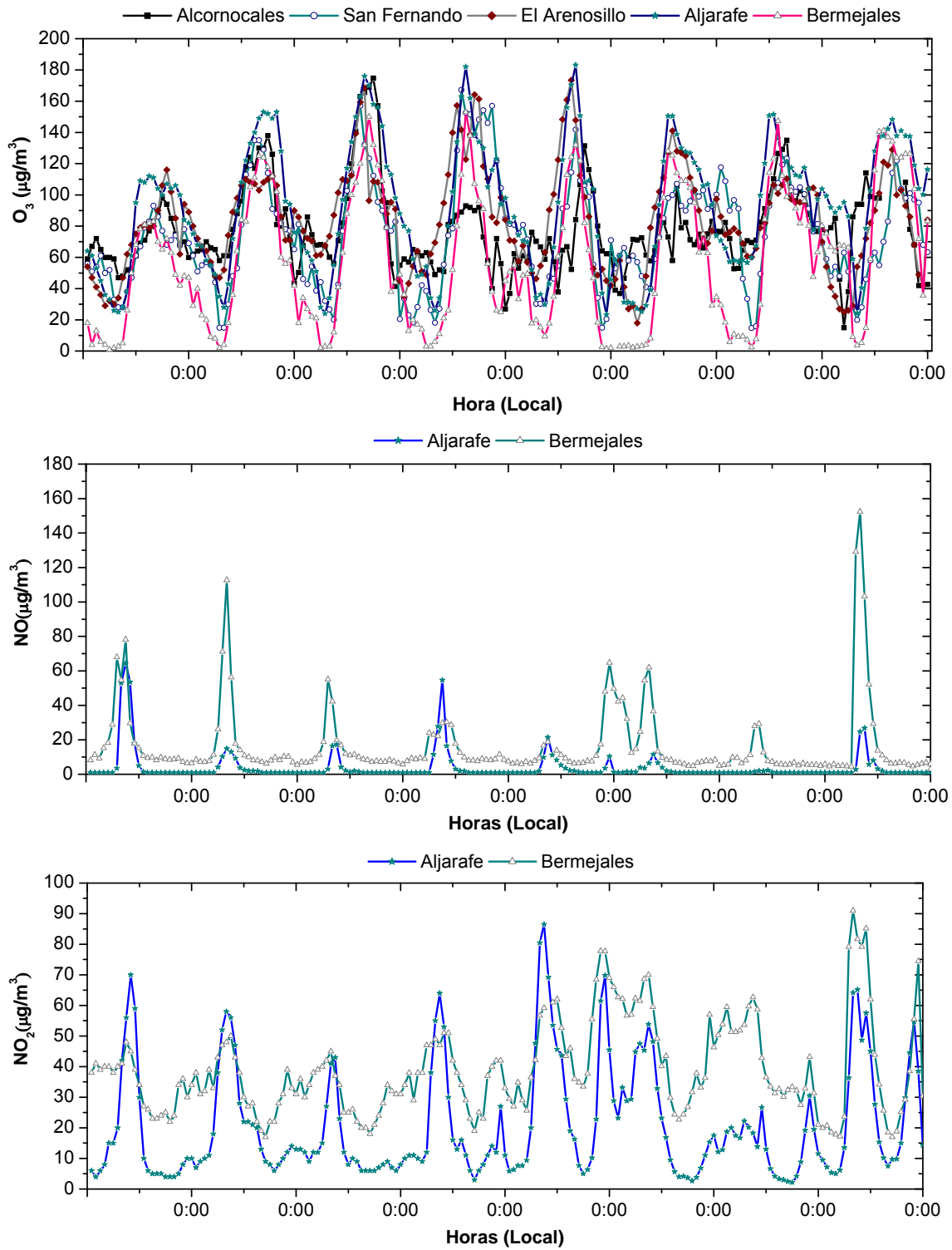


Figura 6.22: Evolución de las concentraciones de ozono, NO y NO₂ del 19 al 26 de julio de 2004.

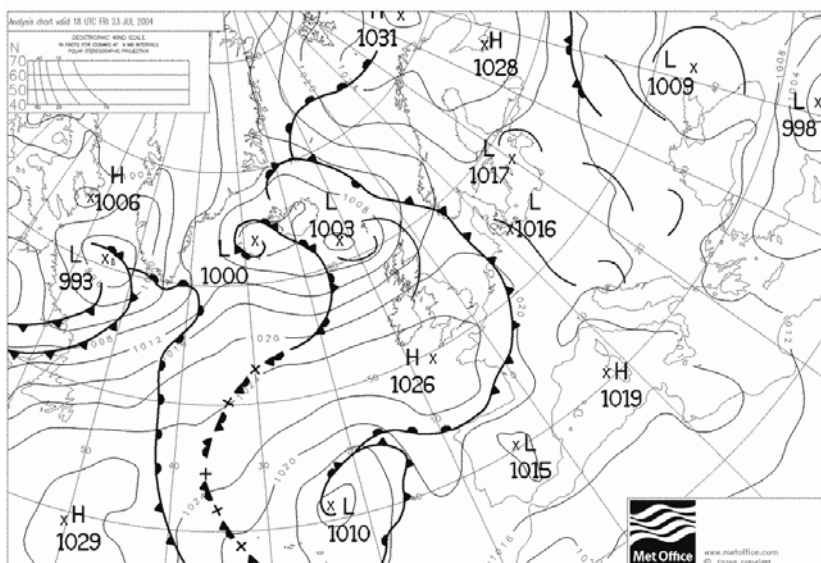


Figura 6.23: Mapa de presión superficial del 24 de julio de 2004 a las 0 horas (UTC).

6.5. Situaciones con altas concentraciones de O₃ y NO. Análisis de episodios.

Como ya se ha comentado, la presencia de altos niveles de ozono y/o NO_x en las capas bajas de la atmósfera, puede ocasionar afecciones de carácter negativo sobre la salud humana, las comunidades vegetales y animales, diversos materiales e incluso el clima. Teniendo en cuenta estas consideraciones, uno de los objetivos parciales planteados en este trabajo, es determinar bajo qué condiciones tienden a producirse situaciones con elevadas concentraciones de estos compuestos en Andalucía occidental. El conocimiento de estas condiciones, permitiría a las autoridades competentes adoptar las medidas oportunas de forma previa a la ocurrencia de estos eventos, minimizándose así las consecuencias negativas derivadas de los mismos.

Los resultados obtenidos en apartados precedentes parecen indicar que las mayores concentraciones de ozono tienden a registrarse durante la ocurrencia de fenómenos de brisa. En el presente apartado se analizan las situaciones episódicas de ozono y NO_x acaecidas en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio. Así, se podrá establecer cuáles son las condiciones que propician el desarrollo de las mismas; completándose y contrastándose la información presentada en apartados anteriores. No se ha realizado un estudio individualizado sobre la frecuencia de ocurrencia y distribución de las situaciones episódicas de dióxido de nitrógeno puesto que, se ha constatado que, en general, los eventos de este compuesto están asociados con los episodios de ozono.

En primer lugar, se define qué se entiende por episodio de ozono y/o episodio de NO_x. A continuación, se realiza un breve estudio estadístico sobre la frecuencia y distribución de las situaciones episódicas identificadas. Seguidamente, se analiza un período en el que se registraron altas concentraciones de ozono. El apartado concluye con el análisis de uno de los diversos eventos de NO_x observados a lo largo del período de estudio.

Son numerosos los trabajos previos que han tratado de clarificar el origen de los elevados niveles de ozono detectados en diversas partes del mundo tales como América (Raga y Raga, 2000), Europa (Palacios et al., 2002; Gangoiti et al., 2002) o Asia (Lam et al., 2005; Agustian y Thi, 2008). Sin embargo, en el caso del NO, dichos trabajos son mucho menos abundantes.

6.5.1. Definición de episodio de ozono y episodio de monóxido de nitrógeno.

Episodios de ozono: ¿cómo identificarlos?

A la hora de definir los criterios que permitan catalogar un determinado período como episódico, en el caso del ozono, son varios los factores que se han considerado:

a) Normativa en vigor. Se han tenido en cuenta los umbrales establecidos en la normativa vigente en materia de contaminación atmosférica por ozono, prestando especial atención a los umbrales de protección a la salud humana, dado los potenciales efectos adversos que este compuesto puede ocasionar sobre la salud de las personas.

b) Trabajos previos. Como se ha comentado anteriormente, son cuantiosos los estudios previos encontrados en la bibliografía que versan sobre el estudio de situaciones episódicas de ozono. Los valores establecidos en estos trabajos para definir un determinado intervalo temporal como episódico han sido igualmente considerados.

c) Conocimiento previo que el investigador posee del área de estudio.

Atendiendo a este conjunto de consideraciones, se definen como días episódicos aquellos en los que se den, de forma simultánea, las siguientes condiciones:

- Valor máximo diario obtenido a partir de los registros horarios igual o superior a 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Se establece 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ al ser éste el valor que supera en un 30% a los registros medios obtenidos durante la primavera y el verano, el valor medio de los máximos diarios en dichos períodos es de 110 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Valor máximo diario de las medias octohorarias móviles mayor o igual a 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, límite establecido en la normativa vigente como umbral de protección a la salud humana.

Episodios de NO: ¿cómo identificarlos?

En el caso del NO, al no ser éste un compuesto regulado en la legislación vigente, no existe una norma que “ayude” a clarificar qué período puede ser considerado como episódico. Por otro lado, los valores establecidos en trabajos precedentes (Arey et al., 1987), no son aplicables a nuestra área de estudio, dado que, las características que presentan las zonas en las que se han llevado a cabo, patrones de emisión, orografía, etc., difieren en gran medida de las observadas en Andalucía occidental.

No obstante, hemos considerado de gran interés fijar un determinado criterio que permita calificar un período de tiempo dado como episódico en base a las concentraciones de NO registradas durante el mismo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en capítulos anteriores, los cuales indican que los mayores niveles de NO se registran en Torneo, hemos calculado, a partir de los valores medios diarios, el percentil 98 para dicho emplazamiento a lo largo del período de estudio. El valor de este parámetro en este lugar es de 220 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El conocimiento que el investigador posee de las series de datos y las estaciones que representan nos ha permitido seleccionar dicho valor como límite a partir del cual, un determinado día, se considerará como episódico de NO. Es decir, cuando el máximo diario registrado en un emplazamiento concreto supere los 220 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ese día será considerado como episódico para el caso del NO.

6.5.2. Estadística sobre las situaciones episódicas.

Con objeto de obtener una visión general del comportamiento que siguen las situaciones episódicas de ozono y NO detectadas en Andalucía occidental, seguidamente se lleva a cabo un breve estudio estadístico sobre la frecuencia y distribución de las mismas.

En la tabla 6.1 se muestra el ratio anual de días episódicos, de días con medida, así como el porcentaje de días episódicos respecto al número de días con medida obtenido en cada una de las cuatro provincias occidentales andaluzas.

Año	Provincia	Nº días episódicos/ Nº de estaciones	Nº días con medida/ Nº de estaciones	% días episódicos respecto al Nº de días con medida
2003	Cádiz	1.0	74	1.0
	Córdoba	Sd	Sd	Sd
	Huelva	28	265	11
	Sevilla	14	138	10
	Total	43	477	9.0
2004	Cádiz	2.0	113	2.0
	Córdoba	Sd	Sd	Sd
	Huelva	5.0	98	5.0
	Sevilla	12	152	8.0
	Total	19	363	5.0

Tabla 6.1: Ratio anual, por provincias, de días episódicos de ozono, de días con medida y porcentaje de días episódicos respecto al número de días con medida. Siendo: Sd: Sin dato.

Año	Provincia	Nº días episódicos/ Nº de estaciones	Nº días con medida/ Nº de estaciones	% días episódicos respecto al Nº de días con medida
2005	Cádiz	3.0	140	2.0
	Córdoba	13	91	14
	Huelva	7.0	127	6.0
	Sevilla	9.0	159	6.0
	Total	32	517	6.0
2006	Cádiz	7.0	111	6.0
	Córdoba	15	170	9.0
	Huelva	7.0	119	6.0
	Sevilla	9.0	150	6.0
	Total	38	550	7.0
2003-2006		132	1907	7.0

Tabla 6.1 (continuación): Ratio anual, por provincias, de días episódicos de ozono, de días con medida y porcentaje de días episódicos respecto al número de días con medida. Siendo: Sd: Sin dato.

El porcentaje de situaciones episódicas de ozono más elevado se produjo en 2003, año durante el cual en el área de estudio el 9.0% de los días con medida pueden ser catalogados como episódicos. En el extremo opuesto se sitúa el año 2004 con el 5.0% de días episódicos. Como término medio, a lo largo del período de estudio, en Andalucía occidental, se han registrado un 7.0% de días episódicos respecto al total de días con medida.

Se ha detectado cierta variación espacial del porcentaje de días episódicos de ozono observado en el área de estudio. Parece ser que, dicho porcentaje, tiende a incrementarse conforme nos desplazamos hacia el interior del valle del Guadalquivir. De este modo, el porcentaje de días episódicos más elevado se ha detectado en los emplazamientos ubicados en la provincia de Córdoba, con un 12% de días episódicos respecto al total de días con medida. En Huelva y Sevilla este ratio adquiere un valor similar, en torno al 7.0%. Siendo en Cádiz donde la tasa de días episódicos es más baja, 3.0%. En la parte media-alta del valle se registran las mayores temperaturas y las velocidades de viento más bajas. Este hecho favorece la formación y/o acumulación de ozono a nivel superficial, lo que podría contribuir a explicar estos resultados.

En el caso del NO, tabla 6.2, el porcentaje de días episódicos registrados en el área de estudio ha permanecido prácticamente constante durante los cuatro años de medida, oscilando entre el 3.0% y el 5.0%. Siendo en las estaciones ubicadas en la provincia Sevilla donde se ha observado el porcentaje de días episódicos más elevado, 9.0%. En el extremo opuesto se sitúa Córdoba, provincia en la que no se ha registrado episodio alguno a lo largo del período de estudio. En Huelva y Cádiz el tanto por ciento de situaciones episódicas de NO es del 2.0 y el 1.0% respectivamente.

Año	Provincia	Nº días episódicos/ Nº de estaciones	Nº días con medida/ Nº de estaciones	% días episódicos respecto al Nº de días con medida
2003	Cádiz	2.0	82	2.0
	Córdoba	Sd	Sd	Sd
	Huelva	1.0	64	2.0
	Sevilla	8.0	113	7.0
	Total	11	259	4.0
2004	Cádiz	0.0	54	0.0
	Córdoba	Sd	Sd	Sd
	Huelva	1.0	81	1.0
	Sevilla	12	117	10
	Total	13	252	5.0
2005	Cádiz	0.0	100	0.0
	Córdoba	0.0	81	0.0
	Huelva	1.0	54	2.0
	Sevilla	10	115	9.0
	Total	11	350	3.0
2006	Cádiz	1.0	96	1.0
	Córdoba	0.0	148	0.0
	Huelva	1.0	54	2.0
	Sevilla	9.0	103	9.0
	Total	11	401	3.0
2003-2006		46	1262	4.0

Tabla 6.2: Ratio anual, por provincias, de días episódicos de NO, de días con medida y porcentaje de días episódicos respecto al número de días con medida. Siendo: Sd: Sin dato.

Se ha analizado la frecuencia de ocurrencia de estos eventos a lo largo del año, figura 6.24. La distribución de frecuencia de ocurrencia de las situaciones episódicas de ozono se contrapone a la del monóxido de nitrógeno. De este modo, mientras que la mayor parte de los días episódicos de ozono se registran en los meses cálidos del año, con un máximo en julio del 19%; en el caso del NO, este parámetro adquiere sus valores más elevados durante el otoño-invierno. En el mes de enero se ha obtenido el mayor porcentaje de días episódicos de NO, 14%.

Para concluir el análisis estadístico de las situaciones episódicas de ozono y monóxido de nitrógeno en Andalucía occidental, en la tabla 6.3 se muestra la frecuencia de ocurrencia de estas situaciones en los doce puntos de muestreo tomados como representativos.

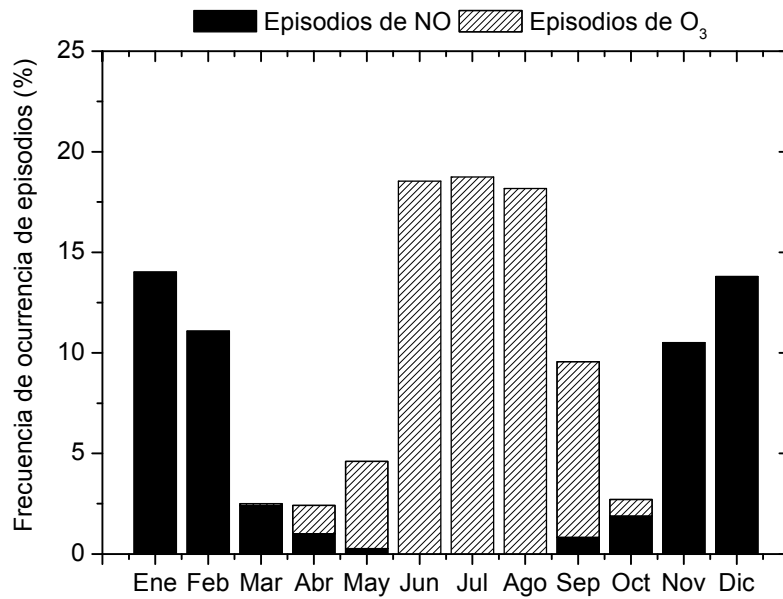


Figura 6.24: Frecuencia mensual de ocurrencia de episodios de ozono y NO en Andalucía occidental. Período 2003-2006.

Emplazamiento	Nº días episódicos		Nº días con medida		% días episódicos respecto al Nº de días con medida	
	Ozono	NO	Ozono	NO	Ozono	NO
Campamento	8.0	0.0	852	236	1.0	0.0
Alcornocales	22	1.0	1369	1046	2.0	0.0
Chapín	68	28	1073	954	6.0	3.0
San Fernando	29	2.0	1382	1312	2.0	0.0
Asomadilla	55	0.0	525	456	10	0.0
El Arenosillo	98	0.0	1344	381	7.0	0.0
El Carmen	39	14	1169	1166	3.0	1.0
Valverde	93	Nd	972	Nd	10	Nd
Aljarafe	225	4.0	1420	1263	16	0.0
Bermejales	100	154	1402	1384	7.0	11
Sierra Norte	72	0.0	1217	1194	6.0	0.0
Torneo	5.0	194	1351	1379	0.0	14

Tabla 6.3: Porcentaje de días episódicos de ozono y NO respecto al número total de días con medida por emplazamiento de medida. Período 2003-2006. Siendo, Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

En dicha tabla se puede observar como, en general, los porcentajes de días episódicos de ozono más elevados se obtienen en zonas rurales, periféricas y/o suburbanas. Tal es el caso de Aljarafe en Sevilla (16%) o Valverde (10%) y El Arenosillo, 7.0%, en Huelva.

En Asomadilla, estación ubicada en la ciudad de Córdoba, se ha registrado un porcentaje de días episódicos similar al obtenido en las estaciones citadas anteriormente, siendo éste netamente superior al observado en otros emplazamientos urbanos del área de estudio, tales como Chapín, El Carmen o Bermejales. Estos resultados podrían tener su origen en la conjunción de dos factores distintos. Por un lado, se deben tener en cuenta las emisiones de compuestos precursores de ozono que se producen en el área metropolitana de Sevilla. Por otro lado, como ha quedado constatado en apartados precedentes, los vientos del sudoeste que llegan a este área son canalizados a través del valle del Guadalquivir. Estos vientos, al llegar a la zona de Sevilla, “arrastran” los compuestos precursores que allí se están emitiendo valle arriba hacia la provincia de Córdoba. Durante este transporte se producen el conjunto de reacciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono superficial. Así estas masas de aire llegan a Córdoba cargadas de ozono, el cual es detectado por los puntos de muestreo ubicados en la zona.

A diferencia de lo que ocurriera en el caso del ozono, donde en todos los lugares analizados se ha registrado al menos un día episódico a lo largo del período de estudio, en el caso del NO, son varios los puntos de muestreo en los que no se obtenido episodio alguno durante dicho período, tabla 6.3. Se trata, bien de emplazamientos rurales poco afectados por las emisiones directas, como es el caso de El Arenosillo en Huelva y/o Sierra Norte en Sevilla, o bien de zonas industriales donde la mayor parte de las emisiones de NO_x se producen en forma de NO₂. Este es el caso de la estación de Campamento en Cádiz.

El índice de días episódicos más elevado se ha registrado en dos estaciones urbanas de Sevilla, Torneo y Bermejales, con un 14 y un 11% de situaciones episódicas sobre el total de días con medida.

Durante la ocurrencia de situaciones episódicas, los máximos diarios de ozono han oscilado entre los 161 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ obtenidos en Campamento el 16 de junio de 2005 y los 254 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ registrados el 31 de julio de 2003 en Aljarafe. Así mismo, se deben destacar los 271 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ observados en El Arenosillo el 12 de agosto de 2006. Este registro de ozono puede ser calificado como “anómalo” y el origen del mismo podría estar en los importantes incendios forestales que tuvieron lugar en la comunidad autónoma de Galicia durante la primera quincena de agosto de 2006 (Adame et al., 2008b).

El valor medio de los picos diarios de ozono obtenidos durante el conjunto de situaciones episódicas detectadas en el área de estudio se aproxima a los 240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Dicho valor supera a los registros máximos diarios detectados en el transcurso de situaciones episódicas observadas en otras partes del mundo como China (Chen et al., 2003), arco Mediterráneo (Peleg et al., 1997), o norte América (Geoffrey y Hubbard, 1999), zonas en las que las concentraciones máximas diarias obtenidas durante un evento de ozono no superan los 235 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

En el caso del NO, este valor medio es de 474 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, con un máximo en Torneo de 846 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, registrado el 24 de enero de 2003, y un mínimo en Alcornocales de 289 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, obtenido el 7 de diciembre de ese mismo año.

6.5.3. Análisis de situaciones con concentraciones episódicas de ozono y/o NO.

Se ha estimado interesante concluir este apartado relativo al estudio de las situaciones episódicas registradas en Andalucía occidental, mostrando y analizando dos períodos de tiempo en el que se alcanzaron concentraciones episódicas de ozono por un lado, y de monóxido de nitrógeno por otro. Estos períodos han sido seleccionados, a modo de ejemplo, de entre el conjunto de eventos identificados, siendo considerados ambos como representativos del comportamiento de estos compuestos durante la ocurrencia de este tipo de situaciones.

Para garantizar la fiabilidad y representatividad de los resultados obtenidos, a la hora de catalogar un determinado período como episódico a nivel de Andalucía occidental, se ha aplicado el criterio de calidad del 75%. Es decir, durante dicho período, en el 75% de los emplazamientos ubicados en esta región deben converger los criterios que permiten identificar eventos de ozono y/o NO, anteriormente descritos. Teniendo en cuenta estos aspectos, se han seleccionado, a modo de ejemplo, los siguientes intervalos:

- En el caso del ozono, evento ocurrido el 5 de junio de 2006.
- Para el monóxido de nitrógeno, evento del 16 y 17 de enero de 2003.

Eventos de ozono.

El 4 de junio de 2006, día previo al evento, se observa, a escala sinóptica, un débil gradiente isobárico en la Península Ibérica, con dos centros de altas presiones ejerciendo su influencia sobre la misma; uno situado en las proximidades de las Islas Británicas y otro en la zona occidental del Mar Mediterráneo, véase figura 6.25.

Esta configuración favoreció el desarrollo de fenómenos de brisa en la cuenca del río Guadalquivir del 3 al 6 de junio de 2006, figura 6.26 a). Mientras tanto, en la zona de Bahía de Algeciras predominan los vientos de componente este. La velocidad media del viento observada en Andalucía occidental durante estos días previos fluctúa entre los 1.3 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ registrados en las zonas interiores del valle y los 2.6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ detectados en áreas litorales. Con temperaturas máximas próximas a los 28 °C, valores de humedad relativa máximos cercanos al 91%, figura 6.26 b), y picos de ozono de aproximadamente 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, figura 6.27.

Los resultados obtenidos en apartados precedentes han puesto de manifiesto que, durante la ocurrencia de fenómenos de brisa, suele registrarse un incremento de la temperatura y un descenso de la humedad relativa en el área de estudio. Este hecho ha quedado de nuevo constatado en este caso. Así, como se muestra en la figura 6.26 b), desde el día 3 y hasta el día 5 de junio, la temperatura observada en El Arenosillo se

incrementa de forma progresiva. Esto hace que, a primeras horas de la tarde del día 5 se registre la temperatura más elevada de este período, 31 °C. Estos registros máximos de temperatura coinciden con los índices de humedad relativa más bajos, los cuales, en este momento adquieren un valor de aproximado del 25%.

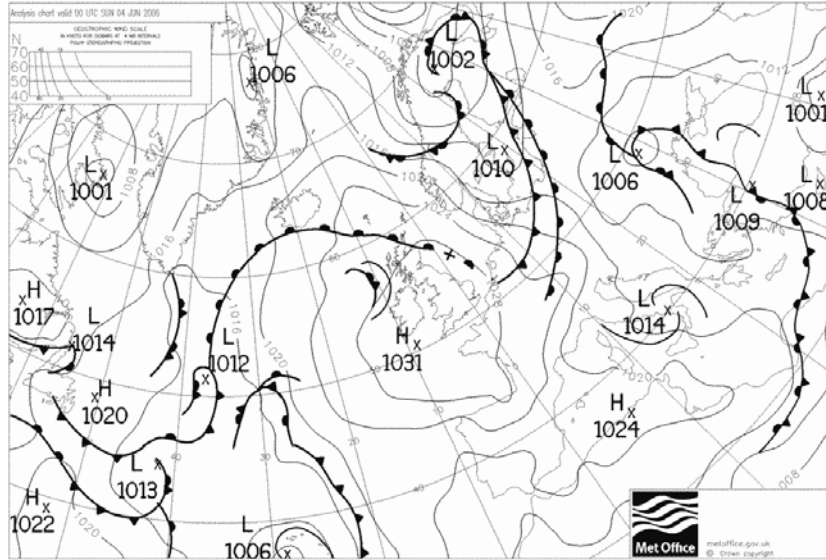


Figura 6.25: Mapa de presión a nivel superficial correspondiente al día 4 de junio de 2006 a las 0 horas (UTC).

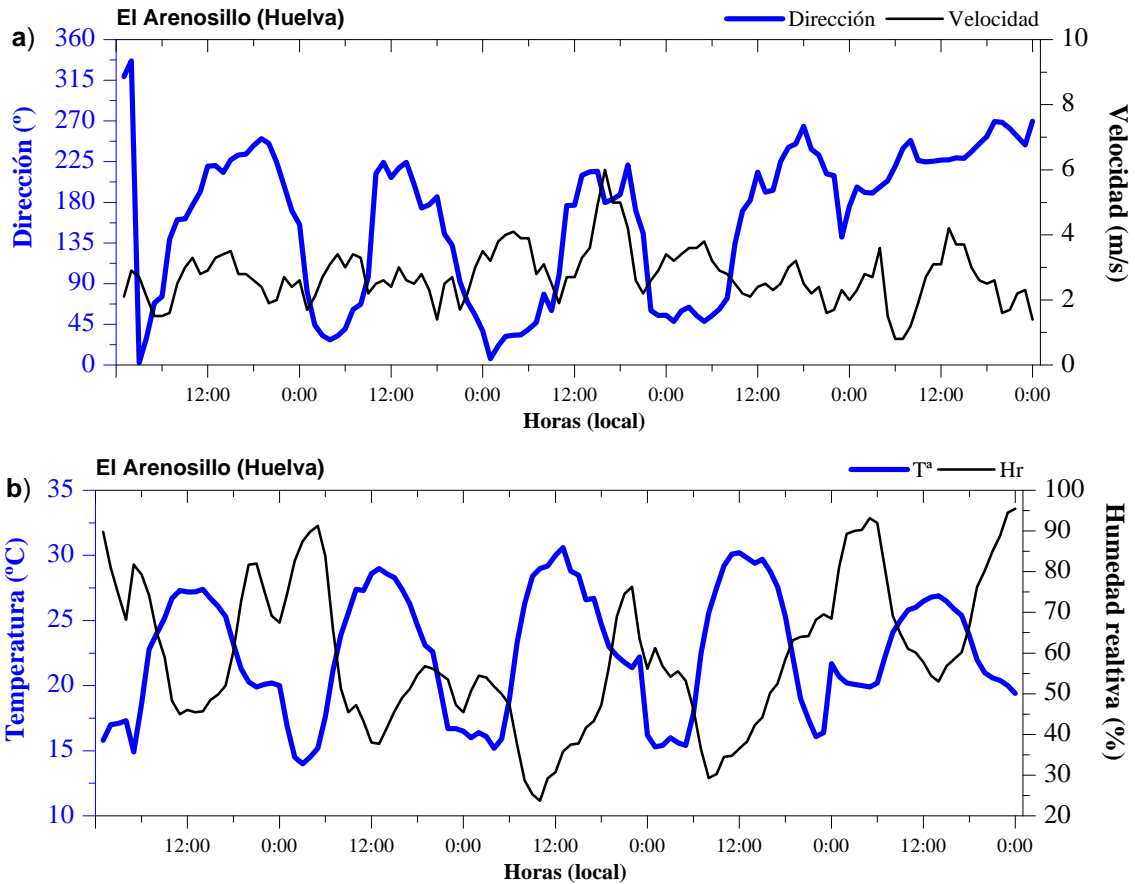


Figura 6.26: a) Evolución del viento en El Arenosillo del 3 al 7 de junio de 2006. b) Evolución de la temperatura y la humedad relativa en El Arenosillo del 3 al 7 de junio de 2006.

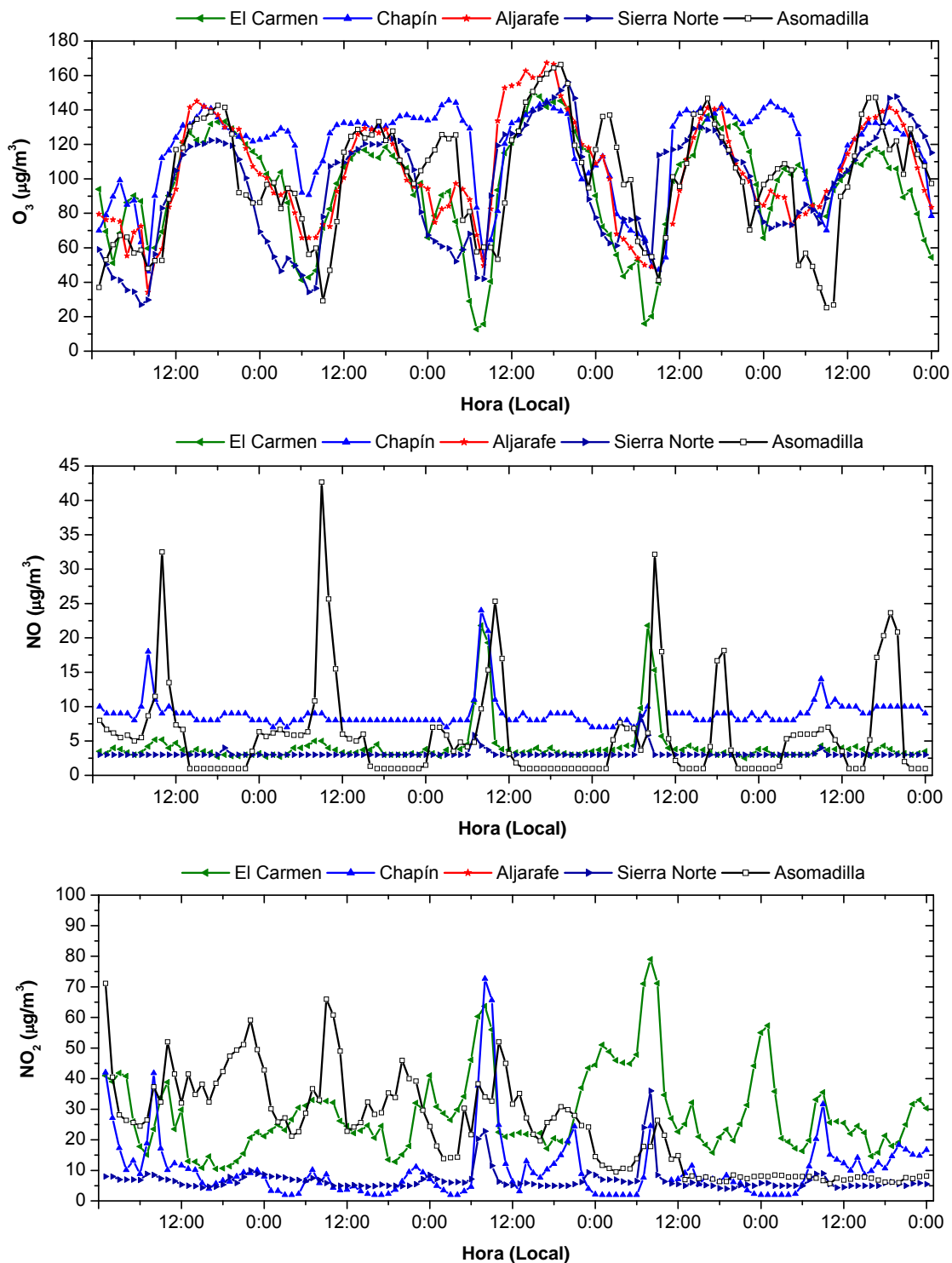


Figura 6.27: Evolución de las concentraciones de ozono en El Carmen, Chapín, Aljarafe, Sierra Norte y Asomadilla, del 3 al 7 de junio de 2006.

Así mismo, la velocidad del viento registrada durante el día 5, experimenta un notable incremento respecto a días anteriores. En las horas centrales de este día, y coincidiendo con las temperaturas más elevadas y los índices de humedad relativa más bajos, se llega a alcanzar un valor máximo de velocidad de viento de $6.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, véase figura 6.26 a).

La conjunción de estos factores, fenómenos de mesoescala, incremento de la temperatura, descenso de la humedad relativa y aumento de la velocidad del viento, propició que, en torno a las 17 horas del 5 de junio de 2006, en dos estaciones situadas en el interior del valle del Guadalquivir, Aljarafe y Asomadilla, se registraron niveles pico de ozono superiores a los 170 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En los restantes lugares analizados, a dicha hora, las concentraciones de ozono eran inferiores, aproximándose éstas a los 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Los niveles de NO detectados en este momento no superaban, en ningún caso, los 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, esto se debe a que este compuesto estaba siendo consumido en el ciclo fotoquímico que conduce a la formación de ozono.

Como se ha establecido ya en diversas ocasiones, la brisa costera se caracteriza por presentar un régimen de viento diurno con una marcada componente sudeste, detectándose, en el período nocturno, vientos procedentes del nordeste.

Durante el día, los vientos del sudoeste “arrastran” a los compuestos precursores de ozono que están siendo emitidos en la franja costera de Huelva y Cádiz hacia el interior del valle. Durante este proceso de transporte, y bajo unas condiciones meteorológicas favorables, como las que se dieron en esta región el 5 de junio, se incrementa la eficiencia del conjunto de reacciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono a nivel superficial. De esta forma, conforme la masa de aire se desplaza se va “cargando” de ozono. En el período nocturno, el flujo se invierte, circulando el viento en dirección nordeste, valle abajo. Por tanto, la masa de aire con ozono tiende a recircular por el interior del área de estudio, quedando confinada en la misma, dando lugar a estas altas concentraciones en zonas interiores.

En torno a las 12 horas del 6 de junio, se produce un cambio en la dinámica del viento en el área de estudio. Así, dejan de observarse procesos de brisa en el seno de la misma, pasando a registrarse vientos con una marcada componente sudoeste, figura 6.26 a). En apartados anteriores se ha establecido que, este tipo de situaciones, tienden a producir un “efecto limpieza” en esta zona, al reemplazarse el aire “envejecido” que se tiene sobre la ella, por aire relativamente “limpio” procedente del atlántico. Esta nueva situación provoca un descenso de las concentraciones de ozono durante los días 6 y 7 de junio.

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en el apartado relativo al análisis del comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x durante la ocurrencia de fenómenos de brisa. De este modo, en ambos epígrafes se constata que, el desarrollo de este tipo de procesos, junto con la existencia de unas condiciones meteorológicas favorables, puede producir altos niveles de ozono en Andalucía occidental.

Eventos de monóxido de nitrógeno.

Se concluye el presente capítulo analizando, a modo de ejemplo, una de las diversas situaciones episódicas de NO identificadas en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio. En concreto, se trata del evento ocurrido entre el 16 y el 17 de enero de 2003.

La presencia de una potente zona de bajas presiones hacia el norte de las Islas Británicas, junto con un centro de altas presiones situado en el extremo occidental del continente europeo, produce una situación de bloqueo anticiclónico, figura 6.28 a), lo que propicia la llegada de vientos del atlántico norte a la Península Ibérica, figura 6.28 b). Estos vientos, al entrar en el área de estudio, son canalizados a través del valle del Guadalquivir, presentándose en la misma en dirección nordeste, véase figura 6.29.

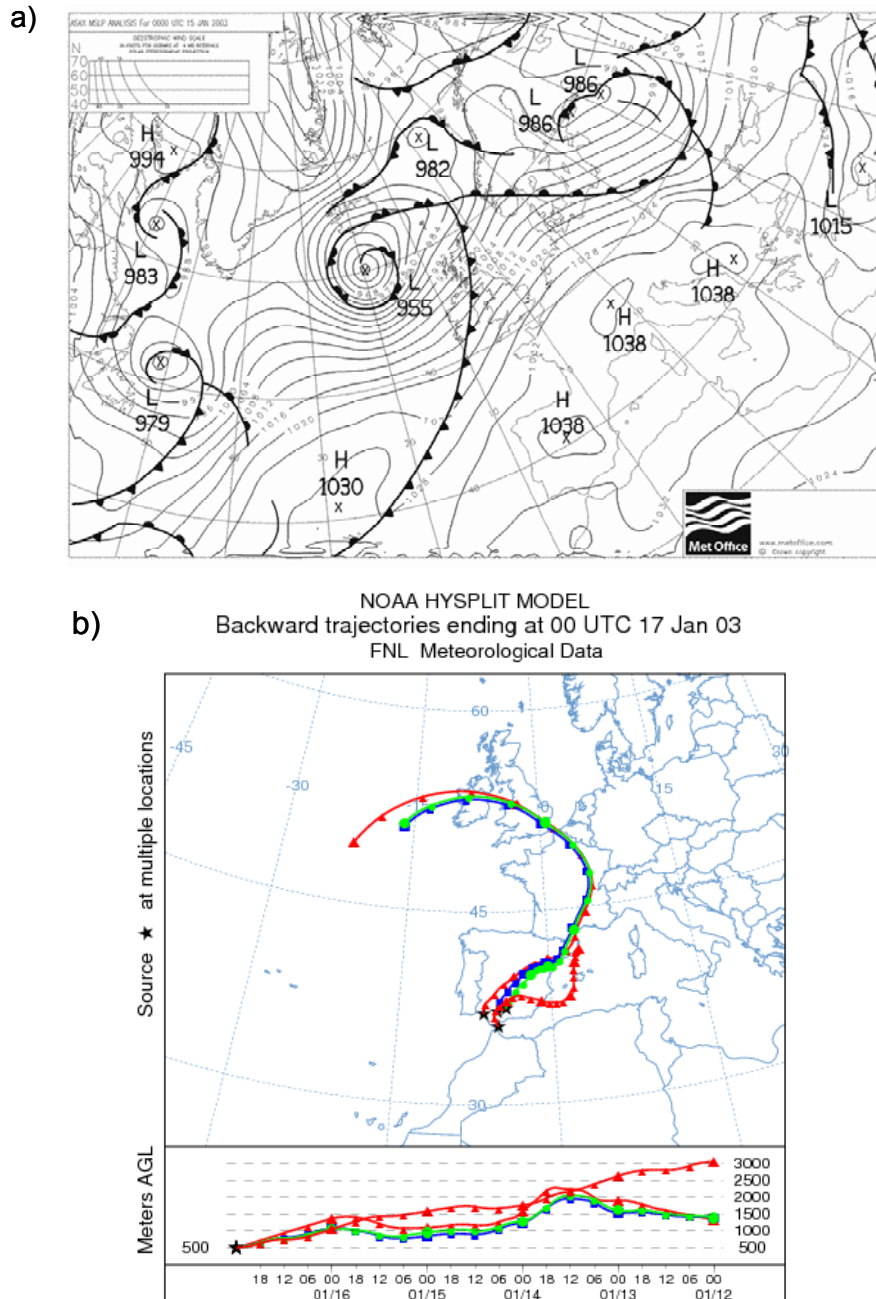


Figura 6.28: a) Mapa de presión a nivel superficial correspondiente al día 15 de enero de 2003 a las 0 horas (UTC). b) Retrotrayectoria del día 17 de enero de 2003 calculada a 500 m a las 0 horas, UTC, para las estaciones de Córdoba, Carmona, El Arenosillo y Los Barrios.

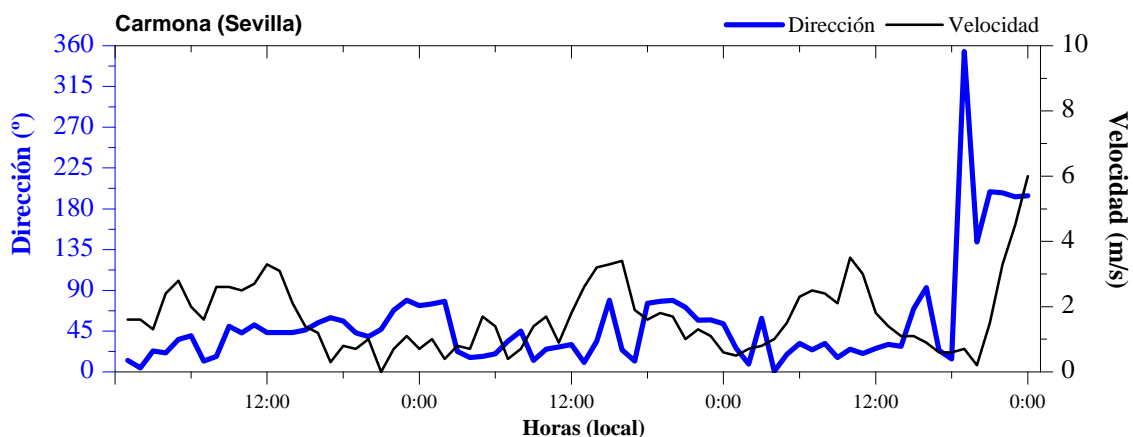


Figura 6.29: Evolución del viento en Carmona del 16 al 18 de enero de 2003.

Como se observa en la figura 6.30, los niveles de monóxido de nitrógeno registrados durante el pico vespertino del 16 de enero son muy elevados. Destacan los valores obtenidos en los dos emplazamientos ubicados en el casco urbano de Sevilla, Torneo y Bermejales. En Torneo, dicho día, se alcanzó una concentración de NO a las 21 horas de $736 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, aproximándose a los $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Bermejales. Estas altas concentraciones de NO produjeron niveles significativos de NO₂. En el caso de Torneo, a dicha hora, se tenía un nivel de NO₂ de $308 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Las concentraciones de O₃ en este lugar en ese momento eran bajas, próximas a los $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

A las 21 horas del día 16 de enero, momento en el que se alcanzan estos picos de concentración, en Carmona, estación meteorológica de mayor proximidad geográfica a Torneo y Bermejales, se observa un período de calma, registrándose una velocidad de viento próxima a los $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, figura 6.29. En este intervalo, la temperatura observada en dicho emplazamiento es de $5.0 \text{ }^\circ\text{C}$, con un índice de humedad relativa del 71%, véase figura 6.31.

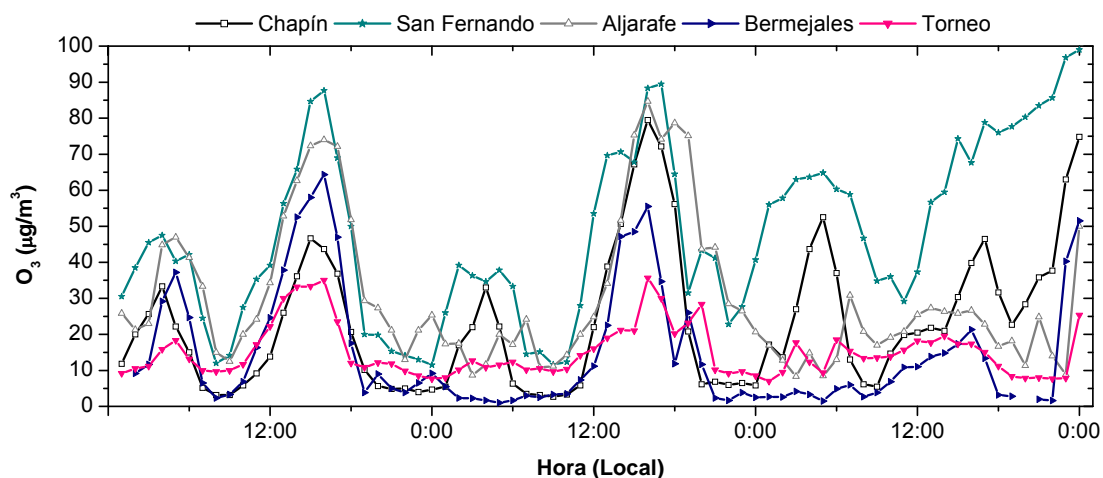


Figura 6.30: Evolución de las concentraciones de O₃ y NO_x en Chapín, San Fernando, Aljarafe, Bermejales y Torneo del 16 al 18 de enero de 2003.

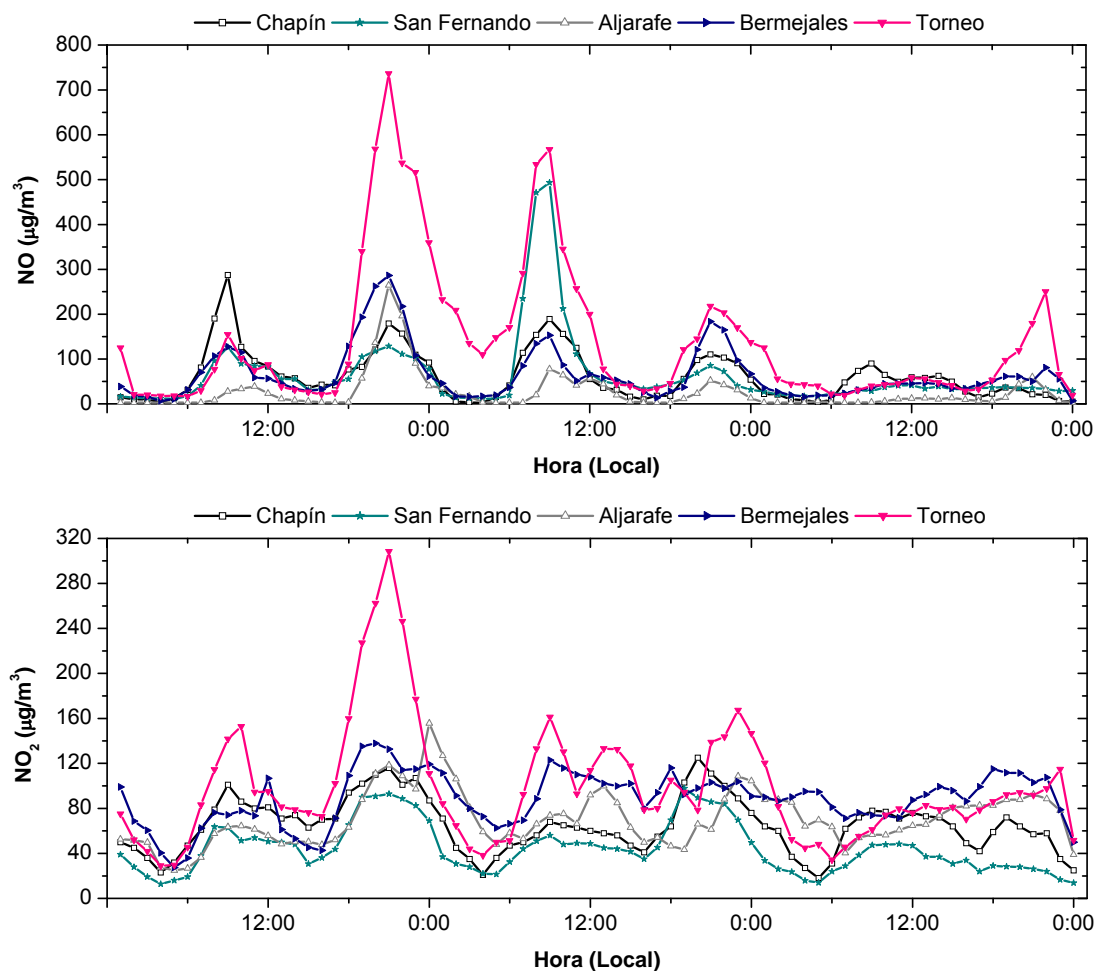


Figura 6.30 (continuación): Evolución de las concentraciones de O₃ y NO_x en Chapín, San Fernando, Aljarafe, Bermejales y Torneo del 16 al 18 de enero de 2003.

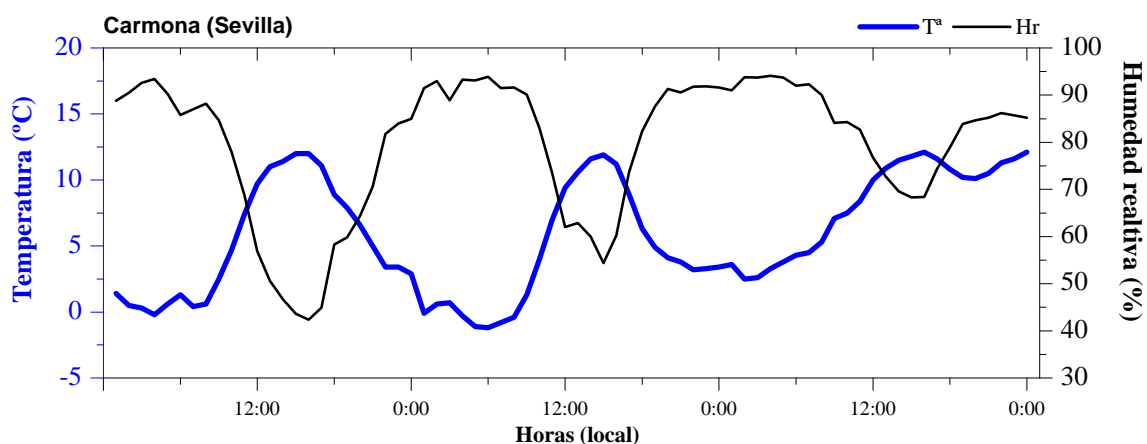


Figura 6.31: Evolución de la temperatura y la humedad relativa en Carmona del 16 al 18 de enero de 2003.

Bajo estas condiciones, el NO tiende a quedar acumulado en las proximidades de aquellos emplazamientos que presentan una mayor influencia de las fuentes directas de emisión, como es el caso de Torneo y Bermejales. Dado que, estas bajas temperaturas hacen que disminuya la eficiencia del ciclo fotoquímico que conduce a la formación de

ozono superficial, con lo que descende el consumo de NO. Así mismo, durante la ocurrencia de situaciones de calma, la dispersión de compuestos atmosféricos es prácticamente nula.

Por otra parte, se ha constatado que, las diferencias de temperatura observadas entre el día y la noche en Carmona, adquieren, en este día 16, un valor aproximado de 5 °C. Estas escasas diferencias parecen indicar que, durante dicho día, existía cierta estabilidad atmosférica vertical en esta zona, factor que pudo favorecer, igualmente, la acumulación de NO en la baja atmósfera.

Este cúmulo de circunstancias atmosféricas, unidas a las emisiones directas que se suelen registrar en Sevilla al final del día, pudieron dar origen a estas altas concentraciones de NO.

En la mañana del día siguiente, 17 de enero, se siguen observando altos niveles de NO en Torneo y Bermejales. De este modo, a las 9 horas de dicho día, la concentración media de NO en estos dos lugares era de 567 y 396 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. No obstante, no se observa una relación directa entre estas altas concentraciones de NO y los niveles de NO₂ detectados en estos puntos a esa hora. Los altos niveles de NO registrados durante la tarde-noche del día 16 de enero, consumieron progresivamente el ozono presente en el ambiente. De este modo, a primeras horas de la mañana del día 17, aunque los niveles de NO eran elevados, no se detectan altas concentraciones de NO₂, al no existir ozono que posibilite la formación de dicho compuesto por oxidación del NO. Aunque pudiera comenzar a generarse ozono fotoquímicamente, a estas horas tempranas, este proceso no es lo suficientemente efectivo como para compensar la intensa destrucción que se viene producción desde la tarde anterior.

La persistencia de unas condiciones meteorológicas similares a las observadas durante la tarde/noche del día 16, bajas temperaturas, próximas a los 4.0 °C, bajas velocidades de viento, 1.4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, relativa estabilidad atmosférica y emisiones directas derivadas del tráfico de vehículos, pudieron dar origen a este pico matinal de NO en las dos estaciones urbanas de Sevilla.

El aumento progresivo de la temperatura, que favorece la formación fotoquímica de ozono, y, por tanto, el consumo de NO, así como el incremento de la velocidad del viento observado en la zona del valle del Guadalquivir durante la tarde-noche del día 17 y en el día 18, puede ser el responsable del descenso de las concentraciones de NO observadas en esta zona a partir de este momento.

Capítulo VII

RESUMEN, CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es caracterizar el comportamiento del ozono y los NO_x a nivel superficial en el sudoeste de España. Para la consecución de este objetivo, se han analizado las concentraciones de ozono y NO_x registradas en 29 estaciones de medida de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Andalucía; ubicadas en las provincias de Cádiz, Córdoba, Huelva y Sevilla. El período de estudio se ha extendido a lo largo de cuatro años, desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006.

Partiendo de este objetivo, en este último capítulo se presentan, a modo de resumen, las conclusiones más relevantes obtenidas en este estudio. Así mismo, se exponen las principales líneas de investigación que han quedado abiertas y que podrían abordarse en un futuro con objeto de continuar y/o completar el trabajo realizado.

7.1. Conclusiones.

Las conclusiones derivadas de esta Tesis Doctoral se presentan en tres bloques distintos. El primero de ellos contiene las obtenidas tras el análisis de los niveles de ozono y NO_x observados en Andalucía occidental. En el segundo, se muestran las resultantes del estudio de la evolución espacial y temporal que describen dichos compuestos en esta región. Finalmente, se enumeran las relacionadas con el comportamiento que experimentan estos gases durante el desarrollo de distintos escenarios meteorológicos.

7.1.1. Concentraciones de ozono y NO_x registradas en Andalucía occidental.

- Las mayores concentraciones de ozono se han obtenido, generalmente, en emplazamientos periféricos, suburbanos y/o rurales. Destaca Valverde, estación situada aproximadamente a 40 km de Huelva en dirección nordeste, con un nivel medio anual de ozono de $80 \pm 24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En el extremo opuesto se sitúa Torneo, emplazamiento urbano de Sevilla, con un valor medio anual de $35 \pm 27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En general, las concentraciones medias anuales de ozono registradas en Andalucía occidental superan a las observadas en otras áreas geográficas de similares características.

El comportamiento de los NO_x es opuesto al del ozono, de este modo, los mayores niveles se observan en aquellos lugares que presentan una mayor

influencia de las fuentes directas de emisión. En Torneo, se tienen los valores medios anuales de NO y NO₂ más altos de Andalucía occidental, $37 \pm 52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y $45 \pm 24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. En todos los puntos de muestreo, las concentraciones medias anuales de NO₂ son superiores a las de NO. Como media, en Andalucía occidental, los registros medios anuales de dióxido de nitrógeno duplican a los de monóxido.

- Durante los meses cálidos, de abril a septiembre, se registran las concentraciones de ozono más elevadas. Por término medio, los valores anuales obtenidos durante este intervalo superan en $26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a los registrados de octubre a marzo. En el caso de los NO_x esta dinámica se invierte, siendo durante el período frío cuando se alcanzan los mayores niveles de estos compuestos. Como media, las concentraciones anuales de NO y NO₂ observadas durante la época fría superan en 5.0 y 7.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente a las obtenidas en la estación cálida.
- El estudio de las superaciones de los umbrales establecidos en la normativa vigente ha revelado que, a lo largo del período de estudio, en el 70% de las estaciones analizadas se ha superado, en al menos una ocasión, el umbral de información a la población por ozono. En todas ellas se ha detectado, como mínimo, una superación del umbral de protección a la salud humana. Los límites relativos a la protección de la vegetación se han excedido en todos los emplazamientos de medida, a excepción del umbral de protección de los bosques en Torneo. Estas superaciones suelen producirse durante los meses cálidos del año. Únicamente en aquellas zonas que presentan una mayor influencia de las fuentes directas de emisión, estaciones urbanas de Cádiz, Córdoba y Sevilla, se han registrado superaciones de los umbrales relativos al NO₂ y los NO_x.
- Con objeto de seleccionar una serie de emplazamientos “representativos” del comportamiento del ozono y los NO_x en el área de estudio, se ha empleado la técnica estadística del análisis de conglomerados. Este método, ha permitido seleccionar, de entre las 29 estaciones iniciales, 12 emplazamientos de medida. Las variables de selección utilizadas han sido la media diaria, la variabilidad diaria y el promedio 24 horas de ozono.

7.1.2. Evolución espacio-temporal de las concentraciones de ozono y NO_x registradas en Andalucía occidental.

- En general, y salvo casos excepcionales, no se observa una tendencia en el comportamiento de los niveles medios anuales de ozono y NO_x observados en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio.
- Las concentraciones medias mensuales de ozono describen un ciclo estacional, con máximos en primavera-verano y mínimos en otoño-invierno. La amplitud de este ciclo varía en función del tipo de emplazamiento, no obstante, en todas los lugares analizados el máximo anual se ha registrado en junio.

El ciclo anual de los NO_x es inverso al del ozono, siendo durante los meses fríos cuando se alcanzan las mayores concentraciones de estos compuestos; salvo en zonas rurales donde los niveles de NO y NO_2 permanecen bajos y prácticamente constantes durante todo el año.

- Con objeto de determinar la existencia del denominado Efecto Fin de Semana, se ha calculado la diferencia existente entre las concentraciones de ozono y NO_x registradas en días laborales y no laborales. En el caso del ozono estas diferencias no son significativas. En cambio, para los NO_x , en estaciones urbanas con influencia del tráfico, sí se han obtenido diferencias con significación estadística suficiente como para poder afirmar que se está produciendo este proceso.
- Tanto las concentraciones de ozono como las de óxidos de nitrógeno describen un ciclo diario. Ambos ciclos se complementan, de modo que los niveles máximos de ozono coinciden con los registros mínimos de NO_x y viceversa. Estos ciclos pueden variar de un lugar a otro en función de su ubicación, de la época del año y de la meteorología de la zona.

Las concentraciones máximas diarias de ozono suelen registrarse a primeras horas de la tarde, entre las 14 y las 17 horas. En el ciclo diario de los NO_x se observan dos períodos de altas concentraciones, uno a primeras horas de la mañana, entre las 7 y las 10 horas, y otro en la tarde-noche, entre las 20 y las 22 horas. En el caso del NO , el máximo matinal suele ser el máximo absoluto. En cambio, los mayores niveles de NO_2 suelen alcanzarse durante el pico vespertino. En zonas rurales, los niveles de NO_x permanecen bajos, y prácticamente constantes, a lo largo de todo el día.

7.1.3. Comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x bajo la influencia de distintos escenarios meteorológicos.

Variables meteorológicas, escenarios meteorológicos típicos.

- El comportamiento del régimen de viento en Andalucía occidental está condicionado tanto por su ubicación geográfica, como por la orografía que presenta esta región. Se observan dos componentes de viento principales, NE y SW, con origen sinóptico o mesoescalar en función del escenario.
- Las temperaturas más altas del año se registran durante los meses cálidos, con un máximo en agosto próximo a los 28 °C en áreas interiores. En zonas costeras el máximo anual de temperatura es, de media, 4.0 °C inferior al de zonas interiores. Los registros de humedad relativa se comportan de forma inversa a los de temperatura, siendo durante los meses fríos cuando este parámetro adquiere sus valores más elevados, con máximos cercanos al 80%.

- Se han identificado tres escenarios meteorológicos predominantes en el área de estudio: situaciones del norte, flujos desde el nordeste, situaciones atlánticas, viento soplando desde el sudoeste y procesos de mesoescala. Bajo situaciones del norte, los niveles de ozono observados durante la noche en emplazamientos rurales e industriales permanecen constantes, llegando incluso a incrementarse en algunos casos. Durante la ocurrencia de fenómenos de brisa se registran las concentraciones de ozono más elevadas, con niveles máximos próximos a los $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Las situaciones atlánticas producen un efecto ventilación o “limpieza” en esta región, dando lugar a un descenso en los niveles de ozono y NO_x .

Situaciones episódicas.

- Por término medio, durante el período de estudio, el 5.0% de días pueden ser considerados como episódicos en base a las concentraciones de ozono registradas en los mismos. La mayor parte de estos eventos, el 91%, se producen entre junio y septiembre. El porcentaje de días episódicos más elevado se ha obtenido en Aljarafe y Valverde, con un 16 y un 10% de días episódicos a lo largo del año respectivamente.
- La media de días episódicos de NO obtenida en Andalucía occidental durante el período de estudio es similar a la del ozono, 4.0%. Sin embargo, en este caso, las situaciones episódicas se suelen producir con mayor frecuencia durante los meses de otoño-invierno, concentrándose el 88% de las mismas entre noviembre y febrero. En Torneo y Bermejales, estaciones ubicadas en el casco urbano de Sevilla, se tiene el porcentaje de eventos de NO más elevado durante el año, con un 14 y un 10% de días episódicos respectivamente.
- Se han llegado a registrar altas concentraciones de ozono, incluso episódicas, durante el desarrollo de procesos de brisa. La recirculación que sufren las masas de aire durante la ocurrencia de este tipo de fenómenos origina este comportamiento.

7.2. Futuras líneas de investigación.

El desarrollo de todo trabajo científico aporta innumerables y valiosas respuestas en relación al tema de estudio tratado. Sin embargo, cuanto mayor es el grado de conocimiento que se cree poseer sobre una determinada materia, mayores son las dudas e inquietudes que surgen en la mente del investigador. Por tanto, intentar cerrar de forma definitiva un trabajo como el que se ha realizado constituiría un grave error, dado que, surgen nuevos retos en los que se debe incidir con objeto de profundizar en el conocimiento e intentar dar respuesta a las nuevas preguntas planteadas.

En la actualidad se están desarrollando diversos estudios que completan el trabajo realizado en esta Tesis. Así mismo, existen otras cuestiones que podrían abordarse en un futuro con objeto de incrementar el conocimiento que actualmente se posee acerca de

los procesos de contaminación fotoquímica en Andalucía. A continuación, se exponen dichas líneas de trabajo:

- Uno de los factores que mayor influencia posee sobre el comportamiento de las concentraciones de ozono y NO_x registradas en una zona determinada son las condiciones meteorológicas existentes en la misma. Por este motivo, y aunque en el presente trabajo se ha realizado un primer acercamiento a las principales características meteorológicas que presenta el área de estudio, se debe seguir profundizando en esta materia. Con este objetivo, actualmente, se está desarrollando una Tesis Doctoral, cuyo principal cometido es analizar en profundidad los aspectos meteorológicos más relevantes de Andalucía occidental. Así mismo, otro de los objetivos de dicho trabajo es aplicar en esta zona un modelo meteorológico de mesoescala.
- Con objeto de ampliar el conocimiento que se posee sobre los procesos de formación y transporte de diversos compuestos atmosféricos en Andalucía occidental, la CMAJA realiza, de forma periódica, campañas de medida experimentales mediante el uso de las denominadas Unidades Móviles de Inmisión, UMI. Actualmente se están analizando los datos obtenidos en estas campañas, los cuales completarán la información proporcionada por los 29 emplazamientos de medida fijos de la RVCCAA analizados en este estudio.
- La metodología de trabajo utilizada en esta Tesis (estudio de niveles, agrupación de estaciones, análisis de superaciones, etc.), podría aplicarse a la zona oriental de Andalucía, provincias de Almería, Granada, Jaén y Málaga. De este modo, se obtendría una visión globalizada de la dinámica troposférica que presentan los compuestos objeto de estudio en todo el territorio andaluz.
- Pueden existir rutas de transporte de ozono y/o NO_x desde la costa mediterránea hasta el valle del Guadalquivir. El desarrollo de estudios que tengan por objeto intentar determinar estas rutas de transporte presenta un gran interés.
- En el presente trabajo se ha llevado a cabo una primera aproximación a las condiciones meteorológicas susceptibles de originar altas concentraciones de ozono y/o NO_x en Andalucía occidental. Este primer acercamiento podría servir de base para desarrollar e implantar, en un futuro, métodos de predicción más precisos, cuyo uso permitiría minimizar las consecuencias negativas que la exposición a altas concentraciones de estos compuestos pudieran ocasionar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adame, J.A. (2005). *Caracterización y comportamiento del ozono superficial en la provincial de Huelva*. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva.
- Adame, J.A., Lozano, A., Bolívar, J.P., De la Morena, B.A., Contreras, J. y Godoy, F. (2008a). Behaviour, distribution, variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian Peninsula (Seville, Spain). *Chemosphere*, **70**, 841-849.
- Adame, J.A., Lozano, A., Contreras, J., Bolívar, J.P., Godoy, F. y De la Morena, B.A. (2008b). An air pollution episode in the south-western Iberian Peninsula coming from forest fires. *Geophysical Research Abstracts*, 1607-7962/gra/EGU2008-A-05015.
- Ago, O.H., Holmén, B.A. y Niemeier, D.A. (2005). Nonparametric factorial analysis of daily weigh-in-motion traffic: implications for the ozone "weekend effect" in Southern California. *Atmospheric Environment*, **39**, 1669-1682.
- Agustian, D. y Thi, N. (2008). Episodic ozone air quality in Jakarta in relation to meteorological conditions. *Atmospheric Environment*, **42**, 6806-6815.
- Anderberg, M. R. (1973). *Cluster analysis for applications*. Editorial Academic Press.
- Anneo, L. (1944). *Tratados morales: obras completas de Lucio Anneo Séneca*. Edita José M. Gallegos Rocafull.
- API, Advanced Pollution Instrumentation (2006). *Chemiluminescence nitrogen oxides analyzer model 200E*. Edita Teledyne Instruments.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R. y Winer, A.M. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high NO_x episode in the Los Ángeles basin. *Atmospheric Environment*, **21**, No. 6, 1437-1444.
- Ariyaphanphitak, W., Chidthaisong, A., Sarobol, A., Bashkin, V.N. y Towprayoon, S. (2005). Effects of elevated ozone concentrations on Thai Jasmine rice cultivars (*Oryza sativa* L.). *Water, air and soil pollution*, **167**, 179-200.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, **34**, 2063-2101.
- Aznar, P. (1992). *Conocer la química del medio ambiente. La atmósfera*. Ediciones Universidad de Valencia.
- Babor, J.A. e Ibarz, J. (1974). *Química general moderna*. Editorial Marín.
- Badr, O. y Probert, D. (1993). Oxides of nitrogen in the earth's atmosphere: trends, sources, sinks and environmental impacts. *Applied Energy*, **46**, 1-67.

- Bailey, R., Clark, H., Ferris, J., Krause, S. y Strong, R. (2003). *Chemistry of the environment*. Editorial Academic Press.
- Baird, C. (2001). *Química ambiental*. Editorial Reverté.
- Baldasano J.M., Valera, P. y Jiménez, P. (2003). Air quality data from large cities. *The Science of the Total Environment*, **307**, 141-165.
- Barry, R. y Chorley, R. (1995). *Atmosphere, Weather and Climate*. Editorial Methuen.
- Baur, D., Saisana, M. y Schulze, N. (2004). Modelling de effects of meteorological variables on ozone concentrations: a quantile regression approach. *Atmospheric Environment*, **38**, 4689-4699.
- Beaver, S. y Palazoglu, A. (2005). A cluster aggregation scheme for ozone episode selection in the San Francisco, CA Bay Area. *Atmospheric Environment*, **40**, 713-725.
- Beekmann, M. y Ancellet, G. (1995). Intercomparision of tropospheric ozone profiles obtained by photochemical sondes, a ground based LIDAR and an airborne UV-Photometer. *Atmospheric Environment*, **29**, No. 9, 1027-1042.
- Beltrami, C. (2001). *La contaminación : el equilibrio en peligro*. Editorial Longseller.
- Blanchard, C.L. y Fairley, D. (2001). Spatial mapping of VOC and NO_x limitation of ozone formation in central California. *Atmospheric Environment*, **307**, 141-165.
- Bloemen, H. J. y Burn, J. (1995). *Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment*. Editorial Blackie Academic and Professional.
- Bloomfield, P., Royle, J., Steinberg, L. y Yang, Q. (1996). Accounting for meteorological effects in measuring urban ozone levels and trends. *Atmospheric Environment*, **31**, No. 15, 3067-3077.
- Bolívar, J.P. (1995). *Aplicaciones de las espectrometrías α y γ 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*. Editorial Springer.
- Boubel, R., Fox, D., Turner, B. y Stern, C. (1994). *Fundamentals of air pollution*. Editorial Academic Press.

- Bower, J.S., Broughton, G.F.J., Dando, M.T., Lees., A.J., Stevenson, K.J., Lampert, J.E., Sweeney, B.P., Parker, V.J., Driver, G.S., Waddon, C.J. y Wood, A.J. (1991). Urban NO_x concentrations in the U.K. in 1987. *Atmospheric Environment*, **25B**, 267-283.
- Brauer, M. (1997). Ozone personal exposures and health effects for selected groups residing in the Fraser Valley. *Atmospheric Environment*, **31**, No. 14, 2113-2121.
- Brönnimann, S. y Neu, U. (1997). Weekend-weekday differences of near surface ozone concentrations in Switzerland for different meteorological conditions. *Atmospheric Environment*, **31**, 1127-1135.
- Brook, J.R. y Johnson, D. (2000). Identification of representative warm season periods for regional air quality (ozone) model simulations. *Atmospheric Environment*, **34**, 1591-1599.
- Calesso, E., Ramos de Santana, E., Wiegand, F. y Jandyra, F. (2009). Measurement of surface ozone and its precursors in an urban area in South Brazil. *Atmospheric Environment*, **43**, 2213-2220.
- California Air Resources Board. (2001). *Weekend Effect Research*. Planning and Technical Support Division and Research Division.
- Cañete, S. (2002). *Concentraciones de ozono: modelos de predicción, correlación con variables meteorológicas y ⁷Be*. Tesis Doctoral. Universidad de Málaga.
- Capel, J. (2000). *El clima en la Península Ibérica*. Editorial Ariel Geografía.
- Carrasco-Rodríguez, J., Asensi-Fabado, A. y Del Valle-Tascón, S. (2005). Effects of tropospheric ozone on potato plants protected by the antioxidante diphenylamine (DPA). *Water, air and soil pollution*, **161**, 299-312.
- Chameides, L. y Davis, D. (1986). The photochemistry of tropospheric trace species: the central role of radicals and their possible variability. *Studies in Environmental Sciences*, **26**, 227-253, 255-266.
- Chen, K.S., Ho, Y.T., Lai, C.H. y Chou, Y.M. (2003). Photochemical modelling and analysis of meteorological parameters during ozone episodes in Kaohsiung, Taiwan. *Atmospheric Environment*, **37**, 1811-1823.
- Clapp, L. y Jenkin, M. (2001). Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂, and NO as a function of NO_x in the UK. *Atmospheric Environment*, **35**, 6391-6405.

- Cleveland, W.S., Graedel, T.E., Kleiner, B. y Warner, K.L. (1974). Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York. *Science*, **186**, 1037-1038.
- CMA, Consejería de Medio Ambiente. (2005). *Inventario de emisiones a la atmósfera en Andalucía*. Edita Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía.
- CMA, Consejería de Medio Ambiente. (2008). *Borrador de la adecuación del Plan Forestal Andaluz para el período 2008-2015*. Edita Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía.
- Colbeck, I. y Mackenzie, A. (1994). *Air pollution by photochemical oxidants*. Editorial Elsevier Science.
- Colls, J. (2002). *Air pollution*. Editorial Taylor and Francis.
- Córdoba-Jabonero, C., Andrey, J., Sobrribas, M., Adame, J.A., Serrano, O., Cachorro, V., Gil, M. y De la Morena, B.A. (2009). Vertical characterization of dust intrusions by using ground-based LIDAR and airborne measurements: a case study over “El Arenosillo” station. *III Reunión Española de Ciencia y Tecnología de los Aerosoles*.
- Coyle, M., Smith, R., Stedman, J., Weston, K. y Fowler, D. (2002). Quantifying the spatial distribution of surface ozone concentration in the UK. *Atmospheric Environment*, **36**, 1013-1024.
- Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E. y Pan, Y. (2006). Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*, **32**, 815-830.
- Danalatos, D. y Glavas, S. (1995). Diurnal and seasonal variations of surface ozone in Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *The Science of the Total Environment*, **177**, 291-301.
- Dasibi. (1990). *Series 1008. UV. Photometer ozone analyzer. Operating and maintenance manual*. Edita Dasibi Environmental Corporation.
- Davis, J.M., Eder, B.K., Nychka, D. y Yang, Q. (1998). Modeling the effects of meteorology on ozone in Houston using cluster analysis and generalized additive models. *Atmospheric Environment*, **32**, 2505-2520.
- De la Horra, J. (2003). *Estadística aplicada*. Ediciones Díaz de Santos.
- Decoteau, D., Simon, J., Eason, G. y Reinert, R. (1986). Ozone-induced injury on field-grown watermelons. *Hortscience*, **21**, No. 6, 1369-1371.

- Decreto 74/1996, de 20 de febrero. (1996). Por el que se aprueba el Reglamento de Calidad del Aire (BOJA de 7 de marzo de 1996).
- Delgado, J. (2004). *Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos del ozono troposférico y el dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea*. Tesis Doctoral. Universidad Jaume I.
- Diem, J.E. (2000). Comparisons of weekday-weekend ozone: importance of biogenic volatile organic compound emissions in the semi-arid southwest USA. *Atmospheric Environment*, **34**, 3445-3451.
- Directiva 2002/3/CE, de 12 de febrero. (2002). Relativa al ozono en el aire ambiente (DOCE de 9 de marzo de 2002).
- Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo. (2008). Relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (DOCE de 11 de junio de 2008).
- Directiva 92/72/CE, de 21 de septiembre. (1992). Sobre contaminación atmosférica por ozono (DOCE de 13 de octubre de 1992).
- Directiva 99/30/CE, de 22 de abril. (1999). Relativa a los valores límites de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente (DOCE de 29 de junio de 1999).
- Do, J.S. y Shieh, R.Y. (1996). Electrochemical nitrogen dioxide gas sensor based on solid polymeric electrolyte. *Sensors and Actuators B*, **37**, 19-26.
- Dobson, G. (1973). The laminated structure of the ozone in the atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **99**, No. 22, 599-607.
- DOCE, Diario Oficial de la Comunidad Europea (1984). DOCE L-188, de 16 de julio de 1984, Artículo No. 2.
- Dorling, S.R., Davies, T.D. y Pierce, C.E. (1992). Cluster analysis: a technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry-method and applications. *Atmospheric Environment*, **26**, 2575-2581.
- Draxler, R. y Hess, G. (1998). An overview of the Hysplit_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, **47**, 295-308.
- Dueñas, C., Fernández, M., Cañete, S., Carretero, J. y Liger, E. (2002). Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean coast. *The Science of the Total Environment*, **299**, 97-113.

- Dueñas, C., Fernández, M.C., Cañete, S., Carretero, J. y Liger, E. (2004). Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain). *Chemosphere*, **56**, 631-639.
- Eason, G., Reinert, R. y Simon, J. (1987). Sensitivity and growth of three watermelon cultivars to ozone and sulfur-dioxide. *Hortscience*, **22**, No. 5, 1121-1121.
- Echarri, L. (1998). *Ciencias de la Tierra y el Medio Ambiente*. Editorial Teide.
- Elkus, B. y Wilson, K.R. (1977). Photochemical air pollution: weekend-weekday differences. *Atmospheric Environment*, **11**, 509-515.
- Escudero, M., Stein, A., Draxler, R., Querol, X., Alastuey, A., Castillo, S. y Avila, A. (2006). Determination of the contribution of northern Africa dust source areas to PM10 concentrations over the central Iberian Peninsula using the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (HYSPLIT) model. *Journal Geophysical Research*, **111**, D06210, doi: 10.1029/2005JD006395.
- Everitt, B.S. (1980). *Cluster analysis*. Editorial Halstead.
- Felipe-Sotelo, M., Gustems, L., Hernández, I., Terrado, M. y Tauler, R. (2006). Investigation of geographical and temporal distribution of tropospheric ozone in Catalonia (North-East Spain) during the period 2000-2004 using multivariate data analysis methods. *Atmospheric Environment*, **40**, 7421-7436.
- Felzer, B., Cronin, T., Reilly, J., Melillo, J. y Wang, S. (2007). Impact of ozone on trees and crops. *Comptes Rendus Geoscience*, **339**, 784-798.
- Fenger, J., Hertel, O. y Palmgren, F. (1999). *Urban air pollution, European aspects*. Ediciones Kluwer Academic.
- Finlayson-Pitts, B.J. y Pitts, J. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower atmosphere*. Editorial Academic Press.
- Finlayson-Pitts, B.J. y Pitts, J.N. (1993). Atmospheric chemistry of tropospheric ozone formation scientific and regulatory implications. *Journal of the Air and Waste Management Association*, **43** (8), 1091-1100.
- Flemming, J., Stern, R. y Yamartino, R.J. (2005). A new air quality regime classification scheme for O₃, NO₂, SO₂ and PM10 observations sites. *Atmospheric Environment*, **39**, 6121-6129.
- Font, I. (2000). *Climatología de España y Portugal*. Ediciones Universidad de Salamanca.

- Galbally, I.E., Miller, A.J., Hoyt, R.D., Ahmet, S., Joynt, R.C. y Attwood, D. A. (1987). Surface ozone at rural sites in the Latrobe valley and Cape Grim, Australia. *Atmospheric Environment*, Vol. **20**, No. 12, 2403-2422.
- Gangoioti, G., Millán, M., Salvador, R. y Mantilla, E. (2001). Long-range transport and recirculation of pollutants in the Western Mediterranean during Project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean area. *Atmospheric Environment*, **35**, 6267-6276.
- Gangoioti, G., Alonso, M., Navazo, M., Mauri, M., Albizuri, A., Pérez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., García, J. y Millán, M. (2002). Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmospheric Environment*, **36**, 1349-1361.
- García, E. (2007). *Medio ambiente y sociedad: la civilización industrial y los límites del planeta*. Editorial Alianza.
- García, M.A., Sánchez, M.L., Pérez, I.A. y De Torre, B. (2005). Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. *Science of the Total Environment*, **348**, 135-150.
- Garratt, J.R. (1999). *The Atmospheric Boundary Layer*. Editorial Cambridge University Press.
- Geoffrey, W. y Hubbard, M. (1999). An enhanced ozone forecasting model using air mass trajectory analysis. *Atmospheric Environment*, **33**, 4663-4674.
- Gimeno, L., Hernández, E., Rúa, A., García, R. y Martín, I. (1999). Diurnal and seasonal variation of the surface ozone in Spain. *Physical Chemistry Earth*, **24**, No. 5, 519-522.
- Godish, T. (1989). *Indoor air pollution control*. Editorial Lewis Publishers Inc.
- Gramsch, E., Cereceda-Balic, F., Oyola, P. y Von Baer, D. (2006). Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM₁₀ and ozone data. *Atmospheric Environment*, **40**, 5464-5475.
- Güicherit, R. (1971). Ozone analysis by chemiluminescence measurements. *Z. Anal. Chem.*, **256**, 177-182.
- Güicherit, R. y Roemer, M. (2000). Tropospheric ozone trends. *Chemosphere-Global Change Science*, **2**, 167-183.
- Gushee, D. (1992). Alternative fuels for cars: are they cleaner than gasoline. *Chemtech*, **22**, 406-411.

- Hammer, D., Hasseibland, V., Potnoy, B., y Wehrle, P. (1974). Daily symptom reporting and photochemical oxidants. *Arch. Environmental Health*, **28**, 255-260.
- Health Canada y Environment Canada. (1999). *National ambiente air quality objectives for ground-level ozone*. Ediciones Federal and Provincial Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines.
- Helaleh, M., Ngudiwaluyo, S., Korenaga, T. y Tanaka, K. (2002). Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentrations. *Talanta*, **58**, 649-659.
- Hofer, P., Buchmann, B. y Herzog, A. (1996). *Traceability uncertainty and assessment criteria of ground bases ozone measurements*. Swiss Federal Laboratories for material Testing and Research (EMPA). World Calibration Centre for Surface Ozone and Carbon Monoxide.
- Hov O. y Schmidbauer N. (1992). Atmospheric concentrations of no methane hydrocarbons at North European coastal site. *Journal Atmospheric Chemistry*, **14**, 515-526.
- http://ec.europa.eu/health/index_en.htm
- <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- <http://www.eea.europa.eu/>
- <http://www.emep.int/>
- <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/>
- <http://www.metoffice.gov.uk/>
- <http://www.weblakes.com/>
- Huess, J.M., Kahlbaum, D. y Wolf, G.T. (2003). Weekday/weekend ozone differences: what can we learn from then?. *Journal Air Waste Management*, **53**, 772-788.
- IAE, Instituto de Estadística de Andalucía. (2006). *Datos básicos de Huelva, Sevilla, Cádiz y Córdoba*. Edita Consejería de Economía y Hacienda, Junta de Andalucía.
- IPCC, Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. (2001). *Tercer informe de evaluación. Cambio Climático 2001*. Base científica.

- Ishii, S., Marshal, M., Bell, J. y Abdullah, A. (2003). Impacta of ambient air pollution on local y grown rice cultivars (*Oryza sativa L.*) in Malaysia. *Water, air and soil pollution*, **154**, 187-201.
- Janach, W.E. (1989). Surface ozone: trend details, seasonal variations and interpretation. *Journal Geophysical Research*, **94**, D15, 18289-18295.
- Jenkin, M.E. y Clemitshaw, K.C. (2000). Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*, **34**, 2499-2527.
- Jenkin, M.E., Davies, T.J. y Stedman, J. R. (2002). The origin and day-of-week dependence of photochemical ozone episodes in the UK. *Atmospheric Environment*, **36**, 999-1012.
- Jimenez, P., Parra, R., Gassó, S. y Baldasano, J.M. (2005). Modeling the ozone weekend effect in very complex terrains: a case study in the Northeastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, **39**, 429-444.
- Jorba, O., Pérez, C., Rocadenbosch, F. y Baldasano, J.M. (2004). Cluster analysis of four day back trajectories arriving in the Barcelona area, Spain, from 1997 to 2002. *Journal of Applied Meteorology*, **43**, 887-901.
- Kalabokas, P.D., Loizos, G.V., Bartzis, J.G. y Repapis, C. (2000). Mediterranean rural ozone characteristics around the urban area of Athens. *Atmospheric Environment*, **34**, 5199-5208.
- Klumpp, A., Wolfgang, A., Klumpp, G., Catalayud, V., Pierre Garrec, J., Shang, H., Peñuelas, J., Ribas, A., Ro-Poulsen, H., Rasmussen, S., José Sanz, M. y Vergne, P. (2006). Ozone pollution and ozone biomonitoring in European cities. Part I: Ozone concentrations and cumulative exposure indices at urban and suburban sites. *Atmospheric Environment*, **40**, 7963-7974.
- Lal, S., Naja, M. y Subbaraya, B.H. (2000). Seasonal variations in surface ozone and its precursors over and urban site in India. *Atmospheric Environment*, **34**, 2713-2724.
- Lalas, D., Asimakopoulos, D. y Deli, G.D. (1983). Sea breeze circulation and photochemical pollution in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, **17**, 1621-1632.
- Lam, K.S., Wang, T.J., Wu, C.L. y Li, Y.S. (2005). Study on an ozone episode in hot season in Hong Kong and transboundary air pollution over Pearl River Delta region of China. *Atmospheric Environment*, **39**, 1967-1977.

- Lebron, F. (1975). A comparison of weekend-weekday ozone and hydrocarbon concentration in Baltimore-Washington metropolitan area. *Atmospheric Environment*, **9**, 861-863.
- Ley 7/94, de 18 de mayo (1994). De Protección Ambiental (BOJA de 31 de mayo de 1994).
- Lippmann, M. (1989). Health effects of ozone. A critical Review. *Air and Waste Managements Association*, **39**, No. 5, 672-695.
- Liu, S., Mcfarland, M., Mahlman. C. y Levy, H. (1980). On the origin of tropospheric ozone. *Journal Geophysical Research*, **85**, C12, 7546-7552.
- Liu, C.M., Huang, C.Y., Shieht, S.L. and Wu, C.C. (1994). Important meteorological parameters for ozone experienced en the Taipei basin. *Atmospheric Environment*, **28**, No. 1, 159-173.
- Logan, J.A. (1983). Nitrogen oxides in the troposphere: global and regional budgets. *Journal Geophysical Research*, **88**, 10785-10807.
- Logan, J.A. (1994). Trends in the vertical distribution of ozone: an analysis of ozone data. *Journal Geophysical Research*, **99**, No. 25, 2553-2555.
- 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.
- Marr, L.C. y Harley, R.A. (2002). Spectral analysis of weekday-weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide and non-methane hydrocarbon time series in California. *Atmospheric Environment*, **36**, 2327-2335.
- Martín, A. y Barber, F. R. (1981). Sulphur dioxide, oxides of nitrogen and ozone measured continuously for 2 years at a rural site. *Atmospheric Environment*, **15**, 567-578.
- Mazzeo, N., Venegas, L. y Choren, H. (2005). Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. *Atmospheric Environment*, **39**, 3055-3068.
- Mc Elroy, F. (1979). *Transfer standards for the calibration of ambient air monitoring analyzers for ozone*. *Technical Assistance Document*. Environmental Monitoring and Support Laboratory. EPA, Environmental Protection Agency.
- McCool, P., Musselman, R., y Teso, R. (1987). Air pollutant yield-loss assessment for four vegetable crops. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **20**, No. 1, 11-21.

- Meagher, J., Lee, N., Valente, R. y Parkhurst, W (1987). Rural ozone in the southeastern United States. *Atmospheric Environment*, **21**, No. 3, 605-615.
- Menéndez, C. (1985). La industria en Huelva. *Boletín Económico de Andalucía*, **5**, 53-58.
- Meredith, F., Thomas, C. y Heggstad, H. (1986). Effect of the pollutant ozone in ambient air on lima-beans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **34**, No. 2, 179-185.
- Millán, M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A. y Sanz, M.J. (2000). Ozone cycles in the western Mediterranean basin: interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *American Meteorological Society*, **39**, 487-508.
- Millán, M., Sanz, M.J., Salvador, R. y Mantilla, E. (2002). Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution*, **118**, 167-186.
- Minnocci, A., Panicucci, A., Sebastiani, L., Lorenzini, G. y Vitagliano, C. (1999). Physiological and morphological responses of olive plants to ozone exposure during a growing season. *Tree Physiology*, **19**, No. 6, 391-397.
- Minoura, H. (1999). Some characteristics of surface ozone concentration observed in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, **51**, 153-169.
- MMA, Ministerio de Medio Ambiente. (2001). Guía resumida del clima en España, 1971-2000. Edita Ministerio de Medio Ambiente.
- Monks, P. (2000). A review of the observations and origins of the spring maximum ozone. *Atmospheric Environment*, **34**, 3545-3561.
- Moreno, J.M. (1998a). *Estudio de contaminantes fotoquímicos y sus precursores en la atmósfera de Cartagena, Murcia (España)*. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Moreno, R. (1998b). *El año de los tiros*. Edicita Diputación Provincial de Huelva-Fundación Río Tinto.
- Nazeer, Y., Reddy, R., Rama, K., Narasimhulu, K., Baba, D. y Siva, L. (2005). Seasonal variation of the surface ozone and its precursor gases during 2001-2003, measured at Anantapur (14.62 °N), a semi-arid site in India. *Atmospheric Research*, **80**, 151-164.
- Nolle, M., Ellul, R., Heinrich, G. y Gusten, H., 2002. A long term study of background ozone concentrations in the central Mediterranean. Diurnal and seasonal variations on the island of Gozo. *Atmospheric Environment*, **36**, 1391-1402.

- O’Kean, J. (1985). La industria del Campo de Gibraltar. *Boletín Económico de Andalucía*, **5**, 59-70.
- Oltmans, S.J., Lefohn, A.S., Scheel, H.E., Harris, J.M., Levy, I.I.H., Galvally, I.E., Brunke, E.G., Meyer, C.P., Lathrop, J.A., Johnson, B.J., Shwawick, D.S., Cuevas, E., Schmidlin, F.J., Tarasik, D.W., Claude, H., Kerr, J.B., Uchino, O. y Mohnen, V. (1998). Trends of ozone in the troposphere. *Journal Geophysical Research Letter*, **25**, 139-142.
- OMS, Organización Mundial de la Salud. (2000). *Update and revision of the air quality guidelines for Europe*. Ediciones Organización Mundial de la Salud.
- Palacios, M., Kirchner, F., Martilli, A., Clapper, A., Martín, F. y Rodríguez, M.E. (2002). Summer ozone episodes in the Greater Madrid area. Analyzing the ozone response to abatement strategies by modelling. *Atmospheric Environment*, **36**, 5323-5333.
- Paoletti, E. (2005). Impact of ozone on Mediterranean forests: a review. *Environmental Pollution*, **144**, 463-474.
- Parrish, D. y Fehsenfeld. (2000). Methods for gas phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. *Atmospheric Environment*, **34**, 1921-1957.
- Paschalidou, A.K. y Kassomenos, P.A. (2004). Comparison of air pollutant concentrations between weekdays and weekends in Athens, Greece for various meteorological conditions. *Environmental Technology*, **25**, 1241-1255.
- Peleg, M., Luria, M., Vanger, A., Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K. y Varinou, M. (1997). Observational evidence of an ozone episode over the greater Athens area. *Atmospheric Environment*, **31**, No. 23, 3969-3983.
- Pérez, C. (2001). *Técnicas estadísticas con SPSS*. Editorial Pearson Educación.
- Pérez, C. (2005). *Métodos estadísticos avanzados con SPSS*. Editorial Thomson.
- PNUMA, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2006). *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la Capa de Ozono*. ISBN 978-92-807-2770-8.
- Proffitt, M. y McLaughlin, R. (1983). Fast-response Dual-Beam UV-absorption ozone photometer suitable for use on stratospheric balloons. *Review of the Scientific Instrument*, **54**, 1719-1728.
- Pulikesi, M., Baskaralingam, P., Rayudu, V.N., Elango, D., Ramamurthi, V. y Sivanesan, S. (2006). Surface ozone measurements at urban coastal site Chennai, in India. *Journal of Hazardous Materials*, **B 137**, 1554-1559.

- Qin, Y., Tonnesen, G.S. y Wang, Z. (2004). Weekend/weekday differences of ozone, NO_x, Co, VOCs, PM₁₀ and the light scatter during ozone season in southern California. *Atmospheric Environment*, **38**, 3069-3087.
- Raga, G.B. y Raga, A.C. (2000). On the formation of an elevated ozone peak in Mexico City. *Atmospheric Environment*, **34**, 4097-4102.
- Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre. (2002). Sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, en relación con dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono (BOE de 30 de octubre de 2002).
- Real Decreto 1494/1995, de 8 de septiembre. (1995). Sobre contaminación atmosférica 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).
- Regener, E. (1952). On fluctuations of ozone in the troposphere and stratosphere. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, **2**, 175-182.
- Reich, P. y Amundson, R. (1985). Ambient levels of ozone reduce net photosynthesis in tree and crop species. *Science*, **230**, No. 4725, 566-570.
- Ribas, A. y Peñuelas, J. (2004). Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin. *Atmospheric Environment*, **38**, 985-992.
- Riga-Karandinos, A.N. y Saitanis, C. (2005). Comparative assessment of ambient air quality in two typical Mediterranean coastal cities in Greece. *Chemosphere*, **59**, 1125-1136.
- Rodolfo Sosa, E., Humberto Bravo, A., Violeta Múgica, A., Pablo Sánchez, A., Emma Bueno, L. y Krupa, S. (2009). Levels and source apportionment of volatile organic compounds in southwestern area of Mexico City. *Environmental Pollution*, **157**, 1038-1044.
- Roeland, S., Lippens, C. y Simon, P.C. (1983). Stratospheric ozone measurements by solar ultraviolet absorption. *Planetary and Space Science*, **31**, No. 7, 767-772.
- Rosa, M., Marcé, M. y Borrull, F. (2009). Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. *Science of the Total Environment*, **407**, 4312-4319.

- Sadanaga, Y., Shibata, S., Hamana, M., Takenaka, N. y Bandow, H. (2008). Weekday/weekend difference of ozone and its precursors in urban areas of Japan, focusing on nitrogen oxides and hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, **42**, 4708-4723.
- Saiz-López, A., Adame, J.A., Notario, A., Poblete, J., Bolívar, J.P. y Albaladejo, J. (2009). Year-round observations of NO, NO₂, O₃, SO₂ and toluene measured with a DOAS System in the industrial area of Puertollano, Spain. *Water, Air and Soil Pollution*, **200**, 277-288.
- Samet, J. y Utell, M. (1990). The risk of nitrogen dioxide, what have we learned from epidemiologic and clinical studies. *Toxicology and Industrial Health*, **6**, No. 2, 247-262.
- Sánchez, J. (1993). *Situaciones atmosféricas en España*. Series Monográficas del Instituto Nacional de Meteorología, Ministerio de Medio Ambiente.
- Sancho, J.M. (2001). *Programa de medidas de ozono superficial en El Observatorio Atmosférico de Izaña. Nota Técnica Nº 2. Grupo de Ozono y Ultravioleta*. Edita Instituto Nacional de Meteorología, Ministerio de Medio Ambiente.
- 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 Nº 1. Grupo de Ozono y Ultravioleta*. Edita Instituto Nacional de Meteorología, Ministerio de Medio Ambiente.
- Sanz, M., Sánchez, G., Catalayud, V., Minaya, M. y Cerveró, J. (2001). *La contaminación atmosférica en los bosques: Guía para la identificación de daños visibles causados por ozono*. Edita Organismo Autónomo de Parques Nacionales, Ministerio de Medio Ambiente.
- Schepers, D., Schulze, G. y Frenzel, W. (1995). Spectrophotometric flow-through gas sensor for the determination of atmospheric nitrogen dioxide. *Analytica Chimica Acta*, **308**, 109-114.
- Schifter, I., Díaz, L., Múgica, V. y López-Salinas, E. (2005). Fuel-based motor vehicle emission inventory for the metropolitan area of Mexico City. *Atmospheric Environment*, **39**, 931-940.
- Schneider, M., Schweizer, P., Meuwly, P. y Métraux, J. (1996). Systemic acquired resistance in plants. *International Review of Cytology*, **168**, 303-340.
- Seinfeld, J.H. y Pandis S.N. (1997). *Atmospheric Chemistry and Physics*. Editorial John Wiley and Sons Inc.

- Sillman, S. y Samson, J. (1995). Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments. *Journal of Geophysical Research*, **100** (D6), 11497-11508.
- Sillman, S. (2007). Tropospheric ozone and photochemical smog. *Treatise on Geochemistry*, chapter **9.11**, 407-431.
- Simpson, J. (1994). *Sea breeze and local winds*. Editorial Cambridge University Press.
- SIR, Sistemas Instalaciones Redes. (2004). *Analizador de ozono por fotometría ultravioleta, S-5014. Manual de operaciones y mantenimiento*. Edita Sistemas, Instalaciones y Redes.
- Sloss, L. (1991). *NO_x emissions from coal combustion*. Edita International Energy Agency Coal Research.
- Smith, V. (2009). Eutrophication. *Encyclopedia of Inland Waters*, 61-73.
- Stephens, S., Madronich, S., Wu, F. Olson, J., Ramos, R., Retama, A. y Muñoz, R. (2008). Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986-2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**, 5313-5325.
- Stewart, R., Hameed, S. y Pinto, J. (1977). Photochemistry of tropospheric ozone. *Journal Geophysical Research*, **82**, No. 21, 3143-3140.
- Stohl, A. (1998). Computation, accuracy and applications of trajectories: a review and bibliography. *Atmospheric Environment*, **32**, 947-966.
- Tarasova, O. A., Brenninkmeijer, C.A.M., Jöckel, P., Zvyagintsev, A.M. y Kuznetsov, G.I. (2007). A climatology of surface ozone in the extra tropics: cluster analysis of observations and model results. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 6099-6117.
- Thompson, C. y Taylor, O. (1969). Effects of air pollutants on growth, leaf drop, fruit drop and yield of citrus trees. *Environment Science and Technology*, **3**, 934-040.
- Toledano, C., Cachorro, V.E., De Frutos, A.M., Torres, B., Berjón, A., Sorribas, M. y Stone, R.S. (2009). Airmass classification and analysis of aerosol types at El Arenosillo (Spain). *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, **48**, No. 5, 962-981.
- Trainer, M., Parrish, D., Goldan, P., Roberts, J. y Fehsenfeld, F. (2000). Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmospheric Environment*, **34**, 2045-2061.

- Vaca, F. (1998). *Radionúclidos artificiales en la industria forestal*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- Varotsos, C., Ya Kandratyev, K. y Efstathiou, M. (2001). On the seasonal variation of the surface ozone in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, **35**, 315-320.
- Velissariou, D., Davison, A., Banes, J., Pfimann, T., Maclean, D. y Holevas, C. (1992). Effects of air pollution on *Pinus halepensis* Mill.: pollution levels in Attica. Greece. *Atmospheric Environment*, **26A**, No. 3, 373-380.
- Vingarzan, R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, **38**, 3431-3442.
- Virkkula, A. (1997). Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface ozone measurements in the Finnish arctic. *Atmospheric Environment*, **31**, 545-555.
- Volz, A. y Kley, D. (1988). Evolution of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*, **332**, 240-242.
- Wallace, J. y Hobbs, P. (1977). *Atmospheric science. An introductory survey*. Editorial Academic Press.
- Wang, Y., Fan, S.H. y Wang, S.L. (2005). Chemiluminescence determination of nitrogen oxide in air with a sequential injection method. *Analytica Chimica Acta*, **541**, 131-136.
- Ward, J.H. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association*, **58**, 236-244.
- Warneck, P. (1988). *Chemistry of the natural atmosphere*. Editorial Academic Press.
- Wayne, R.P. (2000). *Chemistry of the atmospheres*. Editorial Oxford University Press.
- Wiley, J. (1993). *Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications*. Willeke and Baron Editores.
- Xie-Kang, W. y Wei-Zhen, L. (2006). Seasonal variation of air pollution index: Hong Kong case study. *Chemosphere*, **63**, 1261-1272.
- Zwozdziak, J. y other nine authors. (2001). Some results on the ozone vertical distribution in atmospheric boundary layer from LIDAR and surface measurements over Kamienczyk Valley, Poland. *Atmospheric Research*, **58**, 55-70.

Anexo I

ESTADÍSTICA BÁSICA DE LAS CONCENTRACIONES DE O₃, NO Y NO₂

Este primer Anexo contiene los valores que presentan los diferentes estadísticos obtenidos a partir de los registros horarios de O₃, NO y NO₂ en los 29 puntos de muestreo analizados. Dichos estadísticos han sido calculados de forma anual y para dos períodos distintos, el período frío, que abarcaría desde octubre hasta marzo, y el cálido, que se extendería desde abril a septiembre.

Los estadísticos calculados han sido:

- **N**: Número de datos válidos.
- **%**: Porcentaje de datos disponibles sobre el total de datos teóricos existentes.
- **Máximo**: Valor máximo observado durante el período de estudio.
- **P95**: Aquel valor que deja por debajo de sí el 95% de los datos.
- **P75**: Aquel valor que deja por debajo de sí el 75% de los datos.
- **Media**: Valor medio a lo largo del período de estudio.
- **δ**: Desviación estándar de la media.
- **P50**: Aquel valor que deja por debajo de sí el 50% de los datos.
- **Moda**: El valor que aparece en un mayor número de ocasiones.
- **P25**: Aquel valor que deja por debajo de sí el 25% de los datos.
- **P5**: Aquel valor que deja por debajo de sí e 5.0% de los datos.
- **Mínimo**: Valor mínimo a lo largo del período de estudio.

A1.1. Estaciones ubicadas en la provincia de Cádiz.**A1.1.1. Estaciones ubicadas en Bahía de Algeciras.**

	Alcornocales								
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	32852	15811	17041	25122	11595	13527	25122	11595	13527
%	94	90	97	72	66	77	72	66	77
Máx	179	126	179	289	289	95	101	87	101
P95	112	97	119	10	10	9.0	33	27	36
P75	90	81	99	7.0	8.0	7.0	15	14	17
Media	77	69	83	6.0	6.0	6.0	14	12	15
δ	21	17	22	3.0	4.0	2.0	9.0	8.0	10
P50	76	70	84	6.0	6.0	6.0	10	10	11
Moda	77	77	88	4.0	4.0	5.0	9.0	9.0	8.0
P25	62	57	69	4.0	4.0	4.0	8.0	8.0	9.0
P5	42	40	46	3.0	3.0	3.0	6.0	6.0	7.0
Mín	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	5.0

Tabla A1.1. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Alcornocales (Cádiz). Período 2003-2006.

	Campamento								
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	20379	11419	8960	5770	2979	2791	5770	2977	2786
%	58	65	51	16	17	16	16	17	16
Máx	161	120	161	159	159	96	170	78	170
P95	103	90	112	23	24	22	61	51	75
P75	77	69	86	7.0	8.0	5.0	33	31	36
Media	58	51	66	7.0	8.0	6.0	26	24	28
δ	27	24	29	9.0	4.0	3.0	18	13	22
P50	57	51	67	4.0	5.0	3.0	21	21	21
Moda	61	40	74	3.0	3.0	3.0	16	18	17
P25	38	34	45	3.0	3.0	3.0	14	15	13
P5	13	11	16	2.0	3.0	2.0	7.0	8.0	6.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.2. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Campamento (Cádiz). Período 2003-2006.

Carteya									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	34257	17216	17041	33028	17041	15987	33028	17041	15987
%	98	98	97	94	97	91	94	97	91
Máx	168	153	168	334	281	334	147	147	139
P95	114	103	119	18	19	17	55	52	58
P75	92	83	99	8.0	8.0	8.0	23	24	22
Media	75	67	82	8.0	9.0	8.0	20	21	19
δ	25	22	26	11	10	11	16	15	16
P50	76	69	84	6.0	6.0	6.0	15	16	14
Moda	80	74	94	6.0	6.0	7.0	4.0	14	4.0
P25	59	53	67	5.0	6.0	5.0	11	12	10
P5	31	28	35	4.0	5.0	4.0	5.0	6.0	5.0
Mín	6.0	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0

Tabla A1.3. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Carteya (Cádiz). Período 2003-2006.

Cortijillos									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	26352	13703	12649	14878	7444	7434	14878	7444	7434
%	75	78	72	42	42	42	42	42	42
Máx	195	124	195	246	246	140	145	131	145
P95	105	89	112	28	32	24	63	53	71
P75	80	71	90	9.0	9.0	9.0	32	29	35
Media	62	54	71	8.0	9.0	8.0	22	20	25
δ	26	22	27	13	15	9.0	20	17	22
P50	64	57	72	5.0	5.0	6.0	16	15	18
Moda	66	70	81	2.0	2.0	4.0	5.0	3.0	5.0
P25	46	39	55	2.0	2.0	3.0	8.0	7.0	8.0
P5	15	12	21	2.0	2.0	2.0	4.0	3.0	5.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.4. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Cortijillos (Cádiz). Período 2003-2006.

La Línea									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	25474	12825	12649	16637	8549	8077	16637	8549	8077
%	73	73	72	47	49	46	47	49	46
Máx	168	162	168	275	275	139	139	139	123
P95	117	105	123	34	38	31	66	64	70
P75	89	80	99	9.0	10	8.0	38	39	36
Media	68	61	75	9.0	10	8.0	27	28	26
δ	30	27	31	14	16	12	20	19	21
P50	70	63	79	4.0	5.0	4.0	21	23	19
Moda	73	76	87	2.0	2.0	2.0	8.0	13	9.0
P25	46	42	54	3.0	3.0	3.0	12	13	12
P5	16	14	20	2.0	2.0	2.0	6.0	7.0	6.0
Mín	2.0	2.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.5. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de La Línea (Cádiz). Período 2003-2006.

A1.1.2. Estaciones ubicadas en Bahía de Cádiz.

Marconi									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	34433	17041	17392	32676	16514	16162	32676	16514	16162
%	98	97	99	93	94	92	93	94	92
Máx	193	122	193	526	526	422	149	149	125
P95	108	93	115	55	67	43	56	60	50
P75	85	74	94	24	28	21	32	37	29
Media	65	54	77	19	22	16	24	26	21
δ	28	25	24	22	27	15	16	18	14
P50	68	57	78	13	14	12	20	23	18
Moda	76	70	86	2.0	2.0	5.0	12	10	10
P25	47	35	60	7.0	7.0	7.0	12	13	11
P5	17	10	31	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	4.0
Mín	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.6. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Marconi (Cádiz). Período 2003-2006.

Cartuja									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	32852	16690	16162	33379	16514	16865	33379	16514	16865
%	94	95	92	95	94	96	95	94	96
Máx	192	130	192	183	183	143	127	127	120
P95	115	92	124	13	20	7.0	29	32	23
P75	86	70	100	4.0	5.0	3.0	12	15	9.0
Media	63	50	77	5.0	6.0	4.0	9.0	11	8.0
δ	31	26	30	8.0	10	4.0	9.0	10	8.0
P50	63	51	80	3.0	3.0	3.0	6.0	7.0	5.0
Moda	68	65	99	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0
P25	39	29	55	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0
P5	12	8.0	25	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0
Mín	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.7. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Cartuja (Cádiz). Período 2003-2006.

Chapín									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	25649	13176	12473	23014	10716	12298	23014	10716	12298
%	73	75	71	66	61	70	66	61	70
Máx	189	138	189	430	430	240	158	158	117
P95	114	91	124	54	78	35	67	73	61
P75	84	66	97	14	20	12	36	41	31
Media	61	46	76	15	19	11	25	28	22
δ	32	27	29	25	34	13	21	22	18
P50	61	46	77	6.0	6.0	7.0	18	22	16
Moda	67	2.0	89	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
P25	37	24	56	3.0	3.0	3.0	10	11	9.0
P5	7.0	4.0	27	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.8. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Chapín (Cádiz). Período 2003-2006.

Río San Pedro									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	34432	17216	17216	33379	16865	16514	33379	16865	16514
%	98	98	98	95	96	94	95	96	94
Máx	192	123	192	281	281	180	121	121	105
P95	108	91	114	27	37	15	43	46	38
P75	84	72	95	10	13	7.0	23	27	20
Media	63	51	75	9.0	12	6.0	18	21	16
δ	29	26	27	13	16	7.0	12	13	11
P50	66	53	78	6.0	7.0	5.0	15	17	13
Moda	4.0	4.0	86	2.0	3.0	2.0	10	11	10
P25	42	31	57	4.0	5.0	3.0	10	11	9.0
P5	12	8.0	25	2.0	3.0	2.0	6.0	7.0	5.0
Mín	4.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.9. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Río San Pedro (Cádiz). Período 2003-2006.

San Fernando									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	33027	16865	16162	31447	15987	15460	31447	15987	15460
%	94	96	92	90	91	88	90	91	88
Máx	191	126	191	494	494	148	113	113	107
P95	113	95	121	31	42	20	51	59	36
P75	89	75	100	13	17	11	27	33	22
Media	69	56	82	12	14	9.0	21	25	17
δ	28	25	25	13	16	6.0	14	16	10
P50	71	58	84	9.0	10	8.0	18	21	15
Moda	81	63	98	5.0	3.0	5.0	14	16	14
P25	49	38	66	6.0	6.0	5.0	12	14	11
P5	20	13	37	3.0	3.0	3.0	6.0	7.0	6.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.10. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de San Fernando (Cádiz). Período 2003-2006.

A1.2. Estaciones ubicadas en la provincia de Córdoba.

Asomadilla									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	12626	6226	6400	11195	5611	5584	11195	5611	5584
%	36	35	36	32	32	32	32	32	32
Máx	172	143	172	692	165	692	122	109	122
P95	126	83	135	31	38	24	57	58	55
P75	81	58	103	10	11	9.0	33	38	28
Media	60	41	78	9.0	10	9.0	25	29	22
δ	35	25	34	14	14	14	16	15	16
P50	56	37	75	6.0	6.0	6.0	22	26	18
Moda	57	30	57	3.0	3.0	2.0	15	20	2.0
P25	32	21	53	4.0	4.0	4.0	14	17	12
P5	10	6.0	25	2.0	2.0	2.0	7.0	9.0	6.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.11. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Asomadilla (Córdoba). Período 2003-2006.

Lepanto									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	10783	6469	4314	10740	6459	4281	10740	6459	4281
%	31	37	25	31	37	24	31	37	24
Máx	156	124	156	343	343	131	145	145	143
P95	112	80	124	75	93	24	70	75	57
P75	70	50	94	18	30	6.0	41	46	31
Media	46	31	69	18	25	7.0	31	36	24
δ	35	26	34	29	34	11	19	19	16
P50	42	23	67	6.0	11	3.0	27	32	19
Moda	3	3.0	61	3.0	3.0	3.0	13	28	13
P25	14	7.0	45	3.0	5.0	3.0	16	22	13
P5	4.0	3.0	12	2.0	3.0	2.0	9.0	12	8.0
Mín	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0

Tabla A1.12. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Lepanto (Córdoba). Período 2003-2006.

A1.3. Estaciones ubicadas en la provincia de Huelva.

Cartaya									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	27878	11920	15958	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
%	80	68	91	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Máx	189	142	189	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P95	109	86	117	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P75	79	64	89	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Media	57	44	67	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
δ	31	26	31	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P50	56	43	67	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Moda	54	54	54	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P25	33	23	43	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P5	9.0	6.0	15	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Mín	2.0	2.0	2.0	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd

Tabla A1.13. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Cartaya (Huelva). Período 2003-2006. Siendo, Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

Doñana									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	26001	14406	11595	23892	13176	10716	23892	13176	10716
%	74	82	66	68	75	61	68	75	61
Máx	176	153	176	31	31	11	47	47	43
P95	115	89	126	2.0	2.0	2.0	16	17	13
P75	82	66	97	2.0	2.0	2.0	8.0	10	6.0
Media	62	51	76	2.0	2.0	2.0	5.0	6.0	4.0
δ	29	22	30	1.0	1.0	0.0	5.0	6.0	4.0
P50	60	50	77	2.0	2.0	2.0	3.0	4.0	2.0
Moda	49	49	76	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
P25	41	35	56	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
P5	18	17	22	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.14. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Doñana (Huelva). Período 2003-2006.

El Arenosillo									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	32325	16514	15811	11349	6447	4902	11349	6447	4902
%	92	94	90	32	37	28	32	37	28
Máx	271	156	271	49	49	41	92	57	92
P95	121	98	132	20	20	20	38	35	44
P75	90	77	103	14	14	13	30	30	29
Media	72	62	83	11	12	11	26	25	27
δ	28	22	29	4.0	5.0	4.0	8.0	6.0	10
P50	70	61	83	11	11	10	24	24	25
Moda	63	48	87	9.0	9.0	9.0	22	20	23
P25	52	46	62	9.0	9.0	9.0	21	20	22
P5	31	28	37	7.0	7.0	7.0	18	17	18
Mín	4.0	4.0	5.0	2.0	2.0	2.0	9.0	9.0	13

Tabla A1.15. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de El Arenosillo (Huelva). Período 2003-2006.

El Carmen									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	28108	14230	13878	28284	14230	14054	28284	14230	14054
%	80	81	79	81	81	80	81	81	80
Máx	212	133	212	486	486	183	130	98	130
P95	108	88	118	31	44	14	38	41	33
P75	79	65	90	6.0	9.0	5.0	18	21	15
Media	60	48	72	8.0	11	5.0	13	15	11
δ	28	23	28	17	23	8.0	13	13	11
P50	60	47	72	4.0	4.0	3.0	9.0	11	8.0
Moda	63	43	76	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
P25	39	31	54	2.0	2.0	2.0	4.0	5.0	4.0
P5	15	10	25	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.16. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de El Carmen (Huelva). Período 2003-2006.

La Orden									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	32325	15987	16338	33555	17041	16514	33555	17041	16514
%	92	91	93	96	97	94	96	97	94
Máx	224	144	224	216	216	103	116	107	116
P95	112	84	123	30	40	18	48	53	41
P75	77	61	91	9.0	12	6.0	27	32	22
Media	58	44	71	8.0	11	6.0	21	24	17
δ	30	23	30	12	15	8.0	14	15	12
P50	56	43	70	4.0	6.0	3.0	17	21	14
Moda	60	60	74	2.0	2.0	2.0	10	14	10
P25	35	26	49	2.0	3.0	2.0	11	13	9.0
P5	13	9.0	24	2.0	2.0	2.0	6.0	7.0	5.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.17. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de La Orden (Huelva). Período 2003-2006.

La Rábida									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	23893	11595	12298	30744	14933	15811	30744	14933	15811
%	68	66	70	88	85	90	88	85	90
Máx	187	171	187	267	151	267	197	112	197
P95	108	95	114	14	14	15	49	43	52
P75	80	72	88	6.0	6.0	7.0	30	27	33
Media	63	56	69	6.0	5.0	6.0	24	21	26
δ	26	23	27	6.0	5.0	6.0	14	12	15
P50	62	56	69	5.0	4.0	5.0	21	20	23
Moda	69	69	79	4.0	2.0	4.0	19	20	16
P25	43	39	49	4.0	3.0	4.0	15	14	16
P5	22	20	25	2.0	2.0	3.0	9.0	6.0	10
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0

Tabla A1.18. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de La Rábida (Huelva). Período 2003-2006.

Mazagón									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	12449	6096	6353	10828	4800	6028	10828	4800	6028
%	36	35	36	31	27	34	31	27	34
Máx	244	142	244	31	23	31	50	50	46
P95	125	104	136	7.0	7.0	7.0	17	17	17
P75	95	81	106	4.0	4.0	5.0	10	10	9.0
Media	74	63	84	3.0	3.0	3.0	7.0	8.0	7.0
δ	30	25	32	2.0	2.0	2.0	5.0	5.0	5.0
P50	73	62	85	2.0	2.0	3.0	6.0	7.0	6.0
Moda	70	70	88	2.0	2.0	2.0	4.0	5.0	4.0
P25	51	44	62	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	4.0
P5	27	26	30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Mín	2.0	10	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.19. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Mazagón (Huelva). Período 2003-2006.

Valverde									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	23321	11925	11396	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
%	67	68	65	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Máx	195	138	195	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P95	125	93	134	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P75	95	77	109	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Media	80	67	94	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
δ	24	16	24	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P50	76	67	93	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Moda	69	69	92	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P25	63	57	77	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
P5	45	40	55	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Mín	7.0	7.0	20	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd

Tabla A1.20. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Valverde (Huelva). Período 2003-2006. Siendo, Nd: No se dispone de analizador de NO_x en ese emplazamiento.

A1.4. Estaciones ubicadas en la provincia de Sevilla.

Alcalá de Guadaira									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	28284	15108	13176	33379	17041	16338	33379	17041	16338
%	81	86	75	95	97	93	95	97	93
Máx	208	152	208	455	455	226	149	149	132
P95	119	88	131	34	55	14	61	68	48
P75	81	62	99	7.0	11	4.0	32	40	24
Media	59	44	77	10	14	5.0	26	31	20
δ	34	26	32	19	25	10	17	19	13
P50	58	44	77	4.0	6.0	3.0	21	26	17
Moda	3.0	3.0	70	3.0	3.0	3.0	14	14	14
P25	35	22	55	3.0	4.0	3.0	14	18	12
P5	7.0	4.0	23	3.0	3.0	3.0	9.0	11	8.0
Mín	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0

Tabla A1.21. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Alcalá de Guadaira (Sevilla). Período 2003-2006.

Aljarafe									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	34082	17041	17041	29661	16690	13527	29661	16690	13527
%	97	97	97	85	95	77	85	95	77
Máx	263	211	263	286	286	111	340	340	202
P95	131	94	145	32	45	12	67	74	54
P75	89	67	106	5.0	8.0	3.0	34	42	21
Media	65	47	84	7.0	10	4.0	25	31	18
δ	37	27	36	15	19	7.0	21	22	17
P50	63	45	82	3.0	3.0	3.0	18	25	13
Moda	74	3.0	80	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	4.0
P25	37	24	58	2.0	2.0	2.0	10	15	8.0
P5	12	9.0	28	2.0	2.0	2.0	5.0	6.0	4.0
Mín	3.0	3.0	4	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.22. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Aljarafe (Sevilla). Período 2003-2006.

Bermejales									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	33730	16865	16865	33379	16865	16514	33379	16865	16514
%	96	96	96	95	96	94	95	96	94
Máx	234	137	234	685	685	358	239	239	220
P95	111	78	125	117	172	47	80	90	65
P75	70	49	87	25	41	13	47	55	40
Media	46	30	62	28	42	14	35	40	30
δ	35	25	36	47	67	26	24	27	19
P50	41	25	61	12	20	8.0	31	37	27
Moda	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20
P25	15	8.0	32	6.0	11	4.0	18	21	16
P5	3.0	2.0	5.0	2.0	2.0	2.0	4.0	3.0	5.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.23. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Bermejales (Sevilla). Período 2003-2006.

Centro									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	29690	14933	14757	27757	13527	14230	27757	13527	14230
%	85	85	84	79	77	81	79	77	81
Máx	202	140	202	542	542	119	213	213	131
P95	113	77	125	43	60	22	68	79	53
P75	72	47	90	14	15	12	37	45	28
Media	48	30	66	11	15	8.0	28	34	22
δ	35	25	35	21	27	10	20	23	15
P50	44	25	66	4.0	5.0	4.0	23	29	19
Moda	3.0	3.0	73	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
P25	18	8.0	40	2.0	2.0	2.0	14	18	12
P5	3.0	2.0	10	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.24. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Centro (Sevilla). Período 2003-2006.

Dos Hermanas									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	31271	14757	16514	16090	8175	7934	16109	8175	7934
%	89	84	94	46	47	45	46	47	45
Máx	242	155	242	792	792	93	181	181	93
P95	116	84	127	31	52	11	59	67	44
P75	78	57	93	7.0	9.0	5.0	31	38	24
Media	57	39	72	9.0	14	5.0	25	30	21
δ	33	26	31	21	29	5.0	16	19	11
P50	55	37	71	4.0	5.0	3.0	20	25	18
Moda	3.0	3.0	73	3.0	3.0	3.0	15	15	15
P25	31	16	50	3.0	3.0	3.0	15	17	13
P5	6.0	4.0	23	3.0	3.0	3.0	10	11	9.0
Mín	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	6.0

Tabla A1.25. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Dos Hermanas (Sevilla). Período 2003-2006.

San Jerónimo									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	32325	16338	15987	20203	10014	10189	20203	10014	10189
%	92	93	91	58	57	58	58	57	58
Máx	182	150	182	460	460	182	119	119	105
P95	107	75	118	51	73	30	38	43	33
P75	70	50	86	12	18	8.0	20	22	18
Media	48	33	64	13	18	9.0	15	17	13
δ	32	23	32	25	32	13	12	14	10
P50	45	29	64	5.0	7.0	4.0	12	13	10
Moda	9.0	9.0	74	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0
P25	20	12	40	3.0	3.0	3.0	6.0	7.0	6.0
P5	7.0	5.0	11	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0
Mín	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0

Tabla A1.26. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de San Jerónimo (Sevilla). Período 2003-2006.

Santa Clara									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	30920	14933	15987	33379	16514	16865	33379	16514	16865
%	88	85	91	95	94	96	95	94	96
Máx	260	163	260	633	633	311	242	242	141
P95	124	83	138	90	136	35	71	78	60
P75	82	53	100	18	32	9.0	41	47	32
Media	55	34	75	22	33	11	30	36	25
δ	38	26	36	41	54	17	20	22	17
P50	51	28	75	8.0	12	6.0	26	32	20
Moda	10	10	64	5.0	5.0	5.0	16	29	15
P25	20	11	47	5.0	7.0	5.0	15	20	13
P5	6.0	5.0	12	4.0	4.0	4.0	7.0	8.0	7.0
Mín	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.27. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Santa Clara (Sevilla). Período 2003-2006.

Sierra Norte									
	O ₃			NO			NO ₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	30744	14757	15987	28812	14406	14406	28812	14406	14406
%	88	84	91	82	82	82	82	82	82
Máx	175	138	260	53	53	34	49	49	39
P95	120	90	138	5.0	6.0	5.0	13	14	13
P75	87	72	100	2.0	3.0	3.0	8.0	9.0	8.0
Media	64	50	75	2.0	4.0	3.0	7.0	7.0	7.0
δ	33	27	31	2.0	2.0	1.0	3.0	3.0	3.0
P50	65	52	75	2.0	3.0	3.0	6.0	7.0	6.0
Moda	65	3.0	64	2.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0
P25	37	26	47	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0
P5	11	9.0	12	2.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0
Mín	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0

Tabla A1.28. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Sierra Norte (Sevilla). Período 2003-2006.

Torneo									
	O₃			NO			NO₂		
	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido	Anual	Frío	Cálido
N	32500	15108	17392	33203	16865	16338	33203	16865	16338
%	93	86	99	95	96	93	95	96	93
Máx	192	129	192	847	847	238	308	308	233
P95	89	60	99	128	166	69	89	97	79
P75	58	36	70	45	68	26	58	63	52
Media	39	24	53	37	52	21	45	50	40
δ	27	18	28	52	59	23	24	26	21
P50	35	20	51	21	33	15	41	46	37
Moda	4.0	4.0	33	2.0	8.0	2.0	30	39	30
P25	17	10	33	10	16	7.0	28	32	24
P5	5.0	4.0	12	2.0	4.0	2.0	13	17	10
Mín	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Tabla A1.29. Parámetros estadísticos (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de las series horarias de O₃, NO y NO₂ correspondientes a la estación de Torneo (Sevilla). Período 2003-2006.

Anexo II

INVENTARIO DE SUPERACIONES DE LOS UMBRALES LEGALES EN VIGOR

Este segundo Anexo contiene el inventario de superaciones de los umbrales legales establecidos en la legislación vigente para el O₃, el NO₂ y los NO_x registradas en las 29 estaciones de medida ubicadas en Andalucía occidental a lo largo del período de estudio.

A2.1. Umbrales legales relativos al ozono.

Seguidamente se presentan las superaciones de los umbrales relativos al ozono observadas en Andalucía occidental desde enero de 2003 hasta diciembre de 2006. Se debe indicar que, aunque la normativa en vigor en el año 2003, Real Decreto 1494/1995, fijaba unos valores límites diferentes a los actualmente establecidos por el Real Decreto 1796/2003, se ha estimado oportuno homogeneizar dicho inventario. De este modo, se ha aplicado los umbrales recogidos en esta última norma jurídica a las concentraciones de ozono registradas durante 2003.

A2.1.1. Umbrales de protección de la salud humana.

Umbral de alerta a la población (240 µg·m⁻³ como promedio horario).

La tabla A.2.1 muestra las estaciones en las que se ha superado el umbral de alerta a la población al menos en una ocasión durante el período de estudio.

Provincia	Emplazamiento	Número de superaciones				Total
		2003	2004	2005	2006	
Huelva	El Arenosillo	Ns	Ns	Ns	3	3
	Mazagón	Ns	Ns	Ns	1	1
Sevilla	Santa Clara	Ns	2	Ns	Ns	2
Total de superaciones umbral de alerta a la población						6

Tabla A2.1: Número de superaciones del umbral de alerta a la población para el O₃ establecido en el R.D 1796/2003. Período 2003-2006. Siendo, NS: No superado.

Umbral de información a la población ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ como promedio horario).

En la tabla A.2.2 se presentan las estaciones y el número de veces en que se ha rebasado el umbral de información a la población a lo largo del período de estudio.

Provincia	Emplazamiento	Número de superaciones				Total
		2003	2004	2005	2006	
Cádiz	Río San Pedro	3	Ns	Ns	Ns	3
	Cortijillos	Ns	2	Ns	Ns	2
	Cartuja	Ns	2	Ns	Ns	2
	Marconi	Ns	Ns	Ns	3	3
	Chapín	Ns	Ns	Ns	4	4
	San Fernando	Ns	Ns	Ns	4	4
Huelva	El Arenosillo	Ns	5	1	9	15
	Mazagón	Ns	Ns	Ns	10	10
	La Rábida	Ns	Ns	Ns	1	1
	Cartaya	Ns	Ns	Ns	1	1
	El Carmen	4	Ns	Ns	3	7
	La Orden	6	Ns	Ns	Ns	6
Sevilla	Alcalá	Ns	18	Ns	Ns	18
	Dos Hermanas	9	21	Ns	Ns	30
	Aljarafe	57	79	Ns	Ns	136
	Bermejales	10	22	Ns	Ns	32
	Centro	3	10	Ns	Ns	13

Tabla A2.2: Número de superaciones del umbral de información a la población para el O_3 establecido en el R.D 1796/2003. Período 2003-2006. Siendo, Ns: No superado.

Provincia	Emplazamiento	Número de superaciones				Total
		2003	2004	2005	2006	
Sevilla	San Jerónimo	3	Ns	Ns	Ns	3
	Santa Clara	16	24	Ns	Ns	40
	Torneo	Ns	1	Ns	Ns	1
Total de superaciones umbral de información a la población						331

Tabla A2.2 (continuación): Número de superaciones del umbral de información a la población para el O₃ establecido en el R.D 1796/2003. Período 2003-2006. Siendo, Ns: No superado.

Umbral de protección a la salud (120 µg·m⁻³ como máximo de las medias octohorarias).

Las estaciones en las que se ha superado el umbral de protección a la salud a lo largo del período de estudio están contenidas en la tabla A2.3.

Provincia	Emplazamiento	Número de superaciones				Total
		2003	2004	2005	2006	
Cádiz	Cortijillos	2	7	10	17	36
	Alcornocales	44	26	14	17	104
	Marconi	24	14	5	14	57
	Cartuja	15	36	35	29	115
	Chapín	4	Ns	28	46	78
	La Línea	75	21	13	9	118
	Río San Pedro	21	11	6	19	57
	San Fernando	29	19	12	31	91
	Campamento	1	1	26	Ns	28

Tabla A2.3: Número de superaciones del umbral de protección a la salud para el O₃ establecido en el R.D 1796/2003. Período 2003-2006. Siendo, Ns: No superado.

Provincia	Emplazamiento	Número de superaciones				Total
		2003	2004	2005	2006	
Cádiz	Carteya	52	15	28	19	114
Córdoba	Asomadilla	Sd	Sd	43	57	100
	Lepanto	Sd	Sd	1	37	38
Huelva	El Carmen	39	9	3	27	78
	La Orden	39	42	33	22	136
	La Rábida	Ns	19	7	17	43
	Doñana	Ns	50	35	41	126
	Cartaya	Ns	23	6	30	59
	El Arenosillo	Ns	50	66	26	142
	Mazagón	Ns	Ns	30	71	101
	Valverde	Ns	1	69	48	118
Sevilla	Alcalá	16	69	43	44	172
	Dos Hermanas	66	45	33	26	170
	Aljarafe	134	87	69	58	348
	Sierra Norte	56	21	67	41	185
	Bermejales	52	36	26	33	147
	Centro	27	31	26	29	113
	San Jerónimo	46	7	28	8	89
	Santa Clara	63	61	70	63	257

Tabla A2.3 (continuación): Número de superaciones del umbral de protección a la salud para el O₃ establecido en el R.D 1796/2003. Período 2003-2006. Siendo, Ns: No superado; Sd: Sin dato.

Provincia	Emplazamiento	Número de superaciones				Total
		2003	2004	2005	2006	
Sevilla	Torneo	Ns	5	Ns	1	6
Total de superaciones umbral de protección a la salud						3226

Tabla A2.3 (continuación): Número de superaciones del umbral de protección a la salud para el O₃ establecido en el R.D 1796/2003. Período 2003-2006. Siendo, Ns: No superado.

A2.1.2. Umbrales de protección de la vegetación.

El R.D 1796/2003 establece, para el caso de los umbrales relativos a la protección de la vegetación por ozono en el aire ambiente, el parámetro denominado AOT40. Dicho parámetro será la suma de la diferencia entre las concentraciones horarias superiores a los 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora, utilizando únicamente los valores horarios medios entre las 8 y las 20 horas (UTC).

De este modo, son dos los valores límites de protección de la vegetación recogidos en el mencionado Real Decreto:

- Protección de los bosques AOT40 $\geq 20000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora, como suma de los valores horarios acumulados, entre las 8 y las 20 horas (UTC), de abril a septiembre.
- Protección de la vegetación AOT40 $\geq 6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora, como suma de los valores horarios acumulados, entre las 8 y las 20 horas (UTC), de mayo a julio.

Protección de los bosques AOT40 $\geq 20000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora, como suma de los valores horarios acumulados de abril a septiembre.

Provincia	Emplazamiento	Valor AOT40 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
		2003	2004	2005	2006
Cádiz	Alcornocales	32334	36310	27636	28141
	Campamento	1241	5992	26730	Sd
	Carteya	33827	24518	34721	24660
	Cortijillos	1723	12729	20494	19524
	La Línea	35207	26095	22642	Sd

Tabla A2.4: Valor del AOT40, de abril a septiembre, en los diferentes emplazamientos de medida. Período 2003-2006. Siendo, Sd: Sin dato.

Provincia	Emplazamiento	Valor AOT40 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
		2003	2004	2005	2006
Cádiz	Marconi	20685	21503	18303	21523
	Cartuja	18860	42181	41426	37249
	Jerez Chapín	7797	Sd	38368	45977
	Río San Pedro	24372	22109	21924	24658
	San Fernando	22671	32462	31382	37556
Córdoba	Asomadilla	Sd	Sd	27137	44379
	Lepanto	Sd	Sd	Sd	35393
Huelva	Cartaya	20458	26010	22019	26822
	Doñana	Sd	40186	24007	35968
	El Arenosillo	60126	38350	46363	21934
	El Carmen	20623	21299	13416	23534
	La Orden	21193	30856	29970	22394
	La Rábida	Sd	24911	13954	16683
	Mazagón	Sd	Sd	19724	52425
	Valverde	38222	Sd	54531	41908
Sevilla	Alcalá	6302	46838	39817	40472
	Aljarafe	70696	64600	47976	41077
	Bermejales	29033	33347	31357	30822
	Centro	14808	31283	32843	31322
	Dos Hermanas	33143	38658	37161	32588
	San Jerónimo	28410	14123	32200	21781
	Santa Clara	31742	44309	50288	47538

Tabla A2.4 (continuación): Valor del AOT40, de abril a septiembre, en los diferentes emplazamientos de medida. Período 2003-2006. Siendo: Sd: Sin dato.

Provincia	Emplazamiento	Valor AOT40 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
		2003	2004	2005	2006
Sevilla	Sierra Norte	32606	28974	51907	39479
	Torneo	3397	11911	11600	12087

Tabla A2.4 (continuación): Valor del AOT40, de abril a septiembre, en los diferentes emplazamientos de medida. Período 2003-2006.

Protección de la vegetación AOT40 $\geq 6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por hora, como suma de los valores horarios acumulados de mayo a julio.

Provincia	Emplazamiento	Valor AOT40 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
		2003	2004	2005	2006
Cádiz	Alcornocales	18098	21113	15432	16275
	Campamento	Sd	3372	15631	Sd
	Carteya	17744	11906	18856	15203
	Cortijillos	Sd	7509	10299	11983
	La Línea	15993	15208	13037	Sd
	Marconi	9776	13569	10526	14374
	Cartuja	10670	25133	23169	25436
	Jerez Chapín	3984	Sd	21214	26675
	Río San Pedro	12154	13323	10981	15916
	San Fernando	12801	19532	16452	23113
Córdoba	Asomadilla	Sd	Sd	11379	24135
	Lepanto	Sd	Sd	Sd	20030
Huelva	Cartaya	12932	15444	10167	19865
	Doñana	Sd	23257	19113	20297
	El Arenosillo	29662	20936	22555	4763

Tabla A2.5: Valor del AOT40, de mayo a julio, en las diferentes emplazamientos de medida. Período 2003-2006. Siendo, Sd: Sin dato.

Provincia	Emplazamiento	Valor AOT40 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
		2003	2004	2005	2006
Huelva	El Carmen	7490	8878	7617	9767
	La Orden	8493	13766	17338	14919
	La Rábida	Sd	14328	7255	11288
	Mazagón	Sd	Sd	11000	30737
	Valverde	19380	Sd	29133	21703
Sevilla	Alcalá	Sd	28048	23492	23470
	Aljarafe	37810	43226	28622	20875
	Bermejales	17973	23687	18031	17031
	Centro	4557	21110	19265	17253
	Dos Hermanas	18499	25250	20168	17670
	San Jerónimo	16234	7112	19319	13174
	Santa Clara	17230	31124	29713	27044
	Sierra Norte	13462	11739	31575	21454
	Torneo	1973	8868	7086	6520

Tabla A2.5 (continuación): Valor del AOT40, de mayo a julio, en las diferentes emplazamientos de medida. Período 2003-2006. Siendo, Sd: Sin dato.

A2.2. Umbrales legales relativos al NO_2 y NO_x .

Los valores límites para el NO_2 y los NO_x en España, se establecen en el R. D. 1073/2002. Se debe destacar que, los objetivos de este Real Decreto son más ambiciosos que los planteados por la Directiva de la que emana (Directiva 1999/30/CE). Los umbrales recogidos en dicho Real Decreto en relación al NO_2 y a los NO_x se presentan a continuación:

- Valor límite horario de protección de la salud humana: $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 como promedio horario (no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil).
- Valor límite anual de protección de la salud humana: $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 como promedio de un año civil.

- Valor límite anual de protección de la vegetación: $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_x como promedio de un año civil.

A2.2.1. Valor límite horario de protección de la salud humana: $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 como promedio horario (no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil).

En la tabla A2.6 se presentan el número de superaciones del valor límite horario de protección de la salud humana establecido por el Real Decreto 1073/2002.

Emplazamiento	Provincia	Año	Nº Superaciones valor límite horario
Aljarafe	Sevilla	2003	3
Bermejales	Sevilla	2003	6
		2004	3
		2006	1
Centro	Sevilla	2006	1
Santa Clara	Sevilla	2003	3
Torneo	Sevilla	2003	9
		2004	1
		2005	12

Tabla A2.6: Superación del valor límite horario de protección de la salud humana establecido en el R.D 1073/2002. Período 2003-2006.

A2.2.2. Valor límite anual de protección de la salud humana: $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 como promedio de un año civil.

Las estaciones en las que se ha superado el valor límite anual de protección de la salud humana establecido por el Real Decreto 1073/2002 a lo largo del período de estudio se muestran en la tabla A2.7.

Emplazamiento	Provincia	Año	Valor medio anual de NO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Bermejales	Sevilla	2003	40

Tabla A2.7: Superación del valor límite anual de protección de la salud humana establecido en el R.D 1073/2002. Período 2003-2006.

Emplazamiento	Provincia	Año	Valor medio anual de NO ₂ (µg·m ⁻³)
Torneo	Sevilla	2005	47
		2006	47

Tabla A2.7 (continuación): Superación del valor límite anual de protección de la salud humana establecido en el R.D 1073/2002. Período 2003-2006.

A2.2.3. Valor límite anual de protección de la vegetación: 30 µg·m⁻³ de NO_x como promedio de un año civil.

En la tabla A2.8 se presentan las estaciones en las que se ha superado el umbral anual de protección de la vegetación de NO_x fijado por el Real Decreto 1073/2002.

Emplazamiento	Provincia	Año	Valor medio anual de NO _x (µg·m ⁻³)
Chapín	Cádiz	2003	39
Lepanto	Córdoba	2005	33
Torneo	Sevilla	2003	39
		2005	47
		2006	47
Bermejales	Sevilla	2003	31
		2004	40

Tabla A2.8: Superación del valor límite anual de protección de la vegetación establecido en el R.D 1073/2002. Período 2003-2006.

Anexo III

CICLOS DIARIOS ESTACIONALES

Este tercer Anexo contiene la representación gráfica de los ciclos diarios que describen las concentraciones de ozono y NO_x en los 12 puntos de muestreo tomados como representativos durante las cuatro estaciones del año, invierno, primavera, verano y otoño.

A3.1. Estaciones ubicadas en la provincia de Cádiz.

A3.1.1. Bahía de Algeciras.

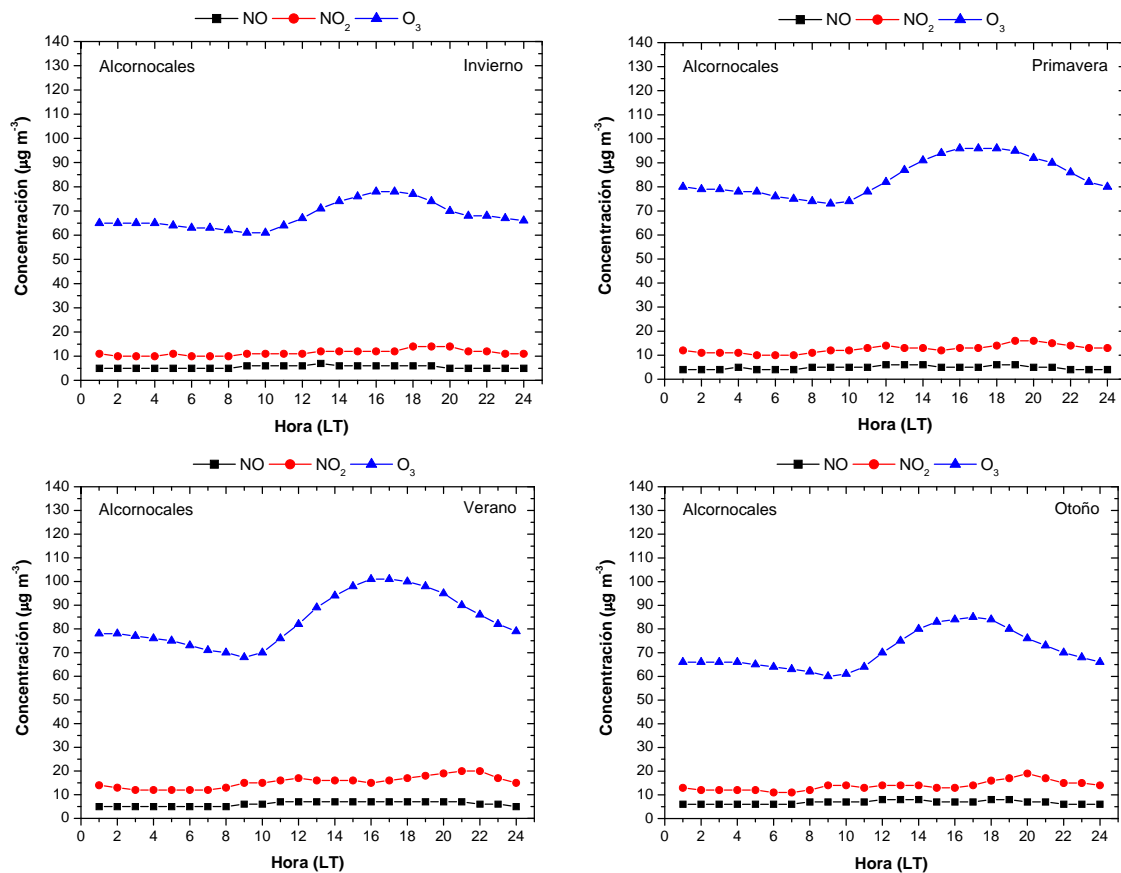
Alcornocales.

Figura A3.1: Evolución media diaria de las concentraciones de O_3 y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Alcornocales (Cádiz). Período 2003-2006.

Campamento.

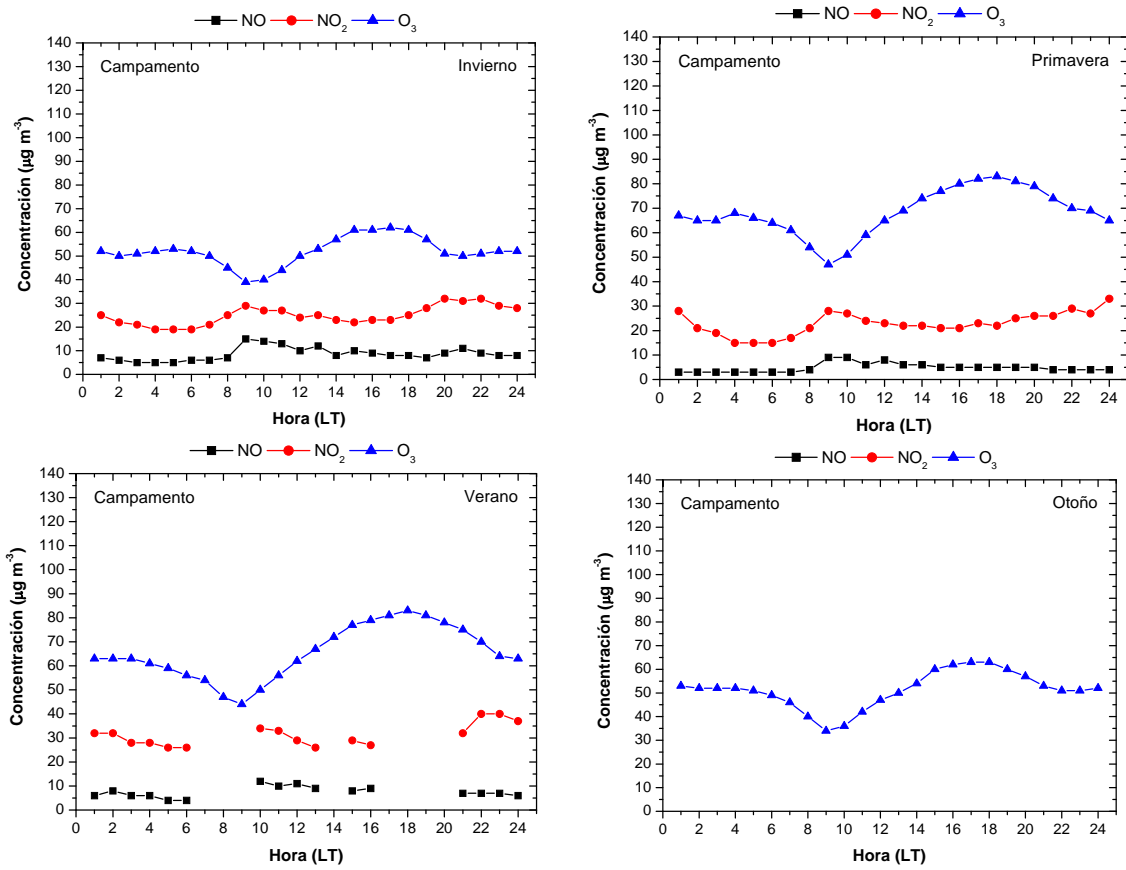


Figura A3.2: Evolución media diaria de las concentraciones de O_3 y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Campamento (Cádiz). Período 2003-2006.

A3.1.2. Bahía de Cádiz.

Chapín.

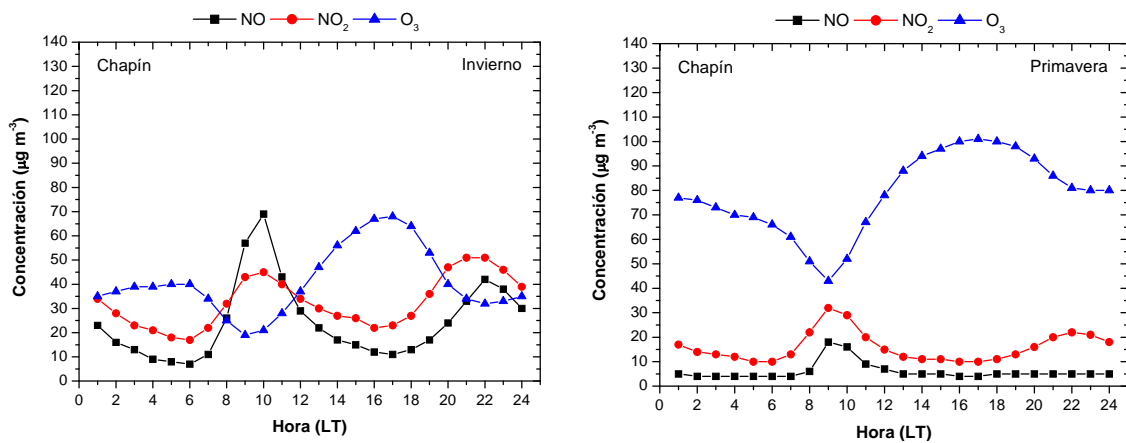


Figura A3.3: Evolución media diaria de las concentraciones de O_3 y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Chapín (Cádiz). Período 2003-2006.

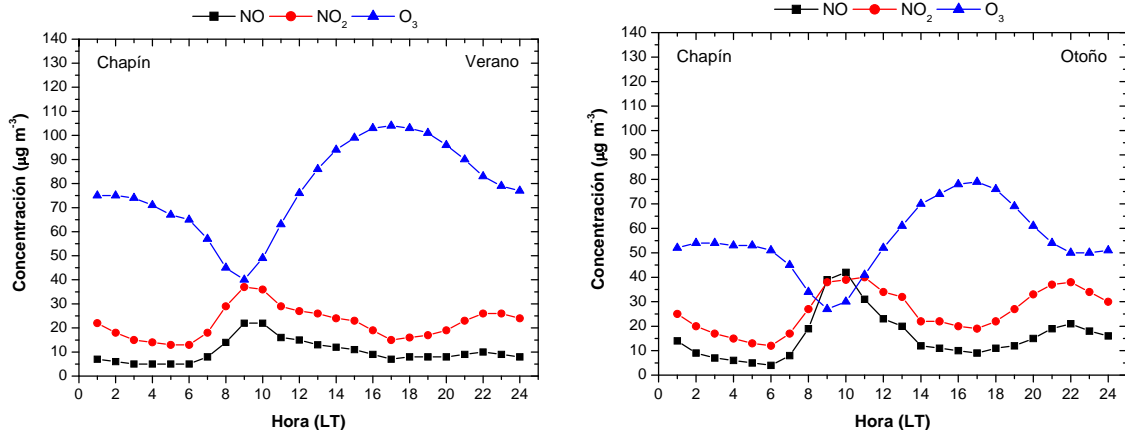


Figura A3.3 (continuación): Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Chapín (Cádiz). Período 2003-2006.

San Fernando.

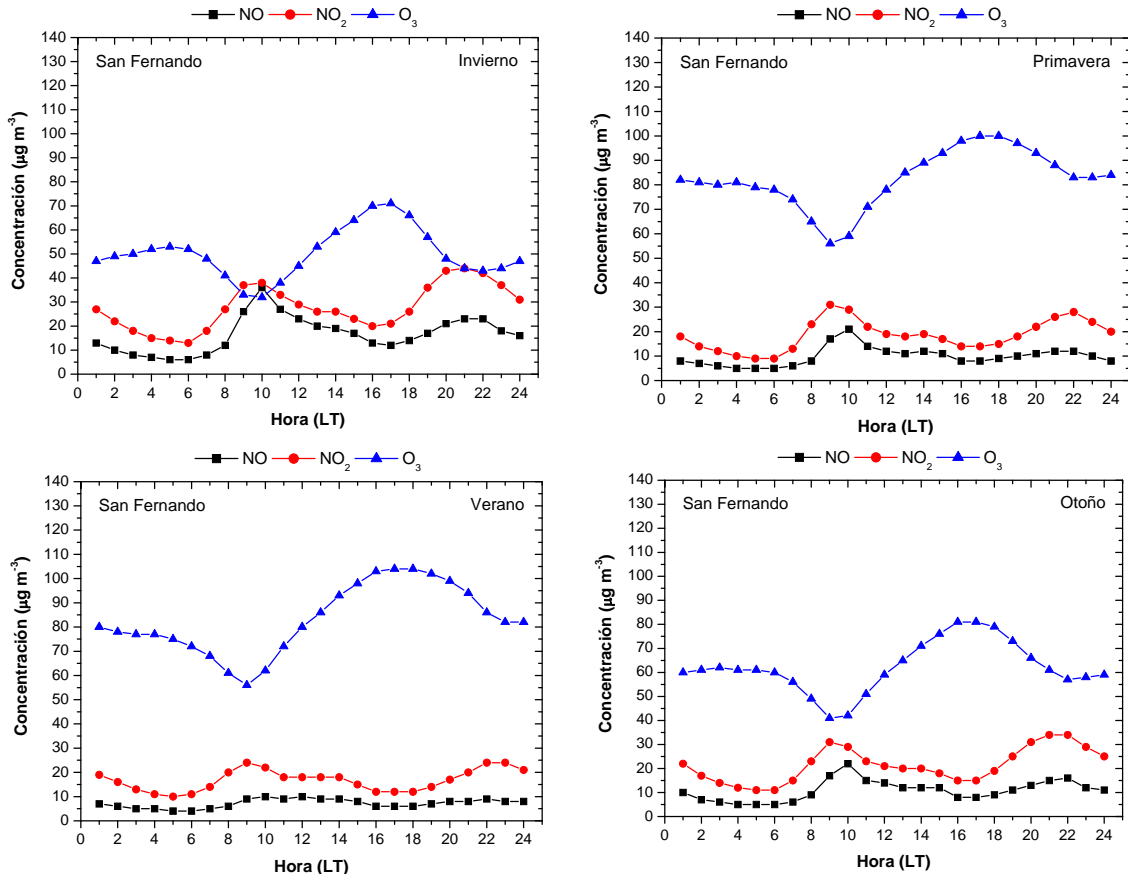


Figura A3.4: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en San Fernando (Cádiz). Período 2003-2006.

A3.2. Estaciones ubicadas en la provincia de Córdoba.

Asomadilla.

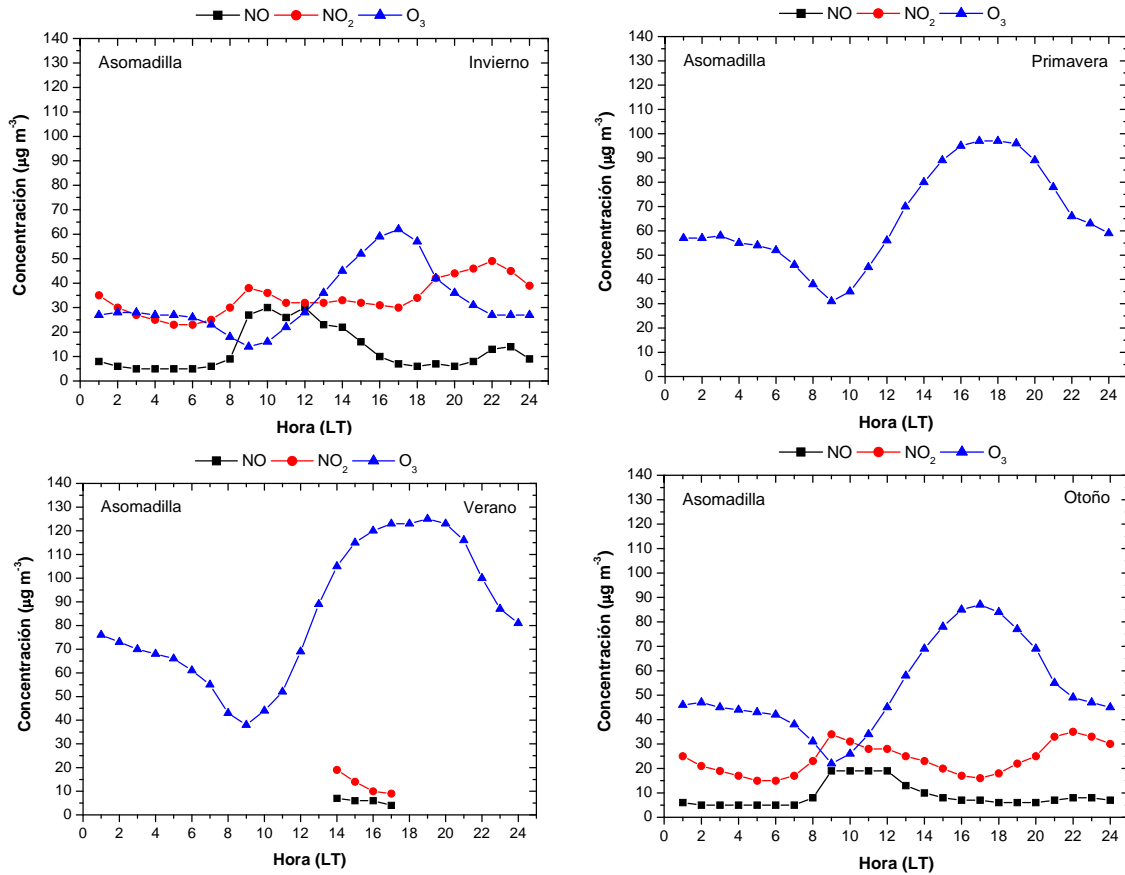


Figura A3.5: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Asomadilla (Córdoba). Período 2003-2006.

A3.3. Estaciones ubicadas en la provincia de Huelva.

El Arenosillo.

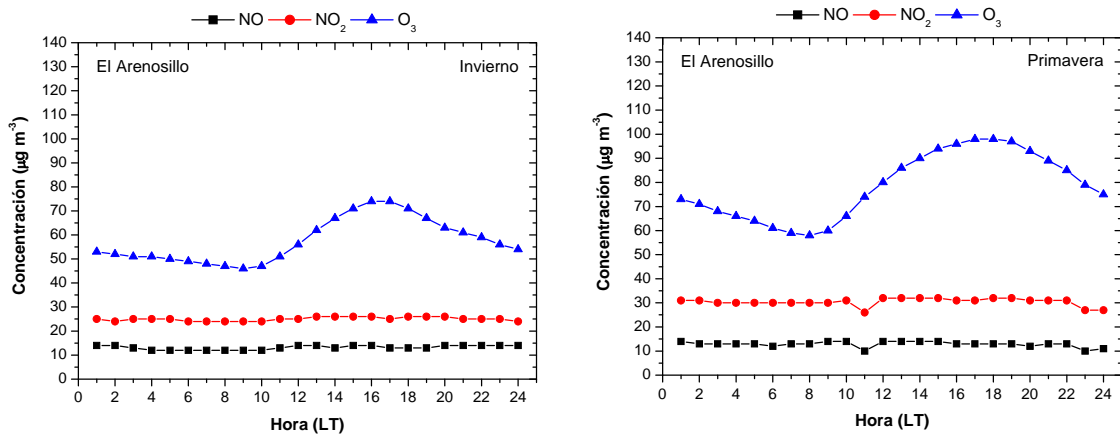


Figura A3.6: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en El Arenosillo (Huelva). Período 2003-2006.

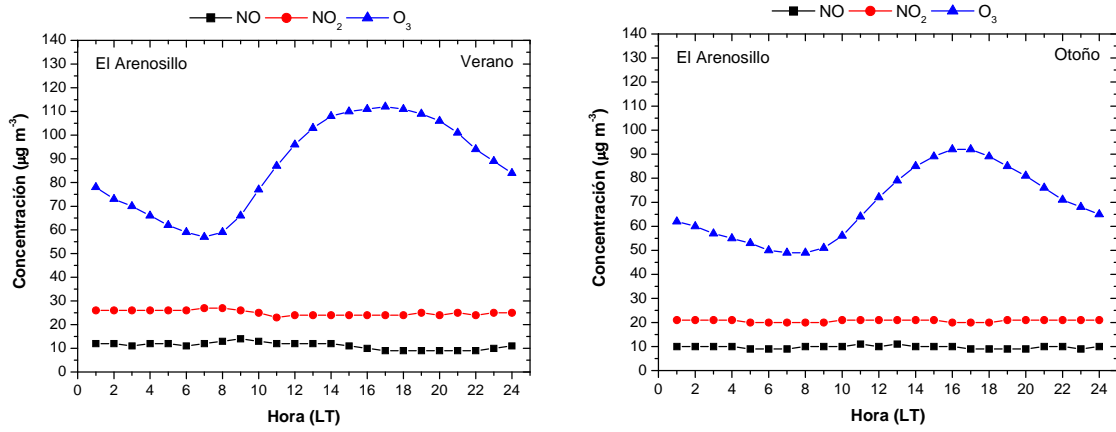


Figura A3.6 (continuación): Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en El Arenosillo (Huelva). Período 2003-2006.

El Carmen.

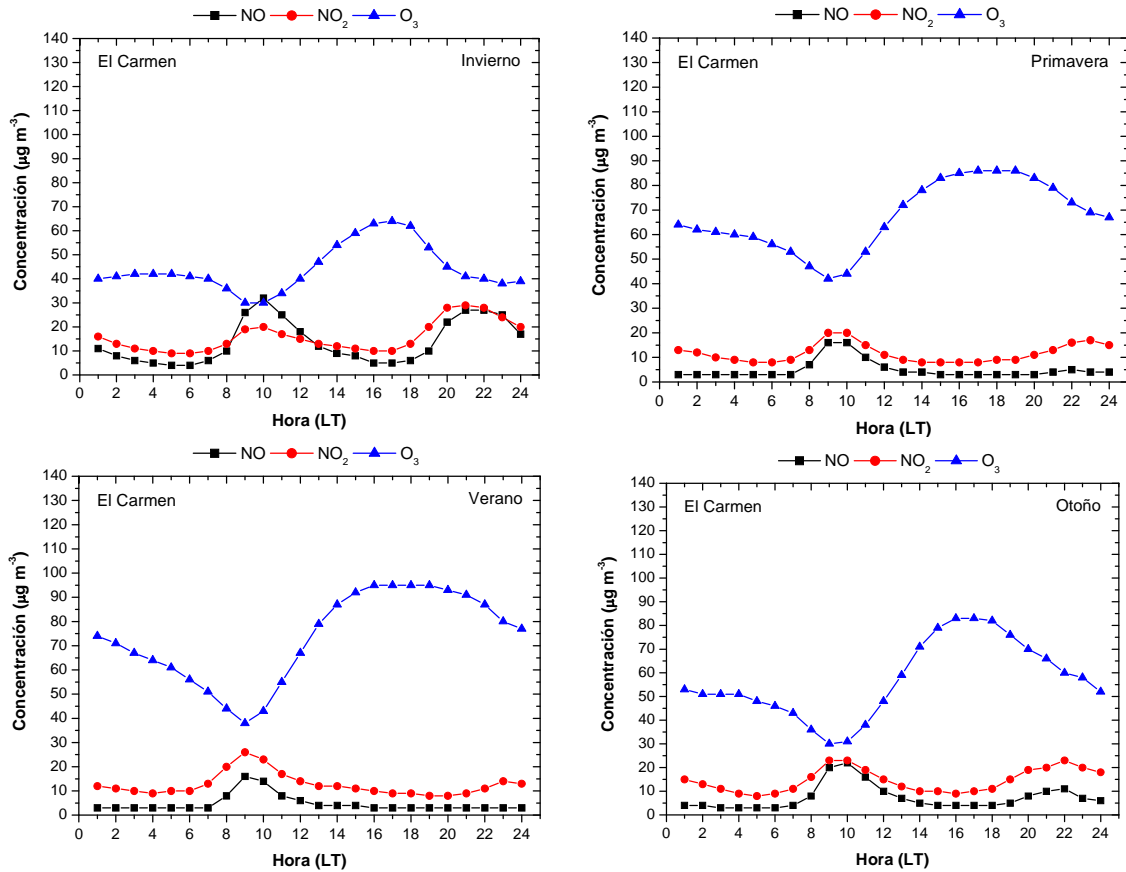


Figura A3.7: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en El Carmen (Huelva). Período 2003-2006.

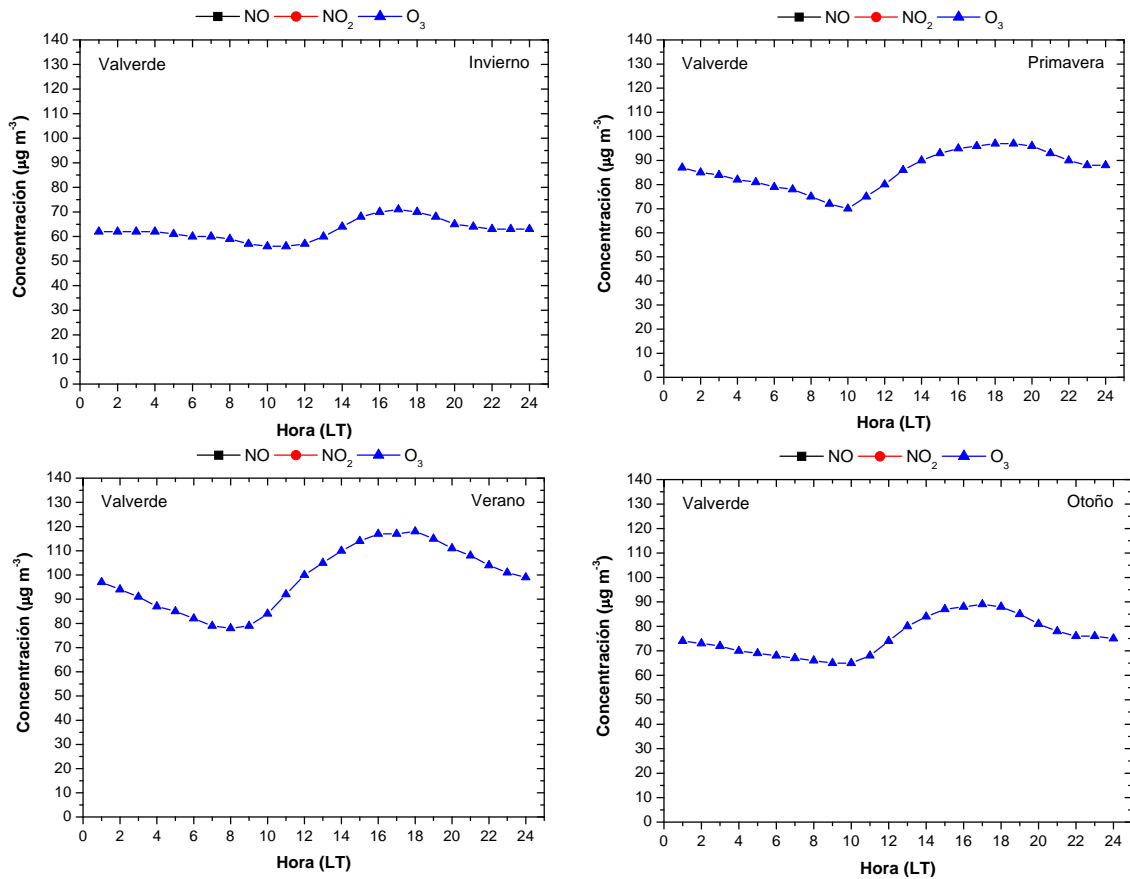


Figura A3.8: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Valverde (Huelva). Período 2003-2006.

A3.4. Estaciones ubicadas en la provincia de Sevilla.

Aljarafe.

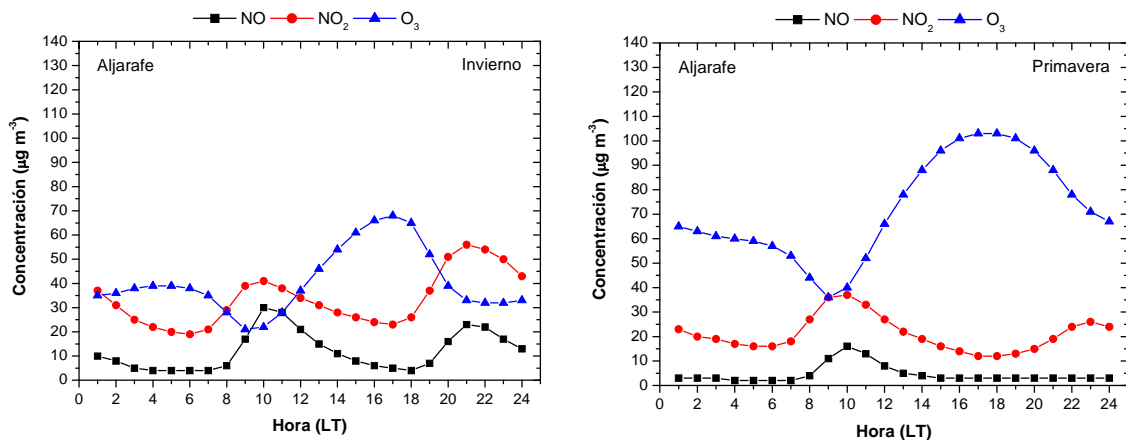


Figura A3.9: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Aljarafe (Sevilla). Período 2003-2006.

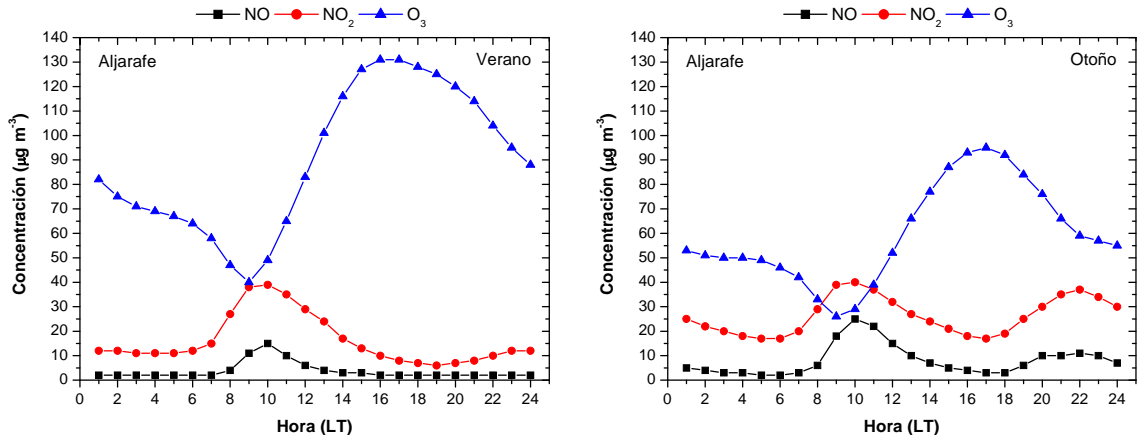


Figura A3.9 (continuación): Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Aljarafe (Sevilla). Período 2003-2006.

Bermejales.

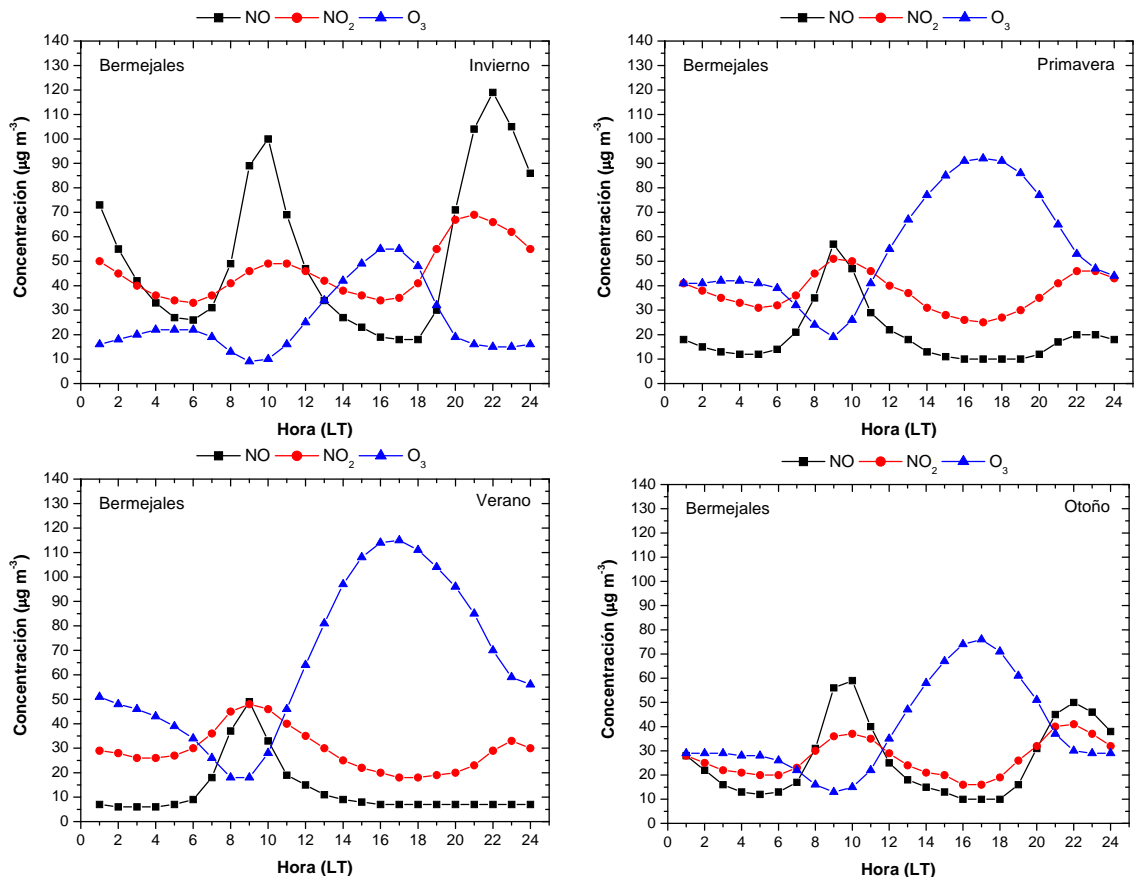


Figura A3.10: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Bermejales (Sevilla). Período 2003-2006.

Sierra Norte.

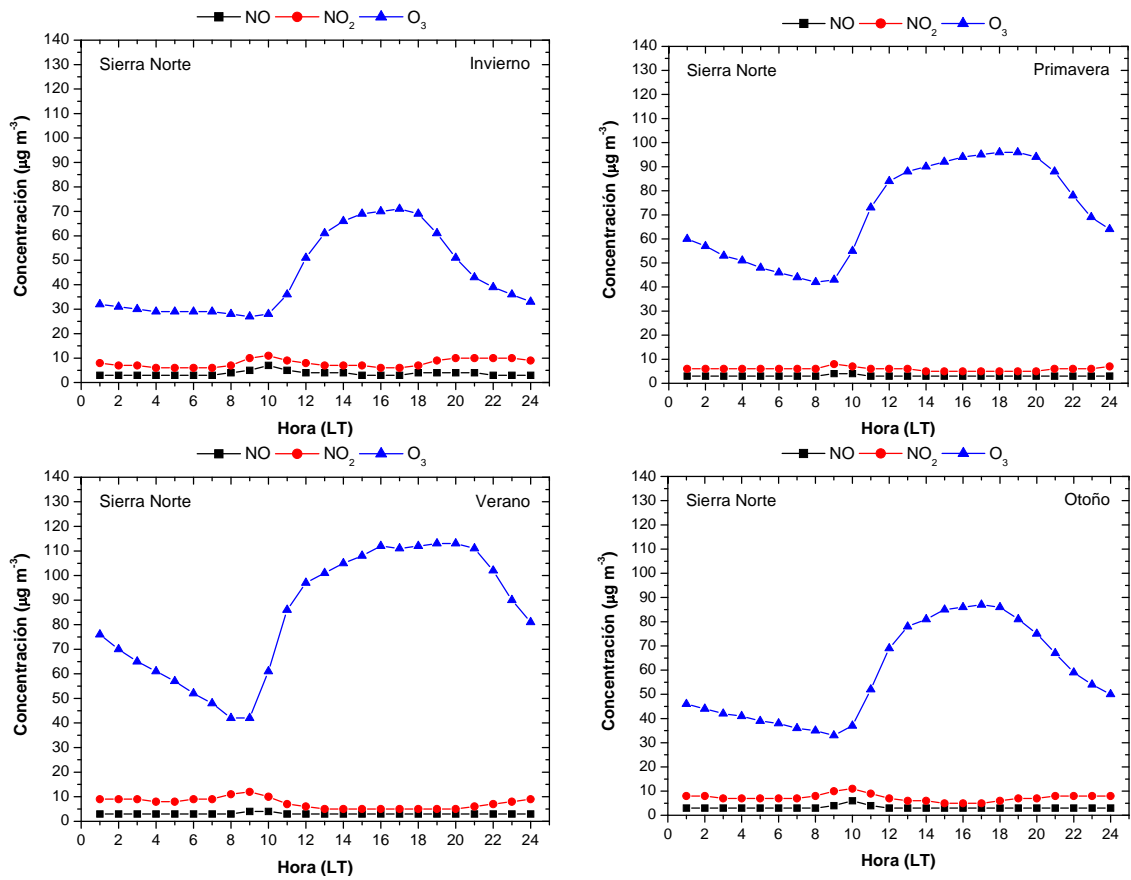


Figura A3.11: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Sierra Norte (Sevilla). Período 2003-2006.

Torneo.

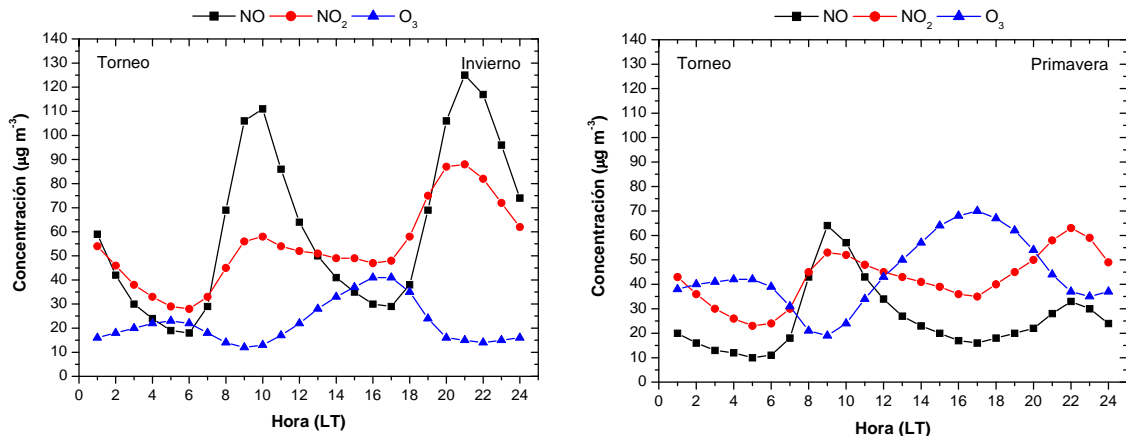


Figura A3.12: Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Torneo (Sevilla). Período 2003-2006.

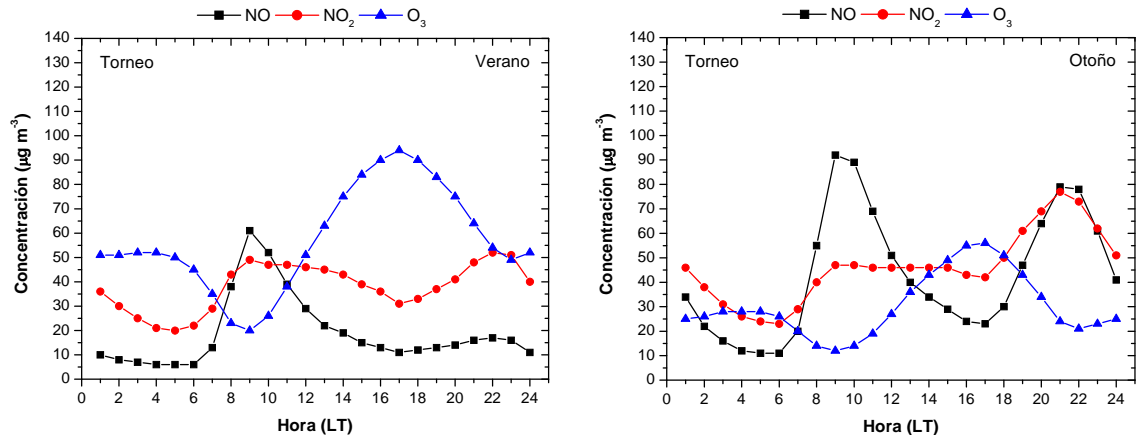


Figura A3.12 (continuación): Evolución media diaria de las concentraciones de O₃ y NO_x durante el invierno, primavera, verano y otoño en Torneo (Sevilla). Período 2003-2006.

Anexo IV

ESCENARIOS METEOROLÓGICOS TÍPICOS OBSERVADOS EN ANDALUCÍA OCCIDENTAL

Se han identificado tres escenarios meteorológicos predominantes en el área de estudio: viento soplando desde el nordeste, viento soplando desde el sudoeste y procesos de brisa. En el presente Anexo se muestran diversos períodos de tiempo en los que el régimen de viento observado en Andalucía occidental ha permanecido bajo la influencia de alguna de estas situaciones.

A4.1. Situaciones del norte, viento soplando desde el nordeste.

Situación del norte ocurrida entre el 21 y el 26 de diciembre de 2003.

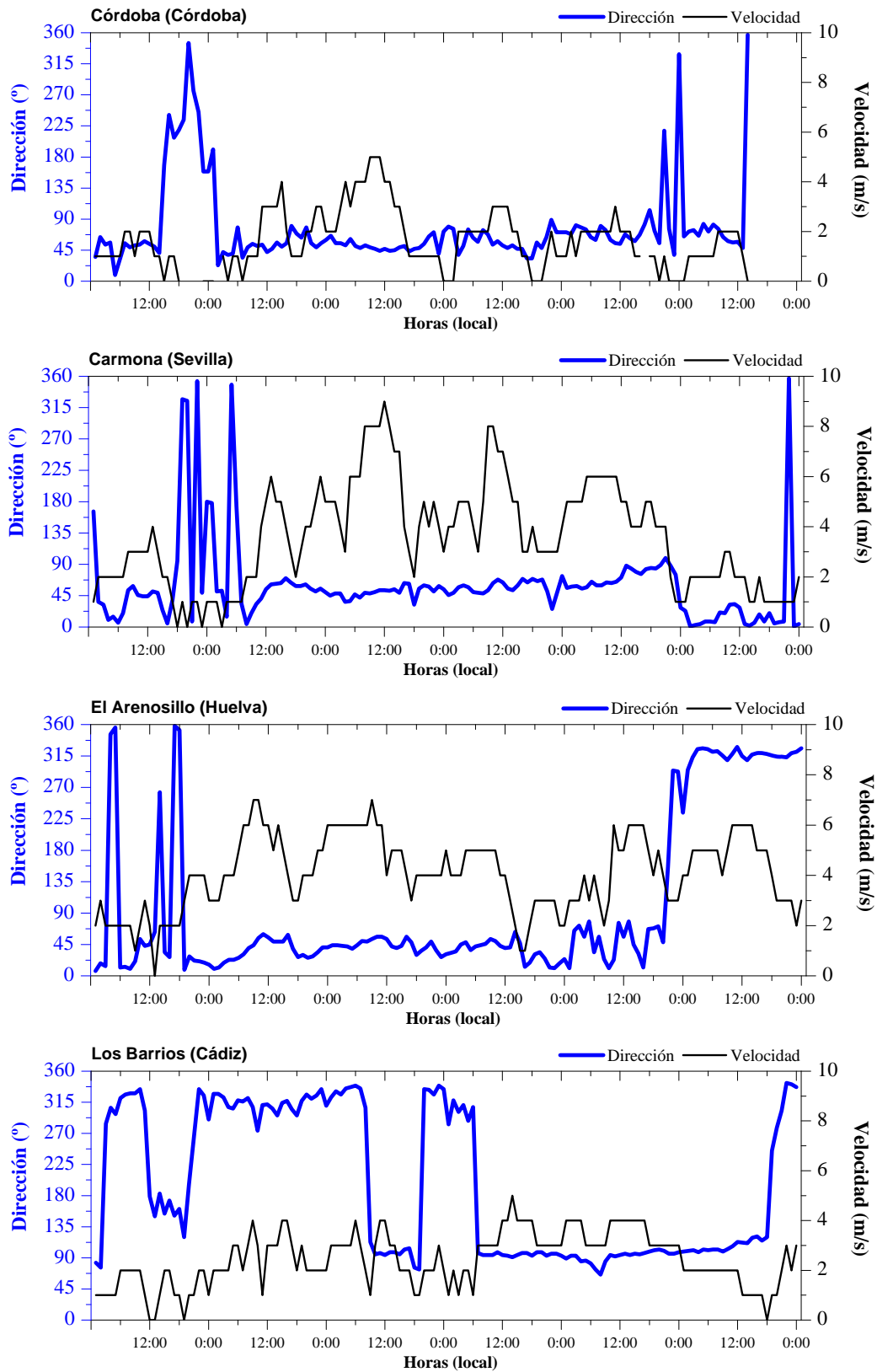


Figura A4.1: Evolución del viento en el área de estudio del 21 al 26 de diciembre de 2003.

Situación del norte ocurrida entre el 20 y el 25 de diciembre de 2004.

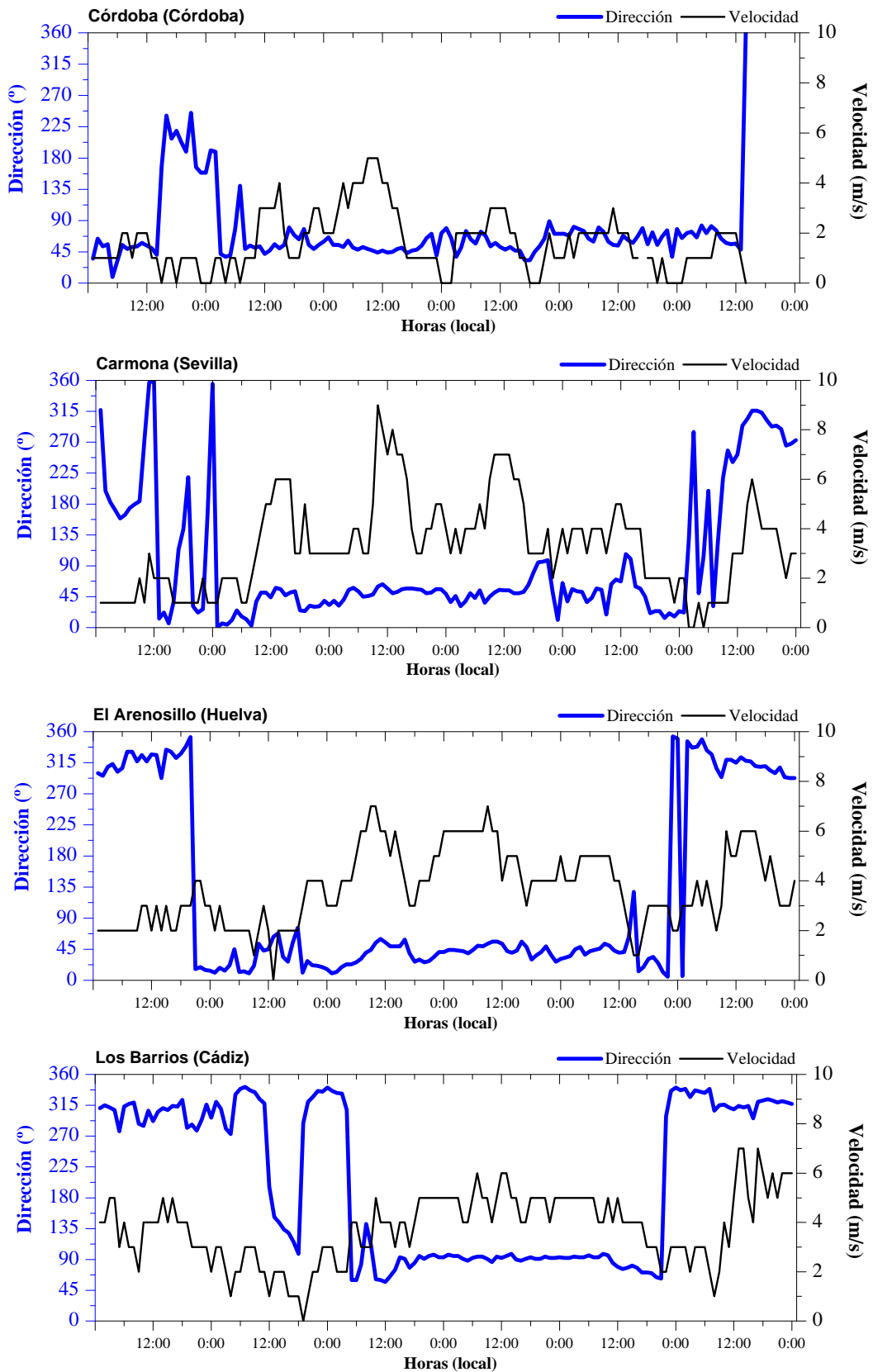


Figura A4.2: Evolución del viento en el área de estudio del 20 al 25 de diciembre de 2004.

Situación del norte ocurrida entre el 6 y el 9 de marzo de 2005.

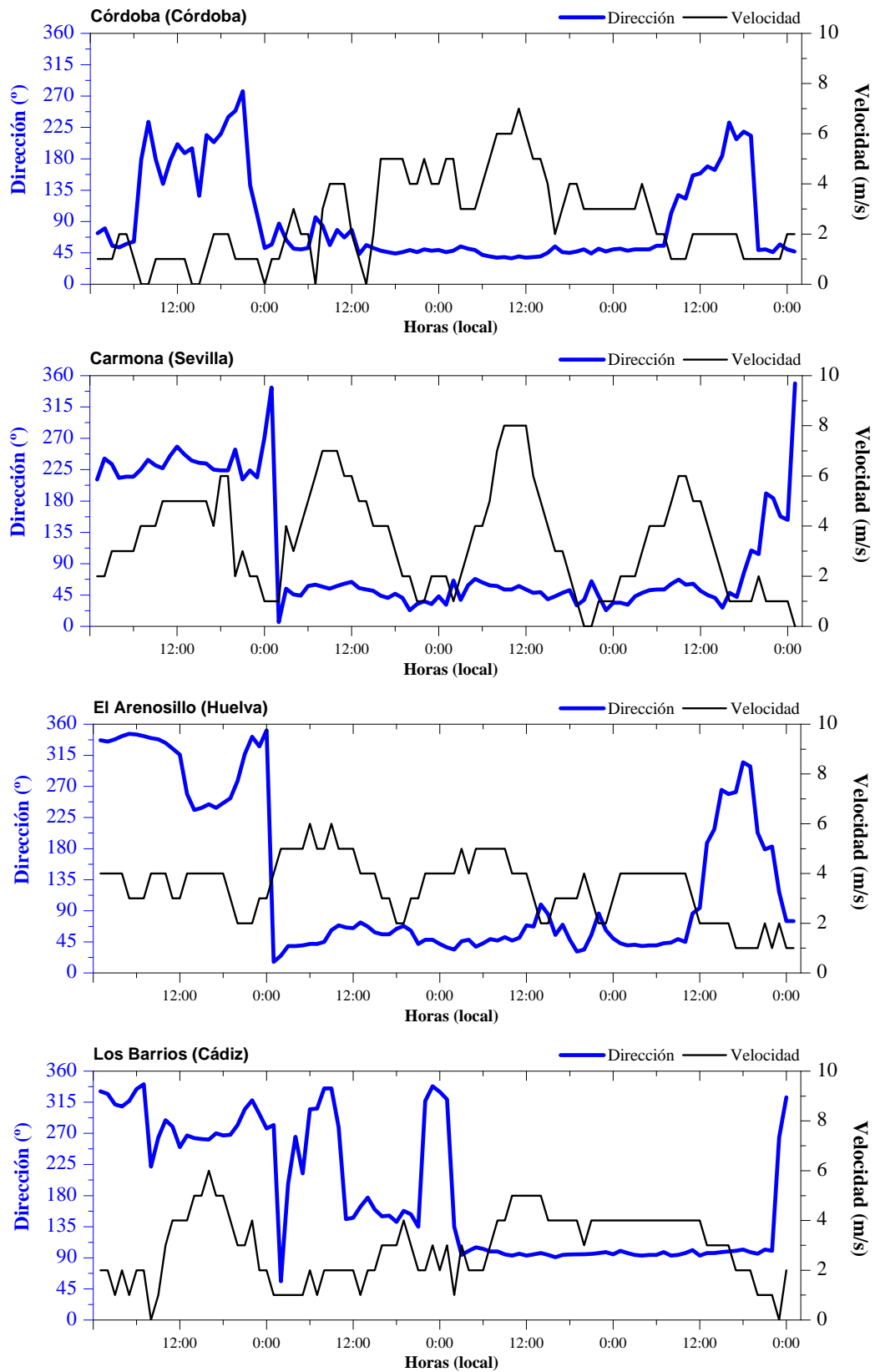


Figura A4.3: Evolución del viento en el área de estudio del 6 al 9 de marzo de 2005.

A4.2. Situaciones atlánticas, viento soplando desde el sudoeste.

Situación atlántica ocurrida entre el 17 y el 22 de octubre de 2003.

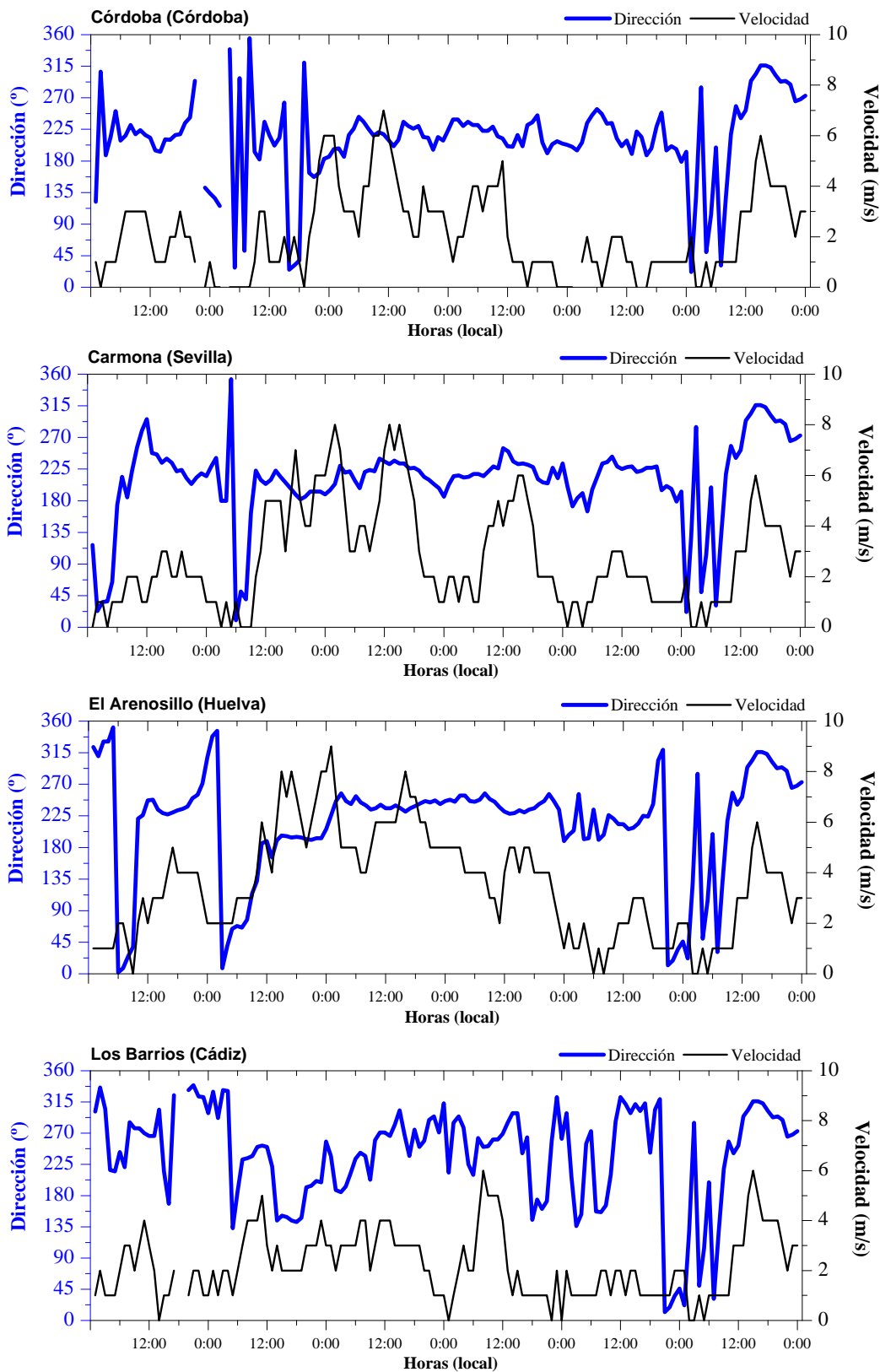


Figura A4.4: Evolución del viento en el área de estudio del 17 al 22 de octubre de 2003.

Situación atlántica ocurrida entre el 28 de marzo y el 2 de abril de 2004.

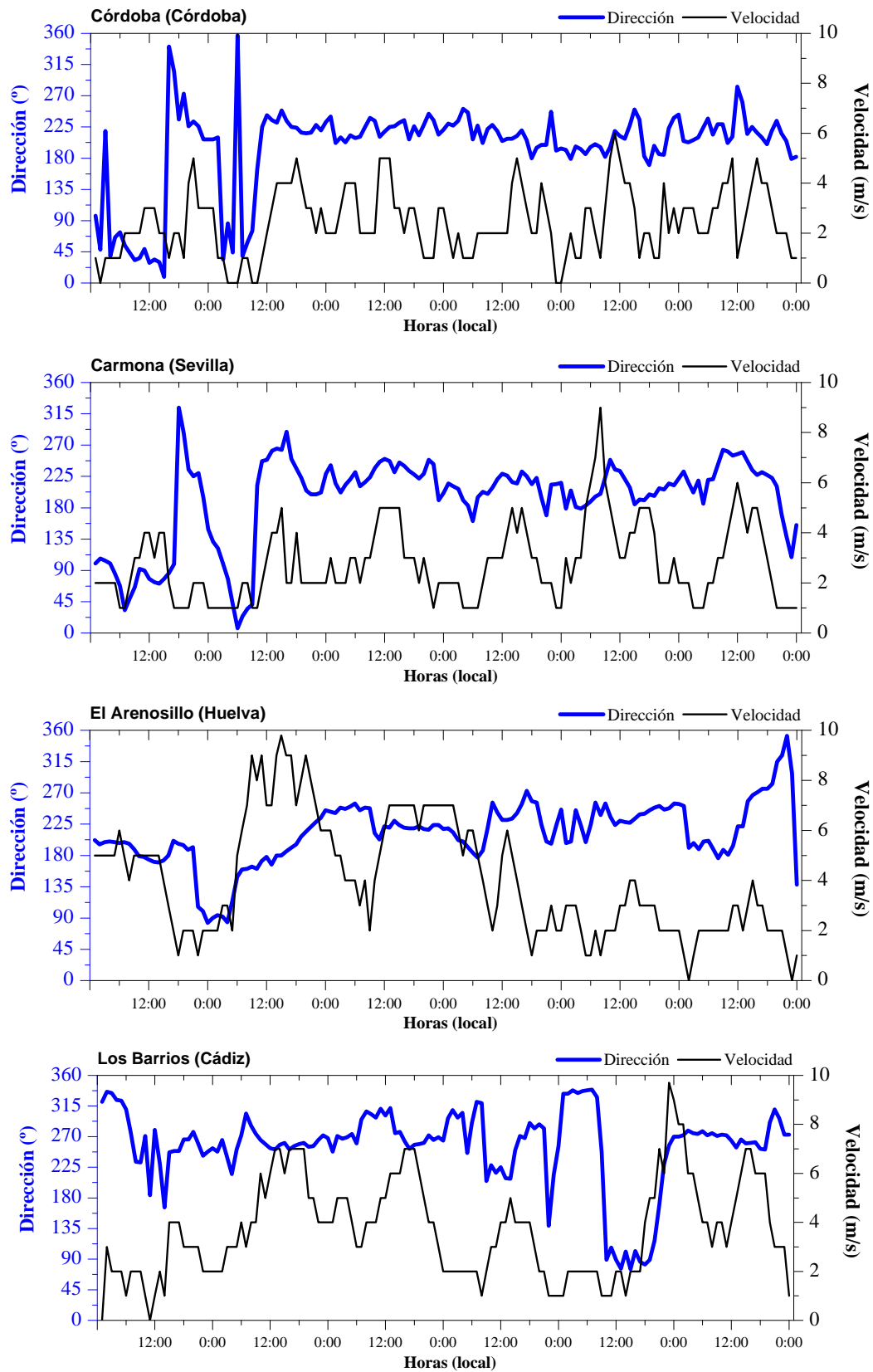


Figura A4.5: Evolución del viento en el área de estudio del 28 de marzo al 2 de abril de 2004.

Situación atlántica ocurrida entre el 14 y el 21 de abril de 2004.

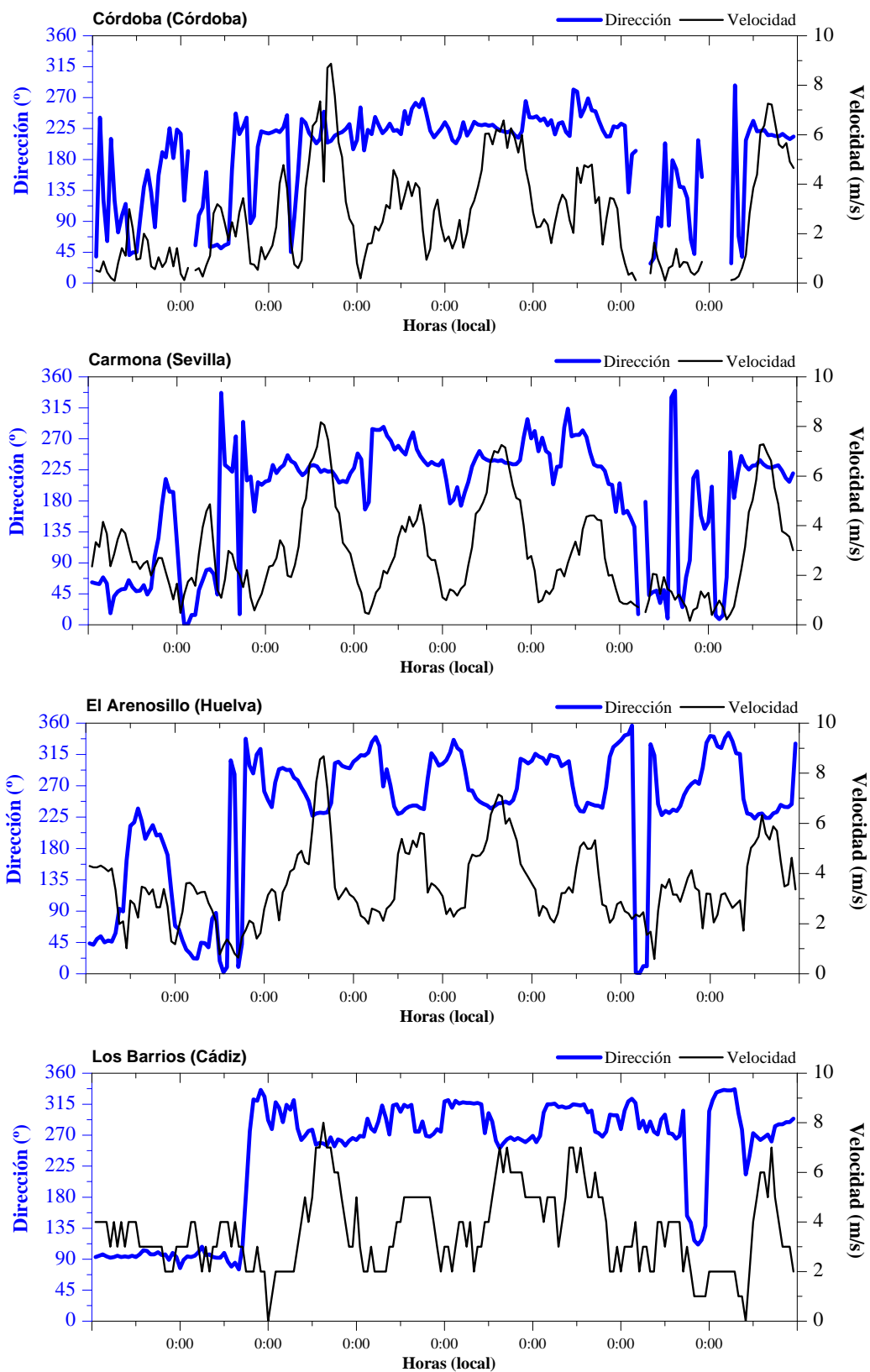


Figura A4.6: Evolución del viento en el área de estudio del 14 al 21 de abril de 2004.

Situación atlántica ocurrida entre el 25 de abril y el 3 de mayo de 2004.

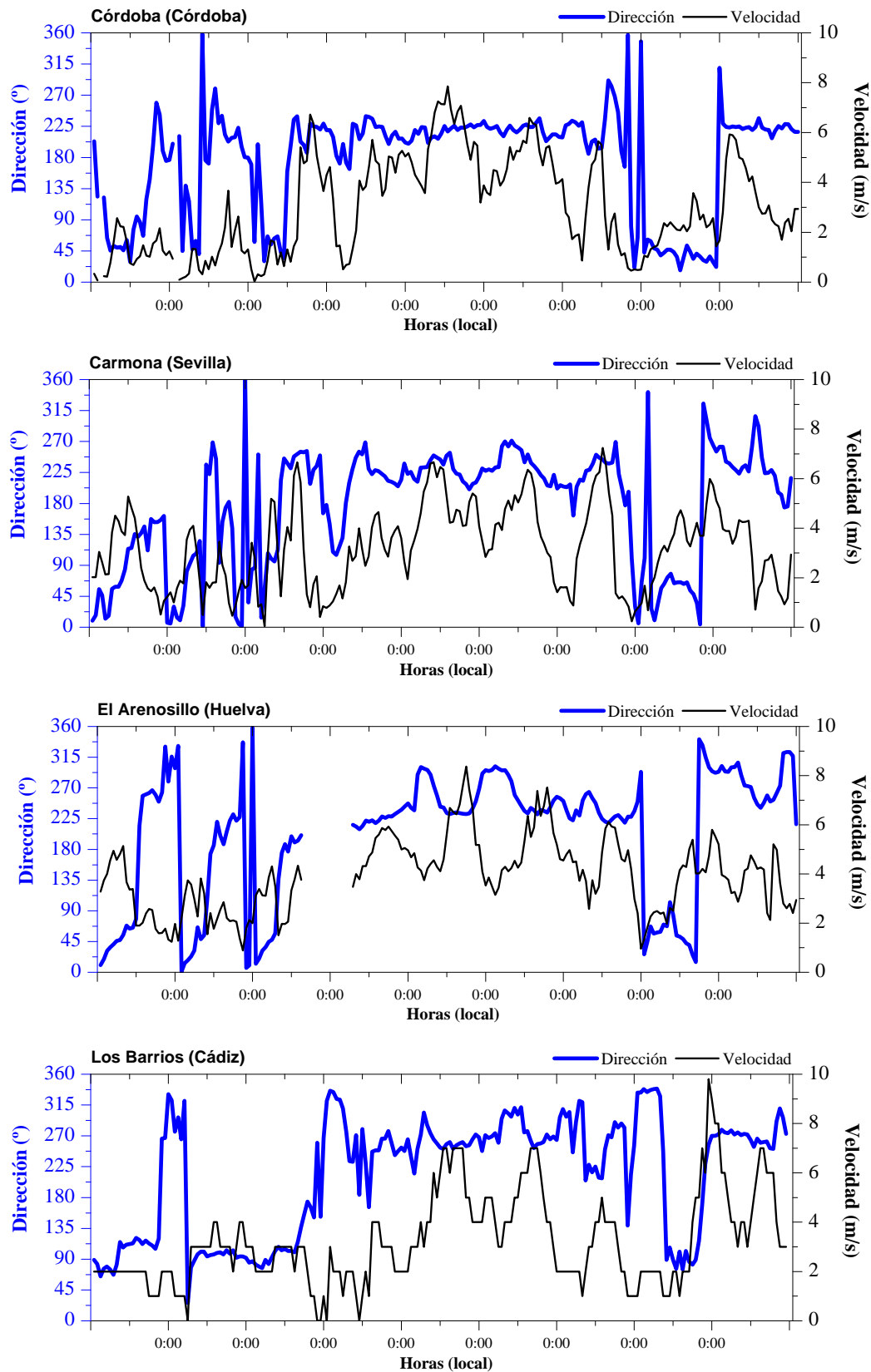


Figura A4.7: Evolución del viento en el área de estudio del 25 de abril al 3 de mayo de 2004.

Situación atlántica ocurrida entre el 1 y el 9 de mayo de 2004.

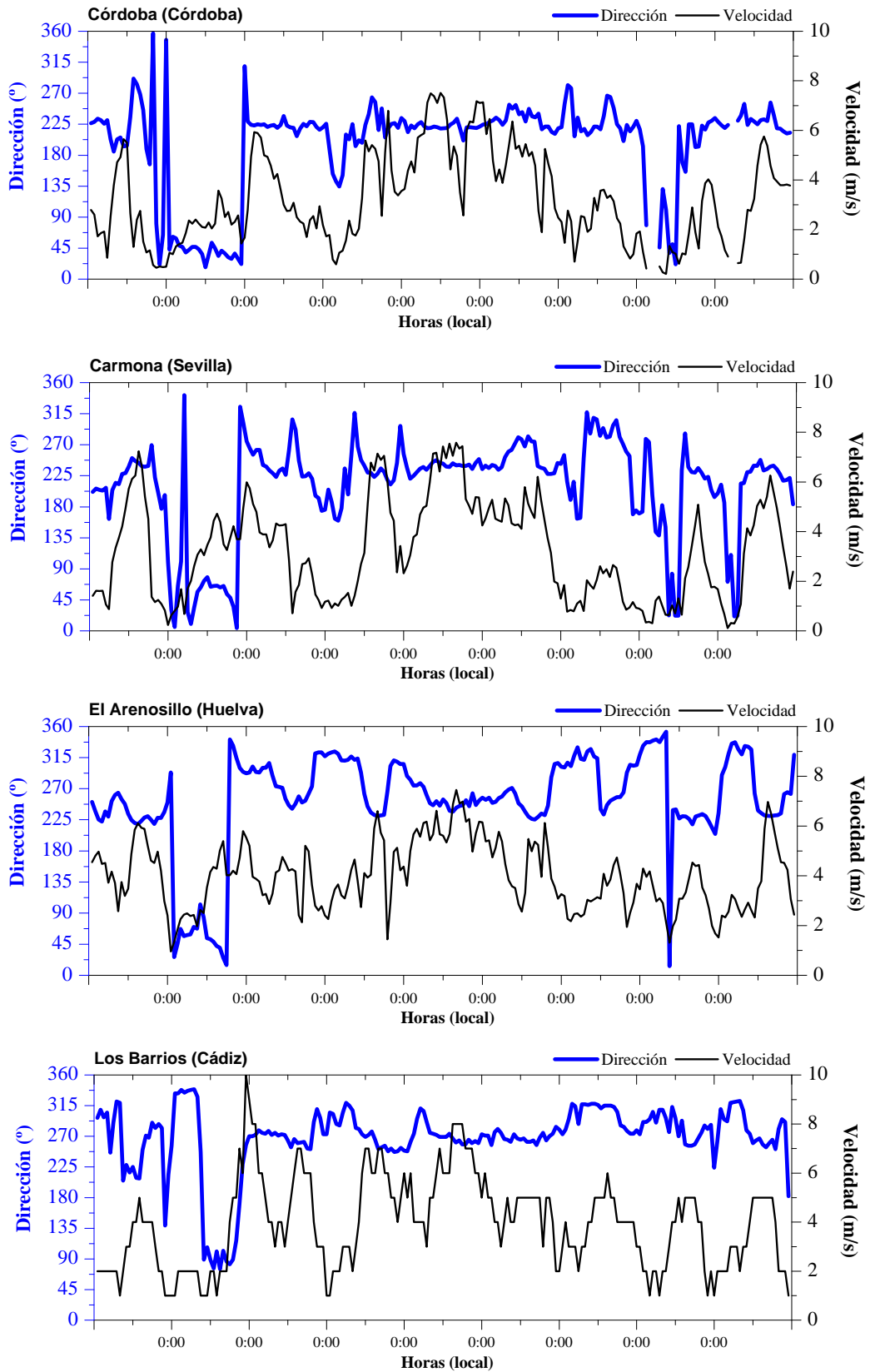


Figura A4.8: Evolución del viento en el área de estudio del 1 al 9 de mayo de 2004.

Situación atlántica ocurrida entre el 21 y el 30 de junio de 2005.

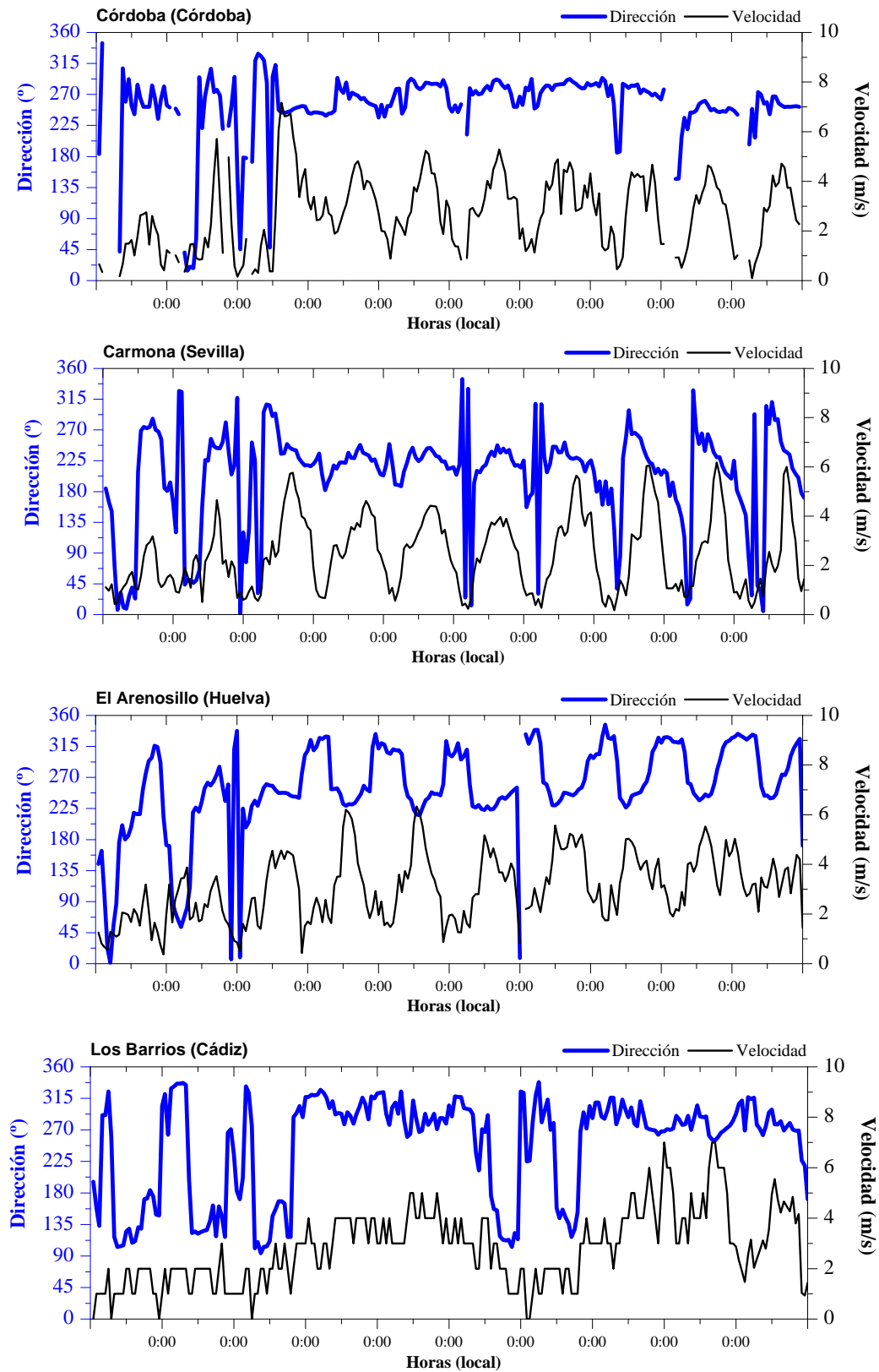


Figura A4.9: Evolución del viento en el área de estudio del 21 al 30 de junio de 2005.

A4.3. Procesos de mesoescala, fenómenos de brisa.

Situación de brisa ocurrida entre el 2 y el 11 de julio de 2003.

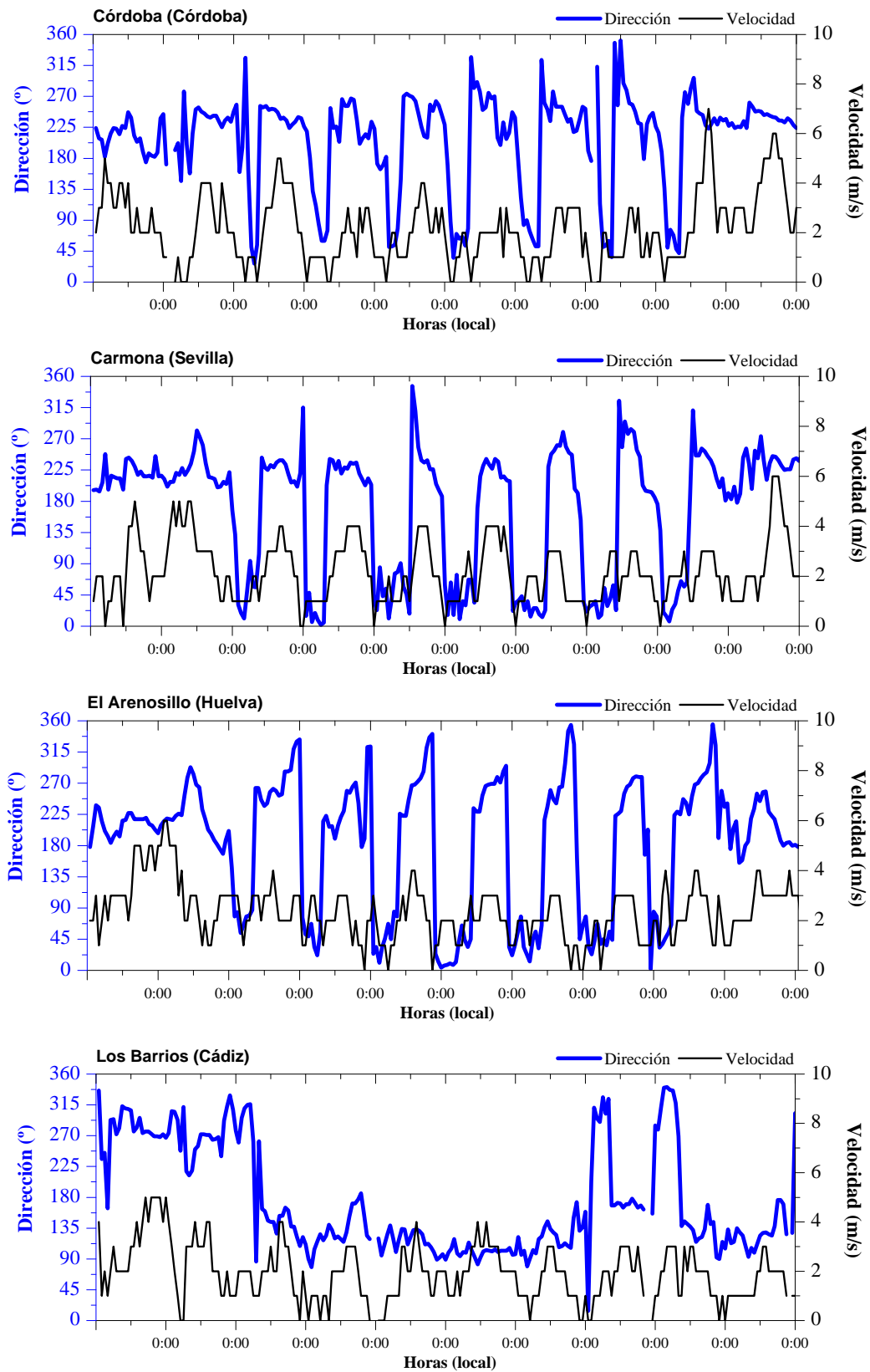


Figura A4.10: Evolución del viento en el área de estudio del 2 al 11 de julio de 2003.

Situación de brisa ocurrida entre el 19 y el 26 de julio de 2004.

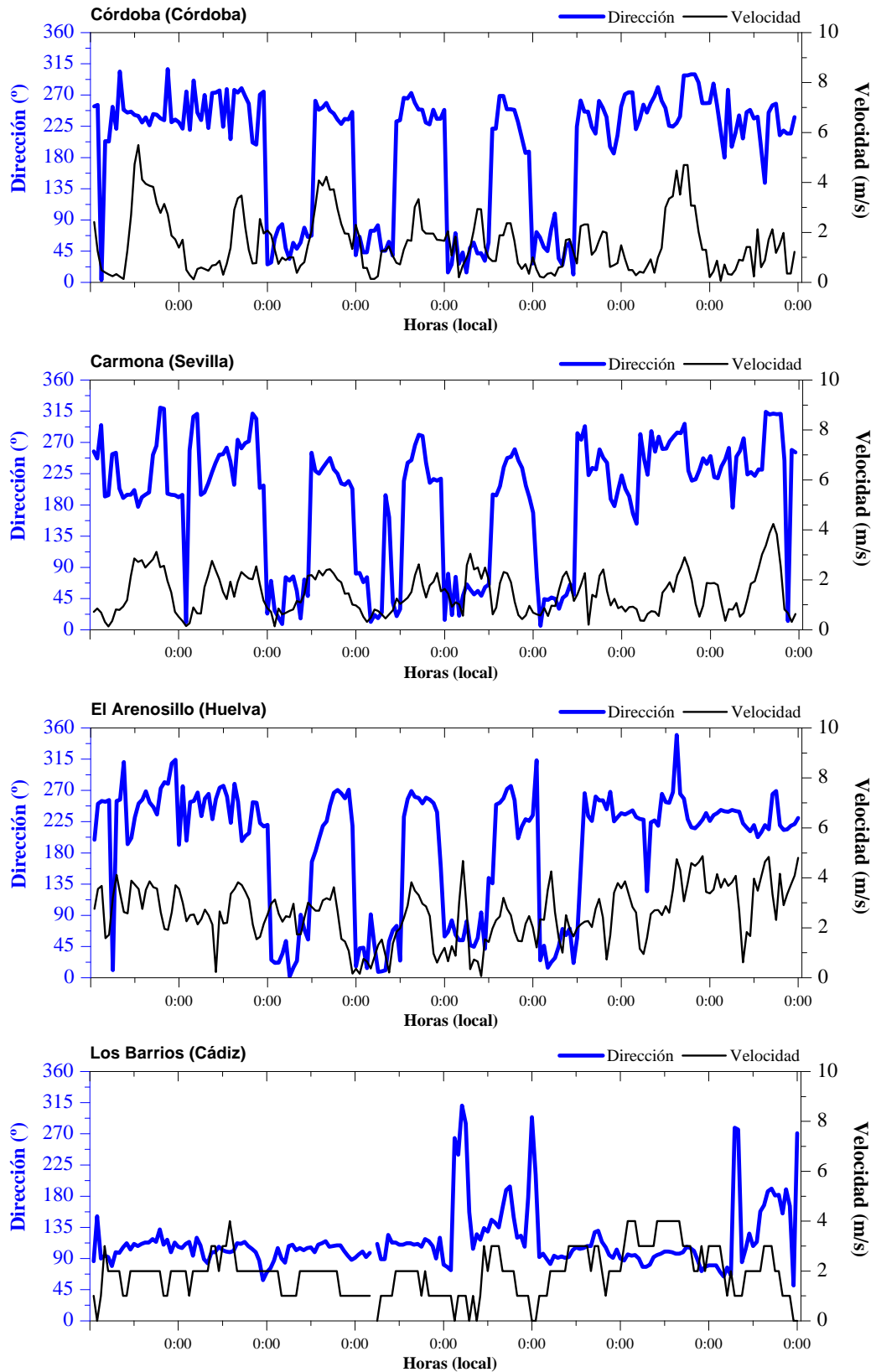


Figura A4.11: Evolución del viento en el área de estudio del 19 al 26 de julio de 2004.

Situación de brisa ocurrida entre el 10 y el 15 de enero de 2005.

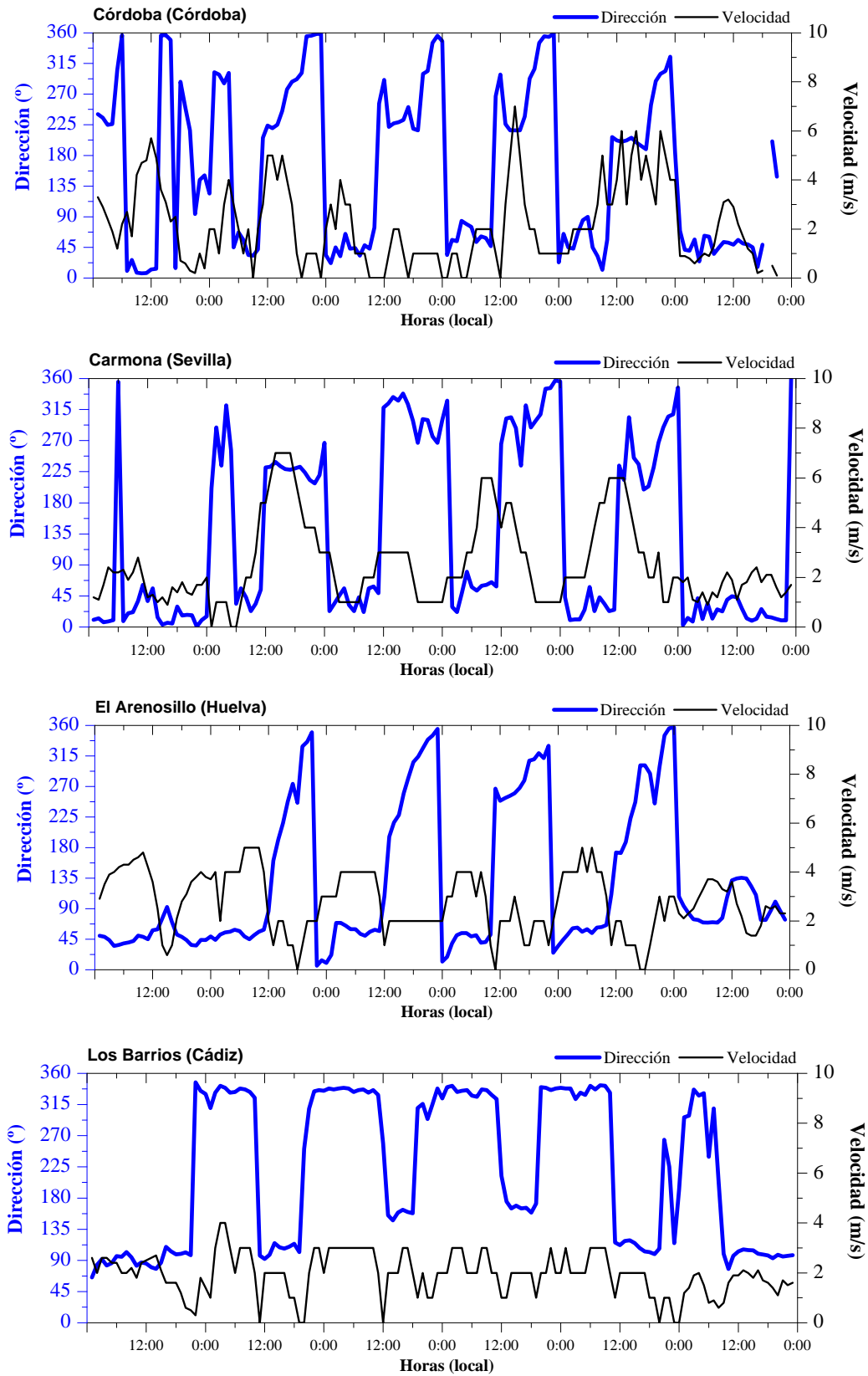


Figura A4.12: Evolución del viento en el área de estudio del 10 al 15 de enero de 2005.

