



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES DE FONDO DE DIFERENTES
CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS**

**Autora: Lucía Sanz Pinilla
Tutor/es: M^a Ángeles García e Isidro A. Pérez
2022**

Índice general

Índice general	1
1. Resumen / Abstract	3
2. Introducción	4
2.1. Definición	4
2.1.1. Contaminantes atmosféricos	5
2.2. Estudio de la contaminación	7
2.2.1. Red EMEP/VAG/CAMP	7
2.2.2. RCCAVA	8
2.3. Objetivos	8
2.4. Estructura	8
3. Metodología	9
3.1. Red EMEP/VAG/CAMP	9
3.1.1. Programa de medidas	10
3.1.2. Datos de concentración	11
3.2. RCCAVA	11
3.2.1. Programa de medidas	12
3.2.2. Datos de concentración	13
3.3. Análisis estadístico	13
3.4. Análisis gráfico	14
4. Resultados y discusión	15
4.1. Evolución de la concentración	15
4.1.1. Óxido nítrico, NO	15
4.1.2. Dióxido de nitrógeno, NO_2	17
4.1.3. Óxidos de nitrógeno, NO_X	19
4.1.4. Ozono, O_3	21
4.1.5. Material particulado, PM_{10}	23
4.1.6. Dióxido de azufre, SO_2	25
4.2. Comparación de la concentración rural y urbana	27
4.2.1. Óxido nítrico, NO	27
4.2.2. Dióxido de nitrógeno, NO_2	29
4.2.3. Ozono, O_3 [Estación Valladolid Sur]	31
4.2.4. Material particulado, PM_{10}	33
4.2.5. Dióxido de azufre, SO_2	35
5. Conclusiones	38

Bibliografía	41
Índice de figuras	44

Capítulo 1

Resumen / Abstract

La concentración de sustancias contaminantes en la atmósfera puede incidir en la salud de los seres vivos y en el funcionamiento de los ecosistemas. Es por eso que se realizan múltiples estudios para regular las emisiones y así reducir los efectos perjudiciales.

En la última década las estrategias de control de la contaminación atmosférica han ayudado en gran medida a mejorar la calidad del aire en Europa. Sin embargo, los límites de concentración establecidos por la Directiva de Calidad del Aire de la Unión Europea para la materia particulada, PM_{10} , y el dióxido de nitrógeno, NO_2 , se superan con frecuencia en las ciudades.

La contaminación atmosférica de fondo es la que existe en zonas alejadas de fuentes contaminantes. Su estudio es de suma importancia ya que proporciona información sobre la calidad del aire de una zona.

Se han utilizado los datos atmosféricos de concentraciones de fondo recogidos por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO) y por el Ayuntamiento de Valladolid de un periodo de 10 años (2010-2020) para realizar un estudio de la evolución global, diaria y estacional y sus causas. Además se relacionarán los datos de dos estaciones, una de tráfico y otra de fondo, para observar las diferencias entre los registros de ambas.

The concentration of pollutants in the atmosphere can affect the health of living beings and the behaviour of ecosystems. This is why many studies are done to regulate emissions in order to reduce the harmful effects.

In the last decade air pollution control strategies have greatly improved air quality in Europe. However, the concentration limits set by the European Air Quality Directive for particulate matter, PM_{10} , and nitrogen dioxide, NO_2 , are frequently exceeded in cities.

Background air pollution is the air pollution that exists in areas far away from pollutant sources. Its study is of great importance as it provides information on the air quality of an area.

Atmospheric data collected by "Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico" (MITECO) and by the Valladolid City Council for a 10-year period (2010-2020) will be studied to be aware of the global, daily and seasonal evolution and their causes. In addition, data from two stations, a traffic station and a background station, will be related in order to appreciate the differences between both of them.

Capítulo 2

Introducción

La calidad del aire viene delimitada por la presencia de contaminantes en la atmósfera, pudiendo ser gases, partículas o aerosoles (MITECO, 2012). Su análisis sirve para fijar unos objetivos que no deben sobrepasarse para evitar posibles efectos nocivos sobre la salud y el medio ambiente.

La concentración total de un contaminante es igual a la concentración de fondo más una función lineal de la emisión total del mismo (Echeverri, 2000). La contaminación atmosférica de fondo es una contaminación residente a largo plazo, de baja concentración, difícil de cuantificar y a la que la población está expuesta de forma crónica (Gómez-Losada et al., 2019).

En este trabajo se van a estudiar las concentraciones de fondo de diversos contaminantes en una estación de la península ibérica y se analizará su tendencia anual, estacional y diaria en un periodo de 10 años, desde 2010 hasta 2020. Por último, se llevará a cabo una comparación entre las concentraciones de fondo en la zona rural estudiada y en una zona urbana.

2.1. Definición

El estudio de la calidad del aire se debe realizar basándose en criterios de evaluación comunes. Las zonas se dividen en función de la densidad de población, clasificándose en áreas urbanas (zona edificada de forma continua), suburbanas (zonas edificadas separadas por bosques, lagos...) y rurales.

A su vez, las estaciones desde las que se examinan las concentraciones de contaminantes se pueden diferenciar según la tipología de la principal fuente de emisión, si es de tráfico, industrial o de fondo. La contaminación de fondo es la existente en zonas alejadas de focos de emisión directa y se define como “los contaminantes procedentes de procesos naturales locales junto con los transportados desde lejos (estos últimos pueden ser tanto de origen natural como antropogénico)” (Mackendry, 2006).

El estudio de las concentraciones de fondo resulta muy importante ya que proporciona información sobre el nivel de contaminación regional y las fuentes que lo producen, ya sean naturales, antropogénicas, regionales o transfronterizas. Además, las mediciones obtenidas permiten estudiar el transporte a larga distancia de los contaminantes y verificar los pronósticos de los modelos de predicción del aire (MITECO, 2012).

2.1.1. Contaminantes atmosféricos

Los contaminantes atmosféricos pueden ser desplazados por masas de aire, lo que se conoce por **efectos activos**, o por la orografía del terreno, **efectos pasivos**. Además se observan variaciones estacionales en la concentración provocadas por las condiciones meteorológicas. Durante el verano se tiene también que la radiación solar incide sobre el suelo de forma más perpendicular y duradera produciendo los llamados *procesos de convección*, movimiento ascendente del aire, los cuales desplazan los aerosoles a altitudes mayores.

En la última década, debido a la creación de diversos planes y programas cuyo objetivo es controlar y reducir la contaminación, se puede observar una mejora en la calidad del aire en España. Cabe destacar 2020, cuando se declaró el estado de alarma como consecuencia de la pandemia de *COVID-19*, en ese año se registró "una mejora sin precedentes en los niveles de calidad del aire de las ciudades españolas en los meses de marzo y abril" (MITECO, 2021). Aunque, desgraciadamente, en el último trimestre del año se obtuvieron de nuevo concentraciones cercanas a las que se tenían antes de dicho suceso, principalmente las de dióxido de nitrógeno, NO_2 .

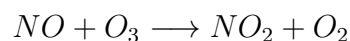
A continuación, se introducen los contaminantes que se van a analizar junto con una explicación de su formación y sus posibles efectos sobre la salud.

Óxidos de Nitrógeno, NO_x

Los **óxidos de nitrógeno**, NO_x están compuestos por óxido nítrico y dióxido de nitrógeno. La formación del óxido nítrico, NO , se debe a la oxidación que sufre el nitrógeno atmosférico, principal componente del aire, a altas temperaturas.

Son gases que se emiten en los procesos de combustión del tráfico, en su mayoría de motores diésel, y en instalaciones industriales de alta temperatura y de generación eléctrica. Se estima que más del 75 % del NO_2 de los núcleos urbanos proviene del tráfico rodado, alcanzando su máximo en las zonas más concurridas (MITECO, 2019). Por lo tanto, son contaminantes con un origen principalmente antropogénico, aunque también se producen emisiones de estos en los procesos biológicos del suelo y en los incendios forestales.

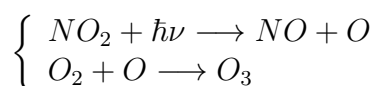
Los focos de emisión expulsan NO y NO_2 de forma directa a la atmósfera (**contaminantes primarios**) y con el transcurso del tiempo, el NO se oxida produciendo NO_2 (**secundario**) (OMS, 2005; MITECO, 2021).



Los óxidos de nitrógeno reaccionan con otras sustancias presentes en la atmósfera degradándose rápidamente y manteniendo el equilibrio atmosférico. Una parte mínima de los NO_x se evapora desde el agua, pero la mayoría reacciona con él y con la luz solar produciendo ácido nítrico, principal componente de la lluvia ácida.



A su vez, el NO_2 reacciona formando NO de nuevo que, posteriormente, da lugar al ozono.



Tanto el óxido nítrico, NO , como el dióxido de nitrógeno, NO_2 , tienen gran importancia a nivel toxicológico ya que puede afectar a algunos órganos y producir graves problemas respiratorios (OMS, 2021; MITECO, 2021) además de contribuir a la acidificación de los ecosistemas.

Ozono, O_3

El **ozono troposférico**, a diferencia de otros contaminantes estudiados, es un **contaminante secundario** que se produce en complejas reacciones químicas entre gases precursores, principalmente NO_x , y compuestos orgánicos volátiles, COVs, en presencia de luz solar. También puede formarse como consecuencia de un rayo u originarse por la intrusión natural de ozono desde la estratosfera (donde existe en concentraciones relativamente altas, la llamada "capa de ozono"), (Mackendry, 2006).

A su vez, el óxido nítrico, NO , destruye el ozono para formar oxígeno y NO_2 como ya se ha mencionado anteriormente.

Debido a este proceso, la concentración de ozono en los núcleos urbanos es menor que en zonas rurales o suburbanas, donde se incrementa por la menor concentración de óxidos de nitrógeno. Se observa también un crecimiento de la concentración en primavera y verano producido por el aumento de la radiación solar.

El **ozono estratosférico** es de suma importancia para la vida ya que protege la Tierra de la radiación ultravioleta procedente del sol (AEMA, 2013).

Puede afectar a la salud, principalmente al aparato respiratorio, si se tienen concentraciones muy elevadas. También supone un riesgo para la flora de los ecosistemas pues limita la absorción de CO_2 (UNECE, 2016).

Material particulado, PM_{10}

Existe material particulado de distintos diámetros constituido por una mezcla heterogénea de componentes de diversos tamaños. En particular, las PM_{10} son partículas sólidas o líquidas de polvo, polen o cenizas, de $10 \mu m$ de diámetro que están dispersas en la atmósfera, siendo la combustión de carbón la principal fuente antropogénica. También pueden ser de tipo secundario y haberse formado por la reacción de distintos COVs con ozono y óxidos de nitrógeno (MITECO, 2021).

Es importante, para hacer un estudio nacional correcto, tener en cuenta las **intrusiones de polvo africano** que suceden esporádicamente y que afectan en gran cantidad a las concentraciones de PM_{10} (AEMA, 2013).

La mayor parte de las PM_{10} precipita en la tierra, generando una capa de polvo sobre el suelo que es muy perjudicial tanto para los organismos terrestres como los acuáticos, ya que pueden ser inhaladas afectando al sistema respiratorio (MITECO, 2019).

Existen estudios que concluyen que la esperanza de vida de la población europea se ve reducida en al menos 9 meses debido a este contaminante. Además, conlleva efectos perjudiciales sobre la salud incluso en concentraciones muy bajas, actualmente no existe ningún umbral por debajo del cual no se tengan efectos negativos (OMS, 2021)

Dióxido de Azufre, SO_2

Su origen es principalmente antropogénico puesto que se forma durante la combustión de carburantes fósiles ricos en azufre, la cual tiene lugar en el transporte con motores

diésel, en industrias que trabajan a altas temperaturas, de generación eléctrica y de blanqueamiento de papel. En la naturaleza se encuentra principalmente en zonas volcánicas ya que está relacionado con las erupciones y con los incendios (MITECO, 2012).

En la atmósfera, durante su proceso de oxidación, produce sulfatos que son parte del material particulado PM_{10} . Si además hay humedad, se producen ácidos en forma de aerosoles que dan lugar a la **lluvia ácida**.



Actualmente, las concentraciones de dióxido de azufre, SO_2 , se han visto disminuidas significativamente debido al "Plan de Reducción de Emisiones de Grandes Instalaciones de Combustión" (BOE, 2008) el cual busca reducir las emisiones de SO_2 y NO_X de las centrales térmicas, entre otras industrias.

El dióxido de azufre es un gas incoloro e irritante que se vuelve perceptible cuando se encuentra en una concentración de entre 0,3 y 1,4 ppm. Debido a la irritación que produce, puede causar efectos nocivos en la salud además de tener un gran impacto negativo en los ecosistemas (OMS, 2021).

2.2. Estudio de la contaminación

Desde el año 2001 se han realizado informes anuales de la calidad del aire en España de acuerdo a las directivas comunitarias. Proporcionan información acerca de la situación nacional, permitiendo establecer medidas para la vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica.

En general, existen dos enfoques para definir la concentración de fondo a escala local, a través de la utilización de datos de calidad del aire o mediante los resultados de la modelización de un espacio más amplio (Tchepel et al., 2009). En este informe se utilizará el primero de ellos.

2.2.1. Red EMEP/VAG/CAMP

Los niveles de contaminación de fondo rural se determinan a partir de las mediciones tomadas por las estaciones de la **red estatal EMEP/VAG/CAMP**.

Desde 1983 se han ido añadiendo nuevas estaciones hasta llegar a las trece que la componen actualmente. En 2006 se unieron la red EMEP/CAMP con la red VAG y comenzó a ser gestionada por la **Agencia Española de Meteorología**, AEMET, para la observación de la calidad del aire en zonas remotas. Satisface los compromisos internacionales basados en (MITECO, 2019):

- **Programa EMEP**, Programa Concertado de Seguimiento y Evaluación del Transporte a Larga Distancia de los Contaminantes Atmosféricos en Europa. Deriva del Convenio de Ginebra de 1977, y proporciona información sobre la concentración y depósito de los contaminantes, así como del desplazamiento de los mismos.
- **Programa VAG**, Vigilancia Mundial de la Atmósfera. Es un proyecto del Programa de Investigación de la Atmósfera y el Medio Ambiente (PIAMA) creado para comprender los cambios naturales y antropogénicos de la atmósfera y así poder desarrollar políticas medioambientales nacionales e internacionales.

- **Programa CAMP**, Programa Integral de Control Atmosférico. Proviene del Convenio de Oslo-París para la Protección del Medio Ambiente Marino del Nordeste del Atlántico de 1992.

2.2.2. RCCAVA

La **Red de Control de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Valladolid**, o RCCAVA, busca estudiar la calidad del aire en la ciudad de Valladolid.

2.3. Objetivos

A lo largo de los años la importancia dada al estudio de la calidad del aire ha ido en aumento. Los objetivos generales de estos análisis son principalmente:

- Conocer la formación y el efecto de cada contaminante.
- Encontrar un posible razonamiento para la evolución de los distintos contaminantes.
- Tener en cuenta normativas que permitan reducir los efectos perjudiciales en la salud de los seres vivos y los ecosistemas de la zona de estudio.

Puesto que los datos se obtienen directamente de las mediciones realizadas por las distintas estaciones meteorológicas de vigilancia de la calidad del aire, este trabajo se va a centrar principalmente en el análisis de la concentración de los contaminantes. Por lo tanto, los objetivos específicos que se persiguen en este trabajo son:

- Examinar la variación espacial y temporal de los contaminantes de fondo recogidos por la estación de Peñausende perteneciente a la red EMEP/VAG/CAMP.
- Comparar las concentraciones de fondo de una zona rural, Peñausende, con las de una zona urbana, Valladolid, y encontrar un razonamiento para las diferencias que se aprecien.

2.4. Estructura

Una vez presentados la introducción y los objetivos de este trabajo, en el **Capítulo 3**, se explica la metodología empleada partiendo de las estaciones que constituyen la red EMEP/VAG/CAMP y la RCCAVA, cómo se realiza la toma de medidas, la extracción de los datos de concentración utilizados y los fundamentos del análisis estadístico y gráfico.

Posteriormente, en el **Capítulo 4**, se discute sobre los resultados obtenidos para cada uno de los contaminantes en una estación de la red, las posibles causas y consecuencias de cada variación en la evolución horaria, mensual y anual del periodo de tiempo seleccionado (2010-2020). Además, se comparan los datos de la estación de Peñausende con los de una estación de Valladolid para ver cómo varían las concentraciones de los contaminantes en una zona urbana respecto de una rural.

Finalmente, en el **Capítulo 5**, se recogen las conclusiones obtenidas tras todo el estudio.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Red EMEP/VAG/CAMP

La red EMEP/VAG/CAMP, está constituida por trece estaciones que se encuentran repartidas por todo el territorio nacional:

- ES01 – San Pablo de los Montes, Toledo.
- ES05 – Noia, A Coruña.
- ES06 – Mahón, Menorca.
- ES07 – Víznar, Granada.
- ES08 – Niembro-Llanes, Asturias.
- ES09 – Campisábalos, Guadalajara.
- ES10 – Cabo de Creus, Girona.
- ES11 – Barcarrota, Badajoz.
- ES12 – Zarra, Valencia.
- ES13 – Peñausende, Zamora.
- ES14 – Els Torms, Lleida.
- ES16 – O Saviñao, Lugo.
- ES17 – Doñana, Huelva.

A continuación, la Figura 3.1 muestra el mapa de las estaciones mencionadas.



Figura 3.1: Mapa de las estaciones de la red EMEP/VAG/CAMP (Tomado de MITECO, 2020)

En este trabajo se van a estudiar únicamente los datos obtenidos por la estación de Peñausende, Zamora. Se ha escogido esta puesto que es la que toma medidas de manera más continua de todos los contaminantes elegidos, ya que hay ocasiones en las que las estaciones no registran datos, bien sea por fallos en el sistema o por falta de medición en un periodo característico. Además, dicha estación está situada en Castilla y León al igual que las estaciones de RCCAVA y posteriormente se relacionarán los datos de ambas.

3.1.1. Programa de medidas

La toma de medidas se realiza siguiendo un programa ordinario¹ que consiste en:

- **Datos horarios de equipos automáticos** que toman medidas de NO_x , SO_2 , O_3 en todas las estaciones, de PM_{10} en Campisábalos, Zarra, Peñausende y O Saviño y de mercurio gaseoso en Niembro. Se explican a continuación los métodos empleados para medir cada uno de los contaminantes que se estudian en este trabajo (MITECO, 2020):
 - **Óxidos de nitrógeno:** Se emplea la **quimioluminiscencia** para medir la concentración de estos contaminantes. Para ello se hace reaccionar el NO con O_3 para obtener NO_2 excitado, de forma que, al desexcitarse y regresar al estado fundamental, emite un pulso de radiación proporcional al NO inicial (RD 102/2011).
 - **Dióxido de Azufre (SO_2):** A través de la **fluorescencia UV** se obtiene la concentración de SO_2 de la muestra. Esta técnica consiste en excitar las moléculas de dióxido de azufre con radiación ultravioleta para que, posteriormente, al volver al estado fundamental emitan radiación (análogo al proceso de los óxidos de nitrógeno) (RD 102/2011).

¹El análisis de los datos obtenidos se lleva a cabo posteriormente en el Instituto de Salud Carlos III.

- **Ozono (O_3)**: Se utiliza la **absorción UV** y se hace pasar la muestra por un detector electrónico normalizado, de este modo se puede estimar la concentración de O_3 en función de la atenuación (RD 102/2011).
- **Partículas PM_{10}** : se emplea un **equipo automático de microbalanza oscilante de elemento cónico o TEOM**. Se utiliza para la detección en tiempo real de partículas de aerosol mediante la medición de su concentración de masa. Utiliza un pequeño tubo de vidrio vibratorio cuya frecuencia de oscilación cambia cuando las partículas de aerosol se depositan en él, aumentando su inercia.
- **Datos meteorológicos**, donde se mide la dirección y velocidad del viento, la radiación global, la presión, la temperatura, la humedad y la precipitación.
- **Datos diarios, semanales o mensuales de equipos manuales** donde se miden PM_{10} y $PM_{2,5}$ en todas las estaciones excepto en Noia y Doñana, sulfatos, nitratos, COV, metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, etc.

Interesan las partículas PM_{10} , la técnica empleada para conocer la concentración es la **gravimetría** que consiste en hacer que el aire fluya por un filtro que retiene las partículas presentes para pesarlo posteriormente con y sin muestras y así calcular la diferencia, es decir la cantidad de material particulado (RD 102/2011).

En algunas estaciones se amplía el programa de medidas debido a acuerdos y colaboraciones existentes que, en ocasiones, están regulados por las leyes europeas sobre calidad del aire.

3.1.2. Datos de concentración

Se han extraído los datos de los contaminantes de las estaciones de fondo mencionadas anteriormente a través de la página web del Ministerio (<https://www.miteco.gob.es>). En esta plataforma se almacenan las medidas de concentración de cada contaminante desde 2001 hasta el presente, actualizándose cada año. Además se realiza un informe de **evaluación de la calidad del aire** teniendo en cuenta los valores legislados y empleando mediciones fijas, técnicas de modelización, campañas de mediciones representativas, mediciones indicativas o investigaciones (MITECO, 2020).

Los datos horarios se almacenan en un fichero CSV que contiene información de distintas estaciones y contaminantes. La información está codificada en función de la estación, la magnitud y el punto de muestreo, este último permite distinguir los equipos de medición.

Por último, se debe realizar una criba de los datos para analizar únicamente aquellos cuya concentración sea de fondo y pertenezcan al periodo de estudio elegido (2010-2020).

3.2. RCCAVA

La RCCAVA consta de cinco estaciones, todas ellas pertenecientes al Ayuntamiento de Valladolid. Se enuncia a continuación cada una de ellas:

- Arco Ladrillo II

- La Rubia II
- Vega Sicilia
- Puente del Poniente-M^a Luisa Sánchez
- Valladolid Sur

La localización exacta de cada una se presenta en la Figura 3.2:

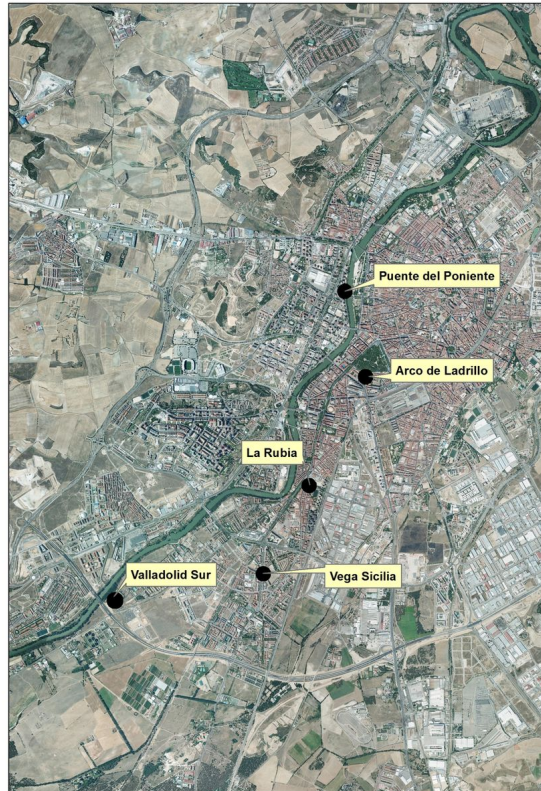


Figura 3.2: Mapa de las estaciones de la red RCCAVA (Tomado del Ayuntamiento de Valladolid, 2017)

El análisis de las concentraciones se lleva a cabo para la estación de La Rubia, a excepción del ozono que se obtiene de la estación de Valladolid Sur.

3.2.1. Programa de medidas

Los instrumentos de medida de cada estación son automáticos, de forma que cada 15 minutos el **sistema de adquisición de datos, SAD**, realiza la media del conjunto total de datos obtenidos en dicho periodo, lo almacena y simultáneamente lo trasmite al centro de procesamiento.

Se enumeran a continuación los contaminantes que se van a estudiar y las técnicas analíticas empleadas para su medición (coinciden con las utilizadas por las estaciones de la red EMEP/VAG/CAMP):

- NO y NO_2 : Quimioluminiscencia.

- O_3 : Fotometría UV.
- PM_{10} : Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica de la materia particulada en suspensión.
- SO_2 : Fluorescencia pulsante en el ultravioleta.

3.2.2. Datos de concentración

Los datos se obtienen como promedios horarios de la página del Ayuntamiento de Valladolid RCCAVA (<https://www.valladolid.es/es/rccava/datos-red/datos-historicos>).

El formato de datos es igual que el empleado por la red EMEP/VAG/CAMP y se tendrán en cuenta únicamente los obtenidos por La Rubia y por Valladolid Sur.

3.3. Análisis estadístico

Puesto que se trabaja con una base de datos muy amplia, para realizar el estudio de las concentraciones correctamente se emplea el análisis estadístico.

Se tienen dos tipos distintos de métodos estadísticos, **robusto** y **resistente**, en función de cómo se vean influenciados por los datos irregulares. Se considera robusto si no es afectado por los extremos de un conjunto de medidas. Por contra, si los datos anómalos influyen en gran medida, se denomina resistente (Wilks, 2019).

Se han empleado los parámetros que se enuncian a continuación:

- **Media aritmética:** Se calcula con el sumatorio de todos los datos dividido por el número total de sumandos.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.1)$$

- **Cuartiles:** Estos separan la distribución de datos en 4 partes, denominándose **primer cuartil o inferior**, $q_{0,25}$, **segundo** $q_{0,5}$ y **tercer cuartil o superior**, $q_{0,75}$. Se definen como aquellos valores para los cuales hay un porcentaje de datos inferiores o iguales y el resto es superior o igual, por ejemplo, para el $q_{0,25}$ se tiene que únicamente el 25% de las medidas son menores o iguales que su valor (Salazar y del Castillo, 2017).
- **Mediana:** Corresponde al **segundo cuartil**, $q_{0,5}$, por lo que divide los datos en dos partes iguales. Por lo general, toma un valor distinto que la **media aritmética** (Wilks, 2019). Cabe destacar que si se tiene un número par de datos se tendrán dos valores centrales, por lo que la mediana será la media entre ambos como se ve en la expresión siguiente:

$$q_{0,5} = \begin{cases} x_{(n+1)/2} & \text{si } n \text{ impar} \\ \frac{x_{(n/2)} + x_{(n+1)/2}}{2} & \text{si } n \text{ par} \end{cases} \quad (3.2)$$

3.4. Análisis gráfico

Otra forma de analizar los datos de los contaminantes atmosféricos es a partir de representaciones gráficas. Las medidas ordenadas se representarán mediante el programa *Statgraphics* empleando **diagramas de caja y bigotes**. Se utiliza este tipo de gráfico que se muestra en la Figura 3.3 ya que resulta muy ilustrativo a la hora de analizar la evolución de los contaminantes. Consiste en una caja de forma rectangular cuyo lado mayor muestra el **rango intercuartílico** o **RIC**, además, en su interior se encuentran una línea horizontal (o vertical, dependiendo de la orientación del diagrama), que corresponde a la **mediana**, y una cruz, que indica el valor de la **media aritmética** (Palladino, 2011).

El **RIC** se define como la diferencia entre el cuartil superior y el inferior:

$$RIC = q_{0,75} - q_{0,25} \quad (3.3)$$

Por lo tanto, si se tiene una caja muy alargada significará que los datos están muy dispersados (Salazar y del Castillo, 2017). Este parámetro se considera robusto puesto que no se ve influenciado por los datos anómalos.

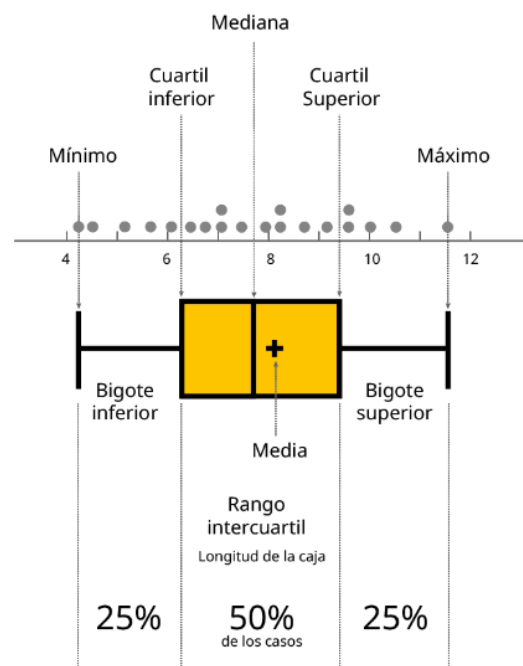


Figura 3.3: Diagrama de caja y bigotes

Por último, los segmentos que se encuentran en el exterior de la caja se denominan bigotes. Alcanzan el valor máximo y mínimo de la distribución siempre que no sobrepasen una distancia de 1,5 veces el RIC, los datos que la superen se considerarán atípicos y no se tendrán en cuenta para el análisis gráfico. Si los bigotes son simétricos la distribución será simétrica y, en caso contrario, sesgada.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Evolución de la concentración

La red EMEP/VAG/CAMP la constituyen trece estaciones por lo que se convertiría en un estudio muy tedioso analizar la evolución anual, estacional y horaria de cada una, por ello, este documento se va a centrar en la estación **ES13** localizada en **Peñausende, Zamora**. Se trata de la estación rural de la red estatal más cercana a las estaciones de RCCAVA, ya que se encuentra en Castilla y León, lo cual dará lugar a un estudio comparativo más correcto.

4.1.1. Óxido nítrico, *NO*

Evolución horaria

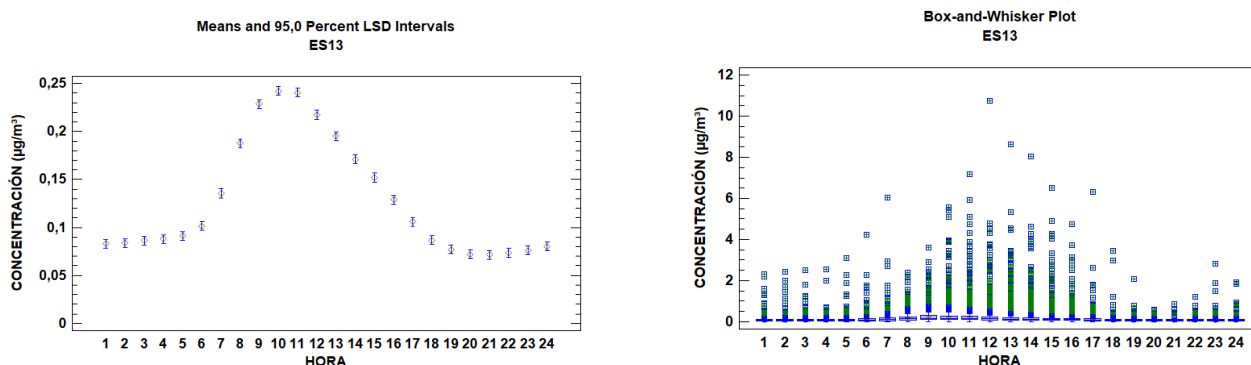


Figura 4.1: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del *NO*

En la Figura 4.1 de la izquierda donde se representan las medias y los intervalos Least Significant Difference o LSD al 95 % (representan las medias teniendo en cuenta la tasa de error individual) se observa cómo va aumentando la concentración en las primeras horas del día hasta alcanzar su pico a las 9:00-10:00 horas tras las cuales decae. El valor

máximo alcanzado es de $0,25 \mu\text{gm}^{-3}$ a las 10:00 y el mínimo de $0,07 \mu\text{gm}^{-3}$ a las 20:00 por lo que la concentración media que se detecta es cercana a $0,16 \mu\text{gm}^{-3}$.

En la Figura 4.1 (derecha), en el diagrama de caja y bigotes se aprecia un gran número de datos atípicos. En particular, en las horas centrales del día es donde se tiene mayor dispersión de los datos, llegándose a tener una concentración de $11 \mu\text{gm}^{-3}$, mucho mayor que el valor medio calculado.

Evolución mensual

En la Figura 4.2 (izquierda) se tiene una concentración casi nula en los meses cercanos a la primavera. Posteriormente se observa un aumento progresivo que alcanza su máximo, $0,16 \mu\text{gm}^{-3}$, al final del año, el cual se puede deber al consumo producido durante el invierno con la calefacción en interiores.

Cabe destacar también una fuente natural muy importante en la estación seca, los incendios forestales, los cuales producen óxido nítrico y son abundantes si se atraviesa una época de sequía con altas temperaturas.

En el diagrama de la derecha de la Figura 4.2 se observa que el mes con mayor número de datos atípicos es noviembre, alcanzando el valor de $11 \mu\text{gm}^{-3}$ que se registró a las 12:00.

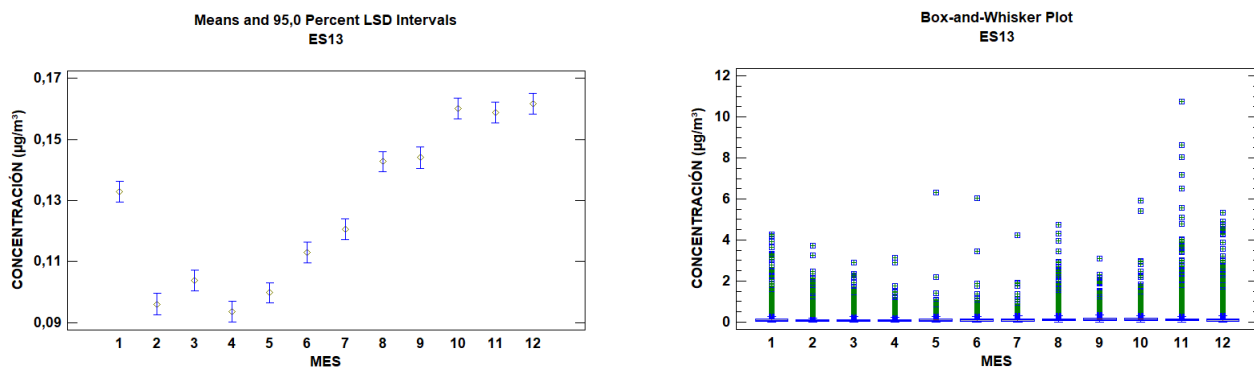


Figura 4.2: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del *NO*

Evolución anual

Los niveles de concentración del *NO* han disminuido paulatinamente a lo largo de los años (exceptuando 2020) como se observa en la Figura 4.3 de la izquierda. Aunque la tendencia no es perfectamente lineal, ya que tiene sucesivos aumentos y descensos, se puede ver que el menor valor medido se da en 2017 y es prácticamente despreciable, $0,082 \mu\text{gm}^{-3}$, y el mayor en 2012, de $0,182 \mu\text{gm}^{-3}$. La media de las concentraciones en la última década es $0,130 \mu\text{gm}^{-3}$ lo cual es un valor muy bajo por lo que cabe destacar el cierre de numerosas industrias energéticas desde 2008. También se puede deber al mayor control sobre los incendios intencionados y la contaminación.

Adicionalmente, desde 2010 se han aprobado diversos planes de vigilancia de la calidad del aire, en particular la normativa Euro 6 y el Plan AIRE II. El primero se aprobó en 2015 y el segundo en 2017 (Plan Nacional de Calidad del Aire 2017-2019). En ambos se toman múltiples medidas para controlar las emisiones producidas por el transporte.

En la Figura 4.3 de la derecha se observa que el dato irregular máximo, $11 \mu\text{gm}^{-3}$, se da en 2010 y se puede ver que ese mismo valor se produce en noviembre (Fig. 4.2) y en el mediodía (Fig. 4.1).

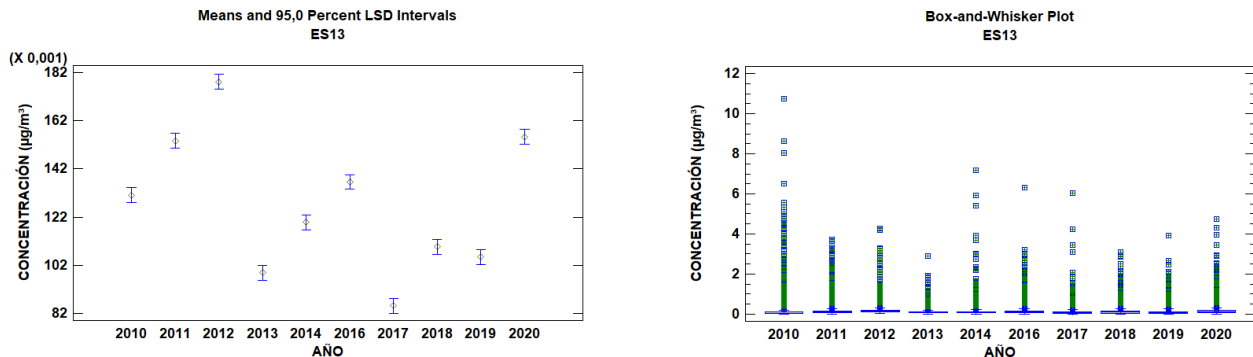


Figura 4.3: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del NO

4.1.2. Dióxido de nitrógeno, NO_2

Evolución horaria

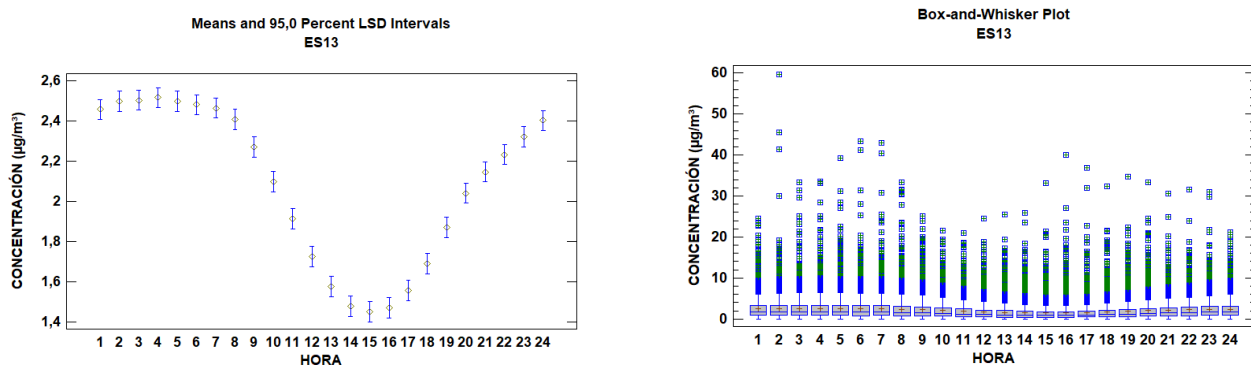


Figura 4.4: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del NO_2

En el caso del NO_2 de la Figura 4.4 de medias e intervalos LSD (izquierda) se aprecia un descenso marcado cercano a las 15:00, teniéndose el valor más elevado de contaminación de madrugada. El rango de concentración en el periodo de estudio es de $1,4 - 2,45 \mu\text{gm}^{-3}$.

El origen del NO_2 primario es muy similar a la del NO , pero, además, cuando este último reacciona a nivel atmosférico se produce **dióxido de nitrógeno secundario**, lo que podría dar lugar al crecimiento nocturno y por tanto, a la evolución obtenida.

En el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.4 (derecha) se observa un gran número de datos atípicos y se obtienen cajas de mayor tamaño donde resulta más sencillo apreciar

la media y la mediana. El dato irregular más alto es de $60 \mu\text{gm}^{-3}$, casi 30 veces mayor que el máximo valor medido.

Evolución mensual

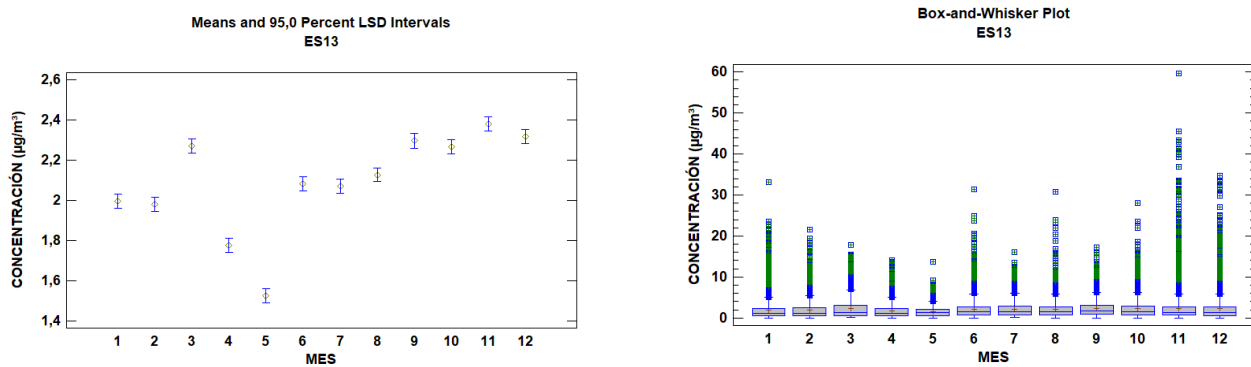


Figura 4.5: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del NO_2

Los valores mensuales permanecen prácticamente constantes como se observa en la Figura 4.5 (izquierda) y cercanos a $2,2 \mu\text{gm}^{-3}$, exceptuando un mínimo que se obtiene en mayo de $1,5 \mu\text{gm}^{-3}$, posiblemente debido al incremento de las precipitaciones en esa estación.

En el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.5 (derecha) se tiene que el mes con más valores atípicos medidos es noviembre, llegando a los $60 \mu\text{gm}^{-3}$, y el que registra menor cantidad es mayo, siendo su máximo cercano a $10 \mu\text{gm}^{-3}$.

Evolución anual

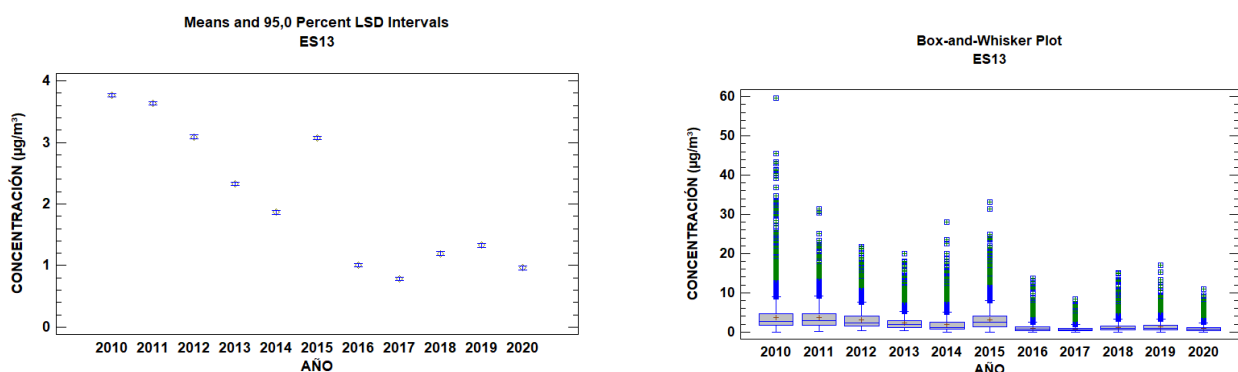


Figura 4.6: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del NO_2

Como se puede ver en la Figura 4.6 en el diagrama de medias e intervalos LSD se tienen niveles de concentración de fondo más elevados que los que se observaban en el óxido

nítrico llegando a un máximo de casi $4 \mu\text{gm}^{-3}$, quizás como consecuencia nuevamente de la formación de NO_2 secundario.

Se aprecia una clara tendencia decreciente con el paso de los años por el mayor control sobre los niveles de contaminación hasta llegar al mínimo en 2017, de $0,9 \mu\text{gm}^{-3}$. El valor medio que se registra en los últimos diez años es de $2 \mu\text{gm}^{-3}$, valor bajo pero mucho mayor que el detectado para el óxido nítrico, NO .

Resulta llamativo el dato de más de $3 \mu\text{gm}^{-3}$ que se midió en 2015 puesto que se seguía una pendiente negativa. En junio de ese año, Zamora atravesó una ola de calor que, sumado a las emisiones de las centrales térmicas de Anllares, Compostilla, La Robla y Guardo, hizo que se registraran valores muy elevados de NO_2 , y por tanto de ozono troposférico (El Correo de Zamora, 2015).

Si se vuelve a estudiar el dato irregular más elevado en las tres gráficas de caja y bigotes, Figuras 4.4, 4.5 y 4.6, se observa que se produce a las 2:00, en noviembre y en 2010. El mes y año coinciden con los del máximo atípico del NO .

4.1.3. Óxidos de nitrógeno, NO_X

Evolución horaria

Se tiene el mismo comportamiento que para el NO_2 alcanzándose el mínimo de $1,7 \mu\text{gm}^{-3}$ pasado el mediodía, Fig 4.7 (izquierda), como se explicó, el NO_X se forma a partir del NO_2 y el NO por lo que tiene sentido este resultado. Se puede observar cómo entre la 1:00 y las 8:00 se tiene una concentración prácticamente constante de $2,6$ o $2,7 \mu\text{gm}^{-3}$.

En la Figura 4.7 de la derecha se vuelve a tener un gran número de datos desiguales con un máximo de $60 \mu\text{gm}^{-3}$ a la misma hora que en el caso del dióxido de nitrógeno, siendo mucho mayor que 3 veces el RIC.

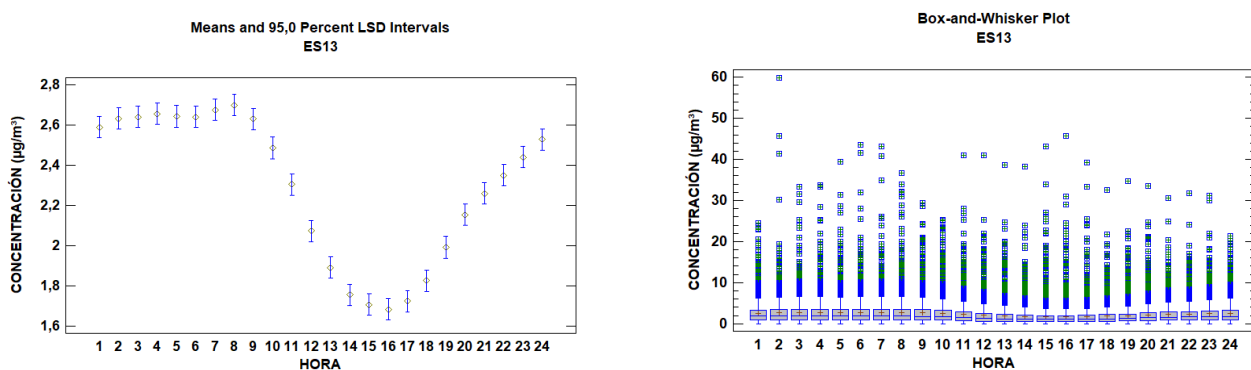


Figura 4.7: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del NO_X

Evolución mensual

Nuevamente, se aprecia el mismo comportamiento que para el dióxido de nitrógeno como se ve en la Figura 4.8 de la izquierda, lo cual tiene sentido debido a su origen.

En esa misma figura, en el diagrama de caja y bigotes (derecha) se observan unos valores atípicos muy elevados en noviembre, llegando a $60 \mu\text{gm}^{-3}$.

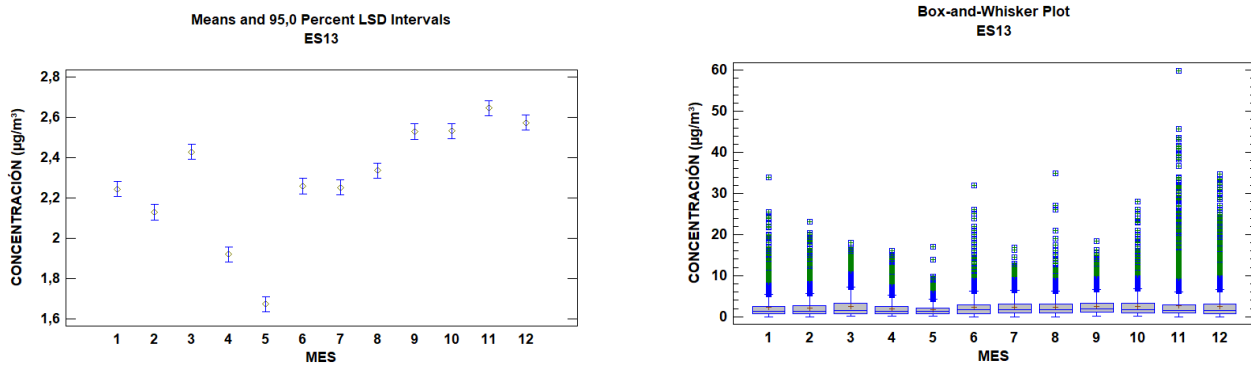


Figura 4.8: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del NO_x

Evolución anual

En la Figura 4.9 de medias e intervalos LSD (izquierda) se aprecia una clara pendiente negativa al igual que en los contaminantes anteriores. El valor medio de la década vuelve a ser de $2 \mu g m^{-3}$ como se vio en el dióxido de nitrógeno, NO_2 . En el año 2015 se aprecia un punto que no sigue la tendencia del resto de valores, aumenta su valor hasta cerca de $3,5 \mu g m^{-3}$, cuando los datos cercanos a él se encuentran en torno a $2 \mu g m^{-3}$. La razón una vez más se podría parcialmente atribuir a los altos niveles de NO_2 detectados en Zamora en junio de ese año.

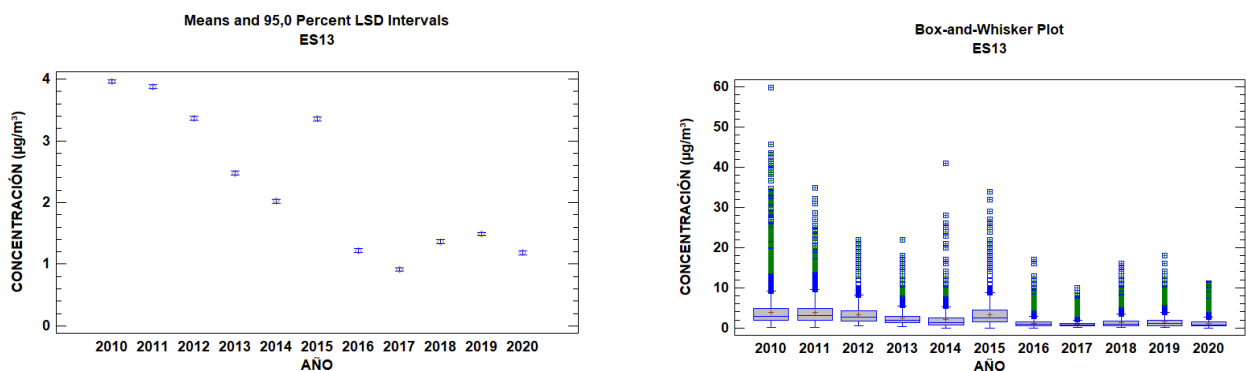


Figura 4.9: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del NO_x

Al igual que en la evolución horaria, el dato irregular máximo de la Figura 4.9 (derecha) se da en el mismo momento que se daba para el NO_2 , en 2010, y con el mismo valor. En 2015 se tiene que la caja, es decir, el 50% de los datos, es mayor que para el resto de los meses y además el valor medio es mayor que la mediana.

4.1.4. Ozono, O_3

En el ozono se puede observar cómo las cajas del diagrama de caja y bigotes de las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 son más grandes puesto que la variabilidad de los datos es mayor, resultando más sencillo apreciar el RIC, la mediana y la media aritmética. Esto es debido a que se tienen menos datos atípicos que en los otros contaminantes, resultando en una mayor concentración entre el cuartil superior e inferior o dentro de los bigotes.

Evolución horaria

La evolución que se observa en la Figura 4.10 (izquierda) es muy suave, se percibe perfectamente las variaciones horarias de la concentración. El mínimo, de $63 \mu\text{gm}^{-3}$, sucede a las 7:00 y el máximo, de $83 \mu\text{gm}^{-3}$, a las 17:00.

En la formación del O_3 la luz solar tiene un papel fundamental por lo que tiene sentido que el valor más elevado de contaminación se dé a partir del mediodía, cuando se tiene mayor radiación solar. Es importante también tener en cuenta que en ausencia de luz el ozono reacciona con otros contaminantes atmosféricos destruyéndose, dando lugar a un mínimo durante la noche y de madrugada.

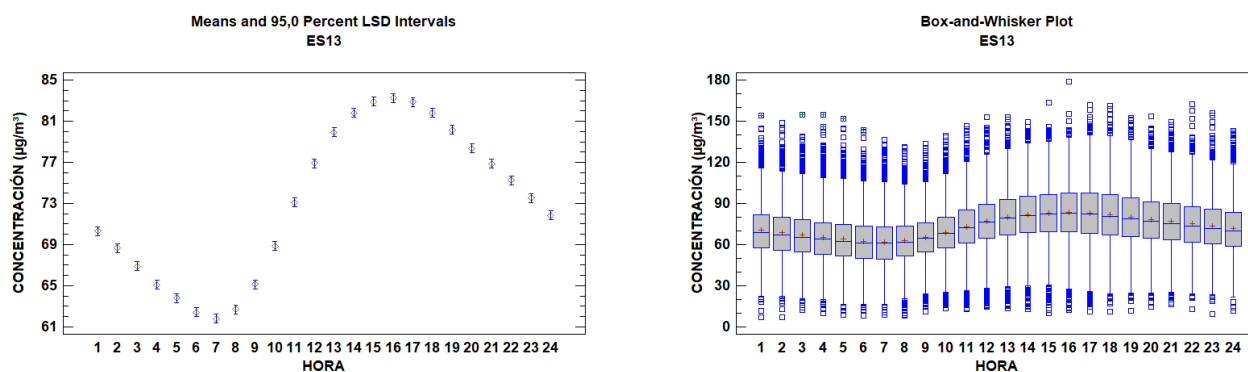


Figura 4.10: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del O_3

En la Figura 4.10 (derecha) se puede observar que en el diagrama de caja y bigotes la media y la mediana coinciden o tienen un valor muy similar en casi todas las horas. Esto significa que la distribución es simétrica, teniéndose un rango de datos prácticamente igual de amplio a ambos lados. Tanto la media como la mediana toman un valor de entre 60 y 90 μgm^{-3} , por debajo de 30 μgm^{-3} o por encima de 120 – 140 μgm^{-3} se consideran datos atípicos.

Evolución mensual

Por lo mismo que se ha explicado en la evolución horaria, como sucede en la Figura 4.11 (izquierda), se tendrán los mayores niveles de ozono durante los periodos estivales, alcanzando un valor de entre 80 y 85 μgm^{-3} . Además, entre abril y agosto, las masas de aire transportan **compuestos orgánicos volátiles, COVs**, y óxidos de nitrógeno, principales causantes de su formación. Esto produce el aumento de la concentración de

ozono y generalmente está asociado a días soleados y secos que favorecen las reacciones fotoquímicas (Ribas y Peñuelas, 2004). Los valores mínimos se dan en noviembre y diciembre, con una concentración cercana a $57 \mu\text{g m}^{-3}$.

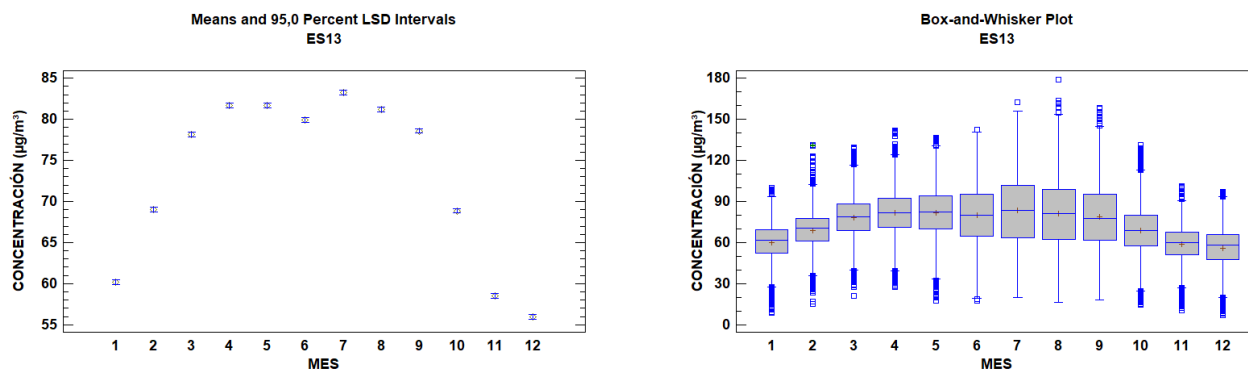


Figura 4.11: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del O_3

En distintos artículos se llega a la conclusión de que los niveles de concentración de fondo del ozono no son estáticos, sino que siguen ciclos estacionales que dependen de la altitud y la latitud de la zona de estudio (Logan, 1985, 1999; Monks, 2000). En el análisis realizado por P. S. Monks en el 2000 se concluyó que en el Hemisferio Norte se tiene un máximo en primavera, aunque en el análisis de Peñausende no se puede apreciar ya que aumenta la concentración a partir de marzo, teniéndose después valores medios más similares.

Las cajas aumentan su longitud en los meses centrales del año como se observa en la gráfica de la derecha de la Figura 4.11, por lo que el rango intercuartílico es mayor. De nuevo se ve que la media y la mediana coinciden teniéndose una distribución simétrica, a excepción de los dos primeros y los dos últimos meses, donde la distribución es asimétrica negativa, con mayor concentración de datos en la zona superior de la caja y con un valor de la media menor que el de la mediana (la media se ve más afectada por los valores más pequeños). En ese mismo diagrama se puede observar que los meses con más datos atípicos son febrero, abril y octubre.

Evolución anual

En último lugar, se ve que en la evolución anual de la Figura 4.12 (izquierda) en el diagrama de medias e intervalos LSD se tienen unos valores de concentración muy cercanos, en torno a $73 \mu\text{g m}^{-3}$, por lo que el nivel de ozono no ha variado de forma destacable. El año que resulta más llamativo es 2016 ya que se tiene un mínimo de $68 \mu\text{g m}^{-3}$, aunque si se analizan los valores medios de la Figura 4.12 de la derecha se puede observar que la diferencia con los demás años es muy pequeña, de menos de $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Ese mismo año, la OMS estableció límites para las emisiones de ozono ($100 \mu\text{g m}^{-3}$, máximo diario de periodos de 8 horas).

En el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.12 (derecha) se aprecian mejor esos valores de concentración prácticamente constantes en la última década y con una media

de $70 \mu\text{gm}^{-3}$, aunque en particular en 2017 se aprecia un aumento lineal que cae de nuevo en 2020.

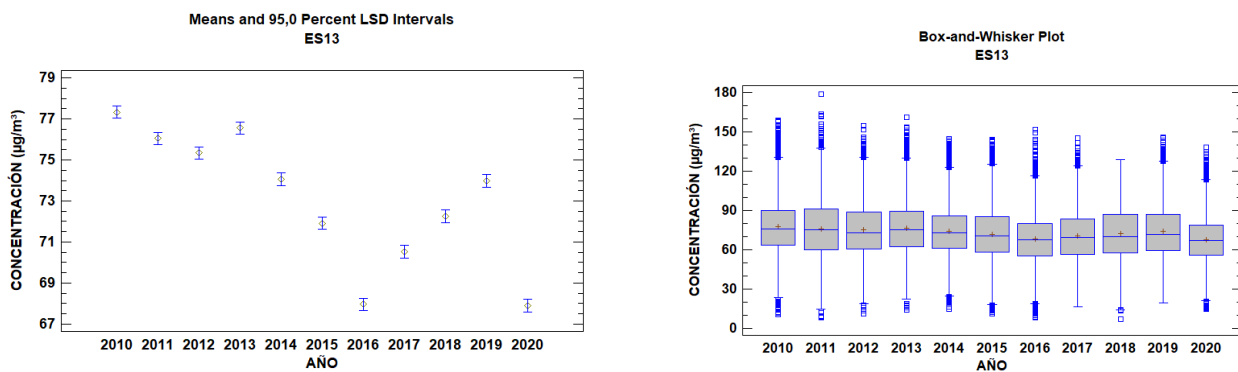


Figura 4.12: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del O_3

En un estudio realizado en Canadá se registró un rango de valores medios anuales de $25 - 34 \text{ ppb}$ equivalente a $50 - 68 \mu\text{gm}^{-3}$ (para el estudio del ozono existe una relación de $1 \text{ ppb} = 2 \mu\text{gm}^{-3}$), siendo el máximo de hasta 116 ppb , es decir $232 \mu\text{gm}^{-3}$, en Nueva Escocia (Vingarzan, 2004). En el caso de Peñausende se tiene una media de $73 \mu\text{gm}^{-3}$ por lo que, aunque ambas medidas son cercanas, la de este emplazamiento es mayor probablemente debido a las características de la zona.

4.1.5. Material particulado, PM_{10}

Evolución horaria

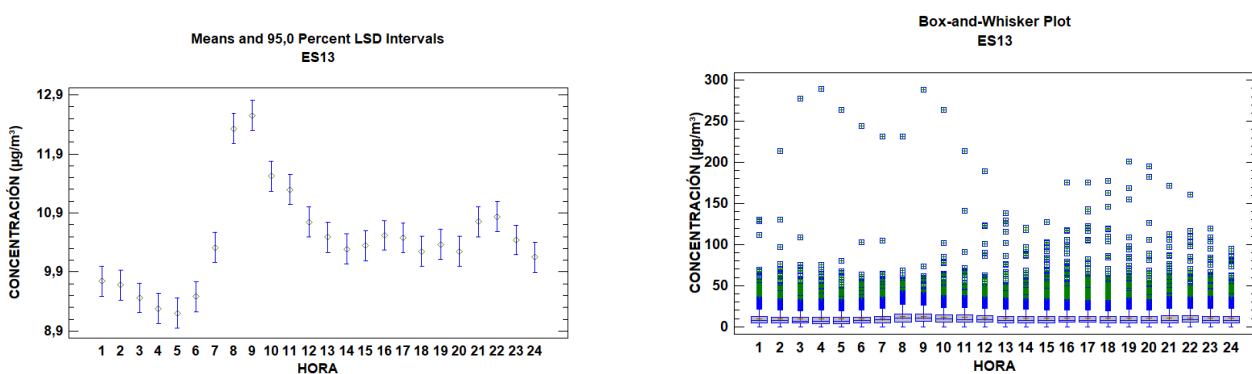


Figura 4.13: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del PM_{10}

En la gráfica de la izquierda de la Figura 4.13 se observa un claro aumento de la contaminación de fondo de PM_{10} en las primeras horas de la mañana llegando a una concentración de $12,5 \mu\text{gm}^{-3}$, después disminuye hasta las 21:00-22:00 donde crece ligeramente.

Esto podría estar influenciado por un transporte de partículas de zonas contaminadas por la actividad de la población y del tráfico. El mínimo se alcanza a las 5:00 con un valor de $9,1 \mu\text{gm}^{-3}$.

En la gráfica de caja y bigotes de la Figura 4.13 (derecha) se observan datos atípicos muy elevados en las primeras horas del día, entre las 3:00 y las 10:00, alcanzando casi los $300 \mu\text{gm}^{-3}$. Resulta llamativo que en todas las horas se tiene un número muy alto de datos irregulares, resultando en un diagrama con caja y bigotes muy pequeños.

Evolución mensual

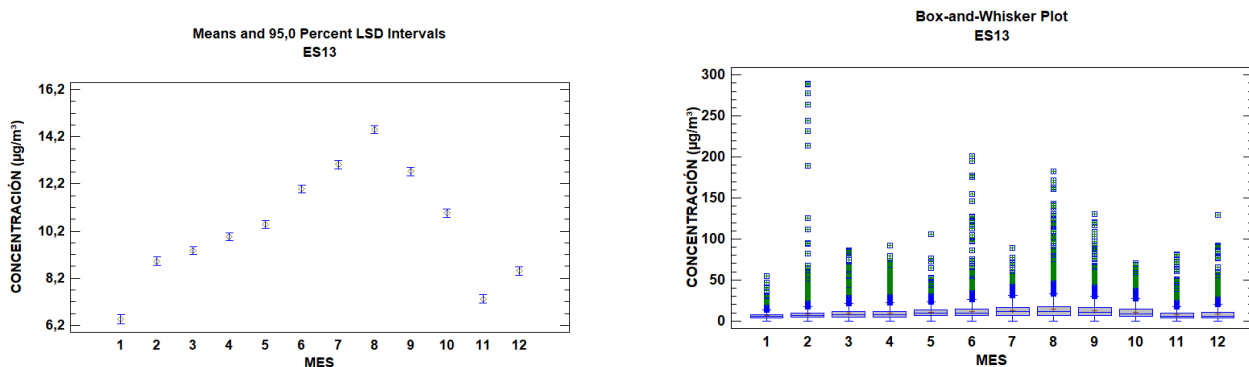


Figura 4.14: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del PM_{10}

Para analizar las concentraciones de PM_{10} también hay que considerar las intrusiones de polvo africano que suceden esporádicamente, principalmente en la estación cálida. Por esta razón entre otras, los niveles de concentración se incrementan en los meses de verano llegando a los $14,2 \mu\text{gm}^{-3}$, como se observa en la Figura 4.14 en el diagrama de medias e intervalos LSD (izquierda).

Con la disminución de las precipitaciones también aumenta la concentración de PM_{10} , lo cual es otra razón de la evolución mensual observada. Resulta llamativo que en enero se tiene una concentración de $6,2 \mu\text{gm}^{-3}$ lo cual resulta muy bajo en comparación con el máximo medido.

En la Figura 3.14 de la derecha se observa una gran dispersión de los datos en febrero, llegando hasta casi $300 \mu\text{gm}^{-3}$, valor que se mencionó en la evolución horaria y que podría estar relacionado con el transporte de contaminantes a larga distancia.

Evolución anual

En la Figura 4.15 (izquierda) se aprecia un claro aumento de la concentración a lo largo de los años partiendo de $8,1 \mu\text{gm}^{-3}$ y llegando hasta los $12,1 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2015, desde entonces el valor medio se ha mantenido prácticamente constante. Si este crecimiento continúa podría ser perjudicial para la salud de las personas. Desde 2005 la Organización Mundial de la Salud fija el valor límite anual en $20 \mu\text{gm}^{-3}$.

En un estudio realizado en la Comunidad Valenciana sobre la carga de polvo africano en la contaminación de fondo regional por PM_{10} se observó que las contribuciones saharianas promedio anuales apenas varían, con una media de $2,5 \mu\text{gm}^{-3}$, siendo mayores

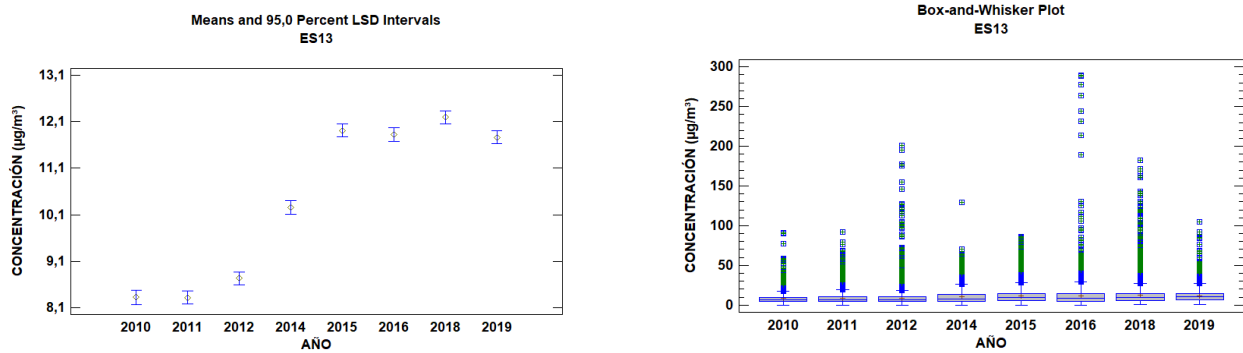


Figura 4.15: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del PM_{10}

en verano que el resto del año. En particular, en 2012 estas supusieron el 57% del valor medio, siendo un valor muy elevado que afecta en gran medida a los datos registrados durante estos episodios (Santos et al., 2015).

El año con datos irregulares más elevados es el 2016 como se ve en el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.15 (derecha), alcanzando un valor de casi $300 \mu g m^{-3}$. Se puede observar también que el año 2012 presenta una gran cantidad de datos atípicos, lo cual puede estar relacionado con el transporte a larga distancia de este tipo de contaminantes.

4.1.6. Dióxido de azufre, SO_2

Evolución horaria

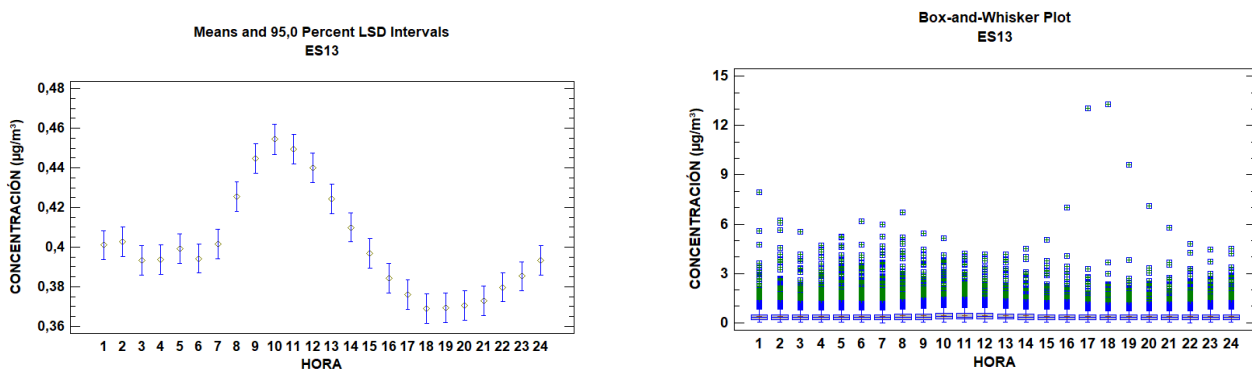


Figura 4.16: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del SO_2

En la Figura 4.16 de medias e intervalos LSD (izquierda) la concentración máxima, de casi $0,46 \mu g m^{-3}$, se registra antes del mediodía y la mínima, $0,37 \mu g m^{-3}$, en las últimas horas de la tarde, con una variación de $0,09 \mu g m^{-3}$. Esto se puede deber a lo que llega de los núcleos urbanos de las horas de máxima producción industrial y de mayor número de desplazamientos con vehículos diésel, principales fuentes de emisión de este contaminante.

Los valores registrados son los más bajos junto con los de óxido nítrico, se trata de una concentración residual.

En la Figura 4.16 (derecha) se observa que los valores atípicos no sobrepasan los $12 \mu\text{gm}^{-3}$, que representan valores bajos.

Evolución mensual

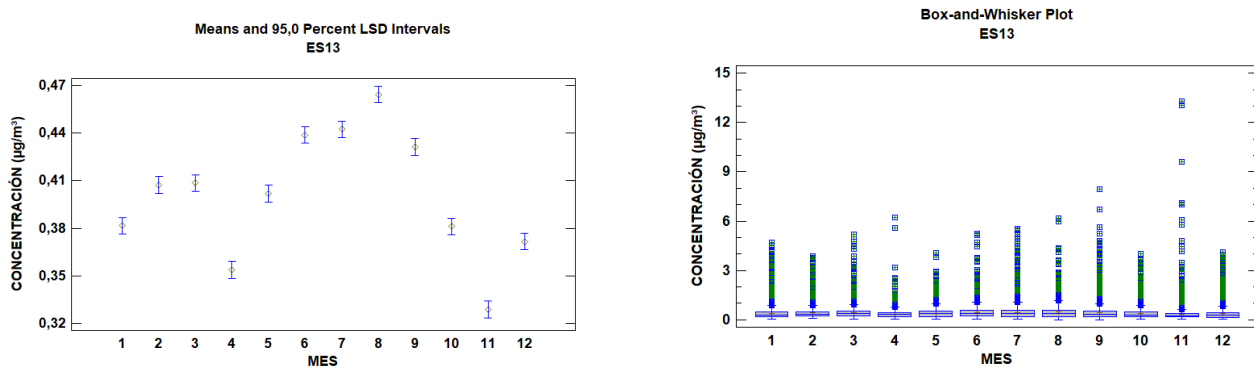


Figura 4.17: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del SO_2

En cuanto a la evolución mensual, no tiene una tendencia marcada como en otros casos como se puede ver en la Figura 4.17 de la izquierda. El máximo se da en agosto con casi $0,47 \mu\text{gm}^{-3}$, y el mínimo en noviembre, con $0,33 \mu\text{gm}^{-3}$, teniéndose un valor medio de $0,4 \mu\text{gm}^{-3}$.

En la Figura 4.17 (derecha) en el diagrama de caja y bigotes se tiene que el mes con un valor irregular más alto es noviembre con una concentración de $14 \mu\text{gm}^{-3}$. El resto de meses tienen valores atípicos muy similares, llegando como máximo a $8 \mu\text{gm}^{-3}$.

Evolución anual

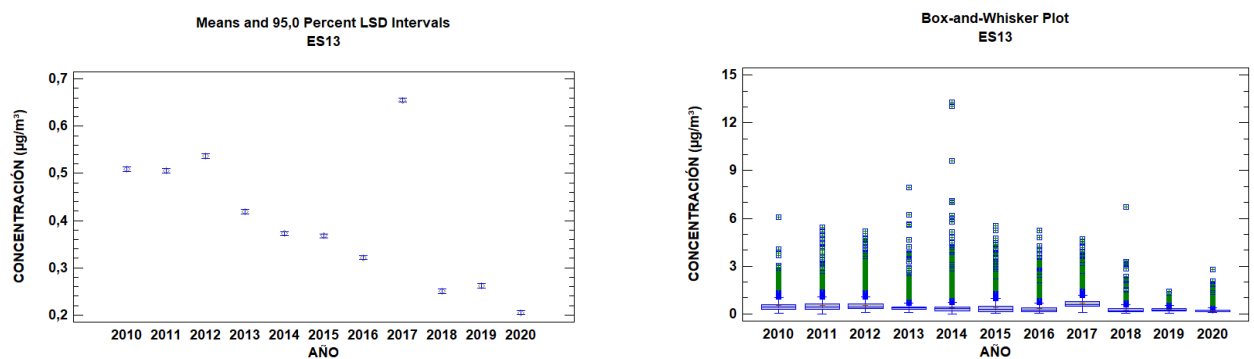


Figura 4.18: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del SO_2

Se puede ver en la Figura 4.18 (izquierda) que tiene una evolución decreciente y que la concentración es de fondo prácticamente. Esto se debe a que, a partir de 2010, en España se cerraron numerosas centrales térmicas que eran las principales emisoras de este contaminante debido al "Plan de Reducción de Emisiones de Grandes Instalaciones de Combustión" (BOE, 2008). Además, en general, actualmente se utiliza en menor cantidad el carbon en las calefacciones de las viviendas.

En esa misma figura se tiene un máximo muy marcado en 2017 que alcanza casi los $0,7 \mu\text{gm}^{-3}$, valor muy elevado en comparación con los demás registrados. Ese mismo año, tuvo lugar en Fermoselle, Zamora, un incendio en el mes de agosto que arrasó con más de 3000 hectáreas. Como se indicó en el Capítulo 2, una de las fuentes naturales de dióxido de azufre son los incendios, por lo que este hecho supuso la emisión de una gran cantidad de este contaminante a la atmósfera.

4.2. Comparación de la concentración rural y urbana

En este apartado se comparan los niveles de concentración de fondo de los contaminantes de la **estación de fondo rural de Peñausende**, con los de la **estación de tráfico urbana de La Rubia, Valladolid**. Debido a que dicha estación no mide los niveles de ozono, en ese apartado se ha estudiado otra con características similares, Valladolid Sur.

Existen muchos otros estudios que llevan a cabo análisis con el mismo fundamento ya que, conociendo estas variaciones, es posible argumentar que la contaminación total medida en el núcleo urbano es la suma de dos capas, la **capa regional**, es la concentración de fondo rural, y la **capa urbana**, que representa el incremento encontrado en las ciudades (Torras et al., 2013).

4.2.1. Óxido nítrico, *NO*

Como cabe esperar, los niveles de *NO* son mucho mayores en la estación urbana debido al gran número de desplazamientos que se producen en la ciudad. Se mantiene una tendencia similar en ambas puesto que no hay nada que produzca una mayor destrucción.

Evolución horaria

En la gráfica horaria de la Figura 4.19 de medias e intervalos LSD (izquierda) se observan dos picos en vez de uno en las horas de mayor cantidad de traslados, sobre las 8:00 y las 20:00. Cuando se introdujeron los contaminantes al principio del documento, se dijo que los óxidos de nitrógeno se emitían en los procesos de combustión del tráfico, lo cual puede explicar esa tendencia, ya que es cuando más desplazamientos se producen por el horario laboral y educativo más común.

En la zona rural el máximo se producía entre las 9:00-10:00, ese retraso respecto de La Rubia está asociado al movimiento de las masas de aire. El valor medio de concentración de *NO* en la estación de Peñausende era de $0,16 \mu\text{gm}^{-3}$ mientras que, en este caso, se tiene una media de $20 \mu\text{gm}^{-3}$, siendo esta segunda 125 veces mayor debido a la cercanía de la estación al tráfico, principal fuente de emisión del óxido nítrico.

En el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.19 (derecha) se aprecia perfectamente cómo, en las primeras horas de la mañana y en el atardecer, se tiene un rango intercuartílico mayor, es decir un rango de valores más amplio.

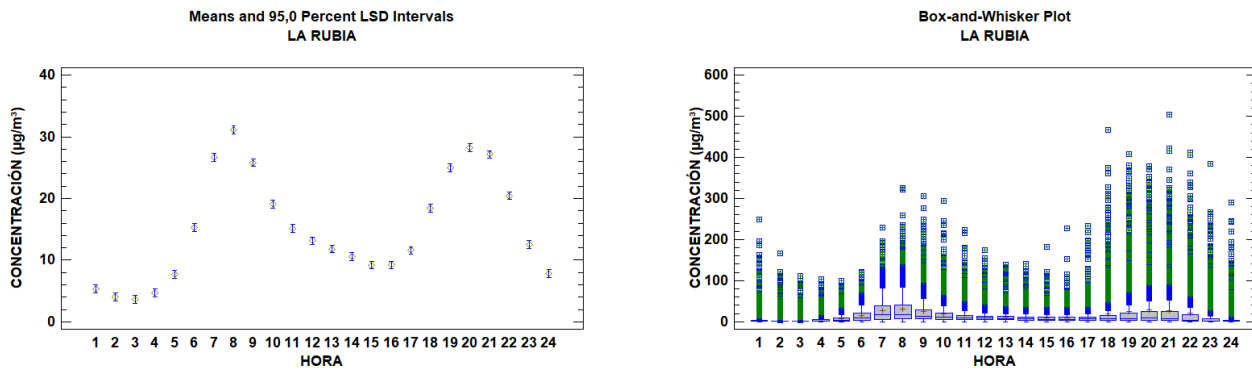


Figura 4.19: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del NO en la estación de La Rubia, Valladolid

Evolución mensual

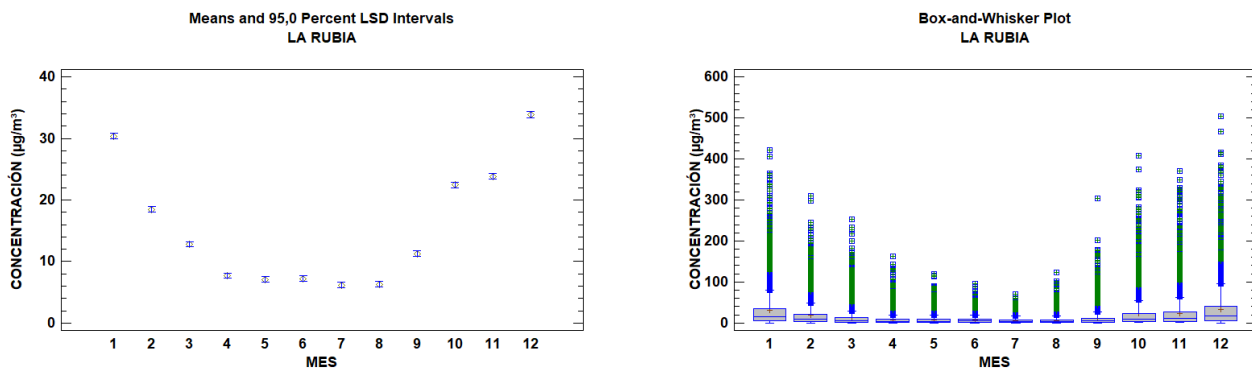


Figura 4.20: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del NO en la estación de La Rubia, Valladolid

El valor máximo que se registra es de $35 \mu g m^{-3}$ en el mes de diciembre como se ve en la Figura 4.20 (izquierda). Se observa también que en los meses centrales del año, desde abril hasta agosto, la concentración permanece prácticamente constante, sobre $8 \mu g m^{-3}$.

En Peñausende el mínimo de $0,09 \mu g m^{-3}$, mucho menor que en la estación urbana, se producía en abril y posteriormente aumentaba hasta alcanzar su máximo de $0,16 \mu g m^{-3}$ en diciembre, en esto último coinciden ambas estaciones aunque con valores de concentración muy diferentes.

En la Figura 4.20 de la derecha se observa que la caja de los meses de enero y diciembre es mayor que en el resto por lo que el rango de valores es más amplio (RIC). Adicionalmente, en estos meses se registran también los valores atípicos más altos, midiéndose a final de año una concentración de más de $500 \mu g m^{-3}$.

Evolución anual

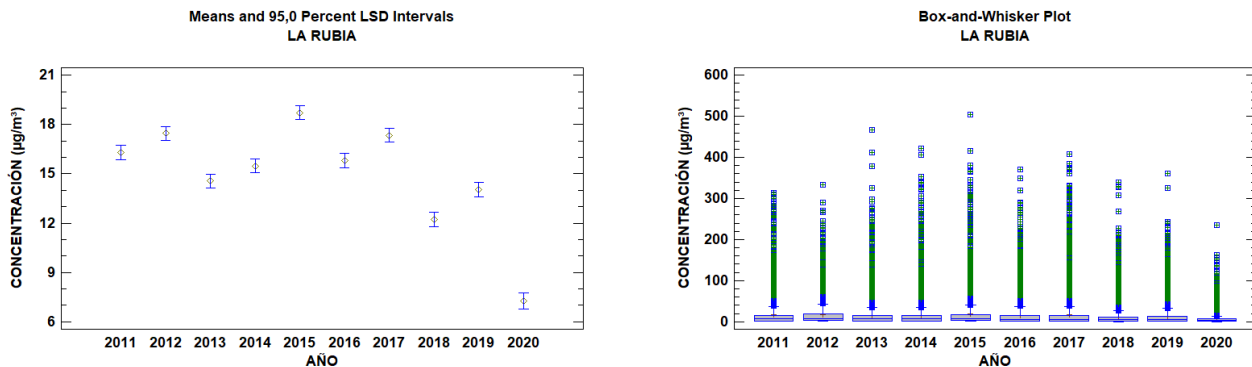


Figura 4.21: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del NO en la estación de La Rubia, Valladolid

En la Figura 4.21 (izquierda) se puede apreciar que en los primeros años se obtienen valores cercanos a los $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, y luego decrece hasta los $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2020. Este último valor tan bajo es resultado del confinamiento de la población española en los meses de primavera como consecuencia de la pandemia de COVID-19. Esto supuso una paralización casi total de los transportes y de muchas industrias, dando como resultado los valores de contaminación más bajos de la década.

En la estación urbana el valor máximo detectado se produce en 2015, aunque 2012 y 2017 también son muy elevados, mientras que en Peñausende los valores más altos se registraban en 2012 y 2020. Como se ha indicado, en 2020 la concentración en La Rubia es muy baja por el confinamiento pero, la zona rural no se ve tan afectada por este suceso puesto que se tiene contaminación de fondo únicamente.

4.2.2. Dióxido de nitrógeno, NO_2

Evolución horaria

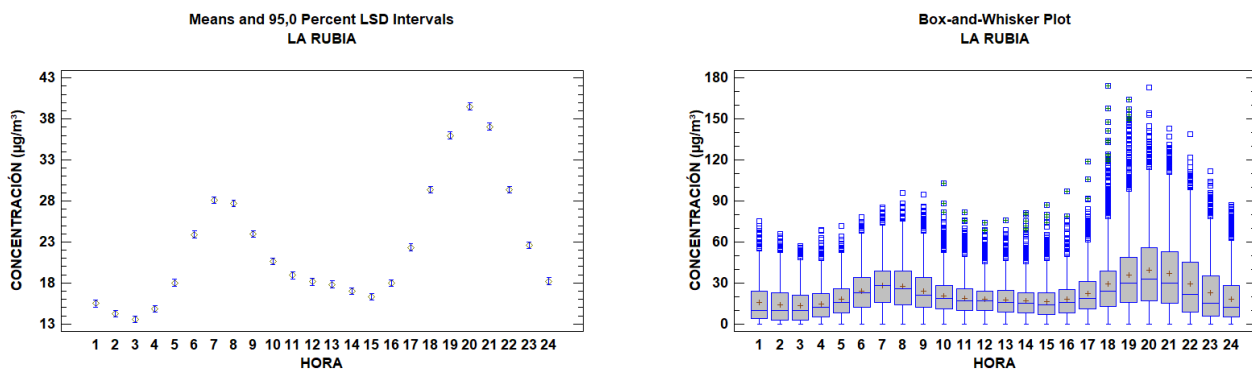


Figura 4.22: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del NO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid

En esta estación el mínimo no es tan marcado después del mediodía como se observa en la Figura 4.22 (izquierda). Además, se producen dos picos, uno a las 7:00, $28 \mu\text{gm}^{-3}$, y otro a las 20:00, $40 \mu\text{gm}^{-3}$, debido al transporte. Probablemente por un razonamiento similar al explicado para el NO .

Si se compara la concentración media obtenida en la estación urbana con el valor de la rural se obtiene que la primera de ellas es 11,5 veces mayor, en esta relación se ve el efecto que tiene la proximidad a la fuente de emisión sobre la contaminación registrada en una zona.

En el diagrama de cajas de la Figura 4.22 de la derecha se observan cajas más alargadas, con un rango intercuartílico mayor. En la mayoría de las horas se tienen cajas asimétricas positivas, con el valor de la media mayor que el de la mediana y un rango de valores más amplio en la parte superior de la caja. Los datos irregulares más elevados registrados se dan en las últimas horas del día, alcanzando casi los $180 \mu\text{gm}^{-3}$.

Evolución mensual

En la zona urbana los valores máximos de la Figura 4.23 de la izquierda, se producen al principio y al final del año, con una media de unos $27 \mu\text{gm}^{-3}$, y los menores entre abril y agosto, con un valor medio de $16 \mu\text{gm}^{-3}$.

Tanto la estación de La Rubia como la de Peñausende registran el valor mínimo en mayo, la primera con una concentración de $15 \mu\text{gm}^{-3}$ y la segunda con $1,5 \mu\text{gm}^{-3}$, 10 veces menos.

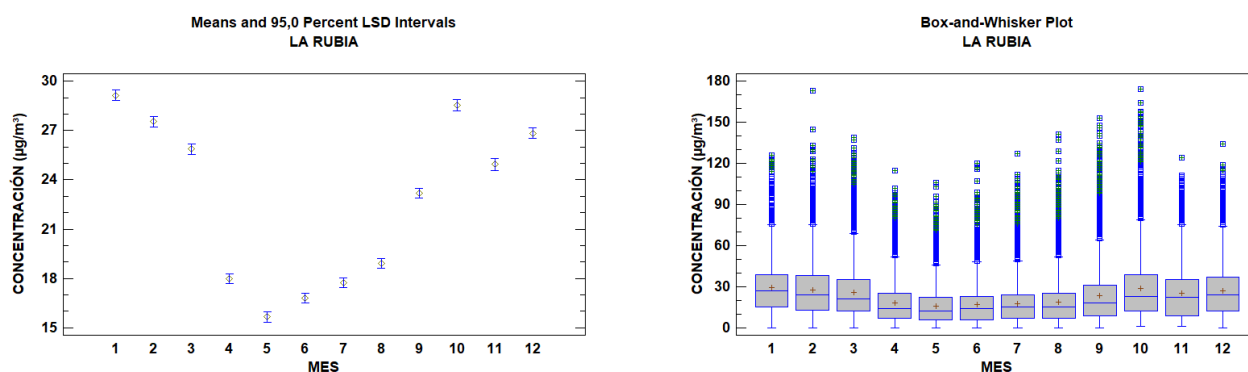


Figura 4.23: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del NO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid

En el diagrama de cajas de la Figura 4.23 (derecha) se tiene una distribución similar a la que se tenía en el caso del NO de La Rubia, con cajas asimétricas positivas en todos los meses.

Evolución anual

En la Figura 4.24 (izquierda) se observa cómo a lo largo de la década se tienen valores cercanos a los $23 - 24 \mu\text{gm}^{-3}$, a excepción del año 2020, donde se aprecia un descenso muy marcado llegando a los $15 \mu\text{gm}^{-3}$, de nuevo como consecuencia del confinamiento.

En la estación rural se tenía una tendencia decreciente, aunque con valores muy cercanos, al igual que sucede en Valladolid. En Peñausende se midió un máximo en 2015

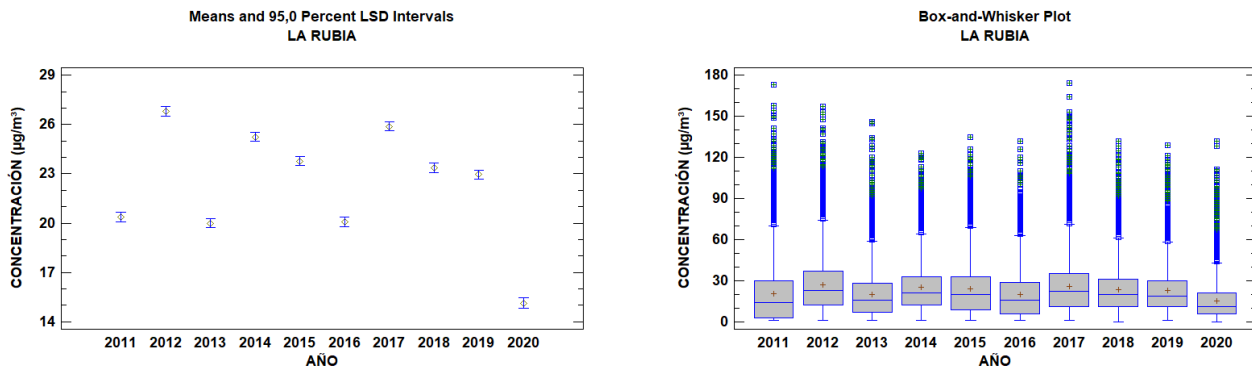


Figura 4.24: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del NO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid

producido por una ola de calor y por las emisiones de distintas industrias. Ese mismo año en la estación urbana se tiene una concentración elevada, aunque no llega a ser un pico marcado como ocurría en la otra.

4.2.3. Ozono, O_3 [Estación Valladolid Sur]

La concentración de ozono es mayor en la periferia de las grandes urbes y en las zonas rurales puesto que la reacción fotoquímica a través de la cual se forma, presentada en el Capítulo 2, precisa de una cierta distancia. El O_3 ya formado que se encuentra en entornos urbanos con concentraciones muy elevadas de óxido nítrico se consume rápidamente mediante la oxidación de NO a NO_2 . Es por ello que en zonas urbanas de tráfico la concentración de ozono es mucho menor que en zonas rurales con bajos niveles de contaminación por NO (MITECO, 2020).

La evolución en los distintos periodos es igual en ambas zonas aunque con niveles más bajos.

Evolución horaria

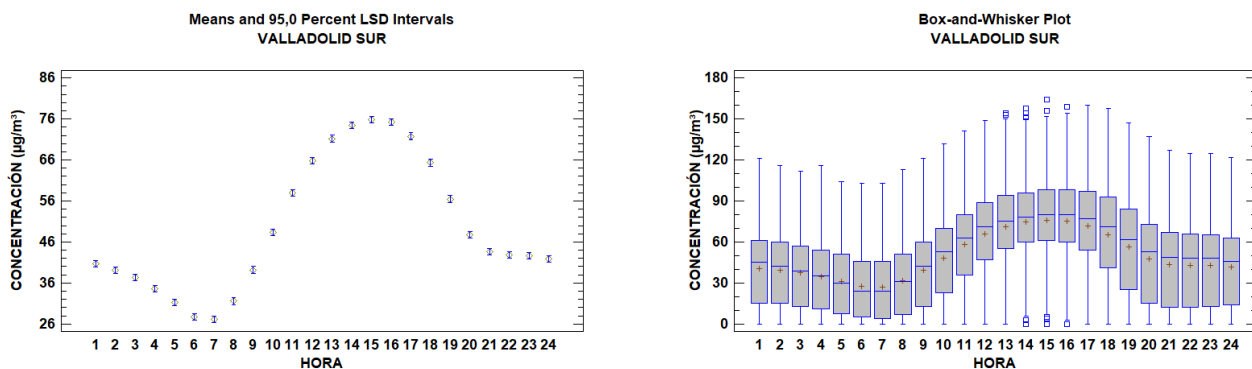


Figura 4.25: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del O_3 en la estación de Valladolid Sur, Valladolid

En la Figura 4.25 de medias e intervalos LSD (izquierda) el mínimo detectado a las 7:00 es de $26 \mu\text{gm}^{-3}$, mucho menor que en la zona rural, siendo este de $63 \mu\text{gm}^{-3}$. Por lo tanto, la concentración urbana es menor que la mitad del valor medido en la zona rural, evidenciando la destrucción del ozono en las zonas con altos niveles de óxido nítrico (se tiene una concentración 125 veces mayor que en la estación rural). En el caso de los valores máximos de después del mediodía no se observa tanta diferencia, en la Rubia es de $76 \mu\text{gm}^{-3}$ y en Peñausende era de $83 \mu\text{gm}^{-3}$. También destacar que en la estación urbana se aprecia un decrecimiento después de alcanzar el máximo hasta las 20:00 donde se alcanza un valor, $46 \mu\text{gm}^{-3}$, en el que permanece prácticamente constante hasta el final del día, mientras que en la estación zamorana se tenía un descenso más acusado desde las 17:00 por la actividad nocturna del ozono atmosférico.

En el diagrama de la derecha de la Figura 4.25 se puede apreciar cómo apenas se miden datos atípicos, lo cual no ha ocurrido con ningún contaminante en ninguna estación. Prácticamente todos los datos se encuentran o en el interior de la caja o en los bigotes.

Evolución mensual

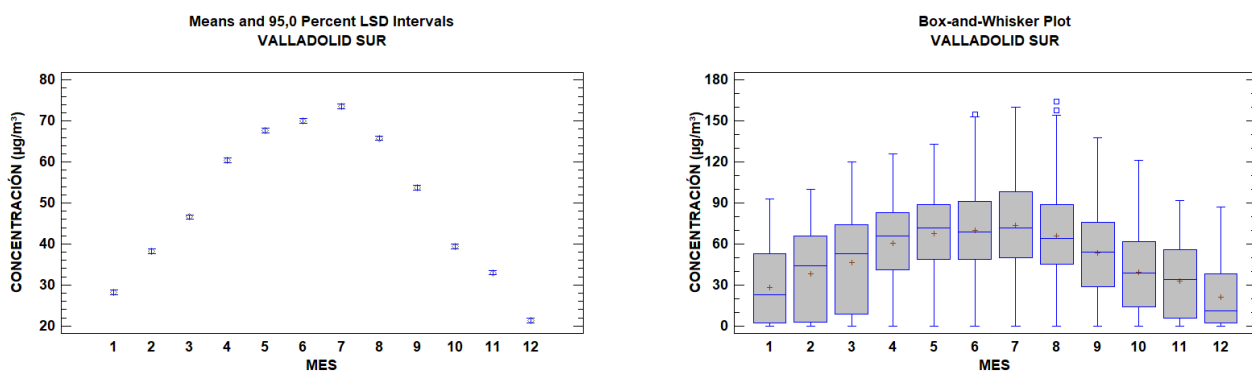


Figura 4.26: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del O_3 en la estación de Valladolid Sur, Valladolid

Se vuelve a tener un aumento en la estación cálida, llegando a más de $73 \mu\text{gm}^{-3}$ en julio, como se puede observar en la Figura 4.26 de la izquierda.

En Peñausende se tenía una concentración próxima a $85 \mu\text{gm}^{-3}$ desde marzo hasta septiembre, en cambio en el núcleo urbano los valores más elevados se registran entre mayo y julio, periodo mucho menor y con valores más bajos.

En el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.26 (derecha) se pueden observar cajas simétricas entre junio y octubre, asimétricas positivas en enero y diciembre, y asimétricas negativas entre febrero y mayo.

Evolución anual

Por último, en la Figura 4.27 se observa una concentración prácticamente constante, cercana a los $55 \mu\text{gm}^{-3}$, a excepción de 2012 donde el valor medido es prácticamente nulo.

En Peñausende se tenía una evolución ligeramente decreciente mientras que en Valladolid la concentración va aumentando. Cabe destacar también que en 2012 en la zona

rural se midió un valor de $73 \mu\text{gm}^{-3}$ mientras que en el núcleo urbano se tiene un valor muy bajo.

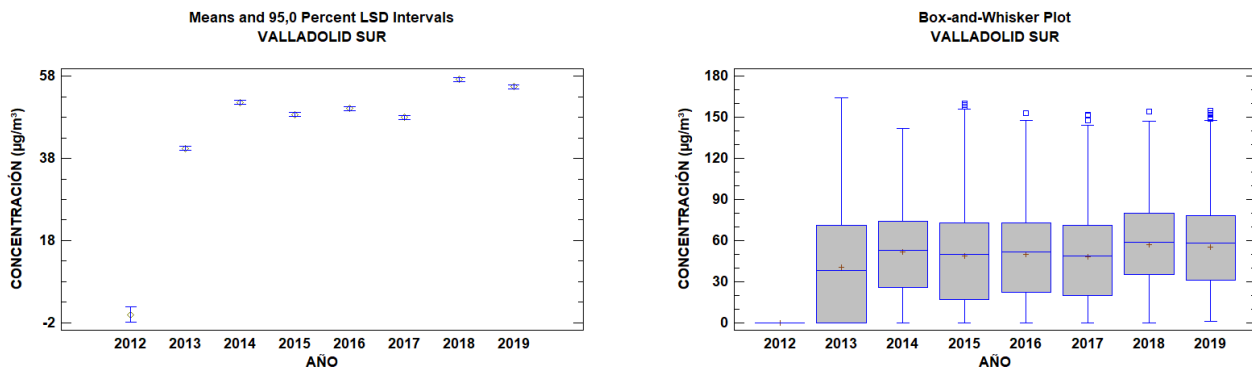


Figura 4.27: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del O_3 en la estación de Valladolid Sur, Valladolid

4.2.4. Material particulado, PM_{10}

La evolución mensual y horaria sigue siendo similar a la de la zona rural, con concentraciones ligeramente mayores puesto que se tiene el efecto de las industrias y el tráfico rodado. En el caso anual, en vez de descender como ocurría en Peñausende, los niveles de concentración de material particulado se mantienen prácticamente constantes.

Evolución horaria

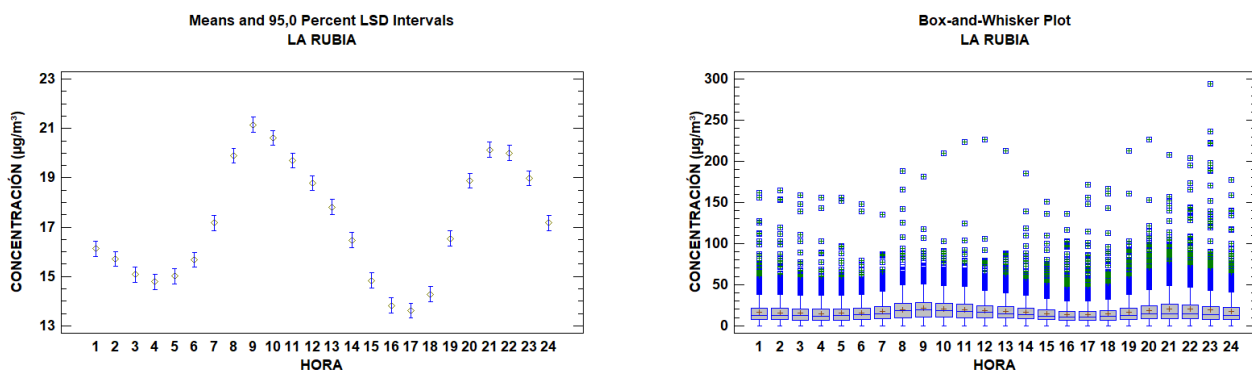


Figura 4.28: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del PM_{10} en la estación de La Rubia, Valladolid

Los picos que se observan en la Figura 4.28 (izquierda) son más marcados, con claras subidas y bajadas de la concentración, hasta $21 \mu\text{gm}^{-3}$ y $14 \mu\text{gm}^{-3}$ respectivamente, en las primeras horas de la mañana y en el atardecer. De nuevo, la explicación más probable es que esto se deba a las horas de mayor número de desplazamientos en el núcleo urbano.

Se vuelve a tener una gran cantidad de datos atípicos en el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.28 de la derecha, al contrario de lo que ocurriría en el ozono visto anteriormente. El mayor valor registrado alcanza casi los $300 \mu\text{gm}^{-3}$, siendo mucho mayor que los valores medios obtenidos.

Evolución mensual

La evolución mensual se sigue viendo afectada por las intrusiones de polvo subsahariano aunque, debido a la cercanía con los focos de emisión no es tan clara la variación en los meses de verano.

En la Figura 4.29 de la izquierda se desplazan los máximos hacia el otoño, alcanzando los $20 \mu\text{gm}^{-3}$, probablemente ocasionado por el periodo vacacional que tiene lugar en los meses de junio, julio y agosto y que supone menos desplazamientos en la ciudad. El mínimo se da en abril y mayo con concentraciones cercanas a los $14 \mu\text{gm}^{-3}$, debido al aumento de las precipitaciones en primavera.

En la estación rural los valores más elevados se producían en los meses de verano, en especial en agosto con un máximo de $14,2 \mu\text{gm}^{-3}$, puesto que durante ese periodo es cuando se tiene mayor número de intrusiones de polvo africano. Es posible que la estación de La Rubia sea menos sensible a estas concentraciones de materia particulada sahariana por la presencia cercana del tráfico y las industrias, lo que lleva a unas variaciones más suaves o incluso desplazadas como se ve en la Figura 4.29.

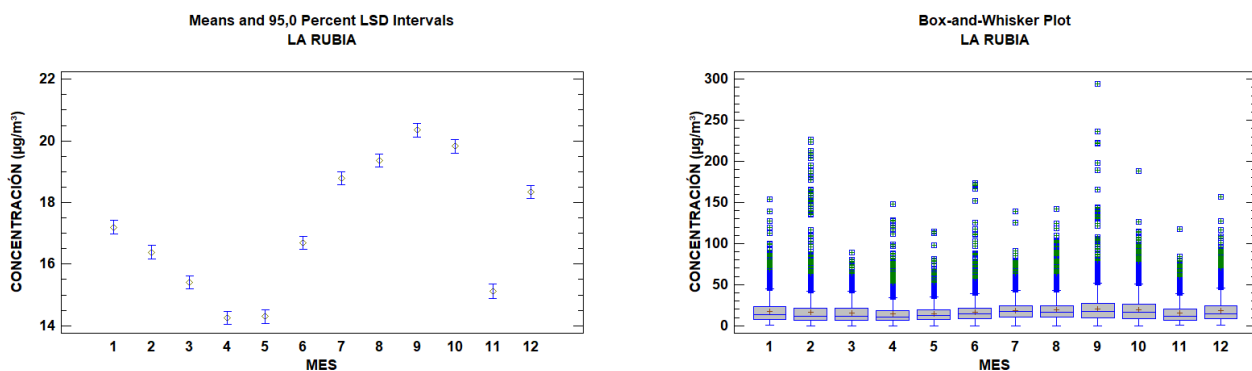


Figura 4.29: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del PM_{10} en la estación de La Rubia, Valladolid

Evolución anual

En la Figura 4.30 (izquierda) se tiene el máximo en 2011, con un valor de $22 \mu\text{gm}^{-3}$, y el mínimo en 2013, de $14 \mu\text{gm}^{-3}$. Se puede apreciar la evolución decreciente a lo largo de la década. En cambio, en la estación de fondo rural se tenía una tendencia ligeramente creciente con un máximo en 2018 de $12,1 \mu\text{gm}^{-3}$ y un mínimo en 2011 de $8,1 \mu\text{gm}^{-3}$, ambos valores son menores que los del núcleo urbano por la distancia a la fuente de emisión de PM_{10} .

En el estudio realizado por Sandra Torras Ortiz y Rainer Friedrich sobre la contaminación de fondo en Alemania (Torras et al., 2013) se obtuvieron resultados similares. Una evolución anual parecida en las zonas rurales y urbanas, pero con concentraciones de fondo mayores en la segunda, como era de esperar.

En el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.30 (derecha) se tiene el valor atípico más elevado en 2013 con una concentración de casi $300 \mu\text{gm}^{-3}$. El tamaño de las cajas, es decir, el rango intercuartílico, es similar durante toda la década.

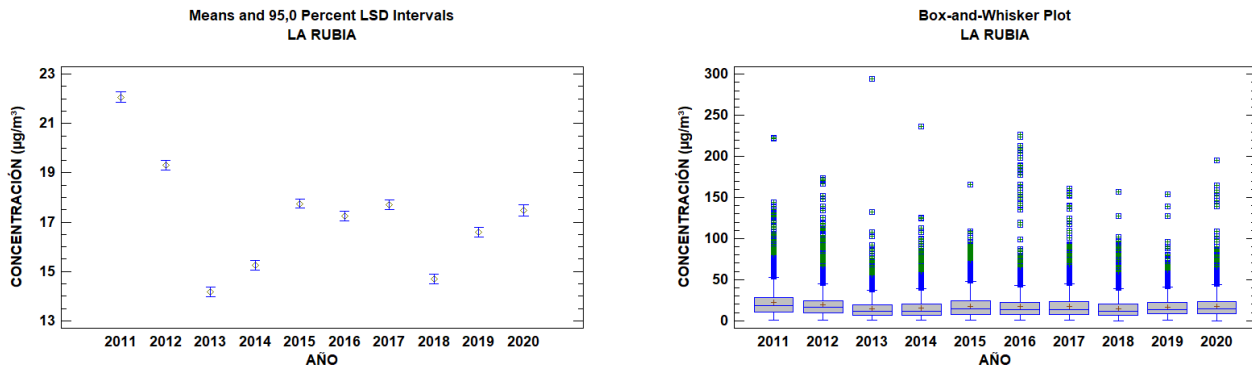


Figura 4.30: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del PM_{10} en la estación de La Rubia, Valladolid

4.2.5. Dióxido de azufre, SO_2

Las concentraciones son mayores en la zona urbana debido al gasóleo de los vehículos y a las emisiones de las industrias cercanas, aunque los valores siguen siendo bajos, como en el resto del territorio nacional.

Evolución horaria

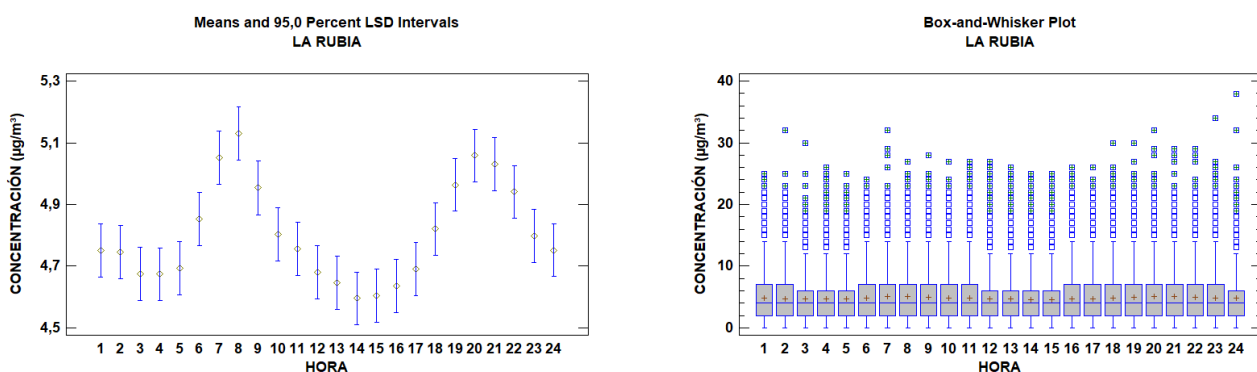


Figura 4.31: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución horaria del SO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid

En la Figura 4.31 (izquierda) el mayor valor, $5,1 \mu\text{gm}^{-3}$, continúa produciéndose en las primeras horas del día, pero en el núcleo urbano también hay un pico creciente en el atardecer, al contrario de la zona rural. En este caso, se tiene un mínimo entre las 14:00 y las 15:00 de $4,6 \mu\text{gm}^{-3}$. El valor medio que se detecta en ese mismo diagrama es de $4,9 \mu\text{gm}^{-3}$ mientras que en la estación de Peñausende era de $0,41 \mu\text{gm}^{-3}$, casi 12 veces

menor. Esto muestra que, aunque las concentraciones de SO_2 se han visto disminuidas con el cierre de las centrales térmicas, en las ciudades aún se tiene un nivel de concentración notable por las industrias y el tráfico de la zona.

En la Figura 4.31 de la derecha, donde se muestra el diagrama de caja y bigotes del conjunto de datos en cuestión, se observa que todas las cajas son asimétricas positivas, con valores medios mayores que las medianas, las cuales toman un valor de entre 4 y 6 $\mu g m^{-3}$.

Evolución mensual

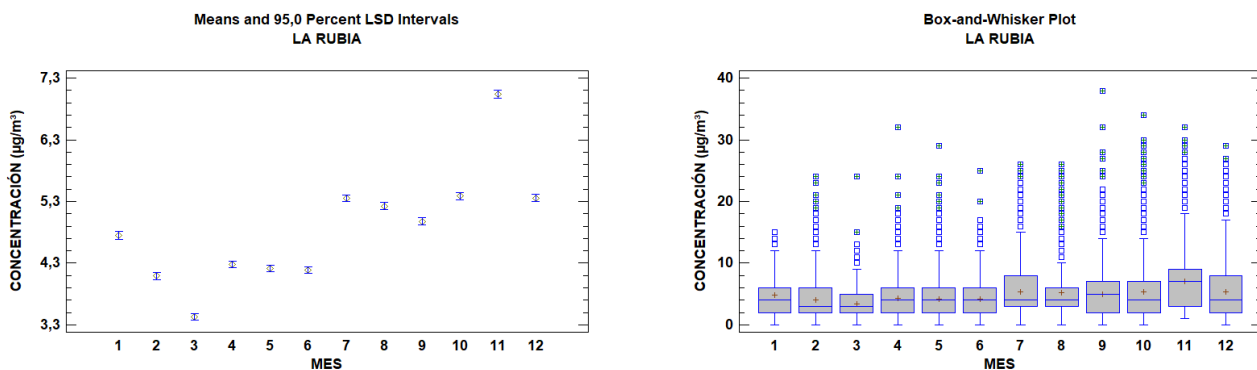


Figura 4.32: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución mensual del SO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid

El valor mínimo se encuentra en primavera como se observa en la Figura 4.32 (izquierda), en marzo, con un valor cercano a $3,3 \mu g m^{-3}$. También se aprecia un máximo en noviembre de casi $7,3 \mu g m^{-3}$, a diferencia de la zona rural donde se tenía un mínimo de $0,33 \mu g m^{-3}$.

Evolución anual

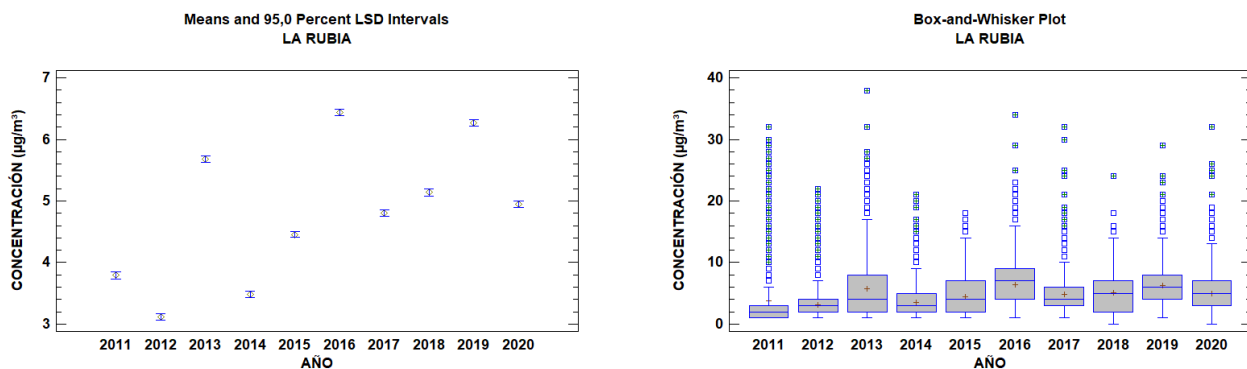


Figura 4.33: Diagramas de las medias e intervalos LSD, izquierda, y de caja y bigotes, derecha, de la evolución anual del SO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid

La evolución anual de la Figura 4.33 de la izquierda es ligeramente creciente, al contrario de lo que ocurría en Peñausende. Se tienen valores muy cercanos en toda la década entre 3 y $6,5 \mu\text{gm}^{-3}$.

En el diagrama de caja y bigotes de la Figura 4.33 (derecha) se tienen cajas de distinta longitud, detectándose la de menor tamaño, es decir RIC, en 2011 y la de mayor dispersión de datos en 2013 o 2018.

Capítulo 5

Conclusiones

Realizar estudios periódicos sobre la calidad del aire es imprescindible para evitar que se produzcan efectos nocivos sobre la salud de los seres vivos y los ecosistemas. En muchas ocasiones, tener constancia de un problema permite aplicar restricciones a tiempo y así reducir el impacto ambiental que pueda ocasionarse.

Con el análisis de los datos de concentración recogidos por la red EMEP/VAG/CAMP se han podido observar las distintas tendencias de las concentraciones.

- En el caso del NO , NO_2 y NO_X se ha observado una evolución horaria, estacional y anual muy similar con valores medios de $0,15$, 2 y $2,2 \mu g m^{-3}$ respectivamente.

En el caso horario se tiene un valor máximo de $0,25 \mu g m^{-3}$ a las 10:00 para el NO , de $2,5 \mu g m^{-3}$ a las 4:00 en el NO_2 y de $2,7 \mu g m^{-3}$ a las 8:00 para los NO_X .

La evolución mensual es creciente en los tres contaminantes, alcanzando en noviembre-diciembre un máximo de $0,17 \mu g m^{-3}$ de NO , $2,4 \mu g m^{-3}$ de NO_2 y $2,6 \mu g m^{-3}$ de NO_X . Los valores más bajos se obtuvieron en primavera, en el caso del NO en abril con $0,09 \mu g m^{-3}$, y para el NO_2 y el NO_X en mayo, con concentraciones de $1,5$ y $1,6 \mu g m^{-3}$ respectivamente.

Se tiene un decrecimiento en la evolución anual a lo largo de la década debido a los distintos planes ambientales desarrollados desde el inicio del periodo de estudio (la normativa Euro 6 y el Plan Aire II).

- En el **ozono** se obtuvieron valores medios de contaminación cercanos a $73 \mu g m^{-3}$ y con diagramas de caja y bigotes bien definidos, con menor cantidad de datos atípicos muy altos, y con cajas simétricas.

Las distintas evoluciones estaban muy relacionadas con la presencia e intensidad de la luz solar como cabía esperar tras conocer el origen de su formación por lo que los máximos se obtuvieron en los periodos con más radiación solar, a las 16:00 de $84 \mu g m^{-3}$ y en el caso mensual en los meses de verano, desde marzo se obtuvieron valores medios elevados hasta alcanzar su máximo en julio.

Se observa un claro descenso con el paso de los años, llegando en 2016 a los $68 \mu g m^{-3}$ y aumentando en los siguientes 3 años. Sin embargo, ese valor también se alcanzó en 2020 de nuevo, posiblemente como consecuencia del confinamiento nacional que paralizó durante los meses de primavera muchas industrias.

- Para la **materia particulada**, PM_{10} , se observó también una clara relación con las precipitaciones y un valor medio de $10,9 \mu g m^{-3}$.

El máximo horario se obtuvo a las 9:00 con un valor de casi $12,9 \mu g m^{-3}$, el resto de horas se tienen valores más bajos, en especial en la madrugada llegándose casi a los $8,9 \mu g m^{-3}$.

Debido a las intrusiones de polvo subsahariano resulta complicado estudiar este contaminante, ya que las medidas tomadas por las estaciones siempre se van a ver alteradas. Esto hace que los meses con mayor cantidad de material particulado sean los de verano, puesto que es cuando se producen más periodos de intrusiones de polvo africano, alcanzando los $14,2 \mu g m^{-3}$ en agosto.

A lo largo de los años la concentración de este contaminante ha aumentado de forma marcada hasta llegar a los $12,1 \mu g m^{-3}$ en 2019, esto podría suponer un gran riesgo para la salud de las personas si continúa esta tendencia. La llegada de los vehículos eléctricos podría ayudar a reducir en gran medida las emisiones de PM_{10} , lo cual se podrá observar en los próximos años si las empresas automovilísticas continúan apostando por estos.

- Por último, el SO_2 evoluciona de forma decreciente a lo largo de los años del periodo de estudio hasta ser casi nulo en 2020 debido al cierre de múltiples centrales térmicas en el territorio nacional por los planes de Reducción de Emisiones (BOE, 2008) y al menor uso de calefacciones de carbón. Llama la atención el valor máximo de casi $0,7 \mu g m^{-3}$ detectado en 2017, como consecuencia del incendio que tuvo lugar en Fermoselle.

Al comparar la concentración detectada en la estación rural con la urbana se observaron diferencias marcadas en cuanto a los niveles de contaminación pero una evolución horaria, mensual y anual muy parecida.

- Para los contaminantes que son emitidos en los procesos de combustión del tráfico que son el NO , NO_2 , PM_{10} y SO_2 , se tienen concentraciones mucho mayores que en Peñausende. En el caso del óxido nítrico este valor es 125 veces mayor, en el dióxido de nitrógeno 11,5 veces más elevada, en el material particulado 1,65 veces mayor y en el dióxido de azufre 12 veces más alta. Esto muestra el efecto que tiene el tráfico rodado y las industrias sobre la contaminación de una zona.

Llama la atención también el hecho de que en vez de tenerse únicamente un pico de concentración a primera hora de la mañana, como se observa en la estación rural, se obtiene otro en el atardecer. Se concluyó que ambos se deben a las variaciones en el número de traslados producidos en un intervalo de tiempo característico, que afectan en gran medida a las medidas tomadas en la estación urbana por la proximidad a la fuente de emisión.

Se tiene un marcado descenso de las concentraciones en la estación urbana en 2020 como consecuencia del confinamiento por la pandemia de COVID-19. En el caso del NO y el NO_2 se detectaron los valores mínimos de 8 y $15 \mu g m^{-3}$ respectivamente, siendo los más bajos de la década.

- Puesto que el origen del O_3 depende fuertemente de la luz solar la evolución es muy similar, teniéndose una menor concentración en la zona urbana, de media $50 \mu g m^{-3}$, que en la zona rural, con una media de $73 \mu g m^{-3}$, siendo esta 1,5 veces

mayor puesto que el O_3 se destruye cuando reacciona con el óxido nítrico, del cual se detectan grandes cantidades en el núcleo urbano debido a la proximidad con el tráfico.

Bibliografía

- [1] AEMA. (2013). Cada vez que respiramos. Mejorar la calidad del aire en Europa: Señales 2013. *Agencia Europea del Medio Ambiente*.
- [2] BOE. (2008). Plan Nacional de Reducción de Emisiones de las Grandes Instalaciones de Combustión Existentes. *BOE-A-2008-1467, Boletín Oficial del Estado*.
- [3] BOE. (2011). Real Decreto 102/2011. Relativo a la mejora de la calidad del aire. *BOE-A-2011-1645, Boletín Oficial del Estado*.
- [4] ECHEVERRI, C. (2000). Determinación de las concentraciones de fondo de material particulado en suspensión en la ciudad de Medellín. *Facultad de Ingeniería Ambiental, Universidad de Medellín*.
- [5] GARCÍA, M. Á., SÁNCHEZ, M. L., A. PÉREZ, I., I. OZORES, M., PARDO, N. (2016). Influence of atmospheric stability and transport on CH_4 concentrations in northern Spain. *Science of the Total Environment*, 550, 157-166.
- [6] GÓMEZ-LOSADA, A., SANTOS, F., GIBERT, K., PIRES, J. (2019). A data science approach for spatiotemporal modelling of low and resident air pollution in Madrid (Spain): Implications for epidemiological studies. *Computers, Environment and Urban Systems* 75, 1-11.
- [7] HERRERA-MURILLO, J., RODRÍGUEZ, S. (2010). Validación de un método de análisis para la determinación de metales pesados en partículas PM_{10} colectadas en aire ambiente. *Tecnología en Marcha* 23, 33-46.
- [8] LOGAN, J. A. (1985). Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research* 90, 463-482.
- [9] LOGAN, J. A. (1999). An analysis of ozonesonde data for the troposphere: recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research* 104, 16115-16149.
- [10] LORELEI, A., MAHMUDUR, M., MAZAHARI, M., THOMPSON, H. *et al.* (2019). Ultrafine particles and $PM_{2.5}$ in the air of cities around the world: Are they representative of each other? *Environment International* 129, 118-135.
- [11] MAPAMA. (2015). Los Incendios Forestales en España. *Decenio 2006-2015*.
- [12] MITECO. (2012). Criterios de evaluación de la calidad del aire. *Análisis de la Calidad del Aire en España: Evolución 2001-2012. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*.

- [13] MITECO. (2012). Vigilancia de la contaminación atmosférica de fondo regional. *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*.
- [14] MITECO. (2019). Efectos en la salud y ecosistemas. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/>.
- [15] MITECO. (2020). Evaluación de la calidad del aire en España. 257. *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*.
- [16] MITECO. (2020). Vigilancia de la contaminación de fondo en España. Red EMEP/VAG/CAMP, AEMET. *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*.
- [17] MCKENDRY, I. (2006). Background Concentrations of $PM_{2,5}$ and Ozone in British Columbia, Canada. *Geography/Atmospheric Science, The University of British Columbia*.
- [18] MONKS, P. S. (2000). A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment* 34, 3545-3561.
- [19] MORENO, T., LAVÍN, J., QUEROL, X., ALASTUEY, A., VIANA, M., GIBBONS, W. (2009). Controls on hourly variations in urban background air pollutant concentrations. *Atmospheric Environment* 43, 4178-4186.
- [20] OLENIACZ, R., GORZELNIK, T. (2021). Assessment of the Variability of Air Pollutant Concentrations at Industrial, Traffic and Urban Background Stations in Krakow (Poland) Using Statistical Methods. *MDPI Sustainability* 13, 5623.
- [21] OMS. (2005). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. *Actualización mundial 2005. Resumen de evaluación de los riesgos. Organización Mundial de la Salud*.
- [22] PALLADINO, A. C. (2011). Atención primaria de salud, epidemiología e informática II. *Facultad de Medicina de la UNNE (Universidad Nacional del Noroeste)*.
- [23] RIBAS, A., PEÑUELAS, J. (2004). Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin. *Atmospheric Environment*, 38, 85-92.
- [24] SALAZAR, C., DEL CASTILLO, S. (2017). Fundamentos Básicos de Estadística.
- [25] SANTOS, F., NICOLÁS, J. (2015). Análisis de los niveles de PM_{10} en las estaciones de fondo regional de la Comunidad Valenciana; aplicación metodológica para la obtención de la carga neta del polvo sahariano. *Facultad de Ciencias Experimentales (Universitat Miguel Hernández)*.
- [26] STEDMAN, J., ABBOTT, J., WILLIS, P., BOWER, J. (2006). Using science to create a better place: Review of background air-quality data and methods to combine these with process contributions. *Environment Agency*.

-
- [27] SUN, J., HERMANN, M., YUAN, Y., BIRMILI, W. *et al.* (2021). Long-term trends of black carbon and particle number concentration in the lower free troposphere in Central Europe. *Environmental, Sciences Europe* 33-47.
- [28] TCHEPEL, O., COSTA, A., MARTINS, H., FERREIRA, J., MONTEIRO, A., MIRANDA, A., BORREGO, C. (2010). Determination of background concentrations for air quality models using spectral analysis and filtering of monitoring data. *Atmospheric Environment* 44, 106-114.
- [29] TORRAS, S., FRIEDRICH, R. (2013). A modelling approach for estimating background pollutant concentrations in urban areas. *Atmospheric Pollution Research* 4, 147-156.
- [30] UNECE. (2016). Towards Cleaner Air. *Scientific Assessment Report 2016. United Nations Economic Commission for Europe*.
- [31] VAN DINGENEN, R., RAES, F., PUTAUD, J., BALTENSPERGER, U. *et al.* (2004). A European aerosol phenomenology — 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2561-2577.
- [32] VINGARZAN, R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment* 38, 3431-3442.
- [33] WILKS, D. S. (2019). Empirical distributions and exploratory data analysis. [Chapter 3]. *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*. Elsevier, 23-75.
- [34] ZHOU, L., WORTHY, D., LANG, P., ERNST, M., ZHANG, Z., WEN, Y., LI, J. (2004). Ten years of atmospheric methane observations at a high elevation site in Western China. *Atmospheric Environment* 38, 7041-7054.

Índice de figuras

3.1. Mapa de las estaciones de la red EMEP/VAG/CAMP	10
3.2. Mapa de las estaciones de RCCAVA	12
3.3. Diagrama de caja y bigotes	14
4.1. Diagramas de la evolución horaria del NO	15
4.2. Diagramas de la evolución mensual del NO	16
4.3. Diagramas de la evolución anual del NO	17
4.4. Diagramas de la evolución horaria del NO_2	17
4.5. Diagramas de la evolución mensual del NO_2	18
4.6. Diagramas de la evolución anual del NO_2	18
4.7. Diagramas de la evolución horaria del NO_X	19
4.8. Diagramas de la evolución mensual del NO_X	20
4.9. Diagramas de la evolución horaria del NO_X	20
4.10. Diagramas de la evolución horaria del O_3	21
4.11. Diagramas de la evolución mensual del O_3	22
4.12. Diagramas de la evolución anual del O_3	23
4.13. Diagramas de la evolución horaria del PM_{10}	23
4.14. Diagramas de la evolución mensual del PM_{10}	24
4.15. Diagramas de la evolución anual del PM_{10}	25
4.16. Diagramas de la evolución horaria del SO_2	25
4.17. Diagramas de la evolución mensual del SO_2	26
4.18. Diagramas de la evolución anual del SO_2	26
4.19. Diagramas de la evolución horaria del NO en la estación de La Rubia, Valladolid	28
4.20. Diagramas de la evolución mensual del NO en la estación de La Rubia, Valladolid	28
4.21. Diagramas de la evolución anual del NO en la estación de La Rubia, Va- lladolid	29
4.22. Diagramas de la evolución horaria del NO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid	29
4.23. Diagramas de la evolución mensual del NO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid	30
4.24. Diagramas de la evolución anual del NO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid	31
4.25. Diagramas de la evolución horaria del O_3 en la estación de Valladolid Sur, Valladolid	31
4.26. Diagramas de la evolución mensual del O_3 en la estación de Valladolid Sur, Valladolid	32

4.27. Diagramas de la evolución anual del O_3 en la estación de Valladolid Sur, Valladolid	33
4.28. Diagramas de la evolución horaria del PM_{10} en la estación de La Rubia, Valladolid	33
4.29. Diagramas de la evolución mensual del PM_{10} en la estación de La Rubia, Valladolid	34
4.30. Diagramas de la evolución anual del PM_{10} en la estación de La Rubia, Valladolid	35
4.31. Diagramas de la evolución horaria del SO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid	35
4.32. Diagramas de la evolución mensual del SO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid	36
4.33. Diagramas de la evolución anual del SO_2 en la estación de La Rubia, Valladolid	36