



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

TESIS DOCTORAL:

**PERFILES VERTICALES DE OZONO Y DEL
COEFICIENTE DE EXTINCIÓN. CONTRIBUCIÓN AL
DIAGNÓSTICO DE LA CALIDAD DEL AIRE EN SEGOVIA**



Presentada por Beatriz de Torre Martín para optar al grado de Doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

**María Luisa Sánchez Gómez
Isidro Alberto Pérez Bartolomé**

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Interés del ozono troposférico como contaminante atmosférico.....	13
1.2. Motivación de este estudio.....	21
1.3. Estructura de la Tesis.....	23

CAPITULO 2. MÉTODOS DE MEDIDA DE OZONO TROPOSFÉRICO. INFORMACIÓN DEL PERFILADOR

2.1. Introducción.....	29
2.2. Analizadores en continuo.....	29
2.3. Captadores pasivos.....	30
2.4. Técnica laser.....	31
2.5. Técnica lidar y absorción diferencial (DIAL)	34
2.6. Ozono sondeos	45

CAPITULO 3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CAMPAÑA. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA ALTURA DE LA CAPA DE MEZCLA

3.1. Introducción	49
3.2. Características meteorológicas generales durante la campaña de medidas.....	49
3.3. Datos del perfilador.....	52
3.4. Perfiles verticales del coeficiente de extinción. Evolución temporal....	52
3.5. Cálculo de la altura de la capa de mezcla.....	54
3.6. Comparación entre los resultados experimentales y los modelados utilizando un modelo convencional.....	55

CAPITULO 4 EVOLUCIÓN DINÁMICA DE UNA INTRUSIÓN SAHARIANA. INFLUENCIA SOBRE LAS CONCENTRACIONES DE AEROSOLES PM10

4.1 Introducción.....	59
4.2 Condiciones meteorológicas y trayectorias de masas de aire.....	59
4.3 Perfiles verticales del coeficiente de extinción.....	63
4.4. Influencia de la intrusión sahariana sobre las concentraciones de aerosoles PM10	65

CAPITULO 5. CONCENTRACIONES DE OZONO EN SUPERFICIE

5.1 Introducción	71
5.2. Concentraciones de ozono en superficie.....	71
5.3 Influencia de las variables meteorológicas sobre los niveles de ozono en superficie.....	76
5.4. Correlación con los niveles de ozono de las estaciones de la sierra madrileña.....	78

CAPITULO 6 PERFILES VERTICALES DE OZONO. RELACIÓN CON LAS CONCENTRACIONES REGISTRADAS EN SUPERFICIE

6.1 Introducción.....	87
6.2. Perfiles Verticales de Ozono	87
6.3. Concentraciones pico de ozono en superficie	92
6.4 Relación entre los picos de ozono y los perfiles verticales.....	95

CAPITULO 7 EVOLUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO DURANTE EL PERIODO 2000-2015

7.1 Introducción.....	101
7.2 Calidad del aire de ozono troposférico en Segovia durante el periodo 2000-2014.....	101
7.3 Tendencias interanuales.....	103
7.4 Variación estacional.....	104

CONCLUSIONES.....	111
-------------------	-----

BIBLIOGRAFÍA.....	117
-------------------	-----

ANEXO I

Characterisation of the mixing height temporal evolution by means of a laser dial system in an urban area intercomparison results with a model application.

Ground laser remote sensing measurements of a Saharan dust outbreak in Central Spain. Influence on PM10 concentrations in the lower and upper Spanish plateaus

Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain)

CURRICULUM VITAE

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid, con el que empecé mi andadura profesional de la mano de María Luisa Sánchez Gómez, con las primeras campañas de medida por la sierra palentina, en el CIBA y en todas las campañas de medida en tierras segovianas por las que ha sido posible la realización de este trabajo.

También quiero agradecerla como directora de tesis junto a Isidro Pérez Bartolomé toda la ayuda y apoyo que me han facilitado en todo momento. Gracias a su paciencia sin límites conmigo y porque sin su dedicación y esfuerzo esta tesis doctoral no hubiera sido posible.

No puedo dejar atrás en todo este tiempo que estado vinculada con el Departamento de Física Aplicada a María Ángeles García Pérez, no tengo palabras para expresar mi agradecimiento hacia ella en todas las facetas tanto personal como profesional. Ella ha sido de las personas que más me han animado siempre para no perder la esperanza de la finalización de esta tesis.

A José Carlos García Pérez, por la oportunidad que me brindó de trabajar en la Red de Control de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Valladolid, así como lo que me ha ayudado desde la sombra, para la presentación de este trabajo.

A la Consejería de Fomento y Medio Ambiente de la Junta de Castilla y León, en especial a los miembros de la Red de Control de la Calidad del Aire por toda la información facilitada de la misma.

Y por último dar las gracias a mi familia y amigos por todo el apoyo recibido durante estos años, en especial a mi padre, aunque en este momento de finalización de este trabajo no lo pueda compartir con él, como a mí me hubiese gustado.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Interés del ozono troposférico como contaminante atmosférico

Debido a sus efectos adversos el ozono es uno de los contaminantes atmosféricos prioritarios a escala planetaria. Un exceso de concentraciones incide negativamente sobre la salud de la población; provoca problemas oculares, un envejecimiento prematuro de los tejidos, produce trastornos psíquicos y ataca al sistema respiratorio. Recientemente se han estudiado las emergencias respiratorias y cardiovasculares en el periodo 2002-2012 para adultos en el centro de Arkansas y se ha detectado un aumento de las visitas a urgencias por hipertensión, fallo cardiaco y asma asociado a un incremento de 10 ppb en las concentraciones de ozono durante el periodo frío (Rodopoulou et al., 2015). Sin embargo, aunque los efectos de la contaminación del aire sobre la mortalidad por cardiopatía isquémica han sido ampliamente descritos, la dependencia entre los contaminantes impide atribuir los efectos sobre la salud a un contaminante específico (Tam et al., 2015). En particular, los niños, como seres más sensibles, se han visto especialmente afectados. Se ha comprobado que exposiciones duraderas a PM_{2.5} y ozono disminuyen el desarrollo de su función respiratoria y que este efecto es superior en los niños frente a las niñas (Hwang et al., 2015). En Taipei, Taiwan, se ha descrito una asociación entre las visitas clínicas diarias por dolor de cabeza y los niveles de contaminantes del aire (Chiu et al., 2015). También se ha comprobado una importante asociación entre las concentraciones de ozono y la tasa de suicidio en Korea del Sur (Kim et al., 2015). En Guangzhou, China, se ha observado una relación entre el ozono y la mortalidad, especialmente en la estación fría (Li et al., 2015a) y en el noreste de Estados Unidos se ha constatado que un aumento de 10 ppb tiene un impacto mayor en áreas no urbanas que en áreas urbanas (Madrigano et al. 2015).

También afecta a la productividad de las cosechas, especialmente a las especies más vulnerables y contribuye al deterioro de los bosques. Se sabe que la contaminación por ozono afecta al metabolismo de las plantas, aunque no a todas de la misma manera, ya que unas especies son menos sensibles que otras ante esta sustancia (Chen et al., 2015). Asimismo, se ha observado que plantas sometidas a altas concentraciones de ozono son más sensibles a infecciones

ocasionadas por ciertos hongos (Chieppa et al., 2015). Además, se han comprobado los efectos adversos de este gas en los procesos reproductivos de las plantas. Por ejemplo, estudios sobre el tomate han puesto de manifiesto una reducción en la viabilidad del polen y el peso y el tamaño de los frutos (Gillespie et al., 2015). Como consecuencia, el rendimiento de los cultivos se ha visto afectado con las consiguientes pérdidas en la producción. Por ello, la disminución del efecto del ozono sobre los cultivos determinaría incrementos notables en la producción de cultivos importantes para la alimentación de la población en países como India (Sinha et al., 2015). Por otra parte, el desarrollo de cultivos de biocombustibles alterará no solo el uso del suelo, sino también las emisiones de compuestos orgánicos volátiles que determinarán un aumento de las concentraciones de ozono, cuyos efectos serán incrementos de muertes prematuras e importantes pérdidas de cultivos (Ashworth et al., 2015). Por esta razón, se está investigando en comprender las causas vinculadas a la sensibilidad de ciertas especies (Whaley et al. 2015), su selección y condiciones de cultivo en aquellas zonas en que el ozono atmosférico es especialmente alto (Monga et al., 2015). De hecho se consideran distintas posibilidades de siembra de arroz que sea tolerante al ozono (Frei, 2015) y también se está pensando en sustancias como la etilendiurea que puedan proteger a aquellas especies más sensibles (Rai et al., 2015; Yuan et al., 2015).

Asimismo ataca a determinados materiales, como por ejemplo el caucho y algunos colorantes artísticos y pigmentos de fibras textiles. Su carácter fuertemente oxidante contribuye a transformar los contaminantes primarios, como el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, en aerosoles de carácter ácido los cuales al depositarse provocan efectos adversos sobre la vegetación y el patrimonio artístico. Sin embargo, no siempre los efectos son negativos, ya que se ha observado que la combinación de elevadas concentraciones de CO₂ y ozono ha favorecido el crecimiento de dos especies de roble nativas del este de Asia (Kitao et al., 2015).

También se sabe que la dependencia con la luz de los monoterpenos emitidos por ciertas coníferas afecta a las concentraciones diarias de ozono, disminuyendo los máximos y aumentando los mínimos (Nishimura et al., 2015).

El ozono es también un gas invernadero del que se estima contribuye al calentamiento global aproximadamente en un 20%. El conocido agotamiento de la capa de ozono estratosférico, que da lugar a la consiguiente reducción de la radiación UV que se recibe en superficie, contribuye a un aumento del ozono troposférico, razón adicional por la que este contaminante está vinculado al cambio climático, del que ya pocos dudan. Por ello hay que destacar la relación entre el ozono y el clima. Por ejemplo, en Asia oriental se ha descrito el incremento en sus concentraciones por cambio en el clima o su decremento por la alteración de la cubierta del suelo (Fu y Tai, 2015). Asimismo, en Taiwan se ha modelado el cambio del clima y sus posibles efectos en las concentraciones de ozono. En el sur de la isla el estancamiento de los vientos acentuaría la degradación del aire, mientras que en el norte bajarían las concentraciones durante el día por el incremento de las nubes y la disminución de la radiación solar (Cheng et al., 2015). Otro ejemplo es la cuenca mediterránea, región especialmente sensible al cambio climático (IPCC, 2013) y en la que se estima que el desarrollo de estrategias coordinadas de reducción de las emisiones puede ayudar a disminuir tanto el cambio climático como la contaminación por ozono (Sicard y Dalstein-Richier, 2015).

En la troposfera prácticamente no hay fuentes antropogénicas directas que lo emitan a la atmósfera. Su origen, como es bien sabido, son las reacciones fotoquímicas que experimentan sus precursores gaseosos, los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno, los cuales en los núcleos urbanos son emitidos básicamente por el tráfico rodado. Dado que dichas reacciones fotoquímicas se ven favorecidas por elevados índices de radiación solar y altas temperaturas, los niveles superiores de ozono típicamente se registran durante el período comprendido entre mayo y agosto. Las tormentas son otra fuente de ozono. En Huntsville, Alabama se ha investigado la influencia de los rayos en las concentraciones registradas (Wang et al., 2015a) y se han estudiado altas concentraciones atribuidas a tormentas en la parte alta del valle de Brahmaputra, al este de India (Bharali et al., 2015). Asimismo, se ha observado que ciertas actividades mineras, como la obtención de gas de los esquistos, determina altas concentraciones de ozono a sotavento de las regiones de explotación (Ahmadi y John, 2015). Los procesos de combustión desempeñan un papel relevante en las concentraciones observadas. Se estima un

aumento en la frecuencia de episodios de contaminación en Norteamérica por incendios forestales (Yue et al., 2015). En la región del delta del río Yangtze se ha constatado que la combustión de biomasa a cielo abierto emite importantes cantidades de hidrocarburos no metánicos que contribuyen destacadamente a las concentraciones de ozono medidas en la región (Pan et al., 2015). También se han simulado penachos debidos a la combustión de la biomasa en altas latitudes con el objetivo de investigar la producción fotoquímica y se ha concluido que puede ser destacada en verano (Arnold et al., 2015) y se han detectado altos niveles de ozono atribuidos a los precursores emitidos por este tipo de actividad en la transición de la estación seca a la húmeda al este y sur de Manaus, Brasil (Bela et al., 2015).

A pesar de que la formación fotoquímica del ozono en la troposfera es un proceso conocido sigue siendo objeto de gran atención. Actualmente se sabe que es esencial disponer de un detallado inventario de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles con el objetivo de reducir las desviaciones en los valores calculados por los modelos (Yin et al., 2015). Aunque las emisiones antropogénicas de precursores gaseosos son los principales agentes que contribuyen a la formación de ozono existen otras fuentes de origen natural. Los compuestos de yodo emitidos por los océanos destruyen el ozono atmosférico y que la interacción entre el océano y la atmósfera es un proceso de realimentación negativa (Prados-Roman et al., 2015). También se sabe que la dependencia con la luz de los monoterpenos emitidos por ciertas coníferas afecta a las concentraciones diarias de ozono, disminuyendo los máximos y aumentando los mínimos (Nishimura et al., 2015). Por el contrario, se observó una considerable destrucción del ozono en los penachos volcánicos (Surl et al., 2015). A pesar de todo parece probable que la formación de ozono en áreas urbanas sea más sensible a cambios en las emisiones de compuestos orgánicos volátiles que en las áreas rurales (Sakulyanontvittaya et al. 2015).

La complejidad de los procesos en los que intervienen no solo especies químicas, sino variables meteorológicas ha propiciado que en el momento actual se sigan investigando las condiciones que afectan a las concentraciones de esta sustancia (Jia y Xu, 2015) y las interacciones entre meteorología y química

atmosférica (Makar et al., 2015; Kong et al., 2015). Así en tres principales ciudades portuarias de Malasia se ha obtenido una superior contribución a las concentraciones de ozono por variables meteorológicas como UVB, la temperatura, la humedad relativa y la velocidad del viento, que por los contaminantes primarios (Awang et al., 2015). Otro tanto sucede con la capa de mezcla, cuya evolución afecta directamente la dispersión de las sustancias liberadas en su seno. Se ha observado que, en Skopje, en Macedonia, la capa de mezcla tiene un destacado papel en las concentraciones de los gases fotoquímicamente activos, ya que es de solo 700-900 m en invierno durante el día, lo que hace que los contaminantes queden atrapados en el valle en que se encuentra la ciudad (Anttila et al., 2015). Otro ejemplo de interés es la cuenca de Uintah, en Utah, donde se ha probado que una capa de nieve sobre el suelo aumenta la estabilidad de la capa límite y aumenta los niveles de ozono por favorecer las reacciones fotoquímicas (Neemann et al., 2015).

A pesar de la importancia que desempeñan los procesos a escala local en la formación de ozono, las concentraciones registradas en un emplazamiento dado dependen de diversos procesos implicados a otras escalas, regional, transfronteriza y global. A escala regional la orografía puede desempeñar un papel importante. Por ejemplo, los contaminantes emitidos a la baja atmósfera desde el sur de California son canalizados hacia el este por las montañas e impactan en Phoenix donde alteran la calidad de su aire, lo que determina que sean necesarias reducciones regionales de las emisiones si se desean alcanzar ciertos niveles de calidad (Li et al., 2015b). Un caso notable es el registrado en Port Blair, en la Bahía de Bengala, donde se han llegado a registrar valores nulos del ozono en superficie en escalas temporales de unas pocas horas desde la media noche hasta la madrugada acompañadas de altas concentraciones de óxidos de nitrógeno. La aplicación de modelos de trayectorias ha sido necesaria en este caso para sugerir la procedencia de masas de aire contaminadas desde el este del subcontinente indio (Mandal et al., 2015). En Shanghai, el uso del modelo HYSPLIT ha permitido identificar como contribución primaria a las altas concentraciones de ozono registradas el transporte regional tanto de compuestos orgánicos volátiles como de ozono desde un distrito industrial

(Zhao et al., 2015). También en Asia central se ha constatado la importancia del movimiento de masas de aire en el ozono registrado (Wang et al., 2015b).

El transporte interfronterizo también puede influir notablemente en las concentraciones observadas. Así, se sabe que el transporte de regiones del este a Europa determina un aumento de 6 a 8 ppb (Sánchez et al., 2005, Derwent et al., 2015). También se ha investigado el transporte de ozono entre el sur y el este de Asia (Chakraborty et al., 2015). Se ha reportado que entre el 50 y el 80% del ozono total en regiones remotas del este de Asia se debe al transporte a larga distancia desde fuera de esa región (Li et al., 2016). Además se ha encontrado en Nevada que el transporte, más que la producción local, es el responsable de los valores registrados (Fine et al., 2015a) y en concreto en la zona este, en el Great Basin National Park, se ha comprobado que las intrusiones estratosféricas, el transporte de la contaminación entre estados, la capa límite marina, los incendios forestales y la contaminación de Asia determinan elevadas concentraciones (Fine et al., 2015b; Miller et al., 2015). En particular, se ha observado en este emplazamiento que el transporte de concentraciones desde las áreas de Los Ángeles y Las Vegas fue 15 ppb y constatada la contribución de un transporte trans-Pacífico de 5 ppb en ciertos episodios, con una tasa de crecimiento de 0.8 ppb por año (Christensen et al., 2015). Este transporte desde Asia también ha sido identificado en las concentraciones de ozono registradas en el norte de California, en el Lassen Volcanic National Park (VanCuren y Gustin, 2015).

Como consecuencia del efecto del transporte en las concentraciones de ozono, parece conveniente abordar estrategias regionales y transfronterizas, además de los controles locales de emisiones, si se desea disminuir con éxito las concentraciones observadas (Borrego et al., 2015).

Las intrusiones estratosféricas constituyen otra fuente de transporte de ozono a la troposfera. Este aporte está considerado como uno de los principales contribuyentes al máximo de primavera en latitudes extratropicales (Monks, 2000, Vingarzan, 2004, Wang y Kau, 2015). 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, UVA, en el Centro de Investigación de la Baja Atmósfera,

CIBA, a través de los resultados obtenidos durante más de 5 años de medidas (Sánchez et al., 2008). Ello ha dado lugar a que la UE haya alertado sobre la presencia de excedencias para la información de la población a partir del mes de abril en algunos países y en concreto en los del sur de Europa.

Considerando los argumentos anteriores el ozono continúa siendo un destacado objetivo de investigación dentro de la ciencia de la atmósfera en el momento actual (Monks et al., 2015).

En lo que respecta a su evolución temporal los resultados en diversos emplazamientos no muestran un total acuerdo. En general el patrón diario viene descrito por una curva con un máximo en las horas centrales del día (Wang et al., 2015c).

Sin embargo, esta evolución puede verse severamente afectada por el transporte. En el monte Huang, al este de China, se han registrado una evolución diaria contraria a la típica de un emplazamiento urbano. Mientras que en este las concentraciones son bajas durante la noche y altas durante el día. En aquel, se ha observado un comportamiento opuesto, con altas concentraciones durante la noche que se han atribuido a un transporte regional en la capa nocturna residual desde áreas urbanas situadas de 100 a 150 km desde la cima, acompañado de un retraso temporal de 10 h (Zhang et al., 2015a).

Sin embargo, también se han registrado patrones bimodales con un máximo de ozono durante el día y otro durante la noche en los meses de invierno en emplazamientos urbanos del norte del Reino Unido que han sido justificados por las menores concentraciones de óxidos de nitrógeno (Kulkarni et al., 2015). Asimismo, se ha constatado la importancia del ciclo semanal, con los cambios en las emisiones que imponen los fines de semana, en emplazamientos suburbanos (Gómez-Carracedo et al., 2015). En cuanto a la evolución del ozono, es necesario minimizar las incertidumbres en las emisiones de los precursores a la hora de utilizar modelos (Choi y Souri, 2015). En Pekín, 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., 2015b). En un periodo de 15 años, 1998-

2013, en que las emisiones de precursores decrecieron en Estados Unidos, se han descrito tendencias decrecientes del percentil 95 del ozono en verano en torno a 1-2 ppb por año (Simon et al., 2015). En el periodo 1990-2010 se ha observado un incremento en torno al 1% anual en cuatro áreas con altas concentraciones en Japón, que se ha atribuido a las disminuciones de la reacción con el NO y de la producción fotoquímica in situ y al aumento del transporte transfronterizo (Akimoto et al., 2015). En ese mismo periodo se ha registrado un incremento del 20% en las concentraciones del este de China, un decremento del 5% en las del este de Estados Unidos y una ligera disminución en las registradas en Europa (Xing et al., 2015). En el intervalo 2000-2012, se ha observado en las islas Baleares un crecimiento en zonas urbanas, que es más ligero en lugares de fondo, pero un ligero decremento en las concentraciones de fondo en lugares suburbanos (Cerro et al., 2015).

En la actualidad, la mayor parte de los trabajos sobre concentraciones de ozono se centran en Norteamérica (Baier et al., 2015), Europa (Hůnová et al., 2015; Katragkou et al., 2015; Kopanakis et al., 2015) y el este de Asia, donde emisiones locales no bien controladas pueden determinar episodios de contaminación por el rápido crecimiento urbano (Tao et al., 2015). Pero también se están investigando las concentraciones en otros lugares menos estudiados hasta ahora tales como el oeste de Asia. Así en Teherán, Irán, se han registrado concentraciones entre unos 20 y 50 ppb en el ciclo diario del periodo 2002-2011, con un ligero crecimiento de unos 5 ppb en ese periodo (Motesaddi Zarandi et al., 2015). En Hyderabad, India, se ha investigado la relación entre las concentraciones de precursores (compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno) en las estaciones de verano, invierno y monzón (Venkanna et al., 2015). En la cuenca del lago Qinghai, al oeste de China, se ha registrado un patrón diario con elevados máximos vespertinos debidos a producción fotoquímica en el aire estancado en esta cuenca rodeada por montañas, mientras que los mínimos matutinos son debidos a la eliminación por deposición y reacción con el NO dentro de la delgada capa nocturna que pasa a ser sustituida por una creciente capa de mezcla (Wang et al., 2015d). También se están estudiando las concentraciones en Africa (Kirenga et al., 2015).

En España, son conocidos los resultados de las medidas orientadas a la reducción de la contaminación atmosférica a través de su impacto tanto sobre los cultivos como sobre la salud de la población así como los costos sobre la sociedad en general. Dichas medidas han conducido a mejoras en los niveles de calidad del aire al tiempo que reducían el impacto sobre los ecosistemas (Vendrenne et al., 2015). En el sur de la península, se ha concluido que las emisiones de precursores, los cambios de temperatura durante el día y la influencia de la baja troposfera en condiciones anticiclónicas regulan el ciclo diario del ozono (Domínguez-López et al., 2015).

1.2. Motivación de este estudio

Una valoración de los niveles de ozono en la ciudad de Segovia transferidos por la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Junta de Castilla y León revela una calidad del aire por ozono aceptable acorde con el tamaño de la ciudad y la densidad de tráfico rodado. Ello no es óbice para que se rebasen ocasionalmente los límites de información a la población, $180 \mu\text{g m}^{-3}$, y los de protección de la salud de la población, $120 \mu\text{g m}^{-3}$.

Aunque el origen de estas superaciones no está claro, no se debe descartar ni la contribución del transporte de ozono a escala transfronteriza, ya documentada por nosotros en un área rural de la provincia de Valladolid totalmente representativa a escala regional, ni menos la del penacho urbano de Madrid debido a las grandes emisiones de precursores gaseosos generadas por su intenso tráfico rodado. En efecto, durante los meses de junio y julio de 2002 realizamos una campaña de medidas en la ladera del Peñalara del Guadarrama en la provincia de Segovia, instalando una estación a unos 1800 m de altitud de la equipada con un analizador de ozono en continuo convencional y una torre meteorológica instrumentada a varios niveles. La campaña sirvió, entre otros, para conocer por vez primera la calidad del aire en una estación "de montaña" del Sistema Central integrada en la Red Natura y zona de protección ZEPA, y al tiempo detectar la aparición de dos episodios, que inequívocamente procedieron del impacto del penacho urbano de Madrid (Sánchez et al., 2005).

Debido a la compleja topografía del Sistema Central, con cumbres de cota superior a los 2500 m, y a la presencia de vientos anabáticos y catabáticos de origen térmico producidos por el calentamiento y enfriamiento de sus laderas durante el día y la noche, no es tarea sencilla describir correctamente el régimen de vientos que gobierna el transporte de contaminantes desde la ciudad de Madrid a la de Segovia. Un método alternativo para valorar su posible impacto consiste en realizar medidas de los perfiles verticales de ozono utilizando técnicas de detección remota. Estas tecnologías se han utilizado en diversas campañas europeas ya que están consideradas como potentes herramientas para diagnosticar el origen y la evolución de los episodios y evaluar la contribución del transporte transregional y/o transfronterizo. Entre éstas cabe destacar los programas VOLTAP (Stohl y Trickl, 1999; Furger et al., 2000), ESCOMPTE (Ancellet y Ravetta, 2005; Delbarre et al., 2005; Kalthoff et al., 2005, Puygrenier et al., 2005) También se han utilizado para describir la fenomenología de los episodios de ozono en áreas urbanas (Kambezidis et al., 1998; Vukovich y Scarborough, 2005).

Motivados por los resultados previos obtenidos en la Sierra del Guadarrama, nos propusimos realizar una amplia campaña de medidas en la ciudad de Segovia. El objetivo general residió en identificar y diagnosticar la contribución de los procesos de escala local y del transporte del penacho urbano de Madrid en la formación de ozono en la ciudad de Segovia. Para ello realizamos una amplia campaña de medidas en el año 2004 durante los meses de junio y julio, que son los usualmente considerados de mayor interés para el ozono en nuestra región, utilizando un perfilador de ozono DIAL, el primero del territorio nacional, que había sido recientemente adquirido por nuestro Laboratorio y único en España. El perfilador quedó totalmente operacional el 31 de mayo, incluyendo la instalación del sistema de comunicaciones vía Internet. La compañía suministradora se había desplazado los días anteriores a las dependencias de la UVA para la puesta a punto del equipo antes de ser trasladado a Segovia y permaneció allí durante los días 31 de mayo y 1 de junio para los ajustes finales. Operó en continuo durante unos 36 días hasta el 28 de julio, suministrando simultáneamente valores horarios tanto de los perfiles verticales de ozono como de los coeficientes de extinción desde unos

400 m hasta más de 2500 m con una resolución vertical de 50 m. Simultáneamente realizamos medidas de ozono en superficie utilizando un analizador en continuo UV convencional.

Toda la instrumentación se instaló a las afueras de la ciudad de Segovia, en un área próxima a las laderas del Guadarrama, La Granja de San Ildefonso, utilizando la infraestructura logística que nos brindó el Ayuntamiento de Segovia. La realización de dichas medidas fue financiada por la Junta de Castilla y León y por el MICINN a través de una Acción Complementaria para la puesta a punto previa del equipo.

Inicialmente los principales objetivos previstos estuvieron dirigidos a caracterizar la calidad del aire por ozono troposférico, valorar la posible contribución del penacho urbano de Madrid y analizar las posibilidades del perfilador para describir los procesos de intercambio vertical de ozono en la topografía complicada del entorno del Guadarrama que separa la meseta sur y la meseta norte, con cotas máximas de hasta unos 2500 m. Sin embargo el hecho de que el equipo suministrara simultáneamente los perfiles verticales del coeficiente de extinción aportó un gran valor añadido tanto para la interpretación de los perfiles verticales de ozono y su conexión con las concentraciones de ozono en superficie como para describir la evolución de la altura de la capa de mezcla o la identificación de una severa intrusión Sahariana. Esta memoria recoge los principales resultados.

1.3. Estructura de la Tesis

Algunos capítulos de esta tesis, en concreto los Capítulos 3, 4 y 6, están basados en artículos publicados en revistas internacionales. Aunque dichos trabajos se incorporan en el Anexo, en cada uno de ellos hemos incluido un relativamente amplio resumen en castellano. Esta memoria consta de 7 capítulos cuyo contenido resumimos a continuación

El Capítulo 1 aporta una introducción al tema objeto de estudio, los antecedentes y la motivación. También incluye la estructura de la memoria.

El Capítulo 2 describe los procedimientos experimentales más usuales utilizados para la medida de ozono, con particular atención al equipo DIAL para la medida de los perfiles verticales de ozono y del coeficiente de extinción. En concreto aporta los principios de la técnica en sí y los algoritmos en los que se basa el método para la adquisición y de procesado de los datos.

El Capítulo 3 presenta los resultados de los perfiles verticales del coeficiente de extinción y las posibilidades que ha presentado el equipo para describir la evolución de la altura de la capa de mezcla e identificar la presencia de estratos estables nocturnos en el emplazamiento de medidas. Los resultados obtenidos durante el período diurno son comparados con los simulados utilizando un modelo convencional.

El Capítulo 4 describe la dinámica de una intrusión sahariana bien identificada tanto a través de los resultados de los perfiles verticales del coeficiente de extinción horarios, de la evolución horaria de las variables meteorológicas medidas en superficie y el cálculo de retro-trayectorias de las masas de aire a diversas altitudes. Finalmente valora la influencia sobre el aumento de las concentraciones de partículas PM_{10} registradas en tres estaciones de la meseta sur y una de la meseta norte.

El Capítulo 5 describe los principales resultados experimentales obtenidos para las concentraciones horarias de ozono troposférico en superficie tanto en lo que concierne a los niveles de calidad del aire, a su relación con las variables meteorológicas más representativas, la temperatura, la dirección y la velocidad del viento, así como el ciclo diario. Paralelamente compara los resultados en Segovia con los obtenidos en tres estaciones representativas a barlovento situadas en la cuenca de Madrid.

El Capítulo 6 presenta los principales resultados de los perfiles verticales de ozono obtenidos durante toda la campaña de medidas, centrandó la atención en la descripción de los procesos de intercambio vertical y las estratificaciones

identificadas. Los resultados obtenidos se han utilizado para analizar la fenomenología de los principales picos de ozono horarios registrados en Segovia y su relación con el transporte/formación de ozono en superficie, debido a las emisiones de precursores gaseosos de la cuenca de Madrid transportadas hacia el Guadarrama.

El Capítulo 7 presenta y valora la evolución temporal de las concentraciones de ozono en Segovia registradas en la estación de Control de la Contaminación Atmosférica de la Junta de Castilla y León durante el período 2000-2015. En él compendiamos la evolución anual de los indicadores de la calidad del aire por ozono que hemos considerado más significativos reportados en cada informe anual. Asimismo presentamos los resultados de las tendencias interanuales que hemos obtenido mediante un modelo armónico aplicado a los promedios mensuales, del P-95 y del P-98 durante todo el período de estudio.

A continuación presentamos las principales conclusiones así como la bibliografía utilizada.

Finalmente, el Anexo recoge las 3 publicaciones antes mencionadas.

CAPITULO 2

MÉTODOS DE MEDIDA DE OZONO TROPOSFÉRICO. DESCRIPCIÓN DEL PERFILADOR

2.1 Introducción

Existen diferentes métodos para medir la concentración de ozono troposférico. Detallaremos a continuación los diversos métodos así como la descripción de alguno de los equipos que lo miden. Describiremos tanto métodos de medidas en superficie, analizadores en continuo, captadores pasivos, así como los métodos de medida en altura, lidares, y ozono-sondeos. Dirigiremos una particular atención a los métodos DIAL usados en este trabajo, presentando sus fundamentos de medida y modo de operación.

2.2 Analizadores en continuo

Para las medidas en superficie de ozono (Berchet, et al., 2013, Yadav, et al., 2014) la técnica utilizada tradicionalmente ha sido los analizadores en continuo (Cristofanelli, et al., 2010, Lin, et al., 2011).

Estos son instrumentos compactos que miden la concentración de ozono en una muestra de aire ambiente. En el caso del ozono son espectrofotómetros monocromáticos de fotometría Ultra Violeta, este método es el único de medida normalizado para la de concentración de ozono, de acuerdo con la norma de medida UNE-EN 14625.

El control de las funciones del equipo y el proceso de los datos se realiza automáticamente mediante un sistema electrónico. El aire muestreado se aspira en continuo a través de una célula óptica de absorción donde se irradia con radiación monocromática centrada en 253,7 nm. La radiación UV que pasa a través de la célula de absorción se mide con un fotodiodo sensible o un detector fotomultiplicador convirtiéndose en una señal eléctrica. La absorción de esta radiación es la medida de la concentración de ozono en el aire ambiente.

Cuando un haz de luz ultravioleta atraviesa un cierto volumen de gas que contiene moléculas de ozono, se produce una absorción de la radiación UV por las mismas, que será máxima para longitudes de onda de 253.7 nm.

La muestra de aire a analizar es filtrada para evitar la entrada de polvo en la cámara de medida y a continuación llega hasta una electroválvula que selecciona el paso del aire a muestrear directamente a la cámara de medida o a través de un catalizador que elimina el ozono contenido en la muestra.

El aire libre de ozono se introduce en la cámara y la radiación emitida por la lámpara UV es medida por un fotómetro dentro del ciclo de referencia, obteniéndose el valor (I_0). Una vez medida la radiación, la electroválvula del analizador conmuta de posición dejando pasar el aire a muestrear directamente a la celda de medida. La radiación emitida por la lámpara UV es nuevamente medida por el fotómetro dentro del ciclo de medida, obteniéndose el valor de (I). La absorción del ozono se calcula a partir de la diferencia entre las señales medidas en la celda aplicando la ley de Beer- L'Ambert determinándose así la concentración de ozono en la muestra de aire analizado.

La ley de Beer- L'Ambert define como la luz es absorbida por una molécula de O_3 a una longitud de onda específica.

$$I = I_0 e^{-\alpha LC}$$

Donde:

I_0 Es la intensidad de la luz si no hay absorción

I Es la intensidad de la luz con absorción

L Es la distancia de la luz del trayecto donde se produce la absorción

α Es el coeficiente que indica como absorbe la luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm

C Es la concentración del gas que está absorbiendo

2.3 Captadores pasivos

Una técnica alternativa al uso de medidores en continuo son los captadores pasivos (Krupa, et al., 2001, Fantozzi, et al., 2015). Se define "un difusor pasivo" como un dispositivo capaz de captar 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, sin la intervención de un movimiento activo de aire a través del captador siendo las dimensiones físicas del captador el principal factor que gobierna la velocidad de muestreo de acuerdo con la ley de Fick.

$$F = -D \frac{dC}{dL}$$

Donde:

- F es el flujo molar ($\mu\text{gm}^{-2}\text{min}^{-1}$)
- D es el coeficiente de difusión (m^2/min)
- C es la concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- L es la longitud de la zona de difusión (cm)

Después de un periodo de exposición t (min), la cantidad total de gas transferido a través del tubo Q (μg) es determinado a través de análisis químicos estando fijadas las condiciones de difusión por la geometría del tubo.

Dado que no requieren disponer de potencia eléctrica son particularmente útiles para obtener la distribución espacial de diversos contaminantes en entornos remotos o con topografía complicada. En concreto el grupo investigador los ha utilizado para describir la distribución espacial de SO_2 y NO_2 en la Sierra del Brezo (Sánchez et al., 2000). También han formado parte de los objetivos del programa internacional GAW promovido por la OMM (WMO TD No. 829, 1997).

2.4 Técnica láser

Las técnicas analíticas para la medida de contaminantes están totalmente consolidadas pero no pueden suministrar las concentraciones en función de la distancia y el periodo de integración es largo. Por ello han emergido otras técnicas basadas en la utilización de láseres, los cuales permiten un mejor conocimiento de la atmósfera (Kalabokas, 2012) ya que pueden medir simultáneamente tanto contaminantes atmosféricos como aerosoles, así como en aplicaciones

meteorológicas (Tapiador, et al., 2010, Tapiador, et al., 2012). En este campo existen sistemas de diagnóstico más avanzados, como la técnica DIAL (Gasmi, 2000), los cuales proporcionan medidas de concentración en tiempo real en un amplio rango de concentraciones (Gasmi, 2006) y poseen una buena resolución espacial.

El láser es un dispositivo electrónico que está basado en la emisión de una determinada radiación de las moléculas de gas que contiene, ésta genera o amplifica un haz de luz monocromática y coherente de extraordinaria intensidad. Hay diferentes tipos de láseres dependiendo del parámetro usado para su clasificación: según el sistema de bombeo, óptico o eléctrico, según su modo de operación, de onda continua o pulsado o dependiendo de los materiales utilizados para producir luz láser, de gas, de estado sólido o semiconductor. A continuación damos una breve descripción de estos láseres considerando el material utilizado para producir luz láser.

Láser de Gas, estos generalmente tienen una amplia variedad de características. Por ejemplo, algunos láseres de gas emiten una potencia débil, inferior a 1mW, mientras que otros láseres de gas comerciales tienen una potencia de emisión del orden de kW.

Láser de estado sólido es uno en los cuales los átomos que emiten luz se fijan en un cristal o un material vidrioso. Estos átomos están dispersos en un cristal o una pieza de vidrio que contiene muchos otros elementos. El cristal está conformado en una barra, con espejos reflectantes colocados en cada extremo. La luz a través de una fuente externa (con lámparas de luz pulsada, lámpara de arco continua u otro láser) entra a la barra láser excitando los átomos de luz emitida. Los dos espejos forman una cavidad resonante en la barra de láser, proporcionando la energía necesaria para generar un haz láser que emerja a través del espejo de salida. El láser de Nd:YAG es un ejemplo de los láser de estado sólido más utilizados.

Láser semiconductor, es el único y quizá el más importante en términos de aplicaciones opto electrónicas. Este es único debido a sus pequeñas dimensiones lo que le aporta una buena capacidad de integración física en circuitos micro-electrónicos.

Dentro de los láseres de estado sólido destacaremos el LIDAR, que es un tipo especial de éstos. La palabra LIDAR es un acrónimo de "Light Detection And Ranning". El lidar ha ayudado en gran medida a contribuir en el conocimiento de la atmósfera terrestre durante las últimas décadas. En particular ha resultado ser particularmente útil para la investigación de muchos parámetros atmosféricos.

El lidar tiene un gran potencial para la observación de procesos en escalas que se extiende desde pocos metros cúbicos y unos pocos segundos. Este ha sido utilizado para investigar procesos turbulentos y ciclos diurnos de la capa límite incluyendo las medidas de vapor de agua y de flujos de ozono (Nakazato, et al., 2007), así como también ha permitido estudiar fenómenos meteorológicos diversos, como huracanes. El Lidar ha ayudado al muestreo de las estaciones de emisión y de los niveles de concentración de gases traza, también se han utilizado para estudios del agotamiento del ozono estratosférico e investigar el papel de las nubes polares estratosféricas. Precisamente su clasificación está basada en las propiedades de dispersión suministradas por lidares. El lidar también se utiliza para distinguir gotas de agua de cristales de hielo en nubes. Asimismo contribuye al conocimiento de los efectos climáticos de los aerosoles así como a las perturbaciones estratosféricas después de las erupciones de un gran volcán y del transporte intercontinental debido a la contaminación atmosférica, como por ejemplo el polvo del desierto. En la mesosfera el uso del lidar ha permitido demostrar la existencia de capas de átomos metálicos e iones y de ondas gravitatorias en ella.

Todos los sistemas lidar transmiten un corto pulso (nanosegundos) de radiación electromagnética en el ultravioleta, visible o infrarrojo dependiendo del rango de las longitudes de onda y éstos detectan y analizan la retrodispersión de

la luz. La longitud de onda de luz transmitida es seleccionada de tal manera que se somete a una intensa interacción con el medio en el que se va a medir. La distancia de origen de la radiación retrodispersada se determina a partir de la diferencia de tiempo entre el pulso transmitido y la señal retornada. Finalmente la intensidad de la señal devuelta proporciona la información sobre la magnitud de interés.

Dependiendo del proceso o los procesos que se utilicen la señal lidar puede ser sensible a diferentes propiedades de la atmosfera como: densidad atmosférica, temperatura atmosférica, concentración de los gases atómicos y moleculares, humedad, viento y turbulencia, diversos tipos de aerosoles como por ejemplo, los presentes en las nubes, polvo, neblina, niebla, así como propiedades radiométricas y microfísicas.

Teniendo en cuenta los procesos que pueden afectar a la señal lidar así como a las diferentes propiedades de la atmósfera detallamos los lidares más avanzados así como los más utilizados, Rayleigh, Aerosol (Mie), de absorción diferencial y dispersión (DAS lidar o DIAL), fluorescente, Raman y Doppler.

2.5. Técnica lidar y absorción diferencial (DIAL)

Cuando un rayo láser es enviado a la atmósfera este haz se dispersa en todas las direcciones presentes en el aire. Este proceso es esencialmente causado por la dispersión de Rayleigh de moléculas de oxígeno y nitrógeno y por la dispersión de Mie de aerosoles como el polvo, gotas de agua. A bajas altitudes, la dispersión de Mie es predominante porque tiene una sección transversal mayor y presenta aerosoles de mayor concentración. En un lidar, la luz retrodispersada es recogida en un telescopio generalmente de eje coaxial. La señal es entonces centrada en un fotodetector a través de un filtro espectral, adaptado a las longitudes de onda del láser; como un pulso láser mide la intensidad de la luz retrodispersada puede registrarse en función del tiempo, suministrando información con una buena resolución espacial. El receptor de señal refleja la concentración de aerosol en función del rango. Más concretamente, el número

de fotones recibido desde una distancia R con una determinada longitud de onda λ viene dada por la siguiente ecuación:

$$M(R, \lambda) = M_0(\lambda) \frac{A_0}{R^2} \beta^\pi(R, \lambda) \Delta R \xi(R, \lambda) \exp \left[-2 \int_0^R \alpha(\lambda, R) dR \right]$$

Donde:

- $M_0(\lambda)$ es el número de fotones emitido por el láser
- A_0 el área del telescopio
- ΔR la resolución espacial del sistema, limitado esencialmente por la longitud del pulso laser τ
- $\beta^\pi(R, \lambda)$ es el volumen del coeficiente de retrodispersión
- $\xi(R, \lambda)$ es la eficiencia de la detección

Consideramos cada uno de los siguientes parámetros y los efectos que tiene en la señal recibida.

- El factor A_0/R^2 representa el ángulo sólido formado por el área del detector y, este produce una disminución de intensidad inversamente proporcional al rango al cuadrado.
- La señal depende de la concentración del aerosol, lo cual permite su detección, ésta está implícitamente incluida en el volumen del coeficiente de retrodispersión. Sin embargo los aerosoles poseen un tamaño de distribución muy variable, desde 10 nm hasta 100 μm y como mostramos en la ecuación β^n solo refleja la los efectos combinados de los diferentes tamaños.
- La eficiencia de detección tiene en cuenta todos los factores geométricos y ópticos de la estructura del receptor. Generalmente se separa en dos parámetros $\zeta(R\lambda)$ uno de ellos dedicado a las características espectrales de los canales de detección y el otro a las propiedades geométricas, como la superposición de los campos iluminados por el láser y el campo de vista del telescopio.

- El factor exponencial representa la atenuación atmosférica del haz láser de acuerdo con la ley de Beer- L'Ambert. La atenuación es causada por dos procesos diferentes: la dispersión de Rayleigh-Mie (la luz la cual es difundida en otra dirección más adelante o en la retrodifusión se pierde) y el coeficiente específico de absorción de las diferentes moléculas presentes en la atmósfera.
- El último término permite una detección específica de un contaminante utilizando la técnica lidar.

La dispersión atmosférica empleada en las medidas lidar tienen una gran relación con las longitudes de onda. El inicio temporal de los perfiles de luz láser transmitida no es considerado en la ecuación asumiéndose que el rango efectivo de resolución, ΔR , es pequeño comparado con el rango R .

En muchos casos especiales hay una molécula de absorción dominante en un volumen localizado, mientras que otros términos de extinción son insignificantes y las propiedades de dispersión son aproximadamente constantes en la atmósfera circundante. Entonces la expresión anterior puede aplicarse para un simple diagnóstico del contenido molecular. En otros casos el aumento de concentración del contaminante en un volumen localizado nos permite hacer una comparación con las señales de lidar de una referencia de fondo atmosférica, en la misma y en otra dirección. Estrictamente en esto consiste la técnica de absorción diferencial basada en medidas lidar a una sola longitud de onda. Las ecuaciones pueden fácilmente adaptarse para cubrir esta situación. Sin embargo, en el caso general las verdaderas medidas DIAL involucran más de una longitud de onda.

Las señales lidar retrodispersadas desde la atmósfera son medidas en dos o más longitudes de onda en un sistema DIAL. En el caso de dos longitudes de onda, lo que es la situación más habitual, la ecuación DIAL puede ser formulada como la relación de dos señales lidar. Una de las dos longitudes de onda, λ_{abs} , es normalmente elegida de forma que coincida con el centro de la línea de absorción de las longitudes de onda de la molécula de interés. La longitud de onda de

referencia, λ_{ref} , es detectada por λ_{abs} , por lo que la sección de absorción es considerablemente pequeña.

Los dos pulsos de láser espacialmente idénticos de λ_{abs} y λ_{ref} son transmitidos a la atmosfera y recogida la correspondiente señal de retrodispersión. La atenuación diferencial causada por la atmósfera se refleja en la diferencia entre la diferencia de la señal lidar retrodispersada para los rangos más allá de la fuente. Los dos haces láser pueden ser generados por el mismo o por distintos láseres. Se asume que el factor de dispersión y el factor de extinción de la suma de las partículas es equivalente para longitudes de onda adyacentes.

La exactitud en las medidas DIAL requiere un cuidadoso diseño de los sistemas y de la manipulación de los datos, por lo que los factores que gobiernan la precisión y de sensibilidad deben ser analizados y optimizados. Los principales factores son: los límites de señal ruido, los factores relativos a las propiedades de absorción, los dependientes de la diferencia espacial, temporal y longitud de onda, así como los factores determinados por condiciones atmosféricas y del sistema de detección.

Dentro de los equipos que utilizan esta técnica está el Perfilador de Ozono. Este es un pequeño sistema Differential Absorption Lidar (DIAL) de detección remota de la contaminación atmosférica perteneciente a la última generación de láseres pulsantes que emite pulsos de luz a la atmósfera a 1064 nm mediante un láser de Nd-YAG con una frecuencia de repetición de 20 Hz. Estos son difundidos a lo largo de su recorrido por las moléculas de aire y pequeñas partículas. Una fracción de esta luz es retrodispersada al sistema láser y captada mediante un telescopio de 30 cm de diámetro integrado a un detector el cual registra esta señal en función del tiempo. A partir de las ecuaciones correspondientes determina la distancia a la que se ha producido la dispersión de la luz a lo largo del camino óptico suministrando la distribución vertical de ozono. El sistema emite pulsos de luz alternados a dos longitudes de onda próximas caracterizadas por una alta y una baja absorción selectiva para el ozono, respectivamente. A

medida que el haz emitido encuentra concentraciones superiores de ozono se producen mayores diferencias entre ambas señales lo que permite determinar la distribución vertical de dicho contaminante, que en nuestro caso puede abarcar desde unos 400 m hasta unos 2500 m de altura, dependiendo de las condiciones meteorológicas. Como producto adicional también suministra una medida cualitativa de los aerosoles, el coeficiente de extinción, con un rango netamente superior, en condiciones ideales, hasta unos 3800 m.

Todos sus componentes están integradas en una caseta, tal y como se muestra en la Figura 1. Como todos los sistemas láser dispone de una unidad de refrigeración. Además tiene instalados dos acondicionadores de aire para termostatar la temperatura de la cabina, ya que pequeñas variaciones de temperatura pueden dar lugar a importantes variaciones en los parámetros de alineamiento del perfilador limitando de forma notable su modo de operación y alcance.



Figura 1. Aspecto general externo del perfilador



Figura 2. Vista interior del perfilador

La optoelectrónica de los dos cristales y la del sistema de transmisión tienen que ser alineadas periódicamente a lo largo del día. Para esta operación el equipo dispone de dos opciones, una manual y otra automática.

El perfilador utiliza el efecto Raman para generar las longitudes de onda λ_{on} y λ_{off} . Para generar estas longitudes de onda el haz láser está centrado en la celda Raman, rellena con un gas a alta presión, la eficacia del proceso de Raman depende de varios parámetros, como la energía del láser, el perfil del pulso láser, la duración del pulso, el enfoque del espejo etc, centrándose en la mayor energía de las longitudes de onda λ_{on} y λ_{off} . Tras diversas pruebas la mayor eficiencia de nuestro sistema correspondió a una a una celda de 1 metro de longitud que contiene nitrógeno a 38 hPa. Debido al efecto Raman la frecuencia de algunos de los fotones entrantes cambia las longitudes de onda más largas a longitudes más cortas. La frecuencia de cambio para cada gas es específica.

El camino óptico del láser en el perfilador de ozono, consta de un láser de la casa comercial Brilliant el cual emite pulsos láser a 1064 nm con una frecuencia de repetición de 20 Hz. La luz láser es convertida a 532nm en el módulo SHG y el resto de 1064 nm es enviado a una trampa. El módulo FHG convierte 532nm a 266nm, el resto de 532 nm es de nuevo enviado a una trampa donde esta energía es medida de una manera relativa. Los pulsos de 266nm son direccionados y focalizados dentro de la celda Raman; antes de la celda hay instalado un medidor de energía.

Dentro de la celda Raman la luz láser de 266nm es convertida parcialmente en la primera y la segunda línea de Stokes. El sistema también genera órdenes superiores de Stokes pero el sistema no los utiliza. Las tres longitudes de onda pasan el obturador controlado de seguridad ocular. Dentro del telescopio el haz es expandido unos 45mm y enviado a un espejo transmisor. La luz retrodispersada devuelta desde la atmosfera es recogida en un telescopio de 30 cm de diámetro y redireccionada por un espejo newtoniano en el espectrómetro, donde las tres señales elásticas retrodispersadas son transmitidas por fibra óptica

al fotomultiplicador. La señal es muestreada, convertida por el digitalizador y almacenada en el ordenador.

El equipo además necesita de una unidad de refrigeración para conseguir unas condiciones térmicas así como que el láser esté totalmente cerrado antes de su utilización y el Q-Switch esté operativo. Para optimizar y encontrar la mejor posición de cada uno de los cristales no lineales, el software del perfilador posee una opción de alineamiento automático de cada uno de ellos lo que permite optimizar la posición de los cristales, suministrando un mejor alineamiento del sistema y en consecuencia mejores medidas.

Para el cálculo de la concentración de ozono tenemos que considerar las dos señales, la señal enviada y la recibida, utilizando las ecuaciones que se describen a continuación. El programa de procesado suministra una señal $P(r,\lambda)$.

$$P(r,\lambda) = \frac{c\Delta t}{2} P_0 \frac{A\eta O}{r^2} \beta e^{(-2\int_0^r \alpha dr)}$$

Donde

- P es la potencia recibida desde una distancia r, siendo función de diferentes factores:
 - c la velocidad de la luz
 - Δt duración del pulso láser
 - P_0 número de fotones emitido por el láser
 - A área del receptor óptico
 - η eficiencia del receptor óptico
 - O rango dependiente del solapamiento entre la señal emitida y el campo de visión del receptor
 - β coeficiente de dispersión, depende de la atmósfera para dispersar la luz hacia la fuente emisora
 - α ángulo de dispersión
 - λ longitud de onda
 - r distancia

Para determinar la concentración del contaminante tenemos que tener en cuenta tanto la extinción del láser emitido como la dispersión. La exponencial de la ecuación muestra la atenuación total atmosférica. Sin embargo el coeficiente alfa corresponde a la suma de dos procesos distintos, la dispersión Rayleigh- Mie y la absorción específica de las moléculas presentes:

$$\alpha = \alpha_{Ray} + \alpha_{Mie} + \alpha_{gas}$$

La técnica DIAL se basa en la emisión de dos señales de longitud de onda muy próximas entre sí, o más bien lo suficientemente próximas como para experimentar igual dispersión en la atmósfera debida a aerosoles y otros contaminantes que será el limitante de cercanía de ambas longitudes de onda. No obstante deben ser también lo suficientemente lejanas para permitir que una de ellas, denominada λ_{on} experimente una absorción muy superior a la otra longitud de onda λ_{off} . Para un determinado contaminante las longitudes de onda próximas seleccionadas, λ_{on} y λ_{off} , poseen las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \alpha_{Ray}(\lambda_{on}) &= \alpha_{Ray}(\lambda_{off}) \\ \alpha_{Mie}(\lambda_{on}) &= \alpha_{Mie}(\lambda_{off}) \\ \frac{d}{dr} \ln \beta(\lambda_{on}) &= \frac{d}{dr} \ln \beta(\lambda_{off}) \\ P_0(\lambda_{on}) &= P_0(\lambda_{off}) \end{aligned}$$

Dividiendo la potencia obtenida mediante la ecuación del lidar obtenida individualmente para dos longitudes de onda λ_{on} y λ_{off} obtenemos la siguiente expresión.

$$\frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})} = \frac{\frac{c\Delta t}{2} P_o(\lambda_{on}) \frac{A\eta O}{r^2} \beta e^{(-2 \int_{r_o}^r \alpha(\lambda_{on}) dr)}}{\frac{c\Delta t}{2} P_o(\lambda_{off}) \frac{A\eta O}{r^2} \beta e^{(-2 \int_{r_o}^r \alpha(\lambda_{off}) dr)}}$$

Simplificando se obtiene:

$$\frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})} = \frac{e^{(-2 \int_{r_0}^r \alpha(\lambda_{on}) dr)}}{e^{(-2 \int_{r_0}^r \alpha(\lambda_{off}) dr)}}$$

Y teniendo en cuenta las suposiciones iniciales se tiene:

$$\frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})} = \frac{e^{(-2 \int_{r_0}^r (\alpha_{gas}(\lambda_{on}) + \alpha_{Mies}(\lambda_{on}) + \alpha_{Ray}(\lambda_{on})) dr)}}{e^{(-2 \int_{r_0}^r (\alpha_{gas}(\lambda_{off}) + \alpha_{Mies}(\lambda_{off}) + \alpha_{Ray}(\lambda_{off})) dr)}}$$

$$\frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})} = \frac{e^{(-2 \int_{r_0}^r \alpha_{gas}(\lambda_{on}) dr)}}{e^{(-2 \int_{r_0}^r \alpha_{gas}(\lambda_{off}) dr)}}$$

Aplicando logaritmos a la expresión anterior tenemos:

$$\ln \frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})} = \ln e^{(-2 \int_{r_0}^r \alpha_{gas}(\lambda_{on}) dr)} - \ln e^{(-2 \int_{r_0}^r \alpha_{gas}(\lambda_{off}) dr)}$$

Y derivando respecto a x:

$$\frac{d}{dx} \ln \frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})} = 2[\sigma(\lambda_{on}) - \sigma(\lambda_{off})]$$

Donde $2[\sigma(\lambda_{on}) - \sigma(\lambda_{off})]$ es la absorción diferencial de las longitudes de onda estudiadas.

Esta ecuación permite obtener el parámetro, N, la concentración molar del contaminante:

$$N = \frac{\frac{d}{dx} \ln \frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})}}{2[\sigma(\lambda_{on}) - \sigma(\lambda_{off})]}$$

que sustituyendo en la ecuación de la ley de Beer- L'Ambert permite obtener la concentración:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\sigma N$$

Donde

- N es la concentración molar del contaminante

- σ es la absorción diferencial

Despejando y multiplicando por su peso molecular, M , finalmente obtenemos la concentración del contaminante mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\frac{d}{dx} \ln \frac{P(r, \lambda_{on})}{P(r, \lambda_{off})}}{2[\sigma(\lambda_{on}) - \sigma(\lambda_{off})]} M$$

El software para el procesamiento de los datos suministrados por el perfilador de ozono es modular y contiene diversas opciones entre las que cabe destacar:

- Selección de la relación señal/ruido.
- Interpolación en altura, seleccionable por el usuario.
- Resolución temporal, seleccionable por el usuario.

El equipo suministra la evolución temporal de los perfiles verticales de ozono, así como del coeficiente de extinción con una resolución espacial de 50 m. A partir de estos datos, es posible identificar la formación de estratos, lo que incluye el análisis de la dinámica evolutiva de las nubes o calimas, es decir, la altura a la que se forman y su espesor.

El software incluye una opción de control de calidad para evaluar cada uno de los barridos verticales que efectúa a lo largo de cada hora. Esta información es muy útil para identificar el rango de operación válido tanto en lo que concierne a la altura de la zona ciega, característica típica de todos los lidars, la cual es extraordinariamente dependiente del alineamiento del equipo, como en los rangos superiores donde se pierde precisión. Su principal aplicación reside en que ayuda a eliminar los barridos verticales individuales de escasa calidad debido a un inadecuado alineamiento del equipo, a la presencia de nubes y condiciones meteorológicas adversas, como precipitaciones o nubes densas muy bajas. La Figura 3 muestra un típico ejemplo de un barrido individual donde se aprecia la formación de nubes a 2500 m de altitud. Los dos cursores verticales indican los valores medios de ozono registrados en el estrato seleccionado.

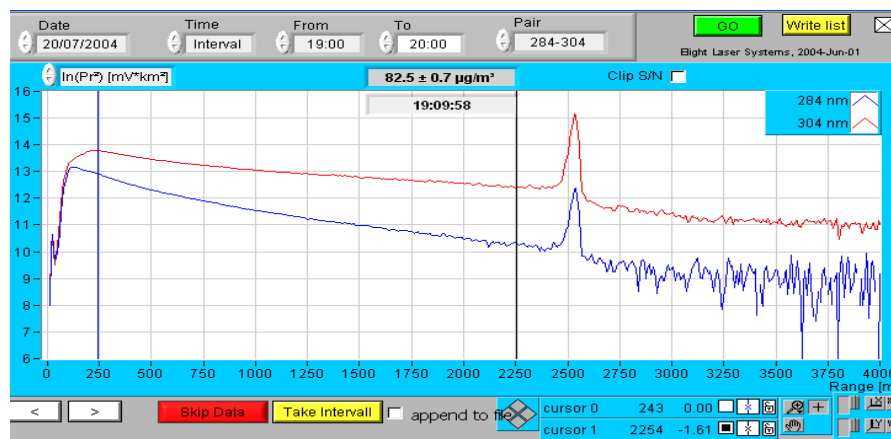


Figura 3. Resultado de la validación de datos de un barrido individual.

Una vez se han validado los datos, el software del equipo procesa los productos 2D suministrando las correspondientes gráficas 2D. Los datos son almacenados en binario y el programa de evaluación los transforma en ficheros ASCII. Estos proporcionan información sobre los procesos de retrodispersión, el coeficiente de extinción, los niveles de concentración de ozono así como la incertidumbre de los datos obtenidos.

2.6. Ozono sondeos

Los ozono sondeos desde hace décadas (Ojha, et al., 2014; Gaudel, et al., 2015,) han permitido conocer la distribución vertical del ozono (Benitez-García, et al., 2015), las variaciones estacionales (Huang, et al., 2015) experimentales por la denominada "capa de ozono" y su evolución a lo largo de los años.

Los radiosondeos (Berndt, 2015) son dispositivos fungibles que miden los perfiles verticales de variables meteorológicas y ozono y transmiten los datos a una estación de recepción y procesamiento de datos.

El tren de vuelo consiste de cinco componentes: el globo, un paracaídas para devolver con seguridad la radiosonda a la tierra después de que el globo estalle, un hilo de nylon de 20 a 60 m que aísla los sensores de la radiosonda del vapor de agua y la contaminación térmica del globo, un desenrollador para dejar salir el hilo después de lanzarlo y la radiosonda propiamente dicha. Esta es una

unidad electrónica que está compuesta de tres componentes, sensores meteorológicos, un sistema de tratamiento de señal electrónica y un radiotransmisor para enviar al receptor de la radiosonda lanzada. Hay varias técnicas, con un solo balón o con una combinación de balones y radiosondas.

Estas técnicas son:

- Sistemas ópticos utilizando un teodolito para visualizar las pistas del azimut y la elevación del balón.
- Radio teodolito pistas envía una señal de radio desde una emisora de la radiosonda de nuevo para obtener información de un azimut y una elevación.
- Sistema radar pistas un radar retro-reflector suspendido del balón para obtener un rango de inclinación azimut y elevación.

CAPITULO 3

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CAMPAÑA. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA ALTURA DE LA CAPA DE MEZCLA

Basado en el artículo incluido en el Apéndice I

Characterisation of the mixing height temporal evolution by means of a laser dial system in an urban area – intercomparison results with a model application

Publicado en la revista Ann. Geophys., 25, 2119–2124, 2007 www.ann-geophys.net/25/2119/2007/. © European Geosciences Union 2007

M. A. García, M. L. Sánchez, B. de Torre, and I. A. Pérez

Department of Applied Physics, Faculty of Sciences, University of Valladolid, Spain

3.1. Introducción

Las medidas del perfil vertical del coeficiente de extinción que junto con las de los perfiles verticales de ozono realiza el equipo ofrecen una excelente oportunidad para valorar las posibilidades operacionales de describir la evolución temporal de la altura de capa de mezcla u otras estratificaciones observadas en el emplazamiento de medidas. La estimación de la altura de la capa de mezcla a partir de los datos experimentales ha sido contrastada con los resultados predichos mediante la aplicación de un modelo convencional. Este enfoque indirectamente también persigue valorar el correcto funcionamiento del equipo para las aplicaciones abordadas en esta memoria. El objetivo de este Capítulo es presentar los principales resultados obtenidos así como las características meteorológicas que tuvieron lugar durante la campaña de medidas.

3.2. Características meteorológicas generales durante la campaña de medidas

Los datos meteorológicos utilizados corresponden a las observaciones horarias disponibles realizadas en la estación que posee el Centro Meteorológico Territorial de Castilla y León en la ciudad de Segovia de la temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento. A las anteriores se ha de añadir la cobertura nubosa a 3 horas representativas del día: 7, 13 y 18 h. Dado que en dicha estación no se realizan medidas de radiación solar, por su interés para este estudio, también hemos considerado el número de horas de sol y las precipitaciones totales diarias publicadas en los boletines meteorológicos sinópticos que elabora el INM.

La temperatura media fue de 21.7 °C con valores extremos de 6.8 y 35.7 °C, valores que cabe considerarse como típicos desde el punto de vista climatológico según la información contenida en el Atlas de Castilla y León editado por la Junta de Castilla y León. En el ciclo diario representado en la Figura 1 se observa la típica evolución horaria con valores máximos a las 14-15 h. El ciclo diario de la humedad relativa siguió la bien conocida anticorrelación con la temperatura. El valor medio fue 42.0% y los valores extremos 8.8 y 99.0%.

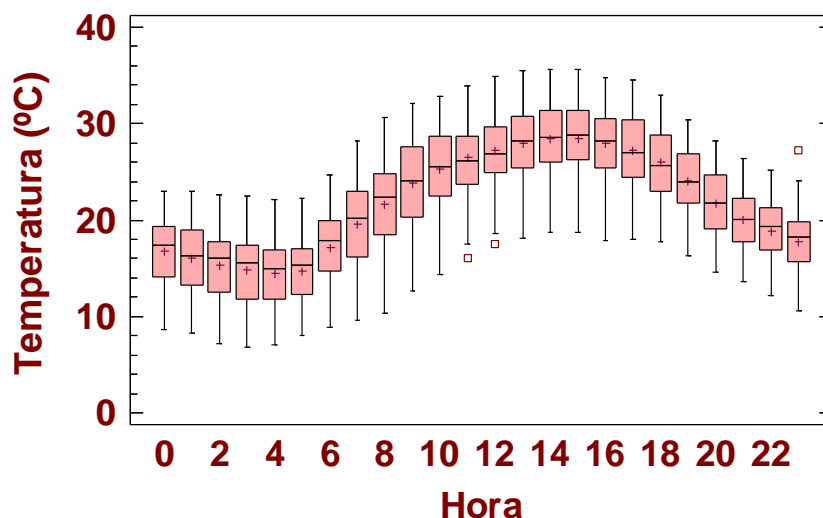


Figura 1. Ciclo diario de la temperatura.

En lo que respecta a la velocidad del viento, el valor medio fue bajo, 2.8 m s^{-1} , con valores mínimos y máximos de 0.1 y 11.0 m s^{-1} respectivamente. Durante el período diurno se registraron valores más altos, entre las 11 y 18 h., debido fundamentalmente a la turbulencia térmica característica del período de calentamiento radiativo y los más bajos durante la noche. Este resultado se analizará con más detalle en el Capítulo siguiente.

Las direcciones del viento predominantes durante el período diurno fueron de componente W y durante la noche de componente E tal y como se aprecia observando la rosa de los vientos de todos los datos, los diurnos y los nocturnos representados en la Figura. En conjunto, las direcciones dominantes de componente W y E muestran el importante efecto de canalización que ejerce el Sistema Central en la ciudad de Segovia. Las diferencias observadas durante el día y la noche deben atribuirse a la influencia de vientos anabáticos y catabáticos provocados por el calentamiento y enfriamiento de las laderas montañosas, hecho constatado a través de las medidas experimentales previas que realizamos en la estación montaña de los Montes de Valsaín, las cuales incluyeron los gradientes de temperatura.

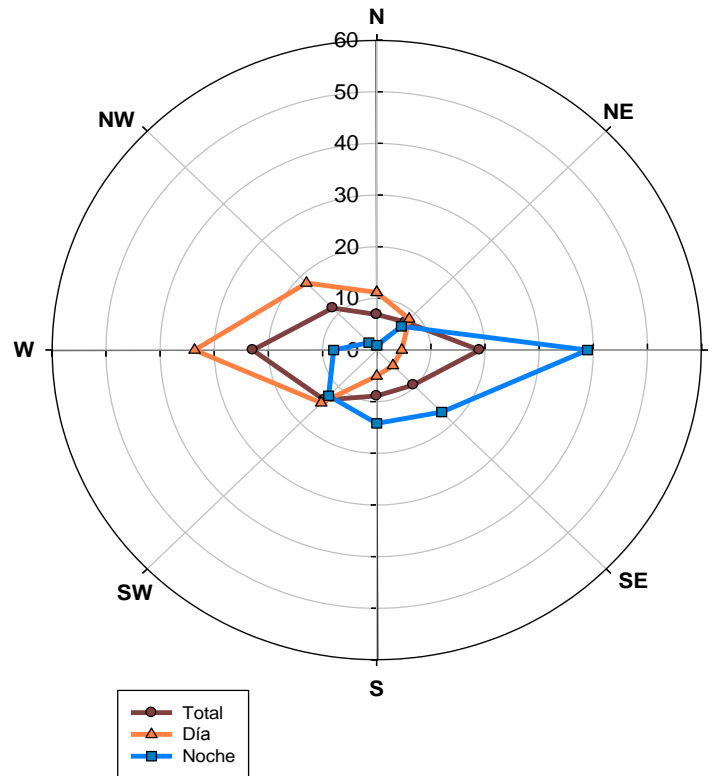


Figura 2. Rosa de los vientos diurna, nocturna y total.

Las precipitaciones fueron normales, registrándose durante 8 días con valores comprendidos entre 0.5 y 17 mm. El registro más alto se produjo el 18 de junio debido a una gran tormenta. El número de horas de sol osciló entre 3.5 y 15.1. Valorando la campaña de medidas en conjunto, la frecuencia de días casi totalmente despejados fue baja, ya que sólo 19 del total presentaron ausencia o casi ausencia de nubes, por encima de 14 horas de sol. Este mismo resultado fue corroborado a partir de las medidas del coeficiente de extinción del perfilador y de la cobertura nubosa (nubes totales) observada a las 7, 13 y 18 h., la cual aparece representada en la Figura 3 para cada uno de los días de medida. La mayor frecuencia de nubes fue de evolución diurna, tendiendo a aumentar desde las 7 hasta las 13. Junio fue más nuboso que julio. Dado que no disponemos de información a escala climatológica en Segovia, no podemos aseverar si la presencia de nubes fue un hecho característico de esta campaña o si se trata de un fenómeno habitual. En cualquier caso, la presencia de días nubosos, en mayor o menor medida, presidió el período de medidas experimentales.

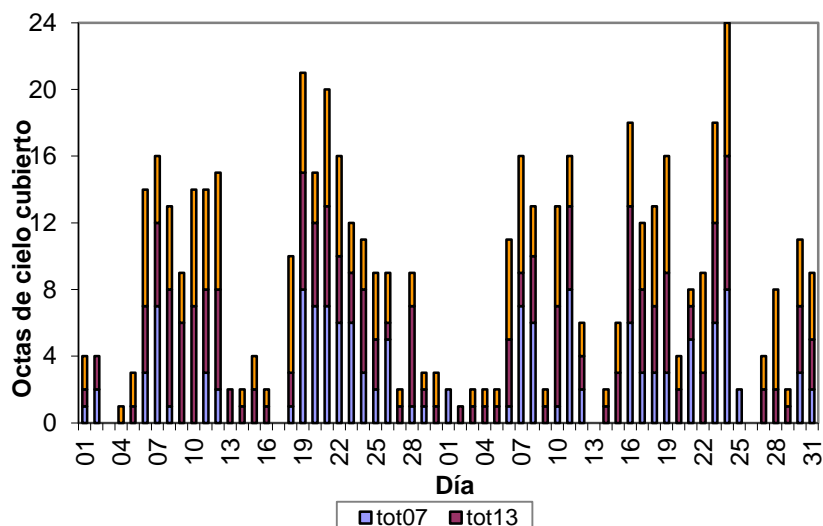


Figura 3. Cobertura nubosa expresada como nubes totales.

3.3. Datos del perfilador

El perfilador tuvo algunos problemas de funcionamiento que fueron subsanados en 2 revisiones de la compañía alemana efectuadas en junio y julio. Durante la campaña de medidas se midieron en continuo los perfiles verticales durante 16 días en junio y 21 en julio, cubriendo escenarios contrastados, caracterizados por alta y baja actividad fotoquímica. Los datos de julio tuvieron mayor calidad debido a una mejora en las prestaciones del alineamiento que condujeron a reducir el rango mínimo del equipo así como a la mejora general de las condiciones meteorológicas, y en concreto, a la inferior nubosidad registrada. Las medidas se realizaron durante unos 37 días completos, lo que considerando el carácter tecnológicamente avanzado de este equipo y su forma de uso habitual en campañas europeas su rendimiento puede considerarse altamente satisfactorio. La amplia información diaria generada fue adquirida desde la UVA habitualmente mediante control remoto.

3.4. Perfiles verticales del coeficiente de extinción. Evolución temporal

Cómo hemos mencionado las medidas del perfil vertical del coeficiente de extinción que realiza el equipo ofrecen una excelente oportunidad para valorar las posibilidades operacionales de describir la evolución temporal de la altura de capa de mezcla u otras estratificaciones observadas en el emplazamiento de

medidas. La Figura 4 muestra la evolución del coeficiente de extinción obtenida durante tres días típicos consecutivos, desde el 16 hasta el 18 de junio. Durante este período de tiempo las temperaturas máximas experimentaron un aumento progresivo, evolucionando desde 25°C hasta 32°C. Los tres días fueron soleados. Las medidas llegaron a alcanzar una altura superior a los 3000 m, bien perceptibles a través del gran aumento del coeficiente de extinción. Estas condujeron a una intensa tormenta a las 19 h con aparato eléctrico que dio lugar a un lugar a un fallo eléctrico en las instalaciones dejando fuera de servicio todos los equipos.

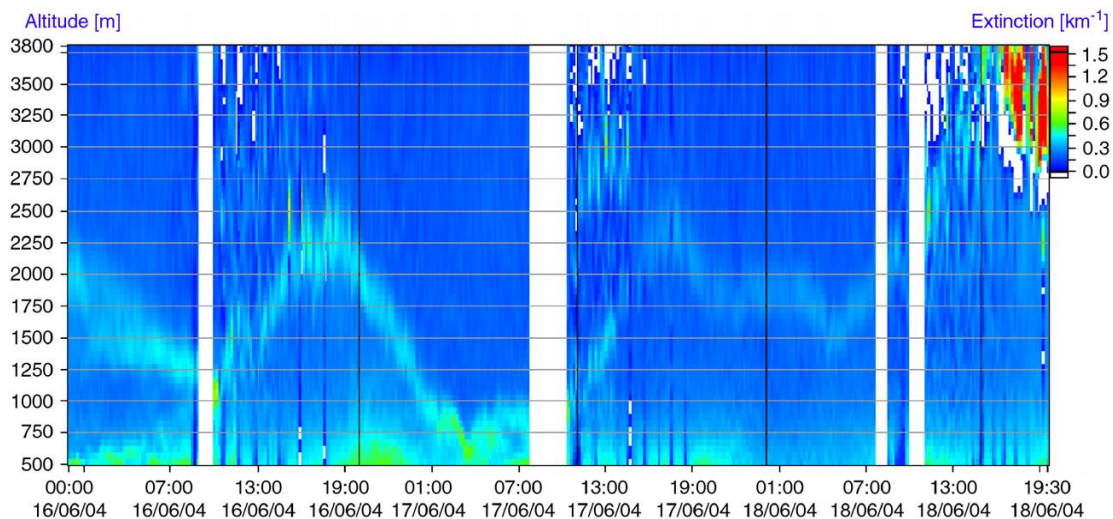


Figura 4. Evolución horaria de los perfiles verticales del coeficiente de extinción durante el período 16-16 de junio.

De la observación de la Figura se desprenden las siguientes conclusiones:

- La típica evolución de la altura de la capa de mezcla durante el período diurno, alcanzando valores máximos similares, unos 2500 m los dos primeros días en las horas centrales del día, aproximadamente coincidiendo con la hora en la que se registran las máximas temperaturas ascendiendo a unos 3000 m el día 18.
- La formación de una célula convectiva a unos 3000 m, particularmente bien definida el 17 de junio entre las 11 y las 12, debido al efecto de "chimenea" originadas en la primera etapa del desarrollo convectivo de las masas de aire debido al calentamiento de las laderas del Guadarrama.

- La formación de una capa nocturna estable al principio del período de enfriamiento radiativo. La formación de este estrato fue bastante frecuente presentando una tendencia a disminuir en altura durante el período nocturno. El 16 de junio evolucionó desde unos 2000 a 1250 m a las 0 y 6 h, el 17 de junio descendió a 500 m (el mínimo rango de funcionamiento del perfilador ese día) y el día 18 presentó una variación más débil, disminuyendo desde 2000 a 1500 m.

La figura 5 muestra con más detalle la evolución temporal del coeficiente de extinción en función de la altura a diversas horas que se registraron el día 16 de junio, caracterizado por una actividad convectiva normal.

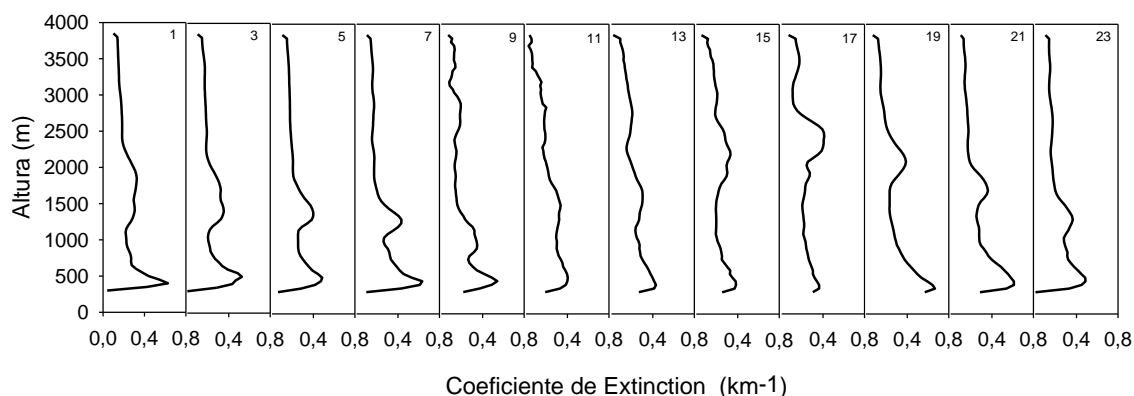


Figura 5. Perfiles verticales del Coeficiente de Extinción correspondientes al día 16 de Junio de 2004 para horas del día seleccionadas.

3.5. Cálculo de la altura de la capa de mezcla

Para estimar la altura de la capa de mezcla hemos utilizado un método de inspección visual basado en un análisis cualitativo del coeficiente de extinción siguiendo un procedimiento similar al descrito en la bibliografía (Mok and Rudowicz, 2004). La profundidad de los perfiles de la altura de la capa de mezcla se determinó utilizando el punto de transición donde la cantidad de aerosol o los valores del coeficiente de extinción bajo condiciones libres fueron más bajas. *Y para la altura de la capa de mezcla hemos supuesto que estaba localizada a la misma altura que se registraron los valores máximos del coeficiente de extinción. La evolución de la altura de la capa de mezcla de todos los datos durante el período en el que comienza a desarrollarse hasta que colapsa, considerando

todos los datos obtenidos en la campaña de medidas se muestra en la Figura 3. En promedio el máximo valor, fue 2150 m, un resultado acorde con otros reportados en la bibliografía en regiones continentales. Los máximos valores diarios tendieron a producirse a las mismas horas en que se registraron las temperaturas máximas.

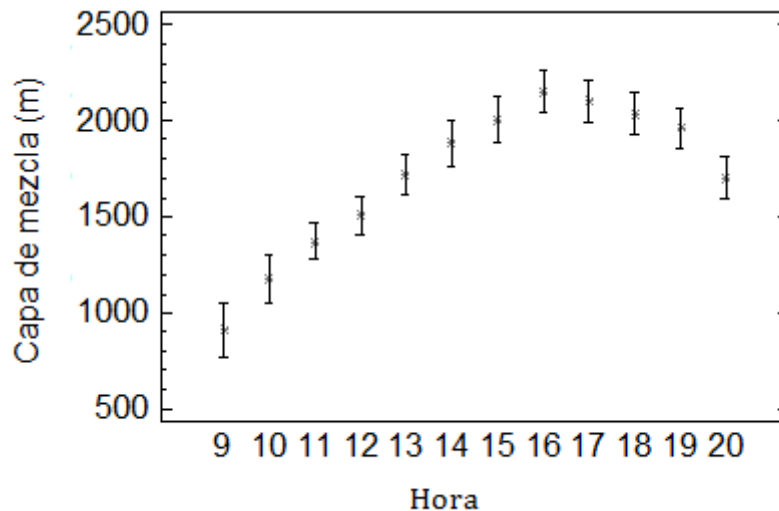


Figura 6. Evolución horaria de las alturas medias de la capa de mezcla en la estación de medida durante los meses de Junio y Julio. Las barras muestran los intervalos de confianza al nivel de significación del 95%.

3.6. Comparación entre los resultados experimentales y los modelados utilizando un modelo convencional

Del conjunto de modelos descritos en la bibliografía para la estimación práctica de la altura de la capa de mezcla, hemos seleccionado el modelo lagrangiano, HYSPLIT 4, (Draxler and Rolph, 2003). La razón de esta elección reside, entre otras, que ha sido también utilizado para el cálculo de retrotrayectorias de las masas de aire. Este modelo, ampliamente aplicado en numerosos estudios, asume la presencia de una capa bien definida en la cual tiene lugar el transporte y la dispersión de los contaminantes. Calcula la profundidad de la altura de la capa de mezcla a partir de los datos de inversión de la temperatura potencial en cada punto de la malla. El modelo supone que el espesor de la capa fronteriza es igual a la altura a la que la temperatura potencial supera al valor en superficie en 2 K. Dicho análisis se realiza a partir de los datos de temperatura potencial disponibles en cada punto de la malla desde arriba

hacia abajo al objeto de reducir la influencia de la formación de estratos estables próximos a la superficie. Este enfoque reduce la influencia de posibles estratos formados cerca del suelo. Además supone que la mínima profundidad es de 250 m durante todas las horas. La inter-comparación de los resultados experimentales y modelados se ha restringido al período de desarrollo e inicio de colapso de la capa de mezcla, desde las 09:00 GMT hasta las 20:00.

La Figura 7 muestra los resultados del coeficiente de correlación obtenidos cada una de las horas del día. Los círculos negros corresponden a ajustes estadísticamente significativos al 99% de nivel de confianza ($p < 0.01$) y los cuadrados corresponden a ajustes estadísticamente significativos al 90% ($p > 0$ o igual a 0.01). A primeras horas de la tarde, desde las 13:00 a las 17:00 GMT, el rango de coeficientes osciló entre 0.612 y 0.712 mientras que en las restantes horas varió entre 0.369 y 0.511. De aquí se desprende que el modelo suministra resultados satisfactorios cuando ésta está casi o totalmente desarrollada.

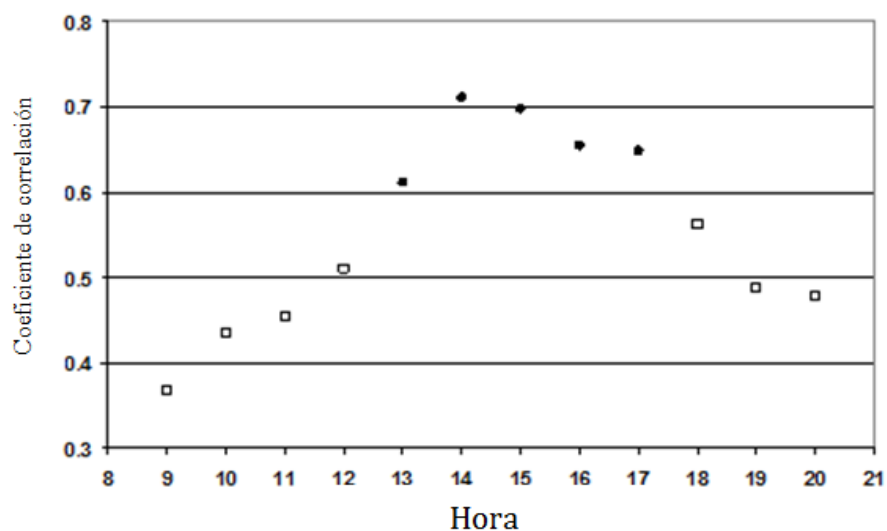


Figura 7. Coeficientes de correlación del ajuste de regresión lineal entre la altura de la capa de mezcla de los perfiles medidos y los obtenidos

CAPITULO 4

EVOLUCIÓN DINÁMICA DE UNA INTRUSIÓN SAHARIANA. INFLUENCIA SOBRE LAS CONCENTRACIONES DE AEROSOLES PM₁₀

Basado en el artículo incluido en el Apéndice I

Ground laser remote sensing measurements of a Saharan dust outbreak in Central Spain. Influence on PM₁₀ concentrations in the lower and upper Spanish plateaus

Publicado en la revista Chemosphere (2007) 229-239

M.L. Sánchez, M.A. García, I.A. Pérez, B. de Torre

Department of Applied Physics, Faculty of Sciences, University of Valladolid, Spain

4.1. Introducción

Aunque la campaña de medidas estuvo inicialmente dirigida a describir los perfiles verticales de ozono durante el período de medidas, los registros horarios del coeficiente de extinción mostraron la presencia de una severa intrusión Sahariana en la Península Ibérica. Las medidas obtenidas ofrecieron una excelente oportunidad para describir sus principales características y dinámica evolutiva así como su influencia en las concentraciones de partículas, PM_{10} , registradas en superficie en algunas estaciones representativas tanto de la meseta sur como de la meseta norte. Este análisis sirvió para analizar con más detalle los procesos atmosféricos dominantes en Segovia. El objetivo de este Capítulo es mostrar los resultados obtenidos más relevantes.

4.2 Condiciones meteorológicas y trayectorias de masas de aire

Durante el período de estudio de las temperaturas máximas oscilaron entre 30 y 36 °C, registrándose a las 14-15 h. Los máximos más altos tuvieron lugar el día 25. La Figura 1 muestra la evolución horaria de la velocidad y de la dirección de viento.

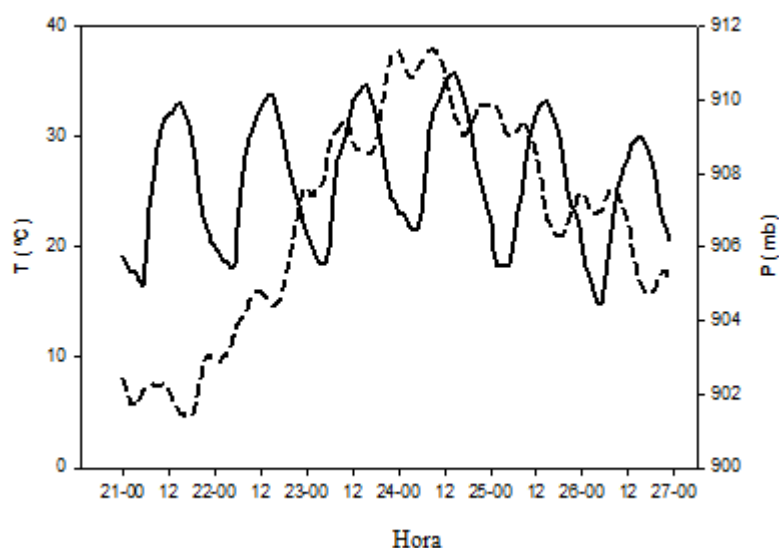


Figura 1. Evolución horaria de la temperatura y de la presión atmosférica.

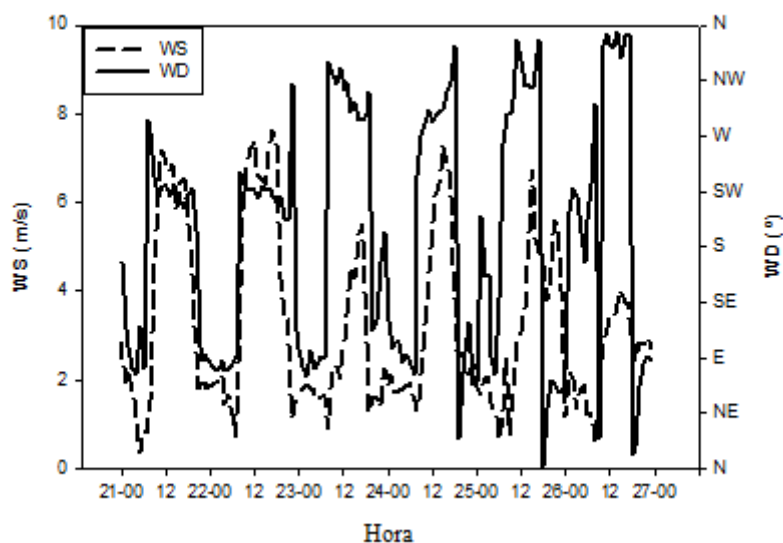


Figura 2. Evolución horaria de la dirección y velocidad del viento.

La inspección de esta Figura, y en concreto el ciclo de velocidad de viento, WD, muestra los rasgos siguientes. Durante el período de enfriamiento radiativo, desde las 18-20 hasta las 6-7 h, los vientos dominantes fueron de componente E-SE. Cuando comienza el período de calentamiento, la dirección vira en contra de las agujas del reloj, hacia el W-NW, manteniendo esta dirección durante la mayor parte del período de calentamiento. El ciclo de la velocidad de viento, WS, fue consistente con los efectos térmicos inducidos por el Guadarrama caracterizados por valores altos, hasta 7.6 m s^{-1} , durante el período de actividad convectiva, desde las 11 hasta las 18 h, en contraste con la dominancia de vientos débiles registrados durante la noche, unos 2 m s^{-1} . Durante el período nocturno los vientos catabáticos, de intensidad variable, fueron dominantes.

La Figura 3 muestra las retro-trayectorias de las masas de aire a las 12 UTM calculadas mediante el modelo HYPSTYT desde el 21 hasta el 26 de julio. Como se desprende de dichas Figuras la influencia de masas de aire procedentes del Sahara comenzó a ser claramente visible el día 23 de julio en los estratos superiores, fueron más evidentes el 24 en todas las altitudes, su intensidad comenzó a disminuir el día 25 y el día 26 se desplazaron al oeste de Mauritania. Las trayectorias de las masas de aire durante el día (no mostradas aquí), se

desplazaron hacia el Atlántico Sur. De estos resultados se desprende que la mayor intensidad de la intrusión tuvo lugar los días 23 y 24.

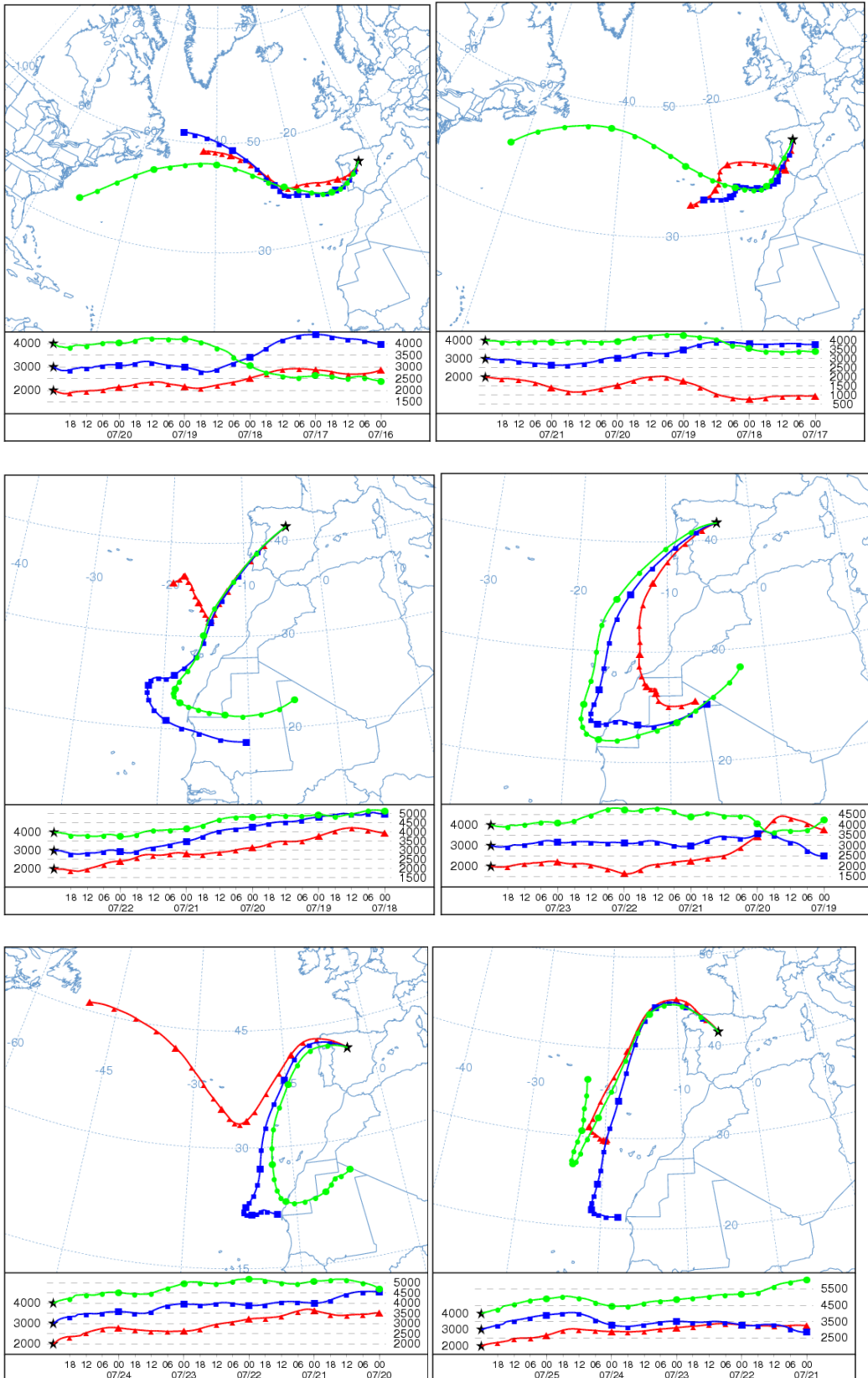


Figura 3. Retro-trayectorias de masas de aire calculadas a 2000, 3000 y 4000 m AGL a su llegada al lugar de medidas a las 0 h los días 21, 22, 23, 24, 25 y 26 de julio.

4.3. Perfiles verticales del coeficiente de extinción

La Figura 4 muestra la evolución horaria del coeficiente de extinción durante el período 21-26 de julio.

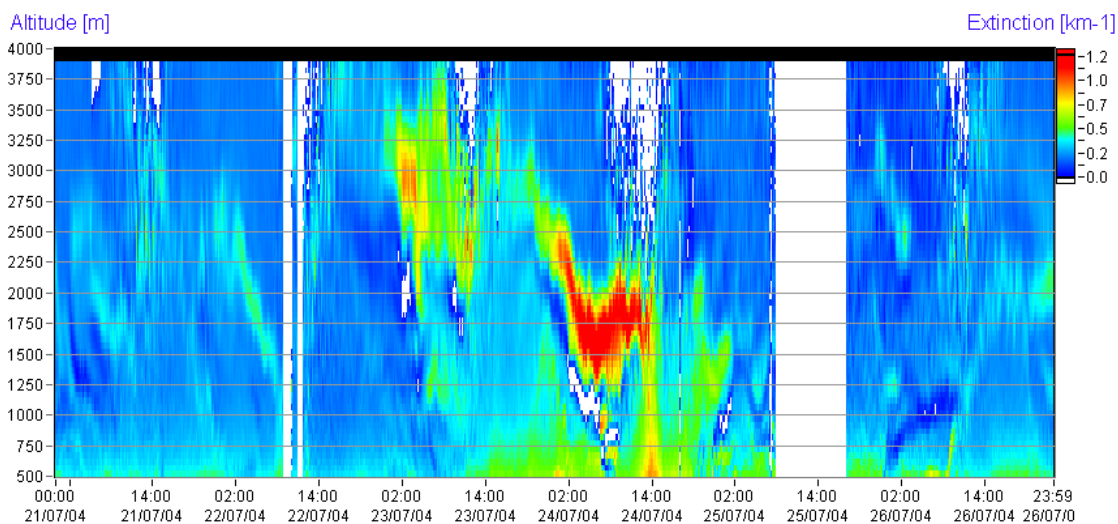


Figura 4 Evolución horaria de los perfiles verticales del coeficiente de extinción desde el día 21 hasta el día 28 de julio.

La intrusión comenzó a observarse a alrededor de las 23 h del día 22 de julio, persistió el día 23 y alcanzó su más severa actividad el día 24. A partir del mediodía su intensidad comenzó a disminuir. De la Figura anterior y el análisis de la evolución de los perfiles verticales a horas seleccionadas del día, no mostrados aquí, se pueden extraer las principales conclusiones:

- La gran variabilidad del coeficiente de extinción tanto en espesor como en altura. Durante el período nocturno la altura descendió desde 3100-2000 m a 2500-1200 m durante los días 21 y 22 de julio en contraste con el aumento de altitud a mediodía, hasta 3300 m el 23 de julio y, aunque menos perceptible, el día 24 de julio.
- El aumento durante las 13-14 h el 24 de julio, debido al efecto "chimenea" impuesto por los movimientos convectivos del Sistema Central así como el intenso movimiento descendente a últimas horas del día 24.
- La importante estratificación obtenida durante el período nocturno y a primeras horas de la mañana. Obsérvese la presencia de un estrato enriquecido desde las 2 hasta las 10 h el día 24 así como la formación de pequeños estratos en los niveles bajos, inferiores a 700 m.

Estos resultados sugieren la dinámica de la intrusión estuvo dominada por los efectos superpuestos de los procesos atmosféricos asociados al transporte a distancia y la características impuestas por la topografía del Guadarrama. De hecho la intensidad de los procesos convectivos durante la intrusión podrían haber sido responsables de inyecciones de aerosoles localizadas en capas superiores a las del máximo alcance del equipo.

Como complemento sobre la contribución relativa de los procesos de mezcla y advección, mostramos en la Figura 5 la evolución temporal del coeficiente de extinción medio en toda la columna, ECT, los valores máximos en todo el estrato, EC1, y los valores máximos en los estratos más bajos, EC2. A efectos comparativos los valores de ECT han sido normalizados considerando el número de datos horarios disponibles. En lo que respecta a EC2, éstos corresponden a los máximos valores obtenidos en estratos enriquecidos situados a alturas inferiores de 650 m y cuando éstos no se detectaron los correspondientes a 500 m, que fue en términos generales el rango más bajo del equipo.

Los valores de ECT registrados durante los días 21-22, 25-26 y desde el día 23 hasta últimas horas de la tarde del día 24, son consistentes con la advección de masas de aire "limpias" y con partículas saharianos. Este resultado, que contrasta con la estratificación vertical observada, parece confirmar el importante papel que desempeñan los procesos de mezcla en las variaciones de los partículas en altura observadas durante la intrusión.

La falta de similitud entre la evolución temporal del coeficiente de extinción en las bajas y altas altitudes. Este resultado puede apreciarse en la Figura 5, donde aparecen representados la evolución horaria de los máximos valores registrados en todo el estrato, EC1, y en los niveles más bajos, EC2. Nótese el evidente desfase entre EC1 y EC2, particularmente bien observado el 23 de julio a las 12 h. La presencia de este último máximo se produjo unas 2 h después de la formación y descenso en altitud de un estrato enriquecido de partículas,

mostrando de nuevo el importante papel que pueden desempeñar las inyecciones de capas superiores a las inferiores.

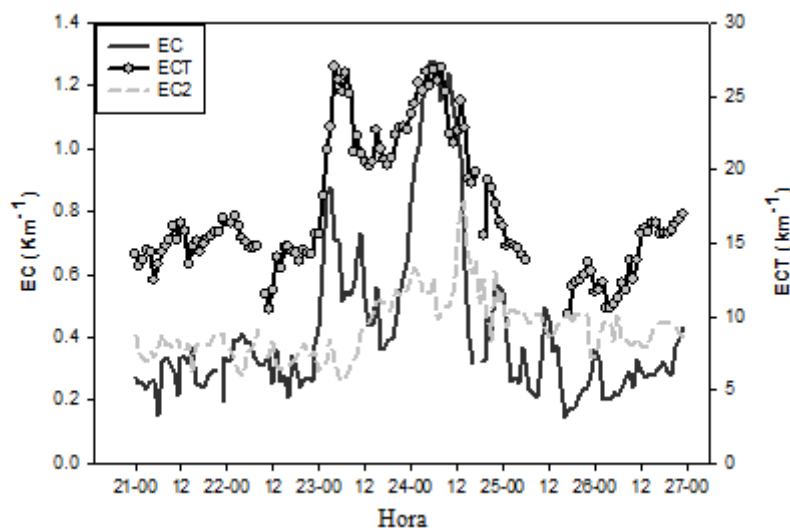


Figura 5. Evolución horaria del coeficiente de extinción máximo en todo el estrato, EC, y en las capas más bajas, ECT.

4.4 Influencia de la intrusión sahariana sobre las concentraciones de aerosoles PM₁₀

La Figura 6 muestra la importante influencia de la intrusión sobre las concentraciones diarias de PM₁₀ registradas en las 4 estaciones seleccionadas, Guadalajara, Móstoles, Chapinería y Valladolid. Desafortunadamente las medidas en Segovia no estuvieron disponibles. El día 21, las medias diarias oscilaron entre 38 to 40 $\mu\text{g m}^{-3}$, el 22 comenzaron a aumentar en Chapinería y Guadalajara, 56 and 54 $\mu\text{g m}^{-3}$, el 23 se registraron valores aproximadamente el doble en todas las estaciones, las concentraciones extremas fueron 94 and 130 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Móstoles y Valladolid respectivamente. Finalmente, los valores registrados el día 24 en las mismas estaciones fueron 185 and 245 $\mu\text{g m}^{-3}$. El impacto en Valladolid fue ya imperceptible el 25, mientras que Chapinería mostró la mayor persistencia, 107 $\mu\text{g m}^{-3}$. El día 26 las concentraciones recuperaron la normalidad en todas las estaciones, desde 32 a 50 $\mu\text{g m}^{-3}$. El impacto temporal inferior en Valladolid, 2 días, con respecto a las estaciones emplazadas en la meseta sur, 3-4 días, es consistente con la localización geográfica de las estaciones de muestreo con respecto al origen de la intrusión.

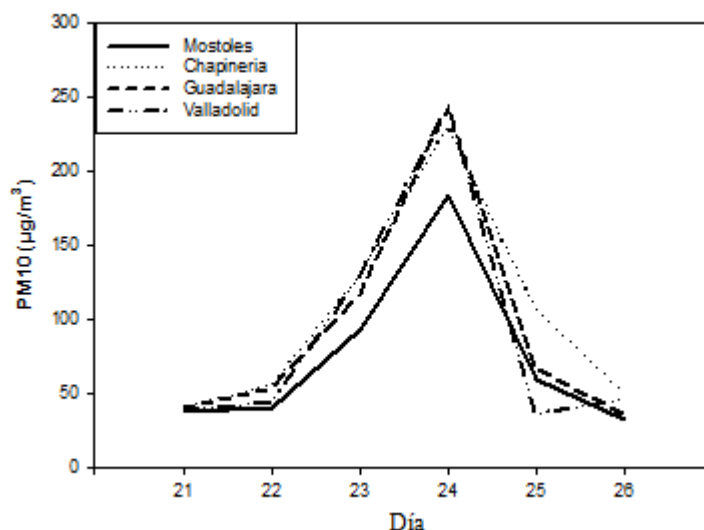


Figura 6. Evolución de las concentraciones diarias de aerosoles PM_{10} desde el día 21 hasta el día 26 de julio en 3 estaciones emplazadas en la Meseta Sur y 1 en la Meseta Norte.

El impacto sobre las concentraciones horarias de aerosoles PM_{10} fue aún más espectacular tal y como puede apreciarse en la Figura 7. El 23 de julio los máximos valores oscilaron entre 196 to 368 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Móstoles y Valladolid respectivamente y el día 24 ascendieron a 598, 439, 369 and 322 $\mu\text{g m}^{-3}$ en Valladolid, Guadalajara, Móstoles y Chapinería, respectivamente.

La comparación entre las Figuras 5 y 7 permite concluir la importante influencia del coeficiente de extinción observado en las capas más bajas, ECT, sobre las concentraciones horarias de aerosoles PM_{10} en todas las estaciones analizadas.

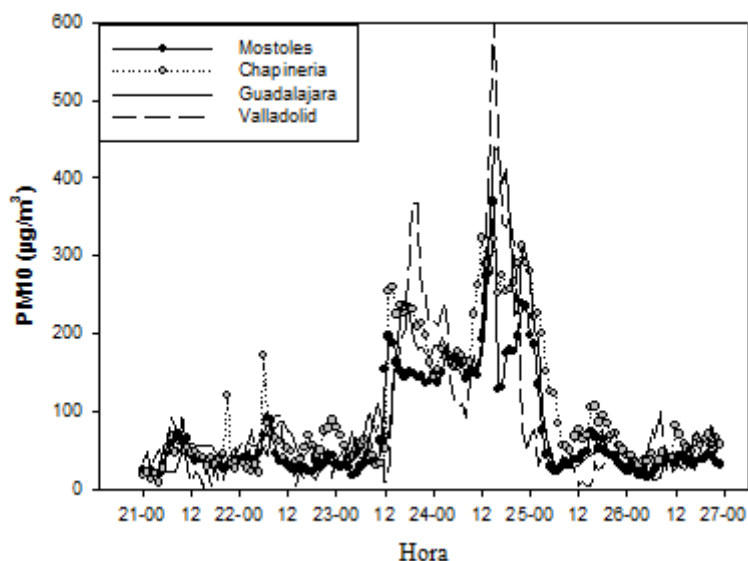


Figura 7. Concentraciones horarias de aerosoles PM_{10} registradas en 4 estaciones de la meseta norte y de la meseta sur desde el día 21 hasta el día 26 de julio

Para establecer la relación cuantitativa entre las concentraciones PM_{10} y el coeficiente de extinción, ECT, hemos realizado un ajuste de regresión lineal entre los valores horarios de las dos variables registradas durante los días 23 y 24 de julio. Los coeficientes de correlación fueron satisfactorios, oscilaron entre 0.72 to 0.67 en Mostoles y Guadalajara, en contraste con la débil o inexistente correlación encontrada antes y después de la intrusión sahariana durante el período de estudio, los cuales oscilaron entre 0.03 to 0.28. La baja escasa variabilidad de la pendiente de cada ajuste lineal individual, 19.2%, corrobora el impacto similar de la intrusión sobre las concentraciones horarias PM_{10} registradas en el área de estudio.

CAPITULO 5

CONCENTRACIONES DE OZONO EN SUPERFICIE

5.1 Introducción

El objetivo de este Capítulo es describir los principales resultados de las concentraciones de ozono registradas en la estación que instalamos en Segovia. A tal efecto valoramos la calidad del aire obtenida, presentamos el ciclo diario y la influencia de las principales variables meteorológicas, la temperatura, la velocidad y la dirección del viento. Asimismo, hemos incluido un análisis comparativo con los resultados obtenidos en las 3 estaciones que hemos considerado más representativas de la cuenca de Madrid situadas a barlovento. Este análisis nos ha permitido concluir la influencia del penacho urbano de Madrid en todas ellas. De las 3, la estación de Buitrago de Lozoya ha sido la que ha presentado similitudes con la estación de Segovia.

5.2. Concentraciones de ozono en superficie

La Figura 1 muestra las concentraciones horarias de ozono obtenidas durante los meses de junio y julio y la Figura 2 el ciclo diario utilizando un diagrama de bloques.

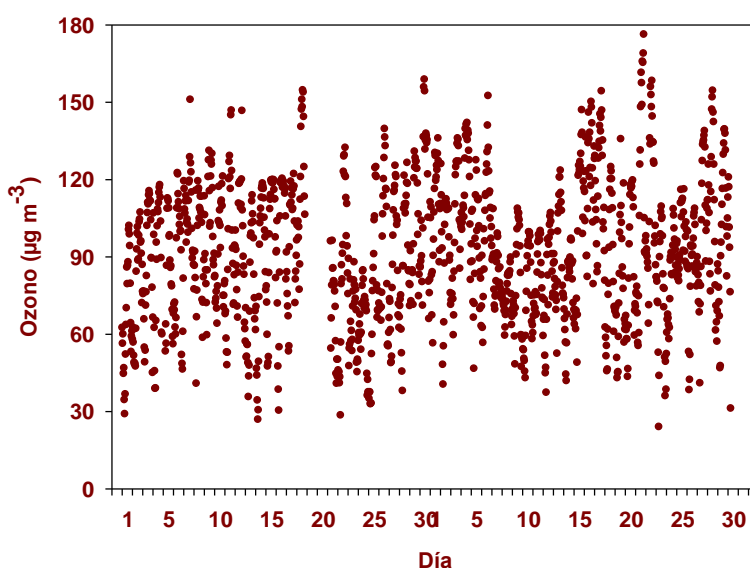


Figura 1. Diagrama de dispersión de las concentraciones horarias de ozono.

La Figura 2 muestra el ciclo diario en un diagrama de bloques. Su análisis muestra la típica evolución horaria de este contaminante de origen fotoquímico, con valores mínimos a las 5 y 6 de la mañana, 63 y 57 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

Los niveles más altos se alcanzaron en las horas centrales del día, entre las 14 y 16 h, arrojando un valor medio de $115 \mu\text{g m}^{-3}$. Asimismo se observa cómo los datos muestran una distribución estadística prácticamente simétrica durante todo el día presentando solamente algunos valores extremos bien observables en los registros más altos.

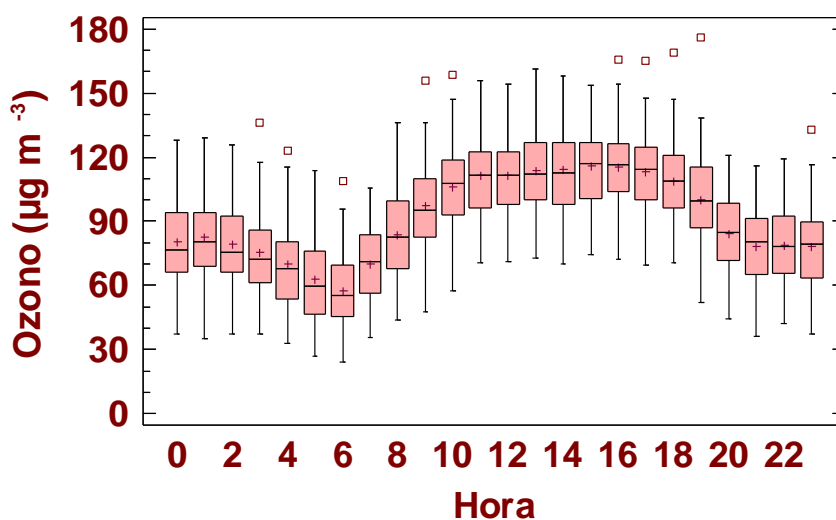


Figura 2. Ciclo diario del ozono en superficie.

La Tabla I muestra la estadística básica de las concentraciones horarias de ozono. La concentración media fue $91.3 \mu\text{g m}^{-3}$, el rango intercuartílico $39.9 \mu\text{g m}^{-3}$ y los valores mínimo y máximo fueron 24.0 y $176.2 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Considerando el valor máximo, durante el período de medidas no se produjo ninguna superación para el umbral de información a la población. Los máximos diarios, representados en la Figura 3, tendieron, en general a ser bajos y mostraron una gran variabilidad. La Figura 4 muestra el histograma de las frecuencias horarias de las concentraciones máximas de ozono.

ESTADÍSTICO	Ozono ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Media	91.3
Mediana	90.3
Desviación típica	27.1
Máximo	176.0
Primer cuartil	71.3
Tercer cuartil	111.2
Rango intercuartílico	39.9
Percentil 95	135.9
Percentil 98	147.1
Asimetría tipificada	1.3
<i>Curtosis tipificada</i>	-3.5

Tabla I. Estadística básica para los valores horarios.

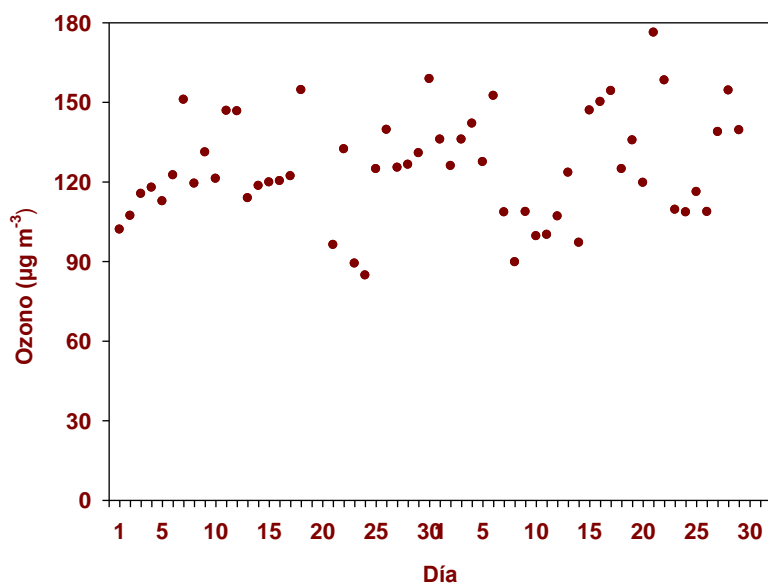


Figura 3. Niveles de ozono máximos diarios.

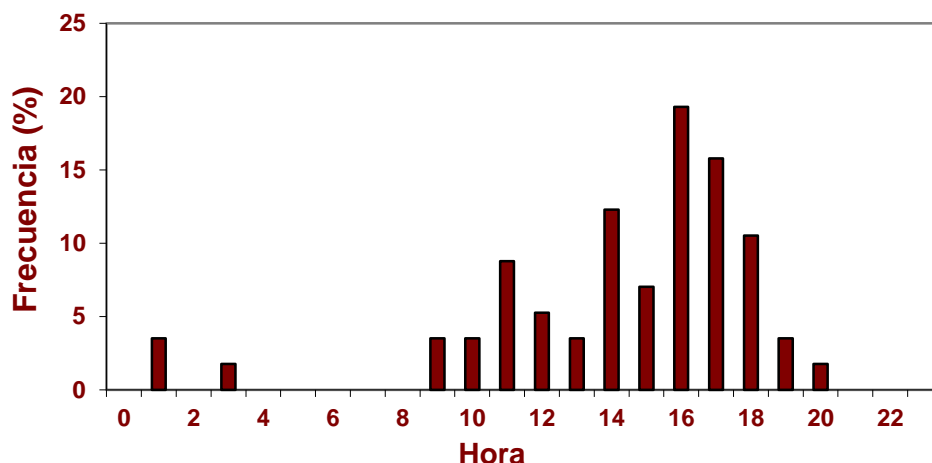


Figura 4. Histograma de frecuencias horarias de los máximos diarios de ozono.

Como se deduce de dicha Figura los máximos diarios más frecuentes se produjeron a últimas horas de la tarde, 16-17 h, aunque también ocasionalmente tuvieron lugar a horas tempranas, las 11 h, o durante la noche, a la 1 y a las 3 h. En lo que respecta al promedio horario de los máximos, representado en la Figura 5, los niveles superiores se registraron a las 19 h, lo que considerando que se trata de hora solar, significa que se produjeron bastante tarde.

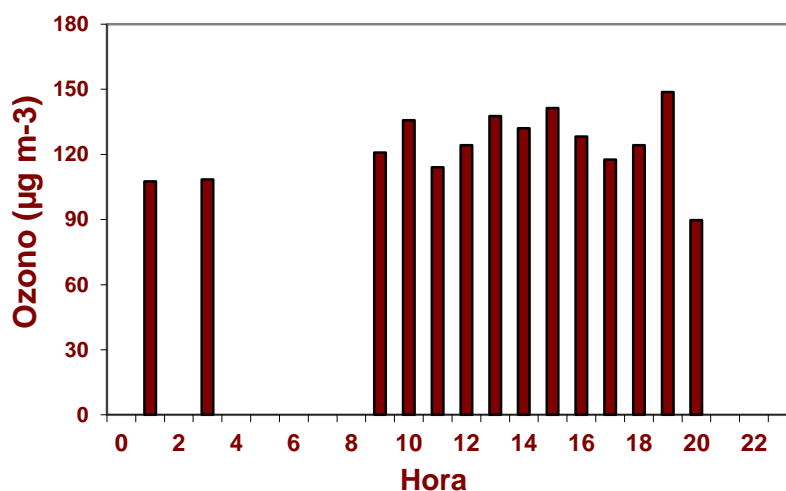


Figura 5. Promedios horarios de los máximos de ozono

Para caracterizar la calidad del aire para la protección de la salud humana, $120 \mu\text{g m}^{-3}$, siguiendo la Directiva 2002/3CE, hemos determinado el máximo de las medias móviles octohorarias cada día. El número de ellos en el que se

registraron superaciones fue 19, 7 en junio y 12 en julio, como se aprecia en la Figura 6. Además, un análisis más detallado mostró que los valores más altos se obtuvieron, aproximadamente, entre las 17 y 19 h, resultado lógico debido al mayor peso de los niveles superiores de ozono durante las horas centrales del día. Sin embargo cabe destacar que durante algunos días (por ejemplo, el 3 en junio y 4 en julio) el aumento de las medias móviles octohorarias se produjo entre las 2 y 4 h. Este resultado se debe a la presencia de máximos de ozono nocturnos o valores relativamente altos como ya se ha mencionado.

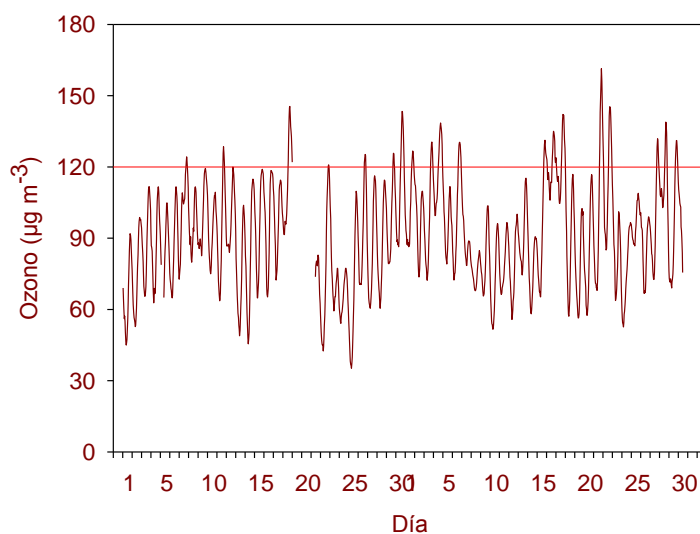


Figura 6. Valores octohorarios de ozono.

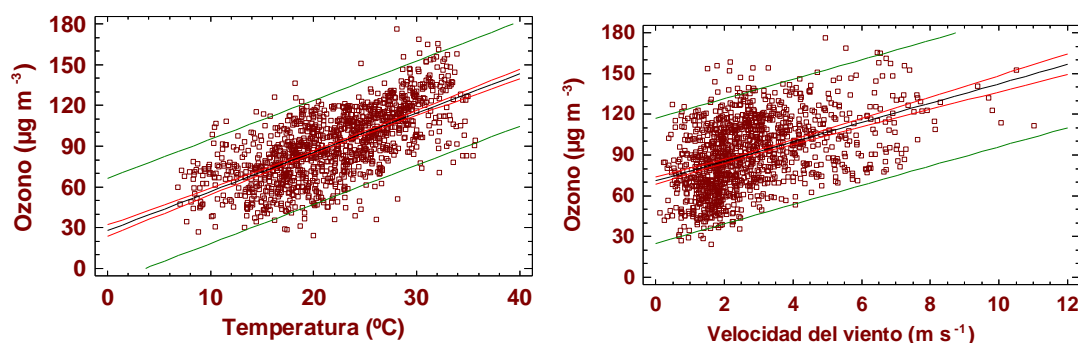
Por último, se ha calculado el valor de AOT40 como parámetro indicador del umbral para la protección de la vegetación. Se presenta en la Tabla II a título estimativo ya que no se dispone de datos correspondientes al mes de mayo. El resultado obtenido, de nuevo siguiendo las pautas de la Directiva EC, resultó $30183 \mu \text{ m}^{-3} \text{ h}$, valor bastante alto ya que supera el umbral establecido en la legislación ($18\,000 \mu \text{ m}^{-3} \text{ h}$ como valor objetivo).

	Datos horarios totales	Datos superan $80 \mu \text{ g m}^{-3}$ (período de referencia)	Acumulación ($\mu \text{ g m}^{-3} \text{ h}$)
Mayo			
Junio	361	282	8776.7
Julio	378	301	9873.4

Tabla II. Estimación de la calidad del aire para la protección de la vegetación.

5.3 Influencia de las variables meteorológicas sobre los niveles de ozono en superficie

En este apartado presentaremos la influencia que ejercen las principales variables meteorológicas sobre los niveles de ozono. La Figura 7 muestra los resultados de un ajuste de regresión simple en función de la temperatura. La línea negra representa el resultado del ajuste y las de color verde y rojo los límites de confianza y de predicción, respectivamente. El coeficiente de correlación fue bastante satisfactorio, 0.669, y resultó ser estadísticamente significativa ($p < 0.01$) para un nivel de confianza del 99 %. Un resultado similar se obtuvo con la humedad relativa, siendo en este caso el coeficiente de correlación -0.669. El signo negativo se debe a la buena anticorrelación que presentan la temperatura y la humedad relativa, Figura 8.

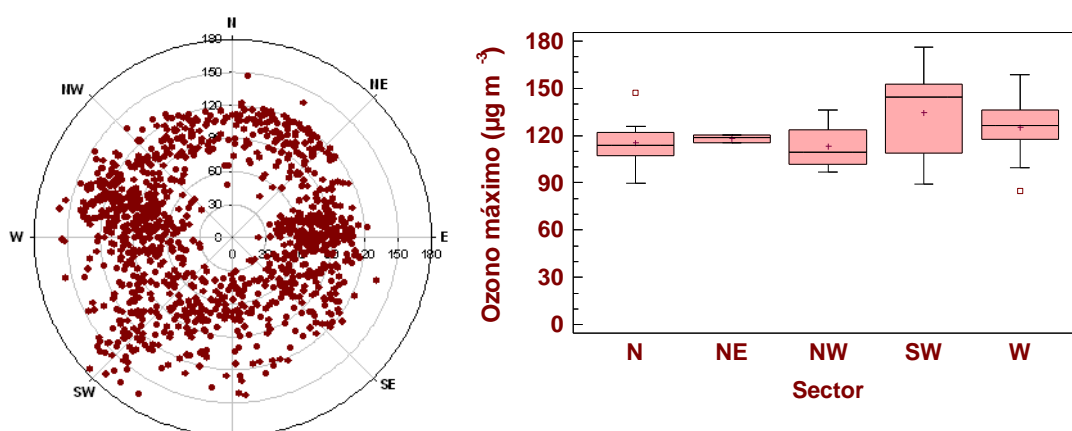


Figuras 7 y 8. Ajuste de regresión lineal de las concentraciones de ozono con la temperatura y la velocidad de viento.

El ajuste lineal con la velocidad del viento, fue de nuevo estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 99%, arrojando un coeficiente de correlación inferior, 0.446. La dependencia encontrada muestra un aumento de los niveles de ozono a medida que aumenta el viento y viceversa, Figura 9. Este resultado, al menos parcialmente, podría explicarse teniendo en cuenta el ciclo diario de la velocidad del viento, qué como se ha mencionado, es superior durante el día, coincidiendo con el período de formación fotoquímica del ozono.

Por último, la influencia de la dirección del viento aparece representada en un diagrama de dispersión polar en la Figura 10. Como se desprende de la Figura

los valores más altos tendieron a registrarse en el sector SW y en el W-WSW mientras que los inferiores estuvieron asociadas a las direcciones E, S y SE.



Figuras 9 y 10. Diagrama polar de las concentraciones de ozono en función de la dirección del viento. Influencia de la dirección del viento en las concentraciones máximas diarias de ozono.

El aumento en el sector SW y en ocasiones del WSW, ha sido atribuido a la influencia del penacho urbano de Madrid, situado al SE de Segovia, debido a la distorsión que introducen los efectos de canalización y la formación de brisas en el Sistema Central tal y como ya fueron documentados a partir de las medidas experimentales realizadas en los Montes de Valsaín. La influencia de la componente de viento SW y, parcialmente W, es más evidente cuando se consideran los máximos de ozono diarios tal y como se muestra en la Figura 10 en un diagrama clásico de bloques. Nótese la ausencia de datos en los sectores E, SE y S. Ello se debe principalmente al cambio de régimen de vientos durante el día y la noche ya expuesto en el Capítulo 3. El predominio de estas direcciones durante la noche evidentemente determina que en esos sectores no haya aparecido ningún máximo de ozono. Para analizar si existen o no diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones asociadas a cada sector se utilizó el test de los rangos múltiples basado en el método LSD (Método de la Menor Diferencia Significativa de Fisher). En la Tabla III se muestran las frecuencias de cada una de las direcciones, las concentraciones medias obtenidas para cada una de ellas, así como los grupos estadísticamente homogéneos según la alineación del signo X en la columna. Los resultados de este test han permitido

concluir el aumento significativo en el sector SW al nivel de significación del 95%. Basados en estos resultados hemos calculado el impacto del penacho de Madrid mediante la diferencia entre los valores medios de ozono ponderados obtenidos en el sector SW y en los restantes. El valor medio obtenido ha sido $18.7 \mu\text{g m}^{-3}$.

	Frecuencia (%)	Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Grupos homogéneos
N	17.6	114.0	X
NE	5.9	118.1	XX
NW	13.7	113.2	X
W	37.3	123.1	X
SW	25.5	137.4	X

Tabla III. Estadística básica de las concentraciones máximas diarias de ozono respecto la dirección del viento.

5.4. Correlación con los niveles de ozono de las estaciones de la sierra madrileña

Para analizar la posible influencia del penacho urbano de Madrid sobre las concentraciones de ozono registradas en Segovia hemos realizado un análisis comparativo de la calidad del aire por ozono registrado en algunas estaciones representativas de la Red de Control de la Contaminación Atmosférica de la Comunidad Autónoma de Madrid. A tal efecto hemos seleccionado las más próximas a Segovia, Buitrago de Lozoya, así como Guadarrama y Colmenar Viejo. Debido a su orientación geográfica en la Cuenca de Madrid, la última se consideró inicialmente de potencial interés para caracterizar el transporte de las emisiones de la ciudad de Madrid hacia la Sierra. La Figura 11 muestra su ubicación, incluida Segovia, así como la topografía del área de estudio.

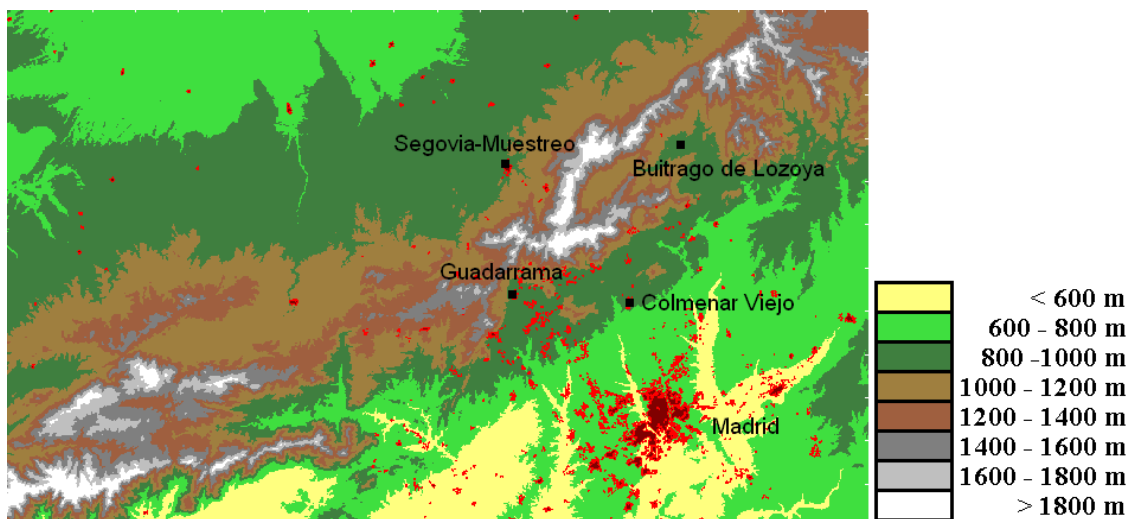
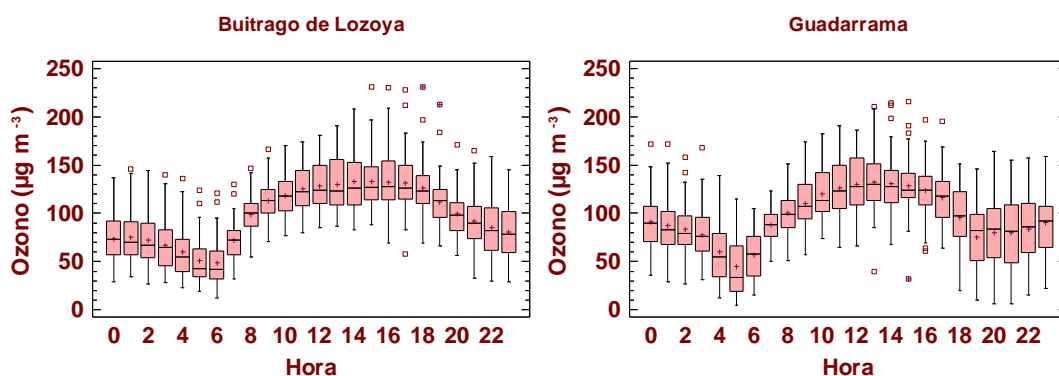


Figura 11. Mapa topográfico y emplazamiento de las estaciones de medida utilizadas.

En la Figura 12 se ha representado el ciclo diario del ozono en cada una de ellas. De su observación se desprende su similitud con el de Segovia. Sin embargo se aprecia la presencia de una mayor variabilidad de las concentraciones, especialmente en Buitrago de Lozoya y en Guadarrama, donde destaca la presencia de superaciones del valor regulado para la información de la población. Este hecho ocurrió en las 3 estaciones analizadas alcanzándose los valores máximos más altos en Buitrago de Lozoya y en Guadarrama, lo que sugiere la influencia de Madrid en la formación de ozono en la Sierra.

La Tabla VI muestra un resumen de los estadísticos más significativos de los niveles de concentración, la media, mediana, el valor máximo, el percentil 98 y el rango intercuartílico y el número de superaciones. Para facilitar el análisis comparativo hemos incluido de nuevo los resultados de Segovia.



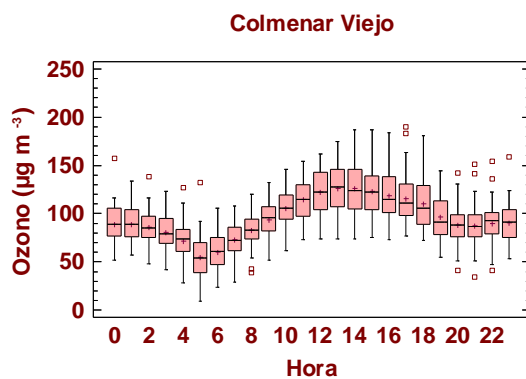


Figura 12. Ciclo diario de las concentraciones de ozono en estaciones seleccionadas en la Comunidad de Madrid.

Unidad ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Media	Mediana	Máximo Horario	Máximo Octohorario	Percentil 95 Horario	Percentil 95 Octohorario	Percentil 98 Horario	Percentil 98 Octohorario	Rango (P75-P25)	Número superaciones ($180 \mu\text{g m}^{-3}$)
Segovia	91.3	90.4	176.2	161.5	135.9	137.8	147.1	128.6	39.9	0
Buitrago de Lozoya	97.8	99.0	231.0	213.9	156.0	160.9	174.0	151.4	54.0	2
Guadarrama	96.4	97.0	216.0	193.1	155.0	160.4	175.0	146.8	52.0	7
Colmenar Viejo	95.8	93.0	190.0	172.7	146.0	148.3	162.0	140.0	37.0	3

Tabla VI. Estadística más significativa de las concentraciones concurrentes de ozono.

La mayor parte de los indicadores estadísticos mostraron mejor calidad en Segovia que en las 3 restantes. Como excepción a esta norma destacan las concentraciones medias, las cuales fueron bastante similares.

Las Figuras 13-14 muestran la frecuencia de aparición de los valores máximos registrados en todas las estaciones y el valor medio de los máximos de ozono a cada hora, respectivamente. En dichas Figuras hemos incluido de nuevo los resultados de Segovia.

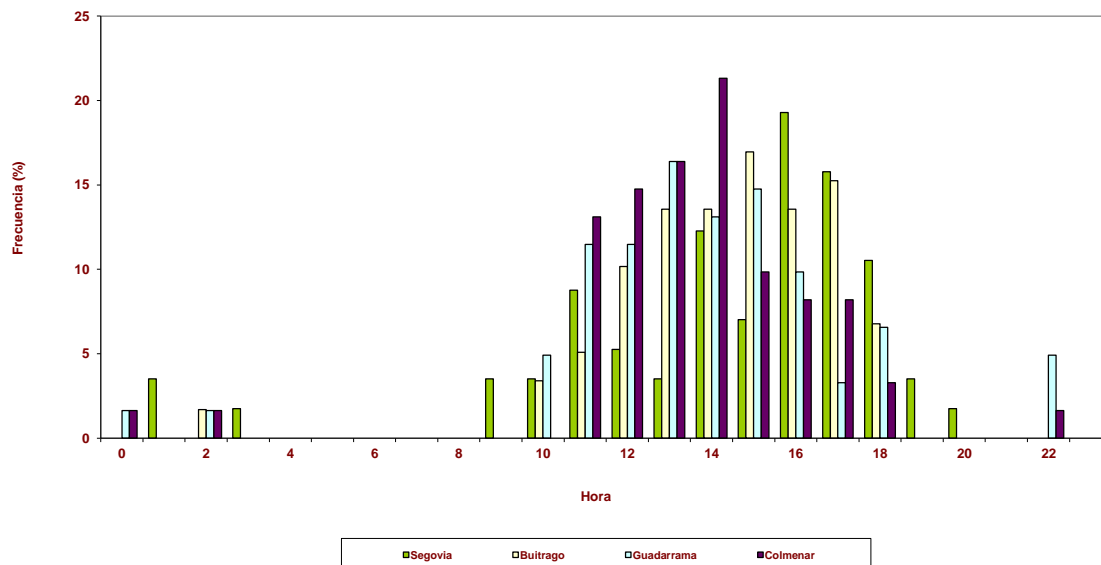


Figura 13. Frecuencia horaria de los valores máximos de ozono en Segovia y en las estaciones representativas de la Comunidad de Madrid.

La Figura 14 muestra como los máximos de ozono más frecuentes se registraron a las 14 en Colmenar Viejo, a las 15 en Buitrago de Lozoya, a las 16 en Segovia; en Guadarrama tuvieron lugar a las 13 h. El retraso en la aparición del pico de ozono más frecuente en las tres primeras estaciones, ratifica de nuevo la influencia del transporte del penacho de Madrid hacia Guadarrama, y por tanto, hacia Segovia. También se observa que en la mayor parte de las estaciones, entre las 10 y 18 h. se superan los $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (Figura 19). Esto mismo ocurre por la noche, principalmente en Guadarrama y Colmenar Viejo a las 22, 0 y 2 h.

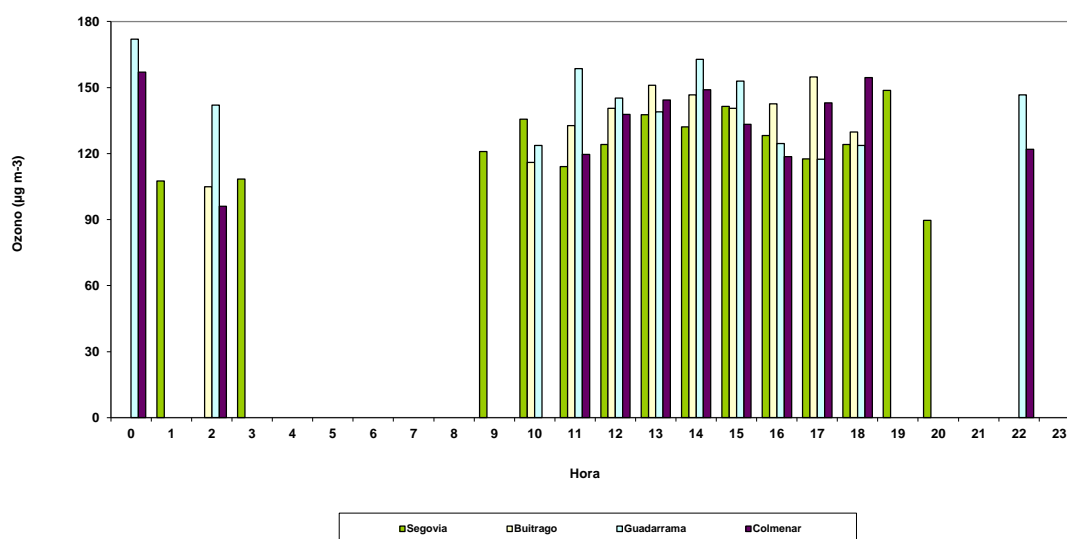


Figura 14. Valores medios de los máximos de ozono a cada hora en Segovia y en las estaciones de la Comunidad de Madrid.

Concluimos este análisis comparativo presentando los resultados obtenidos en ajustes de regresión lineal entre las concentraciones de ozono en Segovia y las 3 estaciones seleccionadas de la Cuenca de Madrid. Las correlaciones se muestran en la Figura 15 y las ecuaciones 1-3 muestran los resultados de cada uno de los ajustes, incluyendo el coeficiente de correlación.

$$\mathbf{O_3 \text{ Buitrago de Lozoya} = 2.932 + 1.024 O_3 \text{ Segovia} \quad r = 0.77 \quad (1)}$$

$$\mathbf{O_3 \text{ Guadarrama} = 18.143 + 0.845 O_3 \text{ Segovia} \quad r = 0.61 \quad (2)}$$

$$\mathbf{O_3 \text{ Colmenar Viejo} = 24.175 + 0.769 O_3 \text{ Segovia} \quad r = 0.73 \quad (3)}$$

Los satisfactorios ajustes con las estaciones de Buitrago de Lozoya, Guadarrama y Colmenar Viejo, 0.77, 0.61, 0.73, revelan la semejanza de los procesos que gobiernan la formación de ozono, resultado consistente con la relativa homogeneidad de los factores climatológicos dominantes en el área de análisis. La mejor correlación se obtuvo con Buitrago de Lozoya, estación en la cual, además del elevado coeficiente de correlación, la pendiente ha sido la unidad, 1.0 y la ordenada en el origen, casi cero, $2.9 \mu\text{g m}^{-3}$. Este resultado podría deberse a la proximidad entre las dos estaciones y orientación geográfica más similar respecto a Madrid.

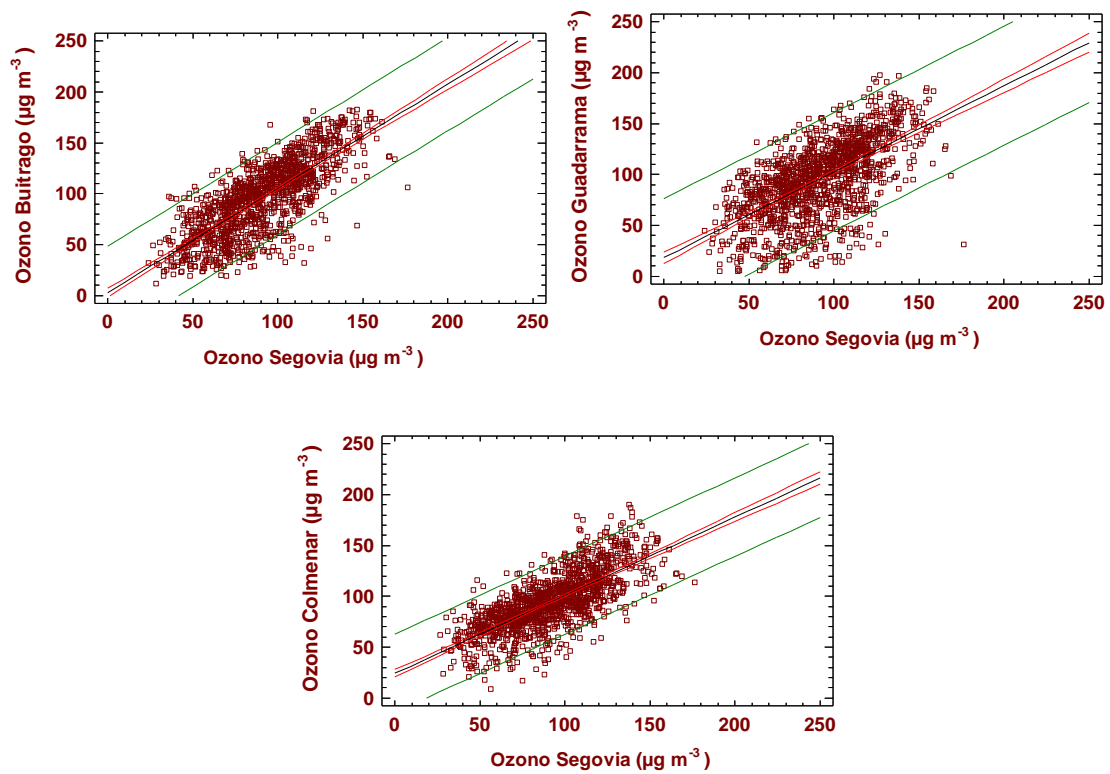


Figura 15. Correlaciones entre las concentraciones horarias de ozono registradas en Segovia y las obtenidas en las estaciones representativas de la Comunidad de Madrid.

CAPITULO 6

PERFILES VERTICALES DE OZONO. RELACIÓN CON LAS CONCENTRACIONES REGISTRADAS EN SUPERFICIE

Basado en el artículo incluido en el Apéndice I

Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain)

Publicado en la Revista

Atmospheric Environment 41 (2007) 1302–1314

M. L. Sánchez, B. de Torre, M. A. García and I. A. Pérez

Department of Applied Physics, Faculty of Sciences, University of Valladolid, Spain

6.1 Introducción

Este Capítulo describe los principales resultados de las medidas de los perfiles verticales de ozono, OVP, realizadas en la baja troposfera, unos 500-2400 m, en la estación situada en las afueras de la ciudad de Segovia durante los meses de junio y julio de 2004. Los datos horarios obtenidos a lo largo de unos 37 días completos han permitido caracterizar el intercambio vertical de ozono, describir la fenomenología de los principales picos de ozono registrados en la ciudad y su relación con el transporte/formación de ozono, debido a las emisiones de precursores gaseosos de la cuenca de Madrid transportadas hacia el Guadarrama. Para adquirir este último objetivo hemos utilizado las medidas concurrentes de ozono máximas registradas en superficie tanto en Segovia como en la estación más representativa de la cuenca de Madrid, Buitrago de Lozoya.

6.2. Perfiles Verticales de Ozono

La Figura 1 muestra un ejemplo característico de los perfiles verticales de ozono obtenidos durante tres días consecutivos, desde el 16 hasta el 18 de junio. Los tres días seleccionados son representativos ya que cubrieron situaciones de baja actividad fotoquímica (el día 16 de junio) y más elevada (el día 18 de junio). Esta afirmación se sustenta en los valores contrastados tanto de las condiciones meteorológicas (la temperatura y la altura de la capa de mezcla, CM, y del principal estrato nocturno, CEN) cómo de las concentraciones de ozono registradas a nivel de superficie tanto en Segovia, SG, y en Buitrago de Lozoya, BL, mostrados en la Figura 2. Obsérvese que estas últimas se mantuvieron bajas durante los dos primeros días en las dos estaciones, los valores máximos fueron de unos $120 \mu\text{g m}^{-3}$, mientras que ascendieron a 154 y $178 \mu\text{g m}^{-3}$ durante el día 18. Sólo durante este día los vientos dominantes fueron de componente SW (véase Figura 2b), confirmando la contribución del transporte de ozono del penacho de Madrid hacia Guadarrama. La Figura también muestra la presencia de un pico nocturno registrado en SG que este día no se produjo en BL.

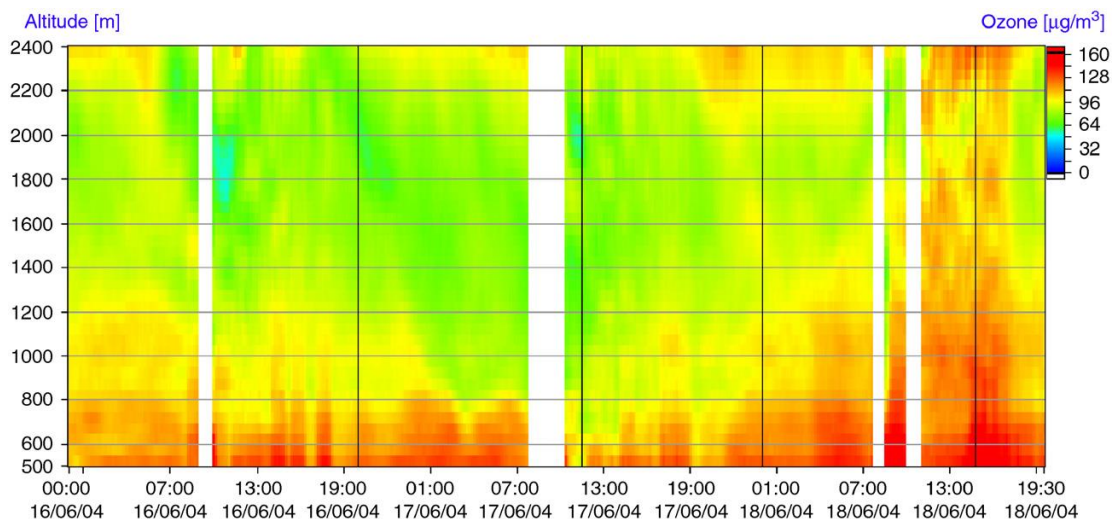


Figura 1. Perfiles verticales de ozono horarios registrados desde el día 16 hasta el día 18 de junio.

De la observación de los perfiles verticales de ozono se desprende:

- El aumento significativo observado el día 18 afectando tanto a los niveles bajos como altos, lo que pone de manifiesto el aumento de los procesos fotoquímicos que gobiernan la formación de ozono. actividad fotoquímica. También se aprecia la presencia de un estrato bien mezclado hasta unos 2400 m durante las horas centrales del día, en contraste con los resultados de los días precedentes durante los cuales la evolución horaria no mostró ninguna actividad fotoquímica especial.
- La influencia de la capa estable nocturna sobre las concentraciones de ozono acumuladas desde las 0 a las 7 h.
- La disminución de la concentración con la altura. Los valores más altos fueron generalmente obtenidos a alturas próximas a los 500 m. También se observa la presencia de una débil estratificación vertical así como la ausencia de ningún estrato particularmente enriquecido.

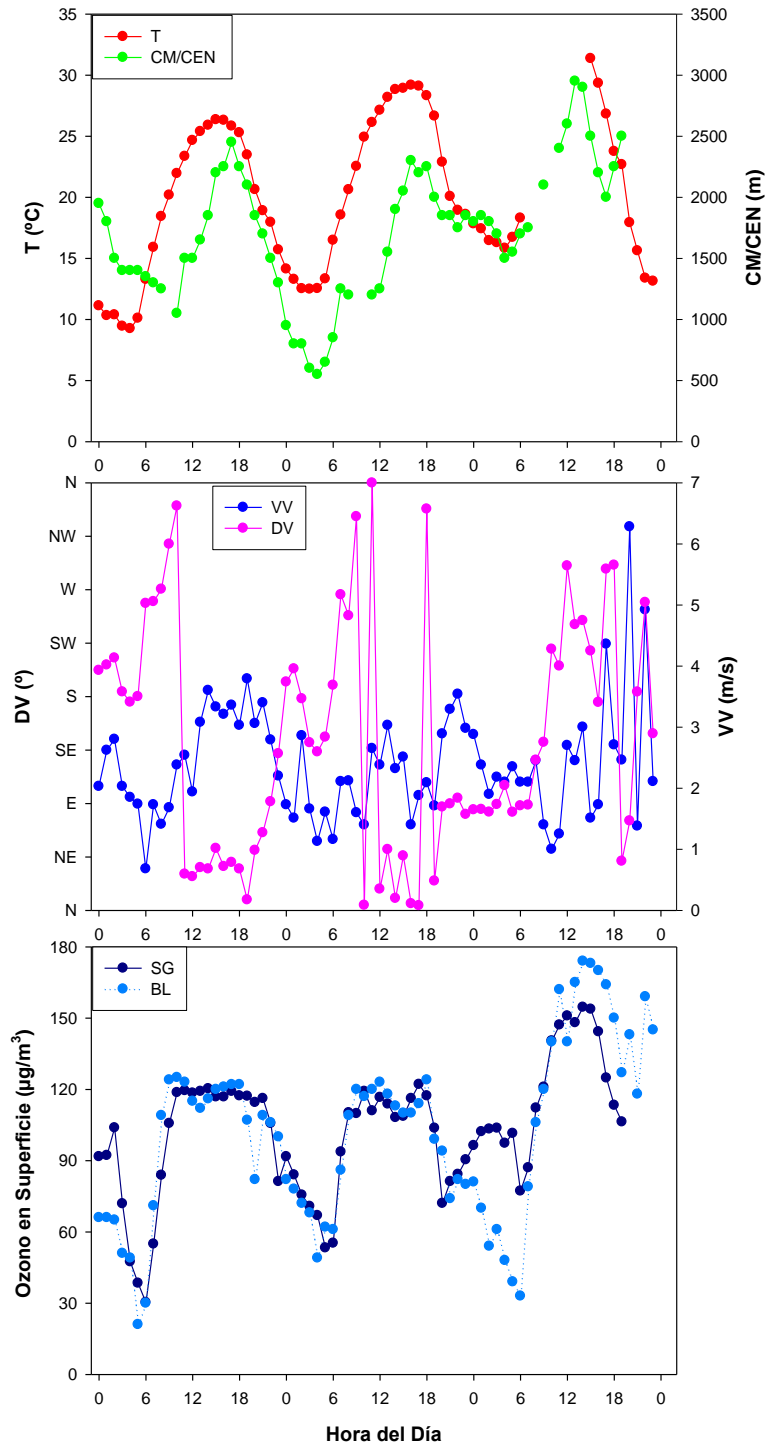


Figura 2. Evolución horaria de a) la temperatura, la altura de la capa de mezcla y o estrato nocturno b) la velocidad y dirección del viento y c) las concentraciones de ozono en superficie en Segovia, SG, y Buitrago de Lozoya, BL.

A pesar de la baja estratificación obtenida, el análisis detallado de la estructura de los perfiles verticales en combinación con la los perfiles verticales del coeficiente de extinción nos ha permitido obtener información complementaria. A título de ejemplo mostramos los resultados obtenidos para algunas horas seleccionadas durante estos días.

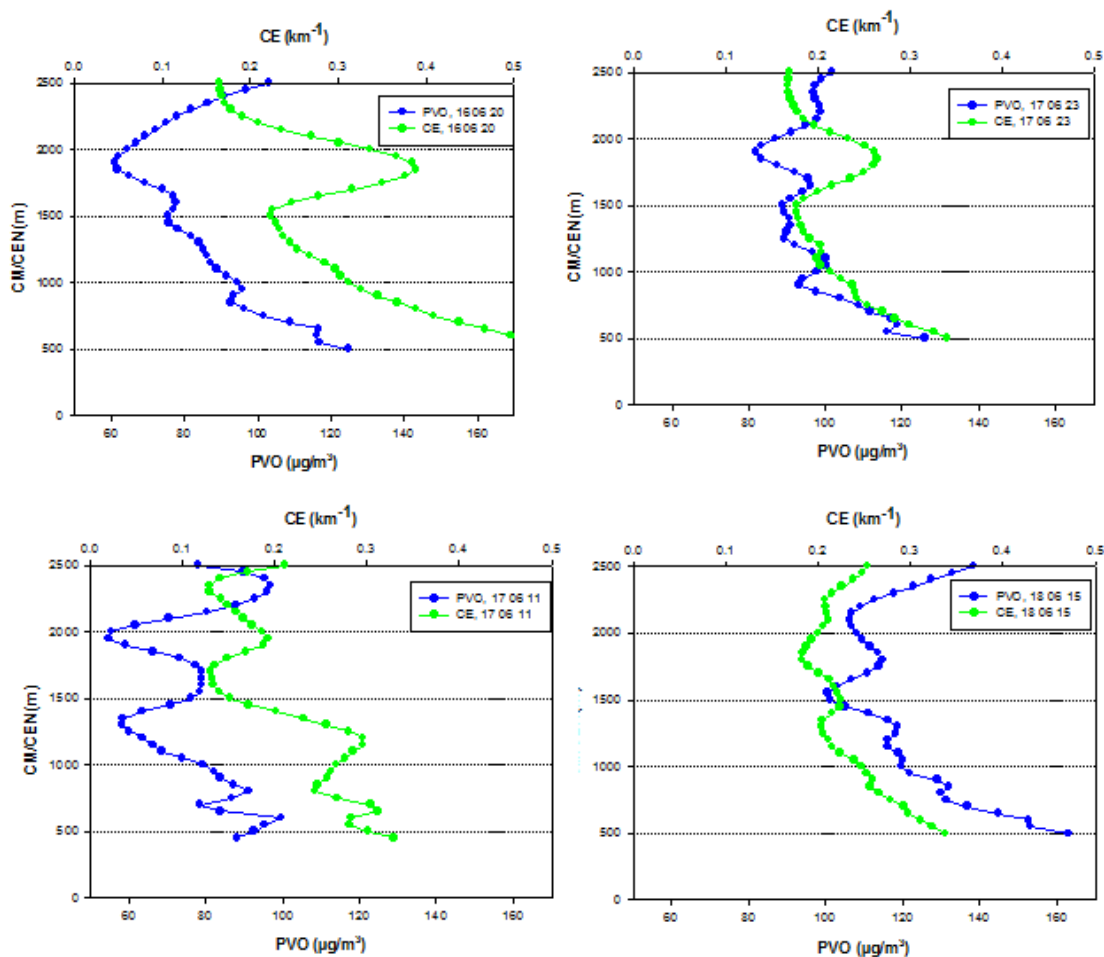


Figura 3. Perfiles verticales de ozono y del coeficiente de extinción a horas seleccionadas representativas.

Una valoración cuantitativa de todos los perfiles de ozono horarios obtenidos ha corroborado la presencia de 2 ó 3 estratos de ozono enriquecidas, según las horas, CO1, CO2 y CO3. Los valores medios fueron 500 ± 70 m, 700 ± 40 m y 1000 ± 100 m para el primer, segundo y tercer estrato. Los errores corresponden a la desviación estándar.

La figura 4 muestra el ciclo horario de las concentraciones de ozono en cada estratos, CO1, CO2 y CO3.

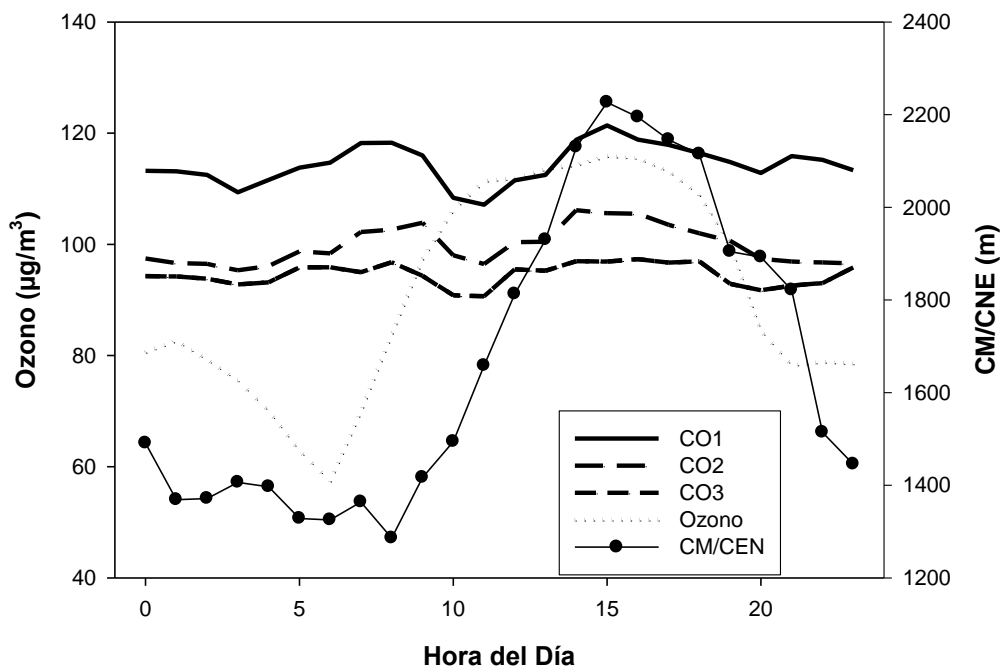


Figura 4. Evolución horaria de las concentraciones de ozono en superficie de ozono y en los estratos más significativas, CO1, CO2 Y CO3. La figura también muestra la evolución horaria de la capa de mezcla, CM, y la principal capa nocturna estable, CEN.

Del análisis de la evolución temporal de los 3 estratos se desprende:

- La suave variación diurna típicamente reportada en la troposfera libre y en estaciones a altas altitudes. Las concentraciones medias nocturnas y diurnas fueron bastante similares 115-113, 102-97 y 95-93 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente. Los valores en la capa CO1 fueron similares en orden de magnitud a la media de las concentraciones en superficie durante el periodo de verano en una estación de alta montaña a una altitud de 1780m localizada cerca del lugar de medida utilizando un analizador convencional de medida. El ozono decrece frente a la altitud.
- Las medias de CO1 y CO2 no muestran diferencias durante las horas del día y durante la noche ambas siendo 20 $\mu\text{g m}^{-3}$. Para la CO2 y la CO3 las diferencias son de 6 y 3 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Este resultado contrasta con la gran amplitud diurna del ozono de superficie, el cual mostró la misma característica general que describimos anteriormente (figura 3c).

- La aparición de dos picos de ozono, a primeras horas de la mañana 7-8 h y a primeras de la tarde 14-16 h, caracterizada de nuevo por un descenso de amplitud frente a la altura, 118-104-97 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 121-106-97 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. La presencia de un mínimo sistemático afectando a las tres capas durante las 10-11 h, en un periodo de tiempo en el cual las concentraciones del ozono de superficie son más altas que durante en las primeras horas de la mañana. El origen más factible del mínimo diurno es una disminución de las concentraciones debido al efecto de dilución originado por los procesos convectivos originados tras el calentamiento de las laderas del Guadarrama. El rápido crecimiento de la altura de la capa de mezcla, CM, sustenta esta interpretación. Cuando la CM está casi totalmente desarrollada, alrededor de las 14 h, el estrato de ozono formado se restablece manteniendo a partir de ese momento el típico ciclo diurno.
- La presencia de un pequeño pico nocturno a las 21-22 h solo visible en la capa baja, cuyo origen podría ser atribuido a las inyecciones de ozono desde las más altas a las más bajas altitudes cuando la altura de la capa de mezcla comienza a descender.

6.3. Concentraciones pico de ozono en superficie

Como hemos mencionado en el Capítulo anterior la estación de la cuenca de Madrid que presentó mayores similitudes con la de Segovia, SG, considerando todos los datos horarios disponibles fue Buitrago de Lozoya, BL. Esta misma situación ocurrió para las concentraciones pico (máximas concentraciones horarias registradas cada día) como puede apreciarse examinando la Figura 5 donde mostramos los resultados de la regresión lineal entre ambas, POSG y POBL. El coeficiente de correlación obtenido fue muy satisfactorio, 0.83, confirmando la correcta selección de dicha estación como emplazamiento de referencia en la meseta sur para describir el transporte y formación de ozono del penacho de Madrid. En la mayor parte de los casos, el 64.3%, los máximos en SG se anticiparon a los de BL 1-2 h, o se retrasaron 0-2 h. De la Figura se

desprende cómo las concentraciones en BL fueron sensiblemente superiores que en SG. La Figura muestra también las concentraciones de los días concurrentes medidos con el perfilador, indicados con puntos grises, así como las consideradas como "episódicas", definidas en este trabajo como las que superaron el percentil P-95 en cada una de las dos estaciones, representadas con cruces.

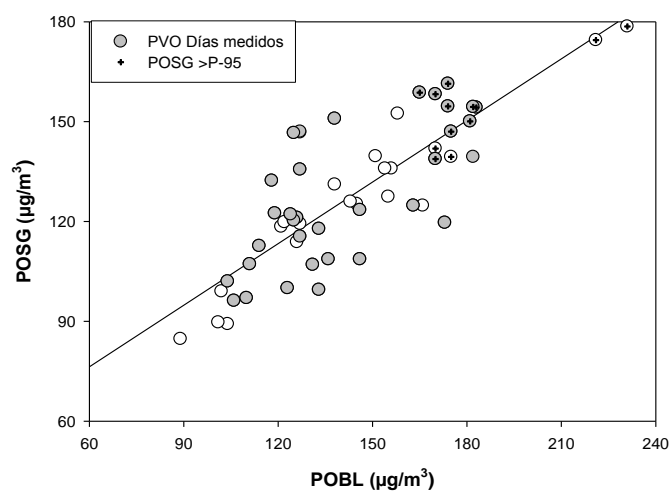


Figura 5. Ajuste de regresión lineal de los máximos diarios de los picos de ozono en SG, POSG y BL, POBL, registrados cada día de medida. Las cruces denotan las excedencias del valor horario del P-95. Los puntos grises muestran los días concurrentes de medida del ozono de superficie y de los perfiles verticales de ozono, PVO.

La mayor parte de los episodios tuvieron lugar en la dirección de transporte favorable desde Madrid hacia Guadarrama, es decir, con vientos dominantes de componente SW-W, confirmando el impacto ya mencionado para todas las concentraciones horarias descrita en el Capítulo anterior, y corroborada con los valores máximos, tal y cómo se muestra en la Figura 6.

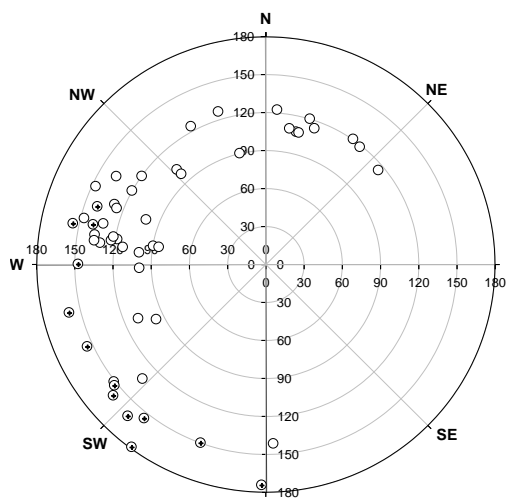


Figura 6. Diagrama polar de las concentraciones de ozono horarias pico registradas en SG. Las cruces denotan los datos que excedieron el P-95.

Otro factor dominante en la formación de ozono fue la temperatura del aire, como se deduce del análisis de la Figura 7 donde se muestra los resultados de la correlación lineal entre los picos de ozono en función de la temperatura, $r=0.70$. Obsérvese cómo las concentraciones más altas se registraron en el intervalo de temperaturas comprendido entre 28.5 y 34.0 °C. Es interesante destacar que los episodios más severos tuvieron lugar durante los fines de semana especialmente durante el 16-17 de julio y 30-31 de julio, ambos viernes y sábado, fechas típicamente coincidentes con el comienzo/término de las vacaciones de verano. Concretamente el 30 de julio las concentraciones máximas horarias de ozono registradas en BL llegaron a alcanzar el valor de $231 \mu\text{g m}^{-3}$ y en la estación de SG de la Junta de Castilla y León (nuestra campaña concluyó el día 28 a mediodía) registró el valor más alto, $178 \mu\text{g m}^{-3}$. Asimismo hay que resaltar que el episodio que tuvo lugar el 15-17 de julio estuvo dominado por la presencia de nubes en Madrid, especialmente el día 16, también presente en SG donde de hecho llovió, resultado corroborado tanto a través de las imágenes METEOSAT y de las alteraciones del coeficiente de extinción del. Este resultado refuerza la importante influencia de las concentraciones de los precursores gaseosos en la formación de ozono.

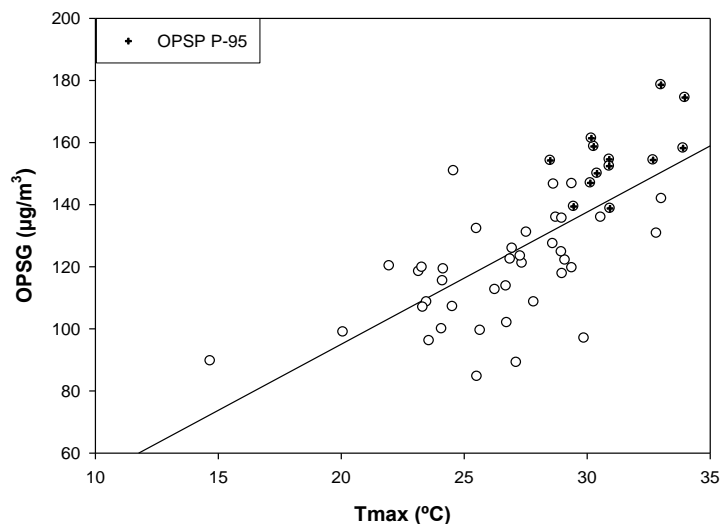


Figura 7. Correlación lineal entre las concentraciones pico de ozono, OPSG, y la temperatura en Segovia, SG.

6.4 Relación entre los picos de ozono y los perfiles verticales

Para analizar la relación entre los picos de ozono, PO y los de los perfiles verticales de ozono, PVO, hemos utilizado el siguiente procedimiento:

- (a) tomar la primera capa CO1 de concentraciones como referencia, hacer una regresión lineal entre POSG y el pico del máximo diario PCO1 registrado cada día de medidas. El ajuste fue satisfactorio, $r=0.77$. En la mayoría de los casos, 63.9%, POC1 ocurrió coincidente y/o anticipándose a POSG 1-3 h.
- (b) Seleccionar los días "episódicos" de ozono registrados por el perfilador. Dicha definición corresponde a los datos que superaron el valor del P-95, $147 \mu\text{g m}^{-3}$. Nueve días registraron excedencias diurnas. El número de excedencias diarias/horarias, similar al de los datos obtenidos con el analizador en continuo en superficie, osciló entre 2 y 11, reflejando con ello la severidad de los episodios.
- (c) Comparar las medidas concurrentes entre "días episódicos GL" y "días episódicos PVO". Estos aparecen representados con puntos negros en la figura 10 con puntos negros.

La figura 8 muestra una evidente relación entre las concentraciones de POSG y POC1 así como también un total acuerdo entre los 10 "días episódicos GL" y los 9 "días episódicos en PVO" contabilizando un 75% del total de los datos de POSG que exceden el valor del P-95. En BL, los resultados, que no han sido presentados en este trabajo, fueron obviamente similares.

Cuando analizamos todos los datos juntos se deduce la similitud de la secuencia de las medias de POSG, $127 \mu\text{g m}^{-3}$ y POC1 $130 \mu\text{g m}^{-3}$. Sus respectivas medias de ozono son comparables durante los 9 días episódicos 151 y $153 \mu\text{g m}^{-3}$ aunque como cabía esperar las concentraciones fueron significativamente más altas. Sabiendo que la mayoría de los PO ocurren a primeras horas de la tarde, estos resultados muestran una distribución vertical de ozono bastante uniforme desde la superficie hasta 500 m durante este periodo de tiempo.

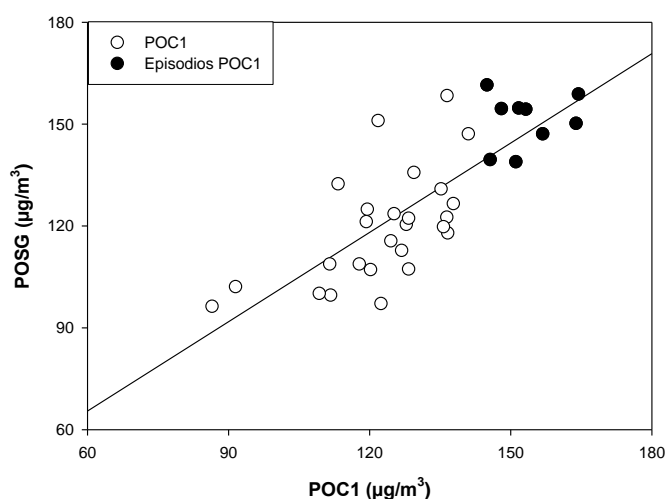


Figura 8. Ajuste de regresión lineal de los máximos de los picos diurnos en SG, OPSG, frente a los picos máximos diurnos en la primera capa, POC1.

La fenomenología de la mayoría de los días episódicos identificados tuvo características comunes muy similares. La presencia de temperaturas altas, elevadas emisiones de tráfico y dirección de transporte favorable, fueron los principales factores que condujeron al aumento de concentraciones de ozono en superficie tanto en SG como en BL. En altura, los resultados arrojaron la presencia de una buena mezcla y valores máximos de POC1 de similar orden o magnitud a

los de los POSG en superficie, ocurriendo ambos simultáneamente o anticipándose al POSG de 1-2h.

Debido a la frecuente simultaneidad de los POSG y PCO1 podemos concluir la limitada capacidad del perfilador de ozono como una herramienta de diagnóstico para valorar y/o pronosticar POSG a partir de las medidas de perfiles de ozono registradas con antelación, por ejemplo en una capa residual del día anterior o a primeras de la mañana. La ausencia virtual de capas altas enriquecidas de ozono a cualquier hora del día y especialmente a primeras horas de la mañana la casi permanente CEN a una alta altitud de 1000-1500 m así como las bajas emisiones de gases precursores aparecen como posibles razones a la hora de justificar los pobres resultados obtenidos del pico de ozono en el lugar de medida, y posiblemente en otras localizaciones urbanas situadas en las colinas de Guadarrama.

CAPITULO 7

EVOLUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO DURANTE EL PERÍODO 2000-2015

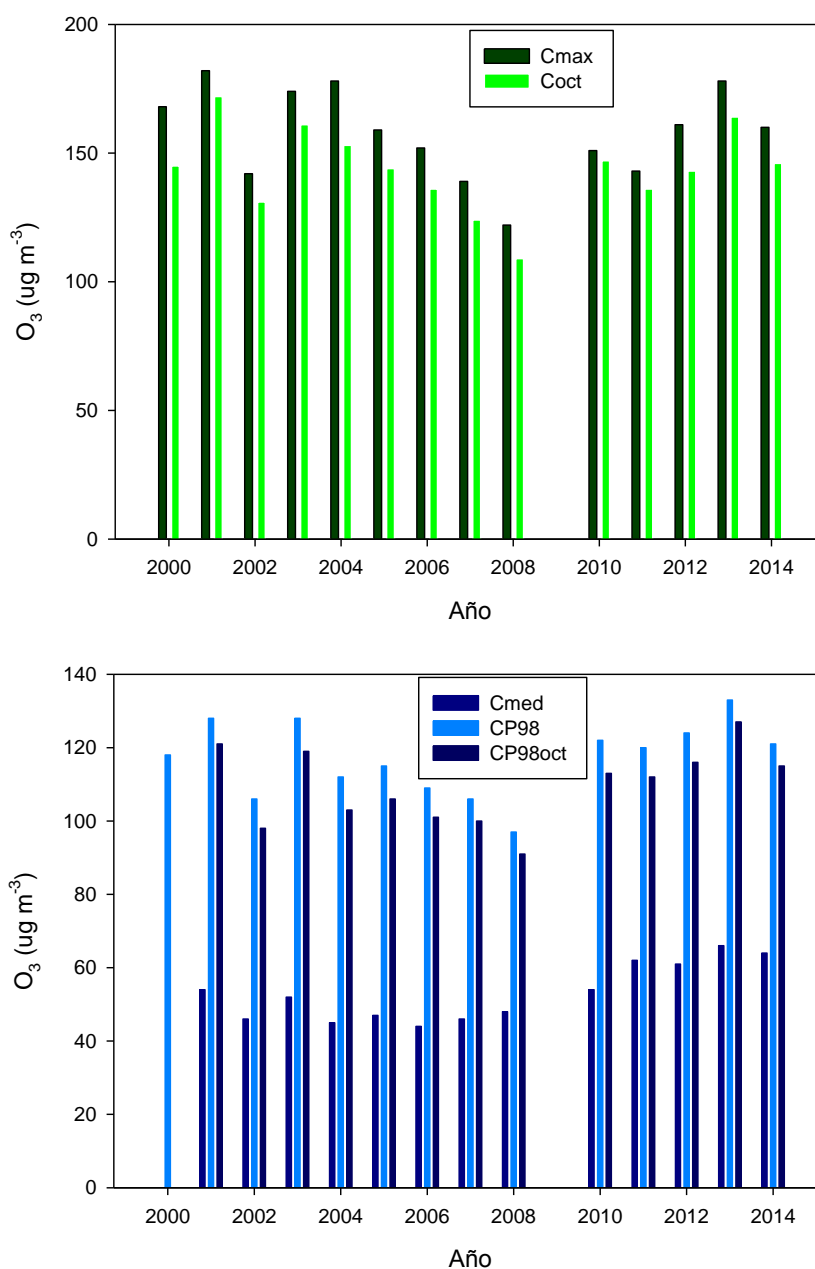
7.1. Introducción

En este Capítulo presentamos la evolución de las concentraciones de ozono en Segovia desde el año 2000 hasta septiembre de 2015 utilizando los datos adquiridos por la Junta de Castilla y León en la estación de control de la contaminación atmosférica que tiene instalada en Segovia. La motivación para realizar este estudio es doble: en primer lugar aportar una amplia perspectiva temporal de la calidad del aire por ozono y en segundo lugar enmarcar la representatividad de los resultados de la amplia campaña de medidas descritos en los Capítulos anteriores durante un período de 2 meses en el verano de 2004. Aunque no se pretende hacer una evaluación exhaustiva, posible objetivo a abordar en el futuro, presentamos un resumen de la calidad del aire anual así como de las tendencias interanuales de los valores promedios mensuales y del percentil P-95 y P-98 obtenidas mediante la aplicación de un modelo armónico.

7.2. Calidad del aire de ozono troposférico en Segovia durante el período 2000-2014

Para abordar este objetivo hemos utilizado los informes anuales elaborados por la Junta de Castilla y León desde el año 2000 hasta el año 2014. En esta memoria compendiamos la evolución temporal de todos ellos, dirigiendo la atención a los indicadores que hemos considerado más relevantes incluidos en cada uno de los citados informes. No hemos considerado ni el número de veces que se superó el umbral de alerta a la población, $180 \mu\text{g m}^{-3}$, ya que sólo se registró 1 en 2001, ni tampoco el de superación del umbral de alerta a la población, $240\text{-}360 \mu\text{g m}^{-3}$ ya que obviamente no hubo ninguno. Los indicadores considerados han sido el valor máximo anual, C_{max} , el valor medio anual, C_{med} , valor máximo de la media octohoraria anual, C_{Oct} , el valor del percentil 98 horario anual, C_{P98} , y el valor del percentil 98 octohorario, C_{P98Oct} . Asimismo se ha analizado el número de superaciones del valor regulado para la protección de la salud, $120 \mu\text{g m}^{-3}$, reportado desde 2005, el cual establece que los valores máximos octohorarios pueden rebasarse como máximo 25 veces al año y el de las superaciones del valor guía establecido por la OMS, $120 \mu\text{g m}^{-3}$.

Hemos de señalar que a finales del 2008 la Junta de Castilla y León cambió la ubicación de la estación situada hasta entonces al lado del Acueducto de Segovia a otro emplazamiento en la búsqueda de un entorno más semiurbano. El cambio propició la ausencia de datos desde finales de 2008 hasta principios de 2010. Los resultados de los indicadores elegidos están representados en las Figuras 1-2.



Figuras 1-2. Evolución anual de diversos indicadores de la calidad del aire por ozono durante el período 2000-2014.

De la observación de la dos Figuras se desprende:

- La analogía entre las concentraciones máximas y las octohorarias máximas, como cabía esperar. También se constata la variabilidad interanual, alcanzándose los valores máximos más altos 2001, 2003, 2004 y 2013, 182, 174, 178 y 178 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, y los más bajos en 2002 y 2008, 142 y 122 $\mu\text{g m}^{-3}$. Otro resultado a destacar es la disminución que tuvo lugar en 2007 y 2008, aspecto que será analizado en el apartado siguiente.
- Los valores máximos del P-98 de los datos horarios y octohorarios, también bastante similares, tuvieron lugar en 2001, 2003 y 2013 y los mínimos en 2002, 2007 y 2008. Durante el año 2004 los valores registrados fueron próximos a los promedio, 128 y 119 $\mu\text{g m}^{-3}$, por lo que cabe considerarlos como representativos del período temporal de análisis.
- Las concentraciones medias anuales más altas se registraron en 2001, 54 $\mu\text{g m}^{-3}$ y tendieron a presentar un aumento progresivo a partir de 2011, con valores comprendidos entre 62 y 64 $\mu\text{g m}^{-3}$. Durante 2004 el valor se mantuvo dentro de la normalidad, 45 $\mu\text{g m}^{-3}$.
- El valor objetivo para la protección de la salud de la población no se superó ninguna vez mientras que el valor guía establecido por la OMS para los valores octohorarios, 100 $\mu\text{g m}^{-3}$, evaluado desde 2011, fue excedido entre 97 y 102 veces.

Combinando todos los resultados se desprende que Segovia tiene una razonablemente buena calidad del aire por ozono, con escasa o casi nula incidencia de las superaciones del umbral de alerta a la población, 180 $\mu\text{g m}^{-3}$.

7.3. Tendencias Interanuales

Las Figuras 3-5 muestran la evolución de las concentraciones mensuales medias, del P-95 y del P-98, obtenidos como promedio a partir de los datos horarios, desde enero de 2000 hasta septiembre de 2015. Nótese la ausencia de

datos desde noviembre de 2008 hasta febrero de 2009, debido, como ya hemos mencionado, al cambio de ubicación de la estación.

La observación de los datos experimentales evidencia la presencia de concentraciones anuales medias más bajas durante los años 2006 y 2007 y anómalamente bajas para los P-95 y P-98 mensuales. La razón se este comportamiento no está clara ya que desafortunadamente no hemos dispuesto de datos del tráfico rodado. Considerando el papel esencial que desempeñan las emisiones de precursores gaseosos, podría deberse a un aumento del tráfico en la zona del Acueducto de Segovia, donde estaba inicialmente instalada la estación de medida de la Junta de Castilla y León, como consecuencia de una reordenación de los accesos al centro de Segovia. Este podría haber conducido a un incremento significativo de las emisiones de óxidos de nitrógeno, y en particular de NO, el principal sumidero de ozono troposférico. Sin embargo, los informes anuales de la Junta de Castilla y León para el NO₂, el único óxido de nitrógeno sometido a regulación, no presentados aquí, no parecen arrojar argumentos suficientemente convincentes que avalen esta interpretación ya que no presentaron el aumento de concentración esperado durante estos dos años. Este resultado contrasta con la notable reducción de los niveles de concentración de NO₂ registrados en la nueva ubicación con respecto a la primera, consistente con el menor tráfico rodado en la zona.

Para determinar la tendencia interanual hemos aplicado el modelo armónico siguiente:

$$O_3 = A + Bt + C \cos(\omega t - \theta_1) + D \cos(2\omega t - \theta_2) + \varepsilon$$

donde t es el tiempo expresado en meses consecutivos y ω la frecuencia $2\pi/12$ (en radianes/mes) aplicable a un período de 1 año. La tendencia lineal elegida se basa en una previa estimación realizada mediante un análisis de regresión lineal de las concentraciones medias anuales registradas para cada año de medidas. Los parámetros B y θ_1 corresponden a la amplitud y la posición angular asociada con el máximo de primer orden y D y θ_2 el tamaño y localización del máximo y mínimo de segundo orden. El modelo supone que ε está distribuido normalmente

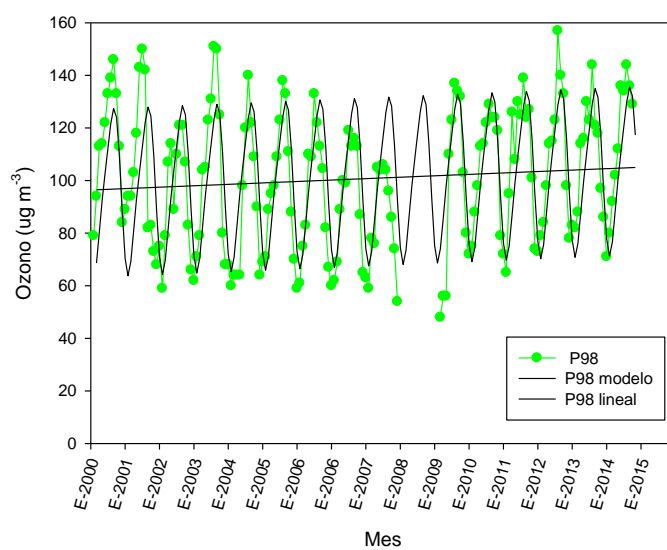
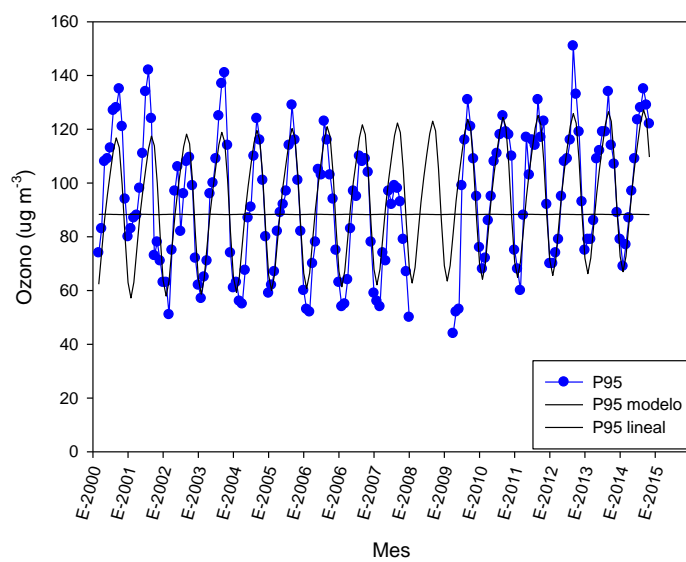
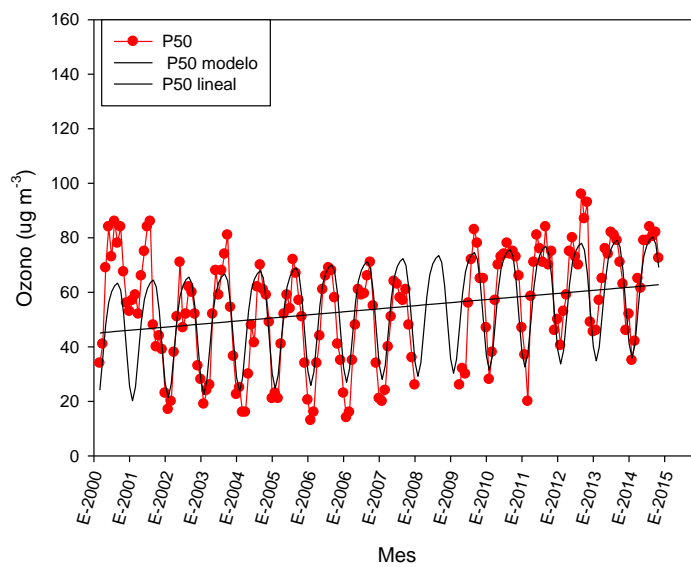
con media cero y varianza constante. Utilizando la siguiente conversión trigonométrica la ecuación (1) puede re-escribirse de la forma siguiente:

$$O_3 = A + Bt + C \cos(\omega t) + D \sin(\omega t) + E \cos(2\omega t) + F \sin(2\omega t)$$

Los 6 parámetros pueden obtenerse mediante un ajuste de regresión multivariado utilizando paquetes estadísticos convencionales utilizando t y las funciones seno y coseno como variables independientes.

Los coeficientes de determinación, R^2 , para las concentraciones mensuales medias, el P-50 y el P-98, han sido moderadamente satisfactorios, 65.3, 73.5 y 72.3%, respectivamente. En lo que respecta al parámetro B , los resultados han sido 0.097, 0.056 y 0.043 $\mu\text{g m}^{-3} \text{mes}^{-1}$ para las concentraciones medias y los percentiles mensuales P-95 y P-98, lo que se traduce en tasas interanuales, solamente significativas al 95% de nivel de significación en el primer caso, ligeramente crecientes, 1.16, 0.67 y 0.52 $\mu\text{g m}^{-3} \text{año}^{-1}$.

Para interpretar los resultados anteriores y considerando el cambio de ubicación de la estación hemos excluido los años 2007 y 2008 aplicándose el mismo modelo desde 2000 hasta 2006 y desde 2009 hasta 2014. Durante el primer período las tendencias interanuales, es decir, el parámetro B , ha exhibido valores negativos, -0.24, -0.19 y -0.21 $\mu\text{g m}^{-3} \text{mes}^{-1}$, para las medias mensuales y los percentiles mensuales P-95 y P-98, resultando los dos últimos no significativos estadísticamente al 95% de nivel de confianza. Evidentemente la incorporación de los dos años eliminados ha conducido a una tasa interanual negativa. Los resultados han sido similares durante el período 2010-2014, obteniéndose tasas interanuales de 0.14, 0.17 y 0.15 $\mu\text{g m}^{-3} \text{mes}^{-1}$ las cuales tampoco han sido estadísticamente significativas al 95% del nivel de significación. Estos resultados parecen confirmar que los niveles medios anuales de ozono en Segovia se han mantenido básicamente constantes durante todo el período de estudio.



Figuras 3-5. Evolución interanual de las concentraciones mensuales medias, del P-95 y del P-98 durante el período 2000-2014.

A pesar de la variabilidad interanual que ha mostrado el ozono, aspecto característico de este contaminante, de la observación de las Figuras se desprende que el año 2004 puede considerarse un año típicamente representativo para el ozono, sin registros ni particularmente altos ni bajos, confirmando este análisis más detallado los resultados anuales descritos en el apartado anterior.

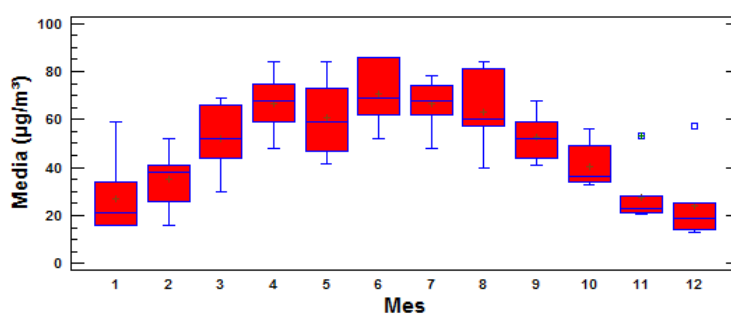
7.4 Variación estacional

Las diferencias más importantes entre las dos series temporales corresponden al ciclo estacional de los promedios mensuales, el cual ha sido bastante menos intenso durante el segundo período, 2010-2015, que en el primero, 2000-2006 tal y como se puede deducir comparando las Figuras 5-6, en las que mostramos la evolución mensual de las concentraciones medias. Aunque durante los dos períodos de tiempo ésta fue la típica de este contaminante, caracterizada por valores más altos durante el período estival y más bajos durante el invierno, ambas difirieron. En promedio durante 2010-2015 la concentración fue superior en $14.9 \mu\text{g m}^{-3}$; dicho aumento prevaleció la mayor parte de los meses, exceptuando abril y mayo, siendo los valores extremos 12 y $21 \mu\text{g m}^{-3}$. Este resultado revela la menor intensidad de los procesos de tritización en el nuevo emplazamiento, resultado por otra parte consistente con el menor impacto del tráfico rodado. La mayor dispersión de los datos, claramente visible comparando la altura de los bloques en las dos series temporales, avala esta interpretación. Las diferencias fueron menos acusadas para los valores mensuales del P-95 y del P-98, 8.9 y $7.5 \mu\text{g m}^{-3}$, especialmente durante el período de máximo interés, desde junio hasta agosto, 6.2 y $2.6 \mu\text{g m}^{-3}$. Este resultado refleja la escasa incidencia del nuevo emplazamiento en el registro de concentraciones episódicas.

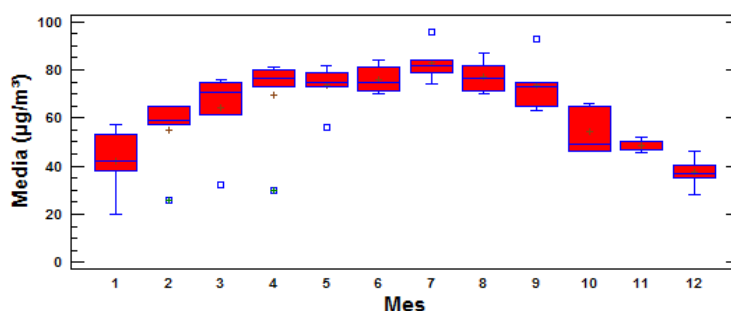
Otro rasgo interesante a destacar del ciclo estacional es el visible aumento sistemático de las concentraciones medias registradas en abril. Durante este mes la concentración fue ligeramente superior que en mayo y comparable a la de los meses de verano, junio, julio y agosto, tal y como se muestra en la Tabla I, donde figuran los resultados del test de los rangos obtenido utilizando el método

estadístico de Sheffe. Los asteriscos muestran los grupos homogéneos de las concentraciones medias registradas los meses que tuvieron un comportamiento similar al 95% de nivel de significación. Obsérvese cómo el mes de abril pertenece al mismo grupo que los meses estivales. Este aumento cabe atribuirle a la presencia del pico de primavera, que típicamente aparece en los meses de abril o mayo como ya se mencionó en la introducción, también observado en una estación rural de la meseta, el Centro de Investigación de la Baja Atmósfera.

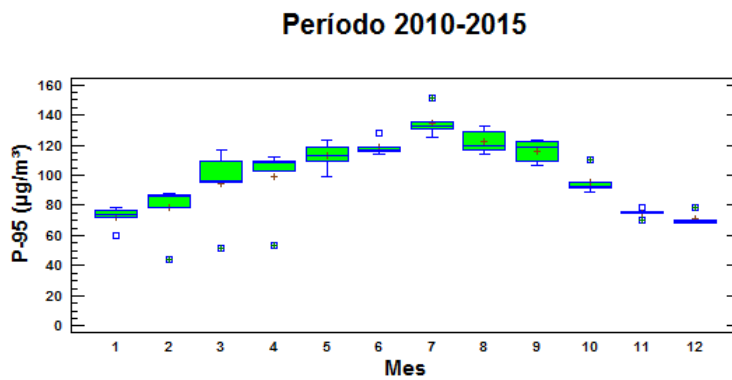
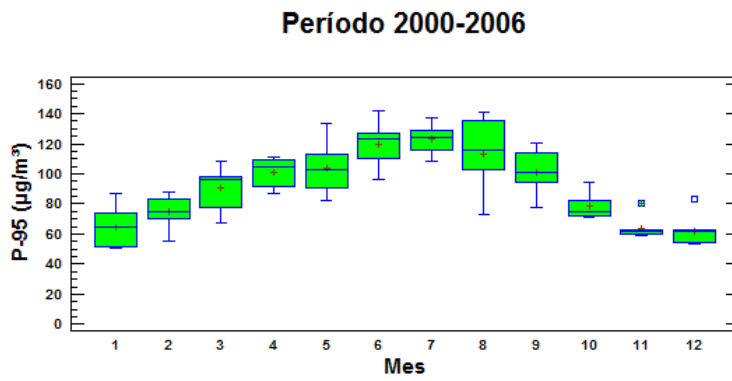
Período 2000-2006



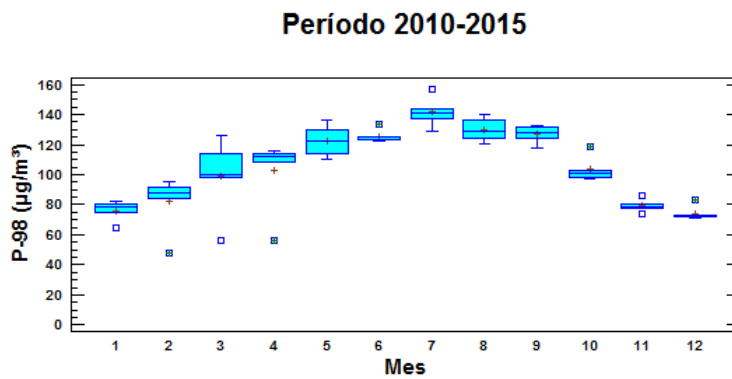
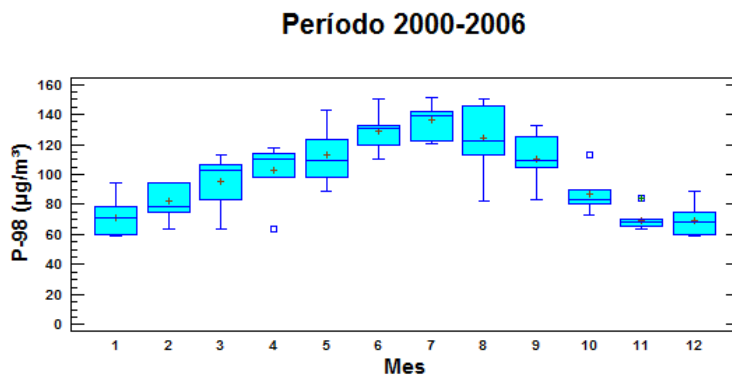
Período 2010-2015



Figuras 6-7. Evolución estacional de los valores medios mensuales registrados durante los períodos 2000-2006 y 2010-2015.



Figuras 8-9. Evolución estacional del Percentil 95 registrado durante los períodos 2000-2006 y 2010-2015.



Figuras 10-11. Evolución estacional del percentil 98 registrado durante los períodos 2000-2006 y 2010-2015.

Mes	Casos	Media	Grupos Homogéneos
12	13	28.81	X
1	14	31.43	X
11	14	34.25	XX
2	15	43.57	XXX
10	14	44.61	XXXX
3	15	56.57	XXXX
9	15	60.90	XXX
5	15	65.77	XX
4	15	67.20	X
8	15	69.07	X
6	15	71.23	X
7	15	72.43	X

Tabla I. Test de los rangos para las concentraciones medias mensuales registradas durante 2000-2015.

CONCLUSIONES

1.- Las medidas de los perfiles verticales del coeficiente de extinción han permitido:

- Caracterizar la evolución dinámica de la altura de la capa de mezcla durante el período diurno. La comparación de los valores experimentales y modelados ha arrojado resultados satisfactorios, especialmente durante el período próximo a su mayor desarrollo, entre las 13 y las 17 h, obteniéndose coeficientes de correlación comprendidos entre 0.61 y 0.71.
- Identificar la formación de células convectivas, a elevadas altitudes, hasta unos 3000 m, y en el entorno de las 11-12 h, probando el efecto de "chimenea" en la primera etapa del desarrollo convectivo debido al calentamiento de las laderas del Guadarrama.
- Describir la frecuente formación de una capa nocturna estable al principio del período de enfriamiento radiativo. La altura de dicho estrato presentó una tendencia a disminuir durante el período nocturno.
- Identificar la presencia de una intrusión sahariana que hizo su aparición a unos 3200 m de altura y analizar su dinámica horaria evolutiva. Esta fue corroborada mediante el cálculo de retro-trayectorias y el análisis de los datos meteorológicos registrados en superficie. Su presencia ejerció un gran impacto sobre las concentraciones de partículas PM₁₀ en 3 estaciones de control de la contaminación y en 1 de la meseta norte, Valladolid, llegando a ascender las medias diarias hasta 245 $\mu\text{g m}^{-3}$ y las horarias hasta 598 $\mu\text{g m}^{-3}$.

2.- Las medidas de los perfiles verticales de ozono han permitido:

- Identificar la presencia de 2 o 3 estratos según los días, situados en promedio a 500, 700 y 1000 m, respectivamente. En todos ellos la variación horaria ha sido muy débil, 13, 7 y 9 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Las concentraciones medias han sido decrecientes en altura, 113, 99 y 86 $\mu\text{g m}^{-3}$. Las concentraciones máximas en los 3 estratos han sido ocasionalmente altas, 168, 162 y 149 $\mu\text{g.m}^{-3}$.
- Identificar la aparición de 2 suaves picos de ozono en los 3 estratos, a primeras horas de la mañana 7-8 h y a primeras de la tarde 14-16 h y

un mínimo sistemático afectando a las tres capas entre las 10-11 h en un periodo de tiempo en el cual las concentraciones del ozono de superficie son más altas que a primeras horas de la mañana. El origen de este mínimo se ha atribuido a la disminución de las concentraciones debido al efecto de dilución causado por los procesos convectivos originados por el calentamiento de las laderas del Guadarrama.

- Identificar la presencia de un pequeño pico nocturno a las 21-22 h solo visible en la capa baja, cuyo origen podría ser atribuido a las inyecciones de ozono desde las más altas a las más bajas altitudes cuando la altura de la capa de mezcla comienza a descender.

3.- Las medidas de las concentraciones de ozono han permitido concluir:

- La satisfactoria calidad del aire por ozono en la ciudad de Segovia. Durante la campaña de medidas, junio y julio, no se ha producido ninguna superación para la información de la población siendo la concentración máxima horaria registrada $176 \mu\text{g m}^{-3}$. Sin embargo los niveles regulados para la protección de la salud se han rebasado en 19 ocasiones.
- La presencia bastante general de picos de ozono a últimas horas de la tarde o durante la noche que aunque de distinta intensidad, no han rebasado $136 \mu\text{g m}^{-3}$. Este efecto ha sido atribuido a la presencia de vientos catabáticos generados tras el comienzo del enfriamiento radiativo del Sistema Central.
- La contribución del penacho urbano de Madrid, corroborada a través del análisis comparativo de las concentraciones registradas en Segovia y 3 estaciones representativas situadas a barlovento en la cuenca de Madrid. De las 3, la más próxima, Buitrago de Lozoya, presentó las mayores analogías arrojando los ajustes lineales valores de los coeficientes de correlación 0.77 y 0.83 para todos los datos y las concentraciones horarias máximas, respectivamente. La contribución del penacho de Madrid en Segovia ha sido estimada en $18.7 \mu\text{g m}^{-3}$.
- Las concentraciones horarias episódicas, definidas como las que han superado el valor del P-95, se han producido tanto en Segovia como

en Buitrago de Lozoya en presencia de elevadas temperaturas y en la dirección de transporte favorable desde Madrid hacia Guadarrama, con vientos dominantes de componente SW-W. Los principales episodios tuvieron lugar durante los fines de semana y los más severos a mediados y finales de julio fechas punta del comienzo/término de las vacaciones de verano, probando el gran impacto de las emisiones de precursores gaseosos del tráfico rodado.

4.- La relación entre los picos de ozono en superficie y los de los perfiles verticales ha probado:

- La buena interrelación con los valores máximos diarios del primer estrato. El ajuste de regresión lineal fue satisfactorio, $r=0.77$. En la mayoría de los casos, 63.9%, fueron coincidentes y/o se anticiparon a los valores máximos en superficie 1-3 h.
- El buen acuerdo entre el número de días en que se registraron valores "episódicos" en el estrato inferior, el valor del P-95 fue $147 \mu\text{g m}^{-3}$, y los valores episódicos medidos en superficie, un 75%.
- La similitud entre las concentraciones registradas en superficie y con el perfilador. Los valores medios de todos los valores máximos horarios fueron 127 y $130 \mu\text{g m}^{-3}$ y los episódicos 151 y $153 \mu\text{g m}^{-3}$, probando la presencia de una gran uniformidad en las concentraciones de ozono desde el suelo hasta 500 m.
- El confinamiento de los procesos fotoquímicos desde los niveles más bajos que mide el perfilador hasta 1400 m respecto al suelo considerando toda la base de datos. Durante la formación de episodios los niveles de ozono en estratos superiores también aumentaron sensiblemente indicando con ello una extensión de los procesos fotoquímicos en altura.
- La frecuente simultaneidad entre las concentraciones de ozono en superficie y en el primer estrato y la casi ausencia de estratos muy enriquecidos en altura. De este resultado se desprende la limitada capacidad del perfilador como herramienta de predicción de las concentraciones máximas que se registran en superficie.

5.- El análisis de las series temporales de ozono en superficie durante el período 2000-2015 ha permitido:

- Confirmar la buena calidad del aire por ozono en Segovia. Durante dicho período sólo se ha superado 1 vez el umbral de información a la población, $182 \mu\text{g m}^{-3}$. El peor indicador correspondió al número de superaciones del valor guía recomendado por la OMS.
- Describir la evolución temporal de los valores mensuales, de las concentraciones medias, del P-95 y del P-98 mediante la aplicación de un modelo armónico. Las tasas interanuales, sólo estadísticamente significativas al 95% del nivel de significación para las medias mensuales, han sido ligeramente crecientes, 1.16, 0.67 y $0.52 \mu\text{g m}^{-3} \text{ año}^{-1}$. Todas las concentraciones mensuales, y especialmente los valores del P-95 y P-98 arrojaron valores anómalamente bajos durante 2007 y 2008.
- Valorar las consecuencias del cambio de ubicación de la estación de control de la Junta de Castilla y León en 2010 sobre las tendencias interanuales y el ciclo estacional. Excluyendo los años 2007 y 2008, las tendencias interanuales no han mostrado tasas crecientes estadísticamente significativas al 95% de nivel de significación durante cada uno de los dos períodos analizados, 2000-2006 y 2010-2014. En lo que respecta al ciclo estacional, la amplitud ha sido inferior durante el último período respecto al primero, mostrando la menor influencia del tráfico rodado. De este resultado se desprende la mejor representatividad del nuevo emplazamiento para describir los niveles medios de concentración.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, I., Prieditis, H., Vincent, R., 1999. Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol Appl Pharm* 157, 43–50.
- AENOR, 2013. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta UNE-EN 14625. AENOR.
- Akimoto, H., Mori, Y., Sasaki, K., Nakanishi, H., Ohizumi, T., Itano, Y., 2015. Analysis of monitoring data of ground-level ozone in Japan for long-term trend during 1990-2010: Causes of temporal and spatial variation. *Atmospheric Environment*, 102, pp. 302-310.
- Ahmadi, M., John, K., 2015. Statistical evaluation of the impact of shale gas activities on ozone pollution in North Texas. *Science of the Total Environment*, 536, pp. 457-467.
- Alastuey, A., Querol X., Castillo S, Escudero M., Avila A., Cuevas E., Torres C., Romero P.M., Exposito F, García O. et al., 2005. Characterisation of TSP and PM2.5 at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39, 2005, 4715-4728.
- Ancellet, G., Ravetta, F., 2005. Analysis and validation of ozone variability observed by Lidar during the ESCOMPTE-2001 campaign. *Atmospheric Research*, 74, 435-459.
- Anttila, P., Stefanovska, A., Nestorovska-Krsteska, A., Grozdanovski, L., Atanasov, I., Golubov, N., Ristevski, P., Toceva, M., Lappi, S., Walden, J., 2015. Characterisation of extreme air pollution episodes in an urban valley in the Balkan Peninsula. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 13 p. Article in Press.
- Arnold, S.R., Emmons, L.K., Monks, S.A., Law, K.S., Ridley, D.A., Turquety, S., Tilmes, S., Thomas, J.L., Bouarar, I., Flemming, J., Huijnen, V., Mao, J., Duncan, B.N., Steenrod, S., Yoshida, Y., Langner, J., Long, Y., 2015. Biomass burning influence on high-latitude tropospheric ozone and reactive nitrogen in summer 2008: A multi-model analysis based on POLMIP simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (11), pp. 6047-6068.
- Ashworth, K., Wild, O., Eller, A.S.D., Hewitt, C.N., 2015. Impact of Biofuel Poplar Cultivation on Ground-Level Ozone and Premature Human Mortality Depends on Cultivar Selection and Planting Location. *Environmental Science and Technology*, 49 (14), pp. 8566-8575.

- Awang, N.R., Elbayoumi, M., Ramli, N.A., Yahaya, A.S., 2015. Diurnal variations of ground-level ozone in three port cities in Malaysia. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 15 p. Article in Press.
- Baier, B.C., Brune, W.H., Lefer, B.L., Miller, D.O., Martins, D.K., 2015. Direct ozone production rate measurements and their use in assessing ozone source and receptor regions for Houston in 2013. *Atmospheric Environment*, 114, pp. 83-91.
- Baklanov, A., 2002. The mixing height in urban areas –a review. In Piringer M. & Kukkonen J. (Eds.). *Proceedings of the Workshop "Mixing height and inversions in urban areas"*. COST report EUR 20451, pp. 9-28.
- 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.
- Bela, M.M., Longo, K.M., Freitas, S.R., Moreira, D.S., Beck, V., Wofsy, S.C., Gerbig, C., Wiedemann, K., Andreae, M.O., Artaxo, P., 2105. Ozone production and transport over the Amazon Basin during the dry-to-wet and wet-to-dry transition seasons. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (2), pp. 757-782.
- Benitez-Garcia, S.E., Kanda, Okazaki, Y., Wakamatsu, S., Basaldud, R., Horikoshi, N., Ortinez, J.A., Ramos-Benitez, V.R., Cardenas, B., 2015. Investigation of vertical profiles of meteorological parameters and ozone concentration in the Mexico City Metropolitan Area. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 9 (2), pp. 114-127.
- Berchet, A., Paris, J.-D., Ancellet, G., Law, K.S., Stohl, A., Nédélec, P., Arshinov, M.Y., Belan, B.D., Ciais, P., 2013. Tropospheric ozone over Siberia in spring 2010: Remote influences and stratospheric intrusion. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 65 (1), art. no. 19688.
- Berman, S., Yeong, J.K., Zhang, J., Rao, T., 1997. Uncertainties in estimating the mixing depth--comparing three mixing-depth models with profiler measurements. *Atmospheric Environment* 31, 3023-3039.
- Berndt, E. B., Zavodsky, B. T., Folmer, M. J., 2015. Development and Application of Atmospheric Infrared Sounder Ozone Retrieval Products for Operational Meteorology. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. Article in Press.
- Beyrich, F., 1997. Mixing height estimations from sodar data- A critical discussion. *Atmospheric Environment* 31, 3941-3953.

- Bharali, C., Pathak, B., Bhuyan, P.K., 2015. Spring and summer night-time high ozone episodes in the upper Brahmaputra valley of North East India and their association with lightning. *Atmospheric Environment*, 109, pp. 234-250.
- Bonasoni P., Stohl A., Cristofanelli P., Calzolari F, Colombo T., Evangelisti F., 2000. Background ozone variations at Mt. Cimone Station. *Atmospheric Environment*, 34, 5183-5189.
- Borrego, C., Monteiro, A., Martins, H., Ferreira, J., Fernandes, A.P., Rafael, S., Miranda, A.I., Guevara, M., Baldasano, J.M., 2015. Air quality plan for ozone: an urgent need for North Portugal. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 14 p. Article in Press.
- Bösenberg, J. and Matthias, V., 2003. EARLINET: A European Aerosol Research Lidar Network. Report 348, MPI-Report 337, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, 191pp.
- 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.
- Cerro, J.C., Cerdà, V., Pey, J., 2015. Trends of air pollution in the Western Mediterranean Basin from a 13-year database: A research considering regional, suburban and urban environments in Mallorca (Balearic Islands). *Atmospheric Environment*, 103, pp. 138-146.
- Chakraborty, T., Beig, G., Dentener, F.J., Wild, O., 2105. Atmospheric transport of ozone between Southern and Eastern Asia. *Science of the Total Environment*, 523, pp. 28-39.
- Chen, Y., Sheen, P., Chen, E., Liu, K., Wu, T., Yang, C., 2004. Effects of Asian dust storm events on daily mortality in Taipei, Taiwan. *Environ Res* 95, 151-155.
- 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).
- Cheng, F.-Y., Jian, S.-P., Yang, Z.-M., Yen, M.-C., Tsuang, B.-J., 2015. Influence of regional climate change on meteorological characteristics and their subsequent effect on ozone dispersion in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 103, pp. 66-81.
- 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.

- Chiu, H.-F., Weng, Y.-H., Chiu, Y.-W., Yang, C.-Y., 2015. Air pollution and daily clinic visits for headache in a subtropical city: Taipei, Taiwan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12 (2), pp. 2277-2288.
- Choi, Y., Souri, A.H., 2015. Chemical condition and surface ozone in large cities of Texas during the last decade: Observational evidence from OMI, CAMS, and model analysis. *Remote Sensing of Environment*, 168, pp. 90-101.
- Christensen, J.N., Weiss-Penzias, P., Fine, R., McDade, C.E., Trzepla, K., Brown, S.T., Gustin, M.S., 2015. Unraveling the sources of ground level ozone in the Intermountain Western United States using Pb isotopes. *Science of the Total Environment*, 530-531, pp. 519-525.
- Cristofanelli, P., Bracci, A., Sprenger, M., Marinoni, A., Bonafé, U., Calzolari, F., Duchi, R., Laj, P., Pichon, J.M., Roccato, F., Venzac, H., Vuillermoz, E., Bonasoni, P., 2010. Tropospheric ozone variations at the nepal climate Observatory-Pyramid (Himalayas, 5079 m a.s.l.) and influence of deep stratospheric intrusion events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (14), pp. 6537-6549.
- Comunidad de Madrid, 2006. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. <http://medioambiente.madrid.org/>
- BOE, 2011. Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE-A-2011-1645.
- Delbarre, H., Augustin, P., Saïd F., Campistron, B., Bénech, B., Lohou V., Puygrenier, F., Moppert, C., Cousin, F., Fréville, P., Fréjafon, E., 2005. Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE. *Atmos Res* 74, 403-433.
- De Leeuw, F., Bogman, F., 2001. Air Pollution by Ozone in Europe in summer 2001. Overview of exceedances of EC threshold values during the summer season April-August 2001. European Environmental Agency, Topic Report 13/2001.
- Derwent, R.G., Utembe, S.R., Jenkin, M.E., Shallcross, D.E., 2015. Tropospheric ozone production regions and the intercontinental origins of surface ozone over Europe. *Atmospheric Environment*, 112, pp. 216-224.
- Domínguez-López, D., Vaca, F., Hernández-Ceballos, M.A., Bolívar, J.P., 2015. Identification and characterisation of regional ozone episodes in the southwest of the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 103, pp. 276-288.

- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY website. NOAA Air Resources Laboratory.
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. Real-time Environmental Applications and Display System (READY), Website: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Draxler, RR., Hess, G.D, 2004. Description of the Hysplit_4 modeling system, NOAA Tech Memo ERL ARL-224.
- Duclaux, O., Frejafon, E., Schmidt, H., Thomasson, A., Mondelain, D., Yu. J., Guillaumond, C., Puel, C., Savoie, F., Ritter, P., Boch, J.P., Wolf, J. P., 2002. 3D-air quality model evaluation using the Lidar technique. *Atmospheric Environment*, 36, 5081-5095.
- EC, 1999. European Commission, 1999. Council Directive 1999/30/EC of 22 April relating to limit values for SO₂, NO₂, NO_x, PM and Pb in ambient air. *Official Journal of the European Communities* L 163/41 from 26.06.1999.
- Elight Laser Systems, 2003. Ozone profiler O3P-RCV 280803 E Handbook.
- Engel-Cox, J. A., Holloman, C.H., Coutant, B.W., Hoff, R.M., 2004. Qualitative and quantitative evaluation of MODIS satellite sensor data for regional and urban scale air quality. *Atmospheric Environment* 38, 2495-2509.
- EPA, 2004. Air quality criteria for particulate matter, third external review draft. Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, U.A. Environmental protection Agency, research Triangle Park, N.C.
- Fantozzi, F., Monaci, F., Blanusa, T., Bargagli, R., 2015. Spatio-temporal variations of ozone and nitrogen dioxide concentrations under urban trees and in a nearby open area. *Urban Climate*, 12, pp. 119-127.
- Fiala, J., Cernikovskiy, 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 6/2002.
- Fine, R., Miller, M.B., Gustin, M.S., 2015a. Development of a statistical model to identify spatial and meteorological drivers of elevated O₃ in Nevada and its application to other rural mountainous regions. *Science of the Total Environment*, 530-531, pp. 526-533.
- Fine, R., Miller, M.B., Burley, J., Jaffe, D.A., Pierce, R.B., Lin, M., Gustin, M.S., 2015b. Variability and sources of surface ozone at rural sites in Nevada,

- USA: Results from two years of the Nevada Rural Ozone Initiative. *Science of the Total Environment*, 530-531, pp. 471-482.
- Frei, M., 2015. Breeding of ozone resistant rice: Relevance, approaches and challenges. *Environmental Pollution*, 197, pp. 144-155.
- Fu, Y., Tai, A.P.K., 2015. Impact of climate and land cover changes on tropospheric ozone air quality and public health in East Asia between 1980 and 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (17), pp. 10093-10106.
- Furger, M., Dommen, J., Graber, W.K, Poggio, L., Prévôt, A., Emeis, S., Grell, G., Trickl, T., Gomiscek B., Neininger, B., Wotawa G., 2000. The VOTALP Mesolcina Valley Campaign 1996 – concept, background and some highlights. *Atmospheric Environment*, 34, 1395-1412.
- García, M.A., Sánchez, M.L, Pérez I., Torre B., 2005. Ground level ozone concentration at a rural location in northern Spain (2005). *Science of the Total Environment*, 349, 135-150.
- Gasmi, T., Zeaiter, H., Ropero, G., González Ureña, A., 2000. Excess traffic effects on Madrid urban atmospheric pollution: Featuring ozone dynamics by infrared DIAL technique in DOAS mode of operation. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2 (6), pp. 565-568.
- Gasmi, T., 2006. Behavior of DIAL remote sensed ethylene and ozone in presence of nitrogen oxides. *Conference on Lasers and Electro-Optics and 2006 Quantum Electronics and Laser Science Conference, CLEO/QELS 2006*, art. no. 4628089.
- Gaudel, A., Ancellet, G., Godin-Beekmann, S., 2015. Analysis of 20 years of tropospheric ozone vertical profiles by lidar and ECC at Observatoire de Haute Provence (OHP) at 44°N, 6.7°E. *Atmospheric Environment*, 113, pp. 78-89.
- 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.
- Glavas S., 1999. Surface ozone and NO_x concentrations at a high altitude Mediterranean site, Greece. *Atmospheric Environment* 30, 3813-3820.
- Gómez-Carracedo, M.P., Andrade, J.M., Ballabio, D., Prada-Rodríguez, D., Muniategui-Lorenzo, S., Consonni, V., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., 2015. Impact of medium-distance pollution sources in a Galician suburban site (NW Iberian peninsula). *Science of the Total Environment*, 512-513, pp. 114-124.

- Guibert, S, Matthias V., Schulz, M., Bösenberg, J., Eximan, R, Mattis, I, Pappalardo, G, Perrone, M.R., Spinelli, N., Vaughan, G., 2005. The vertical distribution of aerosol over Europe—synthesis of one year of EARLINET aerosol lidar measurements and aerosol transport modeling with LMDzT-INCA. *Atmospheric Environment* 39, 2933-2943.
- He, Q.S., Mao, J.T., Chen, J.Y., Hu, Y.Y., 2006. Observational and modelling studies of urban atmospheric boundary-layer height and its evolution mechanisms. *Atmos Environ* 40, 1064-1077.
- Huang, J., Liu, H., Crawford, J.H., Chan, C., Considine, D.B., Zhang, Y., Zheng, X., Zhao, C., Thouret, V., Oltmans, S.J., Liu, S.C., Jones, D.B.A., Steenrod, S.D., Damon, M.R., 2015. Origin of springtime ozone enhancements in the lower troposphere over Beijing: In situ measurements and model analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (9), pp. 5161-5179.
- Hůnová, I., Stoklasová, P., Schovánková, J., Kulasová, A., 2015. Spatial and temporal trends of ozone distribution in the Jizerské hory Mountains of the Czech Republic. *Environmental Science and Pollution Research*, 11 p. Article in Press.
- Hutchison, K.D., 2003. Applications of MODIS satellite data and products for monitoring air quality in the state of Texas. *Atmospheric Environment* 37, 2403-2412.
- Hwang, B.-F., Chen, Y.-H., Lin, Y.-T., Wu, X.-T., Leo Lee, Y., 2015. Relationship between exposure to fine particulates and ozone and reduced lung function in children. *Environmental Research*, 137, pp. 382-390.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. IPCC, Cambridge University Press, 93 pp.
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The Physical Sciences Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, UK, pp. 1535.
- Jia, L., Xu, Y., 2015. Ozone and secondary organic aerosol formation from Ethylene-NO_x-NaCl irradiations under different relative humidity conditions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 20 p. Article in Press.
- Junta de Castilla y León, 2015. Consejería de Fomento y Medio Ambiente. <https://www.jcyl.es/>.
- Kalabokas, P.D., Papayannis, A.D., Tsaknakis, G., Ziomas, I., 2012. A study on the atmospheric concentrations of primary and secondary air pollutants in the Athens basin performed by DOAS and DIAL measuring techniques. *Science of the Total Environment*, 414, pp. 556-563.

- Kalthoff, N., Kottmeier, C., Thürauf, J., Corsmeier, U., Saïd, F., Fréjafon, E., Perros, P.E., 2005. Mesoscale circulation systems and ozone concentrations during ESCOMPTE: a case study from IOP 2b. *Atmospheric Research*, 74, 355-380.
- Kambezidis, H.D., Weidauer, D., Melas, D., Ulbricht, M., 1998. Air quality in the Athens basin during sea breeze and non-sea breeze days using a laser-remote sensing technique. *Atmospheric Environment*, 32, 2173-2182.
- Karppinen, A., Joffre, S.M., Kukkonen, J., and Bremer, P.: Evaluation of inversion strengths and mixing heights during extremely stable atmospheric stratification. *Int. J. Environ. Pollut.* 16, 603-613, 2001.
- Katragkou, E., Zanis, P., Tsikerdekis, A., Kapsomenakis, J., Melas, D., Eskes, H., Flemming, J., Huijnen, V., Inness, A., Schultz, M.G., Stein, O., Zerefos, C.S., 2015. Evaluation of near-surface ozone over Europe from the MACC reanalysis. *Geoscientific Model Development*, 8 (7), pp. 2299-2314.
- Kim, Y., Myung, W., Won, H.-H., Shim, S., Jeon, H.J., Choi, J., Carroll, B.J., Kim, D.K., 2015. Association between air pollution and suicide in South Korea: A nationwide study. *PLoS ONE*, 10 (2), art. no. e0117929.
- Kirenga, B.J., Meng, Q., Van Gemert, F., Aanyu-Tukamuhebwa, H., Chavannes, N., Katamba, A., Obai, G., Van Der Molen, T., Schwander, S., Mohsenin, V., 2015. The state of ambient air quality in two ugandan cities: A pilot cross-sectional spatial assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12 (7), pp. 8075-8091.
- Kitao, M., Komatsu, M., Yazaki, K., Kitaoka, S., Tobita, H., 2015. Growth overcompensation against O₃ exposure in two Japanese oak species, *Quercus mongolica* var. *Crispula* and *Quercus serrata*, grown under elevated CO₂. *Environmental Pollution*, 206, pp. 133-141.
- Koe, L., Arellano, F., McGregor, J., 2001. Investigating the haze transport from 1997 biomass burning in Southeast Asia: its impact upon Singapore. *Atmospheric Environment* 35, 2723-2734.
- Kong, X., Forkel, R., Sokhi, R.S., Suppan, P., Baklanov, A., Gauss, M., Brunner, D., Barò, R., Balzarini, A., Chemel, C., Curci, G., Jiménez-Guerrero, P., Hirtl, M., Honzak, L., Im, U., Pérez, J.L., Pirovano, G., San Jose, R., Schlünzen, K.H., Tsegas, G., Tuccella, P., Werhahn, J., Žabkar, R., Galmarini, S., 2015. Analysis of meteorology-chemistry interactions during air pollution episodes using online coupled models within AQMEII phase-2. *Atmospheric Environment*, 115, pp. 527-540.
- Kopanakis, I., Glytsos, T., Kouvarakis, G., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., Lazaridis, M., 2015. Variability of ozone in the Eastern Mediterranean

- during a 7-year study. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 10 p. Article in Press.
- Krupa, S., Nosal, M., 2001. Relationships between passive sampler and continuous ozone (O₃) measurement data in ecological effects research. *TheScientificWorldJournal* [electronic resource], 1, pp. 593-601.
- Kulkarni, P.S., Bortoli, D., Silva, A.M., Reeves, C.E., 2015. Enhancements in nocturnal surface ozone at urban sites in the UK. *Environmental Science and Pollution Research*, 11 p. Article in Press.
- LATUV, 2006. Laboratorio de Teledetección, Universidad de Valladolid. <http://www.latuv.uva.es>.
- Lazar, R., Jernej, S., 2001. First results of the urban climate analysis of Ljubljana. *Meteorologische Zeitschrift*, 10, 273-276.
- Li, T., Yan, M., Ma, W., Ban, J., Liu, T., Lin, H., Liu, Z., 2015a. Short-term effects of multiple ozone metrics on daily mortality in a megacity of China. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (11), pp. 8738-8746.
- Li, J., Georgescu, M., Hyde, P., Mahalov, A., Moustou, M., 2015b. Regional-scale transport of air pollutants: Impacts of Southern California emissions on Phoenix ground-level ozone concentrations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (16), pp. 9345-9360.
- Li, J., Yang, W., Wang, Z., Chen, H., Hu, B., Li, J., Sun, Y., Fu, P., Zhang, Y., 2016. Modeling study of surface ozone source-receptor relationships in East Asia. *Atmospheric Research*, 167, pp. 77-88.
- Lin, Y.C., Lin, C.Y., Lin, P.H., Engling, G., Lan, Y.-Y., Kuo, T.-H., Hsu, W.T., Ting, C.-C., 2011. Observations of ozone and carbon monoxide at Mei-Feng mountain site (2269m.a.s.l.) in Central Taiwan: Seasonal variations and influence of Asian continental outflow. *Science of the Total Environment*, 409 (16), pp. 3033-3042.
- Marsik, F.J., Fischer, K.W., McDonald, T.D., and Samson, P.J., 1995. Comparison of methods for estimating mixing height used during the 1992 Atlanta field intensive. *J. Appl. Meteor.* 34, 1802-1814.
- Mckendry, I.G., Steyn, D.G., Lundgren, J., Hoff, R.M., Strapp, W., Anlauf, K., Froude, F., Martin, J.B., Banta, R.M., Oliver, L.D., 1997. Elevated ozone layers and vertical down-mixing over the lower Fraser Valley, BC. *Atmospheric Environment*, 34, 2135-2146.
- Madrigano, J., Jack, D., Anderson, G.B., Bell, M.L., Kinney, P.L., 2015. Temperature, ozone, and mortality in urban and non-urban counties in the

northeastern United States -No section. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 14 (1), art. no. 3.

- Makar, P.A., Gong, W., Hogrefe, C., Zhang, Y., Curci, G., Žabkar, R., Milbrandt, J., Im, U., Balzarini, A., Baró, R., Bianconi, R., Cheung, P., Forkel, R., Gravel, S., Hirtl, M., Honzak, L., Hou, A., Jiménez-Guerrero, P., Langer, M., Moran, M.D., Pabla, B., Pérez, J.L., Pirovano, G., San José, R., Tuccella, P., Werhahn, J., Zhang, J., Galmarini, S., 2015. Feedbacks between air pollution and weather, part 2: Effects on chemistry. *Atmospheric Environment*, 115, pp. 499-526.
- Mandal, T.K., Peshin, S.K., Sharma, C., Gupta, P.K., Raj, R., Sharma, S.K., 2015. Study of surface ozone at Port Blair, India, a remote marine station in the Bay of Bengal. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 129, pp. 142-152.
- Mckendry, I.G., Steyn, D.G., Lundgren, J., Hoff, R.M., Strapp, W., Anlauf, K., Froude, F., Martin, J.B., Banta, R.M., Oliver, L.D., 1997. Elevated ozone layers and vertical down-mixing over the lower Fraser Valley, BC. *Atmospheric Environment* 34, 2135-2146.
- Millán, M., Artiñano B., Alonso, L., Navazo, M., and Castro M., 1991. The effect of meso-scale flows on regional and long-range transport in Western Mediterranean area. *Atmospheric Environment* 25A, 1523-1535.
- Millán, M., Salvador R., Mantilla E., 1996. Methodology and Photochemical Air Pollution in Southern Europe: Experimental results from EC Research Projects. *Atmospheric Environment* 30, 12, 1909-1924.
- Miller, M.B., Fine, R., Pierce, A.M., Gustin, M.S., 2015. Identifying sources of ozone to three rural locations in Nevada, USA, using ancillary gas pollutants, aerosol chemistry, and mercury. *Science of the Total Environment*, 530-531, pp. 483-492.
- Mok, T.M., and Rudowicz, C.Z.: A lidar study of the atmospheric entrainment zone and mixed layer over Hong Kong. *Atmos. Res.* 69, 147-163, 2004.
- Monga, R., Marzuoli, R., Alonso, R., Bermejo, V., González-Fernández, I., Faoro, F., Gerosa, G., 2015. Varietal screening of ozone sensitivity in Mediterranean durum wheat (*Triticum durum*, Desf.). *Atmospheric Environment*, 110, pp. 18-26.
- Monks, P.S., 2000. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment* 34. 3545–3561. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00129-1
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Stevenson, D.S., Tarasova,

- O., Thouret, V., Von Schneidmesser, E., Sommariva, R., Wild, O., Williams, M.L., 2015. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (15), pp. 8889-8973.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2005. Exotic dust incursions into central Spain: implications for legislative controls on atmospheric particulates, *Atmospheric Environment* 39, 6109–6120.
- Motesaddi Zarandi, S., Alimohammadi, M., Kazemi Moghaddam, V., Hasanvand, M.S., Miranzadeh, M.B., Rabbani, D., Mostafaii, G.R., Sarsangi, V., Hajiketabi, S., Mazaheri Tehrani, A., 2015. Long-term trends of Nitrogen oxides and surface ozone concentrations in Tehran city, 2002-2011. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13 (1), art. no. 218, .
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dulac, F., Dayan, U., 1997. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic oscillation. *Nature* 387, 691-694.
- Nakazato, M., Nagai, T., Sakai, T., Hirose, Y., 2007. Tropospheric ozone differential-absorption lidar using stimulated Raman scattering in carbon dioxide. *Applied Optics*, 46 (12), pp. 2269-2279.
- Neemann, E.M., Crosman, E.T., Horel, J.D., Avey, L., 2015. Simulations of a cold-air pool associated with elevated wintertime ozone in the Uintah Basin, Utah. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (1), pp. 135-151.
- Nishimura, H., Shimadera, H., Kondo, A., Bao, H., Shrestha, K.L., Inoue, Y., 2015. Evaluation of light dependence of monoterpene emission and its effect on surface ozone concentration. *Atmospheric Environment*, 104, pp. 143-153.
- Nitis, T., Klaić, Z.B., Kitsiou, D., Moussiopoulos, N., 2004. Boundary layer height determination under summertime anticyclonic weather conditions over the coastal area of Rijeka, Croatia. 9th Int. Conf. on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes. Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- Official Journal of the European Communities, 2002. Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council, 9.3.2002 L 67/14.
- Ojha, N., Naja, M., Sarangi, T., Kumar, R., Bhardwaj, P., Lal, S., Venkataramani, S., Sagar, R., Kumar, A., Chandola, H.C., 2014. On the processes influencing the vertical distribution of ozone over the central Himalayas: Analysis of yearlong ozonesonde observations. *Atmospheric Environment*, 88, pp. 201-211.

- Organización Mundial de la Salud, 2005. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre.
- Ostro, L. Chestnut, N. Vichit-vadakan, A. Laixthai, 1999. The impact of particulate matters on daily mortality in Bangkok, Thailand, *J. Air Waste Manage*, 49 (special issue on PM, September 1999), 100–107.
- Pan, X., Kanaya, Y., Tanimoto, H., Inomata, S., Wang, Z., Kudo, S., Uno, I., 2015. Examining the major contributors of ozone pollution in a rural area of the Yangtze River Delta region during harvest season. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (11), pp. 6101-6111.
- Palacios M., Kirchner F., Martinelli A., Caplier A., Martin F., Rodriguez M.E., 2002. Summer ozone episodes in the greater Madrid area. Analysing the ozone response to abatement strategies by modelling. *Atmospheric Environment* 39, 5323-5333.
- Pérez, C., Sicard, M., Jorba, O., Comerón, A., Baldasano, J.M, 2004. Summertime re-circulations of air pollutants over the north-eastern Iberian coast observed from systematic EARLINET lidar measurements in Barcelona. *Atmospheric Environment* 38, 3983-4000.
- Peuch, V.H, Dufour, A., Martin, D., 2003. La pollution, le temps et le "temps chimique". *Pollution Atmosphérique*, 179, 361-367.
- Plaza, J., Pujadas, M., Artiñano, B., 1997. Formation and transport of the Madrid ozone plume. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 766-774.
- Prados-Roman, C., Cuevas, C.A., Fernandez, R.P., Kinnison, D.E., Lamarque, J.-F., Saiz-Lopez, A., 2015. A negative feedback between anthropogenic ozone pollution and enhanced ocean emissions of iodine. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (4), pp. 2215-2224.
- Puygrenier, V., Lohou, F., Campistron, B., Saïd, F., Pigeon, G., Bénech, B., Serça, D., 2005. Investigation on the fine structure of sea-breeze during ESCOMPTE experiment. *Atmospheric Research*, 74, 329-353.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38, 6547-6555.

- Rai, R., Agrawal, M., Kumar Choudhary, K., Agrawal, S.B., Emberson, L., Bükér, P., 2015. Application of ethylene diurea (EDU) in assessing the response of a tropical soybean cultivar to ambient O₃: Nitrogen metabolism, antioxidants, reproductive development and yield. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, pp. 29-38.
- Rodopoulou, S., Samoli, E., Chalbot, M.C.G., Kavouras, I.G., 2015. Air pollution and cardiovascular and respiratory emergency visits in Central Arkansas: A time-series analysis. *Science of the Total Environment*, 536, pp. 872-879.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433–2447.
- RWS, 2006. Russia's Weather Server. <http://meteo.infospace.ru/wcarch/html>.
- Salmond, J.A., McKendry, I.G., 2002. Secondary ozone maxima in a very stable nocturnal boundary layer: observations from the Lower Fraser Valley, BC. *Atmospheric Environment*, 36, 5771-5782.
- Sakulyanontvittaya, T., Cho, S., Aklilu, Y.-A., Morris, R., Nopmongcol, U., 2015. An assessment of enhanced biogenic emissions influence on ozone formation in central Alberta, Canada. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 11 p. Article in Press.
- Sánchez, M.L., Pérez, I.A., García, M.A., Rodríguez, R. Fernández, M.J., Lucio, J., Louakfaoui, O., Ozores, M.I, López, M.J., de Torre, B., 2000. Caracterización experimental de la inmisión. 81 pags. Caracterización intensiva de parcelas de estudio. 127 pags. Informe final. 35 pags. Informes técnicos pertenecientes al trabajo: Estudio para determinar la potencial afección por la contaminación atmosférica de las masas boscosas del norte de las provincias de León y Palencia.
- Sánchez, M.L, Torre, B., García, M.A, Pérez, I., 2005. Ozone concentrations at a high altitude station in the Central Massif (Spain). *Chemosphere* 60, 576-584.
- Sánchez, M.L., de Torre, B., García, M.A., Pérez, I.A., 2007a. Ground-Level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain). *Atmos. Environ.* 41, 1302-1314.
- Sánchez, M.L., García, M.A., Pérez, I.A., de Torre, B., 2007b. Ground laser remote sensing measurements of a Saharan dust outbreak in central Spain. Influence on PM₁₀ concentrations in the lower and upper Spanish plateaus. *Chemosphere* 67, 229-239.

- Sánchez, M.L., García, M.A., Pérez, I.A., de Torre, B., 2008. Evaluation of surface ozone measurements during 2000–2005 at a rural area in the upper Spanish plateau. *J Atmos Chem* 60:137–152. DOI 10.1007/s10874-008-9113-2
- Scaudt., K.J., Dickinson, R.E., 2000. An approach to deriving roughness length and zero– plane displacement height from satellite data, prototyped with BOREAS data. *Agr. Forest Meteorol.* 104, 143-155.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.E., Joffre, S., Rasmussen, A., Tercier, P., 1998. Mixing layer depth determination for dispersion modelling. European Commission. In: Fisher, B.E.A., Erbrink, J.J., Finardi, S., Jeannet, P., Joffre, S., Morselli, M.G., Pechinger, U., Seibert, P., Thomson, D.J. (Eds.), 1998: COST Action 710-Final Report.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.E., Joffre, S., Rasmussen, A., Tercier, P., 2000. Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. Review Article. *Atmos. Environ.* 34, 1001-1027.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, 1326 pp.
- Sicard, P., Dalstein-Richier, L., 2015. Health and vitality assessment of two common pine species in the context of climate change in southern Europe. *Environmental Research*, 137, pp. 235-245.
- Sicard, M., Pérez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, J.M., García-Vizcaino, D., 2006. Mixed-Layer depth determination in the Barcelona coastal area from regular lidar measurements: methods, results and limitations. *Boundary-Layer Meteorol.* 119, 135-157.
- Simon, H., Reff, A., Wells, B., Xing, J., Frank, N., 2015. Ozone trends across the United States over a period of decreasing NO_x and VOC emissions. *Environmental Science and Technology*, 49 (1), pp. 186-195.
- Sinha, B., Singh Sangwan, K., Maurya, Y., Kumar, V., Sarkar, C., Chandra, B.P., Sinha, V., 2015. Assessment of crop yield losses in Punjab and Haryana using 2 years of continuous in situ ozone measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (16), pp. 9555-9576.
- Stohl A., Trickl I., 1999. A textbook case of long-range transport. Simultaneous observations of ozone maxima of stratospheric and North America origin over Europe. *Journal of Geophysics Research* 104, 30445-30462.
- Stull, R.B., 1998. *An introduction to boundary layer meteorology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 665 pp, 1988.

- Surl, L., Donohoue, D., Aiuppa, A., Bobrowski, N., Von Glasow, R., 2015. Quantification of the depletion of ozone in the plume of Mount Etna. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (5), pp. 2613-2628.
- Tam, W.W.S., Wong, T.W., Wong, A.H.S., 2015. Association between air pollution and daily mortality and hospital admission due to ischaemic heart diseases in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 120, art. no. 14051, pp. 360-368.
- Tanaka, T.Y., Kurosaki, Y., Chiba, M., Matsumura, T., Nagai, T., Yamazaki, A., Uchiyama, A., Tsunematsu, N., Kenji Kai, 2005. Possible transcontinental dust transport from North Africa and the Middle East to East Asia. *Atmos Environ* 39, 3901-3909.
- Tao, W., Liu, J., Ban-Weiss, G.A., Hauglustaine, D.A., Zhang, L., Zhang, Q., Cheng, Y., Yu, Y., Tao, S., 2015. Effects of urban land expansion on the regional meteorology and air quality of eastern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (15), pp. 8597-8614.
- Tapiador, F.J., Turk, F.J., Petersen, W., Hou, A.Y., García-Ortega, E., Machado, L.A.T., Angelis, C.F., Salio, P., Kidd, C., Huffman, G.J., de Castro, M., 2012. Global precipitation measurement: Methods, datasets and applications. *Atmospheric Research*, 104-105, pp. 70-97.
- Tapiador, F.J., Checa, R., De Castro, M., 2010. An experiment to measure the spatial variability of rain drop size distribution using sixteen laser disdrometers. *Geophysical Research Letters*, 37 (16), art. no. L16803.
- Thomasson, A., Geffroy, S., Frejafon, E., Weidauer, D., Fabian, R., Godet, Y., Nomine, M., Menard, T., Rairoux, P., Moeller, P., Wolf, J.P., 2002. LIDAR mapping of ozone-episode dynamics in Paris and intercomparison with spot analysers. *Applied Physics B*, 74, 453-459.
- Ulke, A.G. and Mazzeo, N.A., 1998. Climatological aspects of the daytime mixing height in Buenos Aires city, Argentina. *Atmos. Environ.* 32, 1615-1622.
- VanCuren, R., Gustin, M.S., 2015. Identification of sources contributing to PM_{2.5} and ozone at elevated sites in the western U.S. by receptor analysis: Lassen Volcanic National Park, California, and Great Basin National Park, Nevada. *Science of the Total Environment*, 530-531, pp. 505-518.
- Vedrenne, M., Borge, R., Lumbreras, J., Conlan, B., Rodríguez, M.E., de Andrés, J.M., de la Paz, D., Pérez, J., Narros, A., 2015. An integrated assessment of two decades of air pollution policy making in Spain: Impacts, costs and improvements. *Science of the Total Environment*, 527-528, pp. 351-361.
- Venkanna, R., Nikhil, G.N., Sinha, P.R., Rao, T.S., Swamy, Y.V., 2015. Significance of volatile organic compounds and oxides of nitrogen on

- surface ozone formation at semi-arid tropical urban site, Hyderabad, India. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 12 p. Article in Press.
- Viana, M., Pérez, C., Querol, X., Alastuey, A., Nickovic, S., Baldasano J.M., 2005. Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain). *Atmos Environ* 39, 5343-5361.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ* 38, 3431–3442. DOI 10.1016/j.atmosenv.2004.03.030
- Vukovich F. M., Scarborough J., 2005. Aspects of ozone transport, mixing, and chemistry in the greater Maryland area. *Atmospheric Environment*, 39, 7008-7019
- Wang, K.-Y., Kau, W.-S., 2015. Simulation of impact from stratospheric ozone on global tropospheric ozone distribution with a chemistry transport model: A case study during the 1990–1991 period. *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 51 (2), pp. 137-155.
- Wang, L., Follette-Cook, M.B., Newchurch, M.J., Pickering, K.E., Pour-Biazar, A., Kuang, S., Koshak, W., Peterson, H., 2015a. Evaluation of lightning-induced tropospheric ozone enhancements observed by ozone lidar and simulated by WRF/Chem. *Atmospheric Environment*, 115, pp. 185-191.
- Wang, H., Ma, J., Shen, Y., Wang, Y., 2015b. Assessment of ozone variations and meteorological influences at a rural site in Northern Xinjiang. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94 (2), pp. 240-246.
- Wang, Z., Li, Y., Chen, T., Zhang, D., Sun, F., Wei, Q., Dong, X., Sun, R., Huan, N., Pan, L., 2015c. Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period: Temporal variations and relationship to atmospheric oxidation. *Atmospheric Research*, 164-165, pp. 110-117.
- Wang, Q.Y., Gao, R.S., Cao, J.J., Schwarz, J.P., Fahey, D.W., Shen, Z.X., Hu, T.F., Wang, P., Xu, X.B., Huang, R.-J., 2015d. Observations of high level of ozone at Qinghai Lake basin in the northeastern Qinghai-Tibetan Plateau, western China. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8 p. Article in Press.
- Whaley, A., Sheridan, J., Safari, S., Burton, A., Burkey, K., Schlueter, J., 2015. RNA-seq analysis reveals genetic response and tolerance mechanisms to ozone exposure in soybean. *BMC Genomics*, 16 (1), art. no. 426.
- WMO, 1997. Report on passive samplers for atmospheric chemistry measurements and their role in GAW. Report NO. 122.

- WHO, 2005. Air Quality Guidelines global update 2005. Report on a Working Group meeting, Bonn, Germany, 18-20 October, 25 pp.
- Williams, R., Suggs, J., Rea, A., Leovic, K., Vette A., Croghan, C., Sheldon, L., Rodes, Ch., Thornburg, J., Ejire A., Herbst, M., Sanders, W., 2003. The Research Triangle Park particulate matter panel study: PM mass concentration relationships. *Atmospheric Environment* 37, 5349-5363.
- Xing, J., Mathur, R., Pleim, J., Hogrefe, C., Gan, C.-M., Wong, D.C., Wei, C., Gilliam, R., Pouliot, G., 2015. Observations and modeling of air quality trends over 1990-2010 across the Northern Hemisphere: China, the United States and Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (5), pp. 2723-2747.
- Xuan, J., Sokolik, I.N., Hao, J., Guo, F., Mao, H., Yang, G., 2004. Identification and characterization of sources of atmospheric mineral dust in East Asia. *Atmospheric Environment* 38, 6239-6252.
- Yadav, R., Sahu, L.K., Jaaffrey, S.N.A., Beig, G., 2014. Distributions of ozone and related trace gases at an urban site in western India. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 71 (2), pp. 125-144.
- Yin, S., Zheng, J., Lu, Q., Yuan, Z., Huang, Z., Zhong, L., Lin, H., 2015. A refined 2010-based VOC emission inventory and its improvement on modeling regional ozone in the Pearl River Delta Region, China. *Science of the Total Environment*, 514, pp. 426-438.
- Yuan, X., Calatayud, V., Jiang, L., Manning, W.J., Hayes, F., Tian, Y., Feng, Z., 2015. Assessing the effects of ambient ozone in China on snap bean genotypes by using ethylenediurea (EDU). (2015) *Environmental Pollution*, 205, pp. 199-208.
- Yue, X., Mickley, L.J., Logan, J.A., Hudman, R.C., Martin, M.V., Yantosca, R.M., 2015. Impact of 2050 climate change on North American wildfire: Consequences for ozone air quality. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (17), pp. 10033-10055.
- Zéphoris, M., Holin, H., Lavie, F., Cenac, N., Cluzeau, M., Delas, O., Eideliman, F., Gagneux, J., Gander, A., Thibord, C., 2005. Ceilometer observations of aerosol layer structure above the Petit Lubéron during ESCOMPTE's IOP 2. *Atmos Res* 74, 581-595.
- Zhang, L., Jin, L., Zhao, T., Yin, Y., Zhu, B., Shan, Y., Guo, X., Tan, C., Gao, J., Wang, H., 2015a. Diurnal variation of surface ozone in mountainous areas: Case study of Mt. Huang, East China. *Science of the Total Environment*, 538, pp. 583-590.

- Zhang, Z., Zhang, X., Gong, D., Quan, W., Zhao, X., Ma, Z., Kim, S.-J., 2015b. 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.
- Zhao, H., Wang, S., Wang, W., Liu, R., Zhou, B., 2015. Investigation of ground-level ozone and high-pollution episodes in a megacity of eastern China.) *PLoS ONE*, 10 (6), art. no. e0131878.

ANEXO I

Characterisation of the mixing height temporal evolution by means of a laser dial system in an urban area – intercomparison results with a model application

M. A. García, M. L. Sánchez, B. de Torre, and I. A. Pérez

Department of Applied Physics, Faculty of Sciences, University of Valladolid, Spain

Received: 9 May 2006 – Revised: 29 May 2007 – Accepted: 15 October 2007 – Published: 6 November 2007

Abstract. Measurements of vertical and temporal variations in ozone and aerosol as extinction over an urban area in Segovia, central Spain, were performed during two summer months in 2004 by means of a commercial Nd:YAG laser DIAL remote sensing system. The Differential Absorption Lidar (DIAL) technique was applied and its description is given. From the profile data, a practical determination of mixing height may be derived. A diurnal evolution for the whole dataset is observed, the highest mean mixing height being reached at 16:00 GMT, 2150 m. The presence of a double-layer structure at night was observed and the layers can be considered residual. On average, the lower layer is formed at 670 m and the upper layer yielded mean heights ranging between 1270 and 1390 m. The estimated mixing heights during the day are also compared with those obtained from the Lagrangian HYSPLIT model. The results show good statistical agreement between both approaches, mainly in the early afternoon, with correlation coefficients around 0.7.

Keywords. Atmospheric composition and structure (Evolution of the atmosphere; Instruments and techniques) – Radio science (Remote sensing)

1 Introduction

The height of the atmospheric boundary layer or mixing height is a fundamental parameter characterising the structure of the lower atmosphere. Mixing height determines the volume available for the dispersion of pollutants by convection or mechanical turbulence and understanding it is of particular importance for various applications such as environmental monitoring and the prediction of air pollution, weather forecasting or as a scaling parameter for the description of vertical profiles (Beyrich, 1997). Thus, an accurate

Correspondence to: M. L. Sánchez
(marisa@fal.uva.es)

representation of the mixing depth plays an essential role in the ability of models to calculate pollutant concentrations (Ulke and Mazzeo, 1998). Since the mixing height is not measured by standard meteorological practices, much effort is being invested in improving its estimation. Although there are several definitions and methods for determining the mixing height (Stull, 1988; Seibert et al., 1998, 2000; Karppinen et al., 2001; Sicard et al., 2006), it often proves a somewhat unspecific parameter whose definition and estimation is not precise.

Two general approaches are used to determine mixing heights; on the one hand the analysis of profile measurements from remote sensing and on the other the application of parameterisations or models based on operationally available data. The former has the advantage of providing high temporal and spatial resolution information for the mixing height (He et al., 2006). Although widely used, the second method may entail uncertainties in the specification of the mixing height evolution as discussed by certain authors (Berman et al., 1997; Scaudt and Dickinson, 2000; Nitis et al., 2004).

In recent decades experimental studies of the atmospheric boundary layer have been performed for several types of urban areas. Many of these studies have been summarised by Baklanov (2002), and have enabled analysis of the effects of urban peculiarities and verification of different methods of mixing height estimation versus measurement data sets.

To enhance knowledge of this critical parameter for air pollution applications, we performed an intensive campaign in an urban area, Segovia (Spain). The location chosen is a small city in the upper plateau located close on the foothills of the Guadarrama Mountain Range in the Central Massif. The area is featured by complex topography, with mountains up 2540 m, contributing significantly to the development of convective cells that can inject pollutants from the boundary layer to the free troposphere and mid-troposphere where they can participate in long-range transport processes as has been documented by Millán et al. (1996).

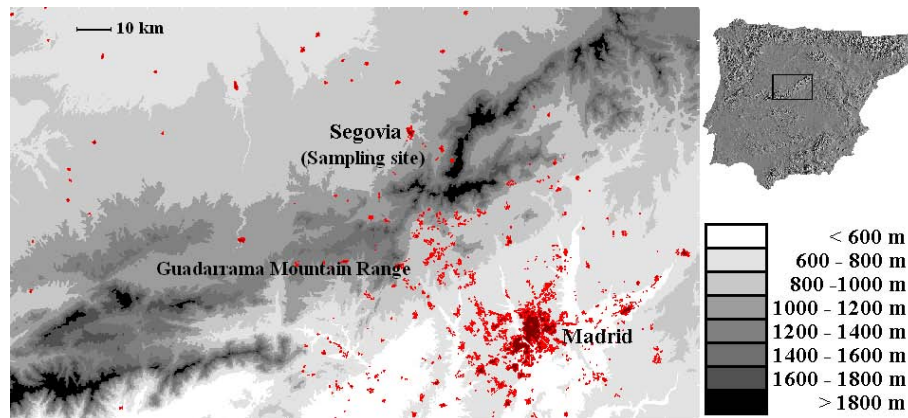


Fig. 1. Topographic map of the sampling site close to the Guadarrama Mountain Range. The domain corresponds to the rectangular area drawn on the Iberian Peninsula.

Continuous measurements of ozone and aerosols (as extinction) were conducted over almost 37 complete days in June and July 2004. The description of the ozone vertical exchange processes in the low troposphere by means of the long temporal series obtained is reported in Sánchez et al. (2007a). This paper focuses on the vertical distribution of aerosols and specifically deals with the following objectives: 1) To present the experimental results obtained and discuss the daily course of the mixing height evolution at the measuring site and b) To analyse the reliability of the day-to-day experimental results with those computed by means of the HYSPLIT model.

2 Sampling site

Continuous measurements of aerosol vertical profiles were performed in the summer of 2004 in an urban area located in Segovia (Spain), a small city close to the Guadarrama Mountain Range (lat. $4^{\circ}4'32''$ N, long. $40^{\circ}56'49''$ W, alt: 1100 m above m.s.l.), some 65 km from Madrid. The site is shown in a topographic map in Fig. 1.

Concurrent meteorological variables were available from the routine measurements carried out by the Territorial Meteorological Centre of Castile and Leon in Segovia. During the measurement period, the site was characterized by slow winds, with a mean value of 2.8 m s^{-1} and extreme values ranging from 0.1 to 11.0 m s^{-1} . The daily cycle of this meteorological variable was consistent with the effects thermally-induced by the mountains, characterised by high values during the period of convective activity whereas light winds were dominant overnight. Hourly temperature values range from 6.8 to 35.7°C , the mean value registered being 21.7°C . During the day, the most frequent wind directions are W and NW accounting for a frequency of 33.6 and 18.3%, respectively. However, E and SE are the main directions at night, 38.9 and 17.0%, respectively. The prevailing wind directions might be attributed to the topographical channelling

effects produced by the Guadarrama Mountains on the general regional winds.

3 Description of the laser remote sensing system

The laser remote sensing device is a commercial compact Lidar system, manufactured by Elight Laser System GmbH, (size: $1.2 \text{ m} \times 0.85 \text{ m} \times 1.45 \text{ m}$) weighing approximately 450 kg. It has low maintenance and operational costs. The system allows monitoring of vertical aerosol distribution (as extinction) from about 400 to 3800 m, depending on the meteorological conditions and the alignment of the equipment.

The profiles were obtained using a Differential Absorption Lidar (DIAL) system based on specific light absorption by molecules, which depends on the wavelength of the incident light. The system uses a Nd:YAG laser that emits pulses at 1064 nm with a repetition rate of 20 Hz. Laser light is converted to 532 nm in the second harmonic generator module and the rest of the 1064 nm pulse is sent into a beam trap. The fourth harmonic generator module converts 532 nm to 266 nm. The rest of 532 nm is sent into a trap, where its energy is measured. 266 nm laser pulses are directed and focused inside the Raman cell, which is 1 m long and filled with Nitrogen at 38 hPa. Inside the Raman cell the 266 nm laser light is partly converted into its first and second Stokes wavelengths. As a result three wavelengths pass the shutter. Backscattered light is collected in a double-coaxial 30 cm diameter telescope and redirected by the Newtonian mirror in the spectrometer, where the signals are transmitted to the photomultipliers. The equipment uses three pairs of wavelengths: 266–284, 284–304 and 266–304 nm. In each pair, one of the wavelengths refers to high selective absorption and the other to no absorption. The difference of the acquired signals allows us to calculate vertical ozone and aerosol distribution as a function of the distance along the beam (Elight

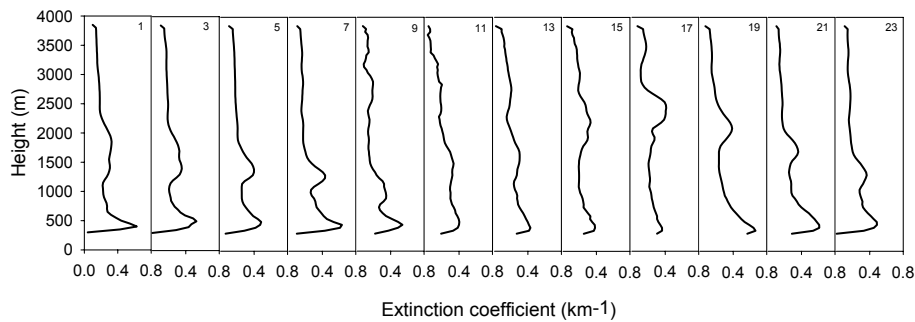


Fig. 2. Vertical profiles of the extinction coefficients corresponding to 16 June 2004 for specific hours of the day.

Laser Systems, 2003). The 284–304 pair was selected for data processing due to its long-range and lower atmospheric absorption. The default temporal resolution of the evaluation software is 10-min. From these data, hourly means were computed. The vertical resolution can be selected by the user and in this paper the default value, 50 m, was selected. The system has been used in an unattended and fully remote controlled operation. This option has allowed us to transfer the data in almost real time as well as to perform routine operations for optical system alignment.

4 Results

4.1 Estimating mixing height from extinction coefficient profiles

During the campaign, extinction coefficients vertical profiles were continuously measured over 16 days in June and 21 in July, covering contrasting scenarios characterised by low and high convective activity. The profile measurements of the extinction coefficients were used for operational estimation of mixing height. Several approaches have been used to estimate this parameter from the Lidar. Sicard et al. (2006) summarise some of these and evaluate three derivative methods. In this paper, a visual inspection method based on a qualitative analysis of the extinction coefficient is considered in a similar way to that provided by Mok and Rudowicz (2004). The profiler mixing depths are determined to be at the transition point where the aerosol amount or the extinction coefficient values under free conditions are lower. Mixing height is assumed to be located at the same height as the maximum extinction coefficient values recorded. Although this method presents a certain weakness, it may be considered an easy to use and straightforward procedure for an approximate initial analysis of data.

Figure 2 shows the development of the mixing layer along a typical day using the extinction coefficient profiles. In this example, mixing height values are lower than those of days with strong convective activity when they may even reach up to 3500 m caused by the slopes heating at the early stage

of convective activity development (Sánchez et al., 2007a, b). The most prominent feature at night is the presence of a double-layer structure clearly visible in the profiles, formed due to katabatic winds during the radiative cooling period as reported in Sánchez et al. (2005). For the time of measurements, mean heights of the lower layer above the ground for each hour vary between 620 to 710 m. We cannot be sure that this is the lowest layer generally formed at a few meters when the earth cools due to equipment restrictions in vertical measurements below the first 400 m since data are not registered. The second layer is characterised by mean heights ranging from 1270 to 1390 m. One possible explanation for this elevated layer is that it might be a residual layer from the day before since it remains during the night when the lower layer also begins to be observed. Moreover, it is interesting to note that after the peak at 16:00 GMT, the elevated layer decreases in height with time while the lowest layer becomes more pronounced. It could be assumed that with the cooling and decrease in mixing, aerosols are no longer being injected to those heights and the apparent decrease in height of the mixed layer is consistent with the development of down-slope mountain breezes.

During the daylight period under unstable atmospheric conditions, the mixing layer height exhibits a well-defined evolution over the sampling location. Figure 3 depicts the variation of the mean mixing heights obtained for June and July 2004 from 09:00 GMT when the mixing layer commences its development to 20:00 GMT, when it collapses. Due to the radiative heating of the ground the morning ascent of the mixing layer culminates at 16:00 GMT with a mean depth of 2150 m. These results agree with other values reported in the literature for continental regions (Bösenberg and Mattias, 2003), but are higher than those obtained for other locations, such as coastal areas (Pérez et al., 2004). Then, a slow decrease is observed towards sunset. The standard deviations of the mixing depths are between 200 and 370 m with the lowest values in the morning and the highest in the late afternoon. However, from 18:00 to 20:00 GMT the data present a slightly greater variability of around 400 m. The linear increase of mixing height observed during the morning hours is quite pronounced with the average mixing

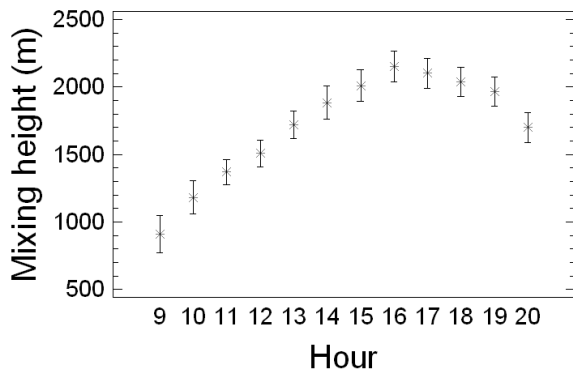


Fig. 3. Hourly evolution of the mean mixing heights at the sampling site in June and July 2004 for specific hours of the day. The bars show the uncertainty intervals of least significant differences at 95% confidence level.

height values. Mixing height peaks at approximately the same time as temperature. The high values obtained are influenced by the strong convection generated in the mountains nearby, mainly with high temperatures. These values frequently occurred when the return signal from aerosols suspended aloft during the previous day's mixing exceeded that from new aerosols being mixed into the developing convective boundary layer as has been commented above (Marsik et al., 1995).

4.2 Determination of the mixing heights from a model – comparison

Among the approaches for the practical estimation of the mixing height, we have used the Lagrangian HYSPLIT 4 model (Draxler and Rolph, 2003) for the same period of time. This model is widely applied in many studies and assumes that there is a well-mixed layer in which pollutant transport and dispersion take place. The model interpolates the mixing depths at the required times from the synoptic times available in the meteorological data with 6 h resolution. It might be worth noting that the interpolated model values between 12:00 and 18:00 GMT are both in the daytime, while interpolations between 06:00–12:00 and 18:00–00:00 GMT might have the influence of the day/night transition. The vertical extent of the mixing layer is calculated within the model from potential temperature data by finding the height of an elevated inversion at each grid point. The model assumes the boundary layer depth to be equal to the height at which the potential temperature first exceeds the value at the ground by 2 K. The temperature profile is analyzed from the top down to determine the boundary layer depth. The top-down approach reduces the influence of shallow stable layers near the ground. In addition, a minimum depth of 250 m is assumed for all hours. The height was chosen to correspond to the minimum height resolution, typical of the meteorological input data (Draxler and Hess, 2004).

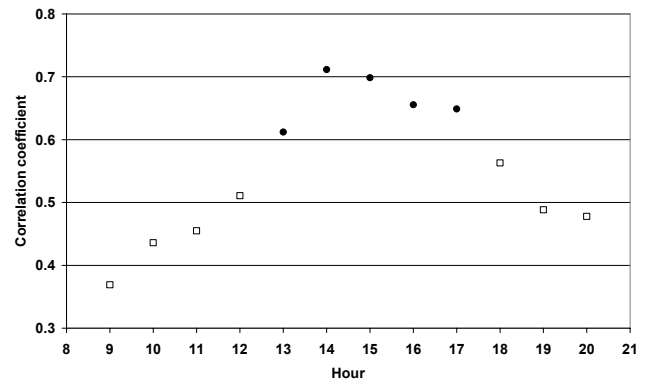


Fig. 4. Correlation coefficients for the linear regression between mixing heights from the profiler measurements and those from the model at specific hours of the day. Black circles correspond to a p-value below 0.01 indicating the statistically significant relationship at a 99% confidence level. White squares correspond to a p-value greater or equal to 0.01 at a 90% or higher confidence level.

The estimated mixing heights obtained directly from the model were compared to those from the profile measurements presented in the previous section. The mean of the percentage differences between the experimental and modelled mixing height values with regard to experimental data were lower than 30%. The intercomparison based on a linear regression was performed for each hour of the day. The results obtained at night for low heights do not allow any definite conclusions to be drawn due to the previously mentioned threshold considered by the model and the limitations of the profiler. Heights might be less reliable and representative to establish a relationship between both approaches. The correlation coefficients vary along the day. The correlation values obtained for certain hours of the day are represented in Fig. 4 and a few important observations can be made. They range between 0.369 and 0.511 in the morning showing a relatively weak relationship between both variables. Similar results are obtained at the end of the day as can be seen. In early afternoon, from 13:00 to 17:00 GMT, the coefficients range between 0.612 and 0.712. The p-value of below 0.01 indicates the statistically significant correlation at a 99% confidence level. Consequently, the better agreement found after noon suggests that the model might prove satisfactory to estimate the mixing height when it is developed. However, experimental measurements in the sampling site are required outside this period. The overall results of this study are in accordance with the conclusions presented by Marsik et al. (1995) regarding mixing height estimates using various systems: rawinsonde system, radar wind profiler-RASS system and also the Lidar system.

5 Conclusions

This paper has described the ability of a commercial laser remote sensing system designed to run autonomously to determine the evolution of the mixing layer over an urban area located in the foothills of the Guadarrama Mountain range over 37 days in summer 2004. The device provides continuous data of vertical aerosol distribution as extinction based on the DIAL technique. When examining the results of the extinction coefficients, an extremely well-defined layer with the highest coefficients is observed and the height corresponding to the transition to lower values is assigned to the mixing layer height. A daily evolution is distinguished and the maximum mean values are obtained in the afternoon when the mixing layer expands, reaching a mean depth of 2150 m. Two residual layers are identified at night. The mean mixing heights of the lower one is not below 600 m justified by the limitation of the equipment in the lower range of 400 m. The higher layer is clearly observed at around an average 1330 m as a residual layer remaining from the day before.

The reliability of the experimental results was tested using the mixing heights computed by the HYSPLIT model, which calculates the vertical extent of the mixing layer from potential temperature. The mean of the percentage differences between the experimental and modelled mixing height values with regard to experimental data were lower than 30%. Intercomparison based on a linear regression was performed for each hour of the day. This approach provides the best fits in the early afternoon with correlation coefficients up to 0.712 ($p < 0.01$) mainly when the mixing height is fully developed. Profiler restrictions and the minimum depth (250 m) assumed by the model make an accurate estimation of the mixing height more difficult during night time. Finally, the resolution of the meteorological data file might also have some influence to interpolate the mixing depths in the morning and in the afternoon due to the day/night transition.

Acknowledgements. This research was funded by the Interministerial Commission of Science and Technology, CICYT, and the Government of Castile and Leon. Special thanks are due to the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and the READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this publication.

Topical Editor F. D'Andrea thanks two anonymous referees for their help in evaluating this paper.

References

- Baklanov, A.: The mixing height in urban areas – a review, in: Proceedings of the Workshop “Mixing height and inversions in urban areas”, edited by: Piringer, M. and Kukkonen, J., COST report EUR 20451, p. 9–28, 2002.
- Berman, S., Yeong, J. K., Zhang, J., and Rao, T.: Uncertainties in estimating the mixing depth—comparing three mixing-depth models with profiler measurements, *Atmos. Environ.*, 31, 3023–3039, 1997.
- Beyrich, F.: Mixing height estimations from sodar data- A critical discussion, *Atmos. Environ.*, 31, 3941–3953, 1997.
- Bösenberg, J. and Matthias, V.: EARLINET: A European Aerosol Research Lidar Network. Report 348, MPI-Report 337, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, 191 pp, 2003.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display System (READY), Website <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.
- Draxler, R. R. and Hess, G. D.: Description of the Hysplit_4 modeling system, NOAA Tech Memo ERL ARL-224, 2004.
- Elight Laser Systems: Ozone profiler O3P-RCV 280803 E, Handbook, 53 pp., 2003.
- He, Q. S., Mao, J. T., Chen, J. Y., and Hu, Y. Y.: Observational and modelling studies of urban atmospheric boundary-layer height and its evolution mechanisms, *Atmos. Environ.*, 40, 1064–1077, 2006.
- Karppinen, A., Joffre, S. M., Kukkonen, J., and Bremer, P.: Evaluation of inversion strengths and mixing heights during extremely stable atmospheric stratification, *Int. J. Environ. Pollut.*, 16, 603–613, 2001.
- Marsik, F. J., Fischer, K. W., McDonald, T. D., and Samson, P. J.: Comparison of methods for estimating mixing height used during the 1992 Atlanta field intensive, *J. Appl. Meteor.*, 34, 1802–1814, 1995.
- Millán, M., Salvador, R., and Mantilla, E.: Methodology and photochemical air pollution in Southern Europe: experimental results from EC research projects, *Atmos. Environ.*, 30, 1909–1924, 1996.
- Mok, T. M. and Rudowicz, C. Z.: A lidar study of the atmospheric entrainment zone and mixed layer over Hong Kong, *Atmos. Res.*, 69, 147–163, 2004.
- Nitis, T., Klačić, Z. B., Kitsiou, D., and Moussiopoulos, N.: Boundary layer height determination under summertime anticyclonic weather conditions over the coastal area of Rijeka, Croatia, 9th Int. Conf. on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2004.
- Pérez, C., Sicard, M., Jorba, O., Comerón, A., and Baldasano, J. M.: Summertime re-circulations of fair pollutants over the north-eastern Iberian coast observed from systematic EARLINET lidar measurements in Barcelona, *Atmos. Environ.*, 38, 3983–4000, 2004.
- Sánchez, M. L., de Torre, B., García, M. A., and Pérez, I. A.: Ozone concentrations at a high altitude station in the central massif (Spain), *Chemosphere*, 60, 576–584, 2005.
- Sánchez, M. L., de Torre, B., García, M. A., and Pérez, I.: Ground-Level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain), *Atmos. Environ.*, 41, 1302–1314, 2007a.
- Sánchez, M. L., García, M. A., Pérez, I. A., and de Torre, B.: Ground laser remote sensing measurements of a Saharan dust outbreak in central Spain. Influence on PM10 concentrations in the lower and upper Spanish plateaus, *Chemosphere*, 67, 229–239, 2007b.
- Scaudt, K. J. and Dickinson, R. E.: An approach to deriving roughness length and zero-plane displacement height from satellite data, prototyped with BOREAS data, *Agr. Forest Meteorol.*, 104, 143–155, 2000.

- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S. E., Joffre, S., Rasmussen, A., and Tercier, P.: Mixing layer depth determination for dispersion modelling, European Commission, in: 1998: COST Action 710-Final Report, edited by: Fisher, B. E. A., Erbrink, J. J., Finardi, S., Jeannot, P., Joffre, S., Morselli, M. G., Pechinger, U., Seibert, P., and Thomson, D. J., 1998.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S. E., Joffre, S., Rasmussen, A., and Tercier, P.: Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. Review Article, *Atmos. Environ.*, 34, 1001–1027, 2000.
- Sicard, M., Pérez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, J. M., and García-Vizcaino, D.: Mixed-Layer depth determination in the Barcelona coastal area from regular lidar measurements: methods, results and limitations, *Bound.-Lay. Meteorol.*, 119, 135–157, 2006.
- Stull, R. B.: An introduction to boundary layer meteorology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 665 pp, 1988.
- Ulke, A. G. and Mazzeo, N. A.: Climatological aspects of the daytime mixing height in Buenos Aires city, Argentina, *Atmos. Environ.*, 32, 1615–1622, 1998.

Ground laser remote sensing measurements of a Saharan dust outbreak in Central Spain. Influence on PM₁₀ concentrations in the lower and upper Spanish plateaus

M.L. Sánchez *, M.A. García, I.A. Pérez, B. de Torre

Department of Applied Physics, University of Valladolid, 47005 Valladolid, Spain

Received 7 June 2006; received in revised form 10 October 2006; accepted 12 October 2006

Available online 4 January 2007

Abstract

This paper presents the hourly evolution of a severe Saharan dust outbreak, (SDO), affecting Central Spain over July 23–24, 2004 measured with a laser remote sensing device at a location close to the Guadarrama mountain range foothills and its impact on PM₁₀ levels (particles with an aerodynamic diameter below 10 μm) recorded at four contrasting monitoring stations located in the upper and lower Spanish plateau, some 170 km apart. During the period of study the Saharan dust layer, (SDL), presented significant hourly variability in height (3600–1500 m), depth (1500–700 m) and aerosol dust loading (extinction coefficient, EC, 0.22–1.28 km^{-1}). Overnight layering was generally observed whereas a well mixed layer prevailed in the afternoon. The (SDO) impact on the lower levels took place approximately 12 h after the (SDL) was initially observed and triggered by a descending dust enriched, evidencing the important role of subsidence over the presence of dust in lower altitudes.

During the event, PM₁₀ levels at all the stations exceeded EU air quality daily mean standards, 50 $\mu\text{g m}^{-3}$, on 2–4 days. The maximum values ranged from 185 to 245 $\mu\text{g m}^{-3}$ depending on the monitoring station. The impact on PM₁₀ spread from 2 days in the upper plateau to 3–4 in the lower plateau, in agreement with the geographical location of the monitoring stations with respect to the southwest origin of the intrusion. The impact was even more dramatic on PM₁₀ hourly concentrations, leading to maximum hourly peaks ranging from 322 to 598 $\mu\text{g m}^{-3}$ again depending on the monitoring station.

Correlations between EC vertical profiles and PM₁₀ hourly concentrations at the monitoring stations showed the great influence of the (SDO) on surface concentrations. The best linear fits corresponded to the extinction coefficients in the lower altitudes (close to the lower range of the device 500–650 m), EC₂, yielding satisfactory correlation coefficients ranging from 0.68 to 0.71. The low variability of the slope of each individual linear fit, 19.2%, shows the similar impact of (SDO) on the PM₁₀ hourly concentrations recorded in the area under study.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Saharan dust outbreak; PM₁₀ concentrations; Laser remote sensing; Saharan air mass trajectories

1. Introduction

Due to its harmful effects on human health, particulate matter, (PM), is a subject of increasing concern. A number of studies have proven its adverse effects in terms of mortality and morbidity, life expectancy, lung diseases and gen-

eral respiratory problems (Ostro et al., 1999; Adamson et al., 1999; Williams et al., 2003; WHO, 2005). (PM) also interacts directly and/or indirectly with the Earth's radiation energy balance and can subsequently impact global change (IPCC, 2001). Due to its capability to absorb and scatter solar radiation, (PM), and especially the finest fraction, greatly contribute to reducing atmospheric visibility (Seinfeld and Pandis, 1998). As a result more stringent regulations are in force in the USA, Europe and other

* Corresponding author. Tel.: +34 983 423131; fax: +34 983 423013.
E-mail address: marisa@fa1.uva.es (M.L. Sánchez).

countries (EPA, 2004; Moreno et al., 2005). In the EU the current daily limit value for PM₁₀ is 50 µg m⁻³, not to be exceeded more than 35 days a year (EC, 1999).

Atmospheric PM₁₀ is a multi-component system formed by a large number of anthropogenic and natural species. Transportation, coal combustion, cement manufacturing, metallurgy and waste incineration are the most important industrial anthropogenic sources of primary aerosols. As regards natural components, sea salt in coastal areas, and soil dust in deserts and arid regions are among the main contributors (IPCC, 2001; Xuan et al., 2004). Deserts efficiently contribute to dust injections in the mid-troposphere where they can participate in trans-continental transport processes (Moulin et al., 1997; Chen et al., 2004). In Southern Europe and particularly in Spain, the influence of Saharan dust outbreak, (SDO), is responsible for dramatic increases in daily PM₁₀ means. Although the severity of these events is higher in the Canary Islands due to their proximity to the Sahara (Alastuey et al., 2005), their recurrent impact over other regions in the Iberian Peninsula has been widely documented (Querol et al., 2001; Rodriguez et al., 2001; Querol et al., 2004).

(SDO) and other (PM) events, such as smoke plumes, have typically been identified using numerical models (see for instance DREAMS and SKIRON, <http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/info.psp>, <http://forecast.uoa.gr/forecastnew.html>) backward trajectory models, (Koe et al., 2001; Draxler and Rolph, 2003) or satellite imagery (Hutchison, 2003; Engel-Cox et al., 2004). However, despite the suitability of these approaches, they do not generally provide detailed information on the hourly evolution, and consequently, on how their main features, namely (SDO) altitude or Saharan dust loading (as EC) contribute to the PM₁₀ levels recorded. To achieve this goal laser remote sensing techniques are considered reliable tools since they permit continuous monitoring of vertical aerosol distribution. This technology has successfully been used in various relevant European Programmes, such as EARLINET (Pérez et al., 2004; Guibert et al., 2005) and SCOMPTE (Delbarre et al., 2005; Zéphoris et al., 2005), to describe the evolution of the boundary layer, BL, in urban areas (He et al., 2006), mesoscale circulations over coastal areas (Viana et al., 2005) and to characterise the hourly evolution of dust outbreaks over Asia (Tanaka et al., 2005).

In the framework of a wide measuring campaign funded by the Regional Government of Castile and Leon, aimed at describing the potential trans-regional contribution of ozone from Madrid across the Central Massif (Sánchez et al., 2005), ozone and aerosol (as extinction coefficient, EC) vertical profiles were measured by means of a DIAL ozone profiler during June and July, 2004 in Segovia, a small city close to the foothills of the Guadarrama mountain range. Featured by a complex topography, Guadarrama, with mountains up to 2540 m, contributes to the development of convective cells that can inject pollutants from the BL to the free troposphere and mid-troposphere where they can participate in long-range transport processes as docu-

mented by Millán et al. (1996). Although the priorities of the sampling campaign focused primarily on ozone vertical profile measurements, during the period of measurements a single, yet extremely severe, (SDO) was identified and its hourly evolution followed over the two consecutive days it lasted. The measurements performed offered an interesting opportunity to describe the main features of the (SDO) dynamic evolution and its impact on PM₁₀ concentrations. The goal of this paper is to present the main results obtained and their influence on the hourly and daily PM₁₀ concentrations at four contrasting monitoring stations separated by a maximum distance of 170 km, located on the lower and upper Spanish plateaus.

2. Data

EC vertical profiles were measured in the city of Segovia, 70 000 inhabitants, located close to the Guadarrama mountain range as shown in Fig. 1, using a prototype ozone profiler O3P-RCV manufactured by Elight Laser System GmbH. The profiler is a compact Lidar system (size: 1.2 m × 0.85 m × 1.45 m) DIAL equipped with a Nd:YAG laser with a repetition rate of 20 Hz. After laser light is converted to 532 and 266 nm in the second and fourth harmonic generator modules, 266 nm laser pulses are focused inside a Raman cell, 1 m long, filled with Nitrogen at 38 hPa. As light focuses on the Raman cell the 266 nm laser light is partly converted into its first and second Stokes wavelengths (Elight Laser Systems, 2003). The beams are expanded and emitted into the atmosphere. Backscattered light is collected in a double-coaxial 30 cm diameter telescope allowing measurements in both the near and far field at three different pairs of wavelengths, 266–284, 266–304 and 284–304 nm. In this paper only the last pair has been used. According to its specifications, it allows vertical ozone distribution monitoring from about 400 to 2500 m and aerosols, EC, in a wider range, up to 3800 m, depending on meteorological conditions and the optical system alignment. EC(λ_i) extinction is computed from the smoothed $\ln P(\lambda_i)r^2$ with

$$EC(\lambda_i) = \frac{\ln P(\lambda_i)r^2|_{r+\delta r/2} - \ln P(\lambda_i)r^2|_{r-\delta r/2}}{(r + \delta r/2) - (r - \delta r/2)} - \alpha_{\text{Rayleigh}}(r, \lambda_i)$$

where λ , r , $P(\lambda)$, δr and α_{Rayleigh} are the wavelength, distance, lidar signal, smooth width, and Rayleigh coefficient, respectively. The detection limit is 0.05 km⁻¹. The default temporal resolution of the evaluation software is 10 min. From these data hourly means were computed. The vertical resolution can be selected by the user and in this paper the default value, 50 m, was used. The profiler was basically used in an unattended operation by means of an Internet communication package. This option has allowed us to transfer the data from Segovia to the University of Valladolid in almost real time as well as to perform the routine operations for optical system alignment.

Meteorological variables, wind direction, (WD), wind speed, (WS), and temperature, (T), were available from

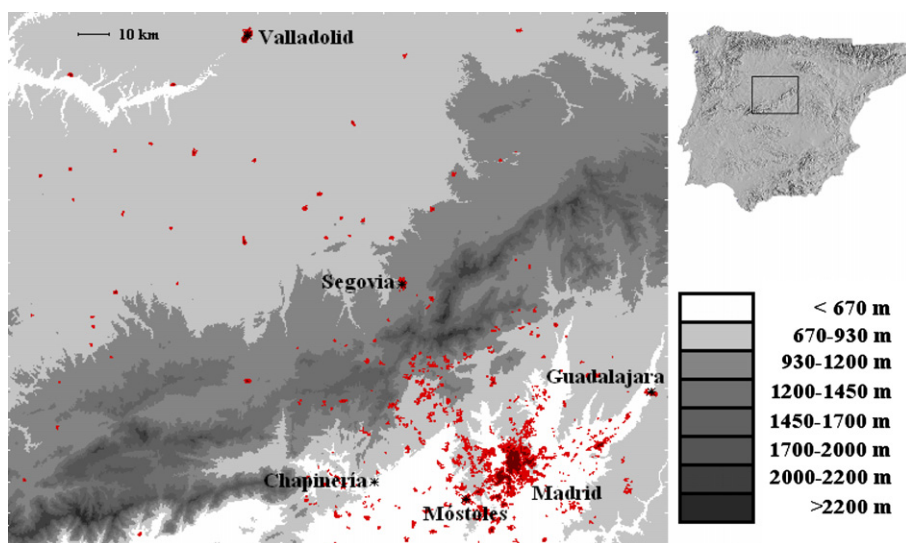


Fig. 1. Topographical view of the measuring site, Segovia, SG. The domain corresponds to the rectangular area drawn on the Iberian Peninsula. Stars show the selected monitoring stations of PM₁₀ concentrations, Móstoles, Chapinería, Guadalajara and Valladolid. Red marks correspond to urban areas. (For interpretation of color in Figs. 1 and 5, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1
Main features of the four selected PM₁₀ monitoring stations

Monitoring station	Coordinates			Distance (km)	Population
	W (°)	N (°)	Altitude (m)		
Móstoles	3.82	40.32	660	72	202 500
Chapinería	4.19	40.38	690	63	1700
Guadalajara	3.11	40.64	680	87	71 800
Valladolid	4.66	41.64	690	94	321 700

the routine measurements carried out by the Regional Weather Service in the city of Segovia. As regards PM₁₀ concentrations, we selected the monitoring stations shown in Fig. 1, three on the lower plateau and the remaining one on the upper plateau. The first three, Móstoles, Chapinería and Guadalajara, form part of the operational Madrid Metropolitan Network in the Madrid basin (www.madrid.org) and were selected due to their contrasting nature, population ranging from 1700 to 202 500 inhabitants, and suitable geographical situation in relation to the measuring site. In the upper plateau, unfortunately no PM₁₀ data in Segovia and other small cities close to the foothills were available during the measuring period and the selected data correspond to a representative urban monitoring station in the city of Valladolid, 321 700, inhabitants. The main features, namely, population, coordinates, and distance are listed in Table 1. PM₁₀ concentrations were measured using continuous beta attenuation monitors.

3. Results

3.1. Meteorological scenario

To describe the typical meteorological features at the Segovia measuring site, including BL evolution (see below),

the data recorded from 21 to 26 July, 2004 were selected as a case study. The evolution of the synoptic situation at 700 hPa (at 12 UTC), (not shown) revealed the progressive influence and intensification of the advection of a Saharan continental ridge from 22 to 24 of July. On July 21 the Iberian Peninsula was dominated by an interaction between a ridge and a trough to the west and on July 25 the continental high pressure system began to lose intensity and moved to the South Atlantic Ocean where it remained on July 26.

Figs. 2 and 3 show the hourly patterns, of (T), atmospheric pressure (P), (WS), and (WD) at surface. Time in this paper refers to UTC. High temperatures were a common feature. The maximum values were recorded at 14–15 h, ranging from 30 °C on July 26 to 36 °C on July 24. The (P) evolution was consistent with the synoptic situation. Thus, the lowest values recorded on July 21, linked

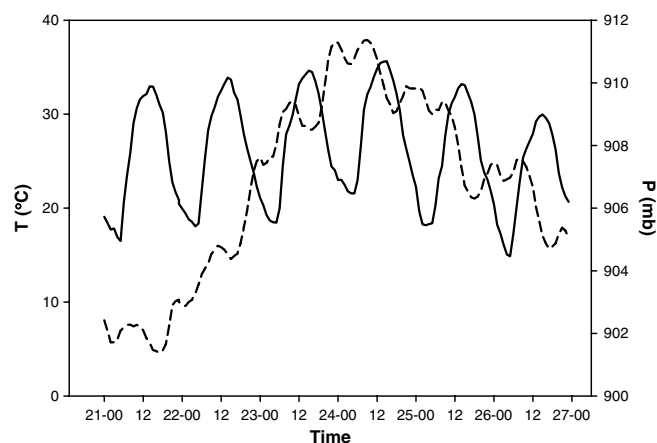


Fig. 2. Hourly evolution of temperature, T , and atmospheric pressure, P , over the period 21–26 July, 2004.

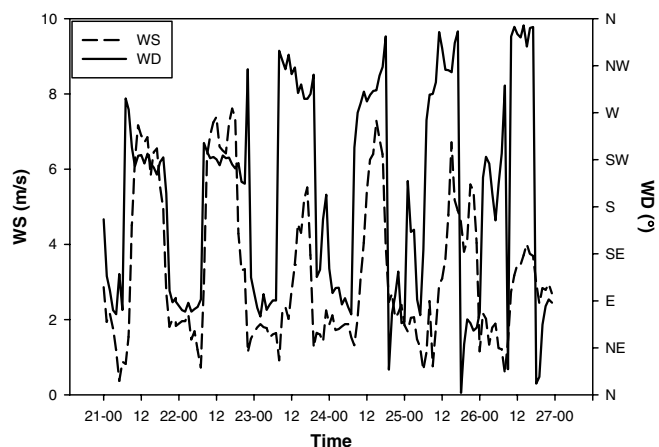


Fig. 3. Hourly evolution of wind speed, WS, and wind direction, WD, over the period 21–26 July, 2004.

to the well-known thermal low in the Iberian Peninsula (Millán et al., 1991), were followed by a progressive increase, particularly evident on July 23–24, revealing the influence of the Saharan high pressure system. From 15 h on July 25, (*P*) began to drop reaching lower values on July 26 at 14 h. The higher (*P*) values on July 26 as compared with those recorded on July 21 might be attributed to the influence of the Atlantic Ocean high pressure system. The abrupt increase observed from the afternoon of July 22, as well as the first major decline recorded from 12 h on July 24, show the period of greatest impact of the (SDO) at surface in the Segovia measuring site. The remaining (*P*) abrupt changes from 24 to 25 July reveal the transitory situation occurring during the (SDO) dissipation process.

By looking at Fig. 3 the (WD) daily cycle can be summarised as follows. During the period of radiative cooling, from 18–20 to 6–7 h, prevailing winds were E–SE. As soil begins to heat up, the wind direction veers counter-clockwise towards W–NW, and maintains this direction for most of the heating period. The hourly (WS) cycle was consistent with the effects thermally-induced by Guadarrama, characterised by high values, up to 7.6 m s^{-1} , during the period of convective activity, from 11 to 18 h, whereas light winds were dominant overnight, around 2 m s^{-1} . During night-time the development of down-slope winds, of variable intensity depending on days, was a common feature.

3.2. Backward air mass trajectories

Fig. 4a–f show the evolution of 5-d backward trajectories computed at 2000, 3000 and 4000 m AGL by means of the HYSPLIT model (Draxler and Rolph, 2003) arriving at the measuring site at 0 h over the period 21–26 July. The selection of these heights was based on the high altitudes of the (SDO) observed with the lidar (see next section). Calculations were performed using the vertical velocity approach. As can be seen from these Figures, on July 21 the origin of the air masses was the North Atlantic Ocean,

on July 22 evolving towards the South Atlantic and on July 23 the influence of air masses from the Sahara desert at the highest altitudes, 3000 and 4000 m, can be visualised. On July 24 the influence affecting the three altitudes, was even more evident whereas on July 25 it decreased in intensity again affecting only the two higher altitudes (3000–4000 m). On July 26 air masses shifted west but some influence at 3000 m close to the Mauritanian coast still remained and on July 27 (not shown) they moved to the South Atlantic. The evolution presented reveals (a) its variability in depth and altitude and (b) the main (SDO) impact during July 23–24 especially. The evolution shown together with the rise in the air mass advection at higher altitudes, 3000–4000 m, observed from around 12–16 h on July 24 (see Fig. 4f) suggests that the (SDO) impact might begin to decline after this period. This result will be discussed in more detail in the next section.

3.3. Laser remote sensing measurements

Fig. 5 shows the hourly course of the EC vertical profiles in the 500–3800 m range over July 21–26. The data from 8 to 15 h on July 25 are not shown due to the decline in the higher range of the profiler as a result of misalignment and the limitations of the evaluation software to select the reliable data compatible with the common altitude scale selected. As an insight into interpreting the results, Fig. 6a–f depict the vertical profiles at selected times of day, covering daytime and night-time for each of the measuring days.

July 21, most of July 22, and July 26 show the following main features of BL evolution at the measuring site: (1) The typical evolution of the mixing height in the measuring site (Sánchez et al., in press), growing to 3000–3500 m on July 21–22, respectively (see Figs. 5 and 6a, b and f). The high maximum values are consistent with the strong convective activity in the Guadarrama mountain range upon the dominant high temperatures. The lower value, 2000 m, on July 26, the coolest day, supports the interpretation given. (2) The formation of a stable nocturnal layer overnight, at 2000–2500 m, characterised by a decreasing altitude variable depending on the days. (3) The frequent aerosol layering overnight as well as at the onset of the heating period, between 10 and 12 h. These results can be observed by comparing the EC vertical profiles recorded at 10, 15 h and the nocturnal time in which aerosol layering was more noticeable (Fig. 6a, b and f). The nocturnal aerosol layering, in agreement with the (WD–WS) hourly cycles described above, might be attributed to induced subsidence during the radiative cooling period. At 10–11 h, the formation of a convective cell close to 3000–3500 m can be distinguished, revealing the “chimney effect” caused by the slopes heating at the first stage of the convective activity development. The rapid development of convective activity also accounts for the higher aerosol layering during this period of time as documented in the literature (Mckendry et al., 1997). Conversely, the virtual absence of layers at

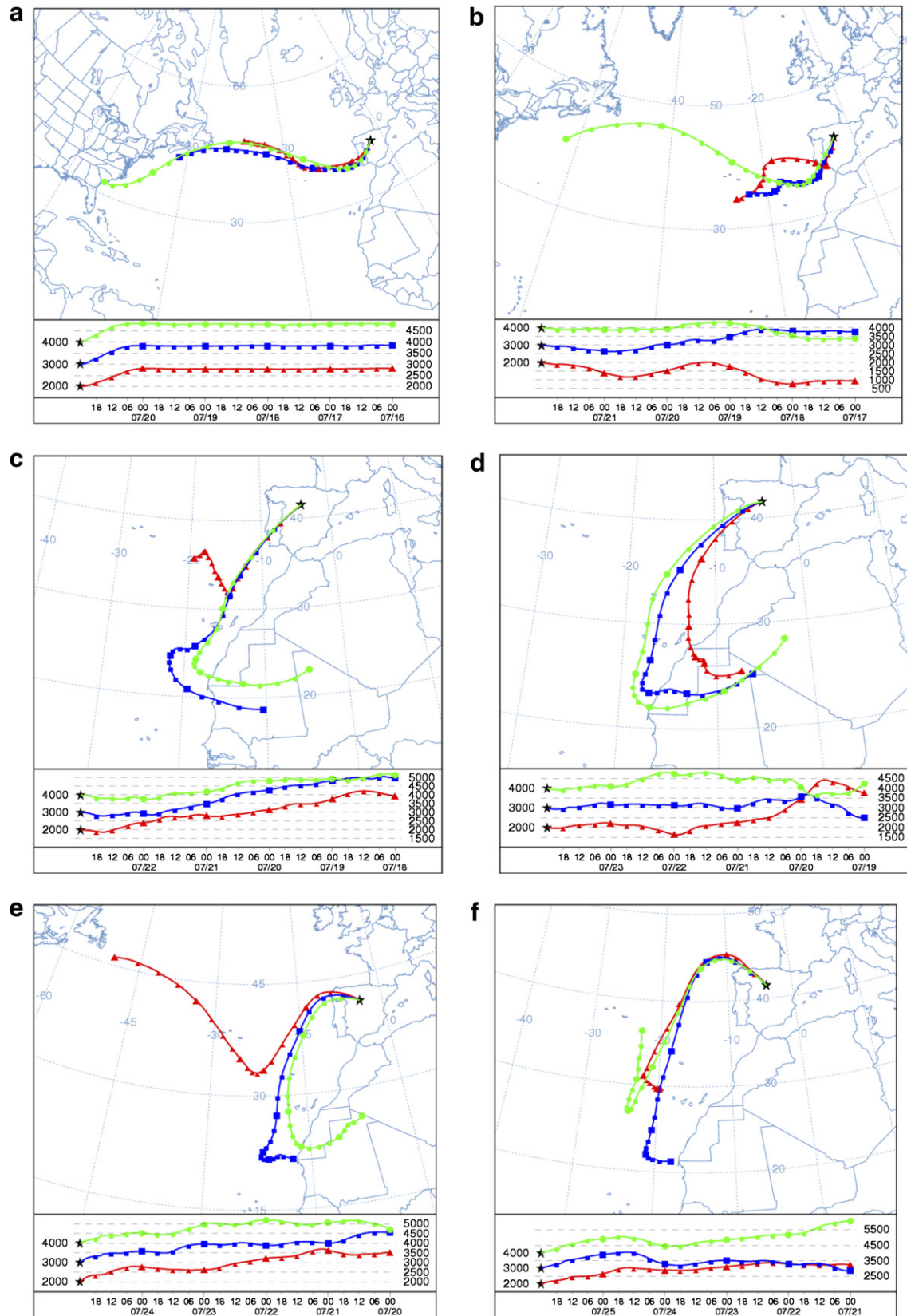


Fig. 4. 5-d backward air mass trajectories computed at 2000 (triangles), 3000 (squares) and 4000 m (circles) AGL reaching the measuring site at 0 h, (a) July 21, (b) July 22, (c) July 23, (d) July 24, (e) July 25, and (f) July 26. Small and big ticks correspond to 6 and 24 h, respectively. Heights of the paths of the trajectories are shown below each figure.

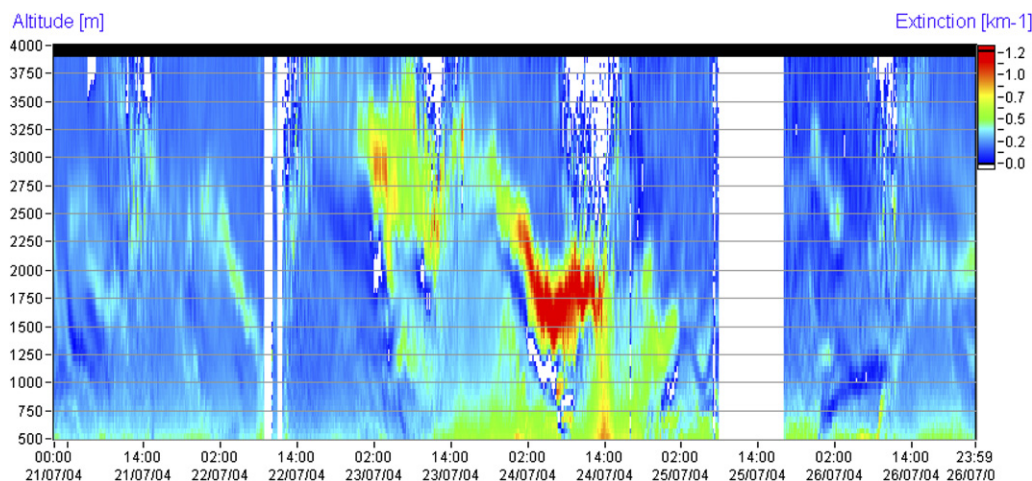


Fig. 5. Hourly evolution of the extinction coefficient vertical profiles, EC, over the period 22–26 July, 2004 measured with a laser remote sensing device in the range 500–3800 m.

the final step of convective activity development is consistent with the well-mixed layer when the mixing height is fully evolved.

The (SDO) was first observed at early night of 22 July, 23 h, remained on July 23 and reached its severest activity on July 24. From mid-afternoon on the last day it began to vanish. White coloured layers below the (SDL) or other aerosol enriched layers correspond to slightly negative EC values. These unrealistic data were generally recorded during abrupt changes in depth and/or altitude and likely could be attributed to the unsuitable EC retrieval implemented in the evaluation software. A typical example is given in Fig. 6d for (SDL) descending heights from 1 to 2 h. From Figs. 5 and 6c, d, e the most salient results can be summarised as follows:

- The presence of a wide Saharan dust layer, (SDL), up to 1500 m in depth, located at about 3000 m AGL, the 23rd featured by a maximum EC of 0.87 km^{-1} . On July 23, (SDL) maintained a similar altitude (see details later), dropped during the night-time and on July 24 was located at around 1400–2000 m until mid-afternoon. On this day the (SDL) lost depth, 1000 m, on average, but by contrast presented higher EC values, the maximum value being 1.28 km^{-1} . In the final observational stage, late afternoon and early night of July 25, (SDO) “debris” is still visible below 2200 m, exhibiting considerably lower EC values, 0.58 km^{-1} . The progressively increasing altitudes affected by relatively high EC values (green in Fig. 5) reveal the impact of intrusion on the lower altitudes.
- The (SDL) hourly variability in EC, depth and altitude. Although these general features are in accordance with the evolution of the backward air mass trajectories, the comparison of (SDL) and BL hourly variation described earlier also shows a number of similarities. Firstly, the descending height overnight, from 3100–2000 m to 2500–1200 m on the 21 and 22, respectively.

Conversely, the increase in mid-afternoon, to 3300 m on July 23, and although barely perceptible, the rise to the highest altitudes at 16–18 h on July 24. Also worthy of note is the clearly visible “chimney effect” in Fig. 5 at 13–14 h on July 24 through the rapidly formed aerosol column, extending from 500 m to the (SDL) as well as the descending altitude at the end of July 24. Thirdly, the aerosol layering generally observed overnight and/or early morning again showing a decreasing altitude. On July 23 a dust enriched layer at 1000–1500 m from 2 to 10 h can be distinguished and on July 24–25, small layer formation in the lower levels, below 700 m, is also evident. The preceding results strongly suggest that (SDO) evolution was dominated by the superimposed effects of atmospheric processes during long-range transport and the Guadarrama topographical features. The strong convection prevailing during the event could have been responsible for dust injections above the range of the Laser. This fact, together with the subsequent event weakening and the evolution of dust advection at higher altitudes on July 24, might explain the beginning of the (SDO) dissipation observed from 14 to 16 h. This interpretation is supported by the decline in the (*P*) records obtained from 14 h as well as the general evolution of backward trajectories described above. As an additional insight into the relative role of mixing versus advection, Fig. 7 depicts the temporal evolution in the column mass loading, ECT, computed by integrating the EC values through the column. For comparison purposes, each value is normalised to the number of the available hourly vertical profile data. The low and high fairly constant hourly ECT values recorded on 21–22, 25–26 and from 23 to late afternoon of 24 July, respectively, fully consistent with advection of “clean” and “dust” air masses, in a clear contrast with the vertical profile layering, appears to confirm the important role of mixing as the cause of the height variations during most of the Saharan event.

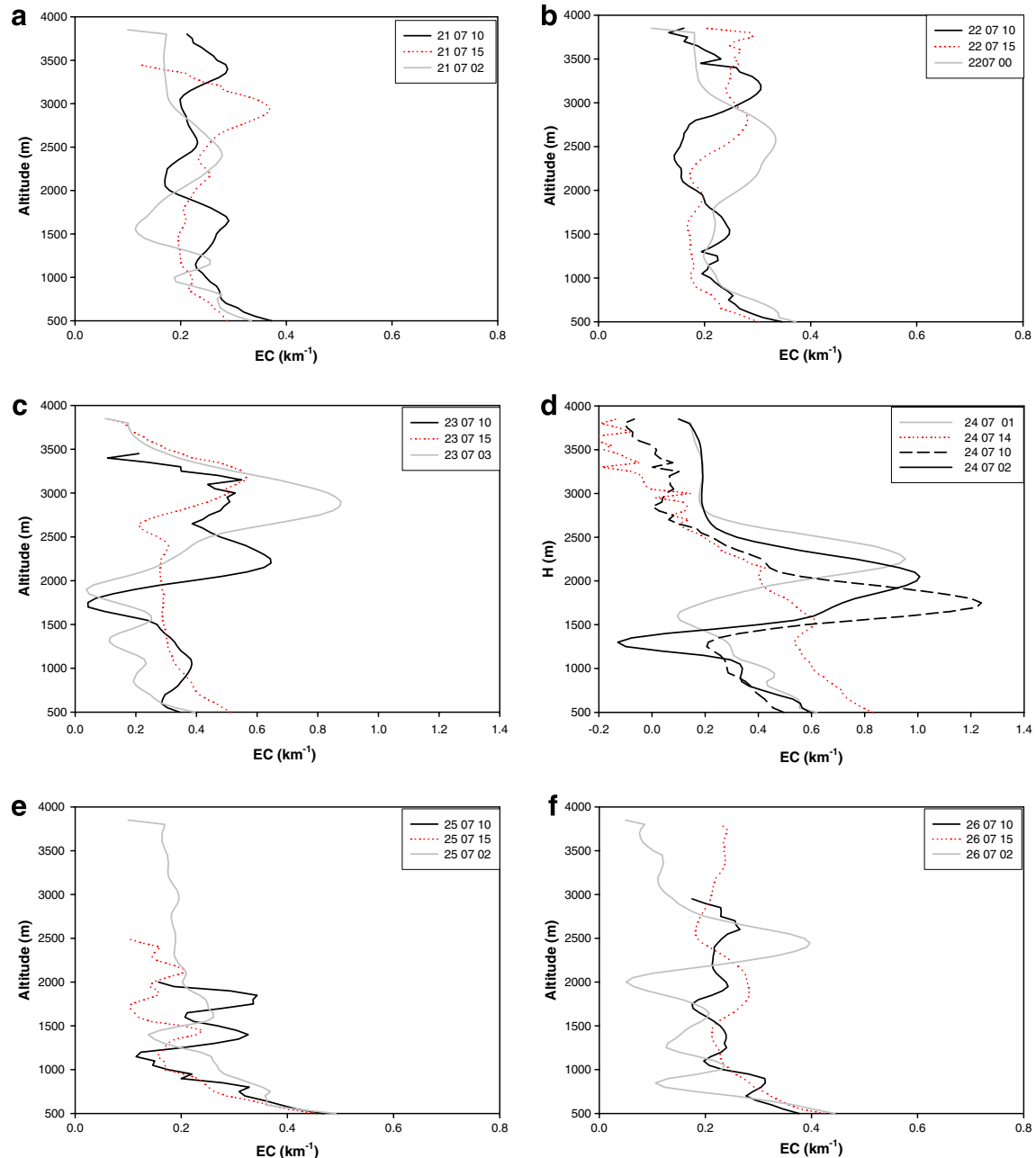


Fig. 6. a–f. EC vertical profiles at selected times of day (dd mm hh) for each of the measuring days: (a) July 21, (b) July 22, (c) July 23, (d) July 24, (e) July 25, and (f) July 26.

- The lack of similarity between the EC temporal evolution in the lower and higher altitudes. This result may be appreciated in more detail in Fig. 7, where the hourly courses of the maximum EC values in the (SDL), EC1, and in the lower levels EC2, are presented. The last data refer to the maximum EC value recorded in dust enriched layers below 650 m and whenever they were not present in the lowest reliable range of the profiler, 500 m (the most frequent case). The time-lag of about 12 h between the first significant EC2 increase on July 23 at 12 h and the onset of (SDL) observation should also be noted. Interestingly, this increase was triggered 2 h later than a dust enriched layer dropped to the

minimum height, revealing the important role of injections from higher to lower altitudes. Another example corresponds to the highest EC1 and EC2 peaks on July 24, the second being recorded with a delay of 7 h. Since no previous layering or direct injection from the (SDL) was observed, the reason for this behaviour remains unclear. The most plausible explanation is progressive dust accumulation in the lower level favoured by the main (SDL) signatures, namely, lower altitude and high EC1. The moderate negative but statistically significant correlation between EC2 and (SDL) altitude, $r = -0.42$, statistically significant at 99% significance level, appears to support the interpretation given.

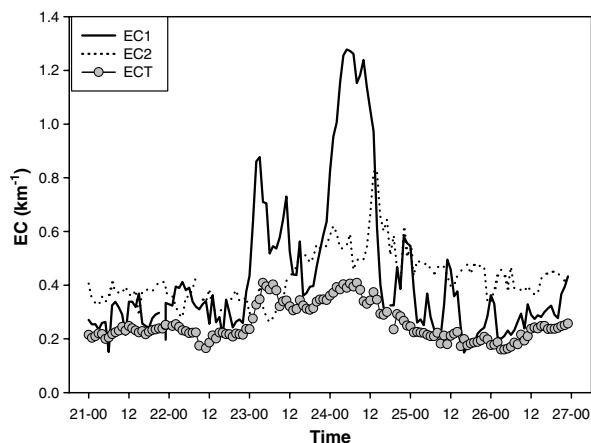


Fig. 7. Concurrent hourly courses of the extinction coefficient in the (SDL), EC1, the lower altitudes, EC2, and the total column, ECT. The EC2 data refer to the maximum EC value recorded in the range 500–650 m.

3.4. Influence of (SDO) on PM10 concentrations

The strong influence of (SDO) on daily PM10 means is derived from Fig. 8, where the values recorded at each monitoring station over the period July 21–26 are presented. On 21, daily means ranged from 38 to 40 $\mu\text{g m}^{-3}$, on 22 began to increase in Chapinería and Guadalajara, 56 and 54 $\mu\text{g m}^{-3}$, on 23, reaching values almost twice as high in all the stations, the extreme values being 94 and 130 $\mu\text{g m}^{-3}$ in Móstoles and Valladolid, respectively. The maxima of 185 and 245 $\mu\text{g m}^{-3}$ were recorded at the same stations on 24. On 25 the (SDO) impact was already negligible in Valladolid, 36 $\mu\text{g m}^{-3}$, showed the greatest persistence in Chapinería, 107 $\mu\text{g m}^{-3}$, and on July 26 concentrations yielded the usual values at all stations, from 32 to 50 $\mu\text{g m}^{-3}$. The temporal impact in the upper plateau (Valladolid), 2 days, shorter than in the lower plateau, 3–4 days, is consistent with the geographical location of

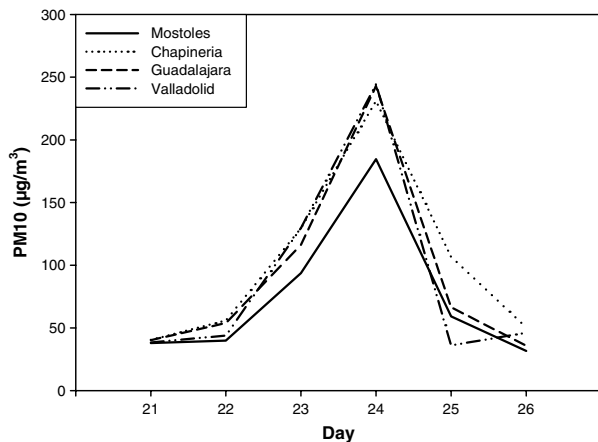


Fig. 8. Concurrent daily PM10 means recorded at the four selected monitoring stations, Móstoles, Chapinería, Guadalajara and Valladolid, over the period 21–26, July 2004.

the monitoring stations with respect the southwest origin of the event.

The (SDO) impact on hourly PM10 concentrations was even more spectacular (see Fig. 9). On July 23 the maximum values ranged from 196 to 368 $\mu\text{g m}^{-3}$ in Móstoles and Valladolid, respectively, and on July 24 dramatically increased to 598, 439, 369 and 322 $\mu\text{g m}^{-3}$ in Valladolid, Guadalajara, Móstoles and Chapinería, respectively. The comparison between Figs. 7 and 9 allows us to conclude the significant influence of EC2 on hourly PM10 at all stations. Note the almost coincident hour of day at which PM10 and EC2 rapidly begin to increase, 12–14 h, in both cases approximately 12 h after (SDL) was first observed. The same occurred with the highest concurrent EC2 and PM10 peaks on July 24, at 15–16 h and 22–23 h (except the last peak in Valladolid). Although less pronounced, similar nocturnal coincident peaks at 2–3 h on July 23 can be also distinguished. Despite the similarities, some differences are also evident, the most salient of which concern the influence of the geographical location on the subsequent PM10 evolution at the beginning/end of the (SDO). On July 23, PM10 peaked first in Móstoles and Chapinería at 13 and 14 h, respectively, then in Guadalajara at 17 h and finally at 19 h in Valladolid. In the last stage of the intrusion the usual values were restored following an inverse sequence, in Valladolid at 23 h on July 24, and on July 25, at 3, 5 and 8 h in Móstoles, Guadalajara and Chapinería, respectively.

The quantitative relationship between PM10 and EC2 is shown in the linear regression fits of PM10 versus EC2 during the intrusion, from 0 h on July 23 to 8 h on July 25 at each monitoring station (see Fig. 10a–d). The parameter estimates, correlation coefficient, r , slope and constant term are listed in Table 2. The correlation coefficients ranged from 0.72 to 0.67 proving the goodness of the fits in contrast to the insignificant correlation found after and before the (SDO) event over the period of study, which ranged from 0.03 to 0.28. This result confirms the dominant role

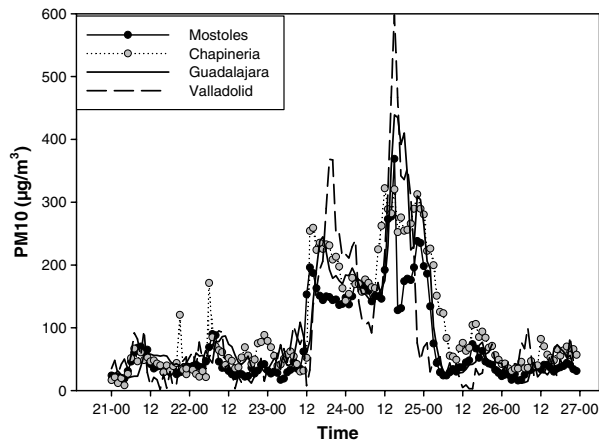


Fig. 9. Concurrent hourly courses of PM10 concentrations at the four selected monitoring stations, Móstoles, Chapinería, Guadalajara and Valladolid, over the period 21–26, July 2004.

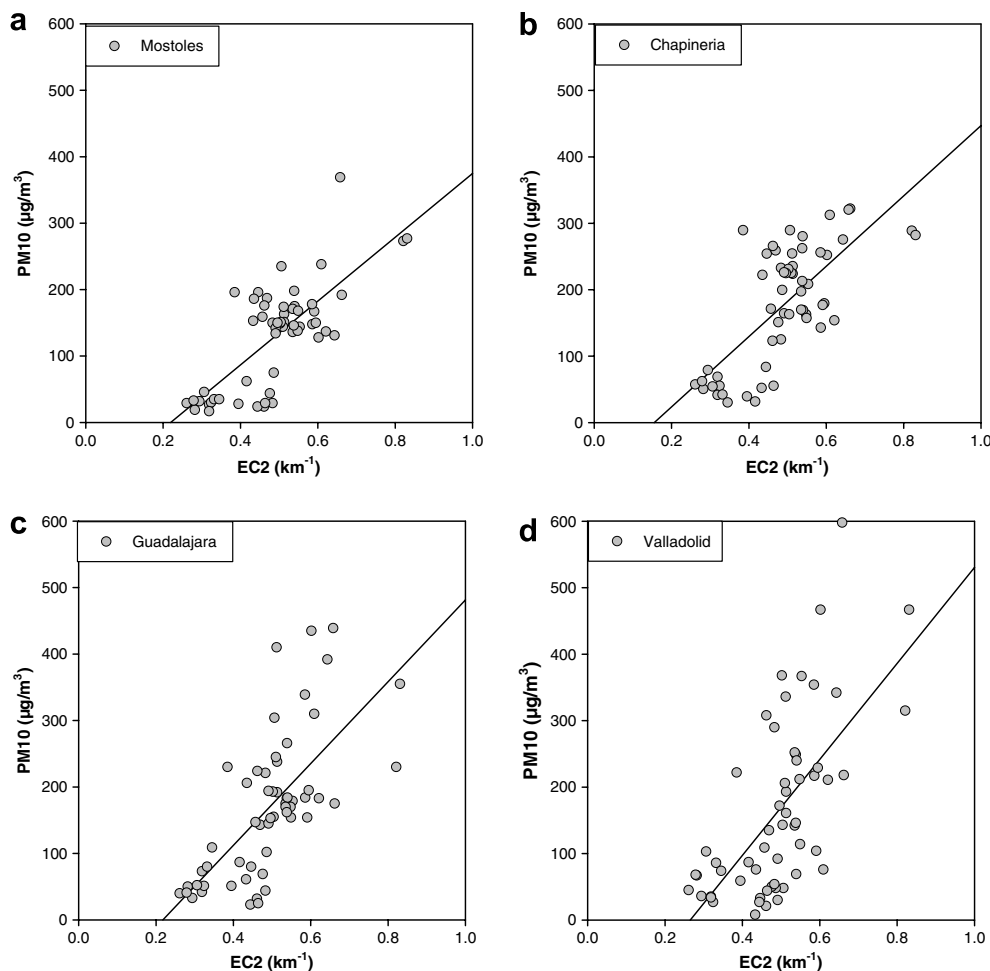


Fig. 10. Linear fits of hourly PM10 versus hourly EC2 at each selected monitoring station: (a) Móstoles, (b) Chapinería, (c) Guadalajara and (d) Valladolid. EC2 refers to the highest extinction coefficient in the range 500–650 m.

Table 2

Linear fit parameter estimates of hourly PM10 versus EC2 at each monitoring station

Monitoring station	r	Slope $\mu\text{g m}^{-3} \text{ km}$	Constant term $\mu\text{g m}^{-3}$
Móstoles	0.72	460 ± 58	-94 ± 29
Chapinería	0.70	513 ± 69	-72 ± 35
Guadalajara	0.67	600 ± 88	-124 ± 44
Valladolid	0.68	713 ± 112	-184 ± 56

of aerosol vertical exchange, namely, dust injections from the (SDL) to the lower levels on PM10 concentrations.

From the comparison between the linear fit parameter estimates the rather similar impact of (SDO) on all the monitoring stations is inferred. By considering errors, the slopes were of a similar order of magnitude, the extreme values being 460 ± 58 and 713 ± 112 , in Móstoles and Valladolid respectively, yielding an overall mean of 571 ± 110 . Despite the larger individual errors of the constant term (see Table 2), the overall mean also exhibited a reasonably low standard deviation, 108 ± 49 . The low slope standard deviation, the most accurate parameter estimates, accounting for 19.2% of the variability, outlines the representative-

ness of the profiling measuring site to describe (SDO) impact on PM10 on the wide spatial domain under analysis despite the complex topographical features of the Guadarrama mountain range.

4. Conclusions

Using a laser remote sensing device we characterised the hourly evolution of a severe (SDO) affecting Central Spain over two consecutive days and its influence on PM10 concentrations. The observational data were consistent with the synoptic situation, continental ridges from the Sahara in the upper levels (700 hPa charts), high pressures at surface as well as the 5-days computed backward trajectories. The (SDL) showed great variability in altitude, 3600–1500 m, depth, 1500–700 m and EC values, 0.22–1.28 km^{-1} . Although these general features were in accordance with the temporal variation of backward air mass trajectories, (SDL) evolution exhibited a number of similarities with BL variation showing a decline in altitude overnight followed by an increase in mid-afternoon. Layering overnight/early morning and a well-mixed layer in early

afternoon were the common features. These results strongly suggest that (SDO) evolution was dominated by the superimposed effects of atmospheric processes during long-range transport and the thermally-induced effects by Guadarrama.

An interesting feature concerns the lack of temporal coupling between the EC in the (SDL) and the lower levels. The impact of the (SDL) on the lower levels was observed approximately 12 h later as compared to onset of (SDL) of occurrence being triggered by a dust enriched layer formed at 700 m. This result proves the important role of layering in dust injections on the lower level. The virtual absence of layers found during the central period of day, likely due to a well-mixed layer induced by the strong convection prevailing in Guadarrama, might have been responsible for the poorer information on the vertical exchange between the (SDL) and the lower levels achieved in this paper.

The results highlight the strong influence of the (SDO) on PM10 concentrations recorded at four stations geographically separated up to 170 km by the Guadarrama mountains. The daily means increased in comparison to the usual levels recorded after and prior to the event, from around $40 \mu\text{g m}^{-3}$ to 94–130 and 185–245 $\mu\text{g m}^{-3}$ the first and second day, respectively depending on the monitoring station. The effects were even more evident on hourly PM10 values recorded, leading to dramatic peaks of up to 598, 439, 369 and 322 $\mu\text{g m}^{-3}$ in Valladolid, Guadalajara, Móstoles and Chapinería, respectively. The duration of the (SDO) event spread from 2 to 4 days, the shorter period of time being in Valladolid (upper plateau), a result in agreement with the geographical location with respect to the southwest origin of the event. This result contrasts with the greater impact severity in Valladolid and Guadalajara, for which no apparent influence of geographical location on the highest PM10 hourly peaks was observed.

The results obtained have proven the quantitative influence of EC2, the maximum hourly extinction coefficient in the lowest levels, 500–650 m, on hourly PM10 at all the monitoring stations, yielding correlation coefficients of 0.72, 0.70, 0.67 and 0.68, in Móstoles, Chapinería, Guadalajara and Valladolid, respectively. This finding, together with the fact that the greater impact was linked to the lower (SDL) altitudes and greater EC1 values, underlines the significant role of (SDO) signatures on PM10 concentrations. Hence the interest in characterising (SDO) dynamic evolution to assess subsequent impact on PM10 is concluded.

A final remark concerns the standard deviation of the linear fit slope (the most accurate parameter estimates) obtained at each monitoring station. The variability obtained, 19.2%, underlines on the one hand the homogeneous impact of (SDO) on the wide spatial domain under study and on the other the representativeness of the profiling measuring site despite the complex topographical features of the Guadarrama mountain range.

Although this paper does not address PM10 regulations, the dramatic consequences of (SDO) on levels recorded are evident. If intrusions become more frequent due to an

intensification of Southern heat waves which are commonly associated to dust events in the region, the potential adverse effects on public health could prove a major problem which goes beyond current as well as increasingly stringent future regulations which come into force in the EU by 2010.

Acknowledgements

This paper has been possible thanks to the financial support of the Consejería de Medio Ambiente [Regional Environment Ministry] at the Regional Government of Castile and Leon and the Interministerial Commission of Science and Technology, to whom the authors wish to express their gratitude. The authors also wish to acknowledge Dr. García Pérez from the Environment Office of the Valladolid City town-hall, as well as the Regional Government of Madrid for the PM10 data transfer used in this paper. The authors gratefully acknowledge the NOAA resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this publication.

References

- Adamson, I., Prieditis, H., Vincent, R., 1999. Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol. Appl. Pharm.* 157, 43–50.
- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P.M., Exposito, F., García, O., et al., 2005. Characterisation of TSP and PM2.5 at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmos. Environ.* 39, 4715–4728.
- Chen, Y., Sheen, P., Chen, E., Liu, K., Wu, T., Yang, C., 2004. Effects of Asian dust storm events on daily mortality in Taipei, Taiwan. *Environ. Res.* 95, 151–155.
- Delbarre, H., Augustin, P., Saïd, F., Campistron, B., Bénech, B., Lohou, V., Puygrenier, F., Moppert, C., Cousin, F., Fréville, P., Fréjafon, E., 2005. Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE. *Atmos. Res.* 74, 403–433.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY website. NOAA Air Resources Laboratory.
- EC, 1999. European Commission, 1999. Council Directive 1999/30/EC of 22 April relating to limit values for SO₂, NO₂, NO_x, PM and Pb in ambient air. *Official Journal of the European Communities* L 163/41 from 26.06.1999.
- Elight Laser Systems, 2003. Ozone profiler O3P-RCV 280803 E Handbook.
- Engel-Cox, J.A., Holloman, C.H., Coutant, B.W., Hoff, R.M., 2004. Qualitative and quantitative evaluation of MODIS satellite sensor data for regional and urban scale air quality. *Atmos. Environ.* 38, 2495–2509.
- EPA, 2004. Air quality criteria for particulate matter, third external review draft. Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, U.S. Environmental protection Agency, research Triangle Park, N.C.
- Guibert, S., Matthias, V., Schulz, M., Bösenberg, J., Eximan, R., Mattis, I., Pappalardo, G., Perrone, M.R., Spinelli, N., Vaughan, G., 2005. The vertical distribution of aerosol over Europe—synthesis of one year of EARLINET aerosol lidar measurements and aerosol transport modeling with LMDzT-INCA. *Atmos. Environ.* 39, 2933–2943.

- He, Q.S., Mao, J.T., Chen, J.Y., Hu, Y.Y., 2006. Observational and modelling studies of urban atmospheric boundary-layer height and its evolution mechanisms. *Atmos. Environ.* 40, 1064–1077.
- Hutchison, K.D., 2003. Applications of MODIS satellite data and products for monitoring air quality in the state of Texas. *Atmos. Environ.* 37, 2403–2412.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. IPCC. Cambridge University Press, pp. 93.
- Koe, L., Arellano, F., McGregor, J., 2001. Investigating the haze transport from 1997 biomass burning in Southeast Asia: its impact upon Singapore. *Atmos. Environ.* 35, 2723–2734.
- Mckendry, I.G., Steyn, D.G., Lundgren, J., Hoff, R.M., Strapp, W., Anlauf, K., Froude, F., Martin, J.B., Banta, R.M., Oliver, L.D., 1997. Elevated ozone layers and vertical down-mixing over the lower Fraser Valley, BC. *Atmos. Environ.* 34, 2135–2146.
- Millán, M., Artiñano, B., Alonso, L., Navazo, M., Castro, M., 1991. The effect of meso-scale flows on regional and long-range transport in Western Mediterranean area. *Atmos. Environ.* 25A, 1523–1535.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., 1996. Methodology and photochemical air pollution in Southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmos. Environ.* 30 (12), 1909–1924.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2005. Exotic dust incursions into central Spain: implications for legislative controls on atmospheric particulates. *Atmos. Environ.* 39, 6109–6120.
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dulac, F., Dayan, U., 1997. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic oscillation. *Nature* 387, 691–694.
- Ostro, L., Chestnut, N., Vichit-vadakan, A., Laixthai, 1999. The impact of particulate matters on daily mortality in Bangkok, Thailand. *J. Air Waste Manage.* 49 (special issue on PM, September 1999), 100–107.
- Pérez, C., Sicard, M., Jorba, O., Comerón, A., Baldasano, J.M., 2004. Summertime re-circulations of air pollutants over the north-eastern Iberian coast observed from systematic EARLINET lidar measurements in Barcelona. *Atmos. Environ.* 38, 3983–4000.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos. Environ.* 35, 6407–6419.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmos. Environ.* 38, 6547–6555.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmos. Environ.* 35, 2433–2447.
- Sánchez, M.L., Torre, B., García, M.A., Pérez, I., 2005. Ozone concentrations at a high altitude station in the Central Massif (Spain). *Chemosphere* 60, 576–584.
- Sánchez, M.L., Torre, B., García, M.A., Pérez, I., in press. Ground level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain). *Atmos. Environ.*
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, pp. 1326.
- Tanaka, T.Y., Kurosaki, Y., Chiba, M., Matsumura, T., Nagai, T., Yamazaki, A., Uchiyama, A., Tsunematsu, N., Kenji Kai, 2005. Possible transcontinental dust transport from North Africa and the Middle East to East Asia. *Atmos. Environ.* 39, 3901–3909.
- Viana, M., Pérez, C., Querol, X., Alastuey, A., Nickovic, S., Baldasano, J.M., 2005. Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain). *Atmos. Environ.* 39, 5343–5361.
- WHO, 2005. *Air Quality Guidelines global update 2005*. Report on a Working Group meeting, Bonn, Germany, 18–20 October, pp. 25.
- Williams, R., Suggs, J., Rea, A., Leovic, K., Vette, A., Croghan, C., Sheldon, L., Rodes, Ch., Thornburg, J., Ejire, A., Herbst, M., Sanders, W., 2003. The research triangle park particulate matter panel study: PM mass concentration relationships. *Atmos. Environ.* 37, 5349–5363.
- Xuan, J., Sokolik, I.N., Hao, J., Guo, F., Mao, H., Yang, G., 2004. Identification and characterization of sources of atmospheric mineral dust in East Asia. *Atmos. Environ.* 38, 6239–6252.
- Zéphoris, M., Holin, H., Lavie, F., Cenac, N., Cluzeau, M., Delas, O., Eideliman, F., Gagneux, J., Gander, A., Thibord, C., 2005. Ceilometer observations of aerosol layer structure above the Petit Lubéron during ESCOMPTE's IOP 2. *Atmos. Res.* 74, 581–595.

Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama mountain range (Spain)

M.L. Sanchez*, B. de Torre, M.A. García, I. Pérez

Department of Applied Physics, Faculty of Sciences, University of Valladolid, Prado de la Magdalena s/n., 47005 Valladolid, Spain

Received 5 April 2006; received in revised form 15 September 2006; accepted 21 September 2006

Abstract

Continuous measurements of ozone vertical profiles, OVP, in the low troposphere (around 500–2400 m) using an unattended commercial ozone profiler DIAL, were conducted during June–July 2004 in Segovia, SG, a small city in the upper plateau located close to the foothills of the Guadarrama mountain range, Guadarrama, in the Central Massif. The data obtained over almost 37 complete days have enabled us to characterise the ozone vertical exchange, describe the phenomenology of the main ozone peaks, OP, recorded in the city and their relationship with ozone transport/formation from the gas precursor emissions of the greater Madrid area across Guadarrama. To achieve the last objective concurrent measurements of ground-level ozone in SG and a representative monitoring station upwind from Guadarrama, Buitrago de Lozoya, BL, have been used. 72.2% of the concurrent maximum diurnal ozone peaks exceeding the 95 percentile hourly value in SG (OPSG) and BL (OPBL) were linked to ozone transport and formation from the greater Madrid area towards Guadarrama. An estimate of the contribution of the greater Madrid area on OPSG yielded $28 \mu\text{g m}^{-3}$.

The most prominent ozone vertical stratification was linked to the mixing height, MH, and a frequent nocturnal stable layer formed, NSL. Three small ozone enriched-layers were identified at mean heights of 500, 700 and 1000 m, respectively. Ozone tended to decline versus altitude. The hourly patterns of the three layers showed two peak occurrences of similar amplitude in the early morning, 7–8 h, and mid-afternoon, 14–16 h. A minimum was also observed during daytime, 10–11 h, its origin being attributed to a dilution process induced by the “chimney effect” caused by the slopes heating during this period.

The comparison between OPSG, and the maximum diurnal ozone peaks in the first layer, OL1P, showed a satisfactory relationship, correlation coefficient, r , of the linear fit 0.77, and comparable mean values, 127 and $130 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, revealing the presence of an uniform ozone vertical distribution in the 500 m atmospheric layer above ground level during mid-afternoon.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Ozone ground level; Ozone vertical profiles; Ozone vertical exchange; Ozone episodes; Ozone laser remote-sensing technology

1. Introduction

Extensive experimental measurements using instrumented aircrafts have proven the important role of the Iberian low prevailing during most of the summertime in Spain on ozone transport and

*Corresponding author. Tel.: +34 983 423131;
fax: +34 983 423013.

E-mail address: marisa@fa1.uva.es (M.L. Sanchez).

formation towards the Central Massif. Characterised by complex topography, with mountains up to 2540 m in height, largely contributes to the development of convective cells that can inject pollutants from the boundary layer to the free troposphere and mid-troposphere where they can participate in long-range transport processes as has been documented by Millán (Millán et al., 1996). Nevertheless, despite the recognised important role of the Central Massif in ozone transport and formation there is very little experimental evidence addressing its contribution to the vertical exchange of pollutants in the boundary layer as well as to the advection of relevant plumes across the mountain range. In the lower plateau, the most significant local source of gas precursor emissions is the city of Madrid, with 3.5 million inhabitants. As a result, ozone exceedances for public information, $180 \mu\text{g m}^{-3}$, in the Madrid basin are not infrequent during summer time (Comunidad de Madrid, 2006). The impact of the greater Madrid area in the Madrid basin, at distances up to 50 km, has also been documented and forecast by model application (Plaza et al., 1997; Palacios et al., 2002). However, the available information on its impact at similar distances in the upper plateau remains sparse.

Laser remote-sensing techniques, like Lidar systems, are considered a suitable tool to describe both ozone vertical exchange and transport at local, trans-regional and long-range scales. Since this technology permits continuous monitoring of the vertical profiles it offers great temporal resolution as a major advantage over other commonly used techniques, such as balloons. Lidars have been used in some relevant European experimental programmes such as VOLTAP (Stohl and Trickl, 1999; Furger et al., 2000) or ESCOMPTE (Ancellet and Ravetta, 2005; Delbarre et al., 2005; Kalthoff et al., 2005; Puygrenier et al., 2005) as well as to describe the phenomenology of ozone episodes in urban areas (Kambezidis et al., 1998; Vukovich and Scarborough, 2005).

Promoted by the Regional Government of Castile and Leon, an extensive sampling campaign using a commercial DIAL ozone profiler was conducted in Segovia, a small city of 55 000 inhabitants, close to the Guadarrama foothills and some 60 km from the centre of Madrid. Included in the list of UNESCO World Heritage Sites thanks to its cultural heritage, Segovia does not have any significant source of gas precursor emissions other than traffic, despite which ozone exceedances for public information and for

health protection have occasionally been reported (De Leeuw and Bogman, 2001).

During the sampling campaign ozone vertical profiles, OVP, were continuously measured with a DIAL ozone vertical profiler over almost 37 complete days in June and July 2004. The campaign aimed to achieve the following objectives: (1) To describe ozone vertical exchange processes using the long temporal series obtained. (2) To identify the contribution of different processes other than those merely associated to local scale involved in ozone formation, focusing particular attention on the greater Madrid area contribution. To reach this specific objective, the maximum diurnal ozone peaks in SG, OPSG, as well as those concurrently recorded in a selected representative monitoring station upwind from Guadarrama, Buitrago de Lozoya, BL, (OPBL), were compared. (3) To characterise the phenomenology of greater OPSG recorded and assess the role of OVP on OPSG. The goal of this paper is to present and discuss the most significant results obtained covering the three objectives outlined.

2. Data

Fig. 1 shows the topographical view of the SG and BL locations. Both were located at a similar altitude, 1100 and 1000 m, respectively, and some 60 km from the centre of Madrid, towards the NW and N, respectively. Ground-level ozone measurements were performed in the outskirts of the city of SG using a conventional continuous analyser DASIBI, model 1008. The equipment was calibrated using standard methods (Official Journal of the European Communities, 2002). The data were transferred daily to the University of Valladolid via modem and then processed as mean hourly values. Concurrent meteorological variables, wind direction, WD, wind speed, WS, and temperature, T , were available from the routine measurements carried out by the Regional Weather Service in SG. Concurrent ground-level ozone concentrations in the BL monitoring station, managed by the Madrid Metropolitan Network, were taken directly from its web page (Comunidad de Madrid, 2006), after the corresponding authorisation.

OVP were measured using a prototype O3P-RCV manufactured by Elight Laser System GmbH. The profiler is a compact Lidar system (size: $1.2 \text{ m} \times 0.85 \text{ m} \times 1.45 \text{ m}$) DIAL equipped with an Nd:YAG laser with a repetition rate of 20 Hz. Laser light is

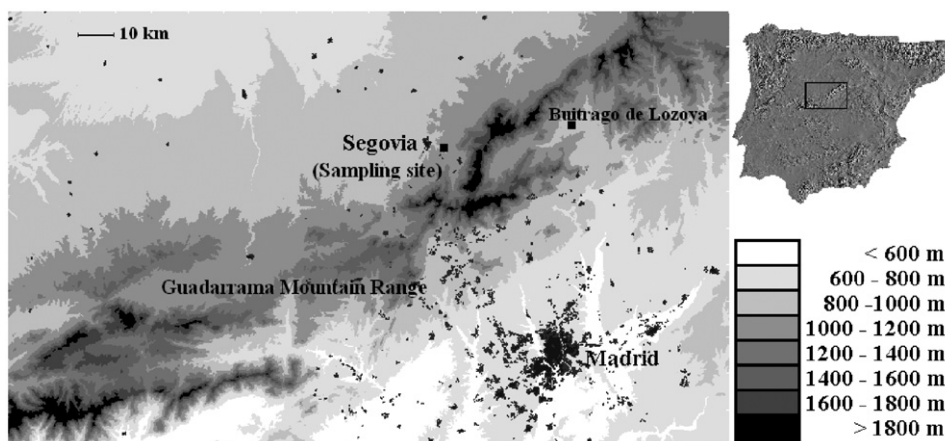


Fig. 1. Topographical view of the measuring location, Segovia, SG. The domain corresponds to the rectangular area drawn on the Iberian Peninsula. Square shows the ground-level ozone monitoring station in Buitrago de Lozoya, BL.

converted to 532 nm in the second harmonic generator module and the fourth harmonic generator module converts 532 to 266 nm. The 266 nm laser pulses are directly focused inside a 1 m long Raman cell filled with Nitrogen at 38 hPa. As light enters the Raman cell the 266 nm laser light is partly converted into its 1st and 2nd Stokes wavelengths. The beams are expanded and emitted into the atmosphere. Backscattered light is collected in a double-coaxial 30 cm diameter telescope allowing measurements in both the near and far field at three different pairs of wavelengths, 266–284, 266–304 and 284–304 nm. In this paper, only the last pair has been used. According to its specifications, the device allows vertical ozone distribution to be monitored from about 350–2500 m depending on the meteorological conditions and the alignment of the equipment. According to norm VDI 4210 for DIAL systems the detection limit is $5 \mu\text{g m}^{-3}$. The accuracy was typically below $3 \mu\text{g m}^{-3}$. The system also provides information concerning the vertical distribution of aerosols (as extinction), in a wider range, up to 3800 m, again depending on meteorological conditions. In this paper, these data have been used solely for interpretation purposes of ozone vertical profiles. Ozone corrections to account for the presence of aerosols are made by means of a first-order constant Rayleigh–Mie approach, similar to that described by Duclaux (Duclaux et al., 2002). This procedure provides satisfactory results in stable and clear atmospheric conditions (Thomasson et al., 2002). The default temporal resolution of the evaluation software is 10-min. Hourly means were computed from these data. The spatial resolution can be selected by the

user and in this paper the default value, 50 m, was used.

Continuous measurements were performed over almost 37 days from 1 June to 29 July 2004. The profiler was basically used in an unattended operation by means of an Internet communication package. This option has allowed us to transfer the data from Segovia to the University of Valladolid in near real time as well as to perform the routine operations for the optical alignment of the system. Although the system is provided by an automatic alignment, which can be scheduled by the user, when temperature begins to rise rapidly in the morning, it quite often needs direct intervention on the system, again possible by remote control. The typical alignment frequency is 6–8 times per day.

3. Results

During the campaign, the mean temperature was 21.7°C and the extreme values were 6.8 and 35.7°C . Moderate winds, with a mean value of 2.8 m s^{-1} , were the dominant feature; the extreme values ranging between 0.1 and 11.0 m s^{-1} . The most frequent wind directions corresponded to the W and E sectors, accounting for a frequency of 19.1% and 22.9%, respectively. The prevailing wind directions might be attributed to the topographical channelling effect of Guadarrama on the general regional winds.

3.1. Ozone vertical profiles

During the campaign OVP and extinction coefficient vertical profiles, EC, were continuously

measured over 16 days in June and 21 in July, covering contrasting scenarios characterised by low and high photochemical activity (see following sections).

The lower reliable range mean value was 500 m presenting rather variable extreme values, from 350 to 650 m, depending on the optical alignment of the system which was quite sensitive to temperature variations. At the upper altitudes the maximum range typically scattered from 1500 to 3000 m. The most frequent value, 2400 m, was generally reached overnight and dropped to 2000 m or, even lower, during daytime.

To describe the main features of the OVP and ground-level ozone daily cycles covering low and relatively high photochemical activity we present the period 16–18 June as a case study. The 3 days were sunny. Only on June 18, at an altitude of approximately 3000 m did clouds begin to develop at 15 h, resulting in a strong lightning-storm at 19 h, which left the electrical facilities out of operation. Measurements resumed on 21 Monday.

Fig. 2 depicts the EC hourly evolution and Fig. 3a the concurrent height at which the maximum extinction coefficient, EC, (excluding the lower range of the ozone profiler) and T were reached. From the examination of Fig. 2 the typical well-known evolution of the mixing height, MH, (assumed to be located at the same height as the maximum diurnal EC values recorded) can be

inferred, peaking at approximately the same time as T (see Fig. 3a). On 16–17 June it was located at around 2500 m and on 18 June, the warmest day, rose to 3000 m at 14 h. On 17 June, and less noticeably on 16 June, the formation of a convective cell at 11–12 h close to 3000 m can also be distinguished, showing the “chimney effect” caused by the slopes heating at the first stage of the convective activity development. Another interesting feature is the presence of a nocturnal stable layer, NSL, at the beginning of the radiative cooling period. This layer formation was quite frequent during the sampling campaign and tended to decrease in altitude overnight. On 16 June, it evolved from 2000 to 1250 m at 0 and 6 h, respectively, on 17 June dropped to 500 m (the lowest range of the profiler this day), and on 18 June, exhibited a weaker variation dropping from 2000 to 1500 m at the same hours. The NSL is consistent with the development of down-slope mountain breezes as can be inferred from the comparison with the hourly patterns of the wind direction, WD, shown in Fig. 3b. This Figure also shows the hourly pattern of the wind speed, WS.

During the two 1st days of measurements, prevailing winds were from the N–NE and during the last one from SW. Light winds, typically below 4 m s^{-1} , were the common feature. A daily cycle in the wind direction can be observed by looking at Fig. 3b. During the radiative cooling period, from 0

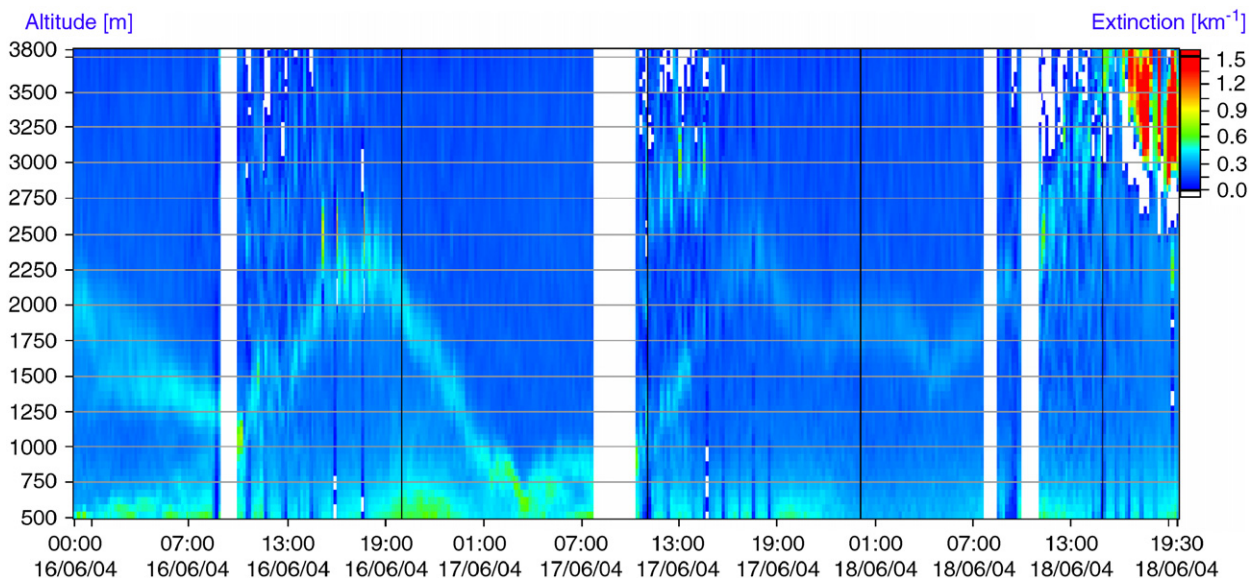


Fig. 2. Hourly pattern of the vertical extinction coefficient, EC, over three representative days, 16–18 June 2004, covering low and high photochemical activity. Vertical black lines correspond to the selected times of day shown in Fig. 5.

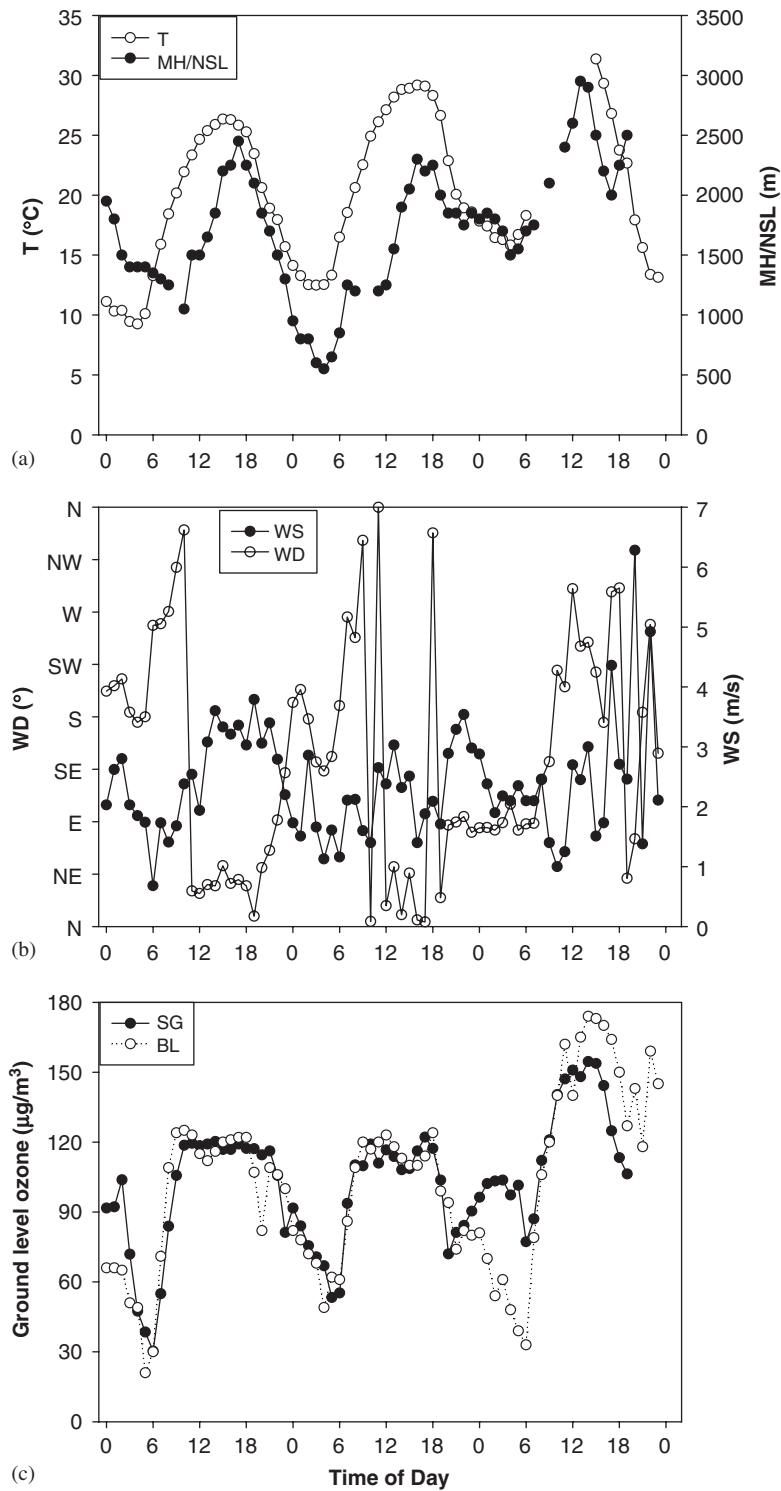


Fig. 3. Hourly patterns during period 16–18 June 2004: (a) Height at which the maximum extinction coefficient, EC, was reached and surface temperature, *T*. (b) Wind direction, WD, and wind speed, WS. (c) Ozone ground-level concentrations at the measuring site, SG and Buitrago de Lozoya, BL monitoring station.

to 6 h, the dominant winds were from the SW. When soil begins to heat up, the wind veers towards NW–NE, maintaining this direction during most of the heating period. At around 18 h, the wind direction then veers clockwise completing the daily cycle. Also worthy of note is the increase in wind speed at early night, 0–3 h, or late afternoon, 18–21 h revealing the presence of mountain breezes. These results, in agreement with those obtained at a high mountain station close to the site (Sánchez et al., 2005), highlight the important role played by the Guadarrama mountain range in cooling and heating over the local meteorological processes prevailing at the measuring site.

Fig. 3c depicts the ground-level hourly ozone patterns recorded in SG and BL. Both plots show the typical well-known daily variation, namely, an increase during daylight due to ozone production by photochemical processes and a decline overnight due to ozone fast titration by NO. Ozone concentrations remained low in both stations during the two first days, and on Friday 18 June increased to 158 and 174 $\mu\text{g m}^{-3}$ at 15 h in SG and BL, respectively. The increase in ozone under favourable transport pathways towards Guadarrama, winds from the SW at the measuring site, confirms the influence of ozone formation/transport from the greater Madrid area towards Guadarrama. Although no data on traffic was available the rapid

diurnal ozone increase recorded on 18 June might be due to the increase in traffic that typically takes place in the greater Madrid area on Fridays. Another facet to be observed is the nocturnal peak formation, particularly evident on 17 June, attributed to an effect of vertical mixing from higher levels through down-slope wind formation, as has also been documented in the literature (Salmond and McKendry, 2002).

The main general features of the hourly OVP evolution in the most typical altitude range, 500–2400 m, can be derived from Fig. 4. The most salient facets can be summarised as follows.

- The significant increase in ozone on 18 June affecting the lower and upper levels proves the enhancement of photochemical processes governing ozone formation. The presence of a relatively well-mixed layer, up to 2400 m, during the central period of the day, from 12 to 18 h, can also be distinguished. This result contrasts with that obtained the two preceding days during which a weak or even non-existing typical photochemical daily pattern was recorded.
- The influence of the stable layer depth on ozone trapped overnight, from 0 to 7 h. It should be noted that as long as the layer stable depth increases as greater the ozone nocturnal layer depth is reached. On 16 and 18 June, the

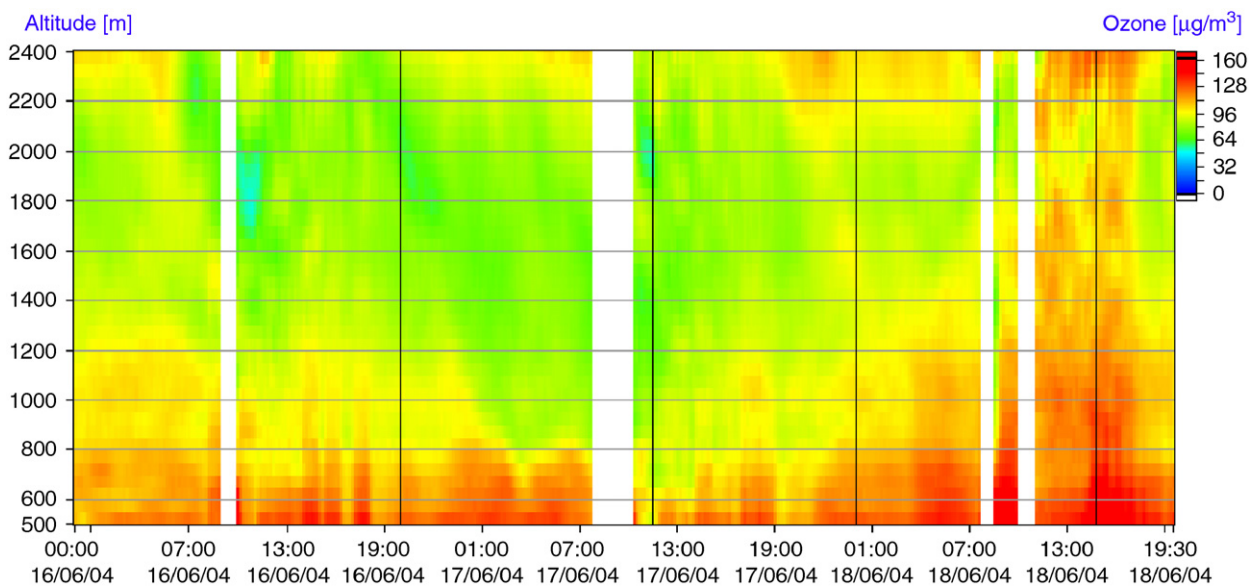


Fig. 4. Hourly pattern of ozone vertical profiles, OVP, during three representative days, 16–18 June 2004, covering low and high photochemical activity. Vertical black lines correspond to the selected times of day shown in Fig. 5.

nocturnal ozone concentrations at around 1200 m were near $110 \mu\text{g m}^{-3}$, whereas on 17 June, they dropped to $78 \mu\text{g m}^{-3}$ at the same altitude.

- The ozone decline versus the altitude. The maximum concentrations were generally recorded in the lower altitudes, close to 500 m. Another feature is the weak ozone layering structure observed. The figure reveals the absence of any significant elevated ozone layer as the norm and, instead, shows only small enriched layers.

Further information can be obtained through a detailed examination of the structure of the hourly

OVP. Fig. 5a–d present four examples for some selected times of day covering diurnal and nocturnal hours, shown in Fig. 4 as vertical black lines: 16 June at 20 h, 17 June at 11 and 23 h, and 18 June at 15 h, respectively. For interpretation purposes the EC vertical distribution is also included. The observation of these figures permits us to visualise the presence of a variable number of ozone layers. The most prominent was linked to the main stable layers, the MH/NSL. The abrupt ozone changes observed in these layers might be attributed to the reported heterogeneities of atmospheric variables taking place in the MH (and presumably in the NSL), as reported in the literature (Lazar and Jernej, 2001) and/or inadequate correction of

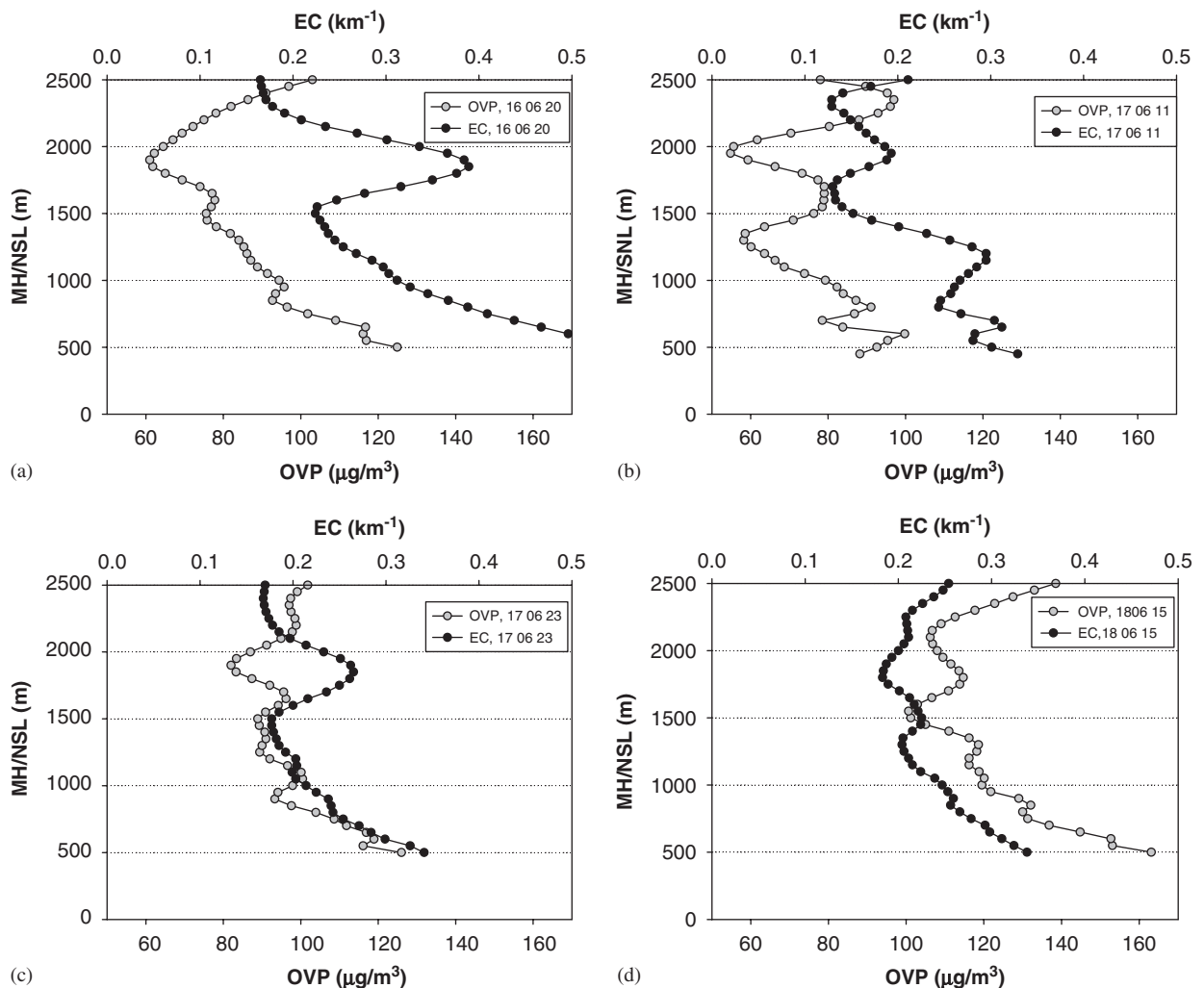


Fig. 5. Ozone vertical profiles and extinction coefficient at selected times of days: (a) 16 June, 20 h, (b) 17 June, 11 h, (c) 17 June, 23 h and (d) 18 June, 15 h.

aerosol interference in ozone retrieval. On 16–17 June, at 20 and 23 h, respectively, the sharp ozone decrease at the same heights as stable layers are located (Figs. 5a and c) can be distinguished. On 17 June, at 11 h, (Fig. 5b) upon strong convective activity, and as reported in the literature (Mckendry et al., 1997), an evident increase in ozone layering, again well “anticorrelated” with the existing stable layers, can be appreciated. This example contrasts with that depicted for 18 June at 15 h, when the mixing height is fully evolved, characterised by a weaker layering structure (Fig. 5d). Above each of the main stable layers, ozone tended to decline or maintain a similar order of magnitude to that obtained just below. In the lower altitudes, approximately below 1000 m, 2–3 additional quite frequent smaller ozone enriched layers, OL1, OL2 and OL3 can be visualised. Despite their variable height they tended to be located close to the minimum range of the profiler, 500, 600–800, and 1000–1200 m, respectively.

As an extension of the preceding results the height of each of the three layers mentioned was determined each hour of measurements and their respective mean values statistically quantified. The first was located at 500 ± 70 m, the second at 700 ± 40 m and the third at 1000 ± 100 m. Errors refer to the standard deviation. Taking these data as a reference the hourly ozone pattern in each layer was determined. Whenever some specific layer was not present the value recorded at their respective

statistical mean heights was considered. The data recorded under the presence of clouds were generally removed due to the observed backscatter signal alterations. Fig. 6 depicts the hourly ozone cycle as mean hourly concentrations corresponding to each layer OL1, OL2 and OL3. For interpretation purposes this Figure also depicts the evolution of ground-level ozone and the MH/NSL mean hourly values. From the analysis of all the data the following conclusions can be drawn.

- The smoothed diurnal variation typically reported in the free troposphere and high altitude stations (Glavas, 1999; Bonasoni et al., 2000). The mean concentrations overnight and daytime were rather similar, 115–113, 102–97, and $95\text{--}93 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. The values in the OL1 layer are of a similar order of magnitude to the ground-level ozone concentrations measured during summer-time in a high mountain station, altitude 1780 m, located close to the measuring site using a conventional continuous analyser (Sánchez et al., 2005). Ozone declined versus the altitude. The OL1 and OL2 means did not exhibit differences during daytime and overnight, both being $20 \mu\text{g m}^{-3}$. For OL2 and OL3 the differences yielded 6 and $3 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. This result contrasts with the greater daily amplitude of ground ozone, which exhibited the same similar general features as those described earlier (see Fig. 3c).

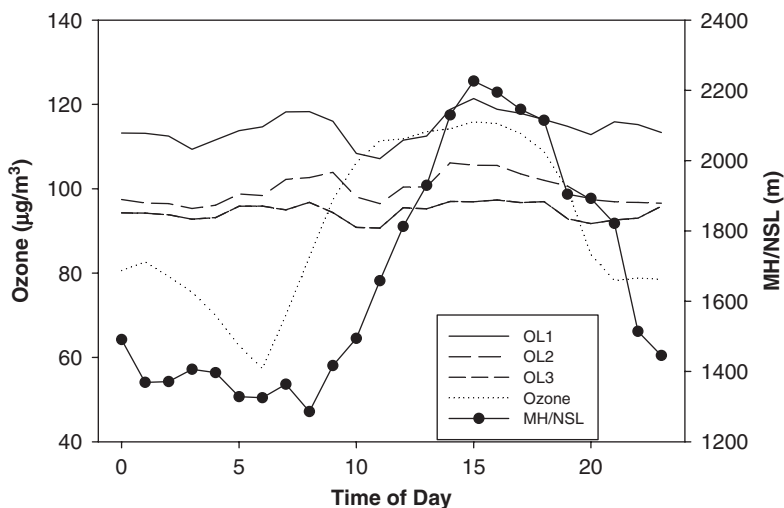


Fig. 6. Hourly patterns of ozone concentrations at surface, Ozone, and in the most significant lower layers, OL1, OL2, and OL3, at 500, 700 and 1000 m, respectively, from ground level. The continuous and dotted black line show the hourly evolution of the mixing height, MH, and main nocturnal stable layer, NSL. All data refer to hourly means.

- The occurrence of two ozone peaks in the early morning, 7–8 h, and early afternoon, 14–16 h, featured again by a decreasing amplitude versus the height, 118–104–97 and 121–106–97 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. There was also a minimum occurrence systematically affecting the three layers at 10–11 h, a period of time at which the ground-level ozone concentrations are higher than in early morning. If the period of time of this diurnal minimum is excluded, the results presented show the typical photochemical diurnal pattern characterised by an increase in ozone after sunrise followed by the subsequent increase in early afternoon favoured by the higher prevailing temperatures. The most feasible origin of the diurnal minimum is a decline in ozone as a result of a dilution effect caused when the mixing height begins to rise rapidly in the early morning. The rapid growth in MH due to strong convection development, as shown in Fig. 6, might significantly contribute to injecting ozone towards higher altitudes, enabling us to justify the common minimum that all the ozone layers exhibit. When the MH is almost fully developed, at around 14 h, the well-mixed ozone layer is restored and from this time the typical ozone diurnal pattern prevails throughout the rest of the day. The lowest ozone gradients, namely differences between OL1–OL2 and OL1–OL3 recorded during 10–11 h, 11 and 16 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively, as compared with those obtained in the afternoon and overnight, around 16 and 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively, appear to support the interpretation given.
- A final result concerns the presence of a small nocturnal peak at 21–22 h, only visible in the lower layer, the origin of which might be attributed to ozone injections from the upper to the lower altitudes when the mixing height begins to drop.

3.2. Ground-level ozone peaks

The 95 percentile, P-95, indicative of OP, was 138 $\mu\text{g m}^{-3}$. The most frequent OPSG took place between 14 and 18 h, accounting for 62%. During the period of study no exceedances of the EC threshold for public information, 180 $\mu\text{g m}^{-3}$, were recorded, the maximum OPSG value being 179 $\mu\text{g m}^{-3}$. The EC threshold for protection of human health, 120 $\mu\text{g m}^{-3}$, calculated as the maximum daily 8 h mean from hourly running 8 h

averages, was exceeded 18 times, 7 in June and 11 in July. In BL, the ozone mean was quite similar, 96 $\mu\text{g m}^{-3}$, in contrast to the higher P-95 value, 160 $\mu\text{g m}^{-3}$, showing the greater impact of ozone episodes than in SG. In June and July the EC threshold for public information was exceeded 21 h, the maximum OPBL value being 231 $\mu\text{g m}^{-3}$. The greater number of exceedances than those recorded in Madrid, 4, emphasises the important role of transport and ozone formation in the Madrid basin.

Fig. 7 shows the linear regression fit of OPSG versus OPBL concentrations. The goodness of the fit, linear correlation coefficient, r , 0.83, proves the similar behaviour, thus confirming the suitability of the monitoring station upwind from Guadarrama selected as a reference location to describe ozone transport and formation from the Greater Madrid area towards the upper plateau. In most cases, 64.3%, OPSG time occurrence anticipated OPBL time occurrence by 1–2 h or was 0–2 h later.

The maximum diurnal OP concurrently exceeded the P-95 value, labelled “GL episodic days”, in both locations 13 days, accounting for 72.2% of the total days with exceedances in SG (18 days). These days are denoted as black crosshairs in the figures. Grey dots depict the concurrent days of the available vertical profile measurements (see next paragraph). The representativeness of OVP measuring days during the periods of maximum interest was satisfactory, 12 days with OPSG exceeding the P-95 values against the 18 obtained, accounting for 66.6% and particularly satisfactory for the “GL

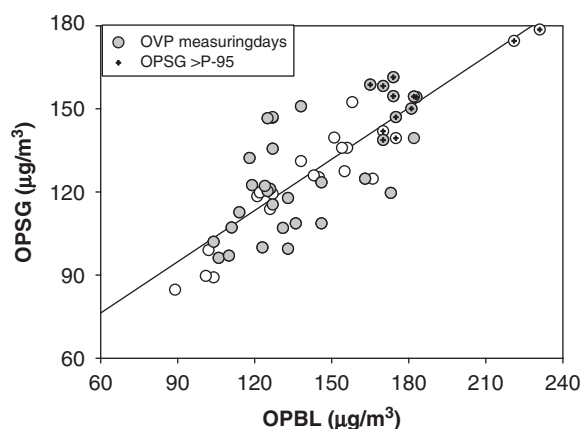


Fig. 7. Linear regression fit of the maxima diurnal ozone peaks in SG, OPSG, and BL, OPBL, recorded each day of measurements. Crosshairs denote the exceedances of the P-95 hourly value. Grey dots show the concurrent days of measurements of ground-level ozone and ozone vertical profiles, OVP.

episodic days”, 10 out of 13, accounting for 76.9% (see next section).

Most episodes took place under favourable transport pathways from Madrid towards Guadarrama, namely, south-westerly winds, as can be derived from the OPSG scattered plot depicted in Fig. 8 clearly suggesting the impact of the greater Madrid area across Guadarrama. This conclusion is supported by the lack of nearby anthropogenic precursor sources along the trajectory. The impact observed in the SW sector, instead of in the SE, might be attributed to the Guadarrama channelling effects on the prevailing winds. Temperature was the driving variable responsible for ozone formation; the correlation coefficient of the linear fit of OPSG versus the concurrent temperature, T , depicted in Fig. 9, yielded 0.70. As shown in this figure most episodes were linked to the highest temperatures, from 28.5 to 34.0 °C, a result which concurs with the documented strong influence of this variable on ozone formation in Central Spain and other Mediterranean countries (Fiala et al., 2002; Peuch et al., 2003; García et al., 2005).

It is worth mentioning that the most severe episodes occurred during the weekends of mid (15–17) and late July (29–30), the beginning and end of the summer holiday peaks. On 16–17 and

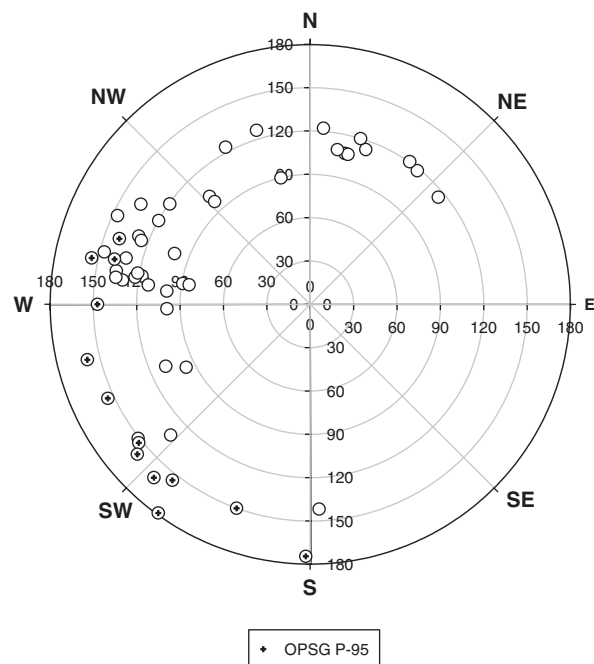


Fig. 8. Scattered plot of the maxima diurnal ozone peaks in Segovia, OPSG, versus the wind direction. Black crosshairs denote the exceedances of the P-95 hourly value.

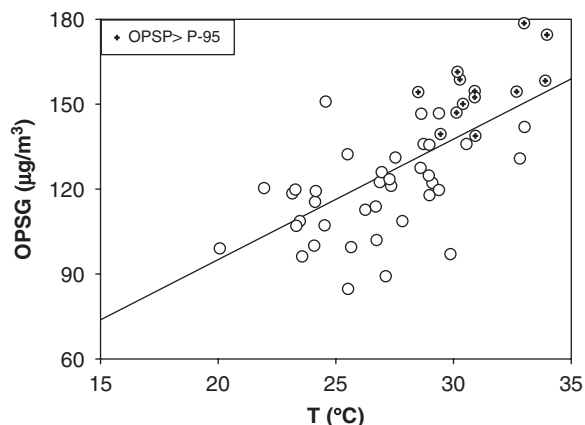


Fig. 9. Linear regression fit of the maximum diurnal ozone peaks in SG, OPSG, versus the concurrent surface temperature, T , recorded each day of measurements. Crosshairs denote the days of P-95 exceedances.

29–30 July, both Fridays and Saturdays, the number of hourly exceedances was 4 and 15, respectively, accounting for 90% of all those reported. Interestingly the episode occurring on 15–17 July was dominated by clouds in Madrid and Guadarrama, especially on 16 (RWS, 2006; LATUV, 2006), as well as in SG, where it rained during the daytime. This result emphasises the strong influence of traffic emissions on ozone formation even in the presence of clouds.

The lower systematic OPSG recorded in SG strongly suggests that the ozone maxima generated by the greater Madrid area might normally be located in the Madrid basin and, except for rare situations, is not expected to lie in the upper plateau. Using classical sector analysis, an estimate of the impact of the greater Madrid area in SG was easily made by subtracting the OPSG mean values recorded in the “polluted” sectors, S–SW, and the remaining ones. The mean values obtained, 147 and 119 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively, yield 28 $\mu\text{g m}^{-3}$, a result consistent with previously reported results in a high mountain station close to the measuring site (Sánchez et al., 2005).

3.3. Relationship between ozone vertical profile peaks and ground-level ozone peaks

In order to assess the relationship between OVP and OP the following procedure has been used:

- (a) Taking the first layer OL1 concentrations as a reference, a linear regression between OPSG

and the maximum diurnal ozone peaks, OLIP recorded each day of measurements was performed. Fig. 10 shows the satisfactory goodness of the fit, $r = 0.77$. In the majority of cases, 63.9%, OLIP time occurrence coincided and/or anticipated OPSG time occurrence by 1–2 h.

- (b) A selection of “OVP episodic days” based on the ozone profiler measurements was carried out using the P-95 value of the overall hourly data, $147 \mu\text{g m}^{-3}$ as a key. Nine days recorded diurnal exceedances. The number of hourly/daily exceedances, similar to at ground level, ranged from 2 to 11, revealing the severity of the episodes.
- (c) A comparison between the concurrent available measuring “GL episodic days” and “OVP episodic days” was performed, the latter appearing drawn on Fig. 10 as black dots.

Fig. 10 shows an evident relationship between OPSG and OLIP concentrations as well as almost full agreement between the 10 “GL episodic days”, and the 9 “OVP episodic days”, accounting for 75% of the overall OPSG data that exceeded the P-95 value. In BL, the results (not presented in this paper) were obviously equal.

When the whole data set is examined, the striking similarity in the OPSG means, $127 \mu\text{g m}^{-3}$, and OLIP, $130 \mu\text{g m}^{-3}$, is inferred. Their respective ozone means were also comparable during the 9 “episodic days”, 151 and $153 \mu\text{g m}^{-3}$, although, as expected, the concentrations were significantly higher. Keeping in mind that most OP occurred at early

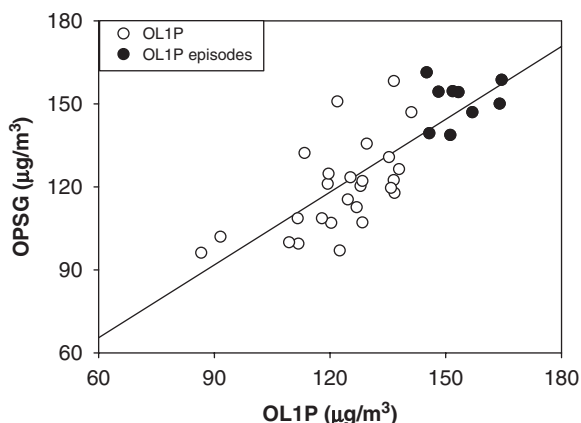


Fig. 10. Linear regression fit of the maxima diurnal ozone peaks in SG, OPSG, versus the maxima diurnal ozone peaks in the first layer, OLIP. Black dots indicate the days with OLIP exceedances of the P-95 hourly value.

afternoon, these results show the existing even ozone distribution from ground level to about 500 m during this period of time.

The phenomenology of most “episodic days” identified has presented very similar common characteristics. Thus, high temperatures largely contributed to “triggering” episode formation in the presence of elevated traffic emissions in the greater Madrid area causing the corresponding impact in SG and BL stations upon favourable transport pathways. In height, a well-mixed layer during the central period of day was established with maximum OLIP of a similar order or magnitude to OPSG at ground level, whose occurrence coincided in time or anticipated the time of OPSG occurrence by around 1–2 h.

Due to frequent simultaneity of OPSG and OLIP time occurrence, the limited ability of the ozone profiler as a diagnostic tool to assess and/or forecast OPSG from the ozone profiles measured in advance—e.g. in the residual layer the day before or at early morning—is inferred (Kambezidis et al., 1998). The virtual absence of elevated ozone enriched layers at any time of day, and specially in early morning, the “quasi” permanent NSL at a high altitude, 1000–1500 m, and the low gas precursor emissions appear to be some of the feasible reasons that might justify the poor results obtained for ozone peak forecast at the measuring site, and possibly in other urban locations located on the Guadarrama foothills.

4. Conclusions

This paper has described the ozone vertical exchange processes in the low troposphere, from 500 to 2400 m, measured in a small city, SG, located in the foothills of Guadarrama over almost 37 complete days with an unattended DIAL ozone profiler and its relationship with OP at ground level.

The hourly ozone profiles have shown a low stratification, the greatest being linked to the MH as well as the frequently existing NSL layer at a mean altitude of 1400 m. Three small-enriched ozone layers were frequently found at averaged heights of 500, 700 and 1000 m, respectively. Ozone tended to decline versus altitude and their respective daily cycles exhibited a smoothed daily variation. The three layers presented two daily maxima of similar amplitude, in the early morning, 7–8 h, and mid-afternoon, 14–16 h. Contrary to what might be expected, the minimum values were reached during

daylight, 10–11 h. The most feasible origin of this diurnal minimum is a decline in ozone as a result of the dilution produced when the mixing height begins to rise rapidly in the early morning. The comparison between ozone and MH evolution, also presented in this paper, supports the interpretation given.

72.6% of the concurrent OP exceedances of the 95-percentile value in SG and BL were linked to ozone transport and formation from the greater Madrid area towards Guadarrama under favourable transport pathways. Using the diurnal exceedances of P-95 value as a key, 90% of the “GL episodic days”, namely, concurrent OPSG and OPBL, were coincident with those recorded with the OVP in the first layer, OL1, at 500 m. The high percentage of concurrent “episodic days” together with their quite common features have allowed us a proper description of the phenomenology of ozone episodes in the two locations, upwind and downwind on the Guadarrama foothills, the subject of study. High temperatures largely contributed to “triggering” episode formation in the presence of elevated traffic emissions in the greater Madrid area, and were specifically linked to typical summer holiday cycles in mid-June and mid-July. In height, a well-mixed layer during the central period of day is established with maximum OL1P comparable to those at surface, whose occurrence coincides in time or anticipates time of OP occurrence by around 1–2 h in 63.9% of the cases.

The lower OPSG in SG than in BL strongly suggests that ozone maxima from the Madrid urban plume might be located in the Madrid basin rather than in the upper plateau. Despite this result, the contribution of the greater Madrid area in SG has been roughly estimated at $28 \mu\text{g m}^{-3}$.

A final remark concerns the performance of the equipment used, especially concerning the lower range of measurements. The large reliable range, from 350 to 650 m, has constituted a limiting factor for interpretation of certain results at the measuring site and, in fact, might be responsible for the lack of identification of some ground-level ozone episodes observed in SG under favourable transport pathways from the greater Madrid area.

Acknowledgments

This paper has been possible thanks to the financial support of the Regional Environment Agency (Consejería de Medio Ambiente) at the

Regional Government of Castile and Leon and the Interministerial Commission of Science and Technology, to whom the authors wish to express their gratitude. The authors also acknowledge Dr. Javier Peláez for his technical support in the routine operational maintenance of the profiler.

References

- Ancellet, G., Ravetta, F., 2005. Analysis and validation of ozone variability observed by Lidar during the ESCOMPTE-2001 campaign. *Atmospheric Research* 74, 435–459.
- Bonasoni, P., Stohl, A., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Colombo, T., Evangelisti, F., 2000. Background ozone variations at Mt. Cimone Station. *Atmospheric Environment* 34, 5183–5189.
- Comunidad de Madrid, 2006. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. <http://medioambiente.madrid.org/>
- Delbarre, H., Augustin, P., Saïd, F., Campistron, B., Bénech, B., Lohou, F., Puygrenier, V., Moppert, C., Cousin, F., Fréville, P., Fréjafon, E., 2005. Ground-based remote sensing observation of the complex behaviour of the Marseille boundary layer during ESCOMPTE. *Atmospheric Research* 74, 329–353.
- De Leeuw, F., Bogman, F., 2001. Air pollution by ozone in Europe in summer 2001. Overview of exceedances of EC threshold values during the summer season April–August 2001. European Environmental Agency, Topic Report 13/2001.
- Duclaux, O., Frejafon, E., Schmidt, H., Thomasson, A., Mondelain, D., Yu, J., Guillaumont, C., Puel, C., Savoie, F., Ritter, P., Boch, J.P., Wolf, J.P., 2002. 3D-air quality model evaluation using the Lidar technique. *Atmospheric Environment* 36, 5081–5095.
- 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 6/2002.
- Furger, M., Dommen, J., Graber, W.K., Poggio, L., Prévôt, A., Emeis, S., Grell, G., Trickl, T., Gomiscek, B., Neiningner, B., Wotawa, G., 2000. The VOTALP Mesolcina Valley Campaign 1996—concept, background and some highlights. *Atmospheric Environment* 34, 1395–1412.
- García, M.A., Sánchez, M.L., Pérez, I., Torre, B., 2005. Ground level ozone concentration at a rural location in northern Spain (2005). *Science of the Total Environment* 349, 135–150.
- Glavas, S., 1999. Surface ozone and NO_x concentrations at a high altitude Mediterranean site, Greece. *Atmospheric Environment* 30, 3813–3820.
- Kalthoff, N., Kottmeier, C., Thürauf, J., Corsmeier, U., Saïd, F., Fréjafon, E., Perros, P.E., 2005. Mesoscale circulation systems and ozone concentrations during ESCOMPTE: a case study from IOP 2b. *Atmospheric Research* 74, 355–380.
- Kambezidis, H.D., Weidauer, D., Melas, D., Ulbricht, M., 1998. Air quality in the Athens basin during sea breeze and non-sea breeze days using a laser-remote sensing technique. *Atmospheric Environment* 32, 2173–2182.
- LATUV, 2006. Laboratorio de Teledetección, Universidad de Valladolid. <http://www.latuv.uva.es>.

- Lazar, R., Jernej, S., 2001. First results of the urban climate analysis of Ljubljana. *Meteorologische Zeitschrift* 10, 273–276.
- McKendry, I.G., Steyn, D.G., Lundgren, J., Hoff, R.M., Strapp, W., Anlauf, K., Froude, F., Martin, J.B., Banta, R.M., Oliver, L.D., 1997. Elevated ozone layers and vertical down-mixing over the lower Fraser Valley, BC. *Atmospheric Environment* 34, 2135–2146.
- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E., 1996. Methodology and photochemical air pollution in Southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmospheric Environment* 30 (12), 1909–1924.
- Official Journal of the European Communities, 2002. Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council, 9.3.2002 L 67/14.
- Palacios, M., Kirchner, F., Martinelli, A., Caplier, A., Martin, F., Rodriguez, M.E., 2002. Summer ozone episodes in the greater Madrid area. Analysing the ozone response to abatement strategies by modelling. *Atmospheric Environment* 39, 5323–5333.
- Peuch, V.H., Dufour, A., Martin, D., 2003. La pollution, le temps et le “temps chimique”. *Pollution Atmosphérique* 179, 361–367.
- Plaza, J., Pujadas, M., Artiñano, B., 1997. Formation and transport of the Madrid ozone plume. *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 766–774.
- Puygrenier, V., Lohou, F., Campistron, B., Saïd, F., Pigeon, G., Bénech, B., Serça, D., 2005. Investigation on the fine structure of sea-breeze during ESCOMPTE experiment. *Atmospheric Research* 74, 329–353.
- RWS, 2006. Russia's Weather Server. <http://meteo.infospace.ru/wcarch/html>.
- Salmond, J.A., McKendry, I.G., 2002. Secondary ozone maxima in a very stable nocturnal boundary layer: observations from the Lower Fraser Valley, BC. *Atmospheric Environment* 36, 5771–5782.
- Sánchez, M.L., Torre, B., García, M.A., Pérez, I., 2005. Ozone concentrations at a high altitude station in the Central Massif (Spain). *Chemosphere* 60, 576–584.
- Stohl, A., Trickl, I., 1999. A textbook case of long-range transport. Simultaneous observations of ozone maxima of stratospheric and North America origin over Europe. *Journal of Geophysical Research* 104, 30445–30462.
- Thomasson, A., Geffroy, S., Frejafon, E., Weidauer, D., Fabian, R., Godet, Y., Nomine, M., Menard, T., Rairoux, P., Moeller, P., Wolf, J.P., 2002. LIDAR mapping of ozone-episode dynamics in Paris and intercomparison with spot analysers. *Applied Physics B* 74, 453–459.
- Vukovich, F.M., Scarborough, J., 2005. Aspects of ozone transport, mixing, and chemistry in the greater Maryland area. *Atmospheric Environment* 39, 7008–7019.

CURRICULUM VITAE

BEATRIZ DE TORRE MARTIN

TITULACION

- Licenciada en Ciencias Físicas, en la Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid. Febrero de 2001.
- Certificado diploma de estudios avanzados, Facultad de Ciencias Universidad de Valladolid. Septiembre de 2007.
- Posgrado en Gestión de la Calidad ISO 9001. Programa certificado Universidad Autónoma de Barcelona, impartido por ECOL. Abril 2010.

PUBLICACIONES

Relación de Publicaciones Científico Técnico

(CLAVE: L= libro completo, CL= capítulo de libro, A= artículo, R= review, E= editor, S=Documento Científico-Técnico restringido.)

- Sánchez, M.L., Pérez, I.A., García M.A., Rodríguez, R. Fernández M.J., Lucio, J., Louakfaoui, O., Ozores, M.I, López, M.J., de Torre, B., 2000. Caracterización experimental de la inmisión. 81 pags Caracterización intensiva de parcelas de estudio. 127 pags. Informe final. 35 pags. Informes técnicos pertenecientes al trabajo: Estudio para determinar la potencial afección por la contaminación atmosférica de las masas boscosas del norte de las provincias de León y Palencia. S
- Sánchez, M.L., Ozores, M.I, Colle, R., López, M.J., de Torre, B., García, M.A., Pérez, I.A., 2002. Soil co2 fluxes in cereal land use of the Spanish plateau: Influence of conventional and reduced tillage practices. Ref. revista/libro: Chemosphere, vol. 47, 837-844. (factor de impacto 1.461 ISI journal citation reports, 2002). (Posición 34/132 environmental sciences)
- García, M.A., Sánchez, M.L., Louakfaoui, O., López, M.J., de Torre, B., Ozores, M.I., Pérez, I.A., 2002. Diffusive sampling of SO2 and NO2 concentrations in complex terrain in castile and leon (spain). Ref. revista/libro: Air Pollution x, 151-160 Clave: CL ISBN: 1-85312-916-X, wit press, (distribuido a través de <http://library.witpress.com/>).

- Sánchez, M.L., Ozores, M.I., Colle, R., López, M.J., de Torre, B., García, M.A., e Pérez, I.A., 2002. Título: Soil CO₂ fluxes over barley in Castile and Leon. influence of soil temperature, rainfall occurrences and NDVI. Ref. revista/libro: Transport and Chemical transformation in the Troposphere, Eurotrac 2002. bia20, 1-4. Clave: CL ISBN 3-8236-1385-5, Margraf Verlag, Weikersheim.
- García, M.A., Sánchez, M.L., de Torre, B., Pérez, I.A., 2002. Título: Ozone measurements at a rural station on the Spanish Plateau. Ref. revista/libro: Transport and Chemical transformation in the Troposphere, Eurotrac 2002. bia20, 1-4. Clave: CL ISBN 3-8236-1385-5, Margraf Verlag, Weikersheim.
- Sánchez, M.L., López, M.J., de Torre, B., Pérez, I.A., García, M.A., Fernández M.J., y Ozores, M.I., 2002. Título: CO₂ fluxes in a Spanish forested area. Ref. revista/libro: transport and chemical transformation in the troposphere, Transport and Chemical transformation in the Troposphere, Eurotrac 2002. bia20, 1-4. Clave: CL ISBN 3-8236-1385-5, Margraf Verlag, Weikersheim.
- Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.A., y de Torre, B., 2003. Título: comparison between measurements obtained with a meteorological mast and a RASS sodar. Ref. revista/libro: 3ª conferencia internacional sobre experiencias con estaciones meteorológicas automáticas. ministerio de medio ambiente. NIPO: 310-03-003-0 clave: cl. 10 pags., (disponible en www.inm.es).
- Sánchez, M.L., Ozores, M.I., López, M.J., Colle, R. de Torre, B., García, M.A., Pérez, I.A., 2003. Título: Soil CO₂ fluxes beneath barley on the central Spanish plateau. Ref. revista/libro: agricultural and forest meteorology, 118, 85-95. Clave: A. (factor de impacto 2.395 ISI journal citation reports, 2003). (posición 2/53 agronomy, 1/29 forestry, 9/46 meteorology & atmospheric sciences).
- Sánchez, M.L., García, M.A., de Torre, B., Pérez, I.A., 2003. Título: Tropospheric Ozone in a rural station of central Spain. Ref. revista/libro:

tor-2 Tropospheric ozone research. Final report, 125-129. Clave: S. Eurotrac-2 iss, Munich, 2003.

- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., y de Torre, B., 2004. Título: Autocorrelation analysis of meteorological data from a rass sodar. Ref. revista: Journal of Applied Meteorology, Vol. 43, no. 8, 1213-1223. Clave:A. (factor de impacto 1.472 ISI journal citation reports, 2004). (posición 23/45 Meteorology & Atmospheric Sciences).
- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., y de Torre, B., 2004. Título: Analysis of Height variations of sodar-derived wind speeds in Northern Spain. Ref. revista/libro: Journal of wind engineering & industrial aerodynamics, vol. 92/10, 875-894. Clave:A (factor de impacto 0.500 ISI journal citation reports, 2004).(posición 32/79 engineering, civil, 74/107 mechanics).
- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., y de Torre, B.. Título: Analysis and parameterisation of wind profiles in the low atmosphere., 2005. Ref. revista/libro: Solar Energy, 2005, vol. 78, 809-821. clave: a (factor de impacto 0.868 ISI journal citation reports, 2005) (posición 20/64 energy & fuels).
- Sánchez, M.L., de Torre, B., García, M.A., Pérez, I.A., 2005. Título: ozone concentrations at a high altitude station in the central massif (Spain). Ref. revista/libro: Chemosphere, vol. 60, 576-584. Clave: A (factor de impacto 2.297 ISI journal citation reports, 2005) (posición 21/140 environmental sciences).
- García, M.A., Sánchez, M.L., Pérez, I.A., y de Torre, B.. Título: ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. Ref. revista/libro: The science of the total Environment, 2005, vol. 348, 135-150. Clave: A (factor de impacto 2.224 ISI journal citation reports, 2005) (posición 22/140 environmental sciences).
- Sánchez, M.L., García, M.A., de Torre, B. e Pérez, I.A. Título: O3 and CO2 concentrations in a rural area in central Spain, 2005. Ref. revista/libro: Air

Pollution XIII, 401-410 Clave: CL ISBN: 1-84564-014-4, wit press, (distribuido a través de <http://library.witpress.com/>).

- Sánchez, M.L., García, M.A., de Torre, B., Pérez, I.A., 2005. Título: Proyecto de investigación de la medida de perfiles verticales de ozono en Segovia al objeto de determinar su origen mediante la tecnología pulsante de absorción diferencial (DIAL) 121 pags., Valladolid 2005. Clave: S.
- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., y de Torre, B., 2006. Título: Analysis of wind data in the low atmosphere from a Rass Sodar. Ref. revista/libro: Annales Geophysicae, , vol. 24, 415-426. Clave:A. (factor de impacto 1.293 ISI journal citation reports, 2006). (posición 27/45 astronomy & astrophysics, 52/131 geosciences, multidisciplinary, 29/48 meteorology & atmospheric sciences).
- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., y de Torre, B., 2006. Título: Fit of wind speed and temperature profiles in the low atmosphere from rass sodar data. Ref. revista/libro: Journal of atmospheric and solar-terrestrial physics. Clave: A, vol. 68, 1125-1135. (factor de impacto 1.448 ISI journal citation reports, 2006) posición 30/59 geochemistry & geophysics, 24/48 meteorology & atmospheric sciences).
- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., y de Torre, B., 2007. Título: Analysis of directional meteorological data by means of cylindrical models. Ref. revista/libro: Renewable Energy, vol. 32, 459–473. Clave:A, (factor de impacto 1.213 ISI journal citation reports, 2007) (posición 20/64 energy & fuels).
- Sánchez, M.L., de Torre, B., García, M.A., Pérez, I.A., 2007. Título: Ground level ozone and ozone vertical profile measurements close to the Foothills of the Gadarrama mountain range (Spain). Ref. revista/libro: Atmospheric Environment, vol. 41, 1302-1314. Clave:A. (factor de impacto 2.549 ISI journal citation reports, 2007) (posición 26/160 environmental sciences, 11/51 meteorology & atmospheric sciences).

- Sánchez, M.L., García, M.A., Pérez, I.A., y de Torre, B., 2007. Título: Ground laser remote sensing measurements of a Saharan dust outbreak in central Spain. influence on PM10 concentrations in the lower and upper Spanish plateaus. Ref. revista/libro: Chemosphere, vol. 67,229-239 Clave: A. (factor de impacto 2.739 ISI journal citation reports, 2007). (posición 24/160 environmental sciences).
- García, M.A., Sánchez, M.L., de Torre, B. e Pérez, I.A., 2007. Título: Characterisation of the mixing height temporal evolution by means of a laser DIAL system in an urban area. intercomparison results with a model application. Ref. revista/libro: Annales Geophysicae Clave: A. (factor de impacto 1.427 ISI journal citation reports, 2007) (posición 25/48 astronomy & astrophysics, 54/137 geosciences, multidisciplinary, 29/51 meteorology & atmospheric sciences).
- Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.A., de Torre, B., 2007. Título: Description and distribution fitting of transformed sodar wind observations. Ref. revista/libro: Journal of Atmospheric and solar-terrestrial physics. Clave: A. (factor de impacto 1.566 ISI journal citation reports, 2007) (posición 25/63 geochemistry & geophysics, 24/51 meteorology & atmospheric sciences).
- Sánchez, M.L., de Torre, B., Pérez, I.A., y García, M.A., 2007. Título: Net CO2 exchange in a rural area of the upper Spanish plateau Ref. revista/libro: física de la tierra, 19, 107-116. Clave:a.
- Pérez, I.A., García, M.A., Sánchez, M.L., de Torre, B., 2008. Título: Description of atmospheric variables measured with a Rass Sodar: cycles and distribution functions. Ref. revista/libro: journal of wind engineering & industrial aerodynamics, 96,436-453. Clave:A. Elsevier Science BV ISSN: 0167-6105. (factor de impacto 0.959 ISI journal citation reports, 2007) (posición 15/88 engineering, civil, 46/112 mechanics).
- García, M.A., Sánchez, M.L., Pérez, I.A., de Torre, B., 2008. Título: Continuous carbon dioxide measurements in a rural area in the upper Spanish plateau. Ref. revista/libro: Journal of the air & waste

management association, 58,940-946. Clave:A. Air & waste management assoc. issn:1047-3289. (factor de impacto 1.523 ISI journal citation reports, 2007) (posición 9/37 engineering, environmental, 65/160 environmental sciences, 27/51 meteorology & atmospheric sciences).

- Sánchez, M.L., García, M.A, Pérez, I.A, de Torre, B.. Título: evaluation of surface ozone measurements during 2000/–/2005 at a rural area in the upper spanish plateau. Ref. revista/libro: journal of atmospheric chemistry, 2008, 60, 137-152. springer issn: 0167-7764 (factor de impacto 1.640 ISI journal citation reports, 2007) (posición 58/160 environmental sciences, 23/51 meteorology & atmospheric sciences)
- Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.A., de Torre, B.. Título: boundary layer structure and stability classification validated with co2 concentrations over the northern spanish plateau. Ref. revista/libro: annales geophysicae, 27, 339-349, 2009. clave:a. editorial: european geosciences union, país: alemania. issn: 0992-7689. (factor de impacto 1.427 ISI journal citation reports, 2007) (posición 25/48 astronomy & astrophysics, 54/137 geosciences, multidisciplinary, 29/51 meteorology & atmospheric sciences).
- Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.A., de Torre, B.,2009. Título: Daily and Annual cycle of CO2 concentration near the surface depending on boundary layer structure at a rural site in Spain. Ref. revista/libro: Theoretical and Applied Climatology 2009 98, 269-277. Clave:A. editorial: springer wien. País: Alemania. issn: 0177-798x. (factor de impacto 1.621 ISI journal citation reports, 2008) (posición 30/52 meteorology & atmospheric sciences).
- publicada la noticia en sinc (servicio de información y noticias científicas), gestionada desde el departamento de comunicación institucional de la fecyt (fundación española para la ciencia y la tecnología) del ministerio de ciencia e innovación, 3 de diciembre 2009. difundido en diversas páginas web (co2 levels rising in troposphere over rural areas).

www.laflecha.net

www.troposfera.org

www.agroinformacion.com

www.alphagalileo.org

www.sciencedaily.com/releases/

www.earth-stream.com

<http://esciencenews.com/articles/2009/>

- Sánchez, M.L., Pérez, I.A., García, M.A, de Torre, B.,2009. Título: Application of a lue model to estimate GPP 8-d using the fpar product in an agricultural ecosystem in the upper Spanish plateau Ref. revista/libro: asprs 2009 Annual Conference, 5 páginas. Clave: CL.
- Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.A, de Torre, B., 2009. Título: A classification of CO2 concentration based on a binary meteorological variable system. Ref. revista/libro: Agricultural and Forest Meteorology, 149, 1686-1692 Clave: A. Editorial: Elsevier Science bv. país: Netherlands issn: 0168-1923. (factor de impacto 3.668 ISI journal citation reports, 2008) (posición 1/49 agronomy, 1/39forestry, 6/52 meteorological and atmospheric sciences).
- Pérez, I.A., Sánchez, M.L., García, M.A, y de Torre, B., 2009. Título: CO2 transport by urban plume in the upper Spanish Plateau. Ref. revista/libro: Science of the total Environment 2009, 407, 4934-4938. clave: a. editorial: Elsevier Science bv. país: Netherlands. issn: 0048-9697 (factor de impacto 2.579 ISI journal citation reports, 2008) (posición 33/163 environmental sciences).

Participación en Proyectos de Investigación

- Título del proyecto: influencia de las prácticas de siembra sobre la evapotranspiración, flujos de CO2 y uso eficiente del H2O en Castilla y León. Entidad financiadora: Consejería de Cultura, Junta de Castilla y León. Duración desde: 2000 hasta: 2002. Investigador responsable: Ma Luisa Sánchez Gómez

- Título del proyecto: instalación de una estación para la medida y análisis de la evolución temporal de las concentraciones de CO₂ y de los flujos de CO₂ en un uso de suelo cerealista de la meseta de Castilla y León. Entidad financiadora: Plan Nacional I+D+I (2000-2003). Duración desde: 1/12/2003 hasta 30/11/2006. Investigador responsable: M^a Luisa Sánchez Gómez. Número de investigadores participantes: 5
- Título del proyecto: puesta en funcionamiento de un sistema móvil de detección remota para la medida de perfiles verticales de ozono. Entidad financiadora: Planes Nacionales I+D/I+D+I, ACCIONES ESPECIALES. Investigador responsable: M^a Luisa Sánchez Gómez. Tipo de participación: Investigador. Número de investigadores participantes: 4, 2003.
- Título del proyecto: medida y parametrización de los flujos de CO₂ en un uso de suelo agrícola de la meseta utilizando datos en superficie y teledetección. Entidad financiadora: Planes Nacionales I+D+I (2004-2007). Duración desde: 2006 hasta: 2009. Investigador responsable: M^a Luisa Sánchez Gómez. Tipo de participación: Investigador. número de investigadores participantes: 4
- Título del proyecto: validación de las concentraciones de CO₂ medidas por el sensor Schiamachy de la Agencia Espacial Europea. Entidad financiadora: Junta de Castilla Y León. Duración desde: 2008 hasta: 2009. Investigador responsable: M^a Luisa Sánchez Gómez. Tipo de participación: Investigador. Número de investigadores participantes: 4.

Participación en contratos de I+D de especial relevancia con Empresas y/o Administraciones

- Título del contrato/proyecto: Estudio para el diagnóstico, difusión de información y de necesidades acerca de la calidad del aire en España. Tipo de contrato: Artículo 11 L.R.U. Empresa/Administración financiadora: PROINTEC S.A.-GEMATEC S.A. Entidades participantes: Universidad de Valladolid. Duración: 1998/99. Investigador responsable: M^a Luisa Sánchez Gómez. Número de investigadores participantes: 3.

- Título del contrato/proyecto: Estudio sobre la potencial afección por la contaminación atmosférica de las masas boscosas del norte de las provincias de León y Palencia. Tipo de contrato: Artículo 11 L.R.U. Empresa/Administración financiadora: Iberdrola y Junta de Castilla y León. Entidades participantes: Iberdrola y Junta de Castilla y León. Duración: 1998/1999. Investigador responsable: M^a Luisa Sánchez Gómez. Número de investigadores participantes: 5
- Título del contrato/proyecto: Proyecto de investigación de la medida de perfiles verticales de ozono en Segovia al objeto de determinar su origen mediante la tecnología pulsante de absorción diferencial (dial). Tipo de contrato: Convenio. Empresa/administración financiadora: Junta de Castilla y León. Duración: 2005 hasta: 2005. Investigador responsable: M^a Luisa Sánchez Gómez.

Contribución a Congresos

- M.A. García, B. de Torre, M. I. Ozores, M. J. López y M.L. Sánchez. Caracterización y posibles mecanismos de formación del aerosol sulfato en una zona rural en el norte de Palencia. XVIII Reunión bienal de la R.S.E.F. Sevilla-Septiembre 2001. ISBN 84-932150-0-7. Tipo de participación: comunicación.
- M.A. García, M.L. Sánchez, O. Louafaqui, M.J. López, B. de Torre, M.I. Ozores, I.A. Pérez. Diffusive sampling of SO₂ and NO₂ concentrations in complex terrain in Castile and Leon (Spain) air pollution X. Segovia -2002, 151-160. ISBN 1-85312-916-X. Tipo de participación: comunicación
- M.L. Sánchez, M. I. Ozores, R. Colle, M.J. López, B. de Torre, M.A. García and I.A. Pérez. Soil CO₂ fluxes over barley in Castile and Leon. Influence of soil temperature, rainfall occurrences and NDVI. EUROTRAC'2002 Symposium garmisch partenkirchen-2002. ISBN 3-8236-1385-5. Tipo de participación: póster.
- M. A. García, M.L. Sánchez, B. de Torre and I.A. Pérez. Ozone measurements at a rural station on the spanish plateau EUROTRAC'2002

Syposium garmisch partenkirchen-2002. ISBN 3-8236-1385-5. Tipo de participación: póster.

- M.L. Sánchez, M. J. López, B. de Torre, I.A. Pérez, M.A. García, M. J. Fernández and M.I. Ozores. CO₂ fluxes in a spanish forested area EUROTRAC'2002 Syposium. garmisch partenkirchen-2002. ISBN 3-8236-1385-5. Tipo de participación: póster.
- I.A. Pérez, M.L. Sánchez, M.A. García and B. de Torre. Comparison between measurements obtain with a meteorological mast and a rass sodar. Conferencia Internacional sobre experiencias con estaciones meteorológicas automáticas. Torremolinos-Málaga-FEBRERO 2003. Tipo de participación: póster.
- M.A. García, B de Torre, I.A. Pérez Y M.L. Sánchez. Análisis de la concentración de ozono en una zona rural de Castilla y León. XXIX Reunión bienal de la R.S.E.F. Madrid-julio 2003, VOL. I, 498-499. ISBN: 84-688-2771-9 (Volumen I). Tipo de participación: comunicación.
- M.L. Sánchez, M.A. García, B. de Torre y I.A. Pérez. O₃ and CO₂ concentrations in a rural area in central Spain air pollution XIII. Córdoba-mayo 2005. ISBN 1-8456-014-4. Tipo de participación: comunicación.
- M.L. Sánchez, B. de Torre, I.A. Pérez Y M.A. García. Flujos de CO₂ en un uso de suelo agrícola de Castilla y León. Variación estacional. XXX Reunión bienal de la R.S.E.F. Orense-septiembre 2005, 441-442. ISBN: 84-689-3266-3. Tipo de participación: comunicación.
- M.L. Sánchez, B. de Torre, I.A. Pérez y M.A. García. Evolución anual de los flujos de CO₂ en un área agrícola de Castilla y León. Relacion con el NDVI XXXI Reunión bienal de la R.S.E.F. Granada-septiembre 2007, 4 PAGES. ISBN: 978-84-690-7298-1.
- M. A. García, M. L. Sánchez, I. A. Pérez Y B. de Torre. Medidas en continuo de dióxido de carbono en una zona rural de Castilla y León. XXXI Reunión bienal de la R.S.E.F. Granada-septiembre 2007, 4 PAGES. ISBN: 978-84-690-7298-1

- M.L. Sánchez, B. de Torre, I.A. Pérez, V. Paredes, M.A. García. Deriving GPP by means of the fapar meris product in an agricultural ecosystem of Castile and Leon (Spain). 2nd meris/(a) atsr user workshop. 22-26 septiembre 2008 ESA/ESRIN Frascati (Roma) Italia. Tipo de participación: póster.

EXPERIENCIA PROFESIONAL

- Técnico superior en Ingenieros Asesores, S.A., desarrollando labores de técnico de explotación y validación de datos, así como técnico de gestión de calidad tanto en la Red de Control de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Valladolid, como en la Red de Calidad del Aire de la Junta de Castilla y León. Desde enero de 2008 hasta la actualidad.
- Técnico Superior de Investigación en el Grupo de Investigación Reconocida (GIR) de Contaminación Atmosférica por la Universidad de Valladolid. Vinculada desde 1998 hasta 2008.