



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Análisis de la concentración de ozono en un área urbana

Autor: Javier Villanueva Gómez

Tutor/es: María Ángeles García Pérez

Nuria Pardo Gómez

Índice general

1. Resumen/Abstract	3
2. Introducción	5
2.1. Antecedentes	5
2.2. Consideraciones generales sobre el ozono	6
2.2.1. Reacción fotoquímica	6
2.2.2. Ozono	7
2.2.3. Ozono estratosférico	7
2.2.4. Ozono troposférico	8
2.2.5. Smog fotoquímico	10
2.3. Efectos en la salud y el ambiente	11
2.3.1. Efectos en la salud	12
2.3.2. Efectos sobre la vegetación	13
2.3.3. Efecto invernadero	15
2.3.4. Cambio climático	15
2.4. Normativa	16
2.4.1. Normativa europea	16
2.4.2. Normativa española	16
2.4.3. Fragmentos de los anexos referentes en el Real Decreto 102/2011	18
3. Objetivos	20
4. Materiales y Métodos	21
4.1. Área de muestreo	21
4.2. Base de datos	22
4.3. Método de la medida del ozono	23
4.4. Caracterización meteorológica de la zona de estudio	25
4.5. Análisis estadístico	26
4.5.1. Diagrama de Caja-Bigotes	28
4.6. Análisis de la tendencia	28
5. Resultados	30
5.1. Concentración de ozono en las estaciones de muestreo	30
5.2. Evolución diaria	32
5.3. Evolución estacional	34
5.4. Caracterización de la calidad del aire según la legislación	37
5.5. Influencia de las variables meteorológicas sobre los niveles de ozono	41

5.6. Relación del ozono con otros contaminantes	44
5.7. Relación del ozono entre estaciones	45
5.8. Tendencia de la concentración de ozono	46
Conclusiones	52
Bibliografía	54
Glosario de Tablas y Figuras	59
Tablas	59
Figuras	60

Capítulo 1

Resumen/Abstract

El ozono troposférico está catalogado como un contaminante por sus efectos perjudiciales sobre la salud humana, la vegetación y el clima. Además, se trata de un gas de efecto invernadero que está contribuyendo al calentamiento global. Por ello ha sido necesario recoger una serie de medidas y protocolos para que supervisen los niveles de ozono en la atmósfera y garanticen su disminución a unos niveles óptimos. Este trabajo pretende ser un estudio exhaustivo de los niveles de ozono troposférico sobre la ciudad de Valladolid para el periodo 2002-2020, para ello se ha llevado a cabo una interpretación de la variabilidad temporal del ozono en las estaciones de muestreo, un análisis de las correlaciones entre el ozono y otros contaminantes, un estudio de la tendencia de las concentraciones de ozono, un análisis estadístico y un análisis de la influencia de diversos parámetros meteorológicos.

Tropospheric ozone is classified as a pollutant due to its detrimental effects on the human health, the vegetation and the climate. In addition, it is a greenhouse gas that is contributing to global warming. For this reason, it has been necessary to collect a series of measures and protocols to monitor ozone levels in the atmosphere and guarantee its decrease to optimal levels. This work aims to be an exhaustive study of tropospheric ozone levels over the city of Valladolid in the years 2002-2020, for which an interpretation of the temporal variability of ozone in the sampling stations, an analysis of the correlations between ozone and other pollutants, a study of the trend of ozone concentrations, a statistical analysis and an analysis of the influence of various meteorological parameters have been carried out.

Capítulo 2

Introducción

2.1. Antecedentes

El ozono troposférico es considerado como uno de los principales contaminantes atmosféricos por sus efectos nocivos para el planeta. Debido a su importancia para la calidad del aire y el cambio climático, el ozono ha recibido una mayor atención en las últimas tres décadas, tanto por parte de la comunidad científica como de las comunidades reguladoras (Monks et al., 2015; NARSTO, 2000; NRC, 1991). Un exceso de las concentraciones del ozono es perjudicial para la salud humana. La vegetación también es afectada por el ozono a través de una serie de mecanismos (Bhatia et al., 2012). El impacto perjudicial de ozono sobre los bosques está bien documentado en América del Norte (McLaughlin y Percy, 1999) y Europa (Matyssek y Innes, 1999). En la cuenca mediterránea sigue siendo poco investigado, a pesar de los efectos nocivos sobre los cultivos (Benton et al., 2000; Fumagalli et al., 2001). Además, se ha sugerido que los cultivos agrícolas en China se han visto afectados por los elevados niveles de ozono (Chameides et al., 1999; Feng et al., 2015), esto es debido a que el ozono se encuentra mucho más allá de los núcleos más contaminados de las grandes ciudades, tiene el potencial de dañar los cultivos y/o afectar a la vegetación. Por otra parte, otros estudios han determinado que el ozono puede afectar al metabolismo de las plantas, aunque estos efectos no se dan por igual en todas ellas (Chen et al., 2015). Asimismo, se ha observado que plantas expuestas a elevadas concentraciones de ozono son más sensibles a infecciones ocasionadas por ciertos hongos (Chieppa et al., 2015). El ozono es también un gas de efecto invernadero que contribuye al calentamiento global. La reducción de la capa de ozono estratosférico conlleva un aumento de la radiación UV que se recibe en la superficie y es una razón por la que se destaca la relación entre el clima y el ozono. Por otra parte, también son importantes las condiciones meteorológicas que influyen en las concentraciones de esta sustancia. Las condiciones calientes, secas y estancadas a menudo se asocian a un aumento de los niveles de ozono, ya que estos días suelen favorecer la formación y persistencia de ozono (Gong y Liao, 2019; Han et al., 2020). Además, la altura de la capa de mezcla ejerce un papel destacado en los contaminantes. Asimismo, el transporte a larga distancia y la orografía de la zona influyen en los niveles registrados.

El ozono troposférico puede surgir debido al aire estratosférico, rico en ozono, que se transporta a la troposfera. Los procesos de intercambio entre la estratosfera y la troposfera influyen en las variaciones del ozono a nivel del suelo, lo que puede provocar la aparición frecuente de valores altos en primavera (Monk, 2000). La presencia de este pico, a finales de abril o primeros de mayo, también ha sido identificada en una estación rural de la Universidad de Valladolid, en el Centro de Investigación de la Baja Atmósfera, CIBA (Sánchez et al., 2008). Como consecuencia de esto, la UE

ha alertado a la población de estas elevadas concentraciones dadas en estos meses, en especial en países del sur de Europa. También se puede producir ozono a partir de reacciones fotoquímicas y sustancias precursoras como lo son los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos nitrosos.

El gran número de variables que determinan la concentración de ozono hacen que sea difícil establecer una estrategia para el control de este (Brankov et al., 2003). Sin embargo, las medidas implementadas mejoran la calidad del aire y disminuyen sus efectos en los diferentes ecosistemas. Los estudios indican que se observa una exposición a concentraciones nocivas de ozono en el aire ambiente de Europa (De Leeuw, 2000; Coyle et al., 2003). Además, durante las últimas décadas, varios estudios han demostrado que el ozono de fondo en la troposfera se ha duplicado en comparación con los años preindustriales (Volz y Kley, 1988; Bonasoni et al., 2000). Las mayores emisiones de los precursores del ozono debidas a actividades antropogénicas pueden considerarse como la principal razón del aumento de la concentración de ozono troposférico. Es evidente el aumento de las concentraciones medias anuales en los sitios rurales (Brönnimann et al., 2002). En Pekín, por ejemplo, se ha observado un crecimiento de las concentraciones medias de ozono tanto en las estaciones urbanas como en las rurales en la última década (Zhang et al., 2015). Sin embargo, estudios realizados en Reino Unido y apoyados en informes de Europa y Estados Unidos han determinado que los niveles máximos de concentración están disminuyendo (Coyle et al., 2003).

2.2. Consideraciones generales sobre el ozono

Como ya se ha mencionado anteriormente, el ozono es considerado un contaminante secundario, es decir, se origina a partir de sus precursores. Dependiendo de dónde se encuentre si en la estratosfera o en la troposfera actuará de forma muy diferente. Este capítulo se centra en describir el ozono, sus precursores y formación, efectos que tiene sobre las personas, la vegetación y sus impactos para el planeta.

2.2.1. Reacción fotoquímica

La absorción de radiación electromagnética por las moléculas del aire puede provocar reacciones en la atmósfera, siendo una de las características más importantes de la química atmosférica.

Albert Einstein demostró que la radiación electromagnética (la luz), que se comporta como una onda, está formada por fotones que se comportan como partículas. Es decir, la luz es considerada un fenómeno ondulatorio con propiedades de partícula en el sentido de que puede ser absorbida o emitida en paquetes discretos conocidos como fotones. Se entiende que una reacción fotoquímica es una reacción que ha sido iniciada por la energía procedente de la luz, donde la molécula es disociada fotoquímicamente. Únicamente este tipo de reacciones se puede llevar a cabo por medio de la absorción de luz.

En el proceso, los electrones en estas moléculas se excitan al absorber energía fotoquímica procedente de la radiación electromagnética a una determinada frecuencia. En este punto, pueden ocurrir dos cosas, o bien se lleva a cabo una reacción fotoquímica, o bien los electrones vuelven a su estado fundamental emitiendo un fotón o cediendo la energía en forma de calor. Para que ocurra una reacción fotoquímica, la luz debe ser absorbida por las especies reaccionantes. Las reacciones fotoquímicas iniciadas por la radiación solar juegan un papel importante al determinar la naturaleza y destino de una especie química en la atmósfera.

Las reacciones fotoquímicas pueden llevarse a cabo a temperaturas mucho más bajas que las que ocurren en ausencia de luz, incluso cuando no haya un catalizador químico actuando de por medio.

2.2.2. Ozono

El ozono siempre se ha tenido como un acompañante de las tormentas eléctricas. Fue identificado por el químico suizo Christian Friedrich Schönbein en 1840, aunque su fórmula molecular (O_3) no fue determinada hasta 1865 por J.L.Soret. La palabra ozono proviene del griego “ozein” que significa “olor”, en referencia al fuerte olor que aparece tras un rayo, aunque este olor no es en verdad del ozono, sino de la ionización que tiene lugar durante la formación y destrucción de este. Debido a la dispersión de luz de Rayleigh, el ozono tiene un tono azulado que es visible solo para altos niveles de ozono (Rubin, 2001).

La molécula de ozono, O_3 , fue descrita por J.L.Soret como:

“Forma alotrópica del oxígeno, empíricamente O_3 y estructuralmente triangular, en donde el átomo de oxígeno central está implicado en un doble enlace covalente y un enlace covalente dativo.”

Se trata de un gas originado por una serie de complejas reacciones en la atmósfera. Se puede concentrar en mayor o menor medida dependiendo de factores como la cantidad de compuestos orgánicos volátiles, la cantidad de dióxido de nitrógeno (NO_2), la intensidad de la radiación solar o por condiciones climáticas como la temperatura y otros factores. Dependiendo del lugar que ocupe en la atmósfera, el ozono puede ser clasificado como ozono troposférico o estratosférico.

La atmósfera de la Tierra está dividida en capas concéntricas sucesivas en función de la temperatura y la altura, estas capas son la troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera, entre ellas podemos encontrar ozono en la estratosfera y troposfera. La capa estratosférica se sitúa encima de la capa troposférica. En esta capa los movimientos verticales son mucho menos importantes que los horizontales, que pueden llegar hasta los 200 km/h, por lo que se ve favorecida la distribución de contaminantes, justo lo que pasa con los clorofluorocarbonos (CFC's) que destruyen el ozono. Por otra parte, la troposfera resulta de gran interés en ecología, ya que forma parte de la biosfera. En ella vuelan las aves, es donde se generan las nubes y por ende, donde se producen las lluvias, así como los vientos, los rayos y los cambios de temperatura en función de los importantes movimientos verticales de las masas de aire. Cuenta con un límite superior de unos 9 km en los polos y unos 18 km en el ecuador. En esta capa, la temperatura del aire disminuye mucho con la altura. El ozono se crea en la troposfera de forma natural y como consecuencia de reacciones químicas a partir de gases originados por la actividad humana, entre las que podemos destacar los óxidos de nitrógeno, procedentes de los motores de combustión interna en vehículos. En esta capa, el ozono es perjudicial para la salud de las personas.

2.2.3. Ozono estratosférico

El ozono estratosférico se da de forma natural en la atmósfera de nuestro planeta, a una altura comprendida entre los 10 y 50 km, situándose de forma concéntrica entre la troposfera y la mesosfera. La concentración que podemos encontrar del ozono en la estratosfera puede llegar a ser 50 veces superior al que habría en las ciudades más contaminadas, en especial la concentración máxima del ozono se da a una altura comprendida entre los 20 y 30 km, llegando a alcanzar concentraciones de hasta 10 ppm (Manahan, 2005), a diferencia de las partes más cercanas a la superficie terrestre que cuentan con apenas 0,04 ppm (Whitten et al., 2008).

Se concentra mayoritariamente entre la parte baja y media de la estratosfera, por lo que a esta parte de la estratosfera se la conoce de forma informal como capa de ozono, donde se puede albergar hasta al menos el 90 % del ozono de la atmósfera. Se dice que la capa de ozono es tan fina que si todo ese ozono fuese comprimido a la presión del aire al nivel del mar, esta capa tendría solo 3 mm de espesor. Su posición en la estratosfera es fundamental para la salud de los seres vivos por su papel de

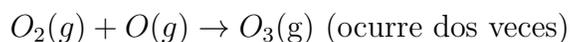
escudo protector ante radiaciones nocivas, y de alta energía, que llegan a la Tierra, permitiendo que pasen otras como la ultravioleta de onda larga, que de esta forma llega a la superficie. La radiación ultravioleta se clasifica en tres tipos o bandas: UVA (onda larga, 400-315 nm), UVB (onda media, 315-280 nm) y UVC (onda corta, 100-280 nm). La capa de ozono de la estratosfera absorbe algunos de estos tipos de radiación ultravioleta, pero no todos:

- UVA: no es absorbida por la capa de ozono en la estratosfera.
- UVB: es absorbida en gran parte por la capa de ozono, pero, aún así, cierta parte de esta radiación alcanza la superficie terrestre.
- UVC: es absorbida en su totalidad por la capa de ozono y el oxígeno.

La capa de ozono absorbe la mayor parte de la radiación ultravioleta, sobre todo para longitudes de onda comprendidas entre los 220-330 nm, pero esto puede variar por la época del año o los cambios climáticos. Además, esta absorción ha disminuido a medida que la capa de ozono se ha ido reduciendo a consecuencia de la emisión industrial de sustancias que destruyen el ozono, un problema que se ha ido agravando con el paso del tiempo.

La estratosfera queda dividida en dos partes, una inferior en la que la temperatura permanece relativamente estable y otra superior en la que la temperatura aumenta con la altitud, este cambio de temperatura en la zona superior se debe a que el ozono absorbe la radiación electromagnética convirtiendo la energía absorbida en calor, siendo el principal responsable de las elevadas temperaturas en el límite superior de la estratosfera, zona donde se produce la mayor parte de la absorción.

Whitten et al. (2008) explican que el ozono se forma en la estratosfera cuando algunas de las moléculas de oxígeno se descomponen debido a la absorción de la radiación ultravioleta, dando lugar a átomos de oxígeno los cuales a su vez se combinan con las moléculas de oxígeno que no se han descompuesto para formar la molécula de ozono:



2.2.4. Ozono troposférico

Al ozono se le puede considerar un componente natural de la atmósfera pero es contaminante cuando su concentración es superior a la normal (Seoanez, 2002). Esto ocurre cuando la radiación ultravioleta de alta energía no alcanza esta capa, por lo que no se produce la división molecular del oxígeno (O_2). En su lugar, es originado a partir de una serie de reacciones fotoquímicas que involucran la participación de distintas especies precursoras, es por ello que el ozono troposférico es considerado un contaminante secundario.

Dado que el ozono se origina en la troposfera a partir de reacciones químicas en las que intervienen la luz y contaminantes como el NO_x o los compuestos orgánicos volátiles (COVs), a estos contaminantes se les considera como contaminantes precursores.

Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

La reacción dada en la mezcla de COVs con los óxidos de nitrógeno puede dar como resultado ozono a nivel de suelo o smog fotoquímico. Una mezcla entre estos contaminantes (COVs y óxidos de nitrógeno) resulta en una atmósfera oscurecida en la que el aire toma tonos marrón rojizo y se carga de contaminantes para la salud humana. Este fenómeno se hace de especial presencia en ciudades que se caracterizan por su tráfico y cuyo clima destaca por ser cálido, seco y soleado. Sus efectos se ven acrecentados en verano, y en inversiones térmicas, las cuales impiden la salida del aire y la dilución de los contaminantes.

Los COVs se emiten principalmente a través de la combustión parcial de carburantes, y a través de la evaporación de disolventes orgánicos. Los COVs más importantes son:

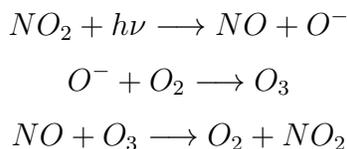
Etano	cis-2-Buteno	Benceno
Etileno	n-Pentano	Tolueno
Acetileno	n-Hexano	Etilbenceno
Propano	i-Hexeno	Xileno
n-Butano	n-Heptano	1,2,3- Trimetilbenceno
i-Butano	n-Octano	1,3,5- Trimetilbenceno
1-Buteno		

Óxidos de nitrógeno (NO_x)

En torno a la mitad de los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera provienen de los motores de combustión interna de los automóviles (y otras fuentes móviles). Las calderas de las plantas termoeléctricas producen alrededor del 40 % de las emisiones de NO_x provenientes de fuentes estacionarias. También se deben de tener en cuenta las emisiones sustanciales provenientes de fuentes antropogénicas tales como las calderas industriales, incineradores, turbinas de gas, motores estacionarios de diesel y de encendido por chispa, fábricas de hierro y acero, manufactura de cemento, manufactura de vidrio, refinerías de petróleo, y manufactura de ácido nítrico. Las fuentes naturales o biogénicas de óxidos de nitrógeno incluyen los relámpagos e incendios forestales.

Formación de ozono troposférico en ausencia de COVs

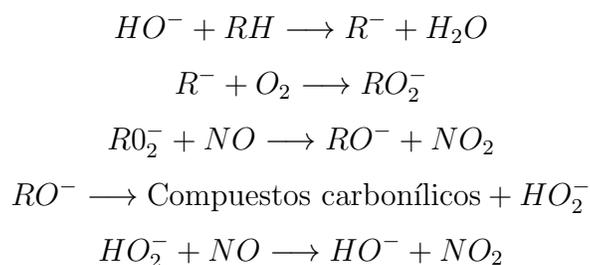
El ozono troposférico se puede originar de dos formas, una de ellas es sin la intervención de COVs, es decir, por la transferencia de moléculas de la estratósfera, y/o bajo la intervención fotoquímica con los óxidos de nitrógeno (NO_x), de formación natural. El segundo caso ocurre cuando la luz solar descompone el dióxido de nitrógeno para dar lugar a oxígeno atómico y monóxido de nitrógeno. El oxígeno atómico reacciona a su vez con el oxígeno diatómico para dar lugar a la aparición de ozono. Finalmente, el ozono reacciona con el monóxido de nitrógeno para formar nuevamente dióxido de nitrógeno y oxígeno diatómico. Este ciclo viene dado como:



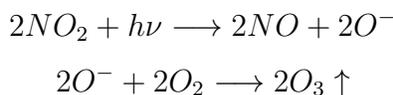
Formación de ozono troposférico en presencia de COVs

Otra forma de que se origine ozono en la troposfera es con intervención de los cocompuestos orgánicos volátiles, los cuales se transforman en radicales libres, oxidando a su paso al monóxido de nitrógeno. Dado que el monóxido de nitrógeno se oxida, este reaccionará con el ozono, por lo que el ozono se acumulará en la atmósfera (a nivel del suelo).

La oxidación se origina a partir de radicales hidroxilo, los cuales dan comienzo a una cadena de reacciones:



Como resultado de esto, por cada molécula de COVs, por ejemplo un alcano que se oxida en la troposfera, aparecen dos moléculas de dióxido de nitrógeno, y por ende dos de ozono:



Que el ozono troposférico surja a partir de contaminantes precursores como el NO_x o los COVs determina su relación con estos. Está claro que la cantidad de NO_x y COVs van a fijar el límite de formación del ozono. Si hay una gran cantidad de COVs, el ozono tenderá a reducirse por el NO_x , aunque no pasará lo mismo con la reducción de COVs. Esta situación es conocida como “limitación por NO_x ” o “sensible a NO_x ”, si el NO_x es abundante, la formación del ozono es sensible a COVs (Molina y Molina, 2005).

El viento, la temperatura y la radiación solar son variables que influyen en los niveles de ozono, siendo frecuente que se den mayores concentraciones de ozono para velocidades de vientos y temperaturas más elevadas y días más soleados, hecho que se ve reflejado en los meses de verano (Gong y Liao, 2019; Han et al., 2020). En España, como en otros países mediterráneos, durante el verano se dan estas condiciones meteorológicas especialmente favorables para la formación de ozono. En bastantes ocasiones a lo largo del año es normal superar, en numerosas estaciones de control, los límites marcados por la Directiva de la Unión Europea de protección a la salud y de protección a la vegetación entre otros.

2.2.5. Smog fotoquímico

Se trata de un fenómeno que se da sobre todo en verano tanto en el Hemisferio Norte (julio-septiembre) como en el Hemisferio Sur (enero-marzo) cuando la luz solar tiene mayor intensidad. El neblumo o smog fotoquímico es un contaminante atmosférico regional que se observó por primera vez en Los Ángeles en los años 40. Deriva de la actividad humana, en especial por las emisiones de automóviles provocadas por los motores de combustión interna (fuentes de hidrocarburos reactivos y NO_x), aunque también puede deberse (en mucha menor medida) a la emisión de gases originarios de bosques en zonas alejadas de ciudades y carreteras. Se caracteriza principalmente por su elevada

concentración de oxidantes, entre ellos destacan el ozono y los compuestos peróxidos, producidos por las reacciones fotoquímicas (Baird, 2001).

Se suele manifestar como una neblina de color amarillento-gris-parduzca, aerosol de baja humedad, debida a pequeñas gotas de agua presentes en el aire y contienen productos químicos. También presenta, a menudo, un desagradable olor debido a algunos de sus componentes gaseosos. Los productos intermedios y finales de las reacciones pueden perjudicar a la salud de la población y causar daños en animales y plantas (Baird, 2001).

Es descrito como una capa de ozono que se encuentra en el lugar equivocado, ya que se produce una elevada concentración atípica del ozono a nivel del suelo a causa de las reacciones fotoquímicas. Es el resultado de que en la atmósfera haya hidrocarburos y óxidos de nitrógeno simultáneamente, elementos que tienen como fuente de origen principal a los automóviles, que junto a la luz solar ultravioleta (que incrementa la concentración de radicales libres) son los requisitos necesarios para su formación. También es necesaria la presencia de masas de aire estancadas. Todo esto tiende a formar oxidantes fotoquímicos, entre los que destaca el ozono, por eso el ozono es conocido como un indicativo de smog fotoquímico.

Aparte del ozono, también se forma ácido nítrico y compuestos orgánicos:



En España, como en otros países mediterráneos, durante el verano se dan condiciones meteorológicas especialmente favorables para la formación de ozono como lo son el clima cálido, sus cielos despejados, los días soleados y los vientos ligeros, como ocurre sobre todo en la costa mediterránea y sur de la península. En bastantes ocasiones a lo largo del año es normal superar, en numerosas estaciones de control, los límites marcados por la Directiva de la Unión Europea de protección a la salud y de protección a la vegetación entre otros.

2.3. Efectos en la salud y el ambiente

En esta sección se van a tratar los efectos nocivos del ozono sobre los seres humanos, animales y vegetación, así como su participación en el problema global del efecto invernadero.

En la primera subsección, relacionada con los efectos del ozono en la salud humana, se detallarán las consecuencias derivadas del carácter oxidante del ozono en humanos, a raíz de distintos estudios realizados en lugares donde la contaminación fotoquímica es habitual y su acción dentro de los grupos de riesgo.

Por otro lado, la vegetación y los cultivos también se ven afectados directamente por la exposición al ozono y la acción de los oxidantes fotoquímicos y por ello, se hará hincapié en los mecanismos de actuación del ozono sobre las plantas y su interferencia en la fotosíntesis y los procesos metabólicos generales.

La tercera subsección trata sobre el efecto invernadero y la última sobre el cambio climático. La disminución del ozono estratosférico y el aumento del ozono troposférico tienen consecuencias negativas no solo para la salud humana sino también para el planeta. El ozono estratosférico actúa como un escudo protector ante la radiación solar ultravioleta, una disminución de la concentración del ozono estratosférico contribuiría a un aumento de la temperatura del planeta, lo mismo ocurriría si aumentara la concentración del ozono troposférico. Se calcula que el ozono troposférico añade un 16 % al efecto total de calentamiento provocado por los principales gases antropogénicos con efecto invernadero emitidos hasta hoy. Ambos casos, agravan el problema del calentamiento global, cada vez más presente en nuestro planeta.

2.3.1. Efectos en la salud

Los efectos nocivos del ozono troposférico sobre la población dependen del tiempo al que se exponga, así como la concentración de ozono en la atmósfera. En función de estos, las causas pueden variar desde ligeros picores en las mucosas oculares y del sistema respiratorio, causando tos y sequedad de garganta, a un mal funcionamiento de los pulmones, malestar general, dolor de cabeza, disminución del rendimiento, fatiga, y mareos, entre otros síntomas. Si los niveles de ozono aumentan, entonces a estos síntomas habría que añadir náuseas, dolores pectorales al aspirar profundamente y un empeoramiento temporal de la capacidad pulmonar. Finalmente, una exposición prolongada de altas concentraciones de ozono pueden perturbar el sistema inmunológico del sistema respiratorio (Velázquez, 2001).

El ozono es un contaminante que depende de reacciones fotoquímicas, durante el día los procesos son más rápidos que por la noche, por lo que los niveles de ozono varían. Lo mismo ocurre a nivel estacional, en verano los niveles son mayores (Seoánez, 2002).

El ozono, al ser un oxidante potente, reacciona con los ácidos grasos poliinsaturados y forma radicales libres. Por esta vía, un exceso de ozono podría provocar lesiones fibrilares a nivel alveolar.

Por otra parte, el ozono junto al dióxido de nitrógeno generan sinergias y potencian mucho el ambiente oxidante.

El olor del ozono se detecta a partir de concentraciones de 15 a 20 μgm^{-3} . Cuando alcanza los 200 μgm^{-3} se irrita la mucosa, comienzan a aparecer los efectos sobre el pulmón en períodos de exposición de más de 2 horas. A partir de 400 μgm^{-3} la percepción visual se ve afectada para períodos de exposición de más de 3 horas. Si la concentración alcanza los 1000 μgm^{-3} sus efectos perjudiciales aumentan.

En el caso de que la concentración supere los 2000 μgm^{-3} , la mecánica de ventilación del sistema respiratorio así como de la reactividad bronquial se verán alteradas (Seoánez, 2002).

Las personas que realicen esfuerzos físicos notarán estos efectos a partir de concentraciones de 200 μgm^{-3} , siendo los asmáticos los más perjudicados, ya que se desencadena en ellos un proceso de broncoconstricción. Se han observado migrañas con concentraciones de ozono de 40 a 180 μgm^{-3} . A partir de concentraciones mayores de 5 ppm (10000 μgm^{-3}), se producen fuertes dolores de cabeza, somnolencia y ya es peligroso para la vida.

Son muchos los factores que se han de tener en cuenta a la hora de determinar los criterios con los que se pueda fijar un rango de valores para los cuales el nivel de ozono troposférico sea aceptable sin llegar a perjudicar en la salud de la población. El Real Decreto 102/2011 (más en detalle en los apartados posteriores) fija una serie de valores con la intención de evitar, prevenir y minimizar sus impactos:

- Valor objetivo para la protección de la salud humana: 120 μgm^{-3} octohorario, que no debe superarse más de 25 días por año civil.
- El umbral de información a la población: 180 μgm^{-3} (promedio horario).
- Umbral de alerta: 240 μgm^{-3} (promedio horario).

Grupos de riesgo

Una exposición prolongada a altas concentraciones de ozono perjudica gravemente a la población. Dentro de la población existen diferentes grupos de personas a los que la exposición a este contaminante les puede llegar a afectar de mayor manera, ya sea por la preexistencia de enfermedades respiratorias, la realización frecuente de ejercicio físico, factores genéticos, o a factores como la edad,

el sexo, la nutrición o al simple hecho de que presentan una mayor sensibilidad. Esta parte de la población la conforman sobre todo (Velázquez, 2001):

- Niños: el hecho de que tiendan a pasar un mayor tiempo al aire libre, que tengan una mayor actividad y cuenten con un sistema respiratorio que no se ha desarrollado por completo, los hace parte de este sector mas vulnerable a la presencia de ozono.
- Deportistas: durante el ejercicio al aire libre tienden a respirar más rápido y profundo, lo que supone un aumento del ozono en los alvéolos al respirar. Por lo que aumenta su exposición al ozono.
- Trabajadores: algunas personas por su situación laboral se encuentran expuestos a este gas (en la fabricación de peróxido de hidrógeno, refinado de aceites minerales, blanqueo de celulosa, fibras textiles o azúcar, en la esterilización de material quirúrgico, etc.).
- Personas con enfermedades respiratorias: personas que ya cuentan con irritaciones respiratorias o problemas pulmonares pueden ver aumentados estos síntomas debido a la presencia de ozono en el ambiente.
- Ancianos: cuentan con un sistema respiratorio debilitado por la edad, el cual los hace más vulnerables.
- Personas sensibles: se tratan de determinadas personas que, por causas aun desconocidas, se ven más afectadas por el aumento de las concentraciones de este contaminante.

2.3.2. Efectos sobre la vegetación

Las altas concentraciones de ozono en la troposfera no solo pueden afectar a la salud de las personas, sino que también pueden ser dañinas para la vegetación y presentar problemas a la hora de la reproducción y el crecimiento de las plantas, esto originaría una reducción en la biodiversidad, desarrollo de los bosques, asimilación de dióxido de carbono en las plantas y rendimiento de los cultivos agrícolas (Gómez, 2012). Además, se ha observado que la fitotoxicidad del ozono altera la fotosíntesis, reduciendo la absorción del dióxido de carbono necesario de la planta (Tai y Val, 2017).

Se ha observado que en el sur de Europa el ozono ha dañado los cultivos agrícolas, lo que se ha presentado en una repercusión realmente negativa para el sector agrícola. Si los niveles de ozono troposférico se elevan, estos pueden ocasionar una disminución del rendimiento y de la calidad del propio producto, lo que conduciría también a un desequilibrio económico. Son diversos los factores por los que el ozono puede perjudicar a las plantas, como la edad de estas, los niveles de luz, humedad o las condiciones del suelo. Aunque no sean únicas las causas, los estudios coinciden en que los factores más importantes son la combinación de niveles máximos de ozono y la duración de la exposición (Vlachokostas, 2010).

El gobierno español ha establecido en el Real Decreto 102/2011 que el valor objetivo para la protección de la vegetación (AOT40) debe ser $18000 \mu\text{gh}/\text{m}^3$ de promedio para un período de cinco años. El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en el documento Avance de la Evaluación de la Calidad del Aire (2013), señala que en gran parte de Castilla y León, Castilla-La Mancha, Madrid, el Valle del Ebro, zonas significativas de Galicia y Cataluña, la mitad occidental de Valencia y Andalucía han tenido problemas de superación del valor objetivo para la protección de la vegetación, lo que ha originado un estado alarmante para la biodiversidad y vegetación.

Efectos metabólicos

Un efecto común en la vegetación es la producción de etileno. Esta reacción es de carácter defensivo y por tanto común a otros factores (ataque de patógenos y daños mecánicos). Así mismo, se ha observado que muchos contaminantes, entre ellos el ozono, pueden inducir cambios en los patrones proteicos de muchas especies (Sanz et al., 2001). La alteración de la expresión de determinadas proteínas puede ser una forma de adaptación de los individuos al estrés producido por el ozono (McCool et al., 1987).

Otro de los aspectos más estudiados en los mecanismos de respuesta al ozono es el aumento de la producción de antioxidantes (por ejemplo superóxido dismutasa y ascorbato) por parte de las plantas para prevenir o contrarrestar la inducción de radicales libres o regenerar los grupos oxidados en los componentes de la membrana.

Efectos fisiológicos y anatómicos

Se han observado claras evidencias de daños causados por el ozono en las células del parénquima en empalizada y grupos de células debajo de la epidermis. Se presenta plasmolisis por deshidratación y el contenido celular se destruye, apareciendo en algunos casos ciertos pigmentos oscuros (Seoáñez, 2002).

Si la concentración de ozono es elevada, la necrosis es inmediata y visible (Callisaya, 2015), llegando incluso a poder observarse daños en los parénquimas lagunares y en la mayoría de los tejidos internos.

El ozono penetra generalmente por medio de los estomas. Los cloroplastos del parénquima en empalizada se disuelven y desaparecen.

Crecimiento, almacenamiento de carbohidratos y traslocación

El ozono puede afectar a la conductancia estomática, lo que afectaría a la asimilación del dióxido de carbono de la planta, lo que a su vez llevaría a una disminución de los niveles de azúcar en la planta (azúcares solubles y almidón). Esta reducción puede ser debida a la inhibición de la síntesis o a la alteración de los procesos de traslocación de estos compuestos. Otra consecuencia de los efectos nocivos del ozono es la senescencia prematura de las hojas más viejas. Todo ello podría acabar desembocando en un menor crecimiento (Sanz et al., 2001).

Reproducción y sensibilidad

La reproducción en las plantas puede ser afectada por el ozono como contaminante, como lo demostró Volk et al. (2006) al encontrar una disminución de la productividad de gramíneas establecidas en una pradera. Las alteraciones en la fotosíntesis pueden variar según las especies, por ejemplo, las especies perennes son más tolerantes que las caducas de hoja ancha (Calatayud et al., 2011). Además, estudios sobre el tomate han mostrado una pérdida en la viabilidad del polen, el peso y el tamaño de los frutos (Gillespie et al., 2015).

Por otra parte, los niveles de ozono a los que las especies son sensibles son variables; los signos de necrosis surgen a partir de exposiciones a 0,2 ppm durante 4 horas, mientras que otros autores indican que con 0,02 ppm entre 4 y 8 horas, ó 0,05 ppm durante 1-2 horas es suficiente para que aparezcan síntomas externos de perturbación (Seoáñez, 2002) .

2.3.3. Efecto invernadero

La radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre es absorbida por las moléculas que se encuentran en la atmósfera. Este fenómeno da lugar al llamado efecto invernadero. Los gases de efecto invernadero que tienen tres átomos, como el ozono, pueden causar grandes daños para el planeta (Ahmad, 2017). La absorción de radiación infrarroja de una molécula depende de las energías de sus vibraciones internas, esta será más fuerte si la energía queda acoplada. Una molécula formada por tres o más átomos cuenta con un mayor número de vibraciones internas que una molécula diatómica, por lo que la absorción atmosférica natural de esta radiación está dominada por las moléculas triatómicas tales como las del dióxido de carbono, el ozono y la molécula de agua. En moléculas poliatómicas como el metano, el dióxido de nitrógeno, y el triclorofluorometano, presentes en menor cantidad, la absorción es mayor.

El efecto invernadero está relacionado con el incremento gradual de la temperatura media del planeta, lo que supone un fuerte impacto para este (Mikhaylov et al., 2020). Estudios llevados a cabo como el de Orru et al. (2019) han determinado los riesgos para la salud relacionados con el ozono y el calor en un clima cambiante, para ello han usado escenarios de emisión de precursores de ozono y gases de efecto invernadero, modelos de transporte químico y climático global y regional, datos epidemiológicos y proyecciones de población.

2.3.4. Cambio climático

Está definido como la modificación del clima en grandes escalas de tiempo, normalmente décadas, si es comparado a periodos históricos, como causa natural, externa o interna a la Tierra, o antrópicas, y con concurrencias geológicas. A día de hoy se reconoce que tanto el cambio climático como la modificación del clima son consecuencias de la actividad humana (Quintero-Angel et al., 2012).

La Tierra absorbe radiación solar, y es redistribuida para compensar los contrastes térmicos. La energía recibida es reemitida al espacio para mantener un balance entre la energía recibida y reemitida. Un cambio en este balance conllevaría un cambio en el clima. A estos cambios se les conoce como forzamientos radiativos. Si los cambios son positivos la temperatura en la superficie aumenta (Martínez et al., 2004). En los últimos 40 años los cambios del ozono estratosférico y el clima han afectado a la radiación ultravioleta en la superficie terrestre (Barnes et al., 2019).

Un cambio en los niveles de gases de efecto invernadero y aerosoles en la atmósfera desajustan la energía del sistema climático y contribuyen al cambio climático.

El primer efecto del cambio climático es un aumento de la temperatura. Si el albedo planetario cambia, la cantidad de radiación solar reflejada varía, lo que afecta al calentamiento del planeta. Es por ello que los niveles de gases de efecto invernadero, junto al albedo, determinan la magnitud del cambio climático (Magaña-Rueda, 2006).

Se ha observado que el agotamiento del ozono estratosférico ha originado un aumento de los rayos ultravioleta en la superficie de la Antártida y ha afectado el clima en las latitudes altas del sur (WMO, 2018). En EE.UU. ha aumentado la frecuencia y duración de las sequías y los incendios forestales en el oeste e inundaciones de los embalses en el este (Williamson et al., 2016).

También se ha estimado que las variaciones a largo plazo de la radiación ultravioleta desembocan en daños en la calidad del aire y en la capacidad de autolimpieza de la atmósfera global, lo que llevaría a un aumento y propagación de enfermedades infecciosas (Wilson et al., 2019).

2.4. Normativa

La normativa actual descrita en el Boletín Oficial del Estado (BOE), en lo referente a calidad y evaluación del aire en el estado español, toma como punto de partida en la Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del Aire Ambiente, o Directiva Marco.

2.4.1. Normativa europea

La normativa europea presente en estos momentos está dada bajo las siguientes Directivas:

- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.
- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente para una atmósfera más limpia en Europa.

Directiva 2004/107/CE

Fue mencionada por primera vez en el Diario Oficial de la Unión Europea nº 152, de 11 de junio de 2008, pero no entró en funcionamiento para sustituir a la Directiva Marco y las tres primeras Directivas Hijas hasta el 11 de junio de 2008. La Directiva 2004/107/CE añade nuevos contaminantes a los ya establecidos, como las partículas de un tamaño inferior a $2,5 \mu m$, además establece nuevos requisitos de evaluación.

Directiva 2008/50/CE

Fue publicada en el Diario Oficial de la Unión Europea nº 23, de 26 de enero de 2005. Se trata de la 4ª Directiva Hija, y la única que procede de la Directiva Marco que aún está vigente en estos momentos.

2.4.2. Normativa española

La legislación española que se encuentra en funcionamiento en estos momentos sobre la calidad del aire está basada en dos normas:

- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, en referente a la mejora de la calidad del aire.

Ley 34/2007

Fue publicada en el BOE nº 275, de 16 de noviembre de 2007, está relacionada con la evaluación y gestión de la calidad del aire en España, se redactó con la intención de cumplir con los niveles acordados para la calidad del aire y evitar y minimizar con ello los efectos nocivos para la salud de las personas y el medio ambiente, en su conjunto. En esta misma ley se permite al gobierno de España que se sea el encargado de poder definir y establecer los objetivos y requisitos mínimos que se deberán alcanzar para lograr una buena calidad del aire de cara a su evaluación. Además, servirá de

marco regulador para la elaboración de los planes nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire.

Real Decreto 102/2011

Fue publicado en el BOE nº 25, de 29 de enero de 2011, y transpone al ordenamiento jurídico español el contenido de la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008.

Referente al ozono se puede destacar lo siguiente:

- En el capítulo II (sección 2^a) se establece que serán las comunidades autónomas, y las entidades locales cuando corresponda según lo previsto en los artículos 5.3 y 10.1 de la Ley 34/2007. Si en aquellas zonas y aglomeraciones en las cuales, durante alguno de los cinco años anteriores de mediciones, las concentraciones de ozono hubiesen superado un objetivo a largo plazo, serán obligatorias las mediciones fijas continuas, para el resto de zonas se podrán complementar las mediciones fijas continuas con información procedente de modelización y/o mediciones indicativas. En el artículo 11 de este mismo capítulo se detalla como ha de ser la medición del ozono y las sustancias precursoras, los valores objetivos se deberán de ajustar al anexo X. Cabe destacar por último, que se deberán hacer también mediciones del dióxido de nitrógeno en al menos el 50 por 100 de los puntos de muestreo de ozono exigidos en el apartado I del anexo X.
- El capítulo III sustenta la gestión de la calidad del aire en una serie de obligaciones generales, describe las medidas que se han de tomar en las zonas en que se superen los valores objetivo y los objetivos a largo plazo de ozono (artículo 16) y las medidas aplicables en las zonas en las que se cumplen los objetivos a largo plazo (artículo 17). Dichas medidas actúan de acuerdo a los valores fijados en el anexo I.

En términos más generales, el Real Decreto 102/2011 dicta lo siguiente en lo referente a los valores objetivos parciales:

- Elaborar una serie de objetivos para el ozono, acorde con lo establecido en la Ley 34/2007.
- Llevar a cabo una correcta evaluación de la calidad del aire.
- Proporcionar toda la información respecto al ozono a los ciudadanos y comunicársela a la Comisión Europea.

Con respecto a la gestión de la calidad del aire, El Real Decreto considera que:

- Establece que se deberá respetar el cumplimiento de los plazos acordados y ve necesario realizar listados diferenciados y se deberá estipular una serie de medidas aplicables.
- Describe un Indicador Medio de Exposición, como “el nivel medio, determinado a partir de las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de todo el territorio nacional, que refleja la exposición de la población”.
- Contempla las aportaciones procedentes de fuentes naturales (art. 22, Anexo XIV).
- Considera que se puedan prorrogar los plazos de cumplimiento estipulados.

2.4.3. Fragmentos de los anexos referentes en el Real Decreto 102/2011

Anexo I: Valores objetivo y objetivos a largo plazo para el ozono

Objetivo	Parámetro	Valor	Fecha de cumplimiento
1. Valor objetivo para la protección de la salud humana.	Máxima diaria de las medias móviles octohorarias (1).	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ que no deberá superarse más de 25 días por cada año civil de promedio en un período de 3 años (2).	1 de enero de 2010 (3).
2. Valor objetivo para la protección de la vegetación.	AOT40, calculado a partir de valores horarios de mayo a julio.	18 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$ de promedio en un período de 5 años (2).	1 de enero de 2010 (3).
3. Objetivo a largo plazo para la protección de la salud humana.	Máxima diaria de las medias móviles octohorarias en un año civil.	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.	No definida.
4. Objetivo a largo plazo para la protección de la vegetación.	AOT40, calculado a partir de valores horarios de mayo a julio.	6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{h}$.	No definida.

Anexo I: Umbrales de información y de alerta para el ozono

	Parámetro	Umbral
Umbral de información.	Promedio horario.	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Umbral de alerta.	Promedio horario (1).	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Anexo IX: Criterios para clasificar y ubicar los puntos de medición para la evaluación de las concentraciones de ozono (artículo 11)

Tipo de estación	Objetivos de la medición	Representatividad (1)	Criterios de macroimplantación
Urbana.	Protección de la salud humana: evaluar la exposición de la población urbana al ozono, es decir, en las zonas cuya densidad de población y concentración de ozono sean relativamente elevadas y representativas de la exposición de la población en general.	Algunos km ² .	Lejos de la influencia de las emisiones locales debidas al tráfico, las gasolineras, etc.; Localizaciones ventiladas donde puedan medirse una mezcla adecuada de sustancias; Ubicaciones como zonas residenciales y comerciales urbanas, parques lejos de los árboles, grandes calles o plazas de tráfico escaso o nulo, espacios abiertos característicos de las instalaciones educativas, deportivas o recreativas.
Suburbana.	Protección de la salud humana y la vegetación: evaluar la exposición de la población y la vegetación en las afueras de las aglomeraciones, donde se encuentren los mayores niveles de ozono a los que la población y la vegetación tengan más probabilidades de hallarse directa o indirectamente expuestas.	Algunas decenas de km ² .	A cierta distancia de las zonas de emisiones máximas, a sotavento con respecto a las direcciones dominantes del viento, en condiciones favorables a la formación de ozono; lugares donde la población, los cultivos sensibles o los ecosistemas naturales ubicados en los márgenes de una aglomeración estén expuestos a niveles elevados de ozono; cuando así proceda, algunas estaciones suburbanas podrán situarse a barlovento de las zonas de emisiones máximas, con respecto a la dirección predominante del viento, para determinar los niveles regionales de fondo de ozono.
Rural.	Protección de la salud humana y la vegetación: evaluar la exposición de la población, los cultivos y los ecosistemas naturales a las concentraciones de ozono a escala subregional.	Niveles subregionales (algunos centenares de km ²).	Las estaciones podrán situarse en pequeños emplazamientos o en áreas con ecosistemas naturales, bosques o cultivos; áreas representativas del ozono lejos de la influencia de emisiones locales inmediatas, tales como instalaciones industriales y carreteras; pueden situarse en espacios abiertos, pero no en las cumbres de montañas de gran altura.
Rural de fondo o remota.	Protección de la salud humana y la vegetación: evaluar la exposición de los cultivos y los ecosistemas naturales a las concentraciones de ozono a escala regional, así como la exposición de la población.	Niveles regionales/ nacionales/ continentales (1.000 a 10.000 km ²).	Estaciones situadas en zonas de baja densidad de población, por ejemplo, con ecosistemas naturales o bosques, distantes 20 km como mínimo de zonas urbanas e industriales y de las fuentes de emisiones locales; deben evitarse las localizaciones en que se produzcan con frecuencia fenómenos de inversión térmica a nivel del suelo, así como las cumbres de las montañas de gran altura; no se recomiendan los emplazamientos costeros con ciclos eólicos diurnos locales pronunciados.

Capítulo 3

Objetivos

El estudio tiene como objetivo asentar una metodología con la que se pueda llevar a cabo una correcta evaluación de la calidad del aire en torno al ozono troposférico presente en la ciudad de Valladolid durante los años de estudio (2002-2020), según lo establecido en la normativa, relativo a la mejora de la calidad del aire, y acorde con la base de resultados técnicos y científicos actuales.

La metodología llevada a cabo ha consistido en el uso del software de Excel para el manejo de la base de datos aportada por la Red de Control de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Valladolid, así como la interpretación de los mismos datos. Las gráficas por su parte, han sido realizadas utilizando el programa Statgraphics (excluyendo el climograma, rosa de los vientos y diagrama por sectores, los cuales han sido representados en Excel).

El objetivo principal de este trabajo es analizar los niveles de ozono a partir de los datos de inmisión registrados en las estaciones de Vega Sicilia, Puente del Poniente, Valladolid Sur, Michelin 1 y Michelin 2, distribuidas en la ciudad.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Interpretar la variabilidad temporal del ozono en las estaciones de muestreo de una zona urbana: evolución anual, estacional y horaria.
- Analizar las correlaciones existentes entre el ozono y otros contaminantes.
- Analizar la relación de la concentración de ozono entre las diferentes estaciones de medida.
- Analizar la influencia de las condiciones meteorológicas.
- Estudiar la tendencia de las concentraciones de ozono.

Capítulo 4

Materiales y Métodos

En este capítulo se describe la metodología, el estado de la red y la base de datos a partir de la información más actualizada disponible, correspondiente a los años 2002-2020.

4.1. Área de muestreo

Comenzamos clasificando las distintas zonas de Valladolid. Según lo estipulado en el anexo IX del Real Decreto 102/2011 las zonas de Valladolid podrán ser clasificadas por sus características como zonas urbanas y suburbanas.

Las estaciones están distribuidas en diferentes zonas (ver figura 4.1). Cada una de estas estaciones monitorean de forma continua en el tiempo los niveles de concentración del ozono y demás contaminantes.

Los datos proporcionados por estas estaciones han sido descargados directamente de la Red de Datos históricos de Valladolid, a través de su página web <https://www.valladolid.es/es/rccava/datos-red>. Dichos datos son descargados en base de Excel, por lo que se ha trabajado con este software.

La Red de Control de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Valladolid (RCCAVA) está formada por cinco estaciones pertenecientes al ayuntamiento. En la tabla 4.1 se clasifican estas estaciones según lo descrito en el Real Decreto 102/2011.

Tabla 4.1: Localizaciones y tipo de las estaciones de muestreo.

Estación	Latitud (°)	Longitud (°)	Altitud (m)	Tipo	Tipo área	Zona
Vega Sicilia	41,62056	-4,74667	690	Tráfico	Urbana	Residencial/Comercial
Puente Poniente	41,65611	-4,73389	691	Tráfico	Urbana	Residencial
Valladolid Sur	41,61417	-4,77222	675	Tráfico	Urbana	Residencial
Michelin 1	41,66666	-4,71500	694	Industrial	Urbana	Residencial
Michelin 2	41,68333	-4,74111	753	Industrial	Suburbana	Residencial

Cabe mencionar que, con respecto a estas zonas, en entornos urbanos, aunque el comportamiento cualitativo sea parecido, las concentraciones de ozono pueden variar en función a la cercanía e intensidad del tráfico y tener picos en los fines de semana debido a una menor concentración de NO_x , hecho que también puede afectar en menor medida a las zonas suburbanas.

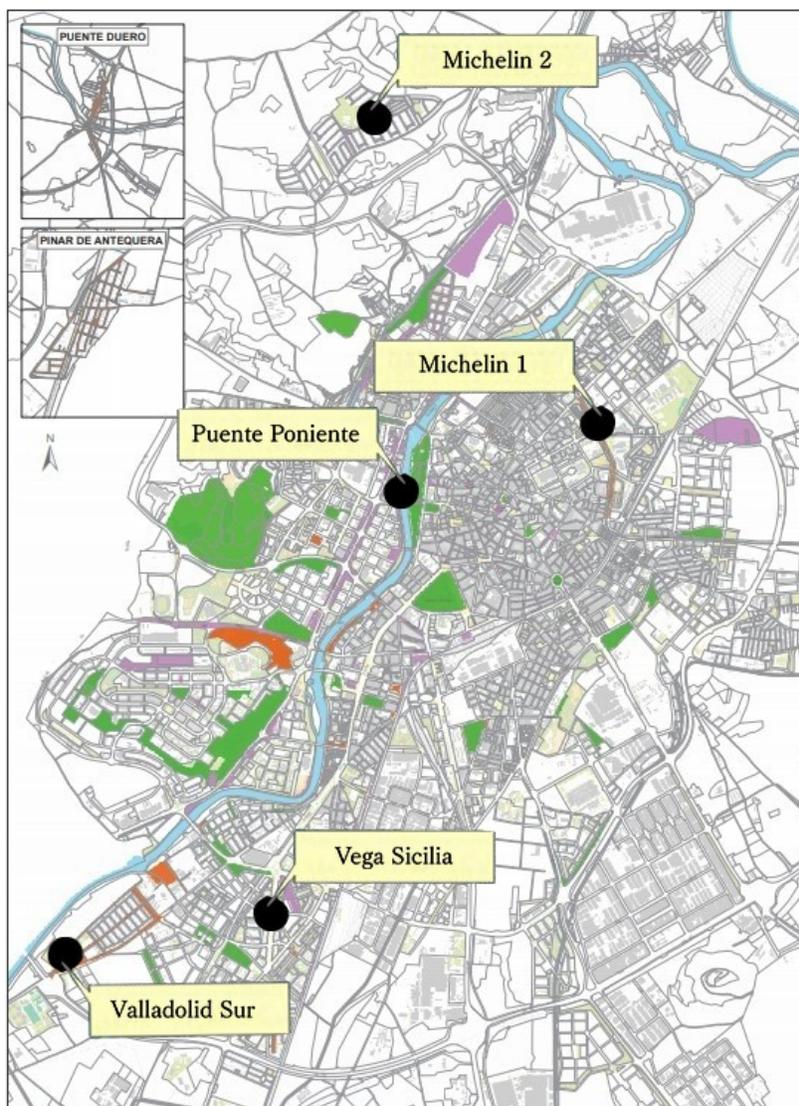


Figura 4.1: Despliegue de la RCCAVA (Ayuntamiento de Valladolid).

4.2. Base de datos

Los datos para el estudio de los contaminantes (el ozono y el monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno como precursores de este) han sido tomados de cinco estaciones meteorológicas de Valladolid: Vega Sicilia, Puente Poniente-M^a Luisa Sánchez, Valladolid Sur, Michelin 1 (Paseo del Cauce) y Michelin 2 (Fuente Berrocal). Se ha registrado el promedio de concentraciones de estos contaminantes cada hora desde mayo, agosto y marzo de 2002 para Vega Sicilia, Puente Poniente y Michelin (1 y 2), respectivamente, y abril de 2013 para Valladolid Sur, hasta septiembre de 2020.

Las mediciones de datos se llevan a cabo por la técnica de fotometría ultravioleta, usando instrumentos calibrados y probados por el sistema de gestión de calidad de la red (ISO 9001). Este protocolo de calidad garantiza la operación, mantenimiento, inspección y calibración de los equipos (Lozano et al., 2009). Los instrumentos están unidos a un sistema de adquisición de datos (SAD), este sistema captura e incorpora secuencialmente la información a una base de datos propia de forma instantánea. El SAD obtiene cada 15 minutos el valor medio de las medidas captadas en el periodo

anterior y lo almacena en su base de datos, paralelamente lo envía como histórico al centro de proceso de datos que recibe a su vez la información generada en la totalidad de las estaciones.

Los datos meteorológicos (velocidad y dirección del viento, temperatura de la superficie y humedad relativa) han sido tomados directamente de la página web <http://www.meteomanz.com/>. Los datos meteorológicos de Meteomanz están basados en mensajes Synop y BUFR. Meteogramas GFS / ECMWF.

Se debe tener en cuenta que, cuando se hace la comparativa con los contaminantes, las estaciones empiezan a registrar los datos de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno a partir de enero de 2010 hasta septiembre de 2020.

Cada estación recoge un total de 8640 datos/año, pero se han de descartar los datos no válidos, estos datos están marcados en la base de datos con una etiqueta: “V” para los datos válidos, “N” como dato nulo, “M” de mantenimiento, “F” de fallo de tensión, “C” de calibración y “Z” de chequeo cero. El porcentaje de datos válidos para cada estación por año se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.2: % de datos válidos de la concentración de ozono.

	Vega Sicilia	Puente Poniente	Valladolid Sur	Michelin 1	Michelin 2
2002	63,45	34,27	-	81,64	79,66
2003	97,70	95,70	-	97,05	99,06
2004	99,68	98,34	-	99,72	97,75
2005	96,63	99,52	-	98,47	98,16
2006	95,30	98,91	-	95,87	96,64
2007	98,96	99,41	-	95,41	99,97
2008	99,90	99,93	-	95,36	98,30
2009	97,38	99,36	-	98,72	97,24
2010	99,39	99,07	-	79,55	99,57
2011	99,08	99,07	-	88,17	96,75
2012	94,74	98,01	-	97,21	96,62
2013	96,38	94,98	97,80	96,98	93,76
2014	88,43	81,32	97,46	98,44	98,43
2015	96,28	95,54	97,21	96,75	98,71
2016	91,19	97,30	96,39	97,30	98,41
2017	97,85	94,79	97,62	98,08	96,71
2018	94,76	96,81	95,26	92,50	98,89
2019	93,40	95,65	93,71	96,70	96,80
2020	97,15	96,75	96,34	96,75	96,75

Con respecto a los datos tomados para la temperatura y el viento, estos datos han sido datos diarios en lugar de por horas, todos son datos válidos.

4.3. Método de la medida del ozono

Cada instrumento de los instalados en cada una de las estaciones verifica el análisis de la muestra de aire ambiente siguiendo una técnica oficial establecida por las diferentes normas reguladoras. Existen dos métodos de continuo de medida de ozono troposférico: quimioluminiscencia y fluorescencia

(referente). El método de medida realizado para la medición del ozono es el de Fotometría UV UNE EN 14625:2013.

Este método mide de manera continua el ozono aprovechando la banda de absorción que esta presenta en el rango del ultravioleta. El máximo de la banda de absorción queda situado muy próximo a la línea de emisión del mercurio, 254 nm.

Actualmente, los analizadores automáticos que se basan en la fotometría ultravioleta determinan la cantidad de ozono en una muestra de aire tomando la relación entre las intensidades de luz transmitida secuencialmente (para la línea espectral de 253,7 nm), por una muestra de aire que contenga ozono y una muestra de aire libre de esta, ambas muestras se introducen en una cámara de absorción con una longitud de onda de paso óptico entre 70 y 100 cm (CIEMAT, 2002).

Una lámpara ultravioleta y un fotodiodo o detector garantizan que el sistema sea monocromático.

Debido al carácter secuencial de los analizadores automáticos, el filtro químico selectivo del ozono se presenta como un elemento de gran importancia. A través de un microprocesador se determina la concentración de ozono en base a la ley de Lambert-Beer.

Si comparamos esta técnica con otras como la quimioluminiscencia en fase gaseosa (técnica que se basa en medir de manera continua la concentración del ozono en una muestra de aire a partir de la detección de fotones que aparecen en la reacción exotérmica entre etileno y ozono) encontramos dos ventajas con respecto a esta. La fotometría al no precisar de reactivos químicos, presenta una mejor estabilidad en las señales de cero y de gas. Por el contrario, también cuenta con sus desventajas, necesita un mayor tiempo de respuesta y la presencia de compuestos carbonílicos o aromáticos pueden causar interferencias debido a que están en el mismo rango de banda, a pesar de encontrarse en menor medida, estos pueden quedar en la muestra al filtrar el ozono. Además de todo esto, se debe llevar a cabo una corrección por temperatura y presión de aire de muestra diferentes a la muestra referente (0 °C y 1 atm). Esta técnica tiene un límite de detección en 1 ppb (CIEMAT, 2002).

Los captadores pasivos son un método discontinuo de medida del ozono troposférico. Este tipo de dispositivos captan muestras de gas o de vapor de la atmósfera con una velocidad controlada por un proceso físico (Burley et al., 2014; Bari et al., 2015), la difusión a través de una capa de aire estático o de permeación a través de una membrana, sigue la ley de Fick:

$$C = \frac{m}{Qt}$$

C es concentración ambiental del gas, en moles por centímetro cúbico (moles/cm^3).

m es masa de gas que difunde a través de la sección S, en moles (moles).

Q es el coeficiente de captación, en dimensiones de flujo de gas (cm^3/min).

t es el tiempo de difusión, en minutos (min).

Se debe seleccionar un absorbente adecuado que tenga una eficiencia de absorción elevada para el contaminante que se desea medir. Para el caso del ozono algunos captadores pasivos utilizan como absorbente una solución de dipiridiletileno.

Los captadores pasivos proporcionan un medio para obtener información fiable y de fácil mantenimiento. Son más baratos que los captadores en continuo, se pueden emplear en mayor número, por lo que posibilitan llevar a cabo campañas a gran escala cubriendo grandes áreas de muestreo, estudios de base, observación de la tendencia y obtener información sobre la contaminación del aire. Entre sus inconvenientes encontramos que no son útiles para algunos contaminantes, los datos presentan incertidumbre, medias semanales, quincenales o mensuales y se deben transportar las muestras al laboratorio (Galán, 2001).

4.4. Caracterización meteorológica de la zona de estudio

Valladolid cuenta con un clima mediterráneo con temperaturas influenciadas por su emplazamiento, en el centro de la cuenca del Duero. Se caracteriza por sus veranos cortos, calientes, secos y mayormente despejados y los inviernos son muy fríos y parcialmente nublados. En la figura 4.2 se muestra un climograma de Valladolid con la temperatura media de cada mes y las precipitaciones medias (valor acumulado de cada mes) durante el ciclo anual. Se observa un aumento de la temperatura que inicia en el primer mes del año y alcanza un valor medio máximo en julio, 22,93 °C, seguido de agosto con una temperatura media de 22,54 °C, tras esto la temperatura media disminuye hasta el mes de diciembre. La temperatura más baja se da en el mes de enero, 4,65 °C, seguido por el mes de diciembre, 5,14 °C. Julio y agosto, a parte de ser los meses más cálidos del ciclo, también son los más secos, mientras que octubre y abril son los meses con mayores precipitaciones.

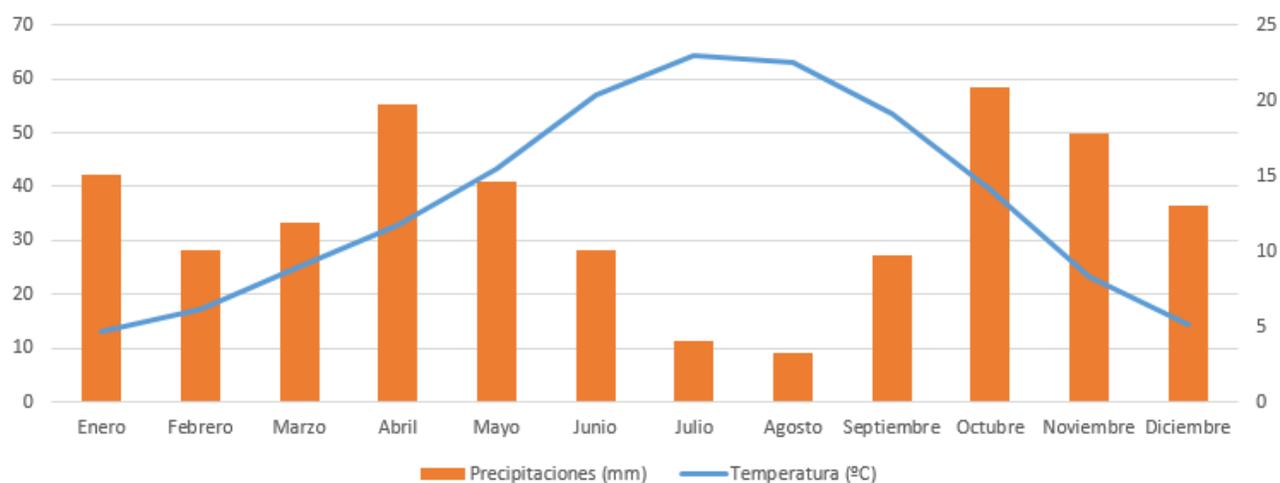


Figura 4.2: Climograma de Valladolid, 2002-2020.

La figura 4.3 izquierda muestra una rosa de vientos en la que se representan las velocidades medias durante el periodo de estudio y su dirección. Se han llegado a registrar velocidades medias en un rango entre los 35 y 40 km/h en el sector N en el año 2006. En la figura 4.3 derecha se muestra el porcentaje obtenido para cada uno de los sectores de la dirección del viento durante el periodo comprendido entre los años 2002 y 2020. Los vientos predominantes en todo el periodo de estudio se dan en el sector N en un 25,64 %, seguidos del SW y W que representan el 18,34 y 16,37 %, respectivamente. Los sectores más bajos son el E y SE, los cuales representan solamente en torno al 2% cada uno.

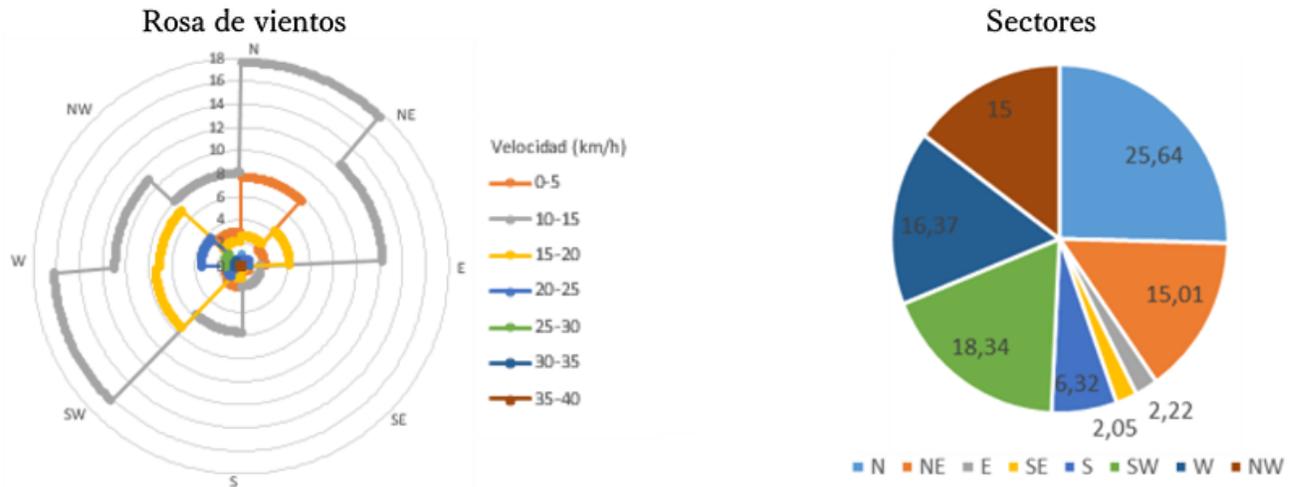


Figura 4.3: Rosa de vientos junto a un diagrama por sectores, 2002-2020.

4.5. Análisis estadístico

A partir de nuestra base de datos se ha realizado un análisis estadístico que ha permitido caracterizar la distribución de los datos, su interpretación y visualización de los resultados. Según Spiegel y Stephens (2014) los distintos estadísticos empleados en el estudio se calculan como:

- **Media:** se entiende como media aritmética o promedio al reparto de un conjunto de N valores $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ como el valor que tendrían los datos, si todos ellos fueran iguales, se denota como \hat{X} . Su expresión viene dada como la suma de un conjunto de datos divididos entre el número de datos:

$$\hat{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_N}{N} = \sum_{j=1}^N \frac{X_j}{N}$$

- **Mediana:** si ordenásemos los datos de menor a mayor, la mediana tomaría el valor central. En el caso de tener un número par de valores, la mediana se calcularía como la media aritmética entre los dos valores centrales.
- **Desviación típica:** en estadística, la desviación típica o desviación estándar es usada como medida para cuantificar la variación o dispersión de un conjunto de datos. En un conjunto de N valores $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ se representa como s y se define como:

$$s = \sqrt{\sum_{j=1}^N \frac{(X_j - \hat{X})^2}{N - 1}}$$

- **Error estándar de la media:** se refiere al valor que cuantifica la desviación de un valor respecto a la media. Puede expresarse como:

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{N}}$$

- Cuartiles: en estadística los cuartiles son aquellos valores que dividen un conjunto de datos en cuatro partes iguales. Estos valores son denotados como Q_1 (primer cuartil) y Q_3 (tercer cuartil). Salazar y Castillo (2017) calculan Q_1 y Q_3 como:

$$Q_1 = L_{k-1} + \frac{N/4 - F_{k-1}}{f_k} c$$

L_{k-1} : Límite inferior del intervalo Q_1 .

c : Amplitud del intervalo Q_1 .

F_{k-1} : Frecuencia acumulada anterior a Q_1 .

f_k : Frecuencia absoluta del intervalo Q_1 .

N : Total de datos.

$$Q_3 = L_{k-1} + \frac{3N/4 - F_{k-1}}{f_k} c$$

L_{k-1} : Límite inferior del intervalo Q_3 .

c : Amplitud del intervalo Q_3 .

F_{k-1} : Frecuencia acumulada anterior a Q_3 .

f_k : Frecuencia absoluta del intervalo Q_3 .

N : Total de datos.

- Rango intercuartílico: es la diferencia entre el primer y tercer cuartil en una distribución.
- Percentiles: dividen un conjunto de valores en 100 partes iguales. El percentil 50 coincide con la mediana y el percentil 10 y 75 coinciden respectivamente con el primer y tercer cuartil. En el estudio se han calculado los percentiles 95 y 98. Salazar y Catillo (2017) calculan los percentiles para datos agrupados como:

$$P_k = L_k + \frac{1}{f_k} \left(\frac{kN}{100} - F_k \right) c$$

k : Porcentaje de casos del centil.

L_k : Límite inferior de la puntuación donde se encuentra el centil.

f_k : Frecuencia de la puntuación donde se encuentra el centil.

N : tamaño del grupo.

c : Longitud del intervalo de la clase del decil k .

F_k : Frecuencia acumulada hasta el límite inferior de la puntuación donde se encuentra el centil.

- Análisis de la varianza: el análisis de la varianza (o ANOVA: Analysis of variance) se trata de la herramienta básica para el estudio del efecto de uno o más factores sobre la media de una variable continua. Esta técnica puede generalizarse también para estudiar los posibles efectos de los factores sobre la varianza de una variable. La varianza para un conjunto de valores está definida como el cuadrado de la desviación estándar y, es decir, corresponde al valor s^2 (Spiegel y Stephens, 2014).

La variable de agrupación llamada “Factor” determina la relación de variables, cuanto más elevado sea este factor, más están relacionadas las variables, lo que significa que las medias de la variable dependiente difieren o varían mucho entre los grupos de la variable independiente.

La hipótesis nula de la que parten los diferentes tipos de ANOVA es que la media de la variable estudiada es la misma en los diferentes grupos, en contraposición a la hipótesis alternativa de que al menos dos medias difieren de forma significativa.

Por medio del estudio de las varianzas, ANOVA compara múltiples medias.

ANOVA coteja varias medias mediante el estudio de las varianzas. Para ello calcula la media de cada uno de los grupos y a partir de estas medias compara la varianza con la varianza promedio dentro de los grupos.

4.5.1. Diagrama de Caja-Bigotes

Un diagrama de Caja-Bigotes sirve para mostrar de manera gráfica una distribución de valores a través de sus cuartiles. Presenta al mismo tiempo, información sobre la tendencia central, dispersión y simetría de los datos de estudio. Además, también muestra los valores extremos o valores atípicos de la variable. Este tipo de gráficos se caracteriza por su forma de caja rectangular, donde los lados más largos muestran el recorrido intercuartílico.

El rectángulo está dividido por un segmento horizontal que indica la posición de la mediana en dicho rectángulo y cuyos extremos están determinados por los valores mínimo y máximo de la variable, es decir, por el cuartil primero y tercero. Las líneas que sobresalen de la caja se llaman bigotes.

Los valores límite superior se dan desde el cuartil superior hasta 1,5 veces el rango intercuartílico, para los valores límite inferior se dan desde el cuartil inferior hasta 1,5 el rango intercuartílico. El resto de valores son valores atípicos.

En el estudio se muestra las concentraciones de ozono frente a diversos parámetros de tiempo para cada estación.

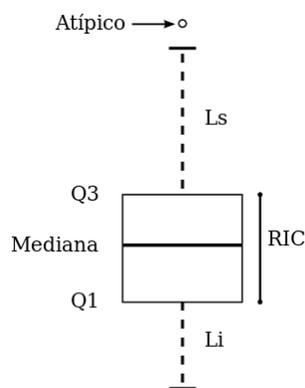


Figura 4.4: Esquema del diagrama de Caja-Bigotes.

4.6. Análisis de la tendencia

Los resultados obtenidos en un análisis de la tendencia realizado para las distintas estaciones en el tiempo de estudio pueden ayudar a comprender la formación de ozono y poder implementar

estrategias de control a la hora de establecer un plan ambiental.

En nuestro análisis nos encontramos con dos tipos de variables: el tiempo que es circular y la concentración de ozono que es lineal.

En el análisis de la tendencia se ha empleado un modelo armónico para determinar la expresión que muestra la variación en las concentraciones medias mensuales de ozono, de los percentiles 50, 95 y 98 y establecer tendencias de concentración y amplitud. El análisis de armónicos se usa comúnmente en las ciencias atmosféricas para estudiar ciclos a través de un período definido (Atkinson-Palombo et al., 2006). Según de Torre (2015), se comienza planteando una ecuación que consta de la tendencia lineal y de la contribución armónica:

$$y(t) = A_0 + B_0t + C_0\cos(\omega t - \theta_1) + D_0\cos(2\omega t - \theta_2) + \epsilon$$

t : tiempo en meses.

ω : frecuencia expresada en radianes/mes.

ϵ : término aleatorio.

A_0 : concentración de ozono del mes inicial.

B_0 y θ_1 : parámetros correspondientes a la amplitud y la posición angular asociada con el máximo de primer orden.

D_0 y θ_2 : parámetros correspondientes con el tamaño y localización del máximo y mínimo de segundo orden.

El modelo supone que ϵ está distribuido normalmente con media cero y varianza constante. Aplicando una conversión trigonométrica a la ecuación anterior, podemos obtener:

$$y(t) = A_0 + B_0t + C_0\cos(\omega t) + D_0\sin(\omega t) + E_0\cos(2\omega t) + F_0\sin(2\omega t)$$

Estos parámetros pueden obtenerse mediante un ajuste de regresión multivariado usando paquetes estadísticos convencionales empleando t y las funciones seno y coseno como variables independientes.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Concentración de ozono en las estaciones de muestreo

En este apartado se han llevado a cabo los cálculos mencionados en el apartado “Análisis estadístico”, y que están recogidas en la tabla 5.1 para un periodo de estudio que comienza en mayo, agosto y marzo de 2002 para Vega Sicilia, Puente Poniente y Michelin (1 y 2), respectivamente, y abril de 2013 para Valladolid Sur, y termina en septiembre de 2020 para todas las estaciones. Se han usado promedios horarios para llevar a cabo el análisis estadístico.

Vemos que la medias para las estaciones de Vega Sicilia, Puente Poniente y Michelin 1 son similares, sin llegar a los $50 \mu\text{gm}^{-3}$, mientras que Valladolid Sur y Michelin 2 superan este valor. La media más pequeña se da para la estación Puente Poniente con $46,97 \mu\text{gm}^{-3}$ y la media más alta en la estación de Michelin 2 con $54,89 \mu\text{gm}^{-3}$. Se destaca el máximo recogido en Michelin 1 de $205 \mu\text{gm}^{-3}$, mientras que Valladolid Sur anota el menor máximo, $164 \mu\text{gm}^{-3}$. El rango intercuartílico muestra a Michelin 2 como la estación que presenta la mayor variación de la concentración de ozono, $54 \mu\text{gm}^{-3}$, mientras que en Puente Poniente y Valladolid Sur se observa la menor variación, $47 \mu\text{gm}^{-3}$. Con respecto al percentil 95, Puente Poniente muestra un mínimo de $101 \mu\text{gm}^{-3}$, mientras que Valladolid Sur y Michelin 2 tienen un mismo máximo de $107 \mu\text{gm}^{-3}$. El valor mínimo del percentil 98 es de $115 \mu\text{gm}^{-3}$ en Puente Poniente y el máximo es de $120 \mu\text{gm}^{-3}$ en Michelin 2.

Tabla 5.1: Datos estadísticos de la concentración de ozono (μgm^{-3}) para cada estación de muestreo.

	Media	Mediana	Desv.Típica	Error est.	Máximo	Mínimo	Cuartil 1	Cuartil 3	RIC	Perc. 95	Perc. 98
Vega Sicilia	49,77	50	31,72	0,08	190	1	24	72	48	103	117
Puente Poniente	46,97	46	30,98	0,08	194	1	21	68	47	101	115
Valladolid Sur	53,11	55	33,48	0,13	164	1	28	75	47	107	119
Michelin 1	49,00	48	31,96	0,08	205	0	22	71	49	104	118
Michelin 2	54,89	55	30,68	0,08	191	1	32	76	54	107	120

En la figura 5.1 se muestra un diagrama de Caja-Bigotes de la concentración del ozono a partir de promedios horarios para cada año de estudio y estación. Vemos que 2003 se presenta como el año con el mayor número de valores atípicos en todas las estaciones, salvo en Valladolid Sur, que en lo general, destaca por ser la estación que presenta menos valores atípicos en su periodo de estudio. Michelin 1, Puente Poniente, Valladolid Sur y Vega Sicilia muestran una media máxima en el año 2018 de $55,42$, $54,22$, $57,55$ y $56,44 \mu\text{gm}^{-3}$, y de $62,22 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2002 para Michelin 2, siendo esta última la estación que presenta la media máxima más elevada. Con respecto a la media mínima, esta se da en 2003 con un valor de $40,6 \mu\text{gm}^{-3}$ para Michelin 1 y en 2002 con $25,86 \mu\text{gm}^{-3}$ para Puente

Poniente, siendo esta última la estación que presenta la media mínima más baja. En 2009 se presenta un valor mínimo de $47 \mu\text{gm}^{-3}$ en Michelin 2 y de $43,65 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2006 para Vega Sicilia. Por último, la mayor variación en los datos se da en 2005 para las estaciones de Michelin 1 con una variación de $60 \mu\text{gm}^{-3}$, y de $55 \mu\text{gm}^{-3}$ para Michelin 2 y Vega Sicilia, de $52 \mu\text{gm}^{-3}$ para Puente Puente en 2006 y de $53 \mu\text{gm}^{-3}$ para Valladolid Sur en 2015.

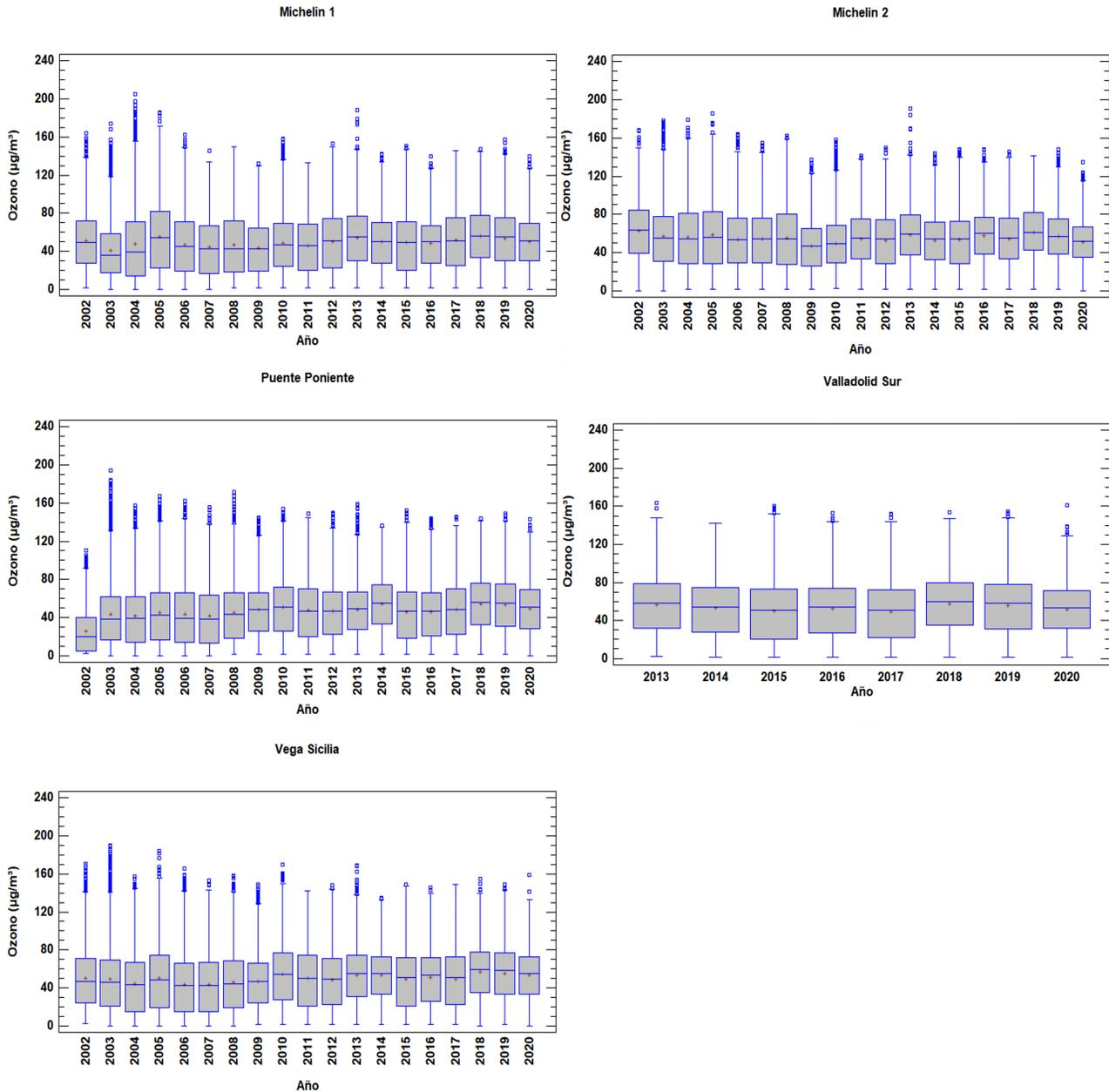


Figura 5.1: Evolución anual de cada estación para el periodo de estudio.

5.2. Evolución diaria

En la figura 5.2 observamos la evolución diaria de la concentración de ozono a partir de promedios horarios. Los niveles de ozono son mayores debido a los procesos fotoquímicos de formación de ozono favorecidos por la radiación solar. Los niveles de concentración más altos se alcanzan a las 15:00 horas del mediodía. La concentración media máxima obtenida a esa hora en Puente Poniente, Michelin 1, Vega Sicilia y Michelin 2 es de 73,52, 76,08, 76,76 y 79,74 μgm^{-3} , respectivamente. En Valladolid Sur se obtiene el valor medio más alto, 80,83 μgm^{-3} . Se puede ver que los valores atípicos altos aparecen durante todo el día, especialmente al mediodía. En consecuencia, la variación del ozono tiende a seguir el comportamiento general habitualmente reportado, es decir, un aumento de los niveles de ozono durante el día atribuido a procesos fotoquímicos de producción de ozono en la capa de mezcla y transporte desde la capa superior, ambos favorecidos por la radiación solar, y valores más bajos durante la noche debido a la destrucción in situ del ozono por deposición y/o la reacción entre O_3 y NO_x (Dueñas et al., 2002).

Estos valores mínimos se alcanzan a las 7:00 horas de la mañana. La concentración media mínima para las estaciones de Puente Poniente, Vega Sicilia, Michelin 2, Valladolid Sur y Michelin 1 es de 23,27, 24,58, 25,36, 28,94 y 32,30 μgm^{-3} , respectivamente.

Se aprecia una cierta asimetría a la derecha en las horas de luz y nocturnas. También se observa que a primeras horas de la mañana la media está por encima de la mediana.

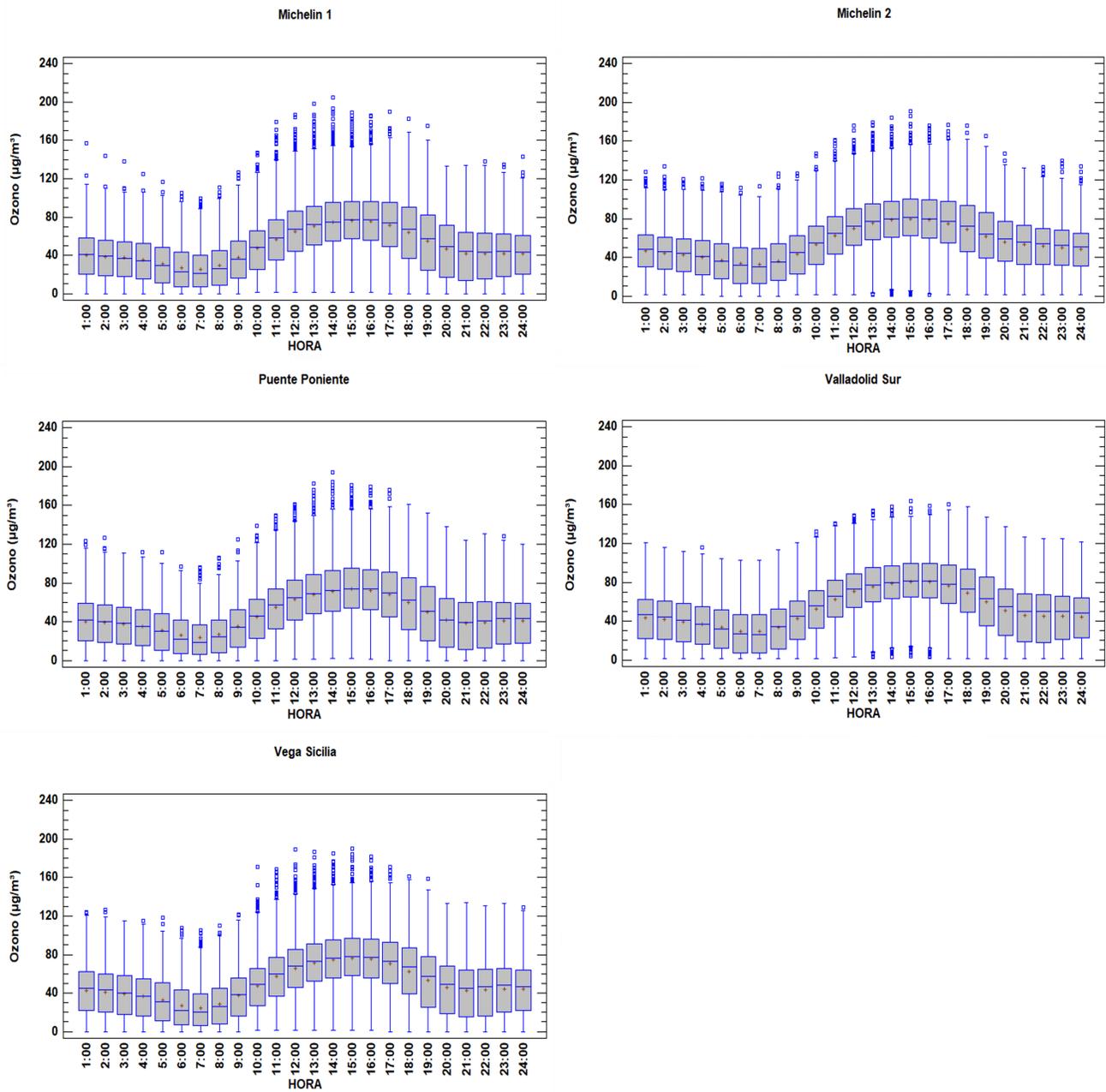


Figura 5.2: Evolución diaria de las concentraciones del ozono para todas las estaciones de muestreo.

5.3. Evolución estacional

Este apartado muestra los resultados obtenidos en la evolución mensual. La figura 5.3 representa el curso anual de las concentraciones de ozono por hora en un diagrama de Caja-Bigotes. El contraste entre los meses de invierno y verano es ligeramente inferior al observado en la evolución diaria entre las horas de luz y nocturnas. Durante los primeros meses del año hay un aumento en las concentraciones de ozono. Entre abril y agosto aumenta la variabilidad de los datos, destacando especialmente el mes de julio, que presenta un mayor rango intercuartílico. El mayor número de valores atípicos se da en los meses correspondientes a la primavera y verano. Tras alcanzar un promedio máximo en julio y también un valor alto en agosto, los niveles comienzan a descender hasta fin de año. Los valores máximos de las concentraciones medias para las estaciones de Puente Poniente, Michelin1, Vega Sicilia, Michelin 2 y Valladolid Sur son de 66,67, 67,15, 68,30, 70,47 y 73,75 μgm^{-3} , respectivamente. Vemos en estos resultados que la estación que presenta la media más elevada en el mes de julio es Valladolid Sur, mientras que Puente Poniente presenta la media más baja. Entre marzo y abril se observa un aumento significativo en los niveles de ozono, siendo mayo y junio los meses con los mayores valores, alrededor de 65, 63, 66 μgm^{-3} de promedio en Vega Sicilia, Puente Poniente y Michelin 1, respectivamente y 69 μgm^{-3} Valladolid Sur y Michelin 2, identificativo del pico secundario de primavera.

Los máximos en verano están determinados generalmente por los días más soleados y secos los cuales favorecen la formación fotoquímica de ozono (Ribas y Peñuelas, 2004). Por otra parte, el máximo en primavera no tiene un origen tan claro y, como hemos comentado antes, esto podría ser debido a intrusiones estratosféricas. La variación del intercambio estratosférico-troposférico, anualmente entre enero y junio, juega un importante papel en el máximo de ozono de primavera, así como la contribución del transporte de ozono a larga distancia (García et al., 2005; Monks, 2000).

Por otra parte, en el análisis de los niveles de concentración de ozono se ha llevado a cabo un estudio de los percentiles más típicos (10, 25, 50, 75, 90, 95 y 98). En la figura 5.4 se muestra los percentiles de cada mes correspondientes al periodo de estudio para cada estación.

Los percentiles 90, 95 y 98 se acentúan en los meses de junio, julio y agosto, alcanzado el punto más alto en julio, donde se obtienen unos valores medios de ozono de 112, 124 y 138 μgm^{-3} en Michelin 1, de 112, 124 y 136 μgm^{-3} en Michelin 2, de 111, 122 y 133 μgm^{-3} en Puente Poniente, de 117, 126 y 134 μgm^{-3} en Valladolid Sur y de 113, 124 y 136 μgm^{-3} en Vega Sicilia, para cada uno de ellos, respectivamente. También se pueden apreciar altos niveles de ozono en los meses de mayo y septiembre, evidencia de episodios de smog. La idea de que las elevadas concentraciones de ozono se den en los meses de verano confirma la influencia de los factores meteorológicos en la formación de ozono. También el percentil 75 tienen su máximo en julio, estos valores son de 90, 93, 90, 98 y 91 μgm^{-3} para Michelin 1, Michelin 2, Puente Poniente, Valladolid Sur y Vega Sicilia, respectivamente.

Con respecto a los percentiles más bajos (10 y 25) se puede observar una crecida significativa en los valores de ozono entre los meses de marzo y mayo, correspondientes a la primavera. Estos niveles alcanzan su máximo en abril, habiendo una notable subida entre marzo y abril. Donde más notamos esto es en la estación de Vega Sicilia en la cual la concentración pasa de 9 μgm^{-3} a 23 μgm^{-3} para el percentil 10, para el caso de Michelin 1, Michelin 2, Puente Poniente y Valladolid Sur esta subida es de 9-18, 19-29, 9-18 y 10-22 μgm^{-3} , respectivamente. A partir de abril el crecimiento de las concentraciones asociadas a estos percentiles se atenúa. Este resultado indica que las concentraciones más bajas fueron mayores a los niveles registrados durante la mayor parte del verano, revelando así la presencia de un aumento generalizado del ozono. Este máximo del ozono en la troposfera durante la primavera es un efecto común en el Hemisferio Norte.

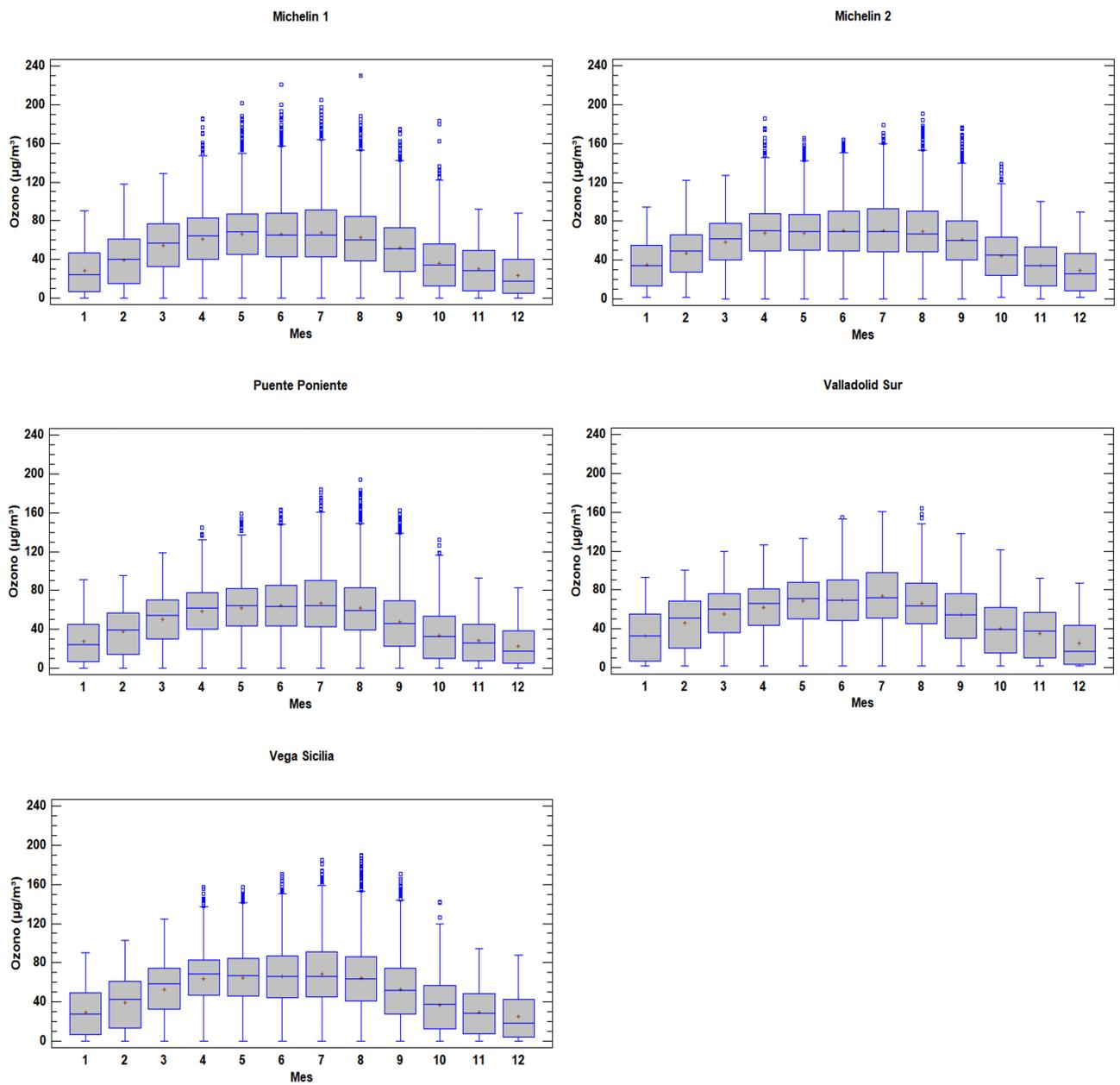


Figura 5.3: Evolución estacional de las concentraciones del ozono para el periodo de estudio.

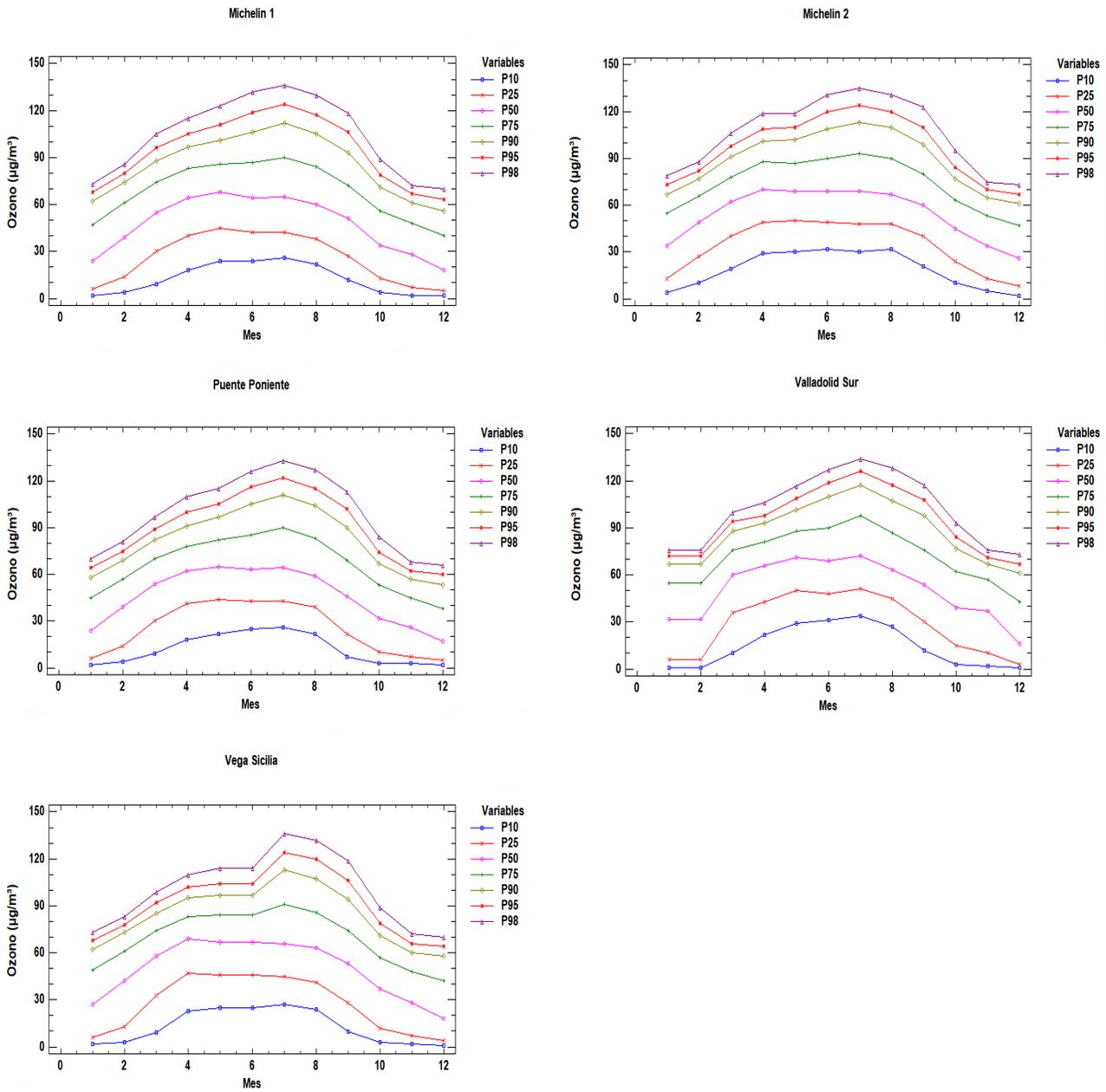


Figura 5.4: Ciclo anual de varios percentiles característicos para todas las estaciones en el periodo de estudio.

5.4. Caracterización de la calidad del aire según la legislación

Según lo acordado en el Real Decreto 102/2011 los valores para un promedio horario no deberán superar los $180 \mu\text{gm}^{-3}$ por año como umbral de información a la población. Durante el periodo de estudio se ha determinado que Vega Sicilia ha superado este valor 8 veces, durante los años 2003 y 2005 en los meses de julio y agosto, llegando a alcanzar un máximo de $190 \mu\text{gm}^{-3}$. Puente Poniente ha superado los $180 \mu\text{gm}^{-3}$ 5 veces en total, 2 en julio y 3 en agosto de 2003, alcanzando un máximo de $194 \mu\text{gm}^{-3}$. Valladolid Sur para un periodo más corto (2013-2020) con un máximo registrado de $164 \mu\text{gm}^{-3}$ no ha superado ningún día el umbral de los $180 \mu\text{gm}^{-3}$. Michelin 1 ha sido la estación que más días ha sobrepasado este valor con diferencia, con un total de 20 veces durante 2004, 2005 y 2013, siendo julio el mes durante el que más veces ha sobrepasado el umbral, 10 veces y un máximo de $205 \mu\text{gm}^{-3}$. Michelin 2 ha superado una vez el límite en abril de 2005 y dos veces en agosto de 2013 con un valor máximo de $191 \mu\text{gm}^{-3}$.

Julio y agosto son los meses en los que la concentración de ozono es mayor, la radiación solar favorece los procesos de reacción fotoquímica y las condiciones meteorológicas como las elevadas temperaturas y vientos suaves también influyen en la concentración de ozono.

Los datos de la tabla 5.2 registran el número de días que se han superado los valores para la protección de la salud a partir de medias octohorarias con promedios de los 3 últimos años respectivos para cada estación (salvo los datos marcados con un asterisco (*), los cuales representan el número de días de ese año y no el promedio de los 3 años). Según Real Decreto las máximas diarias de las medias móviles octohorarias para la concentración de ozono no deberán superar los $120 \mu\text{gm}^{-3}$ en más de 25 días por cada año civil de promedio en un periodo de 3 años. El máximo de las medias móviles octohorarias del día deberá seleccionarse examinando promedios móviles de ocho horas, calculados a partir de datos horarios y actualizados cada hora. Cada promedio octohorario así calculado se asignará al día en que dicho promedio termina, es decir, el primer período de cálculo para un día cualquiera será el período a partir de las 17:00 h del día anterior hasta la 1:00 h de dicho día; el último período de cálculo para un día cualquiera será el período a partir de las 16:00 h hasta las 24:00 h de dicho día. Tomando el promedio de los tres últimos años (2018-2019-2020) obtenemos un promedio de 7, 6, 15, 10 y 6 días para Vega Sicilia, Puente Poniente, Valladolid Sur, Michelin 1 y Michelin 2, respectivamente. Por lo que ninguna de estas estaciones ha superado el valor límite.

La figura 5.5 muestra la evolución anual de la concentración de ozono en un diagrama de Caja-Bigotes para los percentiles 95 y 98 de los valores mensuales comprendidos desde mayo, agosto y marzo de 2002 para Vega Sicilia, Puente Poniente y Michelin (1 y 2), respectivamente, y abril de 2013 para Valladolid Sur, hasta septiembre de 2020 para todas las estaciones. Con respecto al percentil 95 el valor máximo para la concentración media de ozono es de 120,87, 120,88, 121,17, 122,77 y 125,18 μgm^{-3} en Puente Poniente, Michelin 1, Michelin 2, Vega Sicilia y Valladolid Sur para el mes de julio, respectivamente. Además, la mayor variabilidad de los datos correspondientes al percentil 95 es de 21,55 μgm^{-3} en septiembre para Michelin 1, de 23,1 μgm^{-3} en junio para Michelin 2, de 21 μgm^{-3} en diciembre para Valladolid Sur, 16 μgm^{-3} en julio para Puente Poniente y 15 μgm^{-3} en agosto para Vega Sicilia. Para el percentil 98 vemos que el valor máximo para la concentración media de ozono es de 130,21, 131,46, 131,50, 132,88 y 133,95 μgm^{-3} en Michelin 2, Michelin 1, Puente Poniente, Vega Sicilia y Valladolid Sur en julio, respectivamente. Por otro lado, la mayor variabilidad mostrada en los datos correspondientes para el percentil 98 es de 21 μgm^{-3} en junio y octubre para Michelin 1, 23,12 μgm^{-3} en junio para Michelin 2, 17 μgm^{-3} en octubre para Valladolid Sur, 17,06 μgm^{-3} en julio para Puente Poniente y 21 μgm^{-3} en septiembre para Vega Sicilia.

Tabla 5.2: Número de días en que se superó el máximo de las medias octohorarias del día de $120 \mu\text{gm}^{-3}$ como promedio de tres años.

	Vega Sicilia	Puente Poniente	Valladolid Sur	Michelin 1	Michelin2
2002	20*	-	-	9*	28*
2003	32*	25*	-	11*	32*
2004	27	8*	-	28	29
2005	27	19	-	41	39
2006	20	16	-	43	36
2007	18	15	-	23	32
2008	18	13	-	11	21
2009	9	10	-	7	14
2010	15	14	-	11	13
2011	15	11	-	7	6
2012	16	10	-	11	7
2013	12	8	15*	12	9
2014	10	7	12*	12	10
2015	12	10	17	14	13
2016	9	8	16	9	14
2017	10	8	16	11	14
2018	7	5	14	7	10
2019	8	7	19	11	8
2020	7	6	15	10	6

El valor AOT40, acrónimo de «Accumulated Ozone Exposure over a threshold of 40 Parts Per Billion», se expresa en $\mu\text{gm}^{-3}\text{h}$ y es la suma de la diferencia entre las concentraciones horarias superiores a los $80 \mu\text{gm}^{-3}$, equivalente a 40 nmol/mol o 40 partes por mil millones en volumen, y $80 \mu\text{gm}^{-3}$ a lo largo de un período dado utilizando únicamente los valores horarios medidos entre las 8:00 y las 20:00 horas, HEC (Hora Central Europea), cada día, o la correspondiente para las regiones ultraperiféricas. El valor objetivo para la protección de la vegetación entre los meses de mayo, junio y julio (establecidos en el Real Decreto) no deben de superar los $18000 \mu\text{gm}^{-3}\text{h}$ de promedio en un periodo de 5 años. El promedio obtenido para los últimos 5 años de estudio han sido de 10458,6, 10013,2, 13179,8, 11246,2 y $10739,2 \mu\text{gm}^{-3}\text{h}$ para Vega Sicilia, Puente Poniente, Valladolid Sur, Michelin 1 y Michelin 2, respectivamente. Ninguna de estas estaciones han superado el valor límite. La figura 5.6 muestra los valores AOT40 de cada año para cada estación de muestreo. El máximo valor se obtiene en 2005 en Vega Sicilia, Puente Poniente y Michelin 2 con 20441, 17241 y $23437 \mu\text{gm}^{-3}\text{h}$, respectivamente. En 2019 se obtiene el máximo valor en Valladolid Sur, $18222 \mu\text{gm}^{-3}$ y en 2004 en Michelin 1, $31037 \mu\text{gm}^{-3}$. En general, los años con los valores más bajos han sido 2007, 2009 y 2020.

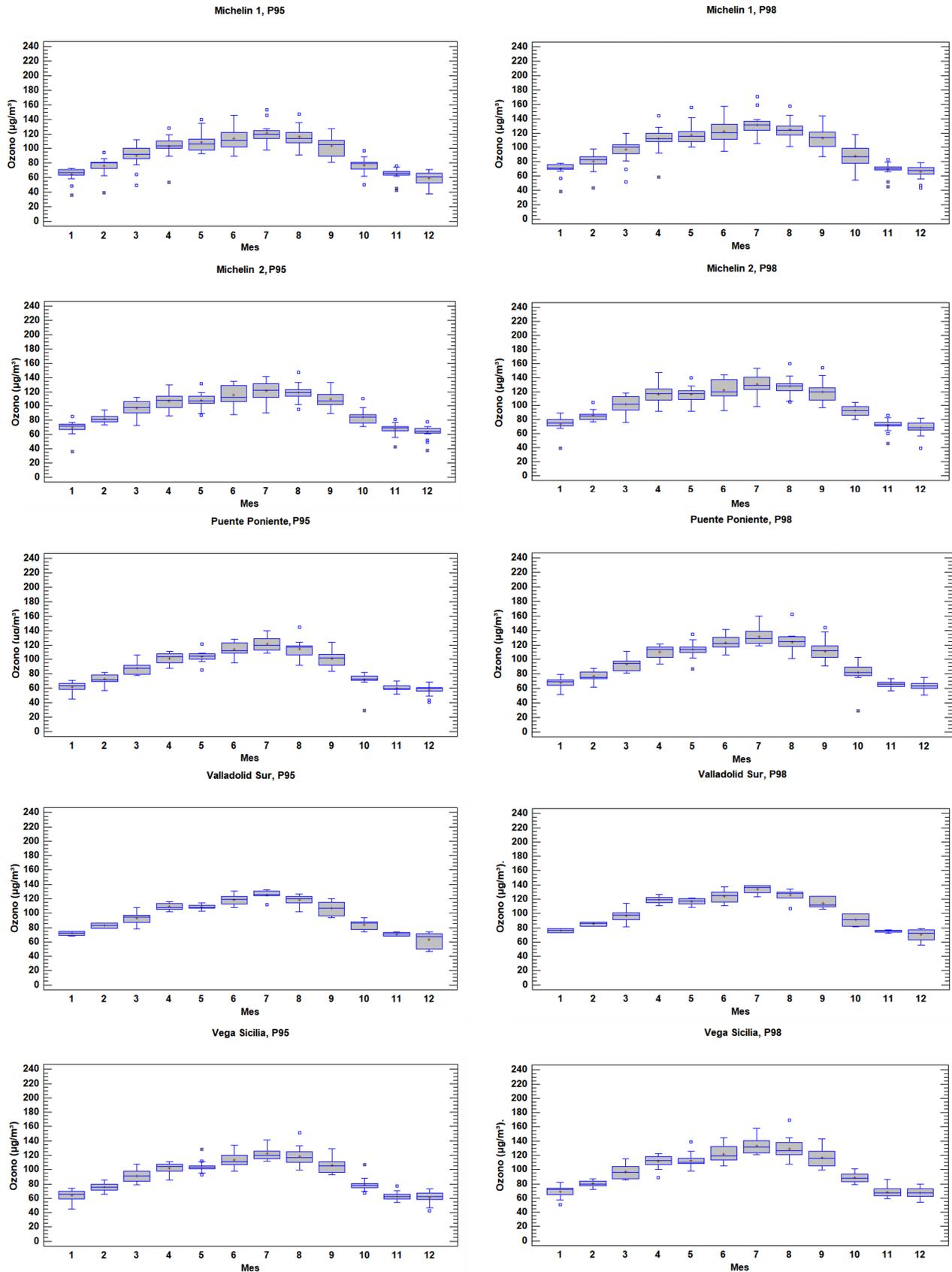


Figura 5.5: Evolución anual de los valores mensuales correspondientes a los percentiles 95 y 98 para el periodo de estudio.

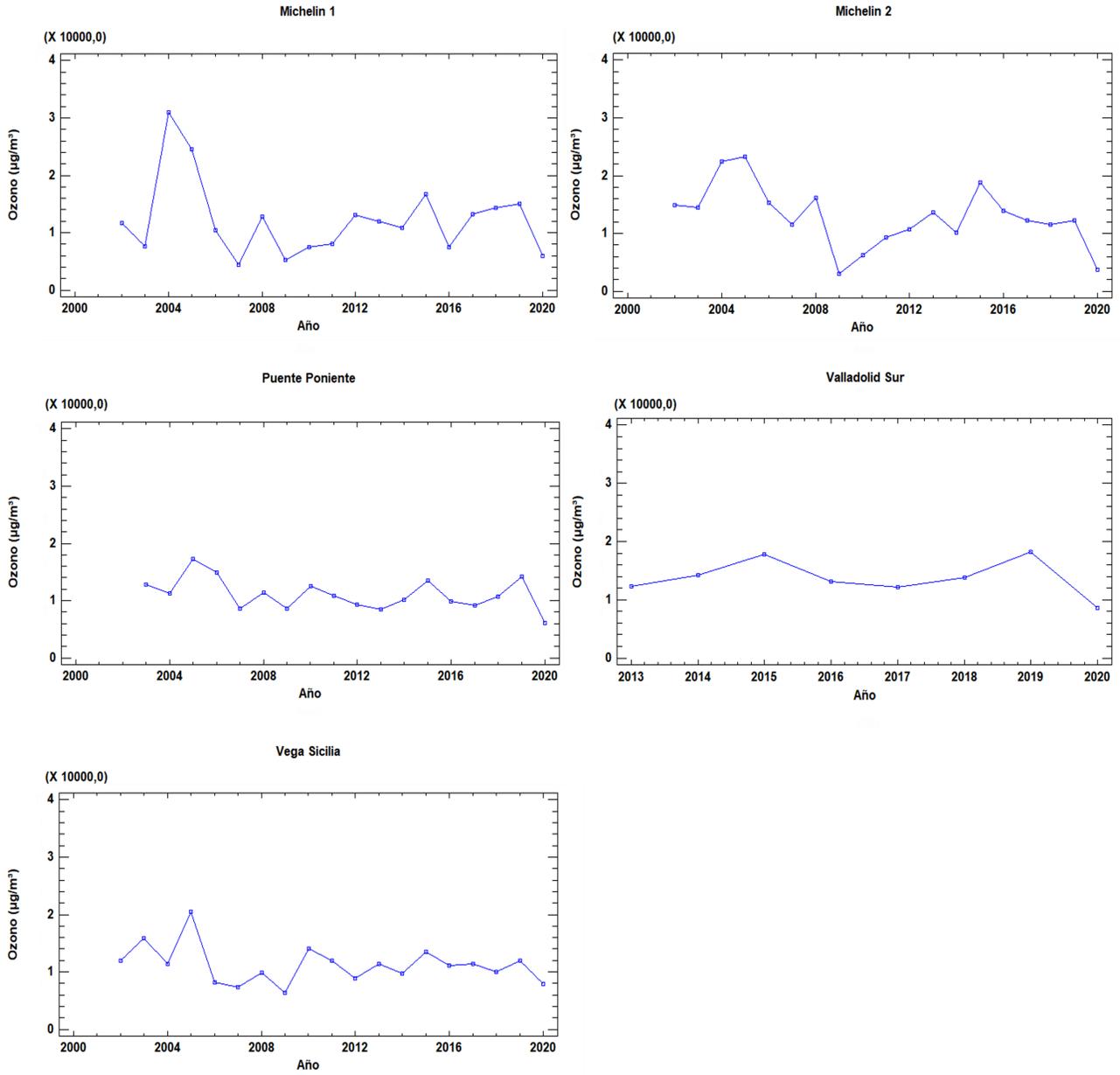


Figura 5.6: Índice de protección de la vegetación (AOT40) para cada una de las estaciones de muestreo en el periodo de estudio.

5.5. Influencia de las variables meteorológicas sobre los niveles de ozono

En este apartado se va a tratar la influencia de la velocidad y dirección del viento y la temperatura en la superficie sobre el ozono en ciclos anuales para cada estación. La dirección del viento es un parámetro característico en la relación dada entre la concentración del ozono y los patrones de transporte. Por otro lado, muchas de las reacciones involucradas dependen de la temperatura, por lo que la temperatura influye de gran manera en la formación del ozono. A temperaturas más elevadas, los niveles de ozono serán mayores (Vecchi y Valli, 1999; Fiala et al., 2002; Peuch et al., 2003; Dawson et al., 2007). Pero estos parámetros no bastan para explicar los cambios en los niveles de concentración de ozono, por ello también es preciso conocer las condiciones sinópticas (Davies et al., 1992; Volz-Thomas et al., 2003; García et al., 2005).

La correlación de Pearson representa una dependencia lineal entre dos variables, el rango de estos coeficientes está comprendido entre -1 y 1, cuanto más cercano sea este coeficiente a 1, mayor será la fuerza de la relación lineal entre ambas variables. En la tabla 5.3 se muestra una correlación positiva de los coeficientes de Pearson entre la velocidad del viento y el ozono (nivel de confianza 95 %) para cada estación a partir de los datos mensuales y se ha representado de forma gráfica en la figura 5.7. La correlación es algo débil, entre 0,3 y 0,4. A medida que la velocidad del viento aumenta, la concentración de ozono también aumenta. Esto es debido a que la estabilidad de la capa límite comienza a disminuir y más ozono se transporta desde la capa superior a la capa superficial (Lal et al., 2000). Además, también podría estar influenciado por la evolución diaria de la velocidad del viento, que presenta unos valores más altos durante el día, cuando se produce la formación del ozono a partir de reacciones fotoquímicas (de Torre, 2015). También puede ocurrir que un aumento en la velocidad del viento promueva la mezcla, dispersión y transporte, facilitando de esta manera la dilución de ozono, llegando incluso a reducir su concentración (Tong et al., 2017; Li et al., 2017), dando como resultado una tendencia negativa. Por otra parte, los meses con mayor concentración de ozono concuerdan con los meses en los que la temperatura media es más elevada, esto es debido a que la temperatura afecta directamente en la formación de ozono y, por lo general, se suele usar para predecir episodios de ozono (Steiner et al., 2010; Wise, 2009). La correlación positiva del ozono y temperatura (tabla 5.3 y figura 5.8) presenta unos valores aceptables, algo más de 0,7 para cada estación. Esta correlación se debe principalmente a la contribución de la temperatura en los procesos fotoquímicos (Dueñas et al., 2002), aunque esta correlación no se debe únicamente a la dependencia de las reacciones químicas con la temperatura, sino que también es influenciada por las condiciones atmosféricas, días más secos o húmedos. Los procesos fotoquímicos asociados a la producción de ozono se ralentizan para una mayor humedad y abundancia de nubes y por tanto el consumo de ozono aumenta (Londhe et al., 2008), es decir, hay una correlación inversa con la humedad relativa.

Tabla 5.3: Correlación entre O_3 y Temperatura/Vel.viento para las distintas estaciones, nivel de confianza del 95 %.

Estación (O_3)	Coefficiente de correlación (Temperatura)	Coefficiente de correlación (Vel.viento)
Vega Sicilia	0,734	0,336
Puente Poniente	0,736	0,344
Valladolid Sur	0,725	0,401
Michelin 1	0,695	0,341
Michelin 2	0,703	0,331

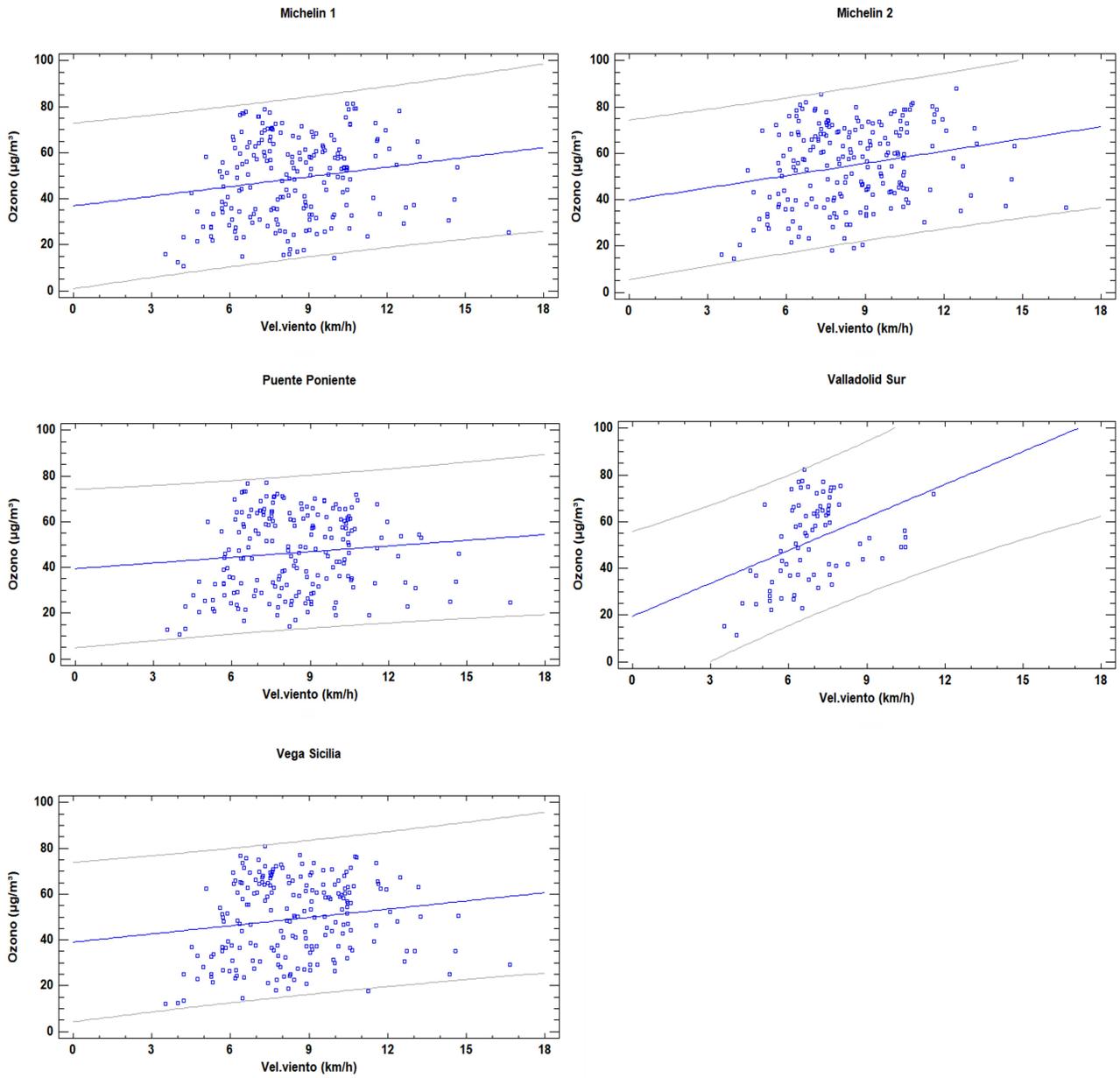


Figura 5.7: Ajuste de regresión lineal de las concentraciones de ozono con la velocidad del viento.

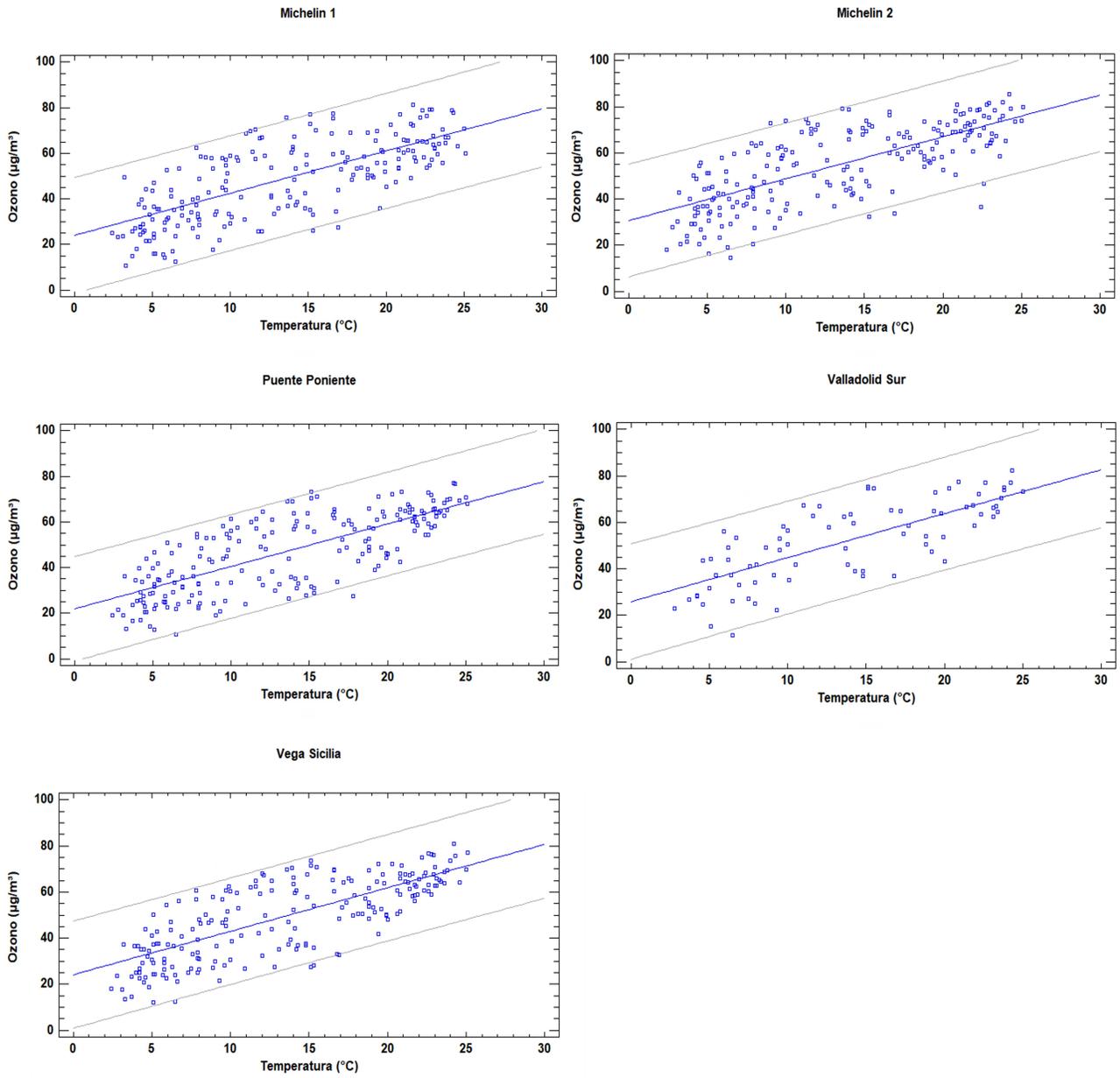


Figura 5.8: Ajuste de regresión lineal de las concentraciones de ozono con la temperatura.

5.6. Relación del ozono con otros contaminantes

El ozono no se forma de manera natural en la troposfera, sino que lo hace a partir de precursores como el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂). La tabla 5.4 muestra los coeficientes de correlación de Pearson entre contaminantes para cada estación. Para calcular la correlación se han tomado medias mensuales. La correlación entre el ozono y el dióxido de nitrógeno para cada estación es negativa con valores mayores a -0,6, destacando Valladolid Sur con -0,7426. Por otro lado, la relación entre ozono y monóxido de nitrógeno para cada estación muestra una correlación ligeramente inferior, por encima de los -0,4, siendo Valladolid Sur la estación con el coeficiente de correlación más elevado, -0,5455. Los valores negativos de los coeficientes de Pearson en la tabla 5.4 muestran una relación inversa entre los contaminantes. Cuando el ozono se forma, la cantidad de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno disminuye.

Tabla 5.4: Relación entre el ozono y otros contaminantes para cada estación de muestreo, nivel de confianza del 95 %.

Estación (O_3)	NO	NO_2
Vega Sicilia	-0,5271	-0,7079
Puente Poniente	-0,4302	-0,7242
Valladolid Sur	-0,5455	-0,7426
Michelin 1	-0,4330	-0,6557
Michelin 2	-0,4505	-0,6230

5.7. Relación del ozono entre estaciones

Los coeficientes de correlación de Pearson para un nivel de confianza del 95 % mostrados en la tabla 5.5 demuestran que hay una relación significativa en la concentración de ozono entre las estaciones de Valladolid. El valor más pequeño del coeficiente de correlación se obtiene en la relación de las concentraciones de O_3 entre Michelin 2-Valladolid Sur, 0,8477. El valor más alto del coeficiente de correlación se obtiene en la relación de las concentraciones de O_3 entre Michelin 1-Puente Poniente, 0,9535. La mayor parte de los coeficientes están por encima de 0,9, esto demuestra la buena relación dada entre las variables consideradas. Estas estaciones muestran un mismo comportamiento en la concentración de ozono, existiendo una relación fuerte entre las concentraciones de ozono registradas en las diferentes estaciones de muestreo. Así, en los análisis realizados en los apartados anteriores, en todas ellas la concentración de ozono aumenta en los meses de verano para los ciclos estacionales y en las horas centrales del día para los ciclos diarios.

Tabla 5.5: Correlación de ozono entre las estaciones, nivel de confianza 95 %.

	Vega Sicilia	Puente Poniente	Valladolid Sur	Michelin 1	Michelin 2
Vega Sicilia	1,0000	-	-	-	-
Puente Poniente	0,9459	1,0000	-	-	-
Valladolid Sur	0,8753	0,8799	1,0000	-	-
Michelin 1	0,9498	0,9535	0,8667	1,0000	-
Michelin 2	0,9030	0,9125	0,8477	0,9241	1,0000

5.8. Tendencia de la concentración de ozono

Las figuras 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13 muestran la evolución temporal de las concentraciones mensuales medias y de los percentiles 50, 95 y 98 para el periodo de estudio respecto a cada una de las estaciones de muestreo. La tendencia interanual ha sido calculada aplicando un modelo armónico:

$$y(t) = A_0 + B_0t + C_0\cos(wt) + D_0\sin(wt) + E_0\cos(2wt) + F_0\sin(2wt)$$

La tendencia lineal se basa en una previa estimación realizada a través de un análisis de regresión lineal de las concentraciones medias anuales recogidas para cada año y estación.

Los coeficientes de determinación (tabla 5.6), R^2 para las concentraciones medias, han mostrado valores satisfactorios. Los valores de los coeficiente superan en su mayoría el 80 %, siendo Michelin 1 y Michelin 2 las estaciones que presentan los valores más bajos, entre el 70 % y 80 %.

Tabla 5.6: Coeficientes de determinación del ajuste de regresión múltiple.

	Vega Sicilia (%)	Puente Poniente (%)	Valladolid Sur (%)	Michelin 1 (%)	Michelin 2 (%)
Concentración media	86,81	87,89	83,13	79,71	78,28
Percentil 50	81,99	83,42	79,40	76,00	72,12
Percentil 95	87,03	86,05	88,91	74,46	80,65
Percentil 98	85,65	84,46	89,81	74,26	80,18

Para el parámetro B_0 se han obtenido 0,0283, 0,0082, 0,0425, -0,0124, y 0,0339 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ para las concentraciones medias de las estaciones Michelin 1, Michelin 2, Puente Poniente, Valladolid Sur y Vega Sicilia, respectivamente. Las tasas interanuales, para un nivel de confianza del 95 %, son ligeramente crecientes salvo en Valladolid Sur, muestra que las concentraciones medias están aumentado. Las tasas interanuales, para un nivel de confianza del 95 % en el percentil 50, con valores del parámetro B_0 de 0,0340, 0,0551 y de 0,0393 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ para Michelin 1, Puente Poniente y Vega Sicilia son ligeramente crecientes, mientras que en Michelin 2 y Valladolid Sur con un valor de B_0 de -0,0060 y -0,0124 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$, son ligeramente decrecientes. Para los percentiles 95 y 98, la tendencia es negativa en todas las estaciones y cuentan con un valor del parámetro B_0 de -0,0031 y -0,0164 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Michelin 1, -0,0578 y -0,0729 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Michelin 2, -0,0007 y -0,0178 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Puente Poniente, -0,0352 y -0,0391 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Valladolid Sur, y de -0,0076 y -0,0227 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Vega Sicilia. Notemos que para la concentración media, el percentil 50 de Michelin 2 y el percentil 95 de Puente Poniente, Michelin 1 y Vega Sicilia sus valores son tan pequeños que en realidad se les puede considerar constantes.

El análisis de los datos de seguimiento del Reino Unido de acuerdo con los informes de otras partes de Europa y América del Norte ha revelado que las concentraciones máximas de ozono han disminuido alrededor del 30 % durante la última década (Coyle et al., 2003). Esta disminución de las concentraciones máximas de ozono se ve reflejado en las tendencias negativas de los percentiles 95 y 98 mostradas en las figuras correspondientes.

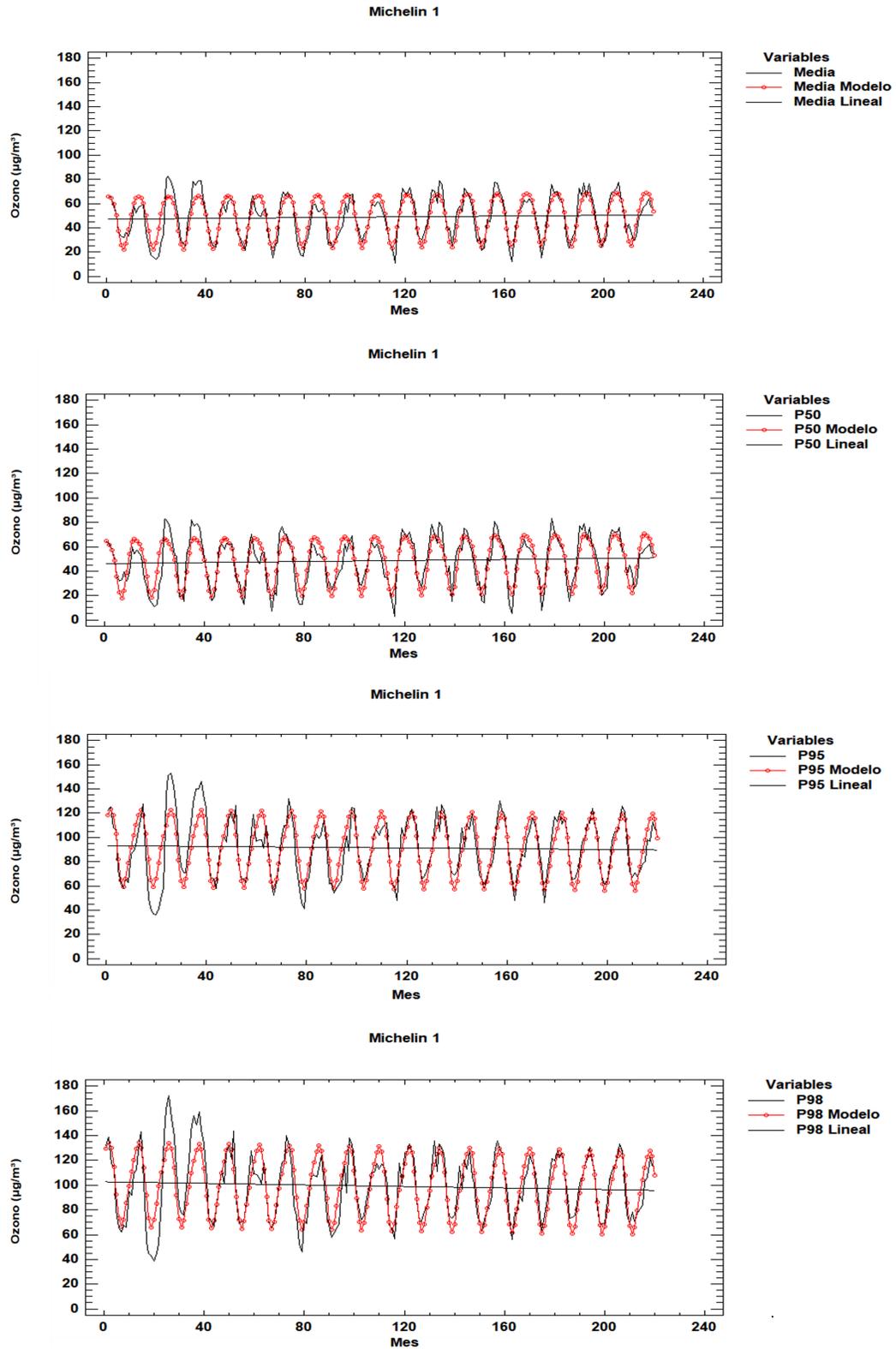


Figura 5.9: Evolución de las concentraciones mensuales para Michelin 1, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.

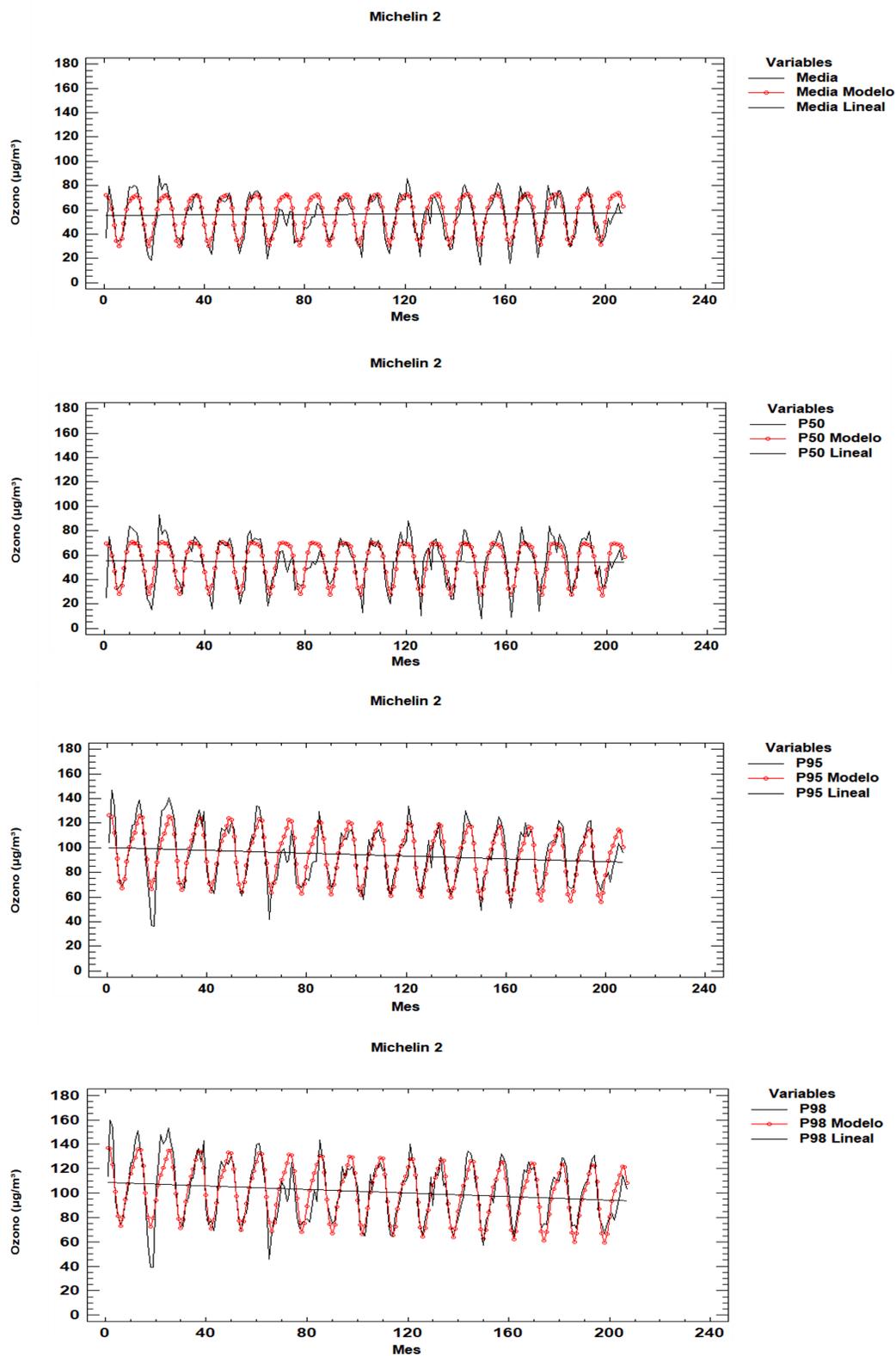


Figura 5.10: Evolución de las concentraciones mensuales para Michelin 2, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.

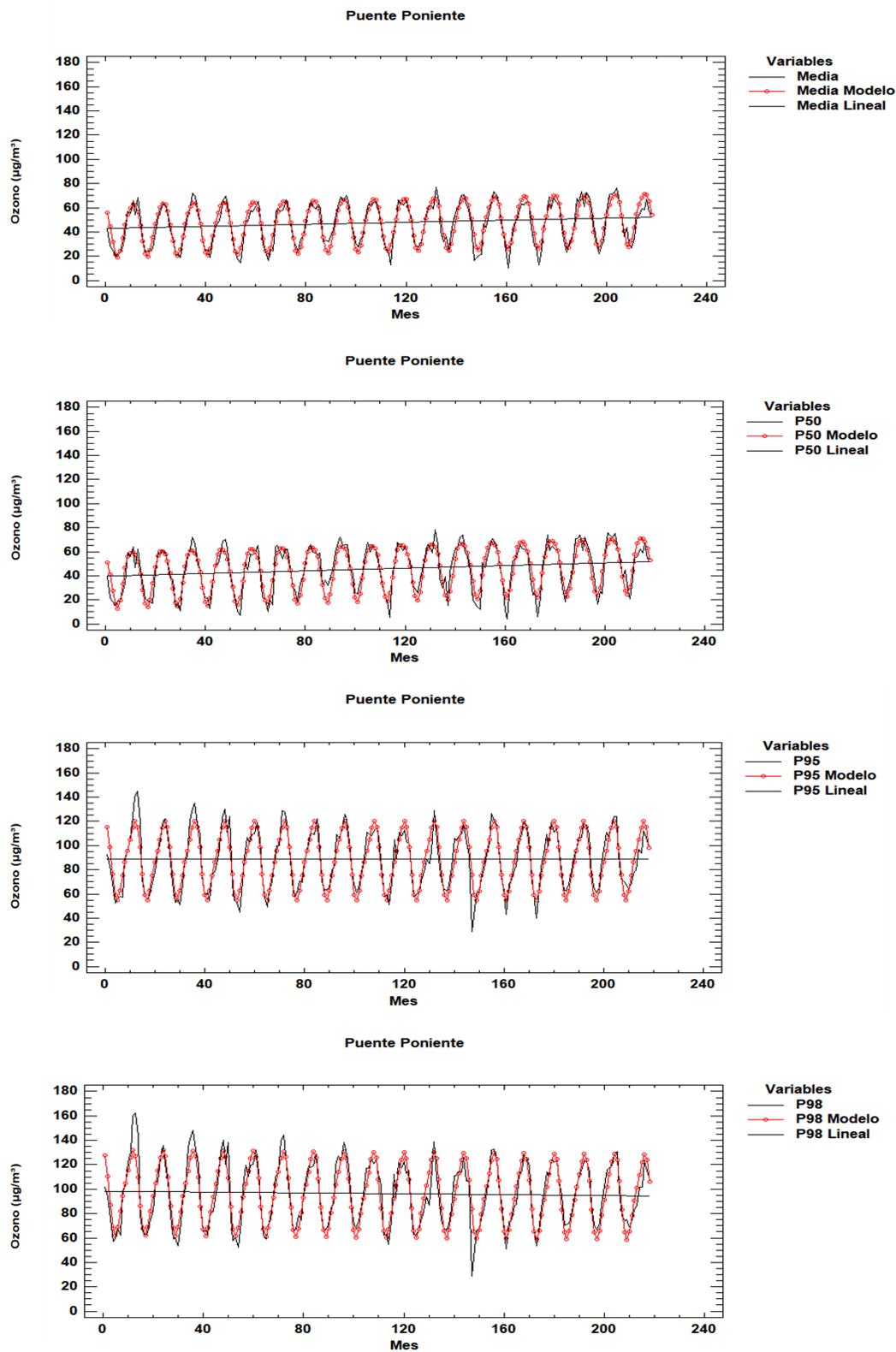


Figura 5.11: Evolución de las concentraciones mensuales para Puente Poniente, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.

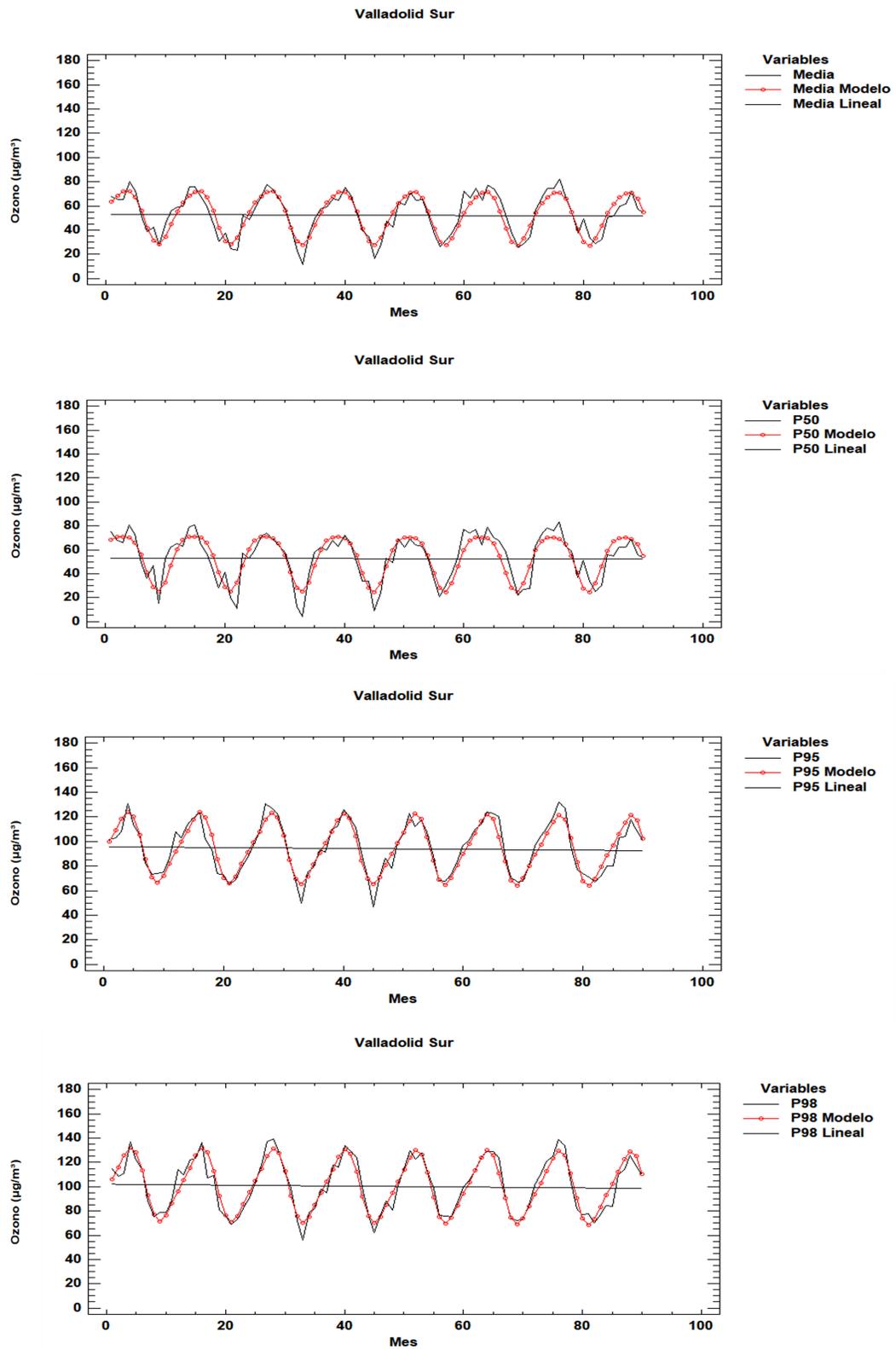


Figura 5.12: Evolución de las concentraciones mensuales para Valladolid Sur, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2013-2020.

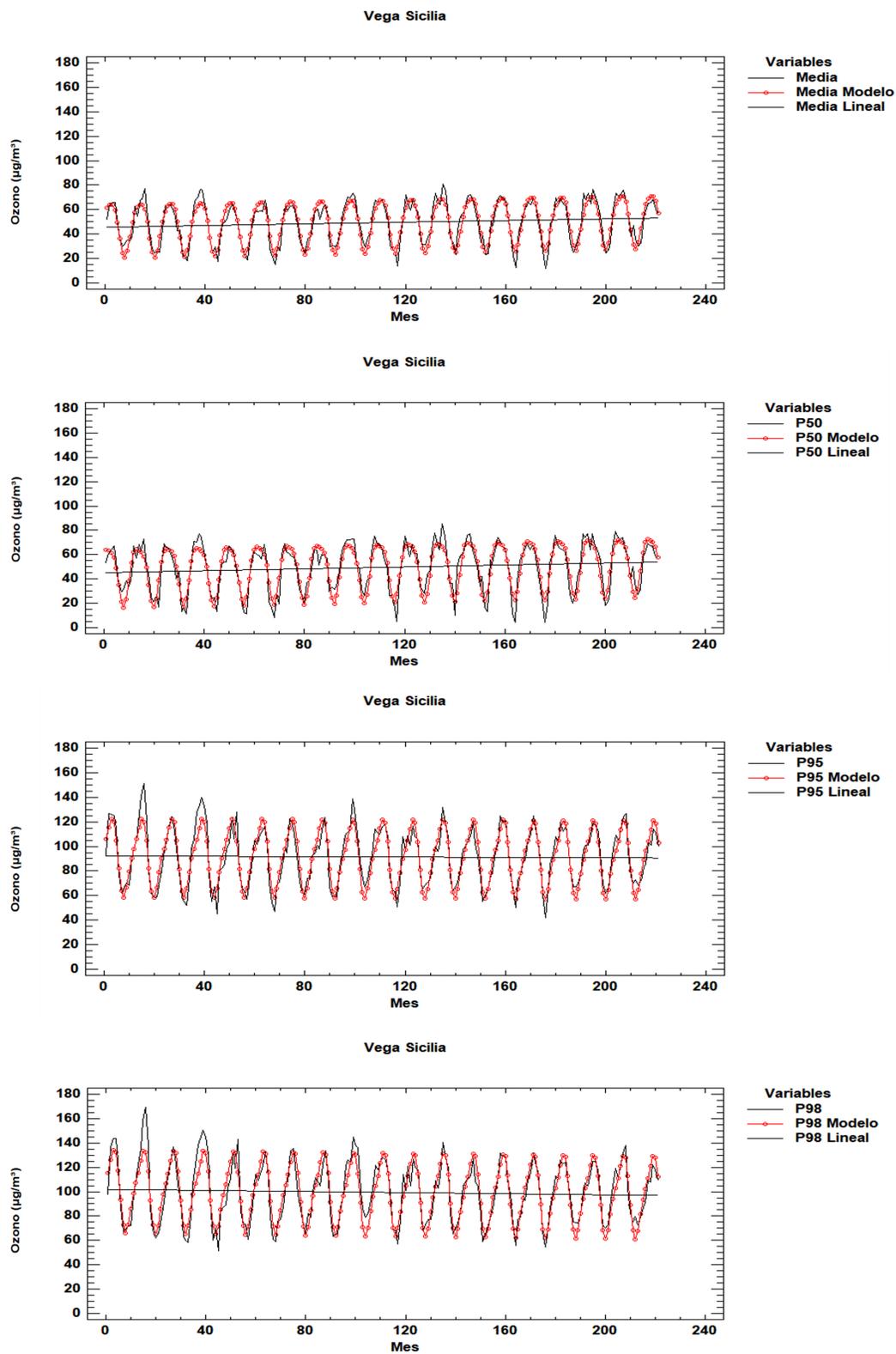


Figura 5.13: Evolución de las concentraciones mensuales para Vega Sicilia, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.

Conclusiones

El ozono troposférico es un contaminante que se forma a partir de reacciones en la atmósfera. Su concentración depende de factores como la cantidad de sus precursores, tales como los compuestos orgánicos volátiles o los óxidos nitrosos, la intensidad de la radiación solar o por condiciones meteorológicas relacionadas con el viento y la temperatura. A lo largo de este trabajo hemos visto cómo estos factores han condicionado los niveles de ozono medidos por las estaciones de Valladolid.

- En el estudio anual del ozono se han registrado medias máximas de 55,42, 62,22, 54,22, 57,55 y 56,44 μgm^{-3} para las respectivas estaciones de Michelin 1, Michelin 2, Puente Poniente, Valladolid Sur y Vega Sicilia, siendo 2018 (y 2002 para Michelin 2) el año en el que se han presentado estos máximos. Además, se destaca Michelin 2 como la estación que ha presentado la mayor concentración media.
- En el estudio de la evolución diaria, los resultados han arrojado valores máximos en la franja horaria del mediodía, destacando las 15:00 horas, con valores de 73,52, 76,08, 76,76, 79,74 y 80,83 μgm^{-3} en Puente Poniente, Michelin 1, Vega Sicilia, Michelin 2 y Valladolid Sur, respectivamente. Por el contrario, se ha observado un descenso de la concentración de ozono durante las horas nocturnas hasta alcanzar valores mínimos a las 7:00 horas de 23,27, 24,58, 25,36, 28,94 y 32,30 μgm^{-3} para las respectivas estaciones de Puente Poniente, Vega Sicilia Michelin 2, Valladolid Sur y Michelin 1.
- En el estudio estacional del ozono se muestra que los valores máximos de las concentraciones medias se dan en el mes de julio para las estaciones de Puente Poniente, Michelin 1, Vega Sicilia, Michelin 2 y Valladolid Sur son de 66,67, 67,15, 68,30, 70,47 y 73,75 μgm^{-3} , respectivamente. Entre mayo y junio se recoge un segundo máximo alrededor de 65, 63, 66 μgm^{-3} de promedio en Vega Sicilia, Puente Poniente y Michelin 1, respectivamente, y 69 μgm^{-3} Valladolid Sur y Michelin 2.
- En los percentiles característicos para el estudio estacional del ozono hemos visto que los percentiles 95 y 98 se acentúan considerablemente en los meses de verano, alcanzando estos su máximo en julio. Para el percentil 95 se alcanza un máximo de 126 μgm^{-3} en Valladolid Sur, mientras que para el percentil 98 se llega a los 138 μgm^{-3} en Michelin 1. Estos meses son característicos por sus elevadas temperaturas e intensa radiación solar.
- Parte de este trabajo ha sido el de evaluar la calidad del aire según lo establecido en el Real Decreto 102/2011. El Real Decreto establece que se ha de notificar el número de días al año que superen los 180 μgm^{-3} para un parámetro horario de umbral de información a la población, mayoritariamente esto sucede en los meses de verano. Durante el periodo de estudio, Michelin 1 ha sido la estación que más veces ha superado este valor, 20 veces. De igual manera, se han registrado el número de días que han superado los 120 μgm^{-3} con objetivo para la salud

humana. El número de días que han superado este valor para el promedio de los años 2018-2019-2020 ha sido de 7, 6, 15, 10 y 6 días para Vega Sicilia, Puente Poniente, Valladolid Sur, Michelin 1 y Michelin 2, respectivamente.

- La evolución anual de la concentración de ozono en un diagrama de Caja-Bigotes para los percentiles 95 y 98 muestran que julio es el mes con los valores más altos, destacando Valladolid Sur con un valor de 125,18 y 133,95 μgm^{-3} para los percentiles 95 y 98, respectivamente.
- El ozono troposférico también afecta a la vegetación. El valor obtenido para los últimos 5 años ha sido inferior al valor establecido en la legislación, siendo el más bajo de 10013,2 $\mu\text{gm}^{-3}\text{h}$ en Puente Poniente y el más alto de 13179,8 $\mu\text{gm}^{-3}\text{h}$ en Valladolid Sur.
- Las variables meteorológicas influyen en la formación de ozono, los meses de verano son más cálidos, la temperatura media es más elevada (de 22,54 $^{\circ}\text{C}$ de media en julio) y las precipitaciones son menores. Aparte de la temperatura, la dirección y velocidad del viento también influyen, a partir de los datos recogidos en la estación meteorológica de Valladolid se ha comprobado que el sector predominante es N con 25,64 % y que la mayor velocidad del viento obtenida a partir de valores medios se ha dado en un rango entre los 35 y 40 km/h. La relación entre temperatura/viento y ozono se ha corroborado obteniendo los coeficiente de Pearson para un nivel de confianza del 95 %. Los coeficientes de correlación de Pearson para la temperatura han sido en su mayoría superiores a 0,7, siendo estos valores aceptables. Por el contrario, los coeficientes de correlación de Pearson para el viento tan solo han sido superiores a 0,3, siendo estos valores bastante más bajos.
- La relación del ozono con sus precursores (NO y NO_2) ha presentado un signo negativo en los coeficientes de correlación de Pearson (nivel de confianza del 95 %), indicativo de que a medida que aumenta la concentración del ozono, la concentración NO y NO_2 disminuye, y viceversa. Estos coeficientes han mostrado un valor significativo alrededor de 0,5 (con un valor mínimo de -0,4302 en Puente Poniente y un máximo de -0,5455 en Valladolid Sur) en el caso del NO y 0,7 para el NO_2 (con un valor mínimo en Michelin 2 de -0,6230 y un máximo de -0,7426 en Valladolid Sur).
- Los coeficientes de correlación de Pearson muestran una relación fuerte entre las concentraciones de ozono medias de las estaciones de muestreo, es decir, los niveles de ozono registrados por las estaciones varía de igual manera. Estos valores varían entre 0,8477 (Michelin 2 - Valladolid Sur) y 0,9498 (Michelin 1 y Vega Sicilia), por lo que son resultados bastante satisfactorios.
- Los coeficientes de determinación, R^2 , han sido satisfactorios, rondando valores que han superado el 70 %. En la estimación lineal de los percentiles 95 y 98 se ha visto una tendencia negativa en todas las estaciones, siendo respectivamente los valores más significativos los de -0,0578 y -0,0729 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Michelin 2, -0,0352 y -0,0391 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Valladolid Sur y únicamente los valores de -0,0164 y -0,0178 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Michelin 1 y Puente Poniente para el percentil 98, el resto de valores para estos dos percentiles son tan pequeños que se les puede considerar constantes. También se ha visto esta tendencia negativa en el percentil 50 de -0,0124 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Valladolid Sur y -0,0060 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$ en Michelin 2, aunque en este último caso, el valor es prácticamente constante. Para las concentraciones medias en todas las estaciones y el resto de percentil 50 en Michelin 1, Vega Sicilia y Puente Poniente son positivas, siendo el único valor insignificante entre estos, el de Michelin 2 (0,0082 $\mu\text{gm}^{-3}\text{mes}^{-1}$) para la concentración media.

Bibliografía

Ahmad, Z.K. (2017). Causes and consequences of the greenhouse effect and its catastrophic problems for the Earth. *International Journal of Sustainability Management and Information technology*. Vol. 3, no. 4, 2017, pp 34-39.

Atkinson-Palombo, C.M., Miller, J.A., Balling Jr., R.C. (2006). Quantifying the ozone “weekend effect” at various locations in Phoenix, Arizona. *Atmos. Environ* 40, pp 7644–7658.

Baird, C. (2001). *Química Ambiental*. Ed. Reverté, Barcelona, España.

Bari, M.A., Curran, R.L.T., Kindzierski, W.B. (2015). Field performance evaluation of Maxxam passive samplers for regional monitoring of ambient SO₂, NO₂ and O₃ concentrations in Alberta, Canada. *Atmospheric Environment*, 114, pp 39-47.

Barnes, P.W., Williamson, C.E., Lucas, R.M. (2019). Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future. *Nat Sustain* 2, pp 569–579.

Benton, J., Fuhrer, J., Gimeno, B.S., Skarby, L., Palmer-Brown, D., Ball, G., Roadknight, C., Mills, G., 2000. An international cooperative programme indicates the widespread occurrence of ozone injury on crops. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 78, pp 19-30.

Bhatia, A., Tomer, R., Kumar, V., Singh, S., Pathak, H. (2012). Impact of tropospheric ozone on crop growth and productivity—a review. *J. Sci. Ind. Res.* 71, pp 97–112.

Bonasoni P, Sthol A, Cristofanaelly P, Calzolari F, Colombo T, Evangelisti F. (2000). Background ozone variations at Mt Cimone Station. *Atmos Environ*; 34, pp 5183– 9.

Brankov E, Henry R, Civerolo K, Hao W, Rao ST, Misra P, et al. (2003). Assessing the effects of transboundary ozone pollution between Ontario, Canada and New York, USA. *Environ Pollut*; 123, pp 403–11.

Brönnimann S, Buchmann B, Wanner H. (2002). Trends in near-surface ozone concentrations in Switzerland: the 1990s. *Atmos Environ*;36, pp 2841– 52.

Burley, J.D., Bytnerowicz, A., Ray, J.D., Schilling, S., Allen, E.B. (2014). Surface ozone in Joshua Tree National Park. *Atmospheric Environment*, 87, pp 95- 107.

Calatayud, V., Cerveró, J., Calvo, E., García-Breijo, F.J., Reig-Armiñana, J. y Sanz, M.J. (2011). Responses of evergreen and deciduous *Quercus* species to enhanced ozone levels. *Environmental Pollution* 159, pp 55-63.

Callisaya, I.M. (2015). Sensibilidad de las especies vegetales a los principales contaminantes atmosféricos. *Apthapi* 1(1): 94-104.

Chameides, W.L., Yu, H., Liu, S.C., Bergin, M., Zhou, X., Mearns, L., et al. (1999). Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, pp 13626–13633.

Chen, Z., Shang, H., Cao, J., Yu, H. (2015). Effects of Ambient Ozone Concentrations on Contents of Nonstructural Carbohydrates in *Phoebe bournei* and *Pinus massoniana* Seedlings in Subtropical China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226 (9).

Chieppa, J., Chappelka, A., Eckhardt, L. (2015). Effects of tropospheric ozone on loblolly pine

seedlings inoculated with root infecting ophiostomatoid fungi. *Environmental Pollution*, 207, pp 130-137.

CIEMAT, 2002. *Química analítica de los Contaminantes Medioambientales. Serie Ponencias*. Ed. Ciemat, Madrid, España.

Coyle M, Fowler D, Ashmore M. (2003). New directions: implications of increasing tropospheric background ozone concentrations for vegetation. *Atmos Environ*;37(1), pp 153– 4.

Davies, T.D., Kelly, P.M., Low, P.S., Pierce, C.E.(1992). Surface ozone concentrations in Europe: links with regional-scale atmospheric circulation. *J. Geophys. Res* 97, pp 9819–9832.

Dawson, J.P., Adams, P.J., Pandis, S.N. (2007). Sensitivity of ozone to summertime climate in the eastern USA: A modelling case study. *Atmos. Environ* 41, pp 1494–1511.

De Leeuw F. (2000). Trends in ground level ozone concentrations in the European Union. *Environ Sci Policy*;3, pp 189– 99.

de Torre, B. (2015). *Perfiles verticales de ozono y del coeficiente de extinción. Contribución al diagnóstico de la calidad del aire en Segovia. Tesis Doctoral*. Valladolid.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Cañete, S., Carretero, J., Liger, E. (2002). Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean coast. *Sci. Total Environ* 299, pp 97–113.

Feng, Z., Sun, J., Wan, W., Hu, E., Calatayud, V. (2014). Evidence of widespread ozone-induced visible injury on plants in Beijing, China. *Environ. Pollut.* 193, pp 296–301.

Fiala, J., Cernikovský, L., de Leeuw, F., Livorova, H. (2002). Air pollution by ozone in Europe 2002. Overview of exceedances of EC ozone threshold values during the summer season April–August 2002. European Environmental Agency, Topic report 6.

Fumagalli, I., Gimeno, B.S., Velissariou, D., de Temmerman, L., Mills, G., 2001. Evidence of ozone-induced adverse effects on crops in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35, pp 2583-2587.

Galán, E.F. (2001). Estudio de las concentraciones de ozono superficial en la atmósfera de la Comunidad de Madrid usando muestreadores pasivos. *Salud Ambiental*, pp 20-29.

García, M.A., Sánchez, M.L, Pérez, I.A., Torre,B. (2005). Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. *Science of the total Environment*. 348, pp 135-150.

Gillespie, C., Stabler, D., Tallentire, E., Goumenaki, E., Barnes, J. (2015). Exposure to environmentally-relevant levels of ozone negatively influence pollen and fruit development. *Environmental Pollution*, 206, pp 494-501.

Gómez, A., Calderón, C., Saiz de Omeñaca, J.A., Manzanera, J.A. (2012). Efectos sobre la fotosíntesis por exposición a ozono en especies leñosas. *Reduca (Biología). Serie Botánica. (Fisiología vegetal)*, pp 25-33.

Gong, C., Liao, H. (2019). A typical weather pattern for ozone pollution events in North China *Atmos. Chem. Phys.* 19, 13725–13740.

Han, H., Liu, J., Shu, L., Wang, T., Yuan, H. (2020). Local and synoptic meteorological influences on daily variability in summertime surface ozone in eastern China *Atmos. Chem. Phys.* 20, pp 203–222.

Lal, S., Naja, M., Subbaraya, B.H. (2000). Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India. *Atmos. Environ.* 34, pp 2713–2724.

Li, K., Chen, L., Ying, F., White, S.J., Jang, C., Wu, X., Gao, X., Hong, S., Shen, J., Azzi, M., Cen, K., (2017). Meteorological and chemical impacts on ozone formation: A case study in Hangzhou, China. *Atmos. Res.* 196, pp 40–52.

Londhe, A., Jadhav, D., Buchunde, P., Kartha, M. (2008). Surface ozone variability in the urban and nearby rural locations of tropical India. *Curr. Sci. India*, pp 1724–1729.

Lozano, A., Usero, J., Vanderlinde, E., Raez, J., Contreras, J., Navarrete, B. (2009). Air quality monitoring network design to control nitrogen dioxide and ozone, applied in Malaga, Spain. *Microchem. J.* 93, pp 164-172.

Magaña-Rueda, V.O. (2006). El cambio climático global, ¿qué significa?. En: Más allá del cambio climático. Las dimensiones psicosociales del cambio ambiental global. México: Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, pp. 79-87.

Manahan, S.E. (2005). Introducción a la química ambiental. 8^o ed. Florida: Reverté UNAM.

Martínez, J., Fernández, A., Osnaya, P. (2004). Cambio climático: una visión desde México. México, DF: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología.

Matyssek, R., Innes, J.L. (1999). Ozoneda risk factor for trees and forests in Europe? *Water, Air, and Soil Pollution* 116, pp 199-226.

McCool, P.M., Musselman, R.C., Teso, R.R. (1987). Air pollutant yield-loss assessment for four vegetable crops. *Agriculture, Ecosystems and Environment*.

McLaughlin, S., Percy, K. (1999). Forest health in North America: some perspectives on actual and potential roles of climate and air pollution. *Water, Air, and Soil Pollution* 116, pp 151-197.

Mikhaylov, A., Moiseev, N., Aleshin, K., Burkhardt, T. (2020). Global climate change and greenhouse effect. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, 7(4), 2897-2913.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, (2013). Avance de la Evaluación de la Calidad del Aire en España 2012. Madrid.

Molina, L.T., Molina, M.J. (2005). La calidad del aire en la megaciudad de México: Un enfoque integral. Primera ed. Ciudad de México: Fondo de Cultura Económica.

Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., et al. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.* 15, pp 8889–8973.

Monks, P.S. (2000). A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmos. Environ* 34, pp 3545–3561.

NARSTO, 2000. An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution —A North American Perspective. NARSTO Management Office (Envair), Pasco, Washington.

NRC, 1991. Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. The National Academies Press, Washington, DC.

Orru, H., Astrom, C., Andersson, C., Tamm, T., Ebi, K.L., Forsberg, B. (2019). Ozone and heat-related mortality in Europe in 2050 significantly affected by changes in climate, population and greenhouse gas emission. *Environ. Res. Lett.* 14 074013.

Peuch, V.H., Dufour, A., Martin, D. (2003). La pollution, le temps et le “temps Chimique”. *Pollut. Atmos* 179, pp 361–367.

Quintero-Angel, M., Carvajal-Escobar, Aldunce, P. (2012). Adaptación a la variabilidad y el cambio climático: Intersecciones con la gestión de riesgo. *Luna Azul*, enero-junio, Issue 34, pp 257-271.

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Publicado en: «BOE» núm. 25, de 30 de enero de 2011.

Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. B.O.E. núm. 260, de 30 de octubre de 2002.

Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente.

- Ribas, A., Peñuelas, J. (2004). Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin. *Atmos. Environ* 38, pp 985–992.
- Rubin, M.B. (2001). *The History of Ozone. The Schönbein Period, pp 1839–1868.*
- Salazar, P.C., Castillo, G.S. (2017). *Fundamentos básicos de estadística. Quito: Sin editorial. 224 p.*
- Sánchez, M.L., García, M.A., Pérez, I.A., Torre, B. (2008). Evaluation of surface ozone measurements during 2000–2005 at a rural area in the upper Spanish plateau.
- Sanz, S.M., Sánchez, P.G., Calatayud, L.V., Minaya G.M., Cerveró, A.J. (2001). *La contaminación atmosférica en los bosques: guía para la identificación de daños visibles causados por ozono Madrid: Organismo Autónomo de Parques Nacionales. Ministerio de Medio Ambiente.*
- Seoáñez, M., 2002. *Tratado de la contaminación atmosférica. Problemas, tratamiento y gestión. Ediciones Mundi-Prensa.*
- Spiegel, M.R., Stephens, L.J. (2014). *Estadística. Serie Schaum- 4ta edición.*
- Steiner, A.L., Davis, A.J., Sillman, S., Owen, R.C., Michalak, A.M., Fiore, A.M. (2010). Observed suppression of ozone formation at extremely high temperatures due to chemical and biophysical feedbacks. *P. Natl. A. Sci. India. B.* 107, pp 19685–19690.
- Tai, A.P.K, Val, M.M. (2017). Impacts of ozone air pollution and temperature extremes on crop yields: Spatial variability, adaptation and implications for future food security. *Atmospheric Environment* 169, pp 11–21.
- Tong, L., Zhang, H., Yu, J., He, M., Xu, N., Zhang, J., et al., (2017). Characteristics of surface ozone and nitrogen oxides at urban, suburban and rural sites in Ningbo, China. *Atmos. Res.* 187, pp 57–68.
- Vázquez, C.G. (1997). *Modelización y análisis de las concentraciones de ozono troposférico. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid.*
- Vecchi, R., Valli, G. (1999). Ozone assessment in the southern part of the Alps. *Atmos. Environ* 33, pp 97–109.
- Velázquez, C.F. (2001). *El ozono: ¿cuándo protege y cuándo destruye?. Aravaca Madrid: McGraw-Hill, Interamericana de España.*
- Vlachokostas, Ch., Nastos, S.A., Achillas, Ch. et al. (2010). Economic damages of ozone air pollution to crops using combined air quality and GIS modelling. *Atmospheric Environment.* 44, pp 3352–3361.
- Volk, M., P. Bungener, F. Contat, M. Montani, and J. Fuhrer. (2006). Grassland yield declined by a quarter in 5 years of free-air ozone fumigation. *Global Change Biol.* 12, pp 74–83.
- Volz, A., Kley, D. (1988). Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*; 332, pp 240–2.
- Volz-Thomas, A., Beekmann, M., Derwent, D., Law, K., Lindskog, A., Prévôt, A., et al., (2003). *Tropospheric ozone and its control. Midgley et al. (eds). EUROTRAC-2 Final Report, Part 1, Margraf, Weikersheim.*
- Whitten, Raymond, E.D., Peck, M.L. y Stanley, G.G. (2008). *Química. 8ª ed. D.F. Cengage Learning.*
- Williamson, C.E., Overholt, E.P, Brentrup, J.E., Pilla, R.M., Leach, T.H., Geoffrey, S.S., Warren, J.D., Urmey, S.S., Sadro, S.S., Patrick, J.N. (2016). Sentinel responses to droughts, wildfires, and floods: effects of UV radiation on lakes and their ecosystem services. *Front. Ecol. Environ.* 14, pp 102–109.
- Wilson, S. R., Madronich, S., Longstreth, J. D., Solomon, K. R. (2019). Interactive effects of changing stratospheric ozone and climate on composition of the troposphere, air quality, and consequences for human and ecosystem health. *Photochem. Photobiol. Sci.* 18, pp 775–803.

Wise, E.K. (2009). Climate-based sensitivity of air quality to climate change scenarios for the southwestern United States. *Int. J. Climatol.* 29, pp 87–97.

WMO (2018). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project. Report no. 58.88

Zhang, Z., Zhang, X., Gong, D., Quan, W., Zhao, X., Ma, Z., Kim, S.-J. (2015). Evolution of surface O₃ and PM_{2.5} concentrations and their relationships with meteorological conditions over the last decade in Beijing. *Atmospheric Environment*, 108, pp 67-75.

Glosario de Tablas y Figuras

Tablas

- Tabla 4.1: Localizaciones y tipo de las estaciones de muestreo.
- Tabla 4.2: % de datos válidos de la concentración de ozono.
- Tabla 5.1: Datos estadísticos de la concentración de ozono (μgm^{-3}) para cada estación de muestreo.
- Tabla 5.2: Número de días en que se superó el máximo de las medias octohorarias del día de $120 \mu\text{gm}^{-3}\text{h}$ como promedio de tres años.
- Tabla 5.3: Correlación entre O_3 y Temperatura/Vel.viento para las distintas estaciones, nivel de confianza del 95 %.
- Tabla 5.4: Relación entre el ozono y otros contaminantes para cada estación de muestreo, nivel de confianza del 95 %.
- Tabla 5.5: Correlación de ozono entre las estaciones, nivel de confianza del 95 %.
- Tabla 5.6: Coeficiente de determinación del ajuste de regresión múltiple.

Figuras

- Figura 4.1: Despliegue de la RCCAVA (Ayuntamiento de Valladolid).
- Figura 4.2: Climograma de Valladolid, 2002-2020.
- Figura 4.3: Rosa de vientos junto a un diagrama por sectores, 2002-2020.
- Figura 4.4: Esquema del diagrama de Caja-Bigotes.
- Figura 5.1: Evolución anual de cada estación para el periodo de estudio.
- Figura 5.2: Evolución diaria de las concentraciones del ozono para todas las estaciones de muestreo.
- Figura 5.3: Evolución estacional de las concentraciones del ozono para el periodo de estudio.
- Figura 5.4: Ciclo anual de varios percentiles característicos para todas las estaciones en el periodo de estudio.
- Figura 5.5: Evolución anual de los valores mensuales correspondientes a los percentiles 95 y 98 para el periodo de estudio.
- Figura 5.6: Índice de protección de la vegetación (AOT40) para cada una de las estaciones de muestreo en el periodo de estudio.
- Figura 5.7: Ajuste de regresión lineal de las concentraciones de ozono con la velocidad del viento.
- Figura 5.8: Ajuste de regresión lineal de las concentraciones de ozono con la temperatura.
- Figura 5.9: Evolución de las concentraciones mensuales para Michelín 1, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.
- Figura 5.10: Evolución de las concentraciones mensuales para Michelín 2, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.
- Figura 5.11: Evolución de las concentraciones mensuales para Puente Poniente, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.
- Figura 5.12: Evolución de las concentraciones mensuales para Valladolid Sur, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2013-2020.
- Figura 5.13: Evolución de las concentraciones mensuales para Vega Sicilia, del valor medio, P50, P95 y P98 durante el período 2002-2020.