

## CARACTERÍSTICAS DEL OZONO SUPERFICIAL EN LA CIUDAD DE SALAMANCA

E. ÁLVAREZ, F. DE PABLO\*, C. TOMÁS

**RESUMEN:** Las concentraciones de  $O_3$  y otros contaminantes ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  y  $CO$ ) presentes en la atmósfera urbana de Salamanca, así como los valores de diferentes variables meteorológicas (humedad relativa, presión atmosférica, radiación solar, temperatura, velocidad y dirección del viento) han sido analizados a partir de datos medios horarios y diarios registrados durante 1995 y 1996, en 3 casetas-estaciones ubicadas en distintos lugares de la ciudad. Las concentraciones de  $O_3$  son menores en las zonas en las que se registran mayores concentraciones de  $NO$  y  $NO_2$ , que coinciden con las de tráfico más intenso. Además la concentración de  $O_3$  muestra comportamientos cíclicos que han sido analizados en relación con los desarrollos periódicos del  $NO$ ,  $NO_2$  y diferentes variables meteorológicas. Por último se construyen diferentes modelos de regresión lineal múltiple a partir de datos medios horarios y diarios para las series de  $O_3$  registradas en una de las estaciones, concluyéndose que los  $NO_x$  y la humedad relativa son las variables de mayor aportación a estos modelos, explicando el 68% de la varianza del  $O_3$ . Por otra parte, la inclusión en el modelo basado en la serie horaria, de la concentración de  $O_3$  de la hora previa (persistencia), da lugar a un aumento muy significativo (+22%) en la explicación de la varianza del  $O_3$ .

**ABSTRACT:** The concentrations of ozone ( $O_3$ ) and other pollutants ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  and  $CO$ ) in the urban environment of the city of Salamanca, as well as the values of the different meteorological variables (humidity, atmospheric pressure, solar radiation, temperature and wind speed and direction) have been analyzed from the average data (hours and days) taken along 1995 and 1996 at three different places in the city.

The ozone concentrations are lower in those areas in which we find higher concentrations of  $NO$  and  $NO_2$ , areas with a heavier traffic. The  $O_3$  concentration also shows cyclic behaviors which have been analyzed together with the periodic developments of  $NO$  and  $NO_2$  and the meteorological variables.

Finally, there are different models of multiple linear regression from the average data (hours and days) for the  $O_3$  series taken at one place. We can conclude that  $NO_x$  and humidity are the variables with a higher contribution to these models, with 68% of the  $O_3$  variation. On the other hand, to include the concentration of  $O_3$  of the previous hour (persistence) in the model based on the hour series, results in a very interesting (+22%) when explaining the  $O_3$  variation.

**PALABRAS CLAVE:** Ozono. Contaminantes atmosféricos. Modelos predictivos. Salamanca.

\* Departamento de Física General y de la Atmósfera. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca.

## 1. INTRODUCCIÓN

El ozono ( $O_3$ ) es un oxidante fotoquímico cuyo contenido en la baja troposfera viene determinado por tres reacciones que forman un equilibrio fotoestacionario:



El  $O_3$  se forma a partir de la fotodisociación del  $NO_2$  mediante las reacciones (1) y (2), donde M es un tercer elemento como  $O_2$  o  $N_2$ . Por otra parte, es destruido por acción del  $NO$  a partir de la reacción (3). Una reacción que permite mayores concentraciones de  $O_3$  es



donde  $RO_2$  son peroxirradicales que provienen de ciertas reacciones entre radicales  $OH$  e hidrocarburos como los compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Esta reacción proporciona un mecanismo por el que el  $NO$  se oxida a  $NO_2$  sin destrucción de  $O_3$ , de manera que este último se puede acumular [Peixoto and Oort, 1992].

A lo largo de los últimos años la literatura internacional ha prestado una importante atención al papel que juega el  $O_3$  troposférico superficial como contaminante fotoquímico, y en particular, sobre los efectos nocivos que este gas tiene sobre seres humanos y vegetación [Laurila y Lättilä, 1994; Lefohn, 1994]. Se han llevado a cabo estudios tanto en zonas rurales [Bottenheim *et al.*, 1994; Bottenheim and Sirois, 1996] como en zonas urbanas [Kambezidis *et al.*, 1995; Lazutin *et al.* 1996] con el fin de identificar cuáles son los agentes y las condiciones atmosféricas que mayor influencia tienen sobre la concentración de  $O_3$  superficial. Por ello, es importante el análisis y la evolución, en diferentes escalas de tiempo, de la concentración de  $O_3$  en bajos niveles así como su relación con diferentes variables meteorológicas y algunas actividades antropogénicas que tienen una marcada influencia sobre su valor y su comportamiento.

La radiación solar, la temperatura, la estabilidad atmosférica y la ubicación geográfica son junto con las concentraciones de  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) y VOCs, condicionadas por el tráfico de vehículos a motor y actividades industriales, factores que influyen en la concentración y evolución del  $O_3$  superficial en un determinado lugar [McKendry, 1993; Hurley and Manins, 1995; Van Ooy and Carrol, 1995], deduciéndose que las concentraciones son mayores por lo general en zonas rurales que en zonas urbanas de modo que las ciudades suelen actuar como sumideros de  $O_3$ .

La evolución diaria del  $O_3$  presenta un mínimo a primeras horas de la mañana y un máximo aproximadamente durante las primeras horas de la tarde dependiendo de la latitud, el clima del lugar y las emisiones antropogénicas de  $NO_x$ , VOCs, etc. [Jaffe *et al.*, 1996; Güsten *et al.* 1997; Singh *et al.*, 1997]. En cuanto al comportamiento estacional del  $O_3$  a lo largo del año, cabe mencionar que se carac-

teriza por un máximo en primavera-verano y un mínimo en otoño-invierno dependiendo también de la latitud [Logan, 1985; Angle and Sandhu, 1989]. El  $O_3$  presenta una variabilidad semanal en zonas urbanas como consecuencia de las actividades antropogénicas, de manera que en promedio las concentraciones de  $O_3$  son mayores durante el fin de semana que durante el resto de la semana [Pryor and Steyn, 1995].

El propósito de este trabajo ha consistido en realizar un análisis estadístico-descriptivo de las concentraciones de  $O_3$  superficial y diferentes contaminantes y variables meteorológicas relacionadas con él (apartado 3.1.), en una ciudad de tamaño medio como Salamanca (España), caracterizada por una escasa actividad industrial, aunque con un apreciable tráfico de vehículos a ciertas horas del día. Así mismo se analiza su evolución temporal en diferentes escalas de tiempo (apartados 3.2., 3.3., y 3.4.), con el fin de establecer cuál es el estado actual, las pautas de comportamiento y los factores que condicionan la contaminación por  $O_3$  en la ciudad. Para ello se hace uso del análisis de regresión lineal múltiple tomando como base las series de datos medios diarios y datos medios horarios de una estación (apartado 3.5.).

## 2. GEOGRAFÍA, DATOS E INSTRUMENTAL

La ciudad de Salamanca ( $40^{\circ} 58' N$ ,  $5^{\circ} 10' W$ ) es una ciudad de unos 170.000 habitantes situada en la zona noroccidental de la Península Ibérica a una altitud media de unos 800 m sobre el nivel del mar. El clima de Salamanca es continental templado ( $12^{\circ} C$  de temperatura media), con veranos secos y calurosos, con una temperatura media superior a  $20^{\circ} C$ , e inviernos fríos, con temperaturas medias inferiores a  $5^{\circ} C$  [Sánchez *et al.*, 1997].

A lo largo de este siglo, y en especial en los últimos 40 años, la ciudad ha ido expandiéndose alrededor del casco histórico, que ocupa gran parte del centro de la urbe. Pese a que Salamanca no cuenta con una actividad industrial importante, sí que presenta un notable tráfico de vehículos a motor a ciertas horas del día, provocando a menudo problemas de circulación que se extienden a casi toda la ciudad.

Las fuentes de contaminación en la ciudad son esencialmente dos: el tráfico de vehículos a motor y los sistemas de calefacción, que en muchos casos utilizan carbón rico en compuestos de azufre, lo cual propicia una emisión importante de  $SO_2$  en invierno [Panero *et al.*, 1997].

Para la realización de este trabajo hemos dispuesto de los datos obtenidos en tres casetas-estaciones automáticas de la Red de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica que la Junta de Castilla y León en colaboración con el Ayuntamiento de Salamanca ha ido instalando a lo largo de los últimos años en lugares concretos de la ciudad, Figura 1.

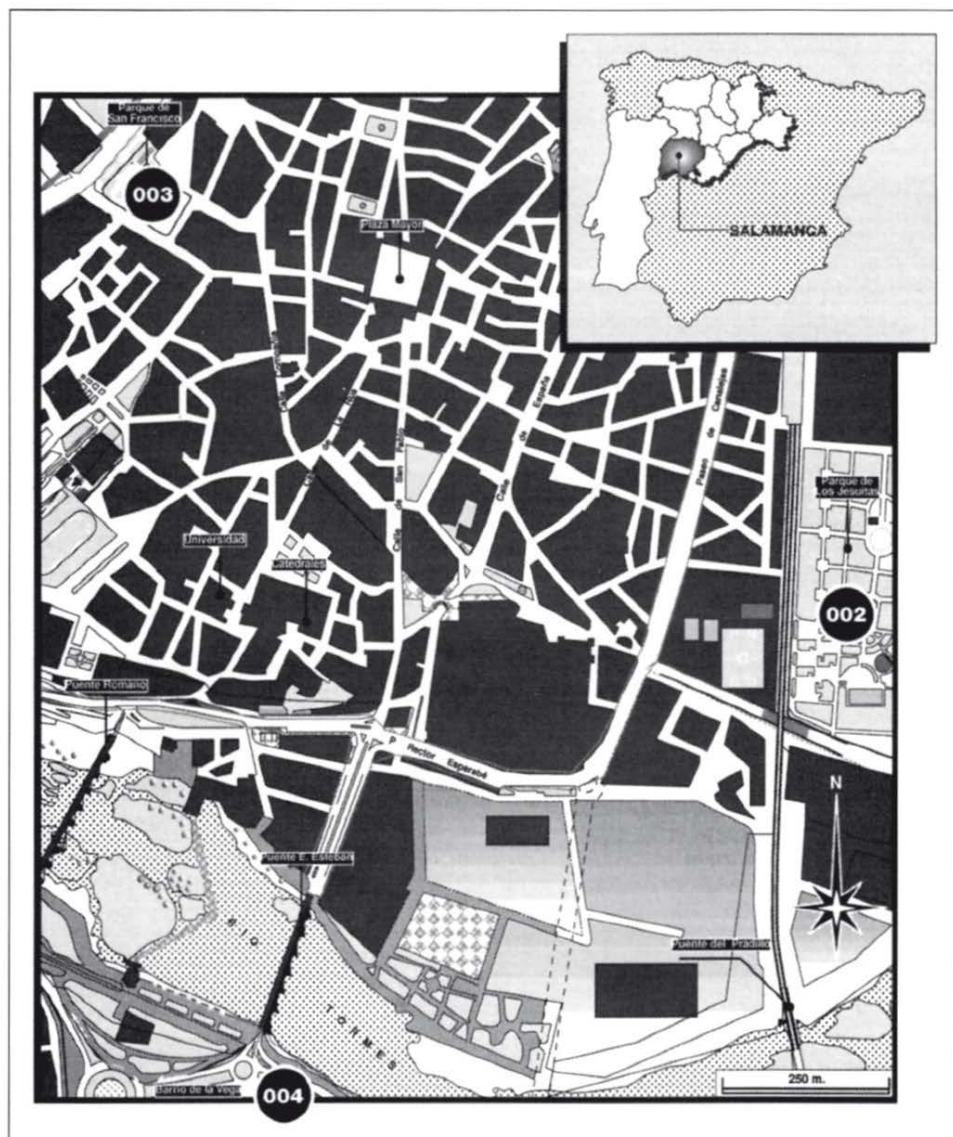


FIGURA 1.—Localización de las casetas-estaciones.

En la Tabla 1 se describen los contaminantes y variables meteorológicas medidos en cada caseta-estación, el método de análisis practicado, el período al que corresponden los datos, así como las características generales de ubicación. Como puede apreciarse, los períodos difieren de una estación a otra por lo que al hacer



comparaciones entre las tres estaciones habrá de tenerse en cuenta. No obstante, el efecto al comparar los valores medios de una estación con los de otra supone una diferencia de algunos microgramos por metro cúbico con respecto a los que se obtendrían si los datos de las distintas estaciones correspondieran al mismo período. Las muestras de contaminantes se tomaron a 3 m sobre el nivel del suelo. De las tres estaciones sólo SA002 cuenta con datos de variables meteorológicas que fueron obtenidos a una altura de 7 m sobre el nivel del suelo. Los contaminantes y variables disponibles son: monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), dirección del viento (DIR), humedad relativa (HR), presión atmosférica (PRE), radiación solar (RAD), temperatura (TEMP), velocidad de viento (VEL).

VAR/CONT	TÉCNICA	SA002	SA003	SA004
		Medias h. (% perdidos) Medias d. (% perdidos)	Medias h. (% perdidos) Medias d. (% perdidos)	Medias h. (% perdidos) Medias d. (% perdidos)
CO (mg·m <sup>-3</sup> )	1		1.1.96-31.7.96 (6,8 %) 1.3.95-31.12.96 (2,4 %)	21.1.96-31.7.96 (2,6 %) 21.1.96-31.12.96 (2,6 %)
NO (µg·m <sup>-3</sup> )	2	1.1.95-31.7.96 (3,2 %) 1.1.95-31.12.96 (1,8 %)	1.1.96-31.7.96 (3,3 %) 1.3.95-31.12.96 (2,0 %)	21.1.96-31.7.96 (4,1 %) 21.1.96-31.12.96 (2,6 %)
NO (µg·m <sup>-3</sup> )	2	1.1.95-31.7.96 (3,4 %) 1.1.95-31.12.96 (1,6 %)	1.1.96-31.7.96 (3,3 %) 1.3.95-31.12.96 (2,2 %)	21.1.96-31.7.96 (4,5 %) 21.1.96-31.12.96 (3,2 %)
SO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	3	1.1.95-31.7.96 (4,7 %) 1.1.95-31.12.96 (3,4 %)	1.1.96-31.7.96 (3,2 %) 1.3.95-31.12.96 (1,2 %)	21.1.96-31.7.96 (5,2 %) 21.1.96-31.12.96 (2,0 %)
O <sub>3</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	4	1.1.95-31.7.96 (3,5 %) 1.1.95-31.12.96 (2,4 %)	1.1.96-31.7.96 (3,2 %) 14.6.95-31.12.96 (1,2 %)	21.1.96-31.7.96 (5,1 %) 21.1.96-31.12.96 (2,8 %)
DIR (° Hex )	5	1.1.95-31.7.96 (2,0 %) 1.1.95-31.12.96 (1,6 %)		
HR (%)	5	1.1.95-31.7.96 (3,0 %) 1.1.95-31.12.96 (2,7 %)		
PRE (h Pa)	5	1.1.95-31.7.96 (3,5 %) 1.1.95-31.12.96 (2,7 %)		
RAD (W·m <sup>-2</sup> )	5	1.1.95-31.7.96 (3,4 %) 1.1.95-31.12.96 (2,0 %)		
TEMP (° C)	5	1.1.95-31.7.96 (2,4 %) 1.1.95-31.12.96 (1,5 %)		
VEL (m·s <sup>-1</sup> )	5	1.1.95-31.7.96 (2,6 %) 1.1.95-31.12.96 (2,0 %)		
CARACT.		Situada en la entrada de un parque y próxima a una calle por la que circulan vehículos	En el cruce de dos avenidas con una alta densidad de tráfico	Zona residencial en la margen izquierda del río, cercana a una zona de estacionamiento y escaso tráfico

En la segunda columna aparece la técnica de medida empleada: 1 espectrometría infrarroja, 2 quimioluminiscencia, 3 fluorescencia ultravioleta, 4 absorción ultravioleta y 5 estación meteorológica.

TABLA 1.—*Datos utilizados.*

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1. ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA

En la Tabla 2 (a), (b), (c) se muestran los valores medios, la desviación estándar (D.E.), los valores máximos y mínimos, los coeficientes de skewness y kurtosis así como el rango de cada una de las variables medidas por SA002, SA003 y SA004 respectivamente para la serie de medias horarias. Como puede apreciarse, los valores medios y máximos de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> varían significativamente de una estación a otra. Los óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>) alcanzan concentraciones significativamente mayores en SA003 que en SA002 y SA004. El O<sub>3</sub> en cambio, alcanza valores medios máximos en SA004 (72.7 mg·m<sup>-3</sup>) y mínimos en SA003 (41.7 µg·m<sup>-3</sup>).

(a) SA002

VAR/CONT	MEDIA	D.E.	MÁXIMO	MÍNIMO	SKEWNESS	KURTOSIS	RANGO
NO (µg·m <sup>-3</sup> )	17.8	13.2	159.0	1.0	3.2	17.11	158.0
NO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	29.9	20.0	196.0	1.0	1.1	1.6	195.0
O <sub>3</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	56.2	25.7	218.0	3.0	0.7	0.5	215.0
SO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	25.5	23.2	243.0	1.0	2.4	8.0	242.0
DIR (grados)	128.2	79.4	348.0	0.0	-0.1	-0.7	348.0
HR (%)	70.7	21.3	99.0	15.0	-0.6	-0.7	84.0
PRES (hPa)	917.5	7.3	935.0	842.0	-0.9	1.4	93.0
RAD (W·m <sup>-2</sup> )	187.5	268.9	997.0	1.0	0.7	0.7	998.0
TEMP (°C)	13.7	7.1	37.0	-3.0	0.3	-0.3	40.0
VEL (m·s <sup>-1</sup> )	0.9	0.9	6.0	0.0	1.0	1.1	6.0

(b) SA003

CONT	MEDIA	D.E.	MAXIMO	MINIMO	SKEWNESS	KURTOSIS	RANGO
NO (µg·m <sup>-3</sup> )	86.5	87.7	826.0	4.0	2.1	7.8	822.0
NO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	57.4	34.0	241.0	3.0	0.4	-0.0	238.0
O <sub>3</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	41.7	17.1	116.0	8.0	0.6	0.3	108.0
SO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	39.0	25.4	251.0	5.0	2.0	5.8	246.0
CO (mg·m <sup>-3</sup> )	2.3	1.2	9.0	0.0	1.0	1.1	9.0

(c) SA004

CONT	MEDIA	D.E.	MÁXIMO	MÍNIMO	SKEWNESS	KURTOSIS	RANGO
NO (µg·m <sup>-3</sup> )	22.7	55.5	1270.0	6.0	15.3	276.7	1264.0
NO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	29.7	18.3	298.0	2.0	2.9	24.6	296.0
O <sub>3</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	72.7	31.0	173.0	5.0	0.0	-0.1	168.0
SO <sub>2</sub> (µg·m <sup>-3</sup> )	13.9	11.0	95.0	1.0	2.6	9.9	94.0
CO (mg·m <sup>-3</sup> )	1.0	0.3	4.0	0.0	0.4	6.3	4.0

TABLA 2.—Estadísticos de los valores borarios.

Las diferencias en las concentraciones de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> entre las distintas casetas-estaciones se deben principalmente a la diferente ubicación de las mismas. SA003 se encuentra en una de las vías con mayor densidad de tráfico de la ciudad y de ahí que se alcancen mayores concentraciones de óxidos de nitrógeno (86,5 µg·m<sup>-3</sup> y 57,4 µg·m<sup>-3</sup> para las series horarias de NO y NO<sub>2</sub> respectivamente) y menores concentraciones de O<sub>3</sub>. SA002 está ubicada en una zona próxima a una calle donde la densidad de tráfico no es importante. Sin embargo la presencia de uno de los mayores parques de la ciudad en sus proximidades pudiera tener alguna influencia complementaria. Por último, SA004 está situada en una zona residencial próxima a una calle con muy baja densidad de tráfico.

Similar tendencia a lo señalado para los óxidos de nitrógeno aparece en el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y con el monóxido de carbono (CO). SA003 es la estación que registra una mayor concentración media para ambos gases, lo que pone de nuevo de manifiesto la marcada influencia que sobre las concentraciones de contaminantes tienen las actividades antropogénicas incluso en ciudades de tamaño medio sin industria.

La desviación estándar del O<sub>3</sub> en las tres estaciones representa entre el 40 ó 45% del valor medio. En cuanto al NO, la desviación estándar representa un 74% del valor medio para SA002, un 101% para SA003 y un 245% para SA004. La DE del NO<sub>2</sub> es un 67% del valor medio en SA002, un 59 % en SA003 y un 61 % en SA004. La alta variabilidad de los valores horarios de NO, en especial en SA003 y SA004 es atribuible a las emisiones procedentes del tráfico. En SA004 es especialmente significativa esta variabilidad. Ello es debido sobre todo a que el valor umbral de NO es bastante bajo y por tanto las emisiones de NO por parte de los vehículos son bastante superiores a dicho valor. Los coeficientes de asimetría (skewness) y apuntamiento (kurtosis) reflejan una distribución próxima a la distribución normal o gaussiana para las variables meteorológicas y para el O<sub>3</sub>. El resto de los contaminantes muestran unos valores de skewness y kurtosis más altos, sobre todo los correspondientes al NO y al SO<sub>2</sub> en las tres estaciones, destacando entre ellos los correspondientes a SA004.

### 3.2. EVOLUCIÓN ANUAL

En la Figura 2 se puede observar la evolución de los valores medios diarios de los distintos contaminantes y variables meteorológicas para cada estación de vigilancia.

El O<sub>3</sub> alcanza valores medios diarios mayores durante los meses de verano y valores menores durante los meses de invierno. Este comportamiento es debido a la mayor cantidad de radiación solar que llega a la superficie durante los primeros, favoreciendo la creación fotoquímica de O<sub>3</sub>.

Para el NO y el NO<sub>2</sub> es difícil discernir un comportamiento anual característico. El SO<sub>2</sub> en cambio sí presenta una componente cíclica a lo largo del período estudiado, alcanzando valores medios más altos en los meses de invierno. Este hecho se justifica en base a que durante estos meses están en funcionamiento los siste-

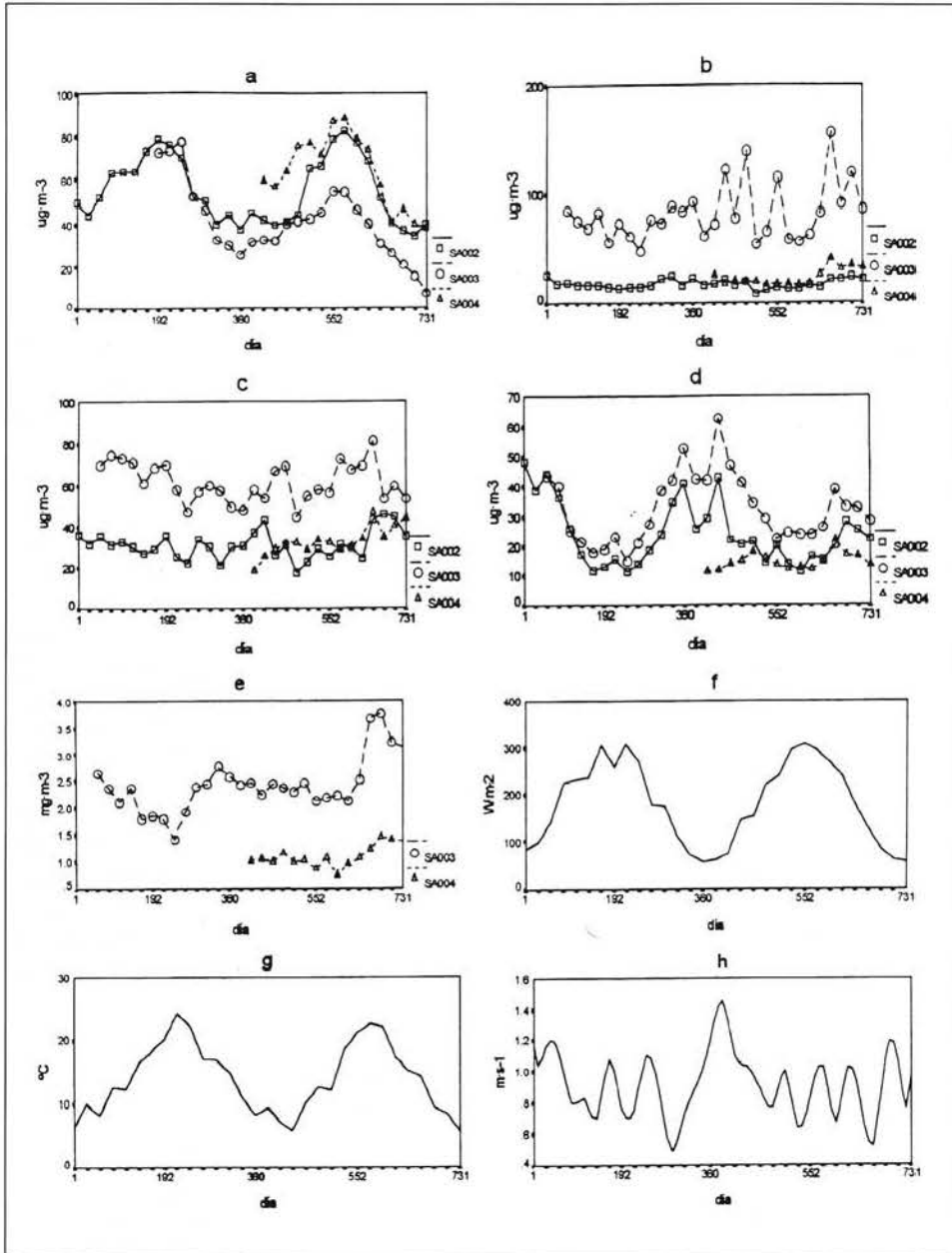


FIGURA 2.—Evolución de los valores medios diarios de ozono (a), monóxido de nitrógeno (b), dióxido de nitrógeno (c), dióxido de azufre (d), monóxido de carbono (e), radiación solar (f), temperatura (g) y velocidad del viento (h).



mas de calefacción central, que son una de las principales fuentes de  $\text{SO}_2$ . El CO tampoco muestra un comportamiento anual atribuible a algún fenómeno concreto. Sí se aprecia una ligera tendencia de aumento en los valores medios diarios registrados por SA003, aunque sería necesario estudiar un período de tiempo mayor para corroborar dicho aumento. Los valores medios diarios de temperatura y radiación muestran un comportamiento normal en ambas variables. En cuanto a la velocidad del viento no se aprecia ninguna ciclicidad especial en lo que a valores medios diarios se refiere.

### 3.3. EVOLUCIÓN DIARIA

En la Figura 3 aparece la evolución media diaria de las distintas variables a lo largo de los períodos en los que se dispone de datos medios horarios (Tabla 1). La igualdad del período de análisis utilizado en las estaciones SA003 y SA004 permite comparar mejor la evolución de las concentraciones a lo largo del día en dos zonas urbanas muy diferentes, una con un intenso tráfico de vehículos y otra sin tráfico apenas. Además, el mayor intervalo temporal utilizado para SA002, es útil con el fin de poder comparar si se produce una variación estadística significativa al incrementar el período de análisis, o por el contrario si la simetría (ciclicidad) del mismo no distorsiona la evolución diaria de los contaminantes.

En la Figura 3 (a), se muestra la evolución diaria de la concentración de  $\text{O}_3$  para cada una de las estaciones. En ella es posible apreciar que en las tres estaciones el  $\text{O}_3$  muestra un patrón de comportamiento similar, con valores mínimos a primeras hora de la mañana (de 5:00 h a 7:00 h) y últimas horas de la tarde (entre 19:00 h y 21:00 h), y valores máximos en las horas centrales del día (entre las 13:00 y las 15:00 h aproximadamente). La concentración de este contaminante es bastante mayor en SA004, donde se llegan a superar los  $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  en contraste con SA003 donde apenas se alcanzan los  $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . La diferencia en la concentración de  $\text{O}_3$  entre SA003 y SA004 para cada hora del día podría justificarse en términos de la ubicación de la estación. SA003 está situada en una zona de intenso tráfico como se refleja en las concentraciones de NO y  $\text{NO}_2$  en las Figuras 3 (b) y 3 (c) respectivamente. Estas concentraciones son mucho más elevadas que en SA004. La concentración de  $\text{O}_3$  está condicionada por el equilibrio entre el proceso de creación a partir de  $\text{NO}_2$  en presencia de luz y el proceso de destrucción por NO, además de la llegada de masas de aire procedentes de otros lugares ricas en  $\text{O}_3$  y precursores del mismo. Estos factores se ven reflejados en el ciclo diario del  $\text{O}_3$ . El mínimo de primeras horas de la mañana podría explicarse en términos de la destrucción de  $\text{O}_3$  por NO. La actividad en la ciudad, y por tanto el tráfico de vehículos, comienza de madrugada. Este hecho se ve reflejado en el aumento de las concentraciones de NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y CO a partir de las 4:00 h aproximadamente. Desde las 4:00 h el tráfico en la ciudad comienza a aumentar lentamente y con él las emisiones de NO y  $\text{NO}_2$ . Ahora bien, desde que comienza este tráfico hasta la salida del sol, el proceso que domina la concentración de  $\text{O}_3$  es el proceso de destrucción por NO. De ahí que a partir de la 4:00h el  $\text{O}_3$  comience a disminuir de manera más pronunciada hasta alcanzar un mínimo entre las 6:00 h y las 7:00 h. A partir

de esa hora el tráfico en la ciudad comienza a ser muy intenso ya que coincide con el inicio de la jornada laboral y por tanto las concentraciones de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y CO aumentan drásticamente hasta un máximo entre las 7:00 h y las 9:00 h (Figura 3 (b),

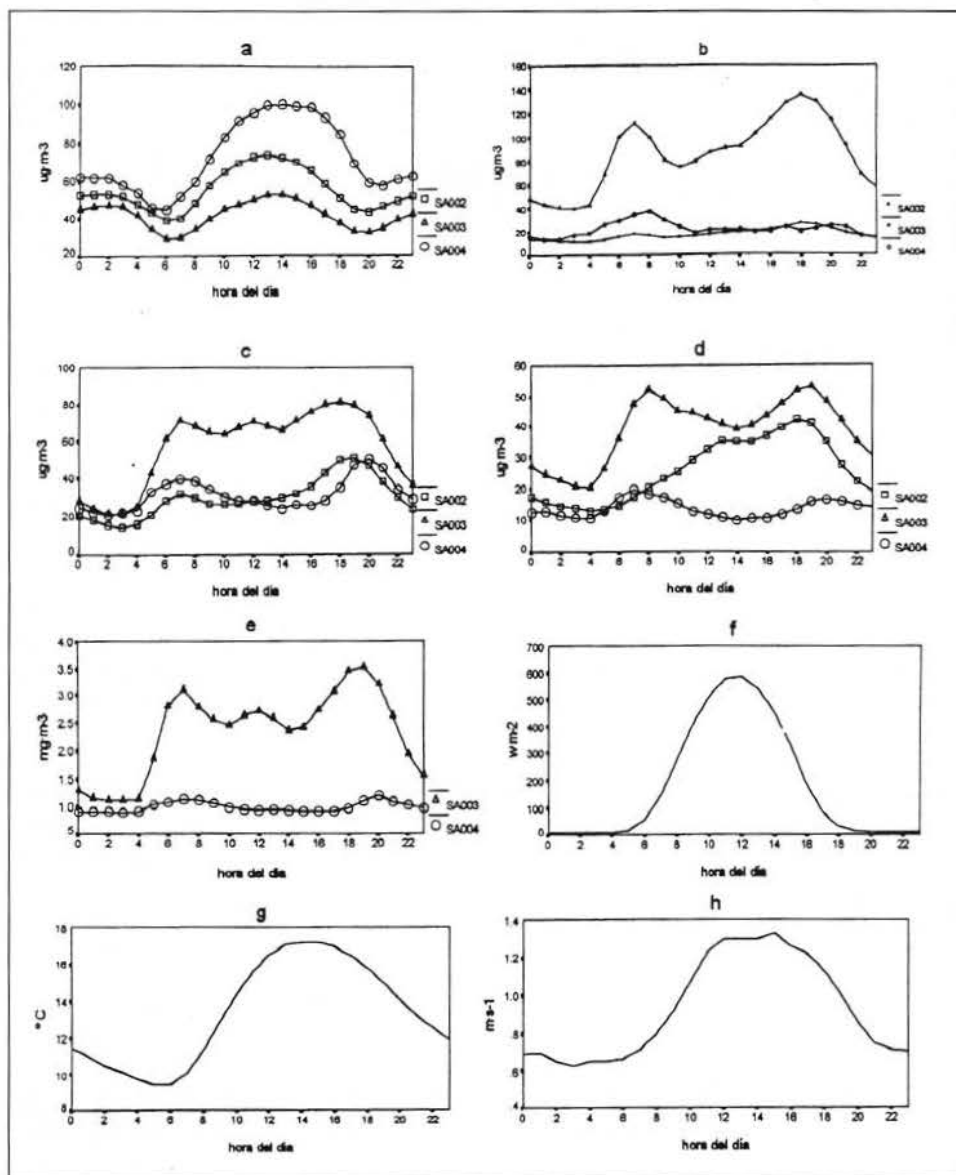


FIGURA 3.-Evolución diaria media a lo largo del período estudiado de O<sub>3</sub> (a), NO (b), NO<sub>2</sub> (c), SO<sub>2</sub> (d), CO (e), radiación solar (f), temperatura (g) y velocidad del viento (h).

(c), (d) y (e) respectivamente). Los primeros rayos de luz propician el proceso de formación de  $O_3$  a partir de  $NO_2$ . Conforme aumenta la cantidad de radiación que llega a la superficie, el proceso de formación de  $O_3$  comienza a dominar, más aún si se tiene en cuenta que la presencia de ciertas sustancias emitidas por los automóviles permiten la oxidación de  $NO$  a  $NO_2$  sin destrucción de  $O_3$ , lo cual favorece por otra parte la acumulación de este último. Dicha acumulación conduce a un máximo más o menos pronunciado de  $O_3$  que aparece en todas las estaciones. El  $O_3$  comienza a disminuir durante la tarde como consecuencia de la declinación progresiva de radiación que llega a la superficie (Figura 3 (f)). Esta disminución hace que el proceso de formación de  $O_3$  a partir de  $NO_2$  vaya siendo cada vez menos efectivo, de manera que el proceso de destrucción por  $NO$  comienza de nuevo a dominar. Entre las 19:00 h y las 21:00 h aproximadamente se produce un nuevo incremento pronunciado en las concentraciones de óxidos de nitrógeno como consecuencia del tráfico de retorno tras la jornada laboral. Este aumento de la concentración de óxidos de nitrógeno unido a la escasa radiación que a esa hora alcanza la superficie es lo que propicia el mínimo entre las 19:00 h y 21:00 h en la concentración de  $O_3$ . A partir de esa hora los óxidos de nitrógeno van disminuyendo y dispersándose paulatinamente y los niveles de  $O_3$  se recuperan ligeramente, quizás debido a procesos de mezcla de masas de aire.

Respecto a la evolución diaria de  $SO_2$  y  $CO$ , cabe mencionar que presentan un patrón diario similar al de los óxidos de nitrógeno.

#### 3.4. EVOLUCIÓN SEMANAL

La evolución semanal del  $O_3$  está altamente influenciada por la actividad de la ciudad. Durante los fines de semana los valores medios diarios de la concentración de  $O_3$  son ligeramente superiores a los observados durante los días laborables en las tres estaciones. Por el contrario los óxidos de nitrógeno totales ( $NO_x = NO + NO_2$ ) muestran mayores concentraciones los días laborables que los fines de semana. La menor actividad urbana durante el fin de semana conlleva una menor emisión de  $NO$  y  $NO_2$  que son los que regulan los procesos de creación y destrucción de  $O_3$ . A la vista de la Figura 4 todo parece indicar que durante el fin de semana los pro-

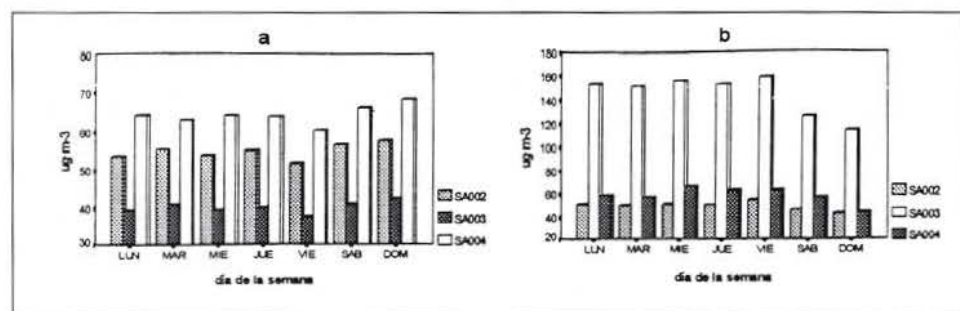


FIGURA 4.-Variación semanal de  $O_3$  (a) y  $NO_x$  (b).

cesos de creación-destrucción de  $O_3$  superficial son menos intensos que durante el resto de la semana, de manera que el balance neto origina que en sábado y en domingo los niveles de  $O_3$  sean ligeramente mayores.

### 3.5. MODELOS DE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE

Hemos realizado un análisis de regresión lineal múltiple (r.l.m.) con objeto de determinar cuáles son las variables que tienen una mayor influencia en la concentración y variaciones de  $O_3$ . El análisis ha sido realizado tanto para las series de datos medios horarios como para los datos medios diarios con el fin de establecer si son los mismos factores los que influyen de manera más directa en el comportamiento del  $O_3$  en dos escalas de tiempo diferentes. El método utilizado para obtener la regresión es el de los mínimos cuadrados. Ésta se ha realizado mediante pasos sucesivos hasta encontrar el modelo más sencillo posible que se ajuste mejor a los datos. Posteriormente se han analizado los residuos y se han comparado los valores experimentales de  $O_3$  con los predichos por el modelo tanto para la serie de medias horarias como para la serie de medias diarias.

El modelo empleado responde a una ecuación del tipo,

$$C_t = F(X_{1t}, X_{2t}, \dots, X_{nt}) + e_t \quad (5)$$

con  $F(X_{1t}, X_{2t}, \dots, X_{nt})$  una expresión lineal de la forma

$$F(X_{1t}, X_{2t}, \dots, X_{nt}) = B_0 + B_1 \cdot X_{1t} + B_2 \cdot X_{2t} + \dots + B_n \cdot X_{nt}, \quad (6)$$

donde  $C_t$  es la concentración de  $O_3$  en el instante  $t$ ,  $X_{1t}, X_{2t}, \dots, X_{nt}$  son las distintas variables independientes empleadas en el modelo de regresión y  $B_1, B_2, \dots, B_n$  son los coeficientes de las mismas en la ecuación lineal (6).  $B_0$  es un término constante que representa el valor medio del contaminante en el caso de que los predictores fueran cero y  $e_t$  es el residuo o diferencia entre el valor observado experimentalmente ( $C_t$ ) y el valor predicho por el modelo. La regresión múltiple paso a paso (SPSS 6.1) permite analizar la contribución de cada variable independiente en cada uno de los pasos sucesivos. De este modo se pueden seleccionar las variables que explican una mayor cantidad de varianza de la variable dependiente y descartar aquellas que no aportan una contribución significativa. En la Tabla 3 se muestran los resultados para las medias diarias de  $O_3$  en la estación SA002.

Las variables no seleccionadas para la regresión (NO y  $SO_2$ ) no contribuyen significativamente a la varianza de la concentración de  $O_3$ . En el caso del NO esto se debe a que la contribución esencial de este contaminante a la variabilidad de la concentración de  $O_3$  está recogida en los  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ).

De todas las variables independientes introducidas en la regresión paso a paso, la que presenta una mayor contribución es la correspondiente a los óxidos de nitrógeno totales ( $NO_x$ ). El hecho de que este coeficiente sea negativo indica que en general los aumentos en la concentración media diaria de  $NO_x$  tienden a disminuir la concentración media diaria de  $O_3$ . La humedad relativa, la radiación solar y la

Multiple R	0.8284
R Square	0.6863
Adjusted R Square	0.6826
Standard Error	10.2377

*Analysis of Variance*

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	8	156175.4424	19521.9303
Residual	681	71376.9038	104.8119

F = 186.2568                      Signif F = .0000

Variable	B	SEB	Beta	Tolerance	T	SigT
DIR	0,0296	0,0090	0,0852	0,6904	3,2980	0,0010
HR	-0,3998	0,0489	-0,3361	0,2721	-8,1680	0,0000
NO <sub>2</sub>	0,2689	0,1010	0,1889	0,0914	2,6610	0,0080
NO <sub>x</sub>	-0,4103	0,0668	-0,4509	0,0855	-6,1420	0,0000
PRES	-0,1479	0,0669	-0,0598	0,6294	-2,2120	0,0273
RAD	0,0491	0,0082	0,253	10,2546	5,9510	0,0000
TEM	0,7468	0,1046	0,2422	0,4001	7,1380	0,0000
VEL	5,6268	0,7845	0,1898	0,6575	7,1720	0,0000
(Constant)	202,9699	61,9651		3,2760	0,0011	

Beta =  $B_i (S_i / S_c)$  es el coeficiente de regresión parcial donde  $S_i$  y  $S_c$  son las desviaciones estándar de la variable independiente y la variable dependiente respectivamente. T: estadístico del contraste cuya hipótesis nula es  $H_0: \text{Beta} = 0$ . Sig T: nivel de significación de T.

Tabla 3.—Resultados obtenidos a partir de la regresión lineal múltiple con datos medios diarios de SA002.

temperatura son también factores importantes y de similar aportación, que aunque altamente correlacionados entre sí, influyen directamente en la concentración de O<sub>3</sub>. La humedad relativa presenta un coeficiente negativo y por tanto, en general, un aumento en la humedad relativa media diaria respecto al día anterior, tenderá a disminuir la concentración de O<sub>3</sub> si las demás variables permanecen constantes. La radiación solar favorece la creación de O<sub>3</sub> a partir de su precursor NO<sub>2</sub>. Por lo que son los días secos y soleados los que propician episodios de O<sub>3</sub> significativos [McKendry, 1993; Van Ooy and Carrol, 1995]. La temperatura es otro factor que también influye de forma directa y positiva en la concentración de O<sub>3</sub>, ya que afecta a la cinética y velocidad de los procesos fotoquímicos de creación y destrucción de O<sub>3</sub>. Por último la velocidad y dirección del viento así como la presión atmosférica influyen en menor medida en la explicación de la concentración media diaria de O<sub>3</sub>.



En la Figura 5 se muestran los valores observados (línea continua) frente a los valores predichos por el modelo de regresión (línea discontinua) para la serie de medias diarias de SA002.

Además se obtiene el histograma de frecuencias de los residuos de la regresión (media =  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  y d.e. =  $10.20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  en la Figura 6 (a)), así como la función de autocorrelación simple (ACF) y la función de autocorrelación parcial (PACF) (Figuras 6 (b) y 6 (c) respectivamente); se comprueba que la distribución de probabilidad se aproxima a la curva normal o gaussiana, así como que existe una correlación fuertemente significativa entre los residuos con retardo (lag) de orden 1. Esta dependencia nos inclina a pensar en la conveniencia de introducir un término autorregresivo en la r.l.m. que cuantifique el aporte de los valores pasados del  $\text{O}_3$ .

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la r.l.m. obtenida para los valores de las concentraciones de  $\text{O}_3$  horarias de SA002. Es interesante comparar qué variables influyen más en la evolución de la concentración de  $\text{O}_3$  en distintas escalas de tiempo (escala horaria y escala diaria). Se puede apreciar que el tanto por ciento de varianza de la concentración de  $\text{O}_3$  explicada mediante el modelo de regresión para los datos horarios es similar al del modelo de regresión para la serie de medias diarias ( $R^2 = 0,68$ ). Las variables que más influyen en la concentración horaria media de  $\text{O}_3$  son, al igual que ocurría en el caso de los valores medios diarios, los óxidos de nitrógeno totales ( $\text{NO}_x$ ), la humedad relativa y la temperatura. Existen no obstante algunas diferencias relativas a la influencia que sobre la concentración de  $\text{O}_3$  tienen algunas variables, dependiendo de si se utilizan datos medios diarios o datos medios horarios. Así, mientras que en la regresión utilizando medias

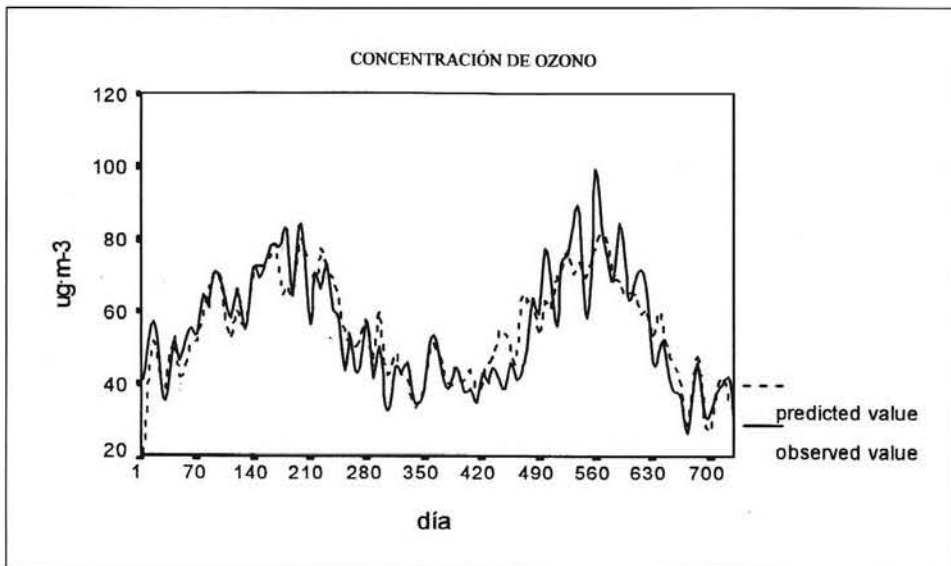


FIGURA 5.—Valores observados y valores calculados mediante la r.l.m.

Multiple R	0.8266
R Square	0.6832
Adjusted R Square	0.6830
Standard Error	14.4194

*Analysis of Variance*

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	8	5434258.3623	679282.2953
Residual	12114	2518761.1611	207.9215

F = 3267.013

Signif F = 0.0000

Variable	B	SEB	Beta	Tolerance	T	SigT
DIR	0,0119	0,0019	0,0355	0,8259	6,3040	0,0000
HR	-0,4879	0,0105	-0,4067	0,3433	-46,6040	0,0000
NO <sub>2</sub>	0,2726	0,0198	0,1423	0,2452	13,7820	0,0000
NO <sub>x</sub>	-0,4671	0,0096	-0,5560	0,1996	-48,5870	0,0000
RAD	0,0183	0,0006	0,1906	0,6829	30,7960	0,0000
SO <sub>2</sub>	0,0223	0,0074	0,0204	0,5655	3,0000	0,0027
TEM	0,8589	0,0309	0,2310	0,3798	27,8400	0,0000
VEL	3,0932	0,1426	0,1158	0,917	521,6970	0,0000
(Constant)	87,8698	1,1915			73,7490	0,0000

Beta =  $B_i(S_i/S_c)$  es el coeficiente de regresión parcial donde  $S_i$  y  $S_c$  son las desviaciones estándar de la variable independiente y la variable dependiente respectivamente. T: estadístico del contraste cuya hipótesis nula es  $H_0: \text{Beta} = 0$ . Sig T: nivel de significación de T.

TABLA 4.—Resultados obtenidos a partir de la regresión lineal múltiple con datos medios horarios de SA002.

diarias, la radiación solar tienen una notable influencia sobre la concentración de O<sub>3</sub> media diaria (Beta RAD = 0,25, en Tabla 3), en la regresión utilizando valores medios horarios la radiación solar juega un papel menos relevante (Beta RAD = 0.19, en Tabla 4). En el modelo de regresión con valores medios diarios el NO<sub>2</sub> contribuía en cierta medida al valor de la concentración media de O<sub>3</sub> y el NO quedaba fuera de las variables seleccionadas por el método *paso a paso*. En el caso de la regresión utilizando datos medios horarios ocurre lo contrario. Es el NO el que contribuye en el modelo mientras que el NO<sub>2</sub> queda fuera. La presión atmosférica media es significativa en el modelo con datos medios diarios y no lo es en la regresión con datos horarios. Con el SO<sub>2</sub> ocurre lo contrario. Pese a ello la contribución de estas variables en cualquiera de estos modelos es estadísticamente despreciable. Otra diferencia importante entre estos dos modelos obtenidos para escalas de tiempo diferentes es que la contribución de los NO<sub>x</sub> en el segundo modelo es superior a la contribución de esta variable en el primer modelo. Lo mismo ocurre con la humedad relativa.

De forma similar a lo realizado con la serie residual obtenida por la r.l.m. con datos medios diarios, se han obtenido el histograma de frecuencias, la función de autocorrelación (ACF) y la función de autocorrelación parcial (PACF) de la serie residual de los valores medios horarios (no mostrados).

Las similares características que presentan, distribución normal y alta correlación entre residuos con dependencia o retardo de orden 1, obligan a una modificación en la r.l.m., ampliando el número de predictores mediante la adición de un término que muestre la inercia de los efectos pasados del propio contaminante. Para ello se obtiene una nueva regresión para la serie de valores medios horarios, teniendo en cuenta la aportación del  $O_3$  en el instante inmediatamente anterior ( $O_{3t-1}$ ). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5. La inclusión en la r.l.m de la nueva variable, que representa la concentración media de  $O_3$  de la hora anterior, supone una aportación significativa a la cantidad de varianza explicada mediante el modelo para la serie de medias horarias de  $O_3$  de SA002 (68% de la

Multiple R	0.9515
R Square	0.9053
Adjusted R Square	0.9053
Standard Error	7.8823

#### Analysis of Variance

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	9	7183275.1646	798141.6849
Residual	12083	750742.1374	62.1321

F = 12845.8834      Signif F = .0000

Variable	B	SEB	Beta	Tolerance	T	SigT
$O_{3t-1}$	0,7415	0,0044	0,7406	0,4033	168,0550	0,0000
DIR	0,0057	0,0010	0,0170	0,8249	5,5040	0,0000
HR	-0,0848	0,0062	-0,0707	0,2916	-13,6340	0,0000
$NO_2$	-0,1943	0,0055	-0,1524	0,4193	-35,2610	0,0000
NO	-0,0700	0,0074	-0,0366	0,5315	-9,5240	0,0000
RAD	0,0152	0,0003	0,1584	0,6808	46,6940	0,0000
$SO_2$	0,0266	0,0041	0,0244	0,5652	6,5500	0,0000
TEM	0,1323	0,0174	0,0356	0,3559	7,5820	0,0000
VEL	0,4972	0,0795	0,0186	0,8831	6,2520	0,0000
(Constant)	21,0588	0,7648			27,5370	0,0000

Beta =  $B_i (S_i / S_c)$  es el coeficiente de regresión parcial donde  $S_i$  y  $S_c$  son las desviaciones estándar de la variable independiente y la variable dependiente respectivamente. T: estadístico del contraste cuya hipótesis nula es  $H_0: \text{Beta} = 0$ . Sig T: nivel de significación de T.

TABLA 5.—Resultados obtenidos a partir de la regresión múltiple incluyendo la concentración de  $O_3$  de la hora anterior.

varianza sin la nueva variable frente al 90% de la varianza incluyéndola). La concentración media de  $O_3$  de la hora anterior es la variable que más contribuye en el modelo, seguida de la radiación solar y el  $NO_2$ , aunque la contribución de estas dos últimas es mucho menor que la de la primera.

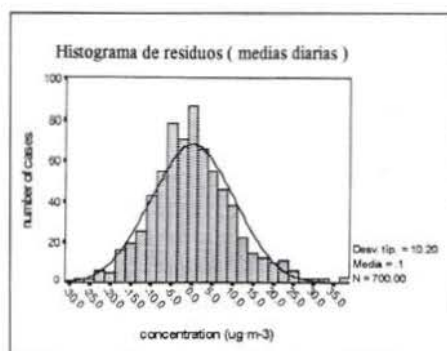


FIGURA 6 (a).—Histograma de frecuencias de los residuos obtenidos a partir de la regresión múltiple con datos medios diarios ( SA002 ).

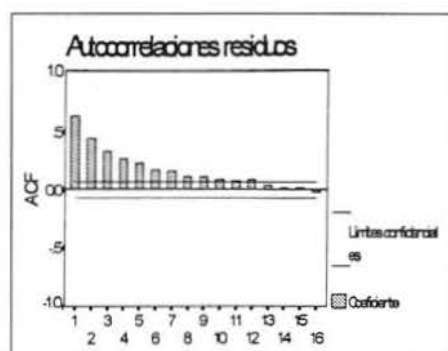


FIGURA 6 (b).—ACF de los residuos de la regresión múltiple con datos medios diarios.

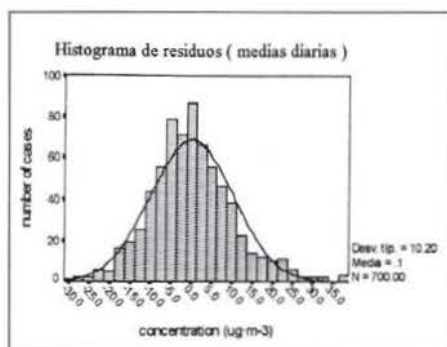


FIGURA 6 (c).—PACF de los residuos de la regresión múltiple con datos medios diarios.

En la Figura 7 se muestran los valores observados en los últimos nueve días para los que se dispone de datos medios horarios (desde la primera hora del día 570 hasta la última hora del día 578) frente a los calculados, para ese mismo período, a partir de esta última r.l.m.. Consecuentemente con lo obtenido al introducir la concentración de  $O_3$  del intervalo inmediatamente anterior y analizando las funciones de autocorrelación simple y parcial de los residuos, cabría plantearse para los mismos una modelización de tipo A.R.I.M.A. (autorregresiva integrada y de media móvil, Box and Jenkins, 1976), que tuviera en cuenta el efecto de la persistencia del propio contaminante en la atmósfera del lugar. Futuros trabajos incluirán esta línea de investigación.

#### 4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La concentración de  $O_3$  superficial en Salamanca varía significativamente de unas zonas a otras, de manera que se registran mayores concentraciones en aquellas zonas con baja densidad de tráfico y menores concentraciones en las cercanías de vías de tráfico intenso. La concentración de  $O_3$  presenta comportamientos cíclicos en el tiempo condicionados por diversas variables meteorológicas y por un conjunto de contaminantes, cuyas concentraciones en la atmósfera y evoluciones temporales de las mismas, están directamente ligadas a las actividades antropogénicas.

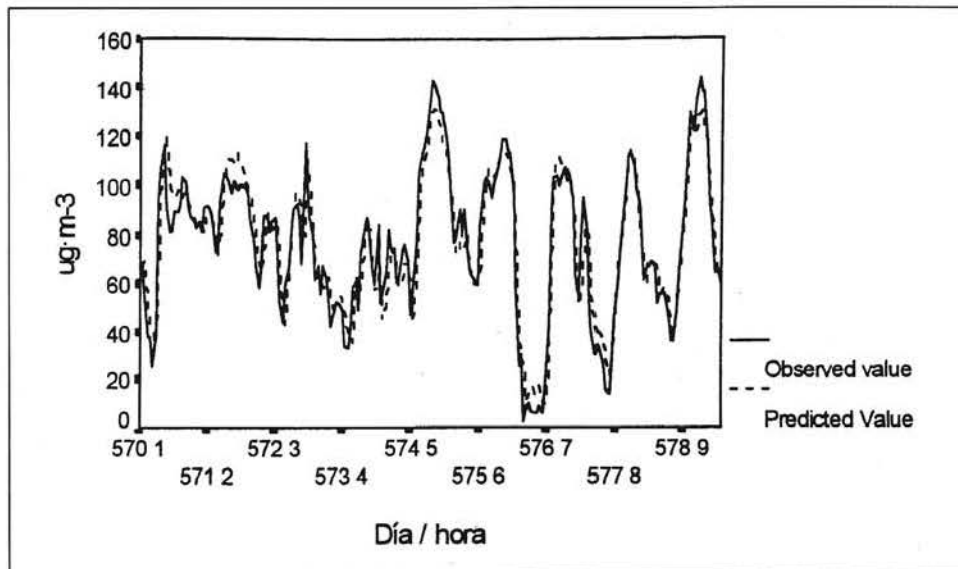


FIGURA 7.—Valores medios horarios observados y valores medios horarios calculados mediante la r.l.m. incluyendo la concentración de ozono de la hora anterior.



El comportamiento anual del  $O_3$  se caracteriza por un máximo durante los meses de verano como consecuencia de la mayor cantidad de radiación que llega a la superficie en esta época. El ciclo diario de la concentración de  $O_3$  depende de la radiación solar y de las concentraciones de  $NO$  y  $NO_2$  a lo largo del día, de modo que el valor máximo de la concentración de  $O_3$  se alcanza durante las horas de mayor radiación solar, y el mínimo cuando las concentraciones de  $NO_x$  son máximas coincidiendo con las horas de mayor movimiento de vehículos y menor radiación solar. El ciclo semanal del  $O_3$  es únicamente atribuible a las actividades antropogénicas y se caracteriza por concentraciones mayores durante el fin de semana, debido a que la actividad en la ciudad es menor y por tanto también lo son las emisiones de  $NO_x$ .

Las variables que mayor contribución presentan en la explicación de la varianza de la concentración media de  $O_3$  tanto horaria como diaria son los  $NO_x$ , la humedad relativa, la radiación solar y la temperatura tal y como se deduce de los modelos de r.l.m. analizados. No obstante, el incluir el  $O_3$  del instante de tiempo previo en la r.l.m., mejora significativamente el modelo, lo que pone de manifiesto la influencia que sobre la concentración de  $O_3$  en un instante dado, tienen los valores previos de la misma (efecto de persistencia). Este hecho habrá de tenerse en cuenta de cara a la construcción de modelos que permitan predecir concentraciones futuras de  $O_3$  y otros contaminantes, especialmente de cara a la prevención de episodios de contaminación.

## 5. REFERENCIAS

- [1] ANGLE, R. P. and SANDHU, H. S. (1989): Urban and rural ozone concentrations in Alberta, Canada. *Atmospheric Environment* **23**, 215-221.
- [2] BOTTENHEIM, J. W.; SIROIS, A.; BRICE, K. A. and GALLANT, A. J. (1994): Five years of continuous observations of PAN and ozone at a rural location in eastern Canada. *Journal of Geophysical Research* **99**, 5333- 5352.
- [3] BOTTENHEIM, J. W. and SIROIS A. (1996): Long-term daily mixing ratios of  $O_3$ , PAN,  $HNO_3$ , and particle nitrate at a rural location in eastern Canada: Relationships and implied ozone production efficiency. *Journal of Geophysical Research* **101**, 4189-4204.
- [4] BOX, G. E. P. and JENKINS, G. M. (1976) *Time Series Analysis: Forecasting and Control*. Holden Day. San Francisco.
- [5] GÜSTEN, H.; HEINRICH, G.; MÖNNICH, E.; WEPPNER, J.; CVITAS, T., KLASIC, L.; VAROTSOS, C. A. and ASIMAKOPOULOS, D. N. (1997): Thessaloniki'91 field measurement campaign-II. Ozone formation in the Thessaloniki area. *Atmospheric Environment* **31**, 1115- 1126.
- [6] HURLEY, P. J. and MANINS, P. C. (1995) Meteorological Modeling on High-Ozone Days in Perth, Western Australia. *Journal of Applied Meteorology* **34**, 1643-1652.
- [7] JAFFE, D. A.; HONRATH, R. E.; ZHANG, L.; AKIMOTO, H.; SHIMIZU A.; MUKAI H.; MURANO, K.; HATAKEYAMA, S. and MERRILL, J. (1996): Measurements of  $NO$ ,  $NO_y$ ,  $CO$  y  $O_3$  and estimation of the ozone production rate at Oki Island, Japan, during PEM-West. *Journal of Geophysical Research* **101**, 2037-2048.

- [8] KAMBEZIDIS, H. D.; TULLEKEN, R.; AMANATIDIS, G. T.; PALIATSOS, A. G. and ASIMAKOPOULOS, D. N. (1995): Statistical evaluation of selected air pollutants in Athens, Greece. *Environmetrics* **6** 349-361.
- [9] LAURILA, T. and LÄTTILÄ (1994): Surface ozone exposures measured in Finland. *Atmospheric Environment* **28**, 103-114.
- [10] LAZUTIN, L.; BEZERRA, P.C.; FAGNANI, M.A.; PINTO, H. S.; MARTIN, I. M.; DA SILVA, E. L. P.; DA SILVA MELLO, M. G.; TURTELLI, JR A.; ZHAVKOV, V and ZULLO, JR J. (1996): Surface ozone study in Campinas, São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* **30**, 2729-2738.
- [11] LEFOHN, A. S. (1994): Introduction: The special issue of *Atmospheric Environment* on surface ozone. *Atmospheric Environment* **28**, 1-2.
- [12] LOGAN, J. (1985): Tropospheric Ozone: Seasonal Behaviour, Trends, and Anthropogenic Influence. *Journal of Geophysical Research* **90**, 10463-10482.
- [13] MCKENDRY, I. G. (1993): Ground level ozone in Montreal, Canada. *Atmospheric Environment* **27B**, 93-103.
- [14] PANERO, C.; DE PABLO, F.; SÁNCHEZ, J. M. and TOMÁS, C. (1997): Statistical modelling and prediction of pollutants in the urban atmosphere of Salamanca, Spain. *International Journal of Biometeorology* **40**, 223-233.
- [15] PEIXOTO, J. P. and OORT, A. H. (1992): *Physics of Climate*. AIP New York.
- [16] PRYOR, S. C. and STEYN, D. G. (1995): Hebdomadal and diurnal cycles in ozone time series from the Lower Fraser Valley, B. C. *Atmospheric Environment* **29**, 1007- 1019.
- [17] SÁNCHEZ, J. M.; TOMÁS, C. y DE PABLO, F. (1997): *Consideraciones sobre el clima de Matacán (Salamanca)*. Caja Duero, Salamanca.
- [18] SINGH, A.; SARIN, S. M.; SHANMUGAM, P.; SHARMA, N.; ATTRI, A. K. and JAIN, V. K. (1997): Ozone distribution in the urban environment of Dehli during winter months. *Atmospheric Environment* **31**, 3421-3427.
- [19] VAN OOOY, D. J. and CARROL, J. J. (1995): The spatial variation of ozone climatology on the western slope of the Sierra Nevada. *Atmospheric Environment* **29**, 1319-1330.