



Dpto. de Física Teórica, Atómica y Óptica
Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid

ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN NUMÉRICA (CPC) DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS EN LA CIUDAD DE VALLADOLID

Alberto Marcos Pérez

Grupo de Óptica Atmosférica
Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica
amarcos@goa.uva.es

Julio 2013

Autorización de los Directores de Trabajo Fin de Máster

Ángel M. De Frutos Baraja, Catedrático de Universidad con destino en la de Valladolid y su Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica

CERTIFICA: que D. Alberto Marcos Pérez, Licenciado en Física, ha realizado el trabajo titulado: “**Análisis de la concentración numérica (CPC) de partículas atmosféricas en la ciudad de Valladolid**” junto a la tutela de la Catedrática de esta Universidad **Victoria E. Cachorro Revilla**, dentro del Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias, como asignatura “Trabajo Fin de Máster” dentro del “Máster de Instrumentación en Física” de la Universidad de Valladolid.



VºBº

Fdo: Ángel M. de Frutos Baraja

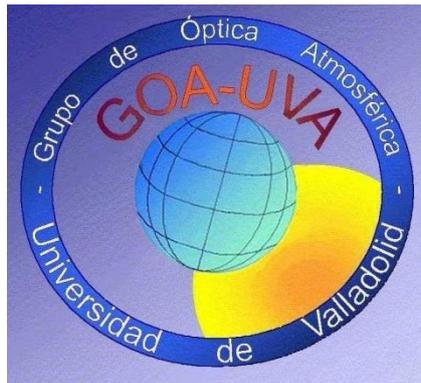
Valladolid, a 18 de Julio de 2013



VºBº

Fdo: Victoria E. Cachorro Revilla

Este trabajo ha sido realizado en el
Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid



ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO	2
CAPÍTULO III. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LOS AEROSOL	
III.1. EL AEROSOL ATMOSFÉRICO.....	3
III.1.1. Definición.....	3
III.1.2. Clasificación y origen.....	3
III.1.3. Generación, transporte y deposición.....	4
III.1.4. Importancia del estudio de los aerosoles.....	5
III.2. BALANCE RADIATIVO Y FORZAMIENTO.....	5
III.2.1. Balance radiativo terrestre.....	5
III.2.2. Forzamiento radiativo (<i>radiative forcing</i>).....	6
III.2.3. Forzamiento radiativo de los aerosoles.....	6
III.3. TÉCNICAS DE MEDIDA DE LOS AEROSOL	8
III.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS AEROSOL	9
CAPÍTULO IV. LA BASE DE DATOS. CONTEXTO DE LA MAGNITUD	
<i>Introducción</i>	10
IV.1. LA BASE DE DATOS.....	10
IV.1.1. Orden de la base de datos.....	13
IV.2. CONTEXTO DE LA MAGNITUD.....	15
CAPÍTULO V. INSTRUMENTO DE MEDIDA	
<i>Introducción</i>	16
V.1. CONTADORES DE PARTÍCULAS.....	16
V.1.1. Contadores de partículas ópticos (OPC).....	16
V.1.1.1. Principio de funcionamiento.....	16
V.1.1.2. Dependencias en el fenómeno de <i>scattering</i>	17
V.1.2. Contadores de partículas condensadas (CPC).....	19
V.1.3. Contadores de partículas ultrafinas condensadas (UCPC).....	20
V.1.4. Variantes tecnológicas en los contadores de partículas.....	20
V.1.4.1. Espectrómetro o monitor.....	20
V.1.4.2. Dispersión o extinción.....	21
V.1.4.3. Volumétrico o no volumétrico.....	21
V.2. CONTADOR DE PARTÍCULAS CONDENSADAS (CPC).....	22
V.2.1. Principio de operación.....	22
V.2.2. Modos de operación del CPC: <i>low-flow</i> y <i>high-flow</i>	25
V.2.3. Modos de conteo del CPC.....	25
V.2.3.1. Conteo individual <i>real-time</i>	26
V.2.3.2. Conteo individual <i>live-time</i>	26
V.2.3.3. Calibración fotométrica.....	26
V.2.4. Errores del instrumento.....	26

CAPÍTULO VI. ANÁLISIS DE LAS MEDIDAS DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS

<i>Introducción</i>	27
VI.1. DATOS CINCOMINUTALES	28
VI.1.1. Evolución de las medidas cincominutales.....	28
VI.1.2. Estadística global de los datos cincominutales.....	29
VI.1.3. Conclusiones obtenidas tras la presentación inicial de nuestros datos.....	30
VI.1.4. Análisis de los datos cincominutales.....	32
VI.1.4.1. Comparación de la estadística de cada período con el global de la serie.....	32
VI.1.4.2. Comparación entre períodos.....	33
VI.1.4.3. Análisis de eventos concretos.....	33
VI.1.4.4. El problema de los valores instantáneos.....	35
VI.2. PROMEDIOS HORARIOS	36
VI.2.1. Porcentaje de medidas.....	36
VI.2.2. Evolución de los promedios horarios.....	36
VI.2.3. Análisis de los promedios horarios.....	37
VI.2.3.1. Comparación entre períodos.....	37
VI.2.3.2. Análisis de cada período.....	38
VI.2.3.3. Conclusiones del análisis de los promedios horarios.....	40
VI.3. PROMEDIOS DIARIOS	41
VI.3.1. Número de datos horarios cada día.....	41
VI.3.2. Evolución de los promedios diarios.....	41
VI.3.3. Análisis de los promedios diarios.....	43
VI.3.3.1. Comparación entre períodos.....	43
VI.3.3.2. Análisis de cada período.....	43
VI.3.3.3. Conclusiones del análisis de los promedios diarios.....	45
VI.3.4. Diagramas de frecuencia relativa.....	45
VI.3.5. Cuantificación de la anomalía ocasionada por la construcción de la autovía.....	48
VI.4. PROMEDIOS MENSUALES	51
VI.4.1. Evolución de los promedios mensuales.....	51
VI.4.3. Análisis de los promedios mensuales.....	52
VI.5. CICLO DIURNO	54
VI.5.1. Número de días medidos cada hora.....	54
VI.5.2. Ciclo diurno de cada período.....	55
CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	57
BIBLIOGRAFÍA	60

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

Dada la importancia del estudio de los aerosoles por el impacto que éstos tienen, entre otros aspectos, en la calidad del aire y el clima, el Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid (GOA-UVA) dispone de un laboratorio de investigación de medida de aerosoles *in-situ* dotado de instrumentos de alta tecnología. El objetivo que tiene este laboratorio es el de la caracterización y monitorización continua de las propiedades de los aerosoles representativos de un área determinada.

Las propiedades que son objeto de estudio son, por una parte, las relativas a la microfísica de los aerosoles (la concentración numérica de partículas y la distribución de tamaños micrométricas en el rango de 0.5-10 μm) y por otra las medidas de las propiedades ópticas correspondientes a los coeficientes de “*scattering*” y absorción de las partículas. Todo este conjunto de medidas permiten obtener las **características de los aerosoles troposféricos de la ciudad de Valladolid**. Este objetivo se enmarca dentro de la temática de la “Calidad del Aire”, que deben seguir las directivas comunitarias relativas a este tema.

El objetivo que se pretendía necesitaba una **ubicación** adecuada en los alrededores de la ciudad, y las instalaciones deportivas universitarias de Fuente de la Mora reunía los requisitos necesarios, ya que aunque se encuentren situadas en un entorno aparentemente rural, está cercana a la capital (4 kilómetros), a la autovía que rodea a la ciudad y además está adyacente a la carretera del Valle del Esgueva. Estas características son las adecuadas para el estudio representativo de los valores de “fondo” de la ciudad. Este laboratorio dispone de las condiciones de seguridad y comunicaciones (internet inalámbrico) necesarias para este tipo de estación de medidas.

Este trabajo tenía como **objetivo inicial** establecer los valores de fondo de la concentración numérica de aerosoles atmosféricos de la ciudad de Valladolid en el período de medidas que va desde junio de 2011 hasta junio de 2013. Sin embargo, veremos en el desarrollo de esta memoria cómo **un hecho inesperado hizo modificar dicho objetivo**: la construcción de la autovía que une Valladolid y Soria en el primer año de funcionamiento del laboratorio ha alterado completamente las medidas hasta tal punto que **no se puede hablar de valores de fondo hasta octubre de 2012**.

Así pues se puede decir que **se ha pasado de tener un solo objetivo inicial** (la caracterización del fondo de Valladolid) a un **segundo objetivo** mucho más ambicioso y que ha supuesto con esta memoria el inicio de un trabajo de investigación que continuará en el futuro: **el estudio del impacto de la construcción de una autovía en los valores de fondo de nuestra ciudad**.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

II.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es la caracterización de la concentración numérica de los aerosoles de fondo, representativos de la ciudad de Valladolid mediante un contador de partículas modelo CPC 3022A de TSI.

II.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- El primer objetivo es el análisis de la evolución temporal de la base de datos generada, relativa a la concentración numérica de partículas. En ella se tratan los datos instantáneos (valores tal y como los da el instrumento, con resolución temporal de cinco minutos), y los promedios horarios, diarios y mensuales.
- Un segundo objetivo es realizar una estadística global de cada una de estas series.
- El tercer objetivo ha sido el estudio del ciclo diurno tomando como base los promedios horarios.
- Como objetivo adicional y que ha aparecido durante la realización del presente trabajo, se añade el estudio del impacto que la construcción de la autovía ha tenido en los valores de fondo de la ciudad de Valladolid.

CAPÍTULO III
INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LOS
AEROSOLES

III.1. EL AEROSOL ATMOSFÉRICO

III.1.1. DEFINICIÓN

Atendiendo a la definición dada por Willeke and Baron (1993), se dice que *“los aerosoles son el conjunto de partículas sólidas o líquidas en suspensión en un medio gaseoso, lo suficientemente extenso como para permitir su observación y medida, entendiendo también el término aerosol como el conjunto de partículas y el medio donde están inmersas”*.

El grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) define los aerosoles como *“grupo de partículas sólidas o líquidas transportadas por el aire, con un tamaño de 0.01 a 10 μm que pueden permanecer en la atmósfera al menos durante unas horas”*.

III.1.2. CLASIFICACIÓN Y ORIGEN

Su clasificación se podrá realizar en función de diferentes características.

Si estas partículas se emiten directamente a la atmósfera, se denominan primarias. Si se forman debido a un proceso de conversión de gas a partícula, secundarias.

Si la realizamos **atendiendo a su origen**, los aerosoles atmosféricos se clasifican en:

Naturales: compuestos principalmente por cenizas volcánicas, esporas, sal marina, polvo mineral, bacterias, virus, polen, etc

Antropogénicos: derivados de la actividad humana, tales como humo de las chimeneas, partículas minerales surgidas de procesos industriales, vehículos, etc... y partículas producidas en la misma atmósfera por reacciones fotoquímicas a partir de contaminantes gaseosos como sulfatos, nitratos, etc...

En la atmosfera tenemos una mezcla de ambos tipos.

III.1.3. GENERACIÓN, TRANSPORTE Y DEPOSICIÓN

Existen diversos **mecanismos generadores** de aerosoles: combustión, reacciones químicas entre sustancias precursoras, erosión de la superficie terrestre. Residen principalmente en las dos capas más bajas de la atmósfera: la mayor parte de éstas partículas se encuentran en la troposfera (<10km) pero también pueden inyectarse dentro de la estratosfera (>10km), como por ejemplo, los producidos tras una gran erupción volcánica.

Desde que han sido generados hasta su eliminación, los aerosoles atmosféricos son transportados a una distancia variable de la fuente. Por una parte pueden experimentar cambios físicos y químicos debido a procesos como la condensación/evaporación, coagulación, etc.... y por otra pueden interaccionar con las nubes. En la condensación el vapor de agua se adhiere a la superficie de las partículas causando su crecimiento. La coagulación es un proceso que se suele producir cerca de la fuente que da origen a los aerosoles y en el que pequeñas partículas chocan y se unen a otras para formar partículas más grandes, lo que implica una disminución en la concentración.

La eliminación de los aerosoles puede darse de dos formas distintas: o bien por **deposición seca** (acción gravitatoria, choques con obstáculos, por coagulación, etc...) o bien por **deposición húmeda**, en la que intervienen dos mecanismos: la precipitación (la propia partícula que ha dado lugar a la formación de la nube acaba cayendo a la superficie terrestre) y el *scavenging* (la partícula es interceptada por nubes o gotas de niebla, lluvia o nieve y **arrastrada** por ellas).

El **tiempo de vida** de los aerosoles en la atmósfera puede variar de horas a semanas en la troposfera y llegar a años si tales partículas alcanzan la estratosfera ya que en esta capa no se producen procesos de eliminación tales como condensación y precipitación (Willeke and Baron, 1993), y pueden ser transportadas hasta distancias de varios miles de kilómetros. En general, el tiempo de vida de los aerosoles atmosféricos es muy pequeño en comparación con el de la mayoría de los gases de efecto invernadero.

III.1.4. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO DE LOS AEROSOLES

La importancia del estudio de los aerosoles radica **entre otros aspectos**, en el **impacto** que tienen **a dos niveles**: en la calidad del aire y en el clima.

La importancia de cómo afectan en **la calidad del aire** se ve reflejada en los efectos adversos en la **salud**, ya que muchos aerosoles como polvo, gramíneas o contaminantes pueden causar alergias o enfermedades de las vías respiratorias. Las partículas de mayor diámetro ($>10\mu\text{m}$) se filtran en la nariz y garganta, y no causan problemas. Las de menor tamaño se pueden instalar en bronquios y pulmones y las menores de $0.1\mu\text{m}$ pueden alcanzar la circulación sanguínea.

También afecta a la **visibilidad** debido a que sus propiedades de absorción y dispersión de la luz solar su presencia disminuye la misma y puede ser peligroso en determinadas circunstancias. Destacar por ejemplo el cierre del espacio aéreo islandés debido a la gran erupción volcánica del Eyjafjallajökull del año 2010.

Respecto al **impacto en el clima** podemos decir que los estudios más recientes resaltan la importancia de los aerosoles atmosféricos a la hora de determinar los posibles cambios en el clima terrestre. Los aerosoles juegan un papel fundamental en el clima terrestre, de manera **directa** por su interacción con la radiación que llega del sol, e **indirectamente** por los cambios que producen sobre las propiedades microfísicas y ópticas de las nubes (cf. sección 1.3).

III.2. BALANCE RADIATIVO Y FORZAMIENTO

III.2.1. BALANCE RADIATIVO TERRESTRE

La Tierra, para mantenerse térmicamente estable a lo largo del tiempo debe ser capaz de evacuar, en término medio, toda la energía recibida en forma de radiación. La mayor parte de la energía que recibe la Tierra proviene del sol (radiación de onda corta) y parte de ésta es reflejada de nuevo al espacio por las nubes, la superficie y el aire, mientras que otra parte de es absorbida por el sistema Tierra- Atmósfera y reemitida en forma de calor como radiación de onda larga. **Estos intercambios permiten mantener el equilibrio térmico del planeta.**

III.2.2. FORZAMIENTO RADIATIVO (*radiative forcing*)

El término forzamiento radiativo se utiliza para enfatizar que **el equilibrio radiativo de la tierra está siendo desplazado de su punto habitual** debido a la alteración de alguno de los factores que afectan al balance tierra-atmósfera. Es un cambio de la energía por unidad de superficie del planeta y se expresa en $W \cdot m^{-2}$ (unidades de flujo de energía). El signo del forzamiento radiativo (F_R) puede ser positivo (provoca un calentamiento del sistema) o negativo (enfriamiento).

III.2.3. FORZAMIENTO RADIATIVO DE LOS AEROSOLLES

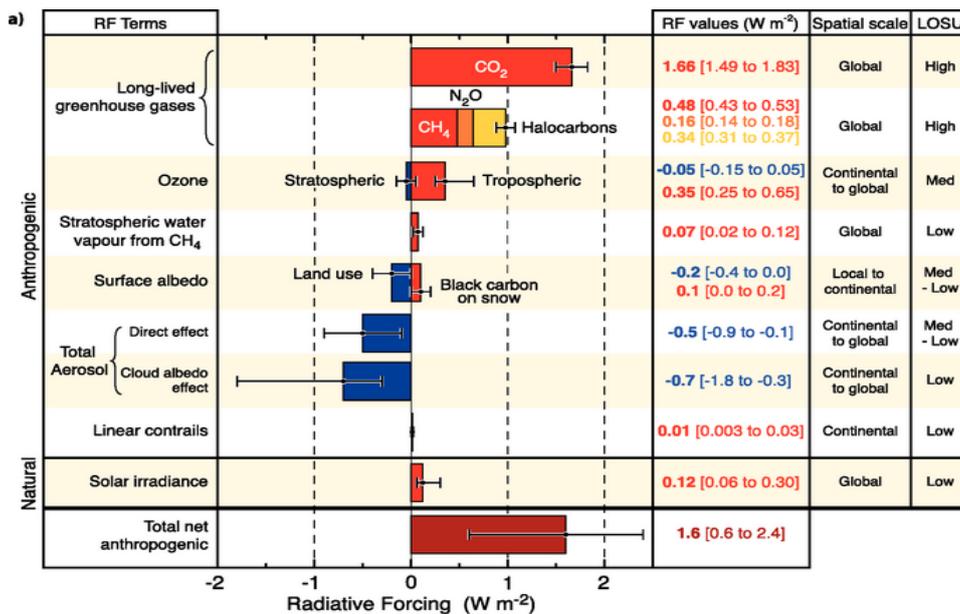
Desde la revolución industrial se produce la emisión continuada y creciente de **gases y partículas** que por una parte alteran la composición de la atmósfera y por otra parte interaccionan con la radiación solar incidente. Estas partículas de origen antropogénico se añaden a los aerosoles de origen natural y contribuyen al forzamiento radiativo, pudiendo así hablar de **forzamiento radiativo antropogénico**.

Los aerosoles juegan un papel importante en la comprensión de los efectos climáticos globales y regionales por medio de sus efectos directos e indirectos.

- Los **efectos directos de atenuación** (extinción) de la radiación solar están relacionados con el *scattering* y la absorción de ésta:
 - **Scattering**: la mayoría de los aerosoles reflejan y/o dispersan la luz del sol (sobre todo los sulfatos y nitratos). **En la parte alta de la atmósfera la energía que llega proveniente del sol se refleja de nuevo al espacio, lo que reduce la radiación solar que llega a la superficie.** Éste efecto directo **enfri**a el sistema tierra-atmósfera.
 - **Absorción**: algunos aerosoles absorben la luz del sol (sobre todo los carbonáceos), lo que provoca por una parte el **calentamiento de la atmósfera** pero por otro lado un **enfriamiento de la superficie terrestre**.
- Los **efectos indirectos** están relacionados con la posibilidad que tienen los aerosoles de modificar las propiedades microfísicas de las nubes ya que son núcleos de condensación de nubes (CCN, *cloud condensation nuclei*) y núcleos de hielo (CIN, *cloud ice nuclei*). Pero por otra parte también pueden influir en las propiedades macrofísicas de éstas (**propiedades ópticas, características radiativas** como el albedo) que a su vez influyen en las precipitaciones (tiempo de vida y cobertura nubosa).

Según el informe de la IPCC de 2007 elaborado con el fin de **cuantificar los mecanismos del forzamiento**, en el que se elaboró una lista de los principales componentes antropogénicos del forzamiento radiativo y su influencia en el cambio climático, se mostró con una alta fiabilidad que **la actividad humana ha incrementado desde 1750 el nivel de forzamiento radiativo positivo en +1.6 (+0.6 a +2.4) $W \cdot m^{-2}$** .

La siguiente tabla resumen muestra la magnitud del forzamiento radiativo en el 2005 respecto al comienzo de la era industrial (1750) para varios factores (naturales y antropogénicos) que influyen en el forzamiento (de color rojo si éste es positivo y azul si es negativo). Se indican también las incertidumbres de los respectivos valores.



En primera instancia se pone de manifiesto lo importante que ha sido la actividad humana en los cambios de cada uno de los componentes.

A escala global, los efectos directos (-0.5 (-0.9 a -0.1) $W \cdot m^{-2}$) e indirectos (-0.7 (-1.8 a -1.3) $W \cdot m^{-2}$) de los aerosoles son comparables en magnitud pero de **signo contrario** al generado por los gases de efecto invernadero de larga vida, que contribuyen de manera positiva al forzamiento en 2.63 (± 0.26 $W \cdot m^{-2}$). El problema es que **la incertidumbre sobre el forzamiento radiativo debido a los aerosoles es del mismo orden que el efecto mismo**.

La razón para tan alta incertidumbre se basa en que **la distribución espacial y temporal de los aerosoles atmosféricos es muy variable**. Además los mecanismos de interacción con las nubes son de tan elevada complejidad que por sí mismos ya añaden una gran incertidumbre debido al bajo nivel de conocimiento científico que se tiene sobre ellos.

Como **conclusión**, podemos decir que son **dos** las **contribuciones** que tienen todo el peso cuando hablamos de **cambio climático: las producidas por los gases y por los aerosoles**. Mientras que el nivel de conocimiento es alto para la primera (efecto invernadero), actualmente es un desafío a nivel científico conocer cómo influyen los aerosoles al mismo, de tal modo que **la contribución de los aerosoles constituye una de las mayores fuentes de incertidumbre para los modelos climáticos** (Solomon et al, 2007). Para ampliar el conocimiento sobre los aerosoles se han desarrollado técnicas de medida de las propiedades de los aerosoles a nivel global.

III.3. TÉCNICAS DE MEDIDA DE LOS AEROSOL

Existen dos métodos distintos: *remote sensing* (detección remota) y medidas “*in situ*”.

En la **detección remota** se recoge información sin la existencia de contacto directo con los aerosoles, por lo que la instrumentación no realiza medidas directas. Conociendo la radiación solar incidente se evalúa cuánto se ve ésta afectada por la presencia de aerosoles en la atmósfera (sufrirá una atenuación/extinción debida a los procesos de *scattering* y absorción). Como ejemplos de este tipo de medidas se tienen las observaciones desde satélites, la fotometría solar, LIDAR,...

En el caso de las medidas “in situ” se toman directamente muestras de aire que atraviesan el cuerpo del instrumento. A partir de diferentes leyes físicas (dependiendo del instrumento en cuestión) éste nos dará información de la composición química, tamaño, concentración, forma, etc... La desventaja que muestra ésta técnica es que solo podemos obtener información de los aerosoles que se encuentren al nivel de la instrumentación, por lo que integrar esta instrumentación in situ a bordo de aviones para poder hacer medidas de la atmósfera en columna ha supuesto todo un avance científico.

III.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS AEROSOLES

Las características más relevantes de los aerosoles que son objeto de estudio a la hora de determinar sus efectos son: composición química, tamaño, forma, higroscopia (capacidad de la partícula de absorber agua) y **concentración**. Será en ésta última en la que en el resto del trabajo centremos todo **nuestro interés a nivel de superficie** (la mayor parte de la concentración de aerosoles se sitúa en los primeros 2 km). De entre todas las formas que se puede expresar esta magnitud destacamos la concentración másica y la numérica.

La **concentración másica** se expresa en masa por unidad de volumen (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ o $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), usado para las medidas de calidad del aire. Varía desde unos pocos g/m^3 de un aire limpio a los 1000 g/m^3 que pueden alcanzarse en una atmosfera contaminada. Destacan las medidas de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 refiriéndose a la concentración de partículas que hay por debajo de 1, 2.5 y 10 micras de diámetro.

Los límites que aconseja la **OMS** de PM_{10} son 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de media anual y 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de media diaria (24h), y de $\text{PM}_{2.5}$ son 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de media anual y 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ diaria. El objetivo en la **Unión Europea** de cara a 2015 es un limite en PM_{10} los 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de media anual y que no se superen los 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de media diaria más de 7 días seguidos; en $\text{PM}_{2.5}$ se ha establecido como objetivo de cara al año 2015 no superar los 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de media anual.

La **concentración numérica** es el número de partículas por unidad de volumen. Específicamente se trabajará en (cm^{-3}). El capítulo IV se dedica a dar a conocer esta magnitud en estudios realizados en otros emplazamientos.

CAPÍTULO IV

LA BASE DE DATOS. CONTEXTO DE LA MAGNITUD

INTRODUCCIÓN

En la primera parte de este capítulo se va a presentar la base de datos que se ha creado para almacenar los datos recogidos por el CPC. En la segunda parte se pretende poner al lector en el contexto de la magnitud de dichos datos: la concentración de partículas. Para ello se comentarán estudios realizados con contadores de partículas (no necesariamente con el modelo CPC 3022A).

IV.1. LA BASE DE DATOS

La base de datos está compuesta por las muestras de la concentración de partículas registradas por el CPC 3022A con una resolución temporal de 5 minutos, 24 horas al día, desde el 16 de junio de 2011 hasta el 3 de junio de 2013. Este tipo de medidas son las primeras que se realizan en la provincia de Valladolid siendo 138569 el número total de datos registrados.

Para adquirir una visión general de la base de datos se comienza representando el número de medidas realizadas cada mes, que se distribuyen como puede verse en la Figura III.1.



Figura IV.1. Número de medidas realizadas por el CPC desde el 16 de junio de 2011 hasta el 3 de junio de 2013

Se va a dar el dato de las medidas realizadas cada mes en tanto por ciento (%), es decir, la **proporción de medidas realizadas cada mes respecto a las que se deberían producir si el instrumento funcionase ininterrumpidamente.**

Mes	$N_{med} t^{ca}$	$N_{med} real$	% medidas
jun-11	8610	1390* ¹	16.1
jul-11	8897	2361	26.5
ago-11	8897	6122	68.8
sep-11	8610	3859	44.8
oct-11	8897	5312	59.7
nov-11	8610	7177	83.4
dic-11	8897	8768	98.6
ene-12	8897	6790	76.3
feb-12	8323	7315	87.9
mar-12	8897	8817	99.1
abr-12	8610	7979	92.7
may-12	8897	8862	99.6
jun-12	8610	7695	89.4
jul-12	8897	2949	33.2
oct-12	8897	408* ²	4.6
nov-12	8610	4649	54
dic-12	8897	8897	100
ene-13	8897	8587	96.5
feb-13	8036	8022	99.8
mar-13	8897	8885* ³	99.9
abr-13	8610	4554	52.9
may-13	8897	8897	100
jun-13	8610	852* ⁴	9.9

*¹ Se empieza a medir el día 16 de junio de 2011.

*² En octubre de 2012 sólo se mide los días 30 y 31.

*³ Cambio horario el día 30 de marzo.

*⁴ Se acaba de medir el día 3 de junio de 2013.

Tabla IV.I. Número de medidas

En esta tabla se muestran las medidas realizadas cada mes.

*Como el CPC vuelca datos cada cinco minutos, cada día se obtendrían 287 medidas caso de que se estuviese midiendo ininterrumpidamente. Este valor multiplicado por el número de días del mes nos da el número de medidas que teóricamente se debería realizar (**columna 2**, $N_{med} t^{ca}$).*

*En la **columna 3** se muestra el número de medidas experimentales realizadas ($N_{med} real$).*

*La **última columna** nos informa sobre qué **porcentaje de medidas** se ha realizado en ese mes sobre el teórico.*

Con la línea gruesa en mitad de la tabla se quiere indicar que por motivos técnicos hay dos meses (agosto y septiembre de 2012) en los que el instrumento no estuvo midiendo.

Del estudio de estas medidas se ha encontrado que siendo el límite diario de 287 medidas, hay un día que llega a 299 (el 30 de octubre de 2011). No es un fallo del instrumento, sino que ese día hubo cambio de hora a las 2 de la madrugada. Al coincidir con que esa jornada fue completa (se midió de 0:00h a 23:55h), la hora de 2 a 3 de la madrugada está por duplicado. Por la misma razón, el día 30 de marzo de 2013 (cambio a hora de verano) se tiene esa hora de menos.

Mientras la Figura IV.1 muestra el número de medidas realizadas cada mes, la Figura IV.2 representa la proporción sobre los valores teóricos. El objetivo de esta nueva representación es observar de forma gráfica qué meses no entrarían en un posible filtrado de datos para un estudio

mensual. Por ejemplo si decidiéramos filtrar los meses que no tuvieran más del 50% de mediciones cincominutales, eliminaríamos jun-11, jul-11, sept-11, jul-12, oct-12 y jun-13.

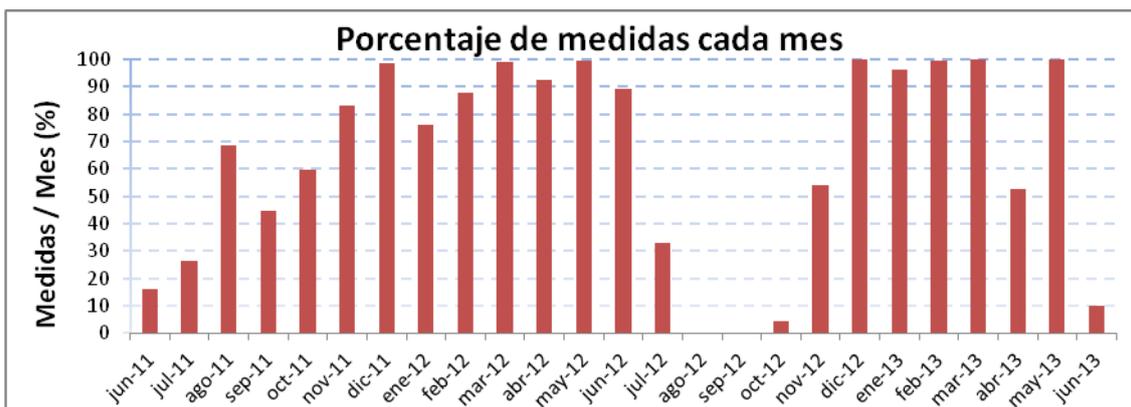


Figura IV.2. Porcentaje de medidas cada mes.

No se ha aplicado ningún filtro de datos en este trabajo, pero en el futuro quizá se decida hacer un tratamiento de este tipo a nivel horario (decidiendo que las horas válidas son, por ejemplo, aquellas que tengan al menos seis mediciones cincominutales de las 12 posibles), o a nivel diario (en función de las horas medidas cada día respecto de las 24 posibles), etc...

Observando las figuras IV.1 y IV.2 se debe matizar que aunque se ha tratado de que las medidas se realicen de forma continuada, los problemas derivados del mantenimiento y operatividad tanto del instrumento como de la estación de medidas en la que se encuentra, provocaron intervalos de menor actividad (o nula).

Los períodos en los que ha habido **menor** número de **mediciones** son:

- Junio y julio de 2011: por una parte las mediciones dieron comienzo el 16 de junio y la fase de puesta a punto para que el instrumento funcionase de un modo automático y sin cortes duró prácticamente un mes (por problemas, principalmente de los puertos COM).
- **Verano de 2012** que comprende desde el 17 de julio hasta el 30 de octubre y del que es preciso comentar varios aspectos. En primer lugar, uno de los instrumentos de la estación de medidas (nefelómetro) se envió a Canarias a una campaña de medición. Por esas fechas el APS dejó de medir correctamente (no se ha solucionado el problema hasta hace unos meses) y en ese momento (julio de 2012) el grupo de investigación se planteó el cierre de la estación ya que el mantenimiento de ésta para un solo instrumento (el CPC) no parecía lógico. Finalmente se decidió a finales de octubre seguir con los registros de este instrumento por ser bastante automático (exceptuando los cambios del butanol).
- Junio de 2013: el 3 de junio se registró el último dato a presentar en este trabajo.

El resto de los meses tienen un número suficiente de medidas.

IV.1.1. ORDEN DE LA BASE DE DATOS

La base de datos está ordenada del siguiente modo:

- **Carpeta de Datos Brutos**

- **Subcarpeta de archivos .dat:** son los archivos que nos da el instrumento por cada período de medidas desde el inicio de la toma de datos hasta una parada, bien técnica o bien debida a un fallo del instrumento.
- **Subcarpeta de archivos .txt:** son los archivos generados a partir del software AIM (*Aerosol Instrument Manager*).

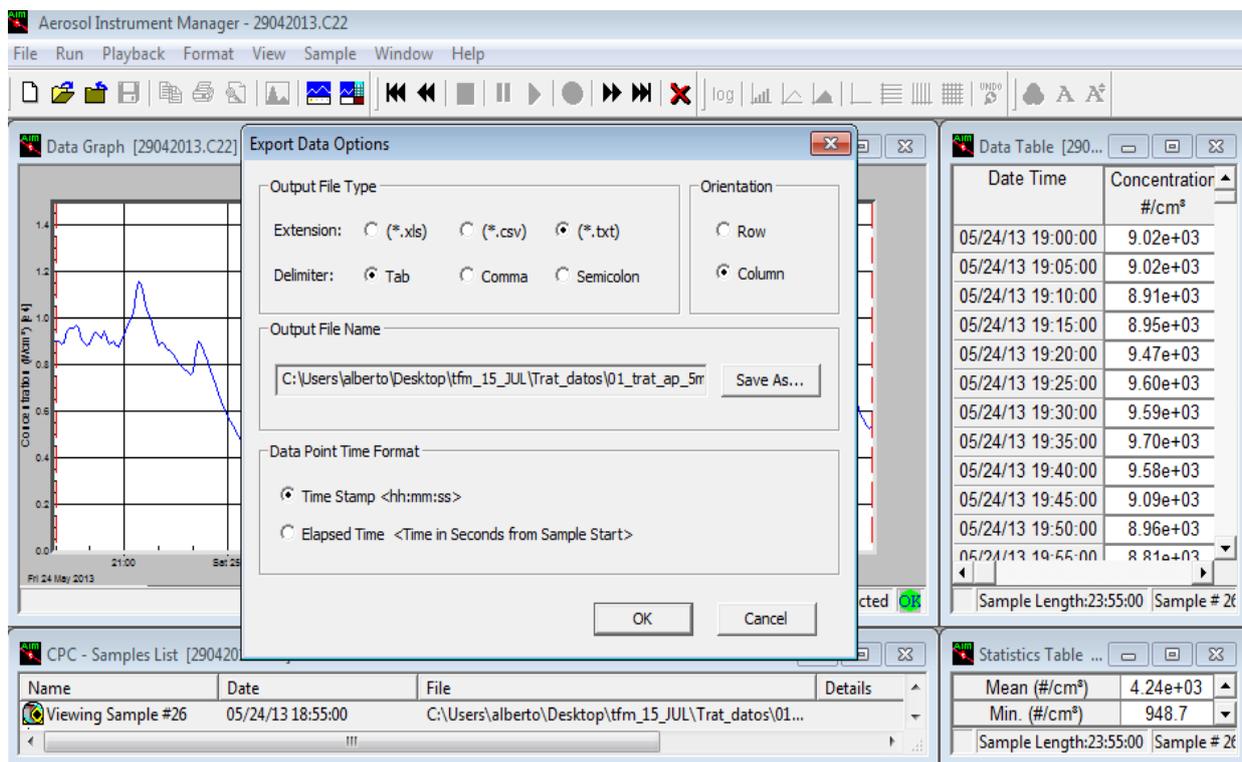


Figura IV.3. Interfaz del software AIM (Aerosol Instrument Manager) con las opciones ya elegidas para pasar los datos a .txt.

La figura IV.3 muestra la interfaz del software con las opciones ya elegidas para pasar los datos a .txt. (*Export Data Options*). Estas opciones cubren la gráfica del día 24 de mayo de 2013. En la tabla de la derecha se observa que las mediciones comenzaron a las 19h (UTC) y justo debajo de ella aparece “*Sample Length: 23:55:00*”, es decir, que ésta muestra acaba a las 18:55h del día 25 de Mayo de 2013. Se tiene programado el CPC para que en ese momento empiece una nueva adquisición de datos.

- **Carpeta de Datos Tratados**

En esta carpeta se guardan los datos promediados. La herramienta utilizada para el procesamiento ha sido Matlab que se adapta perfectamente al tratamiento de datos de series temporales. Se han desarrollado programas que permiten realizar promedios a partir de los archivos *.txt* disponibles en la **subcarpeta de archivos *.txt***. Además la mayoría de las representaciones también se han realizado con esta herramienta.

Este directorio lo tenemos dividido en tres, asociados con cada una de las frecuencias promediadas.

- **Subcarpeta de promedios horarios *hh_txt***
- **Subcarpeta de promedios diarios *dd_txt***
- **Subcarpeta de promedios mensuales *mm_txt***

Quizá en un futuro se añada la **Carpeta de Datos Filtrados**. Esta tercera carpeta será la destinada de almacenar los valores que superen filtros como el comentado previamente (horario, diario, mensual...). También se pueden descartar valores si éstos son extremos, están aislados y no hay razón física que los justifique (datos anómalos).

IV.2. CONTEXTO DE LA MAGNITUD

Como ya se ha mencionado en más de una ocasión, en este trabajo se va a tratar con la concentración numérica de partículas o sea el número de partículas por unidad de volumen que el CPC va a suministrar (la unidad es cm^3). Para contextualizar esta magnitud, se procede a la presentación de los valores que se han obtenido en otros emplazamientos.

- En Ziemba et al., (2006), al observar la concentración total monitorizada con un **CPC-3022A** (como el nuestro) en un ambiente rural del oeste de los Estados Unidos (Dirham), se obtuvo como **valor promedio 7735 cm^{-3}** y una **mediana de 6600 cm^{-3}** .
- El estudio realizado en Zhu et al. (2002) de la concentración de partículas cerca de una autovía principal de California durante los meses de mayo a julio de 2001, donde el flujo medio de automóviles por hora fue de 13900, da como resultado unos valores de 130000 partículas por cm^3 en los momentos de menor tránsito y de 200000 en los de mayor.
- En Aalto et al. (2005) se lleva a cabo un estudio en cinco ciudades europeas con un CPC 3022A en cada ciudad (Augsburgo, Barcelona, Helsinki, Roma, y Estocolmo). Los resultados muestran que en todas ellas las **concentraciones de partículas en invierno son mayores que en verano**. Concretamente Roma y Barcelona entre 4 y 10 veces más ($\sim 100.000 \text{ cm}^{-3}$), en Augsburgo el triple y en Helsinki y Estocolmo el doble que en verano. El máximo de las medias **mensuales** registrados en las ciudades menos contaminadas (Helsinki y Estocolmo) está entre 10.000 cm^{-3} y 20.000 cm^{-3} , mientras que el mínimo en verano oscila entre $5.000\text{-}6.000 \text{ cm}^{-3}$.

Teniendo ahora una idea inicial de la base de datos que se va a tratar y de su magnitud, se da paso al análisis de la misma.

CAPÍTULO V
INSTRUMENTO DE MEDIDA

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es hacer una pequeña introducción de los principales tipos de contadores de partículas y sus principios básicos de funcionamiento que permita asentar, en primer lugar, los conceptos básicos de este tipo de instrumento y poder pasar en la siguiente sección al que se ha utilizado específicamente en la toma de datos que más adelante será analizada: el contador de partículas CPC 3022A. El desarrollo de éste instrumento se ha realizado por la empresa TSI.

Las aplicaciones del CPC son varias: entre otras destacamos la investigación de los aerosoles, estudio de la calidad del aire en ambientes interiores y exteriores, investigación de la formación y crecimiento de partículas, estudios atmosféricos y climatológicos, evaluación de la exposición a gases de combustión de motor, etc. (Manual CPC 3022A, 2002).

V.1. CONTADORES DE PARTÍCULAS

Se hablará en primer lugar del OPC (Optical Particle Counter), desarrollando el principio de operación del mismo porque, aunque no sea el instrumento utilizado para este trabajo (el CPC, *Condensation Particle Counter*), va a permitir entender el funcionamiento de éste de un modo natural y se podrá deducir además la razón de porqué evolucionó la tecnología hasta él. Finalmente, se añadirán unos comentarios sobre las nuevas variantes surgidas al CPC, como el WCPC (*Water Condensation Particle Counter*) y el UCPC (*Ultrafine Condensation Particle Counter*).

V.1.1. CONTADORES DE PARTÍCULAS ÓPTICOS (OPC)

V.1.1.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

En primer lugar se va a explicar el fenómeno que nos permite ver el polvo a contraluz: la luz solar ilumina el polvo, que se encuentra inmerso en un medio material como es el aire. Las partículas de polvo dispersan la luz solar incidente (*scattering*) y el ojo humano ve el polvo (más exactamente, ve la luz dispersada por el polvo).

Un contador de partículas óptico (OPC, *Optical Particle Counter*), utiliza los mismos principios pero maximiza la eficacia debido a que como fuente de luz, en vez de la luz solar tiene una fuente de luz de alta intensidad (un láser) y en vez del ojo humano tiene detectores de acumulación de luz altamente sensibles (fotodetectores).

Se detalla a continuación los elementos que componen un OPC. Los primeros modelos utilizaban como fuente de luz el **láser** de helio-neón (He-Ne) pero actualmente se emplea un diodo láser de estado sólido puesto que éste ofrece mayor potencia, tamaño más pequeño, peso más ligero y menor coste. Un conjunto de **lentes** coliman y enfocan la luz del láser de tal modo que éste ilumina la región de muestra de partículas, llamado **volumen de visualización**; es una cámara pequeña a la que es atraído el medio de muestra (líquido, gas o aire) en el que incide el láser. Como consecuencia las partículas dispersan (reflejan) luz y un **fotodetector** (dispositivo eléctrico sensible a la luz) agrupa las fuentes de luz dispersadas por las partículas e identifica cada destello, convirtiéndolo en una señal eléctrica o pulso. Un **amplificador** convierte los pulsos a voltaje, y un **analizador de altura de pulso** los recoge y evalúa en magnitud, clasificándolos por tamaño en distintos canales llamados depósitos, que contienen los datos de cada pulso y los correlaciona con los tamaños de las partículas. Por último, una **caja negra** (conjunto de circuitos de soporte) convierte la información contenida en cada depósito a datos de partículas (tamaños, número, etc...).

Es decir, en lo referente a la concentración podemos decir que **el número de partículas se obtiene a partir de la cantidad de pulsos detectados tras el scattering.**

V.1.1.2. DEPENDENCIAS EN EL FENÓMENO DE SCATTERING

Respecto a la dispersión de las partículas tras la incidencia del haz láser es necesario comentar que la cantidad de luz que **una partícula dispersa puede variar con distintos factores**, entre los que destacan la **forma** y **tamaño** de la partícula, su capacidad reflectora (**albedo**), la **fuentes de luz incidente** y el **ángulo de detección**.

De la **forma** y **tamaño** de las partículas debemos precisar que rara vez son lisas y esféricas, sino que realmente son irregulares, y al ser detectadas en el volumen de visualización dispersan una cantidad de luz diferente dependiendo de cómo se las ilumine (a lo largo o a lo ancho). Además es obvio que dispersarán más luz cuanto más grandes sean, por lo que hay que tener presente que para partículas “demasiado” grandes, la intensa luz dispersada saturaría el fotodetector. Por esa razón todos los contadores aceptan un rango de partículas determinado.

Por su parte, el **albedo** de la partícula influye en la dispersión puesto que algunas partículas son más reflectoras que otras (por ejemplo, el aluminio), lo cual produce más luz dispersa en el fotodetector, que a su vez produce un pulso más grande. Al detectar un gran destello puede contabilizarla como partícula de mayor tamaño que lo que realmente es. Por el contrario, algunas partículas son menos dispersoras (por ejemplo, el carbono) y el contador de partículas detecta una partícula que es más pequeña de lo que realmente es.

Para ver cómo depende la dispersión de la **fente de luz incidente** hay que matizar que no se hace referencia a la luz policromática. Sólo se centra la explicación en incidencia láser (luz monocromática), que es la empleada desde hace años. Con éste propósito es necesario señalar que la intensidad de un láser no es uniforme: es más intenso en el centro que en los bordes, siendo la distribución de ésta intensidad una gaussiana.

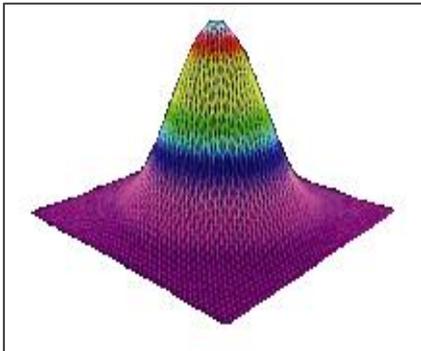


Figura V.1. Intensidad de un haz láser

En esta figura se muestra el haz de un láser proyectado sobre una cuadrícula. Los niveles de intensidad del láser aumentan hasta un punto máximo situado en el centro del haz (zonas blancas y rojas). La cantidad de luz dispersada por las partículas será máxima cuando las incida el centro.

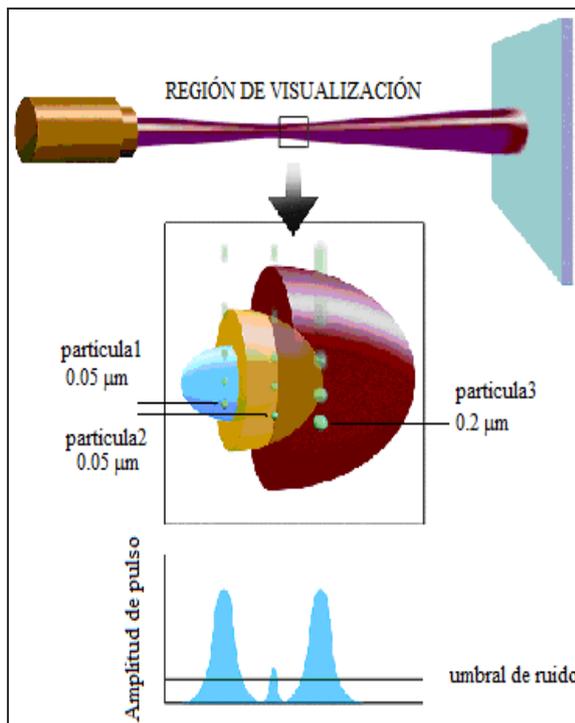


Figura V.2. Amplitud de pulso para distintos tamaños de partícula y para distintos puntos de incidencia con el haz.

En esta figura se puede ver que la partícula1 que pasa a través del centro del haz láser está sometida a una luz de intensidad tal que la amplitud de pulso es mayor que la partícula2, del mismo tamaño que la 1 pero que pasa a través del borde del haz. Como se muestra, la misma partícula generaría distintas amplitudes de pulso en función del punto de incidencia del haz. Una partícula más grande que pase por el borde del haz (partícula3) puede proporcionar la misma amplitud de pulso que una partícula pequeña que atraviesa el centro (partícula1).

V.1.2. CONTADORES DE PARTÍCULAS CONDENSADAS (CPC)

Para detectar partículas más pequeñas de 1 μm , se utiliza el Condensador de Partículas Condensadas (CPC, *Condensation Particle Counter*). Lo que hace este instrumento es exponer las partículas antes de introducirlas en el volumen de medida a vapor supersaturado que condensa sobre ellas. Todas las partículas crecen hasta aproximadamente el mismo tamaño (1 μm), introduciéndose después en el volumen de medida donde incide un haz láser que genera el pulso. La medida del pulso generado por el scattering de la luz en un fotomultiplicador, proporciona información sobre el número de partículas por centímetro cúbico de aire.

Al ser necesario el incremento del tamaño de las partículas para poder ser contadas ópticamente, la altura del pulso registrado no tiene información sobre el tamaño original de la partícula como es el caso del OPC. La **ventaja** es que el CPC puede detectar el número de partículas integral con un límite en tamaño inferior entorno a los 0.01 μm .

Desde 1970 hasta el 2003 el líquido habitual utilizado para saturar el flujo e incrementar el tamaño de las partículas ha sido el butanol. El problema en la utilización de este tipo de fluido de trabajo se observó durante su **operación en lugares con altos valores de humedad relativa ambiental**. La propiedad de higroscopia de las partículas hace que las partículas tiendan a absorber agua. En ambientes con alto grado de humedad y cuando se monitoriza con un CPC, el agua que contienen las partículas al entrar en contacto con el saturador es evaporada mezclándose con el butanol en fase vapor. Posteriormente, al entrar en el condensador, el butanol empobrecido por el agua pierde eficiencia al incrementar el tamaño de las partículas, con lo que ópticamente el número de partículas detectadas es inferior. En esos casos, **es aconsejado un continuo drenaje y sustitución del butanol utilizado**

Desde el año 2003 y con el objetivo de solucionar esta limitación de la instrumentación relacionado con la alta humedad relativa ambiental, así como evitar los malos olores habituales en los instrumentos que operan con butanol han surgido **dos variantes del CPC**: la primera de ellas es el **WCPC** (*Water Condensation Particle Counter*) que sustituye el líquido de trabajo (butanol) por el agua. **La otra variante** que se introdujo al CPC convencional consistió en **automatizar el drenaje** del agua condensada en el circuito de butanol.

V.1.3. CONTADORES DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS CONDENSADAS (UCPC)

Los CPC convencionales permiten la detección de partículas con un límite inferior de aproximadamente 0.01 μm . El gran interés existente en los últimos años en el estudio de partículas de diámetros menores que éste por su **incidencia sobre la salud humana** (recordemos que éstas partículas llegan a la circulación sanguínea pudiendo afectar a otros órganos), ha suscitado la investigación instrumental con el objetivo de obtener nuevos equipos que midan los niveles de partículas con diámetros de **pocos nanómetros**. Un ejemplo de ello son los contadores UCPC (*Ultrafine Condensation Particle Counter*), que permite medir partículas con un diámetro de 2.5nm (TSI, 2006).

V.1.4. VARIANTES TECNOLÓGICAS EN LOS CONTADORES DE PARTÍCULAS

Cuando se diseña un contador de partículas se pueden emplear diversas variaciones tecnológicas en función de la aplicación que vaya a tener.

V.1.4.1. ESPECTRÓMETRO Ó MONITOR

Como se mencionó anteriormente, la intensidad del haz del láser no es uniforme en todo el perfil del mismo. Una partícula que pase a través de un haz de láser emitirá primero un destello débil de luz a medida que ésta entra al haz, iluminándose mientras llega al centro, donde el destello será máximo. A medida que la partícula sale del haz volverá a atenuarse la luz que emite.

A menos que la parte “visualizada” del láser (la parte visible para el fotodetector) se limite al centro del haz, es imposible que el analizador de altura de pulso determine si el destello débil fue producto de una partícula pequeña transitando el centro o de una partícula grande transitando el borde. De esa forma, la capacidad del contador de partículas para medir con precisión los tamaños de las partículas se ve limitada por la tecnología empleada.

Los **espectrómetros** emplean técnicas de enmascaramiento para limitar la región de visualización a la parte central del haz láser, que al ser de intensidad constante se consigue mayor precisión (buena resolución) para discernir ligeras diferencias en los tamaños de las partículas. Además, requieren de muestras de poco volumen y que pasen lentamente a través

del haz láser ya que de esta manera es más fácil determinar el tamaño de la partícula. Esta tecnología proporciona datos de clasificación de tamaño de partícula específicos lo que hace de un espectrómetro el instrumento adecuado para **analizar la distribución de tamaño de los aerosoles**. El laboratorio de medidas “in situ” del GOA-UVA dispone de un APS (*Aerodynamic Particle Sizer*) que es un espectrómetro que proporciona la distribución de tamaños en el rango de (0.5–20) μm .

Hay muchas aplicaciones donde la clasificación por tamaño de partículas no es relevante y sólo se requiere de información general sobre ellas, como la concentración, siendo entonces apropiado un **monitor**. Éstos emplean toda la anchura del láser y debido a la diferencia de intensidad entre el centro y el resto del haz no pueden percibir diferencias entre los tamaños de partículas. Los monitores extraen muestras a mayor caudal que los espectrómetros ya que no requirieren de gran precisión para distinguir el tamaño de las partículas (no es necesario que pasen a gran velocidad por delante del haz láser).

V.1.4.2. DISPERSIÓN Ó EXTINCIÓN

Mientras que en los contadores de partículas por **dispersión** se analiza el pulso generado por la luz reflejada (dispersada) de una partícula cuando ésta pasa a través de la región de visualización iluminada por el láser, en los contadores de **extinción** se ilumina todo el volumen de visualización y se mide la sombra que la partícula crea en el fotodetector (zonas donde la luz se extingue). La tecnología de extinción sólo se emplea en contadores de partículas de líquidos. La de dispersión es la que se usa en el CPC, por ejemplo.

V.1.4.3. VOLUMÉTRICO Ó NO VOLUMÉTRICO

Los contadores de partículas **volumétricos** analizan todo el volumen de muestra de partículas y proporcionan muchos canales de clasificación en tamaño (buena resolución). Este tipo de instrumento interesa cuando se requiere distinguir el tamaño de las partículas (por ejemplo, en los espectrómetros).

Los **no volumétricos** examinan sólo una pequeña parte representativa de todo el volumen de muestra y tienen caudales mayores que permiten extraer mayor volumen total de muestra; por el contrario, sacrifican la diferenciación en los canales de clasificación por tamaño de partícula (poca resolución). Este es el caso del CPC, que no necesita diferenciar tamaño, sólo número de partículas.

Acabemos con tres apreciaciones que son relevantes sobre los contadores:

- 1. Los contadores de partículas no cuentan directamente partículas**, sino que o bien **detectan el aumento de energía** en la zona de muestra que originan los pulsos de luz dispersada por éstas (contador por dispersión) o bien **miden la caída de voltaje** en el fotodetector que producen **las sombras** que proyectan las partículas iluminadas (contador por extinción).
- 2. Los contadores de partículas no cuentan todas las partículas contenidas en un volumen**, sino que extrayendo muchas muestras de poco volumen se consigue representar estadísticamente el volumen total. Esto se llama incidencia estadística y es una representación válida del volumen total.
- 3. El CPC es un contador no volumétrico que monitoriza el flujo entrante con tecnología de dispersión.**

V.2. CONTADOR DE PARTÍCULAS CONDENSADAS (CPC)

Los Contadores de Partículas Condensadas (CPC, *Condensation Particle Counter*) son equipos que se utilizan para determinar la concentración de partículas, es decir, analizar el número de partículas por centímetro cúbico de muestra.

Todas las técnicas de conteo de partículas están limitadas por el tamaño más pequeño que se puede detectar. En el caso de que la partícula sea menor que el tamaño crítico aceptado, que para métodos ópticos es de 1 μm , el pulso generado por la luz dispersada no se puede distinguir del ruido de fondo, por lo que no pueden ser contadas. La gran innovación que se introdujo en el diseño del CPC para salvar esta limitación en las técnicas de conteo fue incrementar el tamaño de la partícula por condensación hasta aproximadamente 1 μm de tal modo que se posibilita la detección óptica.

El **CPC** utilizado en nuestro estudio es de la casa TSI **modelo 3022A**. Éste modelo mide la concentración numérica de partículas de diámetro mayor que 0.01 μm . Posee una eficiencia de detección del 90% en partículas de 0.015 μm y del 50% para partículas de 0.007 μm . Su rango de detección es muy amplio, y va desde 0.007 hasta $9.99 \cdot 10^6$ partículas/ cm^3 . El principio en el que está basado su técnica de medida involucra **tres procesos**: la **saturación** del fluido de trabajo, el **crecimiento** de las partículas **por la condensación** del vapor y la **detección** de las partículas por métodos ópticos (Manual CPC 3022A, 2002).

V.2.1. PRINCIPIO DE OPERACIÓN DEL CPC

Una vez que el aerosol entra en el CPC (Figura V.3) la partícula se conduce a través de una cámara que contiene un líquido volátil (en nuestro caso butanol) que se encuentra a una temperatura de (35 ± 0.3) °C. El aire de muestra circula a través de esta cámara caliente donde los vapores del alcohol se mezclan con el mismo.

Esta mezcla pasa a continuación por el tubo saturador, donde los vapores del butanol se supersaturan. A continuación pasa por el tubo vertical de condensación, que está a una temperatura de (10 ± 0.3) °C, donde gotas microscópicas de vapor supersaturado se condensan sobre las partículas (tan pequeñas como 0,01 μm) que van incrementado su tamaño hasta aproximadamente 1 μm (se entiende entonces que el CPC no pueda ofrecer

información sobre el tamaño de las partículas ya que al aumentar el tamaño de éstas hasta el mismo diámetro, sólo puede informar sobre su presencia). Este tamaño de $1\mu\text{m}$ es fácilmente detectable y su conteo a partir de métodos ópticos es más sencillo.

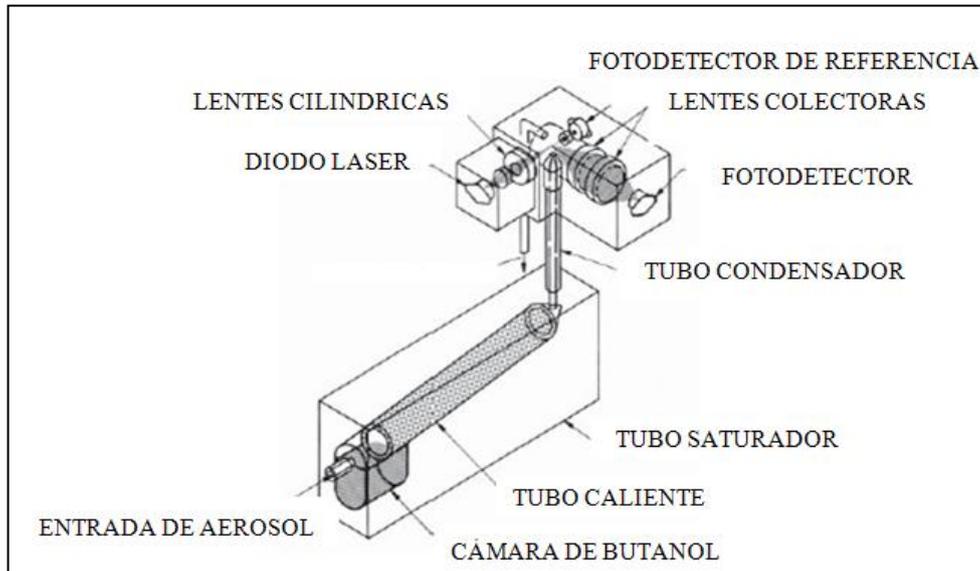


Figura V.3. Cámara principal del Contador de Partículas Modelo 3022A de TSI, la cual contiene el saturador, el condensador y la parte óptica. (TSI, 2002b).

El vapor se condensa fácilmente sobre partículas con tamaño mayor a 20nm ($0.02\mu\text{m}$), en cambio, sobre las partículas de tamaño inferior es más complicado. Para conseguirlo, es necesario que haya una alta supersaturación en la cámara de condensación.

El grado de supersaturación se define como la relación entre la presión parcial actual de vapor P y la presión de vapor de saturación P_s a una temperatura dada.

$$\text{supersaturacion} = \frac{P}{P_s} \quad ; \quad \log_{10} P_s = \frac{-52.3b}{T} + c$$

donde T es la temperatura, y las constantes b y c son propias del butanol.

El tamaño más pequeño de una partícula aerosol capaz de actuar como núcleo de condensación, denominado Diámetro de Kelvin, está relacionado con el grado de saturación a través de la siguiente ecuación:

$$\text{supersaturacion} = \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho R T d}\right)$$

donde γ , M y ρ son la tensión superficial, el peso molecular y la densidad del fluido condensado, R la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y d es el **Diámetro de Kelvin**.

A partir de la ecuación anterior se deduce que **a mayor grado de supersaturación se tiene un Diámetro de Kelvin inferior**, es decir, vamos a ser capaces de contar las partículas más pequeñas por métodos ópticos. En el diseño del instrumento hay que tener en cuenta un límite de saturación, porque si ésta es demasiado elevada puede iniciar la nucleación del propio butanol cuando no haya aerosoles, dando lugar a “partículas fantasma”.

Posteriormente, el aerosol entra en un **sensor óptico**, cuyas partes fundamentales son un láser de diodo y unas lentes colimadoras y cilíndricas (Figura V.3). Al incidir el haz láser sobre la partícula, se produce el fenómeno de *scattering* de la radiación incidente. Un fotodetector de referencia controla la intensidad del haz láser. A continuación se colecta toda la luz dispersada y se focaliza sobre el fotodetector “contador”, el cual incrementa el marcador de conteo en una unidad. La temperatura de la cámara óptica es de $(36 \pm 2) ^\circ\text{C}$, es decir, mayor que la de la zona de saturación, de forma que nunca se pueda condensar vapor sobre los elementos ópticos.

A continuación de la óptica, el aerosol atraviesa un filtro de tubo situado a la entrada del medidor de flujo (caudalímetro), y cuya misión es evitar su obstrucción (Figura V.4). Dicho caudalímetro mide la presión a través de un tubo capilar.

Tras el caudalímetro se sitúa otro filtro que colecta las partículas desde la combinación del flujo muestra y el flujo de bypass antes de entrar en la bomba. Tiene una superficie grande para la recolección con lo que no es necesario que se cambie a menudo. Su función es impedir la entrada de partículas en la bomba y evitar su obstrucción.

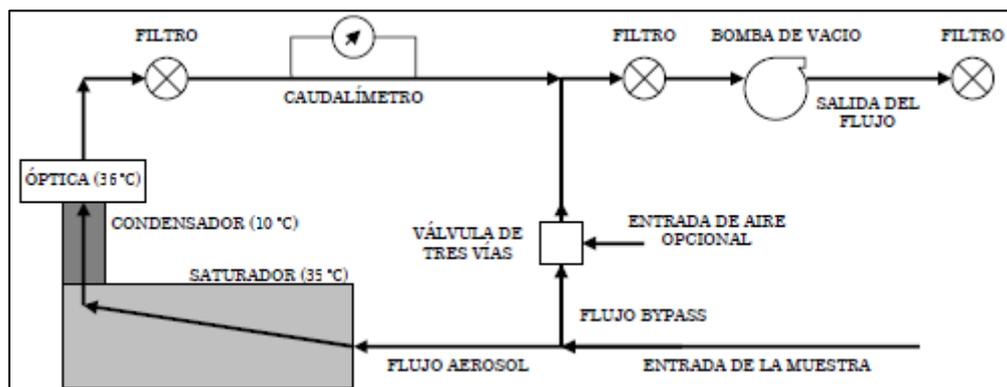


Figura V.4. Visión general de los diferentes componentes del Contador de Partículas 3022A.

Después de la bomba se encuentra el tercer y último filtro del equipo que no es necesario para el funcionamiento del CPC pero reduce el ruido y filtra las partículas generadas por la bomba.

V.2.2. MODOS DE OPERACIÓN DEL CPC: *low-flow* y *high-flow*

En función del flujo de entrada del CPC tenemos dos modos de operación (*high-flow* y *low-flow*) a pesar de que el flujo que atraviesa el sensor tiene un valor constante de 0.3 lpm.

- El modo **high-flow** permite que la muestra de aire atraviese el CPC muy rápido, minimizándose el tiempo de respuesta en la medida y la pérdida de partículas por difusión. Un flujo de 1.5 lpm entra en el CPC de los cuales 0.3 lpm fluyen a través del sensor y 1.2 lpm a través del bypass (Figura 2). La entrada de aire opcional permanece cerrada.
- El modo **low-flow** se utiliza cuando no queremos un flujo alto. En este caso a la entrada del CPC hay 0.3 lpm que van directamente al sensor y la válvula del bypass permanece completamente cerrada.

V.2.3. MODOS DE CONTEO DEL CPC

Una vez presentados los diferentes componentes del CPC y su principio básico de operación, en este apartado se caracterizarán los tres modos de conteo de partículas que el CPC 3022A posee para el cálculo de la concentración. Para ello es necesario primero definir dos conceptos nuevos, los cuales definen diferentes intervalos temporales. El primero de ellos es “*live-time*”, y es el momento en el que la electrónica del CPC se encuentra dispuesta a medir, ya que la partícula que generó el pulso de luz ha salido del volumen de medida. El segundo concepto es “*dead-time*”, que se define como aquel intervalo de tiempo durante el cual la partícula está siendo detectada, y por tanto, el detector es ciego a otras partículas que se encuentren en el volumen de medida.

Los tres modos de conteo del CPC, relacionados con la concentración total de partículas aerosol muestreada debido a las limitaciones en la detección del sensor óptico son: **conteo individual *real-time***, **conteo individual *live-time***, y **calibración fotométrica**.

V.2.3.1. CONTEO INDIVIDUAL *REAL-TIME*

Para concentraciones de aerosol por debajo de las 1000 partículas por cm^3 los pulsos eléctricos generados por la luz dispersada de cada partícula y que detecta el fotodetector se cuentan en tiempo real.

V.2.3.2. CONTEO INDIVIDUAL *LIVE-TIME*

Para concentraciones entre 1000 y 10000 partículas por cm^3 se cuentan los pulsos que generan cada partícula individual, pero sólo durante el intervalo de tiempo que hemos llamado *live-time*.

Con estos dos modos de conteo, el hecho de la aparición de una segunda partícula cuando se está detectando el pulso actual da lugar al llamado “fenómeno de coincidencia”. Su consecuencia es un aumento “irregular” de la anchura del pulso. En este caso el CPC paraliza el conteo hasta que sólo vuelva a detectar el pulso correspondiente a una sola partícula, y se aplica una corrección al número final de partículas contadas llamada “corrección de coincidencia”. Cuando éste fenómeno se da continuamente en intervalos temporales pequeños (milisegundos) el CPC entra en el siguiente modo de conteo, la calibración fotométrica.

V.2.3.3. CALIBRACIÓN FOTOMÉTRICA

Para concentraciones por encima de las 10000 partículas por cm^3 el instrumento mide la señal de la luz dispersada por todas las gotitas presentes en el volumen de visualización en cualquier momento. El voltaje que mide el fotodetector está calibrado de fábrica a una concentración conocida obtenida con instrumentos. De este modo, el CPC da la concentración de partículas asociada a ese voltaje

V.2.4. ERRORES DEL INSTRUMENTO

Ruido de fondo: 0.01 partículas / cm^3

Precisión en la concentración:

- $\pm 10\%$ por debajo de $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$.
- $\pm 20\%$ en el rango de concentración $5 \cdot 10^5$ y $9.99 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

Errores del sistema de muestras: aún por determinar, pero son mínimos.

CAPÍTULO VI
ANÁLISIS DE LAS MEDIDAS DE
CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se va a realizar una descripción completa de la serie de datos obtenida con el CPC en el laboratorio de mediciones “in situ” que el GOA-UVA tiene situado en las afueras de Valladolid en las instalaciones deportivas universitarias. Dicha descripción se llevará a cabo mediante la presentación del comportamiento temporal de la concentración total de partículas en base a un estudio estadístico convencional.

En primer lugar presentaremos la evolución de los **valores cincominutales (o instantáneos)**, es decir, los valores tal cual salen del instrumento, sin promedios de ningún tipo. Son importantes porque darán una perspectiva inicial de los datos que se van a manejar. Cuando se hable de este tipo de datos se emplearán indistintamente las dos nomenclaturas (cincominutales o instantáneos). Acabaremos el estudio de estos valores exponiendo los motivos de porqué no deben ser objeto de un estudio exhaustivo, enlazando esta idea con la necesidad de hacer promedios (obtenidos con Matlab).

A continuación se expondrá y analizará la evolución de los **promedios horarios** obtenidos a partir de los valores cincominutales, y de forma escalonada se continuará el estudio de los **promedios diarios** obtenidos a partir de los promedios horarios y los **promedios mensuales** obtenidos a partir de los promedios diarios. Se acabará este capítulo con el estudio del **ciclo diurno**, que consiste en aplicar el promedio de todos los datos horarios con la misma hora. Éste permitirá observar la evolución de los datos a lo largo de las 24 horas del día.

Los parámetros estadísticos característicos que serán objeto de estudio en todos los casos serán la media, la desviación estándar y los percentiles más significativos: percentil 0 (valor mínimo), 10, 25, 50 (mediana), 75, 90, 100 (valor máximo). Los distintos tipos de diagramas nos permitirán interpretar los datos obtenidos. Se utilizarán los de dispersión para caracterizar la evolución temporal de los datos que en ese momento sean objeto de estudio y eventualmente se le añadirá a este diagrama la desviación estándar. Con barras y sectores se visualizará el número de medidas realizadas cada día, hora, mes... Los histogramas de frecuencias relativas permitirán ver desde otro punto de vista la dispersión de los datos y con los diagramas de cajas y bigotes se representarán los parámetros estadísticos más significativos.

VI. 1. DATOS CINCOMINUTALES

Para comenzar el análisis de la concentración del número de partículas (N_p), se presentan los niveles y la variabilidad característica de las medidas cincominutales de dicho parámetro, es decir, tal y como las da el software, que las denominamos medidas directas, sin la realización de promedios. El número total de datos registrados ha sido de 138569 medidas. Las figuras IV.1. y IV.2. del capítulo IV muestran cómo están distribuidos estos datos cada mes.

VI. 1.1. EVOLUCIÓN DE LAS MEDIDAS CINCOMINUTALES

Es preciso aclarar de antemano que cuando se comenzó tanto con la medida como con el procesamiento de estos datos, no se disponía de estudios previos de ésta magnitud en la ciudad. Un estudio de estas características es completamente nuevo en la provincia de Valladolid. Se tenía como referencia los datos de otros emplazamientos ya vistos anteriormente.

Dicho esto se procede a la presentación de toda la serie temporal.

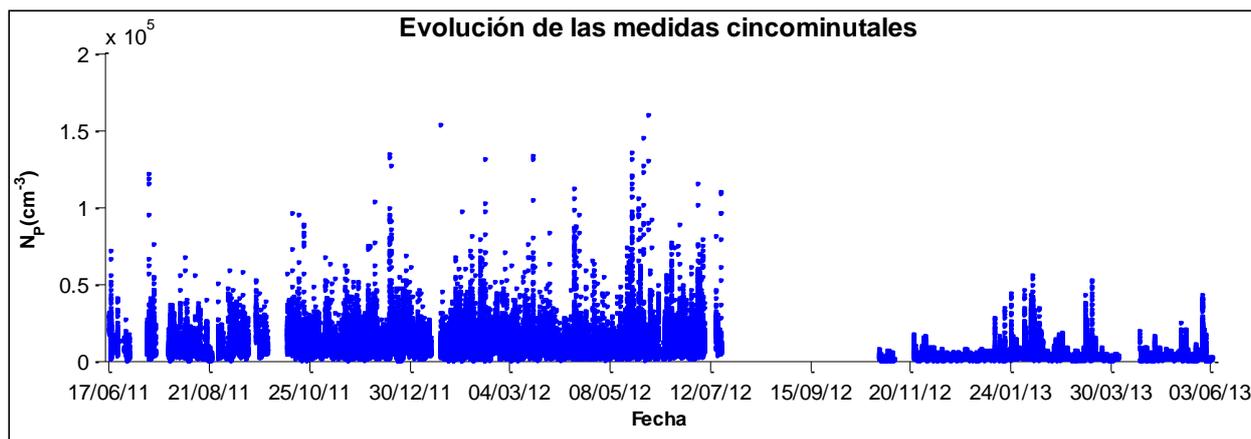


Figura VI.1. Evolución de las medidas cincominutales. Hasta julio de 2012 se observan altos valores y gran dispersión de la concentración. A partir de octubre se tienen valores y dispersión menores.

En una visión inicial se puede observar que hasta julio de 2012 se tienen los **valores más altos** en la concentración de partículas, que van acompañados de una **gran dispersión**. En el **segundo período de medidas**, a partir de octubre de 2012 y coincidiendo con la reanudación de la toma de datos (cf. IV.1), tanto los valores obtenidos como la dispersión disminuyen.

Durante el primer año de medidas, debido a esa falta de referencias por lo novedoso del análisis que se estaba llevando a cabo, no había nada que llamase especialmente la atención. Se observaban los datos registrados y tal y como se esperaba en una situación geográfica como en la que encuentra la estación (en la que se alternan días soleados y secos con húmedos y nubosos), había momentos en los que la concentración de partículas era muy elevada y en otras ocasiones muy baja, es decir, se apreciaban “picos” de concentración.

En esta época, el grupo de investigación estaba también centrado en los instrumentos que acompañaban al CPC en el laboratorio de medidas, como el APS (da la distribución de tamaños de los aerosoles) o el nefelómetro (mide los coeficientes de *scattering* y *backscattering* producido por los aerosoles a tres longitudes de onda distintas), hecho que no permitió un seguimiento diario de estas situaciones poco comunes.

En el segundo período, a mediados de noviembre de 2012 (cuando se comenzaron a elaborar los primeros esbozos de este trabajo) se cayó en la cuenta de que **algo fuera de lo habitual** estaba sucediendo: tal y como se ve en la figura VI.1, a partir de octubre de 2012 **se registraron valores muy por debajo de la media**.

Pasados los días continuó la tendencia a la baja de estos datos respecto a los que se tenían de todo el primer año de medidas. Cuando en ese momento se representó por primera vez la evolución temporal de esta serie (figura VI.1) con valores pre y post verano de 2012, este hecho fue más que evidente, y el estudio de esta base de datos pasó a ser el objetivo principal de este trabajo.

VI. 1.2. ESTADÍSTICA GLOBAL DE LOS DATOS CINCOMINUTALES

En la tabla VI.1 se muestran los parámetros estadísticos de los datos cincominutales (138569 registros) de la concentración de partículas (N_p).

	Media (cm^{-3})	STD (cm^{-3})	Máximo (cm^{-3})	Mínimo (cm^{-3})	Mediana (cm^{-3})	Pct10 (cm^{-3})	Pct25 (cm^{-3})	Pct75 (cm^{-3})	Pct90 (cm^{-3})
N_p	7066.2	7616.6	160100	31.2	4560.9	1468.2	2451.9	8801.6	15681.5

Tabla VI.1: parámetros estadísticos de los valores cincominutales

Hacer un estudio en profundidad de estos valores obtenidos **de toda la base de datos** no tiene demasiado sentido estadísticamente hablando, ya que los dos períodos son muy distintos y no tienen correlación alguna. Sirva como ejemplo que lo primero que se debería decir en un estudio de esta naturaleza sería: el valor de la **mediana** (que deja el 50% de las mediciones realizadas por debajo de ella) de 4560.9 cm^{-3} es muy inferior al **valor promedio** (7066.2 cm^{-3}), y de aquí se induce que entre junio de 2011 y junio de 2013 la **situación habitual** en las **afueras de Valladolid** ha sido tener **valores inferiores al proporcionado por la media**. **Esta frase carece de sentido** bajo la premisa de la no correlación entre la época previa al parón y la posterior. **No hay valores habituales en todo el período de muestreo, sino un período con valores mucho mayores que otro.**

El hecho de que la **desviación estándar** sea superior al 100% de variación sobre los valores promedios no es concluyente para todo el período. Se deberá estudiar cada época por separado para ver si en el segundo período se mantiene la alta variabilidad que se observa en el primero (Figura VI.1).

El valor **máximo** de concentración de 160100 cm^{-3} se alcanzó el día 1 de junio de 2012 a las 21:15h. Este valor máximo es mucho mayor que el valor del percentil 90 de 15681.5 cm^{-3} , indicando que dichos valores se alcanzan en eventos aislados y sin gran extensión temporal (poca persistencia temporal). El valor del **mínimo** es 31.2 cm^{-3} y se alcanzó el 30 de mayo de 2012, a las 13:15h, un orden de magnitud inferior al **percentil 10** con 1468.2 cm^{-3} .

VI. 1.3. CONCLUSIONES OBTENIDAS TRAS LA PRESENTACIÓN INICIAL DE NUESTROS DATOS

- Se ha presentado la evolución de los datos cincominutales y se ha obtenido una información clara: **existen dos épocas claramente diferenciadas** (antes y después del parón de verano de 2012), donde el primer período presenta unos valores mucho más altos que el segundo, y están acompañados de una variabilidad muy elevada.
- La enorme diferencia y falta de correlación entre ambos períodos encamina, de un modo claro, al estudio por separado de éstos, convirtiendo el estudio estadístico de toda la base de datos en algo irrelevante y sin un sentido estadístico estricto.

- Observada dicha diferencia entre períodos, deben plantearse dos cuestiones (léase C1 como cuestión1) que han de estar presentes en un trabajo de esta naturaleza:
 - **C1:** ¿Existen hechos externos a los que podamos atribuir ésta diferencia?
 - **C2:** ¿Los valores de qué período son los representativos de la concentración de “fondo” de la ciudad de Valladolid? (éste es el objetivo de este trabajo).

La respuesta a estas preguntas (léase R1 como respuesta a la primera cuestión) dará al lector una perspectiva concisa de porqué existe esa gran diferencia entre períodos.

- **R1:** coincidiendo con el primer período de medidas se estaba construyendo a una distancia menor de 2 kilómetros los primeros enlaces (rotonda, circunvalación, desvíos...) entre la Autovía que une Valladolid y Soria. Estas obras provocaron mayor cantidad de partículas en el entorno. Además, la carretera del Valle Esgueva (en cuyo lateral están situadas las instalaciones deportivas universitarias donde está emplazado el laboratorio de medidas) es paso obligado para la maquinaria pesada que se usaba diariamente y sin descanso nocturno ni de fin de semana en las labores de construcción.
- **R2:** si los valores del primer período han sido expuestos a agentes externos, la repuesta a la pregunta 2, por exclusión, es que los valores de fondo de la ciudad de Valladolid serán los correspondientes al segundo período de medidas. Pero esto no se puede afirmar de forma rotunda y es preciso matizar que este segundo período ha sido muy peculiar debido a las condiciones meteorológicas existentes. Desde marzo hasta finales de mayo la pluviosidad de toda la zona (al igual que la del resto de España) ha dado lugar a una primavera atípica. Los registros de lluvia en el mes de marzo en Valladolid son los mayores que se tienen desde que se comenzó a tener control de las precipitaciones en 1891; los de abril y mayo también han sido muy elevados. Éste hecho hace que la concentración de partículas en este período haya sido menor.

En resumen y según todo lo expuesto hasta ahora el estudio de estos datos se dividirá del siguiente modo.

1º. Los de la época de alta concentración (junio2011 - julio2012), período en el que estaba teniendo lugar la **construcción** de una **autovía adyacente** al laboratorio de medidas.

2º. Los de menor concentración (finales de octubre 2012 - junio 2013), que **en principio parecen los valores de “fondo” de la ciudad de Valladolid**, aunque hay que matizar la peculiaridad de la meteorología de este período (lluvias persistentes).

VI. 1.4. ANÁLISIS DE LOS DATOS CINCOMINUTALES

En primera instancia se presentan los resultados de una estadística básica en la que la global se acompaña de la estadística de cada uno de los períodos. Cabe destacar que **estamos tratando datos instantáneos**, y que éstos **no son representativos** de un estudio de estas características, ya que pueden aparecer eventos puntuales que modifiquen la situación habitual (cf.VI.1.5.4).

	Media (cm ⁻³)	STD (cm ⁻³)	Máximo (cm ⁻³)	Mínimo (cm ⁻³)	Mediana (cm ⁻³)	Pct10 (cm ⁻³)	Pct25 (cm ⁻³)	Pct75 (cm ⁻³)	Pct90 (cm ⁻³)
N _{total}	7066.2	7616.6	160100	31.2	4560.9	1468.2	2451.9	8801.6	15681.5
N _{total} Periodo1	9568.3	8502.9	160100	31.2	7112.5	2763.6	4293.8	12279.3	18983
N _{total} Periodo2	3118.1	3162.7	55950.3	337.4	2360.8	1061.5	1528.9	3529.7	5512.5

Tabla VI.2: parámetros estadísticos de los valores cincominutales para el período total y para los dos períodos por separado

Como se ha dicho (y no se dejará de precisar en lo que queda de sección), estos valores parten de datos cincominutales, por lo que hay que “mirarlos” con cierta cautela ya que pueden encontrarse datos erróneos proporcionados por el instrumento.

VI. 1.4.1. COMPARACIÓN DE LA ESTADÍSTICA DE CADA PERÍODO CON EL GLOBAL DE LA SERIE

En primer lugar destacar que **los valores máximo y mínimo de la serie total son los del primer período**. Resulta **evidente con el máximo** (es un período con valores muy elevados) **pero no tanto con el mínimo** (se estudiará este hecho más adelante).

En tabla VI.3 se puede observar en qué tanto por cierto varía cada parámetro estadístico de un período con respecto a la estadística global. Todos los parámetros estadísticos del primer período son mayores que el 100% de todos los parámetros globales. Por el contrario, los parámetros del segundo período son entorno al 50% respecto a los de la estadística global.

	Media (%)	STD (%)	Mediana (%)	Pct10 (%)	Pct25 (%)	Pct75 (%)	Pct90 (%)
<i>Periodo1/global</i>	135.4	111.6	156	188.2	175.1	139.5	121.1
<i>Periodo2/global</i>	44.1	41.5	51.7	72.3	62.4	40.1	35.9

Tabla VI.3. Variación de los parámetros estadísticos de cada período respecto a la estadística global

Según estos valores, es muy evidente la enorme diferencia entre los dos períodos, y por tanto, innegable la necesidad de estudiar cada uno por separado.

VI. 1.4.2. COMPARACIÓN ENTRE PERÍODOS

Casi todos los parámetros estadísticos del primer período son tres veces superiores a los del segundo, excepto el mínimo, que es un orden de magnitud inferior. Éste caso, como se indica anteriormente, se estudiará más adelante con más detalle.

Observando el **valor promedio** acompañado de la **desviación estándar** podemos apreciar que en la **primera época de medidas** ($9568.3 \pm 8502.9 \text{ cm}^{-3}$) la desviación estándar representa el 88% de variación típica. En la **segunda época de medidas** ($3118.1 \pm 3162.7 \text{ cm}^{-3}$) la desviación estándar es superior al 100% de variación sobre los valores promedios. Por tanto **la variabilidad de la concentración es un hecho característico en los dos períodos de medidas**, y no sólo del primero, como se intuía tras observar la figura VI.1.

La **mediana** en cada período es menor que el **valor promedio**, por lo que la situación habitual de cada época ha sido la de tener valores más bajos que los proporcionados por la media. **La diferencia de un orden de magnitud** entre los valores **máximos** y el **percentil 90** de cada período, (160100 vs 18983) cm^{-3} para el primero y (55950.3 vs 5512.5) cm^{-3} para el segundo, hace entender que esos valores son eventos puntuales con muy poca persistencia temporal.

VI. 1.4.3. ANÁLISIS DE EVENTOS CONCRETOS

• PERÍODO 1

Entre los registros de éste primer período se dan un par de situaciones llamativas. La **primera** es la aparición de picos de varios órdenes de magnitud mayores que los valores habituales. La **segunda** es la presencia de **valores muy altos por las noches**, cuando teóricamente no debería existir una alta concentración de partículas.

La figura VI.2. sirve como ejemplo de estos eventos. Cada día representado se ha dividido en cuatro franjas que permiten diferenciar si los máximos aparecen de 00:00h a 06h de la mañana, de 6h a 12h, 12h a 18h o bien de 18h a 24h.



Figura VI.2. Ejemplos de alta concentración nocturna en el primer período. Los días 15, 16 y 18 entre las 12 de la noche y las 6h tienen una concentración muy elevada por encima de los valores medios habituales (5000 cm^{-3}).

Se observa el **día 15** un evento de alta concentración (112000 cm^{-3}), entre las 12 de la noche y las 6 de la mañana muy por encima de los 5000 cm^{-3} que se registraba como valor medio habitual en ésta época. El **día 16**, en torno a las 6 de la mañana, se tiene un nuevo pico de 88000 cm^{-3} mientras que el **día 18** se da cerca de la media noche con un valor similar (94000 cm^{-3}).

Es evidente que si la concentración es tan alta a estas horas no es por ninguna causa natural. Estos episodios se pueden explicar con el incesante trabajo (mañana, tarde y **noche**) de la construcción de la Autovía Valladolid-Soria y por una situación meteorológica favorable (el viento llevó esa “nube” de partículas en la dirección del laboratorio de medidas).

Una línea de futuro es investigar las condiciones externas que se han dado para que se den estos registros nocturnos. Además durante este período se dispone de los valores registrados por el APS (espectrómetro que da la distribución numérica en tamaño) y de los que quizá se consiga obtener información relevante que aclare estos episodios.

• PERÍODO 2

Destacan una serie de eventos de alta concentración que se han producido entre los días 2 y 9 del mes de febrero de 2013 que no son fáciles de explicar (Figura VI.3).

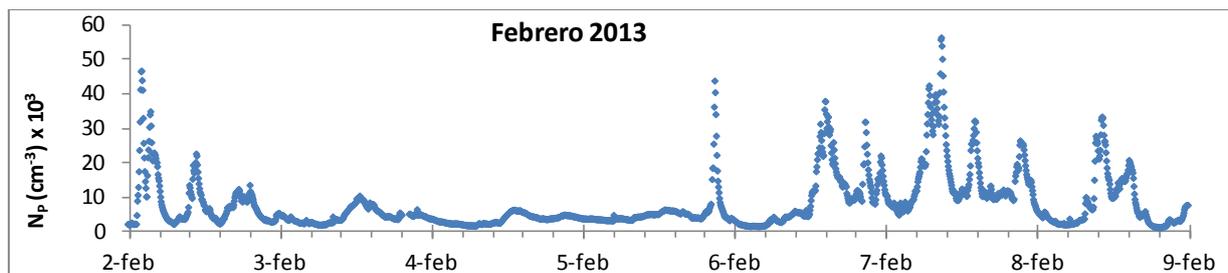


Figura VI.3. Ejemplos de eventos de alta concentración nocturna en el segundo período. El máximo está en torno a las 55000 partículas por cm^3 el día 7.

Se puede observar como los picos obtenidos son la mitad (55000 cm^{-3}) que los del mes de abril de 2012 (120000 cm^{-3} , Figura VI.2) correspondiente al primer período de medidas. Destacan los días 2 y 6 de febrero con elevada concentración de partículas en horario nocturno. Para dar explicación a este hecho se va a investigar si las fábricas cercanas a la estación estaban en funcionamiento esas noches y alguna “pluma” de humo pasó por el laboratorio, por lo que se deberá estudiar la dirección del viento. No se podrá ahondar más en posibles motivos ya que el APS no ha estado operativo desde el parón de verano de 2012, momento en el que se da la discrepancia. Las intrusiones desérticas e incendios ya han sido descartadas.

VI. 1.4.4. EL PROBLEMA DE LOS VALORES INSTANTÁNEOS

Se ha dicho anteriormente que estos valores pueden ser datos erróneos que enmascaren la calidad de los mismos. Como **ejemplo**, se muestra a continuación el día 30 de mayo de 2012 (Figura VI.4), donde se registró el mínimo absoluto de la serie global (31.2cm^{-3}). Para una mejor visualización se representan el día anterior y posterior.

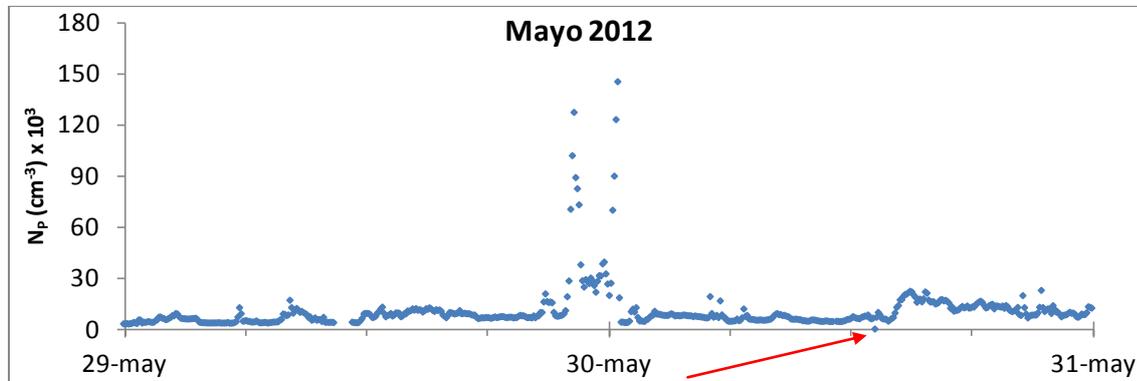


Figura VI.4. Mínimo absoluto de toda la serie de datos instantáneos.

Entorno a la media noche se produjo un evento de alta concentración (con un máximo de 145000cm^{-3}), que como se puede comprobar fue de una gran persistencia temporal (tuvo varias horas de duración). La aparición del mínimo de toda la serie de datos justo en mitad de este día es, cuanto menos, “sospechoso”.

Este hecho evidencia que los datos instantáneos que recoge el instrumento no son representativos a la hora de estudiar en profundidad series temporales como la que se está tratando, y se debe pasar a la realización de **promedios horarios** (en primera instancia), con los que **la calidad de los datos mejora considerablemente**.

Hay que precisar que se tuvo la intención de realizar un **filtrado** de datos como por ejemplo pudiera ser la eliminación de éste valor que está completamente aislado y de este modo eliminar los posibles datos anómalos, pero como se comprobará en la siguiente sección el hecho de realizar promedios “limpia” estos datos considerablemente. Será labor de futuro aplicar algún criterio de filtrado si es que se considera que debe hacerse.

VI. 2. PROMEDIOS HORARIOS

VI. 2.1. PORCENTAJE DE MEDIDAS

Una vez constatada **cualitativamente** la necesidad de trabajar con valores promediados en vez de instantáneos, **cuantitativamente** el resultado inmediato de realizar promedios horarios es pasar de tener 138569 medidas instantáneas (cincominutales) a 11683 medidas horarias. No se ha aplicado ningún tipo de filtro de calidad y se ha medido un total de 524 días.

Teóricamente, si de **cada día** de mediciones hubiese habido **al menos una medida por hora**, el total de datos horarios que **tendríamos** sería de **12576**. Esto supone que los 11683 promedios horarios representan un 74.8 % de los datos horarios que teóricamente se deberían tener.

VI. 2.2. EVOLUCIÓN DE LOS PROMEDIOS HORARIOS

Se procede a la presentación de los datos obtenidos a partir de realizar el promedio horario de los datos cincominutales.

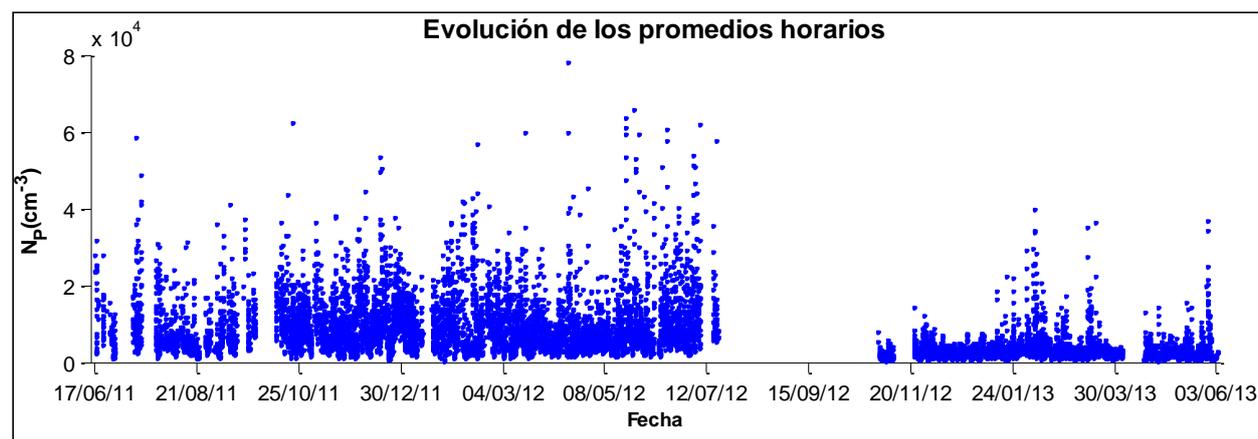


Figura VI.5. Evolución de los promedios horarios

Cabe destacar de ésta representación los siguientes aspectos:

1. Al igual que con los datos cincominutales se tienen dos períodos claramente diferenciados.
2. La realización de promedios ha suavizado considerablemente la diferencia entre los dos períodos; en los datos instantáneos esa diferencia era más notable.
3. El máximo de la escala ha disminuido un orden de magnitud: ha pasado de ser de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ a $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$.

4. En el periodo 1 se tienen valores mayores que en el 2; aunque en éste último hay tres episodios de alta concentración, la magnitud de los mismos es equivalente a los valores habituales del primer período.
5. La dispersión es más persistente en el tiempo en la primera época de medidas.

VI. 2.3. ANÁLISIS DE LOS PROMEDIOS HORARIOS

Se va a proceder al análisis estadístico de los datos horarios con **dos premisas**. La **primera** es que el estudio se va a realizar de cada período por separado, ya que como se vio en el capítulo anterior no hay ningún tipo de relación entre uno y otro. No tiene sentido por tanto presentar una estadística global. En **segundo** lugar hay que resaltar que la calidad de los datos debe haber aumentado (teóricamente los valores extremos puntuales se suavizan al promediar).

VI. 2.3.1. COMPARACIÓN ENTRE PERÍODOS

De los 11683 datos horarios, **7179** corresponden al **primer período** y **4504** corresponden al **segundo**. Se presentan a continuación los parámetros estadísticos (tabla VI.4).

	Media (cm ⁻³)	STD (cm ⁻³)	Máximo (cm ⁻³)	Mínimo (cm ⁻³)	Mediana (cm ⁻³)	Pct10 (cm ⁻³)	Pct25 (cm ⁻³)	Pct75 (cm ⁻³)	Pct90 (cm ⁻³)
N_P Periodo1	9605.3	7416.5	78108.9	365.7	7496.9	3014.4	4594.2	12374.2	18837.4
N_P Periodo2	3122.2	3033.5	39794.8	356.4	2374.1	1084.6	1548.9	3533.4	5501.3

Tabla VI.4. Parámetros estadísticos de los promedios horarios de cada período

La diferencia entre valores de ambos períodos sigue siendo más que notable a pesar de la realización del promedio, siendo **los valores del primero, como poco, tres veces mayores que los del segundo**. Los valores **máximos** que con los datos instantáneos estaban diferenciados por un orden de magnitud y eran uno el doble que el otro (~160000 vs. ~80000) cm⁻³ pasan ahora a mantener esa razón de diferencia mitad (78108.9 vs. 39794.8) cm⁻³, pero en el mismo orden.

No es éste el hecho más relevante; se recuerda que el estudio de los datos instantáneos dejaba tras de sí un halo de dudas evidente, como se ponía de manifiesto con la existencia de un **mínimo** excepcionalmente bajo a finales del mes de mayo de 2012 (cf. VI.1.4.4). Se observa ahora cómo los dos valores mínimos son prácticamente iguales (365.7 y 356.4) cm⁻³, es decir, el valor extremo 31.2 cm⁻³ ha desaparecido con la realización de promedios horarios. Éste hecho

junto a la disminución de escala de un orden de magnitud constata la idea expuesta anteriormente (cf. VI.1.4.4) de que a pesar de que no se ha llevado a cabo un tratamiento de filtrado de datos, **el simple hecho de promediar suaviza** (al menos en un orden de magnitud, como se verá a continuación) **los valores extremos**.

VI. 2.3.2. ANÁLISIS DE CADA PERÍODO

Se procede en esta sección al estudio de los dos períodos por separado. El **método** de análisis para cada período será en **tres bloques**: en el primero se analizan media, desviación estándar (STD) y mediana, en el segundo máximo y percentil 90 y en el tercero mínimo y percentil 10. Para **mayor comprensión** en la **lectura**, se ha decidido elegir la **letra cursiva para las comparaciones entre éstos parámetros y los obtenidos en los valores cincominutales**.

- **PERÍODO 1**: del 16 de junio de 2011 al 19 de julio de 2012 (7179 datos horarios).

	Media (cm ⁻³)	STD (cm ⁻³)	Máximo (cm ⁻³)	Mínimo (cm ⁻³)	Mediana (cm ⁻³)	Pct10 (cm ⁻³)	Pct25 (cm ⁻³)	Pct75 (cm ⁻³)	Pct90 (cm ⁻³)
N_P Periodo1	9605.3	7416.5	78108.9	365.7	7496.9	3014.4	4594.2	12374.2	18837.4

Tabla VI.5. Parámetros estadísticos de los promedios horarios del período 1.

El **valor promedio** de los datos horarios con su **desviación estándar** es $9505.3 \pm 7416.5 \text{ cm}^{-3}$, de modo que ésta última representa el 77.2% de variación sobre los valores promedios. Como la **mediana** (7496.9 cm^{-3}) es inferior al valor promedio (supone un 78% de éste), se puede afirmar que la situación habitual en nuestro emplazamiento durante la etapa de construcción de la autovía adyacente ha sido tener valores inferiores al proporcionado por la media. *Estos tres parámetros son similares a los obtenidos con los valores instantáneos.*

El valor **máximo** de 78108.9 cm^{-3} se obtuvo el día 15 de abril de 2012 a las 2:00h. Esto concuerda con lo que se ya se observó en la sección VI.1.4.3: evento **nocturno** de alta concentración y **varias horas de duración** que por tanto no son eliminados por la realización de los promedios horarios. La gran diferencia con el valor del **percentil 90** de 18837.4 cm^{-3} (un factor 4) es indicativo de que estos episodios no son de gran persistencia temporal. *Éste último valor no varía respecto a los datos instantáneos, pero el máximo horario se reduce en un orden de magnitud (exactamente a la mitad, de $\sim 160000 \text{ cm}^{-3}$ a 78108.9 cm^{-3}).*

El valor **mínimo** de 365.7 cm^{-3} se obtiene el día 27 de enero de 2011 a las 4:00h; esta hora está dentro de las esperadas para la obtención de valores mínimos (Aalto et.al, 2005) pero existe una gran diferencia con el valor del **percentil 10** de 3014.4 cm^{-3} , por lo que lo habitual no ha sido encontrar valores tan bajos de concentración. Revisando toda la base de datos horarios se encuentra que esa misma noche se alcanzaron 4 de los 9 valores más bajos de este período. Destacar que los otros 5 corresponden a los días 22 y 23 de diciembre de 2011 entre las 2 y 3 de la madrugada (también horario nocturno). *El valor del percentil 10 no varía respecto a los datos instantáneos y el del mínimo es 1 orden de magnitud mayor que el cincominutal.*

- **PERÍODO 2:** del 30 de octubre de 2012 al 6 de junio de 2013 (4504 datos horarios).

	Media (cm^{-3})	STD (cm^{-3})	Máximo (cm^{-3})	Mínimo (cm^{-3})	Mediana (cm^{-3})	Pct10 (cm^{-3})	Pct25 (cm^{-3})	Pct75 (cm^{-3})	Pct90 (cm^{-3})
Np Periodo2	3122.2	3033.5	39794.8	356.4	2374.1	1084.6	1548.9	3533.4	5501.3

Tabla VI.6. Parámetros estadísticos de los promedios horarios del período 2.

El **valor promedio** de los datos horarios con su **desviación estándar** es $3122.2 \pm 3033.5 \text{ cm}^{-3}$, de modo que ésta última representa el 97% de variación sobre la media. Como la **mediana** (2374.1 cm^{-3}) es inferior al valor promedio (supone un 76% de éste), se puede afirmar que la situación habitual en nuestro emplazamiento durante esta segunda etapa ha sido tener valores inferiores al proporcionado por la media. *El valor de estos parámetros no varía respecto a los cincominutales.*

El valor **máximo** de 39794.8 cm^{-3} se obtuvo el día 7 de febrero de 2013 a las 8:00h, hora frecuente de máximos por el inicio de la actividad laboral como se revela en un estudio realizado en cinco ciudades europeas (Aalto et al., 2005). Este día ya fue estudiado en VI.1.4.3 como representativo de valores muy altos durante un período de “picos” de concentración entre los días 6 y 9 de este mes, pero la gran diferencia con el valor del **percentil 90** de 18837.4 cm^{-3} es indicativo de que este tipo de episodios de gran concentración de partículas no tienen una elevada persistencia en el tiempo. *El valor del percentil 90 es similar al de los cincominutales y el del máximo se reduce respecto a los valores instantáneos, pero no tanto como sucedía en el período 1 (que era en un orden de magnitud). Ahora lo hace de ~ 56000 a $\sim 40000 \text{ cm}^{-3}$.*

El valor **mínimo** de 356.4 cm^{-3} se obtiene el día 27 de abril a las 4:00h (hora que está dentro de las esperadas para bajas concentraciones). La diferencia con el valor del **percentil 10** de 1084.6 cm^{-3} hace entender que los valores tan bajos no son habituales. *En esta ocasión ambos valores son similares a los cincominutales.*

VI. 2.3.3. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE LOS PROMEDIOS HORARIOS

1. En comparación con los valores instantáneos, el valor de los parámetros media, mediana, desviación estándar y percentiles 10 y 90 no se ve afectado por la realización del promedio horario en ninguno de los períodos, es decir, la diferencia entre períodos obtenida con los datos cincominutales (los valores del primero son 3 veces mayores que los del segundo) se mantiene tras la realización de promedios.
2. Mientras que la diferencia entre los valores extremos cincominutales era de un orden de magnitud y uno el doble que el otro (~ 160000 vs. ~ 80000) cm^{-3} , la realización de promedios la reduce considerablemente, hasta tal punto que los mínimos son iguales y los valores máximos son ahora del mismo orden: ~ 78000 vs. ~ 39000 cm^{-3} , período 1 y 2 respectivamente, manteniéndose la razón mitad. Este hecho demuestra que **la realización de promedios horarios actúa como un primer método de filtrado de los datos cincominutales más abruptos.**
3. Las horas en las que se dan los valores mínimos (~ 360 cm^{-3}) en ambos períodos son las habituales en la concentración de partículas, las nocturnas.
4. La hora en la que se tiene el máximo del período 1 es poco habitual (las 2 de la madrugada). Este máximo se encuentra inmerso en una semana característica de abril de 2012 (eventos de alta concentración nocturnos) cuyos datos instantáneos ya fueron representados gráficamente (Figura VI.2).
5. Se observa una gran diferencia entre los valores extremos y sus percentiles asociados (máximo-percentil90 y mínimo-percentil10) lo que demuestra que **tanto los eventos de alta como los de baja concentración han sido poco persistentes.**

VI. 3. PROMEDIOS DIARIOS

Se va a realizar el estudio de la evolución de los promedios diarios obtenidos a partir de los promedios horarios de la concentración de partículas. La información que se puede extraer de este análisis está en gran parte contenido en el ya realizado tanto de los datos instantáneos como de los horarios, pero aunque un estudio de promedios diarios implique la pérdida de información sobre la variabilidad en la concentración de partículas a lo largo del día, **muestra situaciones de mayor persistencia temporal.**

VI. 3.1. NÚMERO DE DATOS HORARIOS CADA DÍA

Para comenzar nuestro estudio vamos a precisar que para el cálculo de los promedios diarios se van a utilizar **todas las medidas disponibles de cada día**, tengamos el número de medidas que tengamos respecto a las 24 que como máximo podemos hacer (una por hora), es decir, **sin filtrado de ningún tipo**. En total hay **524 días de medición** en los que al menos ha habido un dato horario por día.

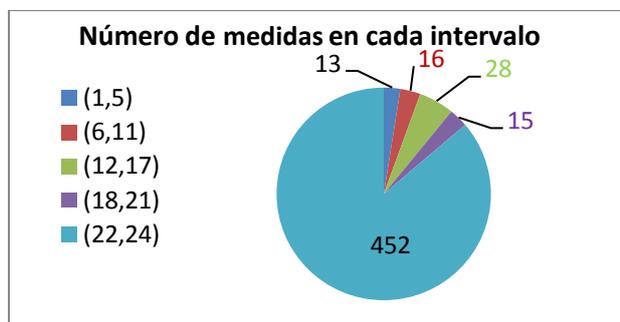


Figura VI.6. Número de medidas producidas en cada intervalo. Cada uno indica el número de mediciones horarias que se han realizado cada día. Es decir, tenemos 13 días en los que se ha medido entre 1 y 5 horas (azul), 16 días entre 6 y 11 (rojo), y así sucesivamente.

VI. 3.2. EVOLUCIÓN DE LOS PROMEDIOS DIARIOS

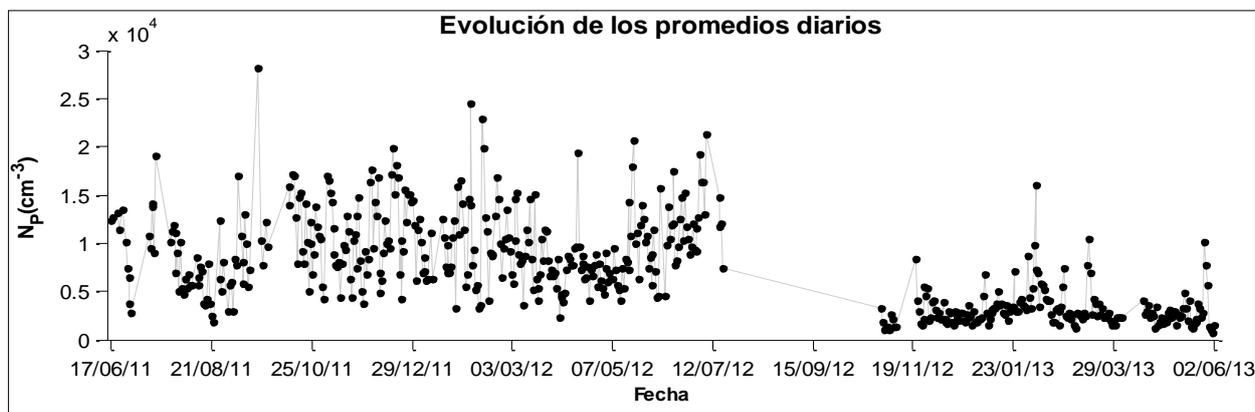


Figura VI.7. Evolución de los promedios diarios.

Cabe destacar que cuando se representaron los valores instantáneos el límite superior del eje vertical era de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. En los promedios horarios ya se rebajó a $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ y ahora (Figura VI.7.) es de $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Este hecho evidencia que **los valores se van suavizando cada vez que se lleva a cabo un promedio, de donde inferimos que los datos más extremos en nuestras medidas son eventos de muy poca persistencia temporal.**

Al igual que antes podemos observar dos épocas de medida claramente divergentes, pero en esta ocasión la diferencia entre una y otra es menor debido a la acción atenuadora de promediar los 24 valores horarios posibles (que a su vez también estaban promediados). A pesar de todo, la variabilidad de nuestros datos sigue siendo evidente. Esta variabilidad se puede analizar mediante la desviación estándar (STD) de los promedios diarios. Se representa la evolución temporal de este valor (Figura VI.8), que completa la información de los datos de esta sección.

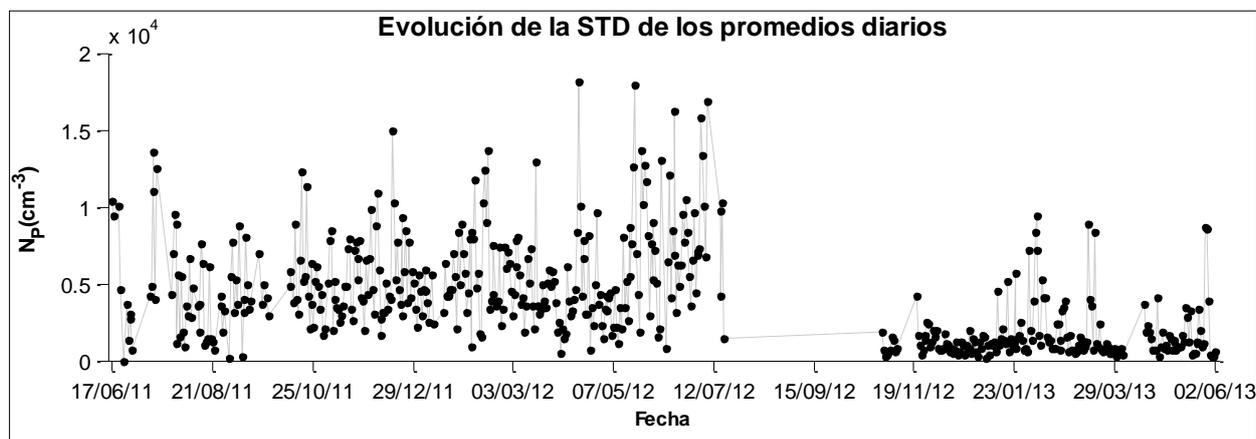


Figura VI.8. Evolución de la desviación estándar de los promedios diarios.

Se observa que la variabilidad ha sido mucho más alta y persistente en el primer período que en el segundo, pero aún así el segundo período también tiene, por momentos, una gran dispersión. La variabilidad de la concentración numérica en un lugar como en el que se ubica nuestro laboratorio de investigación (exterior de ciudad), puede ser debida a numerosas razones: a un aporte natural, como son las intrusiones de aerosoles desérticos de África (muy frecuentes en la Península Ibérica), a la formación de partículas a partir de la actividad fotoquímica. También debido a una acumulación de partículas por una situación meteorológica concreta (episodios de transporte de contaminación regional o más exterior), o bien por una actividad antropogénica cercana, bien de tipo regional o local (Ziamba et al., 2006).

VI. 3.3. ANÁLISIS DE LOS PROMEDIOS DIARIOS

VI. 3.3.1. COMPARACIÓN ENTRE PERÍODOS

De los 524 datos diarios, **332** son del **primer período** y **192** son del **segundo**. Se presentan a continuación los parámetros estadísticos (Tabla VI.7).

	Media (cm ⁻³)	STD (cm ⁻³)	Máximo (cm ⁻³)	Mínimo (cm ⁻³)	Mediana (cm ⁻³)	Pct10 (cm ⁻³)	Pct25 (cm ⁻³)	Pct75 (cm ⁻³)	Pct90 (cm ⁻³)
N_P Periodo1	9707.8	4187.6	28182.6	1805.5	9071.4	4897.5	6703.8	12209.5	15234
N_P Periodo2	3164.6	1947.6	16069.5	794.3	2707.8	1558.4	2090.6	3569.8	5397.6

Tabla VI.7. Parámetros estadísticos de la concentración de partículas de los promedios diarios.

Al igual que se vio en el estudio de los promedios horarios (cf. VI. 2.3.2) **los parámetros estadísticos del primer período** (media, desviación estándar, mediana, y percentiles) **son, como poco, tres veces mayores que los del segundo, excepto** los de los valores **extremos**: de los **máximos** cabe decir que mantienen la razón de diferencia mitad, pero sus valores vuelven a bajar ostensiblemente tras la realización de un nuevo promedio (~78000 vs. 28182.6) cm⁻³ para el período 1 y (~40000 vs. 16069.5) cm⁻³ para el período 2; los **mínimos** horarios eran iguales, y ahora vuelven a divergir ostensiblemente y de un modo más coherente que en el caso de los cincominutales (mínimo absoluto de 31.2cm⁻³ para el período 1). Se elige la palabra *coherente* con toda la intención, pues el mínimo del período 1 (1805.5 cm⁻³) es mayor que el mínimo del período 2 (794.3 cm⁻³). Es decir, después de dos promedios los valores empiezan a reflejar la realidad sin situaciones anómalas, pudiéndose hablar de la calidad de datos más alta a la que se podría llegar sin realización de filtrados específicos y teniendo una cantidad de valores promediados representativa (524 totales, 332 del período1 y 192 del segundo) que permitan profundizar un poco más en el análisis de datos.

VI. 3.3.2. ANÁLISIS DE CADA PERÍODO

Se repite a continuación la metodología que ya se aplicó en el estudio de los períodos por separado con los promedios horarios (cf. VI. 2.3.2). Destacar el uso de la letra cursiva para comparar los valores de los parámetros actuales (diarios) y los horarios.

- **PERÍODO 1**

El valor de la **mediana** es casi igual que el de la media (supone el 93.4% de ésta), por lo que la situación habitual diaria está bien definida por este valor. El **valor promedio** de los datos diarios con su **desviación estándar** es $9707.8 \pm 4187.6 \text{ cm}^{-3}$, de modo que ésta última representa el 43.1% de variación típica. *Respecto a los valores horarios, la media se mantiene y la mediana aumenta; por su parte, la desviación estándar disminuye considerablemente (valores menos dispersos).*

El valor **máximo** (28182.6 cm^{-3}) se obtuvo el día 20 de septiembre de 2011. Cabe destacar que ese día se midió solamente entre las 11:00h y las 18:00h (ambas inclusive) pero con valores muy altos (entre los 15000 y los 38000 cm^{-3}) lo que nos da un valor en promedio elevado comparándolo con el del **percentil 90** (15234 cm^{-3}), lo que da cuenta de que hay pocos días de eventos de alta concentración en este período. *Respecto a los promedios horarios el valor del máximo disminuye a la mitad y el del percentil 90 se mantiene. La diferencia entre estos dos valores (máximo-percentil90) se ha reducido considerablemente (de factor 4 en los promedios horarios a factor 2 con los datos actuales).*

El valor **mínimo** de 1805.5 cm^{-3} se obtiene el día 22 de agosto de 2011. Se recuerda que con los promedios horarios este valor era de 365.7 cm^{-3} y que con los instantáneos era de 31.2 cm^{-3} . *Se mantiene la diferencia entre el mínimo y el percentil 10 (4897 cm^{-3}) respecto a los valores horarios. Estos dos valores son ahora tres veces mayores que con los promedios horarios.*

Queda claro por tanto que la realización de promedios no sólo suaviza los valores de mayor valor, sino también los de menor (efecto de acotamiento).

- **PERÍODO 2**

El valor de la **mediana** (2707.8 cm^{-3}) representa el 85.6% del **valor promedio** (3164.6 cm^{-3}) lo que indica que la situación más común durante este periodo ha sido tener valores algo inferiores al proporcionado por la media. La **desviación estándar** (1947.6 cm^{-3}) representa el 61.5 % de variación sobre la media. *Respecto a los valores horarios, la media y mediana se mantienen y la desviación estándar disminuye (al igual que en el período 1).*

El valor **máximo** se obtuvo el 7 de febrero de 2013, con valor 16069.5 cm^{-3} , que es muy superior al siguiente día máximo (14 de marzo de 2013) con 10491.3 cm^{-3} . Es, además, tres veces mayor que el **percentil 90** (5396.6 cm^{-3}), lo que indica que nos encontramos ante un

evento aislado (como se puede comprobar en la Figura VI.7). *Respecto a los promedios horarios, el máximo disminuye de (~40000 vs. 16069.5) cm^{-3} y el percentil 90 es similar.*

El valor **mínimo** de 794.3 cm^{-3} se obtiene el día 2 de junio de 2013, *doblando así el valor obtenido en los valores horarios (356 cm^{-3})*, por lo que el hecho de que los valores estén más acotados a medida que se promedia sigue siendo evidente.

VI. 2.3.3. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS DE LOS PROMEDIOS HORARIOS

- 1. En comparación con los valores horarios, todos los parámetros** (excepto los extremos) **no se ven afectado por la realización de este nuevo promedio diario**, es decir, la diferencia entre períodos obtenida con los datos horarios (valores del primero 3 veces mayores que los del segundo) se mantiene.
- Hay evidencias que permiten afirmar de nuevo que **la realización de promedios actúa como método de filtrado de los datos más abruptos y aumenta la calidad de los mismos**. Si se centra la atención en los valores extremos, se observa que tras la realización de los promedios diarios los **máximos** disminuyen de ~ 78000 a 28182.6 cm^{-3} en el primer período y de ~ 40000 a 16069.5 cm^{-3} en el segundo. Los **mínimos**, antes iguales, ahora divergen, siendo el del primer período (1805.5 cm^{-3}) mayor que el del segundo (794.3 cm^{-3}), como era de esperar por el efecto que las obras de la autovía han tenido en él (**efecto de acotamiento**, significativo de que la serie temporal tiene eventos de alta y baja concentración muy puntuales).
- 3. Se pueden tomar estos valores diarios como referencia para ampliar información.**

VI.3.4. DIAGRAMAS DE FRECUENCIA RELATIVA

Otro modo de mostrar la dispersión de los valores diarios de la concentración numérica de partículas es con los diagramas de frecuencia relativa. En esta sección se representan estos histogramas (Figura VI.9) para los 3 casos de estudio: período total (a), período 1 (b) y periodo 2 (c). El intervalo escogido para cada clase es de 1000 cm^{-3} .

En la **figura VI.9-a** correspondiente a todo el período, se puede observar que la forma de la distribución es trimodal. El máximo asociado al primer modo (máximo absoluto o principal) se da entre $(2000-3000) \text{ cm}^{-3}$ y tiene un 16% de ocurrencia; el máximo asociado al segundo modo

(el de los valores más habituales) está entre (7000-8000) cm^{-3} , con un 8% de ocurrencia, y el máximo asociado al tercer modo, menos simétrico, está entre 14000 y 15000 cm^{-3} con un 3% de ocurrencia. En la **figura VI.9-b** correspondiente al período1, se puede observar que la forma de la distribución es bimodal. El máximo del primer modo (máximo absoluto o principal) se da en el rango de (7000-8000) cm^{-3} y tiene un 11% de ocurrencia; el máximo del segundo modo está comprendido entre 14000 y 15000 cm^{-3} , con un 5% de ocurrencia. La **figura VI.9-c** correspondiente al período2, se puede observar que tiene un máximo principal entre (2000-3000) cm^{-3} y un 42% de ocurrencia. La tabla VI.8 resume estos resultados.

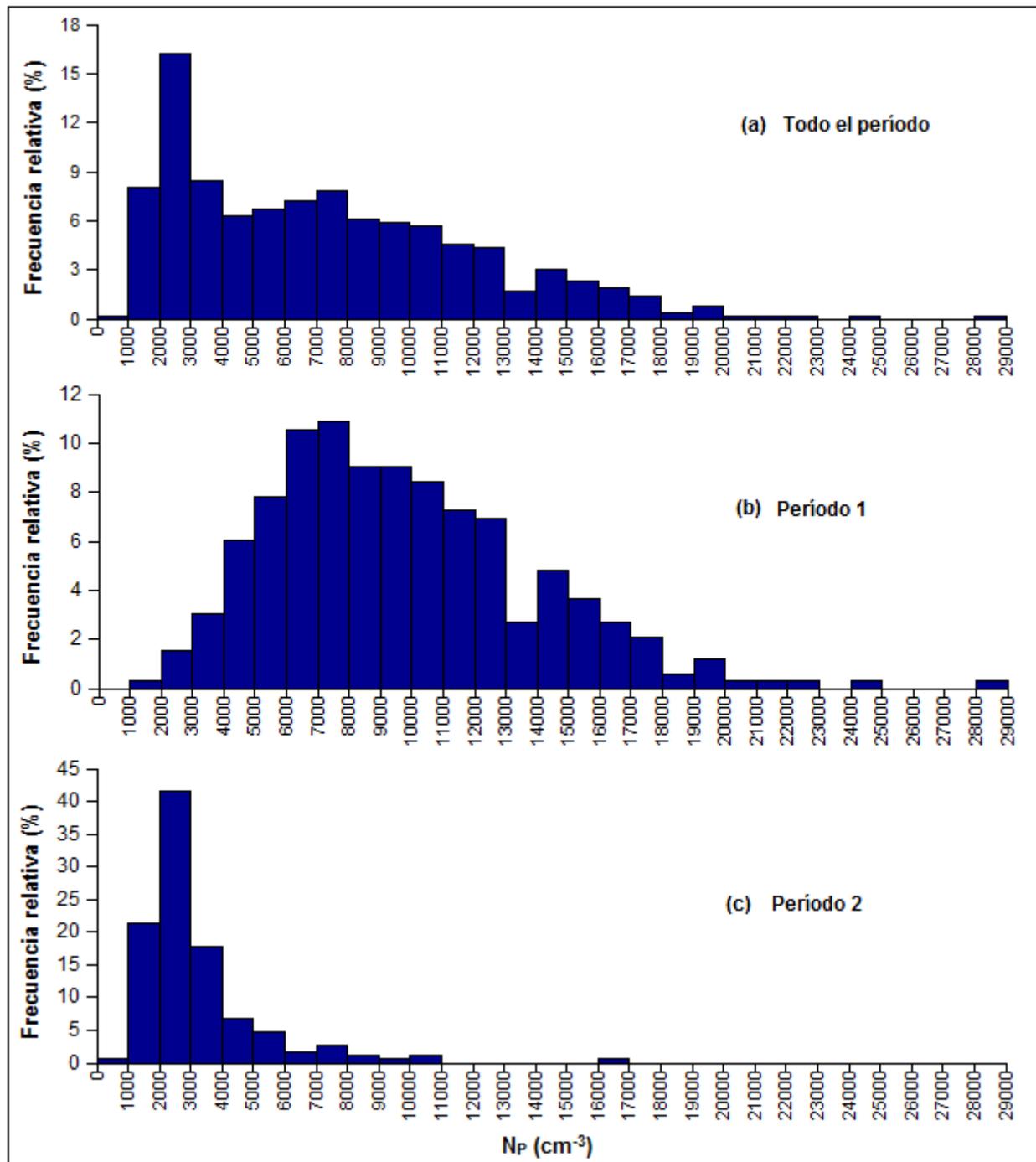


Figura VI.9. Histogramas de frecuencia relativa (1000 cm^{-3} /clase). (a) Todo el período. (b) Período 1. (c) Período 2

		TODO el Período	Período 1	Período 2
Máximo Principal	Intervalo (cm ⁻³)	2000 - 3000	7000 - 8000	2000 - 3000
	Frec. ocurrencia (%)	16	11	42
Máximo secundario	Intervalo (cm ⁻³)	7000 - 8000	14000 - 15000	-
	Frec. ocurrencia (%)	8	5	-
Máximo 3º (sólo existe en TODO el período)	Intervalo (cm ⁻³)	14000 - 15000	-	-
	Frec. ocurrencia (%)	3	-	-

Tabla VI.8. Tabla resumen de los máximos existentes en cada histograma de la figura VI.9, los intervalos en los que se producen y la frecuencia de ocurrencia.

La correspondencia entre los 3 máximos del histograma general que caracterizan a los 3 modos de la distribución (figura VI.9-a), y los máximos de cada histograma por separado (figuras VI.9 b y c) se ha intentado relacionar en la tabla VI.8. con colores (aquí se seguirá respetando para facilitar la lectura). Así, **el máximo de todo el período**, el de valores más bajos de concentración, **es el asociado al máximo principal del período 2**. **El segundo máximo de todo el período se corresponde con el máximo principal del primero**, mientras que **el tercer máximo del histograma general se corresponde con el máximo secundario del período 1**.

La dispersión de los datos en cada histograma es la siguiente.

Para el histograma de **todo el período** (figura VI.9-a) el 25% de los datos se encuentran por debajo de 3000 cm⁻³ (modo1) y el 1% por encima de 20000 cm⁻³. En el intervalo (3000 - 14000) cm⁻³ (modo 2) tenemos el 65% de los datos, y el 9% restante en el que corresponde a (14000 - 20000) cm⁻³ (modo 3). Se van a comparar los histogramas de cada período en estos mismos rangos.

Para el histograma del **primer período** (figura VI.9-b), cabe destacar que ahora solamente por debajo de 3000 cm⁻³ se encuentra el 1.5% de los datos, cuando antes teníamos el 25%. Esto se debe a que en este período no ha sido para nada habitual concentraciones tan bajas. Sí que se corresponde que muy pocas medidas están por encima de 20000 cm⁻³ (en este caso 1.5%). En el intervalo (3000 - 14000) cm⁻³ correspondiente al primer modo tenemos el 82% de los datos (antes el 65%), y el 15% restante entre (14000 - 20000) cm⁻³ que se corresponde con su segundo modo asociado a los valores más altos.

Sobre el **histograma del período 2** (figura VI.9-c), el que contribuye a los valores bajos, se puede observar que se corresponde con una distribución log-normal (máximo de concentración en la mediana (2707.7 cm^{-3}) y decrecimiento paulatino hacia mayores concentraciones). Para despejar cualquier tipo de dudas sobre la naturaleza log-normal de ésta distribución, se representa este diagrama con clases más reducidas (500, en vez de 1000), Figura VI.11.

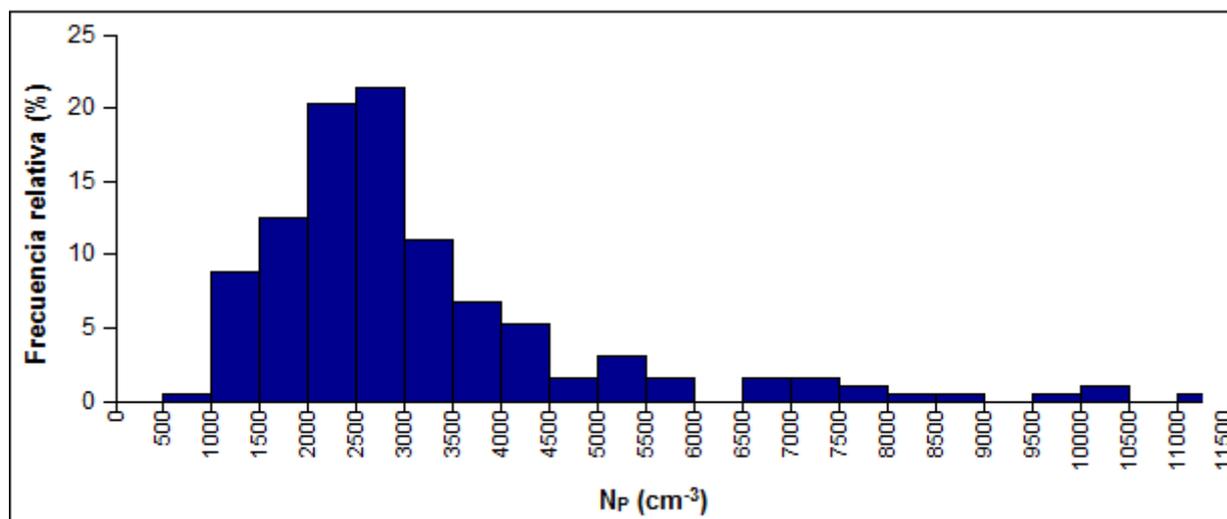


Figura VI.11. Histograma de frecuencia relativa para el período 2 con clase más reducida ($500\text{cm}^{-3}/\text{clase}$).

Comparando con el histograma principal, ahora por debajo de 3000 cm^{-3} se encuentra el 63.5% de los datos, cuando en el de todo el período teníamos el 25%, evidenciando que es éste el que contribuye a las bajas concentraciones, hecho que se pone de manifiesto al comprobar que entre $(14000 - 20000) \text{ cm}^{-3}$ sólo tenemos el 0.5% de las medidas y ninguna por encima de 20000 cm^{-3} . En el intervalo $(3000 - 14000) \text{ cm}^{-3}$ tenemos el 36% de los datos restantes (en la principal el 65%). Se evidencia que éste es el correspondiente al primer modo del general.

VI.3.5. CUANTIFICACIÓN DE LA ANOMALÍA OCACIONADA POR LA CONSTRUCCIÓN DE LA AUTOVÍA.

Ya hemos visto a lo largo de este trabajo que los valores no extremos de los parámetros del primer período triplican (como poco) los del segundo. Nuestro **siguiente objetivo** será **cuantificar el impacto que la construcción de la autovía ha tenido en nuestra zona de medidas, y por consiguiente, en las afueras de Valladolid.**

La **metodología** a seguir para este fin es la siguiente:

1. El segundo período de medida **más representativo** del “fondo” de la ciudad de Valladolid que el primero, en el que sabemos que la construcción de la autovía disparó los niveles de

concentración durante el día, pero sobre todo, por la noche. Y se tiene que precisar “**más representativo**” porque **no se puede afirmar que sea representativo del fondo de Valladolid** porque para hablar de “fondo” se necesita un período más estable que lo que las condiciones meteorológicas dieron (intensas lluvias) como ya señalamos en VI.1.3.

2. Se va a tomar la mediana (**2707.8 cm⁻³**) de los promedios diarios que estamos tratando como valor más representativo de la situación habitual de este segundo período, y por ser, además, un valor más resistente ante datos anómalos que la media. Éste valor **lo restamos a todos los valores diarios del primer período** de medidas.
3. El **resultado** de recalcular los parámetros estadísticos de todos estos nuevos valores será la **anomalía originada** en nuestro emplazamiento **por la construcción de la Autovía Valladolid-Soria**. Es necesario precisar de nuevo que el valor tomado como referencia está influenciado por las precipitaciones en la primavera de 2012 que disminuyen la concentración de partículas.

Los valores asociados a ésta anomalía se presentan en la tabla VI.9, acompañados del valor que tenían sin restar el fondo.

	Media (cm ⁻³)	STD (cm ⁻³)	Máximo (cm ⁻³)	Mínimo (cm ⁻³)	Mediana (cm ⁻³)	Pct10 (cm ⁻³)	Pct25 (cm ⁻³)	Pct75 (cm ⁻³)	Pct90 (cm ⁻³)
N_p Periodo1	9707.8	4187.6	28182.6	1805.5	9071.4	4897.5	6703.8	12209.5	15234
Anomalía	7000	4187.6	25474.8	-902.3	6363.6	2189.7	6703.8	9501.7	12526.2

Tabla VI.9. Parámetros estadísticos de la concentración de partículas de los promedios diarios del período 1 (en azul) y de la anomalía (naranja), obtenida de recalcular los parámetros estadísticos de los valores diarios menos la mediana del período 2.

Se observa que ante los valores tan elevados del primer período, la resta de la mediana del segundo período no ejerce un gran descenso en éstos. Por tratarse de una resta, la desviación estándar no puede variar: la dispersión entre los valores es la misma, sólo que ahora éstos están desplazados una cantidad fija.

La figura VI.12 representa la cuantificación del impacto de la autovía. Hay que precisar que el eje vertical comienza en -2000 cm⁻³ y que se ha representado el cero con una línea punteada. Se observa cómo hay un número considerable de valores que llegan hasta cero e incluso que lo sobrepasan, lo que significa que ha habido bastantes días en este primer período que, en promedio, han tenido el mismo valor o similar al más habitual del segundo período (la mediana).

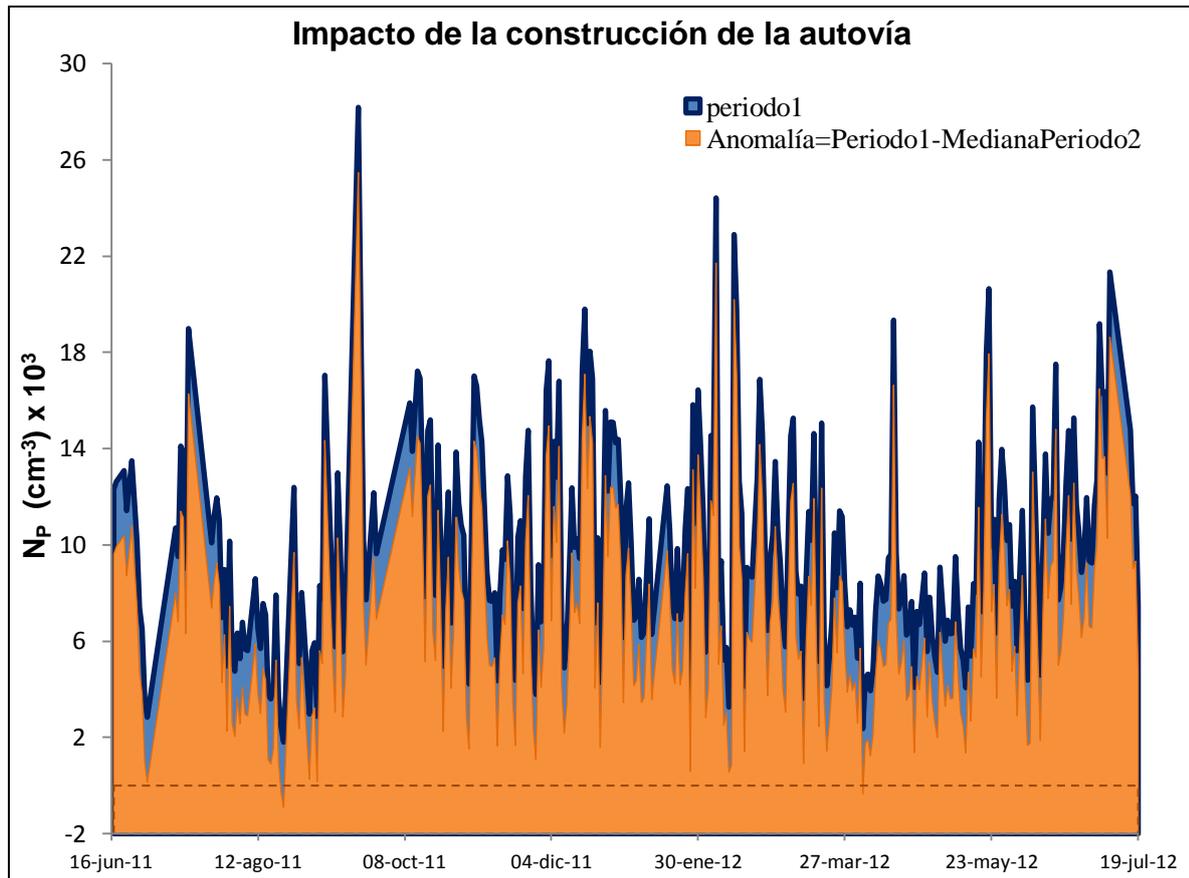


Figura VI.12. Cuantificación del impacto de la autovía. El cero se representa con una línea punteada

Visualmente es mucho más evidente el poco peso que tiene la resta de la mediana del segundo período. La falta de medidas durante más tiempo que nos hagan cerciorarnos de si el segundo período es o no característico del fondo de Valladolid impide extenderse mucho más en éste resultado, pero deja abierta una línea de investigación evidente: acumular datos de la concentración de Valladolid durante un tiempo suficiente que permita hablar de fondo.

Pero éstos son los datos que hasta ahora tenemos, y **suponiendo** que el fondo de Valladolid sea el dado por el segundo período y que las intensas lluvias no han afectado a la concentración numérica de partículas (disminuyéndola) el impacto que se observa es muy elevado. Como vemos en la tabla su valor medio es de 7000 partículas por cm^3 y su **mediana** de **6363.6 cm^{-3}** , **valor éste último que da cuenta de la cantidad de partículas que de manera habitual ha estado aportando la construcción de la autovía a los alrededores de la estación de medidas.**

En resumen, aun suponiendo que en el segundo periodo la concentración media de partículas este por debajo de un “valor más realista”, el aporte de la autovía ha supuesto doblar o triplicar el valor normal o habitual de la zona.

VI.4. PROMEDIOS MENSUALES

Debe puntualizarse antes de iniciar este análisis que **la forma correcta** de un estudio estadístico con datos mensuales se realiza escogiendo todos los datos diarios del mismo mes en distintos años (por ejemplo, promediando todos los días del mes de enero del año 2011, 2012 y 2013). A esto se le llama **promedio interanual**.

Dado que en nuestro caso el periodo de estudio es muy pequeño no cabe realizar esta estadística, es decir, se va a **hacer el promedio mensual** a partir de los promedios diarios para cada mes. **La falta de relación entre meses de distintos períodos** que ya ha sido constatada anteriormente **obliga** aquí a un estudio idéntico al realizado hasta ahora.

VI.4.1. EVOLUCIÓN DE LOS PROMEDIOS MENSUALES

En la tabla VI.10. se presentan los promedios mensuales junto a la desviación estándar (STD) y además se detallan los días por mes utilizados en el cálculo.

Período 1	Media (cm⁻³)	STD	Días	Período 2	Media (cm⁻³)	STD	Días
Jun-11	9359	3972	10	-			
Jul-11	10877	3487	13	-			
Ago-11	6024	2383	24	-			
Sep-11	9414	5707	19	-			
Oct-11	11689	3429	21	Oct-12	2573	987	2
Nov-11	9388	3813	29	Nov-12	2783	2003	18
Dic-11	12283	4206	31	Dic-12	2491	697	31
Ene-12	9522	3310	25	Ene-13	3384	1207	31
Feb-12	10816	5454	28	Feb-13	4834	3042	28
Mar-12	8847	3118	31	Mar-13	3064	1946	31
Abr-12	7342	2927	30	Abr-13	2516	704	17
May-12	8975	3858	31	May-13	3027	1893	31
Jun-12	10237	3385	28	Jun-13	1104	351	3
Jul-12	13817	3979	12	-			

Tabla VI.10.: Promedios mensuales y desviación estándar (STD) de la concentración de partículas. Se muestran los días por mes en los que ha habido medición.

Para visualizar esta información conjunta se representa en la figura VI.13 la evolución temporal de los promedios mensuales, y se la ha añadido la desviación estándar para observar dicha variabilidad.

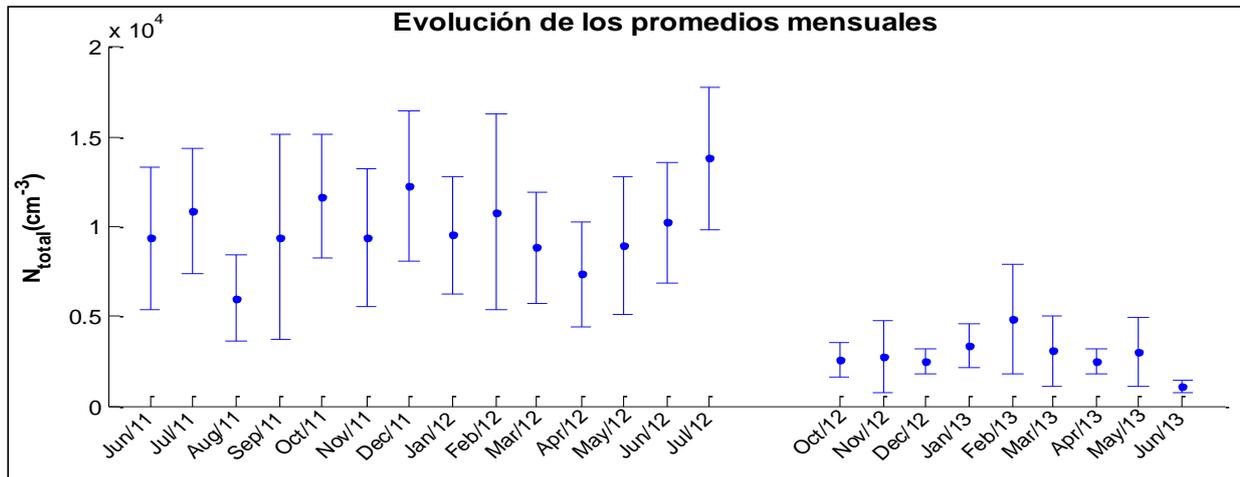


Figura VI.13. Evolución de los promedios mensuales junto a la desviación estándar.

Se vuelven a observar los dos períodos claramente diferenciados. Igualmente se repite la disminución del máximo del eje vertical, que pasa de 30000 a 20000 partículas por cm^3 (efecto de acotamiento). Del período 1 cabe destacar en primer lugar la gran inestabilidad de las medidas, sin patrón definido, alternándose meses con una media alta con otros de media menor, y en segundo lugar una gran variabilidad todos y cada uno de los meses. La estabilidad del período 2 se rompe en el mes de febrero. Recordemos que este mes ya ha sido estudiado por tener una semana de valores muy elevado.

Será objeto de estudio futuro el análisis de las condiciones meteorológicas y posibles factores externos que hayan provocado esta ruptura en la estabilidad de este período. A pesar de ser el mes con valor medio más elevado y mayor dispersión en este segundo período, sigue siendo menor que el menor de los del primer período, agosto de 2011 (Figura VI.13).

VI.4.2. ANÁLISIS DE LOS PROMEDIOS MENSUALES

El estudio estadístico constata cada una de las afirmaciones que ya hicimos con los datos horarios y diarios. Es reseñable que los valores de la **media** y la **mediana** están muy próximas tanto en el **período 1** (9899 vs. 9468) cm^{-3} como en el **período 2** (2864 vs. 2783) cm^{-3} . El análisis estadístico, además, ha permitido cuantificar el peso que el mes de febrero ha tenido en el período 2 en lo que a la variabilidad se refiere: dado que la desviación estándar del segundo período representa un 34.2% de variación con la media de los promedios mensuales (979.1 vs. 2863.9 cm^{-3}), si eliminamos el mes de febrero, este valor se rebaja hasta el 26.2%, lo que indica que el **mes de febrero de 2012 aporta la tercera parte de variabilidad al total del período 2**.

Se realiza a continuación la representación gráfica mediante diagramas de cajas y bigotes (Figura VI.14), que en el fondo complementa la figura VI.13. Se visualizan los percentiles 25 y 75 (límites de las cajas). La diferencia entre éstos (rango intercuartílico, RIC) coincide con la altura de la caja y da muestras de la dispersión del 50% de los valores en torno al **promedio mensual de los valores diarios (punto)**. La **mediana es la línea roja de la caja**. Dentro de las líneas exteriores están el 90% de los datos.

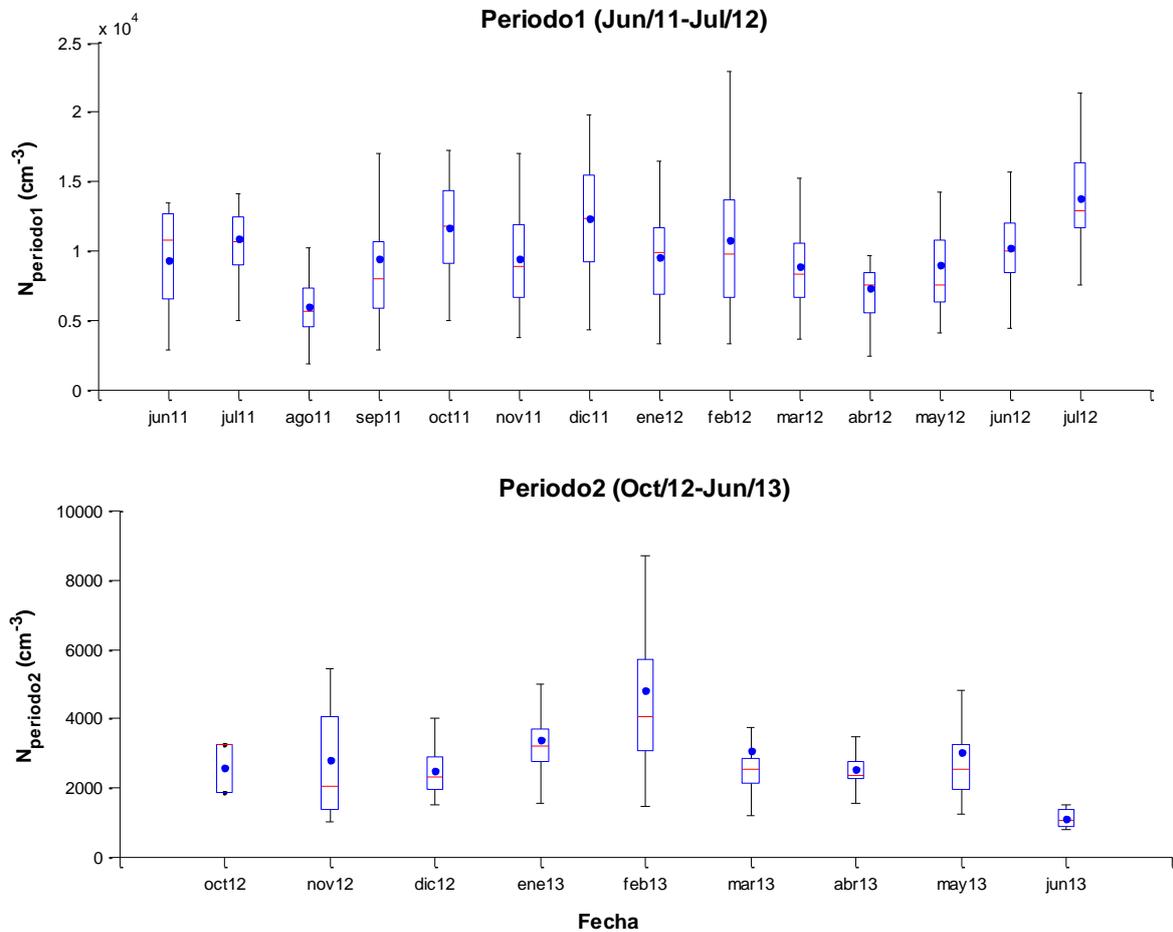


Figura VI.14: Diagramas de cajas y bigotes. Máximo eje vertical: período 1: $2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ y período 2: $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$

El máximo del eje vertical de cada período es distinto. Se comprueba de nuevo por la dimensión de las cajas que la dispersión es mayor y más homogénea en el período 1 que en el 2, es decir, el 50% de los datos que están en torno a la media están más concentrados en los meses del segundo período (excepto noviembre de 2012 y febrero de 2013), pero en éstos la media (el punto) es superior a la mediana (línea roja) lo que indica que la situación habitual esos meses ha sido tener valores por debajo del valor medio (de aquí proviene la mayor variabilidad).

VI.5. CICLO DIURNO

Los ciclos diurnos van a mostrar el comportamiento de la concentración numérica de partículas a lo largo del día. Se toman como base los promedios horarios obtenidos a partir de los datos cincominutales.

VI.4.1. NÚMERO DE DÍAS MEDIDOS CADA HORA

Las figuras VI.15 y VI.16. representan el número de días que ha habido medición por cada hora.



Figura VI.15. Número de días medido por cada hora (periodo 1)



Figura VI.16. Número de días medido por cada hora (periodo 2)

En el primer período se han medido 332 días, y en la Figura VI.15. se observa que todas las horas están bien representadas (las cantidades de la figura VI.15. oscilan entre el 89 y el 92 % de esas 332 mediciones diarias totales). En el segundo período (Figura VI.16.), respecto a los 192 días medidos estas cantidades oscilan entre el 96 y el 98%.

VI.5.2. CICLO DIURNO DE CADA PERÍODO

En la Figura VI.17. se presenta el ciclo diurno de cada período. El eje vertical debería ir de (-1000 a 24000) cm^{-3} , pero se ha cortado en 20000 cm^{-3} para apreciar “algo” mejor el ciclo diurno del segundo período. Se han presentado ambas en la misma escala para comprobar que la diferencia entre períodos sigue siendo más que evidente.

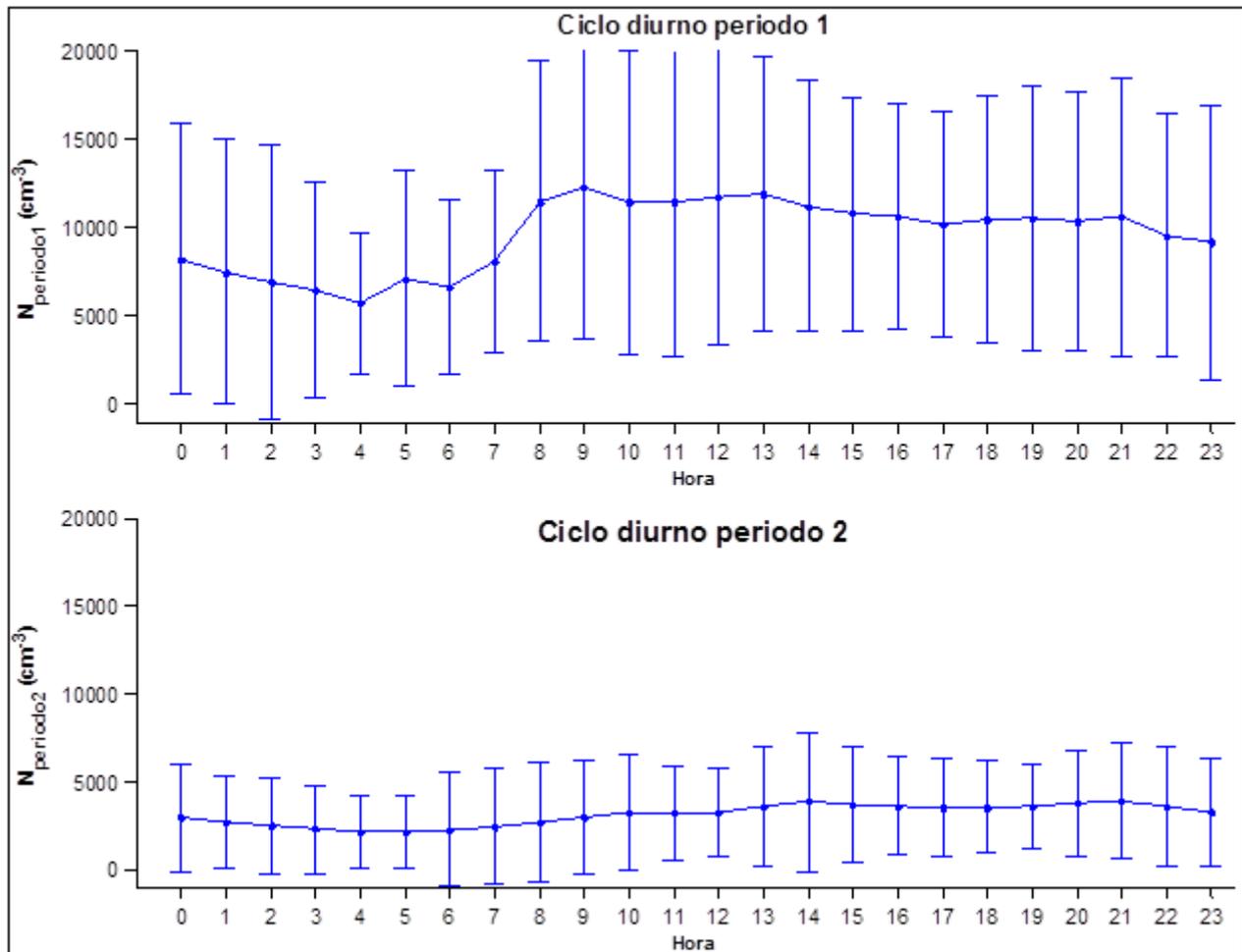


Figura VI.17. Ciclo diurno de ambos periodos (escala -1000 a 20000 cm^{-3}).

En el ciclo diurno del primer período (figura VI.17.) se puede observar cómo las noches tienen menores nivel de concentración que el día, comenzando el aumento exactamente a las horas que se describe en el estudio de Aalto et. al, (2005), de 7 a 10 de la mañana, con el inicio de la actividad laboral. A partir de esa hora se mantiene constante durante todo el día y comienza a descender a partir de las 21:00h, dando el mínimo entre las 4 y las 6 de la mañana. Constatada en la figura VI.17 la diferencia entre períodos, esta vez con el ciclo diurno, un reajuste en la escala del segundo período (figura VI.18.) permite comprobar que se repite el patrón de comportamiento del primero (mínimo a las 4h, ascenso a partir de las 7h y descenso a las 21h).

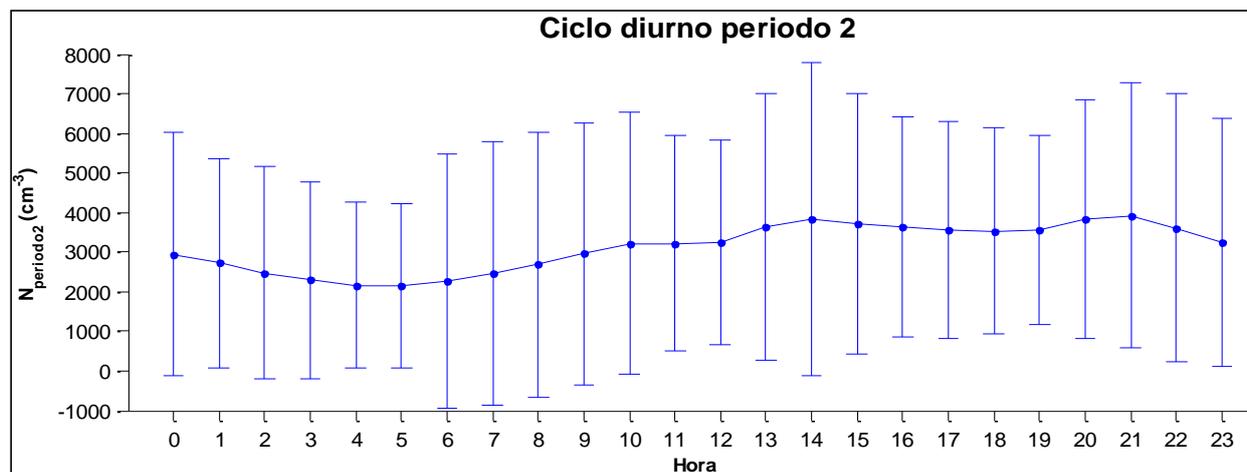


Figura VI.18. Ciclo diurno periodo 2.

Resulta interesante conocer la diferencia entre la franja horaria de mayor concentración (de 9h a 21:00h) y la de menor concentración (de 22h a 8:00h) mañana. Con este fin se calcula, para cada período, el valor medio de cada franja horaria. Los resultados se muestran en la tabla VI.11.

Franja horaria		Valor medio Período 1	Valor medio Período 2	Razón de diferencia Período1/Período2 Misma franja horaria
“Día”	9h a 21h	11038	3529	3.12
“Noche”	22h a 8h	7901	2636	2.99
Diferencia Día/Noche		3138	893	3.5
Razón de diferencia Día/Noche Mismo Período		1.39	1.33	

Tabla VI.11. Diferencia entre las franjas de mayor concentración (9h a 21h) y las de menor (22 h a 8 h).

La tabla VI.11 revela que en la **misma franja horaria**, la media en el período 1 es, aproximadamente, **3 veces mayor** que en la del 2. Asimismo se pone de manifiesto que la diferencia entre períodos es de **3.5** puntos (3138 vs. 893) cm^{-3} . Pero lo que es más revelador es que a pesar de que visualmente en las gráficas parece que es mayor la **razón de diferencia entre noche y día** en el período 1 que en el 2, estos resultados revelan en el primero es de **1.39** puntos y en el segundo es de **1.33**, es decir, **prácticamente la misma**.

Esto demuestra que los períodos no son tan distintos a pesar de estar influenciados por agentes externos y meteorológicos (el primero, construcción de la autovía y el segundo, intensas lluvias primaverales). Se encuentran coincidencias no sólo en el comportamiento a lo largo del día, sino en la razón de diferencia entre la franja horaria de mayor concentración y la de menor. Es posible por tanto que sí se haya conseguido caracterizar el fondo de Valladolid, si no en lo relativo a la cantidad de partículas, al menos sí en lo referente a su comportamiento. Es trabajo de futuro analizar el ciclo diurno de todos los meses y contrastarlos con el comportamiento observado a nivel general.

**CONCLUSIONES
Y LÍNEAS FUTURAS**

CONCLUSIONES

Se recogen a continuación las conclusiones más relevantes extraídas del trabajo presentado en esta memoria:

1. Se ha puesto de manifiesto la importancia del estudio de los aerosoles por el impacto que tienen, entre otros aspectos, en la calidad del aire y en el clima.
2. Se ha estudiado la concentración numérica de partículas con el contador de partículas condensadas CPC de TSI, Modelo 3022A que se encuentra operativo en la estación de medida de aerosoles “*in situ*” que el Grupo de Óptica Atmosférica (GOA-UVA) dispone” a las afueras de Valladolid. Éste modelo Posee una eficiencia de detección del 90% en partículas de 0.015 μm y del 50% para partículas de 0.007 μm .
3. Con las medidas registradas desde el 16 de junio de 2011 hasta el 3 de junio de 2013 se ha elaborado una base de datos ordenada que ha sido analizada.
4. Tras el análisis de las medidas directas (cincominutales) el objetivo inicial que se pretendía en este trabajo, caracterizar los valores “de fondo” de la ciudad de Valladolid, se ha visto alterado por la presencia de dos períodos muy dispares entre sí (los valores del primero triplican a los del segundo). Se pueden considerar anómalos ya que el de valores más altos (jun11- jul12) con valor promedio 9568.3 cm^{-3} se ha visto afectado por la construcción de la autovía Valladolid-Soria (presenta “picos” de concentración tanto por el día como por la noche debido a las obras) y el periodo de valores menores (oct12-jun13), con 3118.1 cm^{-3} , que en principio puede ser el representativo del “fondo” de la ciudad, ha sido peculiar por las elevadas precipitaciones en la primavera de 2013 que en teoría habría hecho disminuir la concentración de partículas. La desviación estándar, que en el primer período representa el 88% del promedio y en el segundo más del 100% da cuenta de la alta variabilidad (dispersión) de nuestras medidas. Hay una gran diferencia entre los máximos de ambos períodos (un orden de magnitud, ~160000 vs. ~80000) cm^{-3} , al igual que entre los mínimos (~32 vs. ~320) cm^{-3} .
5. El estudio de los promedios horarios corrobora la diferencia entre períodos, con valores promedio (9505.3 vs. 3122.2) cm^{-3} , y la alta variabilidad de los datos (la desviación estándar del

primero representa el 77% del promedio y la del segundo el 97%). La realización de estos promedios horarios actúa como un primer método de filtrado de los datos cincominutales más abruptos, reduciendo considerablemente la diferencia entre los valores máximos, que pasan a estar en el mismo orden de magnitud (~ 78000 vs. $\sim 39000 \text{ cm}^{-3}$). Los mínimos se igualan ($\sim 360 \text{ cm}^{-3}$), dándose en las horas habituales (noche). La gran diferencia entre los valores extremos y sus percentiles asociados (máximo-percentil90 y mínimo-percentil10) demuestra que tanto los eventos de alta como los de baja concentración han sido poco persistentes.

6. Con la realización de los promedios diarios los parámetros estadísticos se mantienen (excepto los extremos), por lo que se vuelve a constatar el efecto de acotamiento al que se ven sometidos los valores cada vez que se promedia (valor máximo del primer período 28182.6 cm^{-3} y 16069.5 cm^{-3} del segundo). Continúa la diferencia entre períodos, con valores promedio (9707.8 vs. 3164.6) cm^{-3} , y disminuye la variabilidad de los datos (la desviación estándar del primero representa el 43.1% del promedio y la del segundo el 61.5%). Se considera que los datos diarios ya son de buena calidad, lo que permite realizar el estudio del impacto de la construcción de la autovía tomando como referencia el período 2. Estando los niveles de concentración de éste segundo período representados por su mediana (2707.8 cm^{-3}), la cantidad de partículas que de manera habitual ha estado aportando la construcción de la autovía a los alrededores de la estación de medidas es de 6363.6 cm^{-3} , por lo que aun suponiendo que en el segundo periodo la concentración media de partículas este por debajo de un “valor más realista” debido a las precipitaciones, el aporte de la autovía ha supuesto doblar o triplicar el valor normal o habitual de la zona.

7. En el estudio mensual, debido a la falta de una base de datos más amplia que impide hacer un estudio interanual, se repiten los mismos pasos que con el resto de promedios, y se obtienen las mismas conclusiones. A destacar el mes de febrero de 2013 aporta la tercera parte de variabilidad al total del periodo 2 rompiendo así la estabilidad de dicho período.

8. Los ciclos diurnos muestran que el comportamiento de la concentración numérica de partículas a lo largo del día para ambos períodos es el mismo, con los mínimos entre las 4 y 6 de la mañana, y comenzando el aumento con el inicio de la actividad laboral (entre las 7 y las 10:00h). A partir de esa hora se mantiene constante hasta las 21h, que comienza a decrecer. Un estudio comparativo demuestra que la razón de diferencia entre noche y día es idéntica (1.33 vs.

1.39). Que se encuentren coincidencias no sólo en el comportamiento a lo largo del día, sino en la razón de diferencia entre la franja horaria de mayor concentración y la de menor hace pensar que es posible que se haya conseguido caracterizar el fondo de Valladolid, si no en lo relativo a la cantidad de partículas, al menos sí en lo referente a su comportamiento.

LÍNEAS FUTURAS

Tras este estudio inicial de los datos obtenidos en el período de medidas, son varios los frentes que quedan abiertos para completarlo.

1. En primer lugar, con el fin de caracterizar por completo el fondo de la ciudad de Valladolid, se deben seguir acumulando datos de la concentración de partículas durante un tiempo suficiente que permita hablar de fondo.
2. En segundo lugar, se deben interrelacionar estos datos con las variables meteorológicas más relevantes (temperatura, precipitación, velocidad y dirección del viento, humedad relativa, cobertura nubosa...) con el fin de que éstos consigan aclarar los eventos más anómalos que se han encontrado en este estudio, como el relacionado con la semana de febrero de 2013 que rompe la estabilidad del segundo período.
3. Además de las variables meteorológicas, se deben añadir los datos registrados en la provincia de PM_1 , $PM_{2.5}$ y PM_{10} (concentración másica de partículas con tamaños por debajo de 1, 2.5 y 10 μm).
4. Continuar el estudio del impacto de la construcción de la autovía con los datos suministrados por el espectrómetro APS, que da la distribución de tamaños en el rango (0.523-20) μm , y del que se disponen registros durante ese primer período.
5. Analizar el ciclo diurno de todos los meses y contrastarlos con el comportamiento observado a nivel general.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Aalto P, Hameri K, Paatero P, Kulmala M, Bellander T, Berglind N, Bouso L, Castaño Vinyals G, Sunyer J, Cattani G, Marconi A, Cyrus J, von Klot S, Peters A, Zetzsche K, Lanki T, Pekkanen J, Nyberg F, Sjobvall B, Forastiere F. Aerosol particle number concentration measurements in five European cities using TSI-3022 condensation particle counter over a three-year period during health effects of air pollution on susceptible subpopulations. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2005; 55: 1064-1076

Rodríguez E. 2009. Caracterización de los aerosoles en la estación sub-ártica ALOMAR (69°N, 16°E) mediante el análisis de propiedades ópticas. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. España.

Prats N. 2009. Utilización del fotómetro Cimel (AERONET) para el análisis de parámetros microfísicos y radiativos del aerosol atmosférico en el suroeste de la Península Ibérica. Universidad de Valladolid. España.

Sorribas M. 2007. Medida y caracterización del aerosol atmosférico en un ambiente rural y costero del suroeste de Europa. La distribución numérica de tamaños en el rango sub-micrométrico. Universidad de Valladolid. España.

Toledano C. 2005. Climatología de los aerosoles mediante la caracterización de propiedades ópticas y masas de aire en la estación 'El Arenosillo' de la red AERONET. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. España.

TSI. 2002b. Model 3022A Condensation Particle Counter. Instruction Manual.

Zhu Y., Hinds W.C., Kim S. & Sioutas C. 2002. Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52:9, 1032-1042

Ziamba L.D., Griffin R.J. & Talbot R.W. 2006. Observations of elevated particle number concentration events at a rural site in New England. *Journal of Geophysical Research*, 111, D23S34, doi:10.1029/2006JD007607.