

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica II



**CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA TRANSFRONTERIZA:
ANÁLISIS ESPACIO – TEMPORAL, FUENTES Y
MODELIZACIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Antonio Rua Vieytes

Bajo la dirección del doctor

Emiliano Hernández Martín

Madrid, 1996

ISBN: 978-84-669-1322-5

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



***CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA
TRANSFRONTERIZA:
ANÁLISIS ESPACIO-TEMPORAL,
FUENTES Y MODELIZACIÓN***

ANTONIO RÚA VIEYTES

Madrid, Septiembre 1996



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314279232

7133519

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA TIERRA II
(ASTROFÍSICA Y CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA)

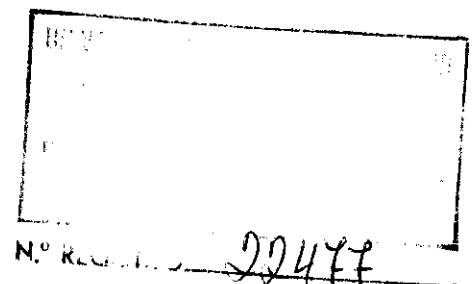


CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA
TRANSFRONTERIZA. ANÁLISIS ESPACIO-
TEMPORAL, FUENTES Y MODELIZACIÓN

Memoria que para optar al grado de Doctor en Ciencias
Físicas presenta el licenciado **D. Antonio Rúa Vieytes**

DIRECTOR: Dr. D. Emiliano Hernández Martín

Madrid, septiembre 1996



**DON EMILIANO HERNÁNDEZ MARTÍN, CATEDRÁTICO DE FÍSICA DEL
AIRE DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

CERTIFICA: Que la presente memoria titulada “ **Contaminación atmosférica transfronteriza: Análisis Espacio-Temporal, Fuentes y Modelización**”, ha sido realizada bajo mi dirección en el Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica II (Astrofísica y Ciencias de la Atmósfera), de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid por **D. Antonio Rúa Vieytes** y que constituye su tesis para optar al grado de **Doctor en Ciencias Físicas**.

Y, para que conste, firmo la presente en Madrid a 17 de septiembre de mil novecientos noventa y seis.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi gratitud:

A mi director de Tesis Doctoral, Dr. D. Emiliano Hernández Martín, por darme la oportunidad de formar parte de su grupo, y sin cuya dirección y colaboración no hubiera sido posible realizar esta memoria.

A la Universidad Complutense de Madrid por la concesión de la Beca predoctoral Complutense, sin la cual no hubiese sido posible esta Tesis Doctoral.

Al Instituto Nacional de Meteorología por las facilidades proporcionadas para conseguir los datos empleados en esta memoria.

A Luis Gimeno Presa, por sus valiosas aportaciones y sus sabios consejos, que contribuyeron a llevar a buen termino esta memoria.

A todos los miembros del Departamento de Astrofísica y Ciencias de la Atmósfera, en especial al grupo de trabajo de Física del Aire: a M^a Teresa del Teso, por su ayuda, cordialidad y especial forma de ser; a Ricardo Garcia por sus comentarios, sugerencias y por el interes mostrado; a Joaquín de las Parras, Ignacio Martín , Luis Cana, Said Bourhim, Eduardo Marín, Julio Diaz y Antonio Garcia, por soportarme y padecerme pacientemente, y a Rafael Méndez , por los buenos y malos momentos que hemos pasado juntos.

A todos los miembros del Departamento de Estadística e Investigación Operativa II por la espontánea acogida brindada, sobre todo a Begoña Torrente y Raquel Redondo, y en especial a Juan López de la Manzanara por las enormes facilidades que me ha dado para que este trabajo pudiera llegar a su finalización cuanto antes.

A mis padres, por la confianza que desde siempre han depositado en mí.

A Eva, por todo.

A Eva

A mi familia

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Contaminantes del aire.....	6
1.3 Ciclo atmosférico de un contaminante	9
1.4 Estado del arte.....	11
1.5 Objetivos.....	17
CAPÍTULO II: ESTACIONES Y DATOS DE TRABAJO	18
2.1 Introducción.....	18
2.2 Estaciones EMEP.....	19
2.3 Programa de medidas e instrumentación de medida.....	23
2.4 Coordinación y productos de salida del Programa EMEP.....	25
2.5 Tratamiento de las trayectorias.....	28
2.6 Datos de trabajo.....	32
CAPÍTULO III: ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DIARIAS DE LOS CONTAMINANTES DEL AIRE EN LAS ESTACIONES EMEP DE ESPAÑA	33
3.1 Introducción.....	33
3.2 Resultados.....	35
3.2.1 Distribución de las concentraciones.....	35
3.2.2 Análisis temporal.....	41

3.2.2.1 Evolución anual.....	41
3.2.2.2 Evolución estacional.....	53
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS SECTORIAL.....	66
4.1 Introducción.....	66
4.2 Análisis factorial.....	68
4.2.1 Fundamentos del análisis factorial.....	68
4.2.2 Resultados.....	71
4.3 Análisis sectorial.....	75
4.3.1 Procedimiento del análisis sectorial.....	76
4.3.2 Resultados del análisis sectorial.....	79
4.3.2.1 Distribución de frecuencias de las trayectorias	79
4.3.2.2 Análisis por sectores de cada elemento.....	80
4.3.2.3 Regiones fuente.....	88
4.3.2.4 Análisis de tendencia por sectores.....	95
 CAPÍTULO V: LOCALIZACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN PARA LA ESTACIÓN EMEP DE LOGROÑO: FUNCIONES FPC.....	 98
5.1 Introducción.....	98
5.2 Funciones FPC: procedimiento de cálculo.....	100
5.2.1 Análisis del tiempo de residencia.....	100
5.2.2 Función de probabilidad condicional (FPC).....	106
5.3 Resultados.....	108
5.3.1 Análisis del tiempo de residencia.....	109
5.3.2 Ubicación geográfica de fuentes.....	110

CAPÍTULO VI: RELACIÓN ENTRE LOS PATRONES DE EMISIÓN DE CONTAMINANTES Y LAS CONCENTRACIONES.....	122
6.1 Introducción.....	122
6.2 Metodología.....	124
6.2.1 Introducción.....	124
6.2.2 Fundamento del análisis de conglomerados.....	125
6.3 Resultados.....	127
6.3.1 Patrón de emisiones para el SO ₂	128
6.3.2 Patrón de emisiones para el NO _x	130
CAPÍTULO VII: MODELIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN TRANSFRONTERIZA.....	134
7.1 Introducción.....	134
7.2 Modelo físico de contaminación transfronteriza.....	136
7.2.1 Introducción.....	136
7.2.2 Tratamiento de fuentes y sumideros.....	138
7.2.2.1 Sumideros.....	139
7.2.2.2 Fuentes.....	146
7.2.3 Formulación del modelo.....	147
7.2.4 Aplicación y resultados del modelo.....	151
7.2.4.1 Aplicación del modelo.....	151
7.2.4.2 Resultados del modelo.....	152
7.3 Modelo estadístico de contaminación transfronteriza.....	159
7.3.1 Introducción.....	159
7.3.2 Formulación de los modelos ARIMA.....	161

7.3.3 Aplicación y resultados del modelo.....	165
7.3.3.1 Modelo ARIMA para el SO ₂	167
7.3.3.2 Modelo ARIMA para el SO ₄ ⁼	172
7.4 Comparación de los modelos.....	178
CAPÍTULO VIII: RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	181
BIBLIOGRAFÍA.....	193
ANEXO I: TABLAS CON LAS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS ESTADÍSTICAS DEL SO₂ , NO₂, SO₄⁼, NH₄⁺, SPM, HNO₃+NO₃⁻, NH₃+NH₄⁺ PARA LA CARTUJA, SAN PABLO DE LOS MONTES, ROQUETAS Y LOGROÑO.....	207
I.1 Evolución anual.....	208
I.1.1 La Cartuja.....	208
I.1.2 San Pablo de los Montes.....	210
I.1.3 Roquetas.....	212
I.1.4 Logroño.....	215
I.2 Evolución mensual.....	217
I.2.1 La Cartuja.....	217
I.2.2 San Pablo de los Montes.....	221
I.2.3 Roquetas.....	224
I.2.4 Logroño.....	228

ANEXO II: HISTOGRAMAS DE FRECUENCIAS Y SERIES TEMPORALES PARA EL SO₂ , NO₂, SO₄⁼, NH₄⁺, SPM, HNO₃+NO₃⁻, NH₃+NH₄⁺ EN LA CARTUJA, SAN PABLO DE LOS MONTES, ROQUETAS Y LOGROÑO	232
II.1 Histogramas de frecuencias.....	233
II.1.1 La Cartuja.....	233
II.1.2 San Pablo de los Montes.....	234
II.1.3 Roquetas.....	236
II.1.4 Logroño.....	237
II.2 Series temporales.....	239
II.2.1 La Cartuja.....	239
II.2.2 San Pablo de los Montes.....	242
II.2.3 Roquetas.....	244
II.2.4 Logroño.....	246
 ANEXO III: EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MEDIA MENSUAL PARA EL SO₂ , NO₂, SO₄⁼, NH₄⁺, SPM, HNO₃+NO₃⁻, NH₃+NH₄⁺ (ENERO 1989- DICIEMBRE 1994)	 249
 ANEXO IV: EMISIONES DE S EN EUROPA PARA EL AÑO 1993	 252
 ANEXO V: MODELOS ARIMA PARA EL NO₂, NH₄⁺, SPM, HNO₃+NO₃⁻, NH₃+NH₄⁺	 255

CAPÍTULO I :

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Para definir que es contaminación atmosférica, podríamos empezar por decir que se entiende por una atmósfera normal o limpia. Esto resulta imposible debido a que la composición química de la atmósfera varía de un sitio a otro, con la altura y a lo largo del tiempo. Por tanto, y de forma muy general, debe entenderse que la atmósfera esta contaminada cuando en su composición química se encuentran sustancias que pueden resultar perjudiciales para la vida sobre el planeta (hombres, animales y plantas) o que limiten las actividades humanas haciendo disminuir la calidad de vida, entendiendo por calidad de vida aquella que supone disfrute y goce de la vida y de la propiedad, incluyendo dentro de lo que se entiende por propiedad las diferentes construcciones, posesiones o manifestaciones artísticas del hombre.

Tal y como se ha definido contaminación atmosférica en el párrafo anterior es evidente que las sustancias causantes de tal contaminación pueden ser muy diversas y de diferente origen. En general las fuentes de las que pueden proceder estas sustancias enrarecedoras son de dos tipos: fuentes naturales y fuentes antropogénicas . La primera clase de fuente engloba los casos de origen natural : por rociones de mar, polvo, incendios forestales, erupciones volcánicas, procesos biológicos, radionúclidos. La segunda clase engloba todos aquellos casos en los que media la acción humana: quemas de

combustibles, madera y quemas agrícolas, fundición, pesticidas, herbicidas, compuestos industriales, etc...

El problema de la contaminación no es un problema reciente. Se trata de un fenómeno del que ya nuestros antepasados fueron conscientes, sobre todo en lo que se refiere a la generada por el hombre. El descubrimiento del fuego, hace al menos un millón de años, creó la primera fuente significativa de contaminación del aire. Más tarde, y a modo de ejemplo, ya en el siglo XII, Maimonides sugería en sus escritos la conveniencia de mejorar el aire en El Cairo (Goodhill, 1971). En 1272, el Rey Eduardo I de Inglaterra trató de reducir los efectos del humo en Londres prohibiendo el uso de un tipo de carbón bituminoso, generador de gran cantidad de humos. Isabel I, en el siglo XIV, enferma de asma y alérgica al humo del carbón mineral, prohibió el uso de este combustible en Londres durante las reuniones del Parlamento (Brimblecombe, 1988; Wohl, 1984). Jhon Evelyn, en 1661, envió al Parlamento, un informe titulado *Fumifigium* (Evelyn, 1661) en el que se hacía nuevamente referencia al humo y calidad de aire de Londres, y trataba de dar soluciones al problema. A finales del siglo XVIII, el naturalista Gilbert White observó que su querido Selborne experimentaba "una neblina azul que olía a humo de carbón, y que siempre aparecía con viento del NE, supuestamente procedente de Londres (White, 1853).

En los dos últimos siglos el problema de la contaminación atmosférica ha aumentado notablemente como resultado de la frenética actividad humana. El crecimiento industrial y demográfico provocó enseguida un aumento de la demanda de energía, cuyo logro y aprovechamiento posterior en vías a lograr un nivel de desarrollo mayor, se tradujo en la emisión de grandes cantidades

de sustancias nocivas y desechos que afectaban y degradaban la atmósfera. Herencia recibida y potenciada generosamente, sin que hasta el momento exista un consenso global mínimamente serio que intente erradicar el citado problema. Problema que provoca un progresivo deterioro de la delicada y vital capa gaseosa. Es obvio, y mucho más a estas alturas, que el hombre no debe de abandonar su forma de vida ni su tecnología, pero si debe usarla para reducir el impacto creado y dejar a las generaciones futuras un mundo lo menos degradado posible.

Se suele pensar que la contaminación del aire es algo local, tanto en el tiempo como en el espacio, que afecta de forma aislada a centros urbanos y regiones industrializadas; es decir, zonas puntuales en donde las concentraciones de los contaminantes son varias veces superiores a la consideradas como normales. Así, ha habido episodios realmente espectaculares y llamativos que han contribuido a alimentar esta idea : como el desastre ocurrido en el valle del Mosa en 1930, donde una espesa niebla provocó 63 muertos y miles de personas sufrieron alteraciones respiratorias; o como el sucedido en Londres durante cuatro días de diciembre de 1952, donde murieron 1600 personas; más recientemente encontramos el ejemplo del accidente ocurrido en la central nuclear de Chernobil (en la antigua U.R.S.S.) el 26 de abril de 1986, cuya nube radioactiva alcanzó Polonia, Noruega, Finlandia y Suecia, las víctimas fueron 10000 según la OMS, y durante cinco años, el cáncer y la leucemia en la zona aumentaron el 50%; o el accidente acontecido en Bhopal el 3 de diciembre de 1984, cuando la fábrica Unión Carbide de Bhopal (India) emitió 30 toneladas de metilo isocianato muriendo dos mil ochocientas personas por problemas respiratorios, 200000 resultaron

heridas; además de casos como el de la ciudad de México D.F. donde el aire es irrespirable, superándose durante 354 días de 1991 los umbrales tolerados por la OMS (El País, 1996). Obviando estos episodios, y otros que seguramente no habrán salido a la opinión pública, que han servido de mera llamada de atención, debemos de considerar la contaminación atmosférica como un problema mundial, no en vano los contaminantes son dispersados por toda la atmósfera, fundamentalmente por la troposfera, debido a la circulación atmosférica, alcanzando lugares remotos. La presente memoria es un claro ejemplo de esto último que estamos señalando. En este trabajo trataremos de buscar las fuentes de la contaminación transfronteriza registrada en estaciones de tipo regional; estaciones que están suficientemente alejadas de cualquier foco contaminante y que sin embargo pueden registrar concentraciones elevadas, es decir, contaminación que en la mayoría de los casos ha tenido su origen fuera de las propias fronteras del país, como se verá. Lo cual pone de manifiesto el carácter internacional y no únicamente local de la contaminación atmosférica.

Cada vez son más numerosos los trabajos que relacionan enfermedad con contaminación (Wark y Warner, 1992; Mouvier, 1994; Puri, 1993). Así se sabe que las partículas y los óxidos de azufre dan lugar a un aumento de las enfermedades respiratorias. El monóxido de carbono tiene un efecto de envenenamiento al reducir la capacidad de la sangre para transportar oxígeno. Los oxidantes fotoquímicos dan lugar a una agravación de ataques de asma e irritación de ojos. Ya las comunidades más primitivas sufrían de sinusitis y antracosis debido a su exposición regular al humo (Brimblecombe, 1988) y los

mineros del Neolítico de la Europa Central, que picaban la piedra caliza, sufrían de silicosis (Markham, 1995).

La contaminación también puede alterar el clima globalmente. Son numerosas las investigaciones que relacionan el polvo lanzado en las erupciones volcánicas y su impacto sobre la atmósfera que pueden provocar grandes alteraciones meteorológicas; veranos anormalmente fríos y medidas de radiación solar directa menores (Lamb, 1970).

Asimismo, es bien conocido el efecto del calentamiento atmosférico debido a la creciente concentración de fondo del CO_2 . También la contaminación atmosférica causa efectos sobre las plantas expuestas continuamente a gases, o la conocida lluvia ácida provoca daños en zonas alejadas de los focos emisores reduciendo el crecimiento de las plantas e incluso su muerte. Y no debemos olvidarnos de los devastadores efectos que la contaminación puede causar sobre materiales y estructuras ensuciando, corroyendo y deteriorando. Desluciendo y poniendo en serio peligro muchas y maravillosas obras arquitectónicas que durante muchos años han permanecido impertérritas y que en poco tiempo han perdido su serenidad. Ejemplos de esto los encontramos no muy lejos : el Acueducto de Segovia, las catedrales de Burgos y Oviedo etc...

Los trabajos e investigaciones sobre contaminación suelen centrarse en tres grandes grupos : emisión; procesos atmosféricos y dispersión de contaminantes; y efectos.

El presente trabajo se centrará en dos aspectos importantes. Ambos relacionados con el tipo de contaminación que estamos considerando, esto es , contaminación transfronteriza . Contaminación que, como su propio nombre

indica, puede tener su origen en lugares muy remotos a los que deja notar sus efectos. Así, por un lado trataremos de identificar las regiones fuentes de la contaminación registrada en España, y por otro, buscar un modelo de transporte de contaminación transfronteriza, que nos permita efectuar una estimación de las concentraciones que se registrarán en cada estación receptora. Se trata, pues, de un trabajo englobado en el apartado correspondiente al estudio de los procesos atmosféricos, en donde se trata de relacionar los flujos de emisión con los flujos de deposición. Esto lleva implícito el tener que conocer las transformaciones químicas de las sustancias emitidas, las concentraciones atmosféricas de éstas y sus productos, el transporte y las velocidades de deposición.

1.2 CONTAMINANTES DEL AIRE

Los contaminantes del aire son sustancias (como gases, partículas), que cuando están presentes en la atmósfera en cantidades suficientes, pueden llegar a ser perjudiciales a las personas, animales, vegetación o materiales o simplemente provocar un deterioro en nuestra calidad de vida. Una primera y sencilla clasificación de los contaminantes podría ser :

- **Contaminantes primarios**, son los emitidos directamente por las fuentes.
- **Contaminantes secundarios**, son los formados por reacciones en la atmósfera, en contaminantes primarios y otras especies que se encuentran habitualmente en la atmósfera.

Una clasificación un poco más detallada de los contaminantes puede ser la siguiente (Lecuoma, 1995):

1. **Materia particulada** o partículas, que dispersadas en la atmósfera constituyen un aerosol, al ser materia en estado sólido o líquido finamente dividida y en suspensión en el aire. Se excluye el agua pura al no considerársele contaminante. Se subdivide a su vez en :

Materia Sólida:

Polvo fino : (< 100 μm de diámetro)

Polvo grueso : (> 100 μm de diámetro)

Materia líquida (con la posibilidad de incluir una fracción sólida):

Neblina fina (0,001-1 μm de diámetro)

Neblina gruesa (0,1-10 μm de diámetro)

La composición de la materia particulada puede ser muy variada, como : polvo de tierra o minerales (asbestos, etc.) hollín, materia orgánica, berilio, agua saturada de sales, etc. Pueden ser químicamente activos o inertes.

2. **Compuestos que contienen azufre**. Originan compuestos corrosivos e irritantes y responsables de la deposición ácida.

3. **Compuestos orgánicos**. Originan compuestos oxidantes, irritantes y cancerígenos.

4. **Compuestos que contienen nitrógeno** .Originan compuestos oxidantes y corrosivos y, junto los compuestos de azufre, responsables de la deposición ácida.

5. **Óxidos de carbono** (CO y CO₂). El dióxido de carbono no es propiamente dicho un contaminante, ya que es esencial para la vida, sin embargo el crecimiento paulatino de su concentración es fundamental en el efecto invernadero.

6. **Compuestos halogenados.** Intervienen en la formación de contaminantes y son corrosivos.

7. **Compuestos radiactivos.**

En la tabla 1.1 (Plaza J., 1995) aparece un resumen de los componentes mayoritarios y minoritarios del aire troposférico seco no contaminado. Sus constituyentes más estables, con tiempos de vida media superiores a los cinco años son ; N₂ (78,08 %), O₂ (20,95 %), gases nobles (0,97 %), CO₂ (340 ppm), H₂ (0,5 ppm), CH₄ (1,65 ppm) y N₂O (0,33 ppm). Sus concentraciones son constantes en toda la troposfera . Se detectan además, en rangos de concentraciones menores, numerosos gases traza con tiempos de vida media mucho más cortos, debido a su reactividad y a su eficaz intercambio con la superficie. Algunos de estos componentes minoritarios son contaminantes, como ya se ha dicho anteriormente, cuando sus concentraciones alcanzan valores que producen daños a personas, animales, vegetación o materiales.

Gas	Concentración media (PPM)	Tiempo aproximado de residencia
N ₂	780840	10 ⁵ años
O ₂	209460	5000 años
Ar	9340	sin ciclo
Ne	18	" "
Kr	1,1	" "
Xe	0,09	" "
CO ₂	332	15 años
CO	0,1	65 días
CH ₄	1,65	7 años
H ₂	0,58	10 años
N ₂ O	0,33	20 años
O ₃	0.01-0,1	100 días
NO/NO ₂	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	1 día
NH ₃	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	5 días
SO ₂	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	10 días
HNO ₃	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	1 día

Tabla 1.1 COMPOSICIÓN MEDIA DEL AIRE TROPOSFÉRICO SECO NO CONTAMINADO

1.3 CICLO ATMOSFÉRICO DE UN CONTAMINANTE

La atmósfera, según su estructura térmica, puede ser dividida verticalmente en diferentes capas . Así, la capa más baja, de aproximadamente 12 Km de espesor, es la troposfera. Térmicamente, esta capa se caracteriza por presentar una disminución de la temperatura con la altura de aproximadamente 1 K/100m. A su vez, dentro de la troposfera pueden considerarse dos zonas : la **capa límite planetaria** o capa de mezcla, con un espesor muy variable que no suele sobrepasar los 3 Km de altura, y la **troposfera libre** por encima de ella. Las emisiones de contaminantes tienen lugar generalmente dentro de la capa límite planetaria y éstos normalmente quedan confinados en ella.

Los contaminantes son emitidos por múltiples fuentes, y una vez en el seno de la atmósfera sufren una serie de procesos. Son transportados como consecuencia de los flujos verticales y horizontales; son difundidos, entendiendo por difusión aquellos procesos de mezcla y dilución debido a efectos turbulentos; y son dispersados, debido a procesos tales como la deposición.

Por lo tanto, la variación en el tiempo y en espacio de la concentración de un compuesto determinado va a depender de su posición dentro del ciclo atmosférico que describe : emisión, dispersión y transporte, transformaciones químicas en fase homogénea o heterogénea, y deposición por vía seca o húmeda (figura 1.1) (Plaza J. , 1995). Por tanto, los contaminantes son emitidos por múltiples fuentes y eliminados fundamentalmente en procesos de deposición en superficies y mediante transformaciones químicas. Las emisiones de fuentes naturales suelen ser mayores que las de carácter

antropogénica, predominando estas últimas a nivel local y regional, aunque susceptibles de ser transportadas a largas distancias.

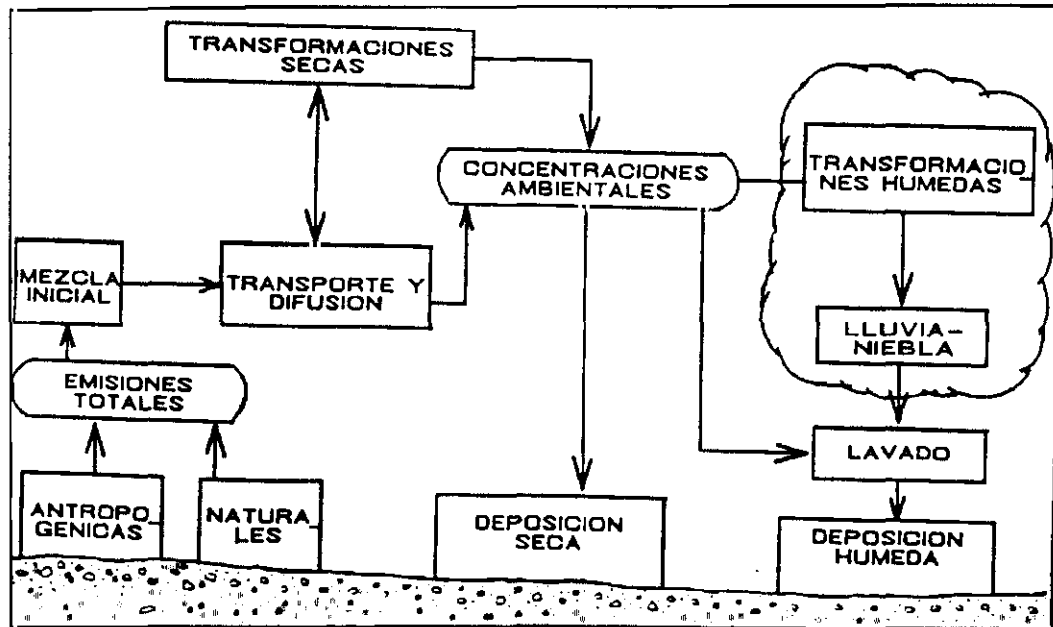


Fig. 1.1 . Ciclo atmosférico de los contaminantes.

Veamos, ahora, diferentes mecanismos que contribuyen a la eliminación de contaminantes. En primer lugar cabría mencionar las propias **transformaciones químicas** que se producen normalmente en una atmósfera urbana o industrial, que funcionan como grandes reactores donde los gases primarios emitidos, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno y de azufre, reaccionan bajo la influencia de la luz solar dando lugar a una gran variedad de productos. Transformaciones que pueden ser en fase homogénea, como las que dan lugar a la formación de ozono troposférico (fase gas) y la oxidación de dióxido de azufre a sulfato (fase líquida), y en fase heterogénea, como las conversiones gas-partícula. En algunos casos los productos de estas

transformaciones, contaminantes secundarios, son más perjudiciales que los primarios a partir de los que se forman. En segundo lugar está la **deposición seca**, transferencia y eliminación de gases y partículas en cualquier tipo de superficie sin la intervención de lluvia o nieve. Los gases se depositan en virtud de la existencia de un gradiente de concentración en la capa más en contacto con la superficie. Las partículas se depositan en base al mecanismo de sedimentación gravitacional. Y el tercer mecanismo de eliminación de contaminantes sería mediante la **deposición húmeda**, en la que interviene la precipitación (lluvia, nieve, nieblas), y que comprende tanto la disolución de la especie en la fase acuosa como el arrastre por las gotas de agua que descienden hasta la superficie.

1.4 ESTADO DEL ARTE

Son innumerables los trabajos relacionados con el estudio de alguno de los contaminantes citados hasta el momento. En este trabajo vamos a poner especial atención en los contaminante siguientes : los gases SO_2 y NO_2 ; los aerosoles SO_4^{2-} , materia particulada en suspensión (SPM) y el NH_4^+ ; y los gases+aerosoles $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$. Elementos todos ellos fundamentales por su relación con la denominada *Contaminación Ácida*, y la SPM, además, porque no son muy numerosos los trabajos que pueden encontrarse de este contaminante.

Tanto el SO_2 como el NO_2 son susceptibles de ser dispersados por el viento, la turbulencia y la convección, transformándose en sulfatos y nitratos respectivamente a causa de la oxidación sufrida durante su permanencia en la atmósfera. Pudiendo recorrer miles de kilómetros, bajo condiciones

meteorológicas favorables, antes de ser asentados por la deposición ácida. Estamos ante lo que hemos denominado contaminación transfronteriza. En este trabajo queremos encontrar cuales son las regiones fuente, el origen exacto de esa contaminación que llega a España después de recorrer cientos de kilómetros. También nos proponemos desarrollar modelos que simulen acertadamente este tipo de contaminación y puedan efectuar predicciones.

En cuanto a la búsqueda de regiones fuente para este tipo de contaminación cabe citar los trabajos desarrollados por Lowell et al (1985) que estudian las fuentes de sulfuro en el Parque Nacional Grand Canyon, en Colorado y por Zeng y Hopke (1989) para estudiar las fuentes de la precipitación ácida en Ontario. También y previamente a los anteriores encontramos los trabajos de Ashbaugh (1983) y Ashbaugh et al (1985), quienes utilizaban un método específicamente designado para detectar áreas fuente, basándose en los tiempos de residencia de las masas de aire con altas concentraciones. Más recientemente Gebhart y Malm (1994), Vasconcelos et al (1995) buscan, de nuevo, fuentes para El Gran Cañón en U.S.A; y Gimeno (1994), y Hernández et al. (1996a, 1996b) determinan las fuentes que contribuyen a la precipitación ácida en España y a altas concentraciones de SO_2 y SO_4^- en el aire en España, respectivamente.

Un modelo físico de transporte transfronterizo queda justificado si nos atenemos a la escala de transporte que presentan el SO_2 y el NO_x , sin más que considerar la distancia media de transporte entre fuentes de SO_2 y NO_x y receptores de HNO_3 y H_2SO_4 , y los tiempos de residencia del SO_2 y NO_x . Ya que si nos atenemos a los promedios climatológicos, esta distancia podría oscilar entorno a 400 Km /día, y sus tiempos de residencia, según los trabajos

de Rodhe (1978) y Levine y Schwartz (1982) podrían oscilar entre 1 y 3 días. Por tanto, las distancias de transporte oscilarían entre 400 y 1200 Km, que se situarían en la denominada escala regional de transporte. Desde el punto de vista dinámico se suelen emplear dos métodos distintos en el estudio del la difusión atmosférica:

- **El método de Lagrange.** Se acompaña al contaminante en su movimiento o evolución. Se considera una burbuja de aire que se avecta, normalmente sin deformar , es decir, suponiendo que toda la columna de aire se mueve a la velocidad del viento medio de un nivel determinado. Basándose en este método se desarrollan modelos que pueden ser lineales o no, dependiendo del tratamiento de la química atmosférica que se haga . Los primeros son los más socorridos por su mayor simplicidad y suponen una cinética de primer orden en las transformaciones químicas de los óxidos de nitrógeno y azufre. Pero es bien conocido que éstas cinéticas no son de primer orden, con lo cual los modelos lagrangianos introducen un error de partida. No obstante, estos modelos lagrangianos parecen ser capaces de reproducir con un grado de aproximación suficiente los campos de deposición de SO_2 , SO_4^- y NO_3^- . Entre estos modelos lagrangianos cabría señalar el ya clásico de Eliassen y Saltmones (1983), el de Renner et al (1985) o el de Ellento et al (1985).

- **El método de Euler** , según el cual la evolución del contaminante esta referido en todo momento a un sistema de coordenadas fijo . Se divide el espacio en celdas tridimensionales y se estudia la variación de la concentración de las especies químicas en cada celda con el tiempo. Son capaces de incorporar muchos más detalles sobre los procesos de transporte,

incorporación de materia en la nube y deposición, así como pueden considerar un mayor número de reacciones químicas y una cinética más compleja. No obstante, los requisitos de entrada del modelo son mucho más exigentes, necesitando conocer el campo tridimensional inicial de concentraciones y precisando además mucha mayor capacidad computacional. Entre los modelos eulerianos de escala regional cabe destacar el modelo desarrollado por Carmichael y Peters (1984) y Carmichael et al (1986), así como una mejora de éste realizada por Carmichael, Peters y Saylor (1991).

Además de los ya citados, son muchos los modelos desarrollados para caracterizar el transporte transfronterizo de estos contaminantes desde un punto de vista físico (Eliassen et al., 1975 , 1977 , 1978 , 1982 ,1983; Pacyna et al., 1984; Renner et al (1985), Ellento et al (1985), Jansen y Asman, 1988; Klaic, 1990; Tuovinen et al, 1993; Calori y Finzi, 1995), llegando a obtener resultados aceptables cuando se dispone de buenos inventarios de focos y de una buena discretización de las rejillas para alimentar estos modelos.

Como ya sabemos, la concentración de un contaminante en la estación receptora , va a depender de una suma compleja de factores que varían desde la intensidad y la distribución de las emisiones, sus interacciones con procesos químicos en el aire, hasta factores meteorológicos de origen térmico, de ventilación, de humedad, etc. La importancia de estos factores en la presencia de altas concentraciones no se pueden deducir a priori. Sin embargo cuando se dispone de suficiente cantidad de datos sobre las *concentraciones registradas en la estación receptora*, será posible que nos acerquemos a la interrelación existente entre las concentraciones del contaminante y otros parámetros que se piensa son característicos de la química del aire, de

emisiones o meteorológicos. En definitiva, se nos abre un nuevo campo que permite el estudio de la concentración de contaminantes utilizando herramientas estadísticas. Los trabajos de esta índole que abordan este problema pueden agruparse en cuatro categorías: aproximaciones temporales, aproximaciones espaciales, aproximaciones espacio-temporales y estudios de fuentes.

Las aproximaciones temporales más antiguas (principio de los 80) estudian la existencia o no de tendencia antropogénica en la concentración de los contaminantes registrados en las estaciones receptoras. Se utilizan test de tendencia no paramétricos (Barchet et al, 1987), análisis de regresión (Dana y Easter, 1987), modelos ARMA y ARIMA (Bilonick y Nicholas, 1983; Hernández et al., 1991,1992; Hsu, 1992; Manteiga et al., 1993; Milionis y Davies, 1994a, 1994b).

Las aproximaciones espaciales consisten en considerar los datos de deposición seca o húmeda (ácida) como valores de una variable aleatoria espacial . Elaboran mapas de deposición para un periodo de tiempo dado, difiriendo entre las técnicas de interpolación utilizadas. Entre estos trabajos destacan el de Finkelstein (1984), Seilkop y Finkelstein (1987), Endlich et al (1988) y Eynon (1988).

La tercera aproximación, la espacio- temporal utiliza modelos basados en variogramas espacio-temporales y covarianzas considerando los datos de contaminación como valores de una variable aleatoria espacio-temporal. Destacan los trabajos de Bilonick (1983, 1985).

Y la cuarta de las aproximaciones, que estudia las fuentes de la contaminación registrada en las estaciones receptoras hace uso de las

técnicas estadísticas multivariantes. La más usada es el análisis factorial, utilizada por Feelay y Liljestrang (1983), Sievering (1987), Zeng y Hopke (1989), Bridgman (1992) y Kessler et al (1992). Otra técnica estadística muy utilizada es el análisis de componentes principales . Destacan los trabajos de Wolff et al (1986), Crawley y Sievering (1986) y Eder (1989). Buscan establecer regiones receptoras homogéneas en cuanto al origen de las concentraciones registradas en las estaciones receptoras.

Podemos concluir diciendo que existen dos modos diferentes en la búsqueda del origen o de las regiones fuentes que generan concentraciones de índole contaminante en las estaciones receptoras de medida; bien utilizando técnicas estadísticas que nos den información sobre el origen de esa contaminación o bien elaborando un modelo a escala regional que reproduzca el conjunto de procesos químicos y físicos que implica todos los procesos hasta el momento de la deposición del contaminante. En estas dos líneas nos moveremos en el presente trabajo.

Este tipo de trabajos, con datos de concentraciones de la red EMEP (ver capítulo II), para la Península Ibérica son más bien escasos. En este sentido, los únicos trabajos realizados al respecto se han llevado a cabo en el seno del Departamento en el que se presenta esta Tesis. Así cabe destacar los trabajos de Piorno J. (1992) , Gimeno L. (1994) y Mendez R. (1996) . En los dos primeros se hace especial hincapié en el problema de la precipitación ácida, buscando aquellas fuentes que generan precipitación ácida en España. El tercero de los trabajos, supone un avance en cuanto que se pasa a tratar el tema de la concentración en el aire, analizando los gases SO_2 y NO_2 , y efectuando de nuevo una búsqueda de las fuentes que contribuyen a

concentraciones elevadas en los sitios receptores. El presente trabajo se mueve en la dirección del trabajo de Méndez, pero ampliando el estudio a los aerosoles SO_4^- , SPM y NH_4^+ y gas+aerosol $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$, depurando la técnica estadística en la búsqueda de las fuentes, desarrollando un modelo de transporte lagrangiano más completo y buscando también un modelo de naturaleza estadística. Lo cuál permitirá contrastar la calidad de ambas técnicas.

1.5 OBJETIVOS

Los objetivos fundamentales que se pretenden lograr con la realización de la presente memoria son :

- Efectuar un detallado análisis estadístico de los contaminantes citados, registrados en las estaciones EMEP que más tiempo llevan funcionando en España.
- Determinar las regiones fuentes que contribuyen de forma más significativa a la contaminación registrada en la estación EMEP de Logroño.
- Buscar la relación y la influencia existente entre los patrones de las emisiones de los contaminantes y las concentraciones de SO_2 , NO_2 , sulfato y nitrato en el aire .
- Desarrollar un modelo físico de transporte de contaminación transfronteriza que reproduzca las concentraciones diarias de SO_2 y SO_4^- y un modelo estadístico que reproduzca las concentraciones mensuales de la contaminación registrada en cada estación.

CAPÍTULO II :

ESTACIONES Y DATOS DE TRABAJO

2.1 INTRODUCCIÓN

Una vez que se llega al consenso internacional de que pueden existir una serie de sustancias en la atmósfera , que en cantidades no normales, pueden perjudicar a personas, animales y cosas, deberíamos de ser capaces de detectar estas anomalías. ¿ Como se detectan estas anomalías ? , pues con base a una red de vigilancia que permitirá : poner de manifiesto el problema, realizar su seguimiento y poder llevar a cabo una previsión del mismo, adoptando las medidas oportunas.

Como ya se mencionó en el capítulo I, la contaminación atmosférica no es un hecho meramente local. Ésta puede tener su origen en lugares remotos desde los que deja notar sus efectos. Así, cuando esta contaminación no respeta fronteras y sus impactos pueden estar localizados en países distintos a los países emisores estamos hablando de **Contaminación Transfronteriza**.

El carácter internacional o transfronterizo de esta contaminación obliga a la necesidad de abordar políticas y estrategias de reducción para combatirla, que han de ser inevitablemente fruto de un acuerdo también internacional. Ante esta necesidad se suscribió, en el ámbito de las Naciones Unidas, el 18 de Noviembre de 1979, el Convenio Sobre Transporte a Larga Distancia y Transfronterizo de Contaminantes Atmosféricos (UN/ECE LRTAP). Este

Convenio conocido como Convenio de Ginebra entro en vigor el 16 de Marzo de 1983 y fue ratificado por 31 países miembros, entre ellos la Comunidad Europea y consiguientemente España.

Las medidas de la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia se llevan a cabo en la red BAPMON-EMEP (Background Air Pollution Monitoring Network-European Monitoring and Evaluation Programme). Esta red mide composición química de la precipitación , y concentraciones de gases y partículas en el aire. Son estas últimas medidas las que nos interesan para el desarrollo de este trabajo. Veamos a continuación en más detalle las características de estas estaciones EMEP.

2.2 ESTACIONES EMEP

El programa EMEP recomienda atenerse al Manual Internacional de las Operaciones de Medida de la Contaminación Atmosférica , para establecer la localización de las estaciones de medida. Este manual fue publicado en 1980 por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) en colaboración con el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). En él se dan los criterios de emplazamiento y características de los tres tipos de estaciones de medida de la contaminación atmosférica que existen : estaciones base, estaciones regionales y estaciones regionales con programa ampliado. Las estaciones EMEP, al medir contaminación transfronteriza, han de ser consideradas como estaciones de tipo regional. Los requisitos a cumplir por este tipo de estaciones son :

- Deben estar ubicadas en un ambiente rural, evitando los ambientes suburbanos, que en un futuro no muy lejano pudieran ser urbanizados.
- Deben estar lo suficientemente alejadas de zonas edificadas, con el fin de que no se hallen dominadas por las fluctuaciones de la contaminación procedente de fuentes locales.
- Deben estar situadas al menos a 40 Km de distancia de grandes fuentes. Estas grandes fuentes pueden ser centrales eléctricas de combustible fósil. Si la distancia hubiera de ser menor, se ha de contar con registros de viento que permitan eliminar los datos obtenidos no representativos.
- Deben evitarse los valles, que acumularían aire frío y estable en las noches de invierno. Las cimas o altas laderas de las zonas elevadas son más adecuadas. No obstante, los picos de las montañas son poco adecuados al no representar las condiciones regionales medias.
- Deben evitarse ubicaciones donde el viento sea fuerte, siendo el emplazamiento idóneo un claro en el bosque.

A estas exigencias habría que añadir el criterio del Programa EMEP, de que la separación máxima entre estaciones sea de 250-300 Km.

Teniendo en cuenta estas exigencias, se hace un estudio de posibles lugares de ubicación para estas estaciones. Resultando ocho emplazamientos posibles : Finisterre (La Coruña), Ciba (Valladolid), San Pablo de los Montes (Toledo), La Cartuja (Granada), Roquetas (Tarragona), Logroño, Tortosa (Tarragona) y Figueras (Gerona).

La red EMEP comenzó funcionando con una sola estación, San Pablo de los Montes en 1984, y en 1993 ya funcionaban seis : San Pablo de los

Montes (Toledo), La Cartuja (Granada), Roquetas (Tarragona), Logroño, Noia (La Coruña) y Mahón (Menorca).

Los datos para la realización de esta memoria corresponden a 4 de ellas: San Pablo de los Montes, Roquetas, La Cartuja y Logroño, por disponer de medidas de concentraciones diarias de gases y partículas completas en el periodo 1989-94 . En la figura 2.1 podemos ver la situación sobre España de estas cuatro estaciones.

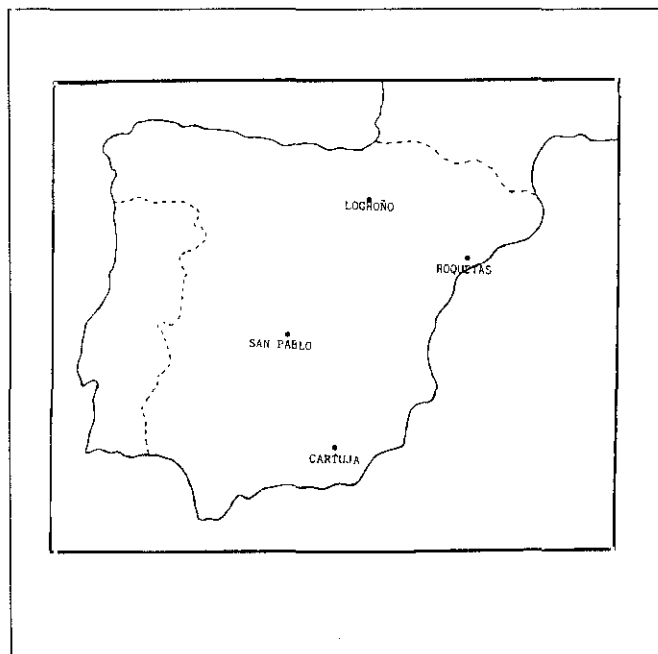


Fig. 2.1 Estaciones EMEP objeto de estudio en este trabajo

Las características geográficas de estas estaciones son:

La Cartuja

La estación se encuentra situada en el Observatorio Geofísico de La Cartuja, dependiente de la Universidad de Granada y próximo a esta ciudad.

Sus coordenadas geográficas son :

Latitud : 37° 12' 24" N

Longitud : 3° 35' 42" W

Altitud : 720 m

San Pablo de los Montes

La estación está situada en el Observatorio Geofísico de San Pablo de los Montes (Toledo, dependientes del Instituto Geográfico Nacional. La posición geográfica es :

Latitud : 39° 53' 5" N

Longitud : 4° 3' 40" W

Altitud : 515 m

Roquetas

Situada en el Observatorio Geofísico-Meteorológico del Ebro, perteneciente a la Compañía de Jesús, cerca de Roquetas (Tarragona). Su ubicación geográfica es :

Latitud : 40° 49' 14" N

Longitud : 0° 29' 37" E

Altitud : 50 m

Logroño

Esta estación se halla en el Observatorio Geofísico de Logroño, que depende del Instituto Geográfico Nacional. Las características geográficas del emplazamiento son :

Latitud : 42° 27' 28" N

Longitud : 2° 30' 12" W

Altitud : 370 m

2.3 PROGRAMA DE MEDIDAS E INSTRUMENTACIÓN DE MEDIDA

En estas estaciones, y de acuerdo con el Órgano Director del EMEP, se efectúan diariamente las siguientes medidas:

- En el aire :

* Gases : SO_2 y NO_2 .

* Aerosoles : $\text{SO}_4^{=}$, SPM y NH_4^+

* Gases + aerosoles : HNO_3 (gas) + NO_3^- (aerosol) y

NH_3 (gas) + NH_4^+ .

- En la precipitación :

* Cantidad de precipitación.

* pH , conductividad.

* H^+ , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , k^+ , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} .

A estas medidas hay que añadir turbiedad atmosférica que pertenece al programa BAPMON de la OMM, y medidas de ozono (O_3).

La instrumentación de que dispone toda estación de la red EMEP para efectuar medidas de contaminación es la siguiente :

- Un captador de SO_2 . La retención del SO_2 se lleva a cabo haciendo pasar el aire por un borboteador con peróxido de hidrógeno durante 24 horas. La muestra se analiza posteriormente en el laboratorio. El captador utilizado es el captador MCV, modelo CPV-8D/ SO_2 , con capacidad para 8 muestras diarias.
- Un captador de NO_2 . El funcionamiento es análogo al del captador de SO_2 , con la diferencia de que el borboteador contiene trietanolamina. El sistema

utilizado es un captador MCV-8D/N, con capacidad, también, para 8 muestras diarias.

- Un captador de partículas totales en suspensión. Se utiliza el método gravimétrico, haciendo pasar el aire por un filtro de vidrio que será pesado y analizado en el laboratorio. El sistema utilizado es el captador de alto volumen MCV, modelo CAV-A, con portafiltros de 120 mm de diámetro útil y caudal regulable de 15 a 40 m³/h.
- Dos captadores de medio volumen. En uno de ellos se capta HNO₃ (gas) y NO₃⁻ (partícula) y consiste en hacer pasar el aire por un filtro impregnado de una solución de NaOH al 1% de metanol. El sistema utilizado es un MCV, modelo CMV-8D, con portafiltro de 37 mm de diámetro y caudal regulable entre 0,5 y 2,5 m³/h. El otro captador se usa para la medida de NH₃ y NH₄⁺, haciendo pasar el aire a través de un filtro impregnado en una solución de ácido oxálico al 3% en metanol . El modelo de captador utilizado es el mismo que el último señalado.
- Un analizador continuo de ozono, que utiliza un método basado en fluorescencia ultravioleta.
- La precipitación se recoge en un pluviómetro automático que se mantiene cerrado en los periodos secos y se abre a una intensidad de la precipitación dada, que se puede programar. La muestra de agua recogida se analiza posteriormente en el laboratorio. El sistema utilizado es el colector ERNI, modelo ARS-721

2.4 COORDINACIÓN Y PRODUCTOS DE SALIDA DEL PROGRAMA EMEP

La coordinación técnica del Programa EMEP corre a cargo de tres centros :

- El Centro de Coordinación Meteorológica Occidental (MSC-W), situado en Oslo.
- El centro de Coordinación Meteorológica Oriental (MSC-E), situado en Moscú.
- El centro de Coordinación Química (CCC), controlado por el Instituto Noruego de Física del Aire (NILU).

Los dos primeros centros cuantifican el transporte y la deposición de los contaminantes mediante modelos de simulación . El tercero fija los métodos de muestreo, análisis, control de calidad, almacenamiento y tratamiento de los datos, así como el inventario de emisiones y la organización de seminarios.

En España los organismos responsables del funcionamiento del programa EMEP son :

- La Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y el Instituto Nacional de Meteorología.
- El Instituto de Salud Carlos III, mediante el Área de Contaminación Atmosférica del Centro Nacional de Sanidad Ambiental.

Una vez tomadas las muestras diarias de todas las sustancias reseñadas anteriormente en cada una de las estaciones de la red EMEP señaladas, se trasladan a los laboratorios del Instituto de Salud Carlos III en donde se determinan las concentraciones diarias. Esta información es traspasada al Instituto Nacional de Meteorología, que elabora unos boletines

mensuales en donde figuran: los resultados de los análisis químicos de los distintos componentes atmosféricos muestreados; las trayectorias de las masas de aire desde 48 horas antes de su llegada a la estación receptora; y la situación sinóptica general.

Estas trayectorias van a ser fundamentales para el desarrollo de esta memoria, pues van a constituir el soporte básico para la búsqueda de las fuentes de los contaminantes y para el desarrollo del modelo físico de transporte transfronterizo. Van a representar el camino seguido por una partícula de aire, lo cual nos va a suministrar información sobre la procedencia y residencia de la masa de aire contaminado. Se calculan a partir de los análisis (realizados cada 6 horas) del Modelo de Área Limitada (LAM) del Instituto Nacional de Meteorología (INM), basándose en los archivos de los datos de viento utilizando un enfoque cinemático. El intervalo de tiempo se fija en 48 horas y se obtiene para tres niveles de presión. Los niveles elegidos son: 950 hPa .- Se elige este nivel por corresponder aproximadamente a la altitud media de España, esto es , unos 500 m.

850 hPa .- Corresponde, aproximadamente a una altitud de 1500 m de altura, promedio de la capa límite planetaria. Capa en la que tienen lugar, fundamentalmente, los cambios difusivos.

700 hPa .- Nivel a una altura de unos 3000 m, correspondiendo a la atmósfera libre.

Estas trayectorias calculadas tienen una salida gráfica, que es incorporada a los boletines mensuales de los que hablábamos antes. En estos gráficos se pueden observar las trayectorias seguidas durante las 48 horas anteriores a la estación seleccionada. Un ejemplo de esta salida gráfica del

modelo se puede observar en la Figura 2.2, en donde la trayectorias aparecen fraccionadas en intervalos de 6 horas, de modo que los tramos entre flechas que se pueden observar corresponden a recorridos de 6 horas.

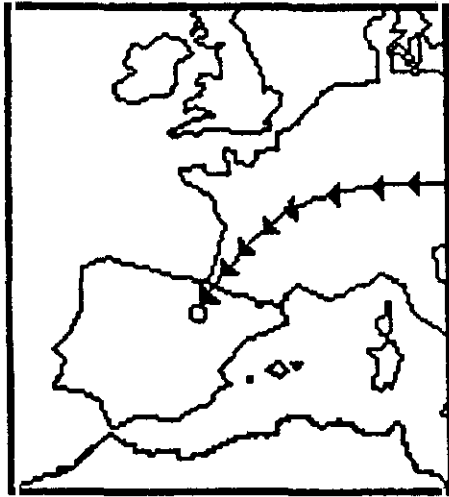


Fig.2.2. Ejemplo de salida gráfica de las trayectorias de las masas de aire desde 48 horas antes.

Una explicación más rigurosa sobre el tratamiento de las trayectorias de las masas de aire es llevada a cabo en el punto siguiente.

Como complemento de la información anterior se adjuntan los mapas sinópticos. Estos mapas corresponden al nivel del suelo y al nivel de 1500 m (850 hPa) y son elaborados por el Instituto Nacional de Meteorología.

De los tres niveles para los que se estiman las trayectorias de las masas de aire, vamos a poner nuestra atención exclusivamente sobre el de 850 hPa, por considerarlo el más representativo . Siendo este nivel el más referenciado en los diferentes trabajos consultados.

2.5 TRATAMIENTO DE LAS TRAYECTORIAS

El procedimiento de cálculo de las trayectorias sigue un enfoque cinemático y es análogo al desarrollado por Kallberg (1984) del Servicio Meteorológico Noruego.

El modelo utilizado es de ecuaciones primitivas con coordenada vertical $\sigma = p/p_s$ (cociente entre la presión en un punto y la presión en superficie) para facilitar el tratamiento orográfico y como coordenadas horizontales la latitud θ y la longitud Γ . La formulación, que utiliza de las ecuaciones de evolución del estado de la atmósfera, es:

Ecuaciones de diagnóstico

- Ley de los gases
- Ecuación Hidrostática

Aproximación hidrostática

$$\frac{\partial \phi}{\partial \ln \sigma} = -RT$$

Ecuaciones de pronóstico

- Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial p_s}{\partial t} + \frac{1}{(a \cos \Theta)} \left\{ \frac{\partial (p_s u)}{\partial \Gamma} + \frac{\partial (p_s v \cos \Theta)}{\partial \Theta} \right\} + \frac{\partial (p_s \sigma)}{\partial \sigma} = 0$$

- Ecuación del movimiento

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \cos^{-1} \Theta Z p_s v \cos \Theta + (a \cos \Theta)^{-1} \frac{\partial (\phi + E)}{\partial \Gamma} + RT(a \cos \Theta)^{-1} \frac{\partial (\ln p_s)}{\partial \Gamma} + \sigma \frac{\partial u}{\partial \sigma} = F_u$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + Z p_s u + a^{-1} \frac{\partial (\phi + E)}{\partial \Theta} + RT a^{-1} \frac{\partial (\ln p_s)}{\partial \Theta} + \sigma \frac{\partial v}{\partial \sigma} = F_v$$

- Ecuación de la termodinámica

$$\frac{\partial T}{\partial t} + p_s^{-1} \left\{ (a \cos \Theta)^{-1} (p_s u \frac{\partial T}{\partial \Gamma} + p_d v \cos \Theta \frac{\partial T}{\partial \Theta}) + p_s \sigma' \frac{\partial T}{\partial \sigma} - \frac{KT\Omega}{\sigma} \right\} = Q$$

- Ecuación de la humedad

$$\frac{\partial q}{\partial t} + p_s^{-1} \left\{ (a \cos \Theta)^{-1} (p_s u \frac{\partial q}{\partial \Gamma} + p_s v \cos \Theta \frac{\partial q}{\partial \Theta}) + 2 p_s \sigma' \frac{\partial q}{\partial \sigma} \right\} = S$$

donde;

p = presión atmosférica

p_s = presión atmosférica en superficie

ϕ = geopotencial

R = constante de los gases

T = temperatura

Θ = Latitud

a = radio de la Tierra

K = calor latente

Q = calentamiento a escala inferior a la red

F_u = fuerza por unidad de masa a escala inferior a la red (componente zonal)

F_v = fuerza por unidad de masa a escala inferior a la red (componente meridional)

q = razón de mezcla

S = variación temporal de q a escala inferior a la red

u = componente zonal de la velocidad

v = componente meridional de la velocidad

Ω = velocidad relativa de la presión (dp/dt)

$$\Omega = p_s \sigma' + \sigma \left\{ \frac{\partial p_s}{\partial t} + (a \cos \Theta)^{-1} (u \frac{\partial p_s}{\partial \Gamma} + v \cos \Theta \frac{\partial p_s}{\partial \Theta}) \right\}$$

Z = vorticidad potencial absoluta

$$Z = p_s^{-1} \left\{ f + (a \cos \Theta)^{-1} \left(\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial (u \cos \Theta)}{\partial \Theta} \right) \right\}$$

f = parámetro de Coriolis

E = energía cinética por unidad de masa

$$E = \frac{1}{2} \{ u^2 + \cos^{-1} \Theta v^2 \cos \Theta \}$$

Estas ecuaciones se discretizan en la horizontal mediante la técnica de diferencias finitas centradas, que consiste en aproximar derivadas por incrementos. Se utiliza la rejilla tipo C de Arakawa, que consiste en evaluar p_s , T y q en los vértices de la rejilla, u y v en los puntos medios de los lados y Z en el centro.

El intervalo de rejilla usado es de 0.91° de longitud y 0.91° de latitud. La discretización vertical se produce en 15 niveles de coordenadas σ más juntos cerca del suelo y más separados entre sí a niveles altos. Estos 15 niveles se convierten posteriormente en 10 niveles p. El tiempo se discretiza mediante un paso de 7.5 minutos.

Estas ecuaciones resuelven la dinámica de gran escala y los procesos de condensación-precipitación. El modelo parametriza, es decir, representa en función de las variables y escalas resueltas por las ecuaciones, la interacción atmósfera-suelo, atmósfera-océano y atmósfera-hielo, los efectos orográficos, la difusión turbulenta, la convección, los efectos de las nubes y la radiación.

Los datos de salida son usados por el modelo de trayectorias tal y como se presentan para su archivo, que son análisis cada 12 horas (00Z y 12Z) y predicciones cada 6 horas hasta un total de 48 horas. Con ellos se elaboran

trayectorias pasadas, o retrotrayectorias (hasta 48 horas antes) y trayectorias futuras (hasta 48 horas después).

Los campos de viento horizontal (u y v) se interpolan linealmente en el tiempo. Cada medio paso de tiempo se interpola también de forma lineal en el espacio, llevando el viento a la posición de la partícula dada y calculando así la nueva situación de la misma, expresada en latitud y longitud.

Las posiciones consecutivas vendrán determinadas por la siguiente ecuación:

$$x(t_0 + dt) = x(t_0) + dtV(x^*(t_0), t_0 + 0.5dt)$$

siendo

$$x^*(t_0) = x(t_0 - dt) + 1.5dt V(x^*(t_0 - dt), t_0 - 0.5 dt)$$

y

$x(t_0)$ la posición inicial

$x(t_0 + dt)$ la posición final

v el viento horizontal

Este método no utiliza la velocidad vertical, por lo tanto las trayectorias calculadas son bidimensionales y referidas al nivel de presión de los datos de viento de partida que pertenecían a uno de los 10 niveles p de almacenamiento del modelo. Si se desea calcular las trayectorias en cualquier otro nivel se puede proceder a una interpolación vertical de los datos de viento. El hecho de no incluir la velocidad vertical no supone un gran error, puesto que ésta sólo es significativa en los movimientos a gran escala de la atmósfera, siendo su incidencia para 48 horas, que es lo máximo que permite el modelo, muy pequeña (Martin y Mithieux, 1987).

2.6 DATOS DE TRABAJO

En este trabajo se pondrá especial atención en las medidas de concentraciones diarias de contaminantes efectuadas en el aire. Especialmente en los contaminantes responsables o relacionados con lo que se ha denominado contaminación ácida : los gases SO_2 , NO_2 , los aerosoles NH_4^+ (especie básica) y SO_4^- y los gas+aerosol $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$. También dedicaremos nuestra atención a la materia particulada en suspensión (**SPM**), en cuanto que su estudio no abunda mucho en la literatura. De estos elementos se ha hablado extensamente en el capítulo I, por tanto en este punto simplemente recordarlos.

CAPÍTULO III :

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DIARIAS DE LOS CONTAMINANTES DEL AIRE EN LAS ESTACIONES EMEP DE ESPAÑA.

3.1 INTRODUCCIÓN

Para llevar a cabo una descripción inicial de las características más relevantes que puedan apreciarse en una serie de datos de una determinada variable debe de procederse a la determinación de medidas o parámetros que intenten resumir la cantidad de información que dicha serie pueda comportar, poniendo de relieve las peculiaridades que destaquen en el conjunto de los datos.

Por tanto, en este tercer capítulo, se procederá a efectuar un análisis estadístico de las concentraciones diarias de los contaminantes del aire en las cuatro estaciones EMEP en España de las que más datos se disponen, esto es : La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño. Tratando de lograr con ello un mejor conocimiento de las características espaciales y temporales de los siete contaminantes analizados.

Para un mejor y más profundo conocimiento acerca del comportamiento de las variables tratadas, este tercer capítulo aparece reforzado con los

anexos I , II y III. En el anexo I aparecen las tablas con los parámetros estadísticos más interesantes para las concentraciones, anual y estacionalmente. En el anexo II se pueden ver las representaciones gráficas de los histogramas y series temporales de cada uno de los contaminantes estudiados. Y en el anexo III, aparecen representadas la evolución de las concentraciones medias mensuales desde enero de 1989 hasta diciembre de 1994, para cada contaminante y comparativamente para las cuatro estaciones

En las tablas del anexo I aparecen reflejados el número de datos (N), el valor medio , la mediana (med.), varianza (Var.), valor máximo (Máx.) y mínimo (mín.), coeficiente de variación ($V\%$) e índice de asimetría (A_p) para cada año, y estacionalmente por meses globales. Según esto, podrá apreciarse que hemos escogido como parámetros representativos de la posición, dentro de la serie de los datos, la media y mediana. Como parámetros representativos de la dispersión: la varianza, la dispersión absoluta (Máximo - mínimo) y el coeficiente de variación de Pearson. Y como parámetros representativos de la forma de la distribución el coeficiente de asimetría de K. Pearson.

Por su propia definición, conviene señalar que si el valor de la mediana es inferior al valor de la media aritmética, supone una tendencia hacia valores altos en un número menor al cincuenta por ciento de los datos; lo que de algún modo revela la existencia de ciertos episodios de contaminación con concentraciones altas.

Cuanto más dispersas sean las observaciones, mayores serán las desviaciones respecto a la media, y mayor, por tanto, el valor numérico de la varianza.

El coeficiente de variación de Pearson es muy útil para comparar medias aritméticas de dos distribuciones.

Con el fin de obtener una primera idea de cual es la forma de la distribución de los datos se determina el coeficiente de asimetría de Pearson. De modo, que si nos encontramos con distribuciones asimétricas positivas, será indicio de la existencia de ciertos episodios que se corresponden con periodos de tiempo, no muy largos, con valores altos para las concentraciones de los contaminantes analizados.

3.2 RESULTADOS

3.2.1 DISTRIBUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES

En el anexo II, punto 2.1, podemos ver la representación gráfica de los histogramas de frecuencias de cada uno de los elementos tratados y en el mismo anexo II, pero el punto 2.2, la representación gráfica de las concentraciones diarias para todo el periodo de estudio, es decir, la serie temporal completa.

Las concentraciones de las sustancias en el aire son altamente variables día a día, tal y como puede verse en las series temporales del anexo II ya mencionado. En general, uno o más días de altas concentraciones asociadas con masas de aire contaminadas pueden ser seguidos por días de bajas concentraciones. Diferencias en las concentraciones entre dos periodos de tales características pueden ser de hasta tres ordenes de magnitud. Resultados parecidos son obtenidos por Sirois (1992) en el estudio que efectúa de las concentraciones de sustancias relacionadas con la acidez

durante el periodo 1983-1987 en Canadá. Estas diferencias son mayores en Roquetas, seguidas por Logroño, San Pablo de los Montes y La Cartuja en el caso del SO_2 . Para el NO_2 estas diferencias son mayores en Logroño, seguidas por La Cartuja, San Pablo de los Montes y Roquetas. En el caso del SO_4^- el orden de mayor a menor diferencia sería San Pablo de los Montes, Logroño, La Cartuja y Roquetas. Para el NH_4^+ nos encontramos con las mayores diferencias en Logroño, seguida de Roquetas, San Pablo y La Cartuja. Para la SPM el orden sería el siguiente: Logroño, Roquetas, La Cartuja y San Pablo, sin apenas diferencias entre estas dos últimas. Para el $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ las mayores diferencias aparecen en San Pablo y Logroño, seguidas por Roquetas y La Cartuja. Y finalmente, para el NH_3+NH_4 el orden sería : San Pablo, Roquetas, Logroño y La Cartuja. Estas diferencias pueden ser constatadas también mediante el índice de asimetría de Pearson. En la figura 3.1 podemos observar el valor de éste para cada elemento y comparativamente para las cuatro estaciones. Según podemos comprobar, se observa que todas las series de datos presentan una asimetría positiva, lo cual denota la existencia de ciertos episodios de contaminación. Si efectuamos un estudio a nivel global para todos los contaminantes, se observa que las mayores diferencias entre los periodos mencionados más atrás, o lo que es lo mismo, la estación que, en general, presenta una mayor dispersión, o un mayor índice de asimetría, es Logroño, seguida por San Pablo de los Montes y Roquetas, sin apenas diferencias entre estas dos últimas, y a una mayor distancia por La Cartuja. Por tanto, todo parece indicar que Logroño es más susceptible de sufrir un mayor número de episodios de contaminación seguidos por periodos de concentraciones bajas, y la estación que menor

periodos episódicos sufre es La Cartuja. Por su parte, San Pablo de los Montes y Roquetas presentan un carácter similar.

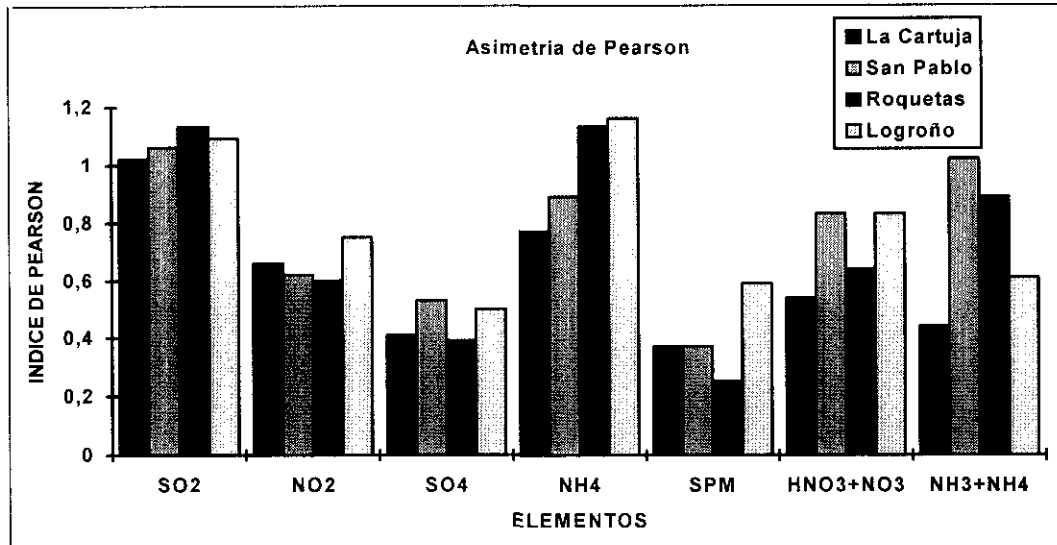


Fig. 3.1 Valores de la Asimetría de Pearson para cada contaminante en las cuatro estaciones EMEP.

Las concentraciones medias más bajas para todos los contaminantes, excepto el SO₂, se registran en San Pablo de los Montes, y para el SO₂ este mínimo tiene lugar en Roquetas. Sin embargo, Roquetas presenta las concentraciones medias más elevadas para el SO₄⁼, NH₄⁺, HNO₃+NO₃⁻ y NH₃+NH₄⁺. El máximo para el SO₂ se alcanza en Logroño, y para el NO₂ y la SPM en La Cartuja. Este estudio comparativo entre estaciones puede observarse en más detalle en la figura 3.2, en donde aparecen las concentraciones medias de todos los elementos. Denotar que el valor medio de la SPM se ha dividido entre 10, para que el gráfico mantuviese unas proporciones adecuadas. Si considerásemos las concentraciones medias de todos los contaminantes globalmente para cada estación, podríamos efectuar una jerarquización que nos mostrase que estaciones son las que registran

concentraciones más elevadas. Así, nos encontramos con que las estaciones, que en general, registran concentraciones más elevadas son: Roquetas y La Cartuja, seguidas de Logroño y muy distanciada encontramos a San Pablo de los Montes. El hecho de que La Cartuja presente concentraciones tan elevadas y que sin embargo sea la que menor carácter episódico presente hace desconfiar de sus características auténticas de estación EMEP. Si observamos su ubicación, hay que destacar su manifiesta cercanía a la ciudad, y por lo tanto es más factible que esté afectada en exceso por esa proximidad. Este aspecto ha sido puesto de manifiesto también por otros autores, así Stohl (1996) en un estudio estadístico sobre la relación fuente-recepción de las concentraciones de contaminantes y su aplicación al transporte de sulfato en Europa obtiene una correlación muy baja para La Cartuja, afirmando que esto indica que esta estación no es representativa para la investigación del transporte de contaminación a larga distancia.

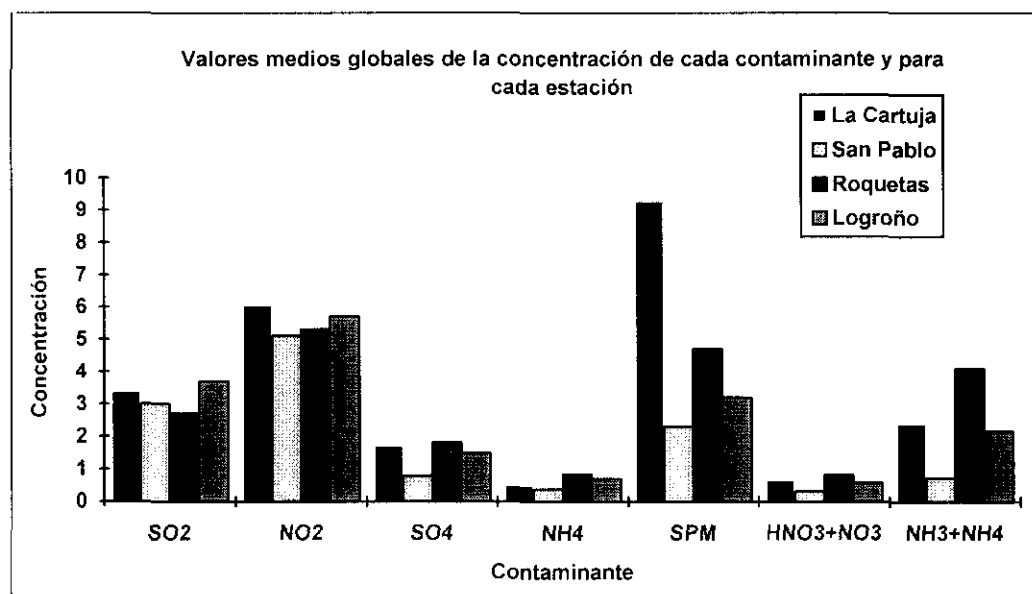


Fig. 3.2. Comparación de las concentraciones medias globales de cada contaminante entre las cuatro estaciones EMEP. (Unidades concentración: $\mu\text{g m}^{-3}$, SPM/10).

En el punto 2.1 del anexo II, podemos ver los histogramas de frecuencias para cada uno de los elementos analizados. Estos histogramas se caracterizan fundamentalmente por su asimetría positiva, ya comentada. Es decir, los histogramas indican que las distribuciones de las concentraciones presentan una asimetría hacia la derecha, esto es, hacia concentraciones elevadas.

El SO_2 presenta claramente una distribución de frecuencias unimodal en las cuatro estaciones, con un primer intervalo de clase que agrupa a casi un 40% de los datos totales, con una concentración inferior a $1.5 \mu\text{gm}^{-3}$. El 11% de los datos presentan una concentración superior a $8 \mu\text{gm}^{-3}$ en La Cartuja, el 12% y 14% presentan concentraciones superiores a $6.1 \mu\text{gm}^{-3}$ en San Pablo de los Montes y Roquetas respectivamente y para Logroño el 16% de los datos tienen concentraciones superiores a $7.8 \mu\text{gm}^{-3}$.

Los histogramas para el NO_2 son similares para las cuatro estaciones, caracterizándose por una distribución bimodal, con un primer intervalo de clase que presenta el máximo absoluto de frecuencias y otros dos máximos relativos con un número de frecuencias semejante. En La Cartuja el 12% de los datos presentan concentraciones superiores a $12 \mu\text{gm}^{-3}$, en San Pablo de los Montes y Roquetas el 14% y el 13% de los datos presentan concentraciones superiores a $10.1 \mu\text{gm}^{-3}$, y en Logroño el 12% de los datos presentan concentraciones superiores a $11.2 \mu\text{gm}^{-3}$.

El $\text{SO}_4^{=}$ y la SPM son, al presentar un menor índice de asimetría, las que recuerdan más a una forma campaniforme, pero sin llegar a abandonar la distribución asimétrica positiva, presentando este comportamiento en las cuatro

estaciones. Para el $\text{SO}_4^{=}$, en La Cartuja el 6% de los datos superan los $3.21 \mu\text{gm}^{-3}$, en San Pablo el 4% superan los $1.8 \mu\text{gm}^{-3}$, en Roquetas el 7% superan los $3.60 \mu\text{gm}^{-3}$ y en Logroño el 5% de los datos superan concentraciones de $3.20 \mu\text{gm}^{-3}$. Para la SPM, en La Cartuja el 6% de los datos superan los $174.5 \mu\text{gm}^{-3}$, en San Pablo de los Montes el 7% superan los $47 \mu\text{gm}^{-3}$, y en Roquetas y Logroño el 5% de los datos superan los $87 \mu\text{gm}^{-3}$ y los $69 \mu\text{gm}^{-3}$ respectivamente.

El NH_4^+ , al igual que el SO_2 , presenta una distribución claramente unimodal, con más del 50% de los datos agrupados en los dos primeros intervalos de clases. En La Cartuja el 7% de los datos superan los $1.27 \mu\text{gm}^{-3}$, en San Pablo el 12% superan los $0.85 \mu\text{gm}^{-3}$, en Roquetas el 15% superan los $1.74 \mu\text{gm}^{-3}$ y en Logroño el 14% de los datos superan los $1.45 \mu\text{gm}^{-3}$.

El $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$, exceptuando La Cartuja que presenta un forma un poco más campaniforme, se caracteriza por una distribución unimodal para el resto de las estaciones. Recordemos que La Cartuja era la estación que menor índice de asimetría presentaba. En La Cartuja el 7% de los datos superan la concentración de $1.41 \mu\text{gm}^{-3}$, en San Pablo el 10% de los datos superan los $0.70 \mu\text{gm}^{-3}$, en Roquetas y Logroño el 11% de los datos superan los $1.61 \mu\text{gm}^{-3}$ y $1.13 \mu\text{gm}^{-3}$ respectivamente.

Comportamiento análogo al $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ es el que podemos observar para el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$. En La Cartuja el 8% de los datos superan los $5.1 \mu\text{gm}^{-3}$, en San Pablo de los Montes el 17% supera los $1.44 \mu\text{gm}^{-3}$, en Roquetas el 16% superan los $8.5 \mu\text{gm}^{-3}$ y en Logroño el 11% supera los $4.41 \mu\text{gm}^{-3}$. En general,

todas las distribuciones unimodales de las que hemos hablado siguen aproximadamente una distribución log-normal.

3.2.2 ANÁLISIS TEMPORAL

Una vez obtenida una primera aproximación de como se caracterizan las distribuciones de la serie de datos de los contaminantes tratados y de como se distribuyen espacialmente, queremos ver como se han comportado en el tiempo. Comenzaremos viendo como han variado anualmente sus concentraciones medias para posteriormente caracterizar su comportamiento estacional. Así mismo, con el fin de concretar la tendencia de los contaminantes durante este periodo de tiempo se llevo a cabo un análisis de tendencia, consistente en efectuar un ajuste a una curva, en este caso mediante una regresión lineal, en la que la variable dependiente Y es la concentración y la variable independiente t es el tiempo. Con el fin de suavizar la serie temporal se ha desarrollado el análisis de tendencia a partir de las medias mensuales. La representación gráfica de la evolución temporal de estas medias mensuales para cada uno de los elementos y comparativamente para las cuatro estaciones de medida pueden verse en el anexo III.

3.2.2.1 EVOLUCIÓN ANUAL

En las figuras 3.3-3.9 podemos observar la variación de la concentración media anual desde 1989 hasta 1994 para el SO_2 , NO_2 , $SO_4^{=}$, NH_4^+ , SPM, $HNO_3+NO_3^-$ y $NH_3+NH_4^+$ respectivamente, para las cuatro estaciones

comparativamente. A continuación pasamos a detallar los resultados para cada elemento.

SO₂. En La Cartuja observamos un descenso continuo desde 1989 hasta 1992 de la media anual, un ascenso durante 1993, y un nuevo descenso en 1994. En San Pablo de los Montes existe un ascenso en 1990, y un descenso continuo hasta 1993, para volver a experimentar un ascenso en 1994. Roquetas presenta un descenso continuo desde 1989 hasta 1993 y un aumento en 1994. Y Logroño presenta un descenso desde 1989 hasta 1992, un leve ascenso en 1993 y de nuevo un descenso en 1994.

Los resultados obtenidos, de las rectas de tendencia, para el SO₂ han sido los siguientes:

$$\text{La Cartuja: } Y = 5.66 - 0.061 \cdot t$$

$$\text{San Pablo de los Montes: } Y = 5.83 - 0.078 \cdot t$$

$$\text{Roquetas: } 5.11 - 0.068 \cdot t$$

$$\text{Logroño: } Y = 7.79 - 0.11 \cdot t$$

En las cuatro estaciones se observa una tendencia decreciente, significativa a un nivel de confianza del 95%.

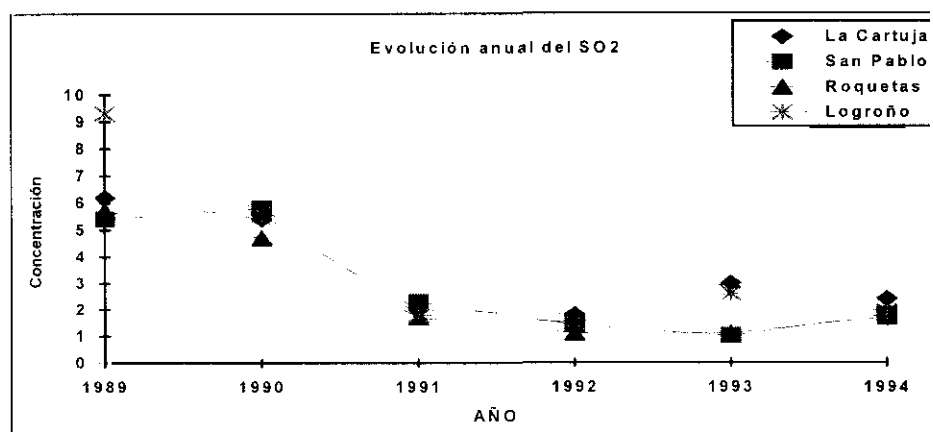


Fig. 3.3 Evolución anual del SO₂ para las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm^{-3}

Cabe destacar el comportamiento parecido para las cuatro estaciones. Caracterizándose por concentraciones medias anuales mucho más elevadas en los dos primeros años de estudio que en los restantes. Quedando patente y manifiesta la tendencia decreciente antes comentada, que puede ser observada sin más que ver la figura 3.3 o la correspondiente a las medias mensuales que aparecen en el anexo III.

Los compuestos de azufre provienen primordialmente de fuentes estacionarias, en concreto de las centrales térmicas, por quemar combustibles de elevado contenido en azufre, primordialmente carbón con contenido de azufre. La tendencia decreciente observada en este punto puede obedecer al uso creciente del gas natural y de la energía nuclear en la mayoría de los países europeos (Admunsen et al, 1992), en sustitución del carbón o del fuel, y al empleo de combustión en lecho fluidizado para quemar carbón donde se agregan óxidos o carbonatos de calcio que se combinan con los compuestos sulfurados para formar sulfatos, que se recogen con los humos, aparte de un eventual proceso de eliminación mecánica de piritas (contenido sulfuro de

hierro) del carbón mineral (Lecuoma y Rodriguez , 1995). Es evidente, que por ser las fuentes principales grandes instalaciones industriales, resulta fácilmente abordable el aplicar técnicas de reducción. Y lo mismo ocurre con el caso de la eliminación catalítica del azufre de los combustibles líquidos pesados del petróleo destinados a calefacciones y al transporte Diesel.

NO₂. La Cartuja y San Pablo de los Montes experimentan un descenso de 1989 a 1990, para ascender sucesivamente hasta 1993, y descender de nuevo en 1994. Roquetas experimenta un descenso desde 1989 hasta 1991, un ascenso continuado hasta 1993 y un descenso en 1994. Y Logroño experimenta un descenso de 1989 a 1990, un ascenso en 1991, un descenso en 1992, un ascenso en 1993, y un nuevo descenso en 1994.

En general, el análisis de tendencia arroja las siguientes rectas de ajuste:

$$\text{La Cartuja: } Y = 4.79 + 0.033 \cdot t$$

$$\text{San Pablo de los Montes: } Y = 3.98 + 0.031 \cdot t$$

$$\text{Roquetas: } Y = 5.08 + 5.62 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\text{Logroño: } Y = 4.38 + 0.030 \cdot t$$

Resultando una tendencia creciente significativa para La Cartuja y San Pablo de los Montes, a un nivel de confianza del 95%. Una tendencia también creciente para Logroño pero a un nivel de confianza del 90%. No resultando significativa la tendencia creciente para Roquetas.

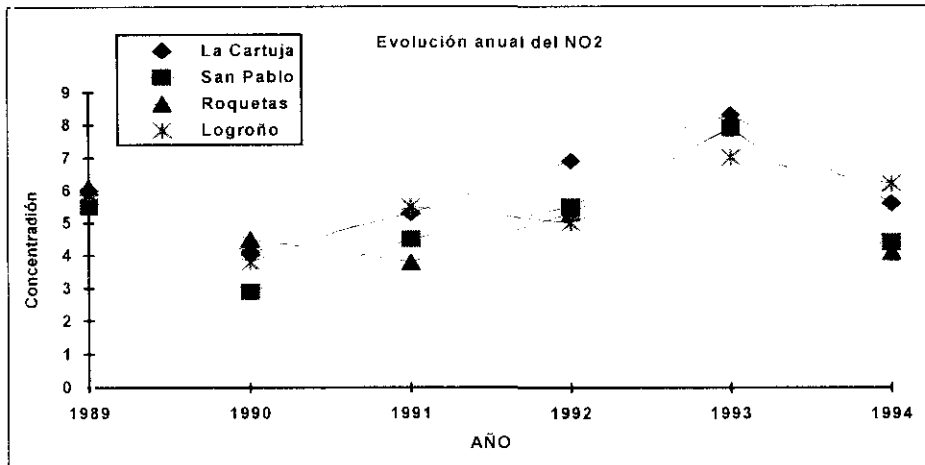


Fig.3.4 Evolución anual del NO₂ para las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm⁻³.

Las concentraciones más elevadas tienen lugar en 1993 para las cuatro estaciones, y las más bajas en 1990 también para las cuatro estaciones, observando un comportamiento similar en todas ellas, resultando como característica más importante de tal comportamiento esa tendencia creciente ya señalada y significativa en tres de las cuatro estaciones de medida.

La fuente principal, tanto natural como antrópica, del NO_x es la combinación del nitrógeno y el oxígeno atmosféricos, al ser sometidos a altas temperaturas, por lo que la combustión es una fuente de primera magnitud. La fuente principal va a ser la automoción, seguida de los restantes procesos de combustión. La tendencia creciente puesta de manifiesto puede ser resultado del aumento del sector del transporte y la no puesta en marcha de una política reductora de emisión de compuestos de nitrógeno en este sector.

SO₄⁼. La Cartuja presenta un descenso de la media anual de 1989 a 1990, un ascenso en 1991, un descenso en 1992, un ascenso en 1993 y de nuevo un descenso en 1994. San Pablo de los Montes presenta un descenso de 1989 a

1990, y un ascenso hasta 1993, para volver a descender en 1994. Roquetas experimenta un descenso importante desde 1989 hasta 1991, un ascenso hasta 1993 y un descenso en 1994. Logroño experimenta un descenso importante de 1989 a 1990, un ascenso hasta 1992, sin apenas variación en 1993 y un descenso en 1994.

Las rectas de tendencia resultantes fueron :

$$\text{La Cartuja: } Y = 1.85 - 3.87 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\text{San Pablo de los Montes. } Y = 3.30 + 1.59 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\text{Roquetas: } Y = 1.94 - 3.82 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\text{Logroño: } Y = 1.75 - 6.26 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

Estudiando la significatividad de estas rectas de ajuste se obtiene que ni la tendencia decreciente en La Cartuja y Roquetas, ni la tendencia creciente en San Pablo de los Montes son significativas. Resultando, sin embargo, significativa la tendencia decreciente en Logroño a un nivel de confianza del 95%.

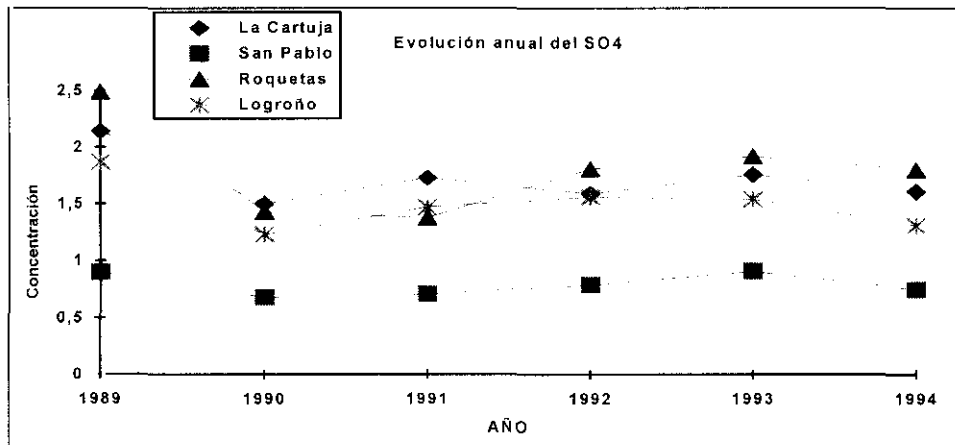


Fig.3.5 Evolución anual del SO_4^- para las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm^{-3} .

El año que presenta las concentraciones más elevadas es 1989 para las cuatro estaciones. Destacar la notable diferencia entre las medias anuales para San Pablo de los Montes y el resto de las estaciones, mucho más elevadas en este último caso.

NH₄⁺. En La Cartuja observamos un descenso de 1989 a 1990, un ascenso continuo hasta 1992, un ligero descenso en 1993 y de nuevo un ascenso en 1994. San Pablo de los Montes experimenta un ascenso de 1989 a 1990, un ligero descenso en 1991, un ascenso importante en 1992, de nuevo un descenso en 1993, y de nuevo un ascenso en 1994. En Roquetas observamos un descenso desde 1989 hasta 1991, un ascenso importante en 1992, un leve descenso en 1993, y de nuevo un descenso en 1994. Logroño, experimenta un descenso importante de 1989 a 1990, un ascenso también importante hasta 1992, un leve descenso en 1993, y de nuevo un descenso más importante en 1994.

Las rectas de ajuste obtenidas fueron:

$$\text{La Cartuja: } Y = 0.24 + 7.33 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\text{San Pablo de los Montes: } Y = 0.29 + 2.53 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\text{Roquetas : } Y = 0.65 + 4.94 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\text{Logroño : } Y = 0.59 + 2.96 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

Según esto, observamos una tendencia creciente para las cuatro estaciones. Si bien esta tendencia tan sólo va a ser significativa en La Cartuja y San Pablo de los Montes a un nivel de confianza del 95%.

Las concentraciones más elevadas se registran a partir de 1992 en las cuatro estaciones. Dando como resultado esa tendencia creciente en dos de las estaciones y un apuntamiento a la misma en las otras dos.

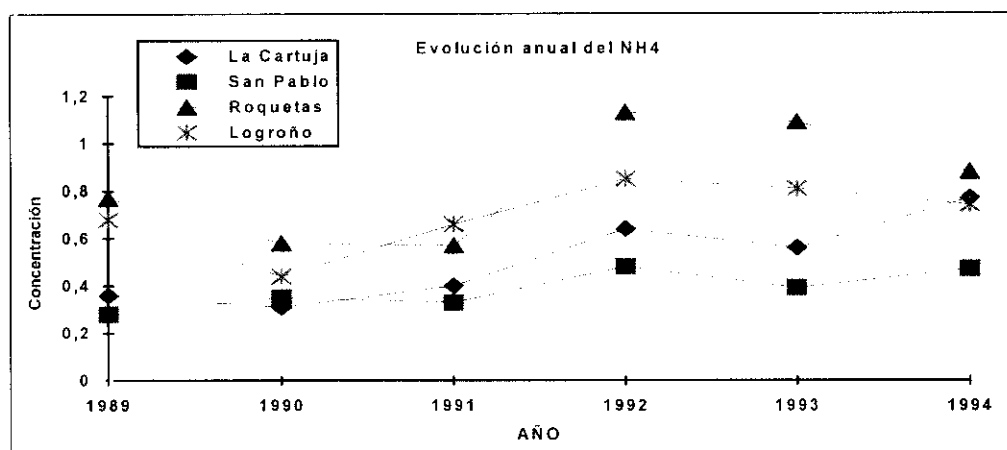


Fig.3.6. Evolución anual del NH_4^+ para las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm^{-3} .

SPM. Se observa como las medias anuales son muy superiores para La Cartuja con respecto del resto de las estaciones EMEP. Lo que puede ser debido a lo anteriormente comentado, esto es, su excesiva proximidad a la ciudad, y también a su cercanía al continente africano, donde el aporte de polvo sahariano puede ser muy importante. En la Cartuja observamos un ascenso importante de 1989 a 1990, un leve descenso en 1991, y un descenso más pronunciado hasta 1993, para terminar volviendo a ascender moderadamente en 1994. En San Pablo de los Montes no se observan grandes diferencias entre las medias anuales. En Roquetas y Logroño observamos un descenso importante de 1989 a 1990, manteniéndose prácticamente constante el resto de los años hasta 1994.

Las rectas de tendencia obtenidas son :

La Cartuja: $Y = 107.2 - 0.38 \cdot t$

San Pablo de los Montes: $Y = 23.6 - 0.014 \cdot t$

Roquetas: $Y = 50.7 - 0.096 \cdot t$

Logroño $Y = 36.5 - 0.11 \cdot t$

Se observa una tendencia decreciente en las cuatro estaciones. Si bien, tan sólo resulta ser significativo este descenso en La Cartuja y Logroño a un nivel de confianza del 95%.

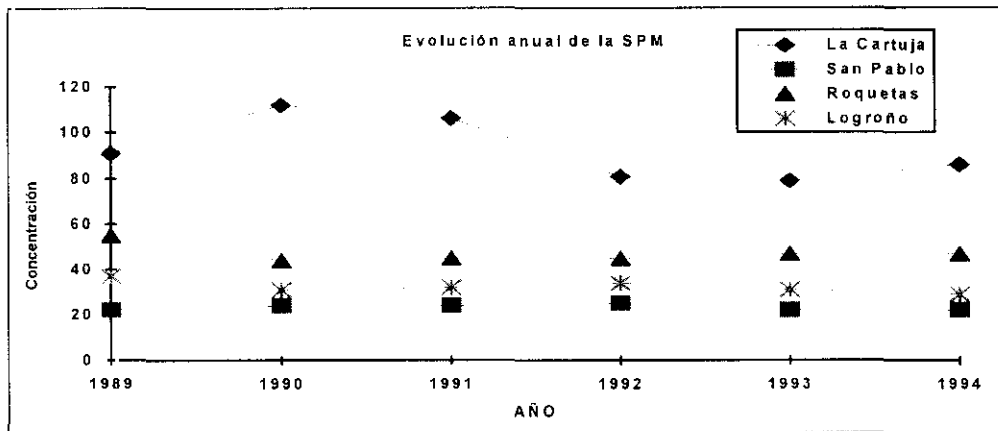


Fig. 3.7. Evolución anual de la SPM para las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm^{-3} .

HNO₃+NO₃⁻. La Cartuja experimenta un ascenso de 1989 a 1990, un descenso en 1991, un ascenso en 1992 y 1993, y un descenso importante en 1994. San Pablo de los Montes experimenta un ascenso de 1989 a 1990, un descenso continuado hasta 1993, y un ligero ascenso en 1994. Roquetas experimenta un ascenso importante de 1989 a 1990, un descenso en 1991, en 1992 se mantiene con valores análogos a 1991, y acaba su evolución con un descenso hasta 1994. Logroño presenta una media anual que desciende en 1990 con

respecto a 1989, se mantiene con valores similares en 1991, desciende de forma importante en 1992 y continua este comportamiento descendente hasta 1994.

En el análisis de tendencia hemos obtenido las siguientes rectas de ajuste :

La Cartuja: $Y = 0.77 - 3.10 \cdot 10^{-3} \cdot t$

San Pablo de los Montes: $Y = 0.41 - 2.61 \cdot 10^{-3} \cdot t$

Roquetas: $Y = 0.99 - 5.16 \cdot 10^{-3} \cdot t$

Logroño: $Y = 0.94 - 0.010 \cdot t$

Analizando la significatividad de estas tendencias, resulta que nos encontramos con una tendencia decreciente al nivel de confianza del 95% para San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño, y con una tendencia también decreciente para La Cartuja pero a un nivel del 90%.

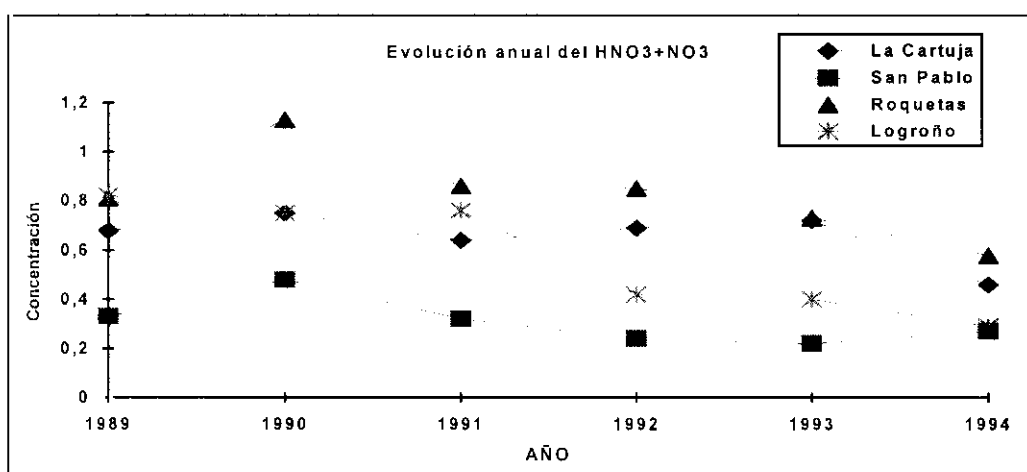


Fig. 3.8 Evolución anual del HNO₃+NO₃ para las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: µgm⁻³.

$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$. La Cartuja, Roquetas y Logroño se caracterizan por experimentar un leve ascenso de su media anual de 1989 a 1990, para posteriormente sufrir un descenso paulatino hasta 1994. San Pablo de los Montes presenta un comportamiento análogo al del resto de las estaciones, con la salvedad de que en 1994 experimenta un ligero ascenso.

El análisis de tendencia efectuado arroja los siguientes resultados:

La Cartuja: $Y = 3.90 - 0.039 \cdot t$

San Pablo de los Montes: $Y = 1.51 - 0.021 \cdot t$

Roquetas: $Y = 7.73 - 0.096 \cdot t$

Logroño: $Y = 2.72 - 0.015 \cdot t$

Para las cuatro estaciones la tendencia resulta ser significativamente decreciente a un nivel de confianza del 95%.

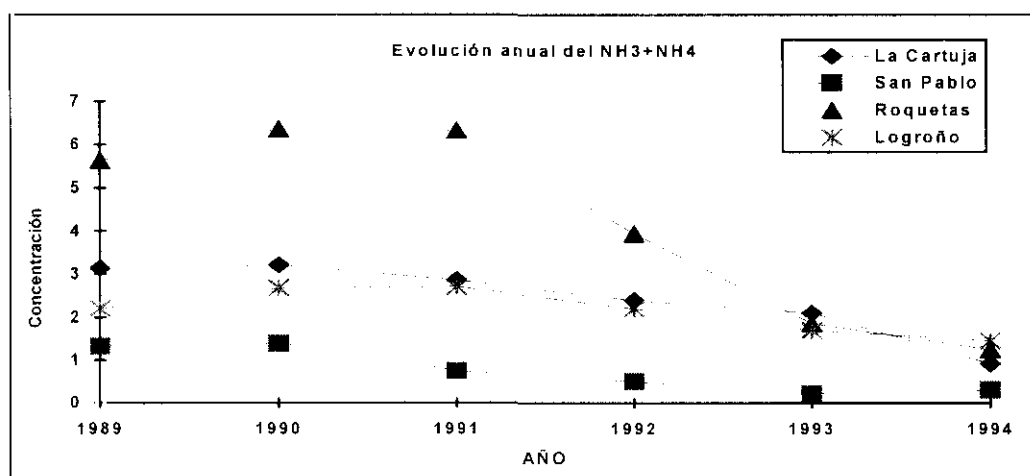


Fig.3.9 Evolución anual del $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ para las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm^{-3} .

Para las cuatro estaciones observamos como la concentraciones medias anuales más elevadas se registran en los tres primeros años del periodo estudiado, descendiendo de forma significativa para los años restantes. Resultando, por tanto, como ya se ha señalado una clara tendencia decreciente para este contaminante.

A modo de resumen de este punto, simplemente mencionar la clara tendencia decreciente que presentan el SO_2 , $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ en las cuatro estaciones de trabajo. La clara tendencia creciente del NO_2 para todas las estaciones, excepto Roquetas donde tal crecimiento no es significativo. La tendencia creciente del NH_4^+ para La Cartuja y San Pablo de los Montes, no resultando significativa para las otras dos estaciones restantes. La tendencia decreciente de la SPM para La Cartuja y Logroño, no resultando significativa para las otras dos estaciones. Y la tendencia decreciente significativa del $\text{SO}_4^{=}$ para Logroño.

Si lo anterior es analizado por estaciones se encuentra que para La Cartuja existe una tendencia, ya sea creciente o decreciente, significativa para todos los elementos excepto para el $\text{SO}_4^{=}$. Para San Pablo de los Montes la tendencia resulta significativa para todos los elementos excepto el $\text{SO}_4^{=}$ y la SPM. Para Roquetas solo nos encontramos una tendencia significativa en tres elementos, a saber: SO_2 , $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$. Y para Logroño tan solo el NH_4^+ no presenta una tendencia significativa.

3.2.2.2 EVOLUCIÓN ESTACIONAL

En las figuras 3.10-3.16 podemos observar la representación gráfica de la concentración media mensual global, es decir la media mensual para los 6 años, para cada elemento y para las cuatro estaciones . Y en el anexo III podemos ver representada la evolución de la concentración media mensual, desde enero de 1989 hasta diciembre de 1994, también para cada contaminante y para las cuatro estaciones. Pasamos a comentar cada contaminante por separado.

SO₂. En La Cartuja las concentraciones más altas se registran en los meses de agosto, diciembre y julio, y las concentraciones mínimas se registran en los meses de octubre, enero y mayo. En San Pablo de los Montes los meses con mayores concentraciones son julio, marzo y febrero, y en los que menor concentración se registra son octubre, enero y noviembre. En Roquetas los máximos se registran en diciembre, febrero, octubre, y los mínimos se registran en noviembre, junio y septiembre. En Logroño, las concentraciones máximas se registran en febrero, agosto y mayo, y las mínimas se registran en diciembre, noviembre y enero.

Si efectuamos un cociente entre la suma de las concentraciones medias de los meses de invierno y verano obtendríamos los siguientes cocientes para el SO₂ : 0.87, 0.99, 1.24, 1.02 para La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño respectivamente. Observamos como no existen diferencias entre el verano y el invierno para San Pablo de los Montes y Logroño, concentraciones inferiores en invierno en La Cartuja y concentraciones superiores en el invierno para Roquetas. Este último

comportamiento encontrado en Roquetas coincide con el de otros autores, para diferentes lugares de Europa (Kelly et al. ,1989, Sirois et al., 1992, Stedman , 1991, Puxbaum et al., 1993). Sin embargo, el valor de ese mismo cociente de 4.4, encontrado por Puxbaum, es mucho mayor que el de Roquetas. Dicho cociente, es explicado por la existencia de fuentes más fuertes durante el invierno y procesos de transporte más pronunciados durante la estación fría (Puxbaum H., 1993). Recordar que la producción fotoquímica de oxidantes , tales como el O_3 , radical OH y H_2O_2 , se incrementan en verano, sobre todo el segundo. En buena lógica cabría esperar una mayor conversión del SO_2 , y por lo tanto un mínimo en verano. Según esto la situación en España es sumamente interesante, ya que excepto Roquetas que parece presentar un comportamiento en el sentido de lo anteriormente señalado, el resto de las estaciones se caracterizan por una leve superioridad del verano sobre el invierno en La Cartuja y apenas diferencias entre verano e invierno en San Pablo de los Montes y Logroño. Ésto podría ser debido a la participación de otros factores tales como: diferencias en la estacionalidad de las emisiones, existencia de direcciones predominantes del viento procedentes de regiones más o menos contaminadas; la velocidad del viento más baja en invierno que en verano puede acelerar el tiempo de oxidación del SO_2 en invierno, durante el transporte desde las regiones fuente; estabildades atmosféricas; la naturaleza del suelo; tipos de precipitación (Kelly et al. ,1989).

En nuestro caso, pensamos que la razones que pueden justificar este comportamiento en España pueden ser tres

- Causas climatológicas, ya que la insolación en España se reparte más homogéneamente a lo largo de todo el año, sin los cambios tan drásticos que pueden ser registrados en otros puntos de Europa.

-Naturaleza del suelo. Así Cadle et al. (1986), indican que la deposición seca de SO₂, es probablemente mucho menor cuando estamos en regiones de inviernos con temperaturas por debajo del punto de congelación. Por lo que, inviernos más cálidos favorecen la deposición seca, consecuentemente una menor concentración; y por tanto un comportamiento parecido entre el invierno y el verano (en cuanto a las concentraciones registradas en esas dos estaciones), o incluso una primacía del verano sobre el invierno, al reducirse la concentración en el aire del SO₂ durante el invierno. Es obvio que los inviernos en España son más benignos que los del resto de Europa.

- Por las propias características de las estaciones EMEP. No olvidemos que son estaciones confinadas en zonas rurales, con lo que un mayor estancamiento de las masas de aire pueden provocar que no haya aporte de contaminación hasta la estación receptora. Si este estancamiento fuese mayor en invierno que en verano, pudiera resultar que fuese más efectiva la aportación de masas de aire menos contaminadas durante el verano, que la aportación de masas de aire quizás más contaminadas pero menos efectivas durante el invierno.

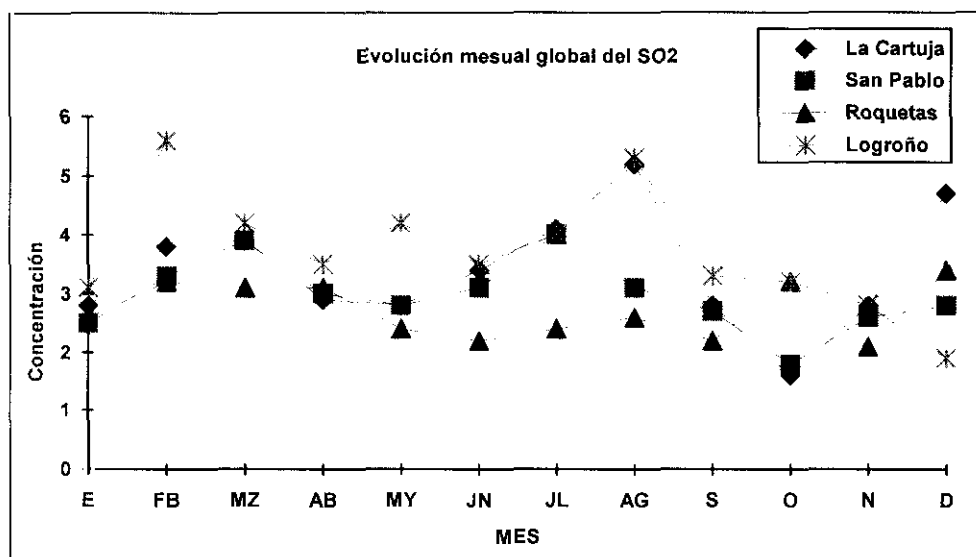


Fig. 3.10 Concentración media mensual global para el SO₂ en las cuatro estaciones EMEP.

Unidades concentración: μgm^{-3} .

NO₂. En La Cartuja las concentraciones máximas se registran en los meses de octubre, noviembre y enero, y las mínimas en mayo, febrero, y abril. En San Pablo de los Montes las concentraciones máximas se registran en septiembre, octubre y noviembre y las concentraciones mínimas en mayo, abril y febrero. En Roquetas las concentraciones máximas se registran en septiembre, noviembre y enero y las concentraciones mínimas en mayo, febrero y julio. En Logroño las concentraciones más altas se registran en agosto, junio y enero y las concentraciones más bajas en mayo, febrero y abril. Observar como los meses de menor concentración corresponden a los meses de mayo y febrero para las cuatro estaciones.

El cociente de la suma de las concentraciones medias mensuales entre el invierno y el verano arroja los siguientes resultados : 0.88, 0.79, 0.84, 0.84 para La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño respectivamente. Observamos una ligera superioridad de las concentraciones

durante el verano frente a las del invierno. De nuevo encontramos un comportamiento diferente al esperado en un primer momento. Ya que, algunos autores consultados y ya señalados y otros como Atkins y Lee (1995). encuentran que las concentraciones de NO_2 en invierno superan las concentraciones del verano en diferentes estaciones del Reino Unido, con valores para dicho cociente que varían desde 1.07 en Balquidder hasta 1.83 en Thorganby.

El NO_2 puede ser eliminado de la atmósfera vía tres mecanismos: por procesos de oxidación fruto de las reacciones que durante el día experimenta con los radicales OH para convertirse fundamentalmente en HNO_3 , o con el O_3 durante la noche; por deposición seca; y por deposición húmeda. En un principio todo hace pensar que la actividad fotoquímica durante el invierno se ve reducida, al disminuir hasta en un orden de magnitud las concentraciones de radicales OH, de modo que las reacciones nocturnas con O_3 se vuelven mucho más importantes, y al haber peores condiciones dispersivas en invierno pueden suponer un importante factor para la existencia de concentraciones más altas en invierno, según dicen Atkins y Lee en su estudio para el Reino Unido. Para justificar lo que ocurre en España, surge un razonamiento análogo al llevado a cabo para el SO_2 . Pudiendo, además de los factores señalados allí, actuar otros, como el que exista una mayor efectividad de la conversión nocturna de NO_2 en HNO_3 , tal y como describiremos más adelante cuando hablemos del HNO_3+NO_3

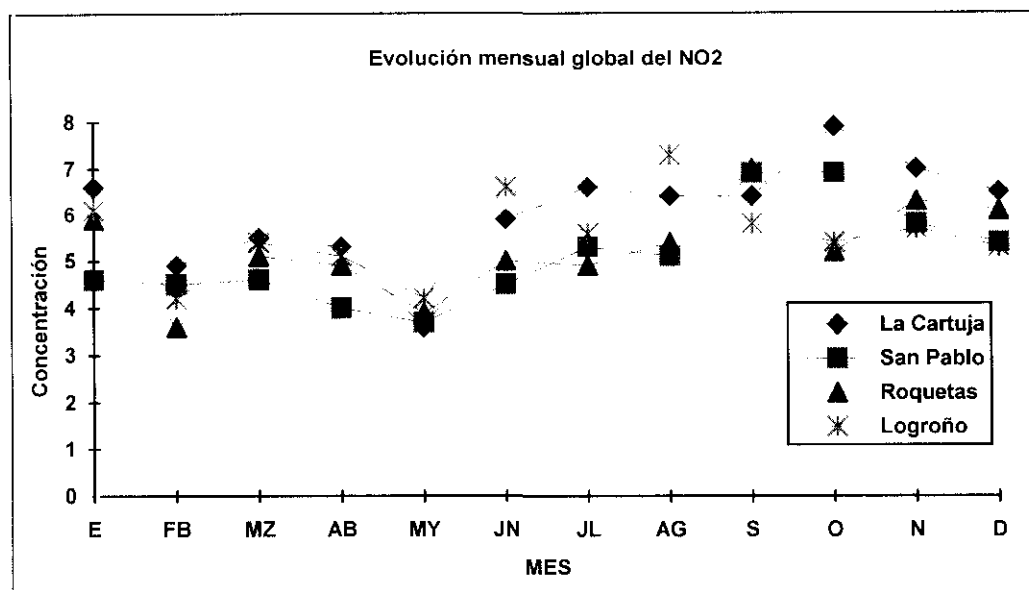


Fig.3.11 Concentración media mensual global para el NO₂ en las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm⁻³.

SO₄⁼. Como puede verse en la figura 3-12, se observa una notable diferencia entre las concentraciones, mucho más bajas, para San Pablo de los Montes y el resto de las estaciones.

En el caso del SO₄⁼ podemos apreciar claramente un ciclo estacional caracterizado por el registro de las máximas concentraciones durante los meses de verano y un registro de las mínimas concentraciones durante los meses de invierno (diciembre fundamentalmente, así como los meses de noviembre y octubre).

La razón invierno/verano arrojó los siguientes resultados: 0.76, 0.73, 0.83, 0.84 para La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño respectivamente. El SO₄⁼ es una especie secundaria resultado de las transformaciones químicas del SO₂ por oxidación con radicales OH fundamentalmente. En este caso el factor primordial responsable de este máximo durante el verano para el SO₄⁼ es la mayor efectividad de esta reacción durante el verano (Husain et al. 1990).

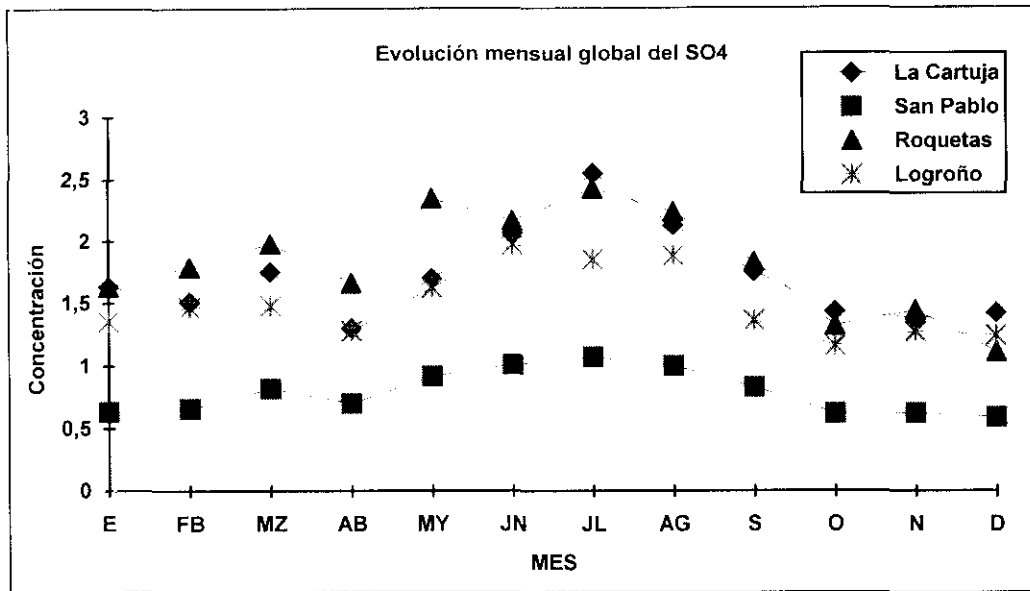


Fig. 3.12. Concentración media mensual global para el SO_4^- en las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm^{-3} .

NH_4^+ . En la figura 3.13 podemos observar su ciclo anual, el cual es menos significativo cuanto más bajas son las concentraciones medias registradas en las estaciones. La Cartuja alcanza la máximas concentraciones durante los meses de julio, junio y diciembre y las mínimas durante los meses de octubre, abril y septiembre. En San Pablo de los Montes se registran las máximas concentraciones durante los meses de julio, mayo y agosto y las mínimas durante los meses de octubre, noviembre y abril. En Roquetas las máximas concentraciones se registran en febrero, marzo y enero y las mínimas en agosto, julio y septiembre. En Logroño se alcanzan las concentraciones máximas en febrero, enero y diciembre y las mínimas durante los meses de octubre, agosto y septiembre.

El cociente entre verano e invierno da los siguientes resultados: 0.80, 0.90, 3.34, 1.54. Según esto observamos claramente dos patrones bien diferenciados, un primer patrón caracterizado por concentraciones más altas

en verano que en invierno en La Cartuja y San Pablo de los Montes y un segundo patrón caracterizado por el dominio de las concentraciones en invierno, en Roquetas y Logroño. Este segundo patrón de comportamiento coincide con el encontrado en otras estaciones EMEP europeas del centro de Europa (Ruijgrok W. et al, 1995, Puxbaum et al., 1993).

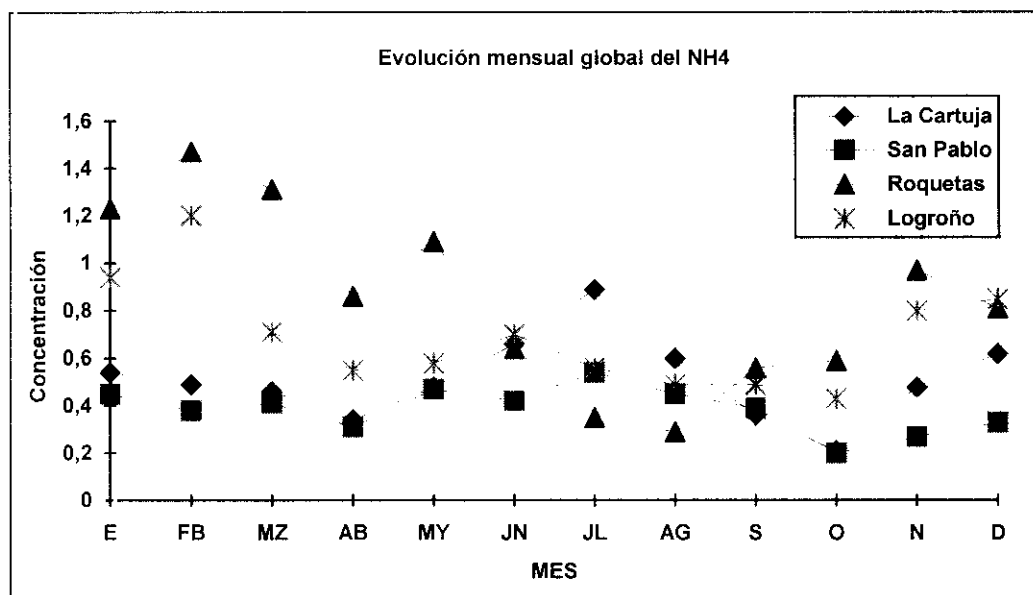


Fig. 3.13. Concentración media mensual global para el NH_4^+ en las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: $\mu g m^{-3}$.

SPM. En la figura 3.14 podemos ver como las concentraciones medias mensuales son mucho mayores para La Cartuja que para el resto de las estaciones, quizás debido a su proximidad tanto al núcleo urbano como al propio continente africano, cabiendo esperar que sea una fuente importante de materia particulada en forma de polvo. El ciclo estacional más claro aparece precisamente para la Cartuja con las concentraciones máximas en los meses de julio, agosto y septiembre y las mínimas en abril y octubre. El resto de las estaciones no presentan un ciclo anual muy acusado. Aún así, las

concentraciones más altas se registran, para San Pablo de los Montes, durante los meses de julio agosto y junio, y las más bajas durante diciembre y noviembre. En Roquetas los máximos se obtienen para septiembre y marzo, y los mínimos para diciembre, octubre y noviembre. En Logroño los meses de concentraciones mayores son febrero, julio y agosto y los de menor concentración los de abril, diciembre y mayo.

Los cocientes entre invierno y verano son : 0.80, 0.61, 0.95, 1.09 para La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño respectivamente. De nuevo se observan dos patrones diferenciados. Por un lado en La Cartuja y San Pablo vemos un predominio de las concentraciones del verano sobre las del invierno, más claramente en San Pablo de los Montes. Y por otro lado están Roquetas y Logroño, sin apenas diferencias entre una época del año y otra.

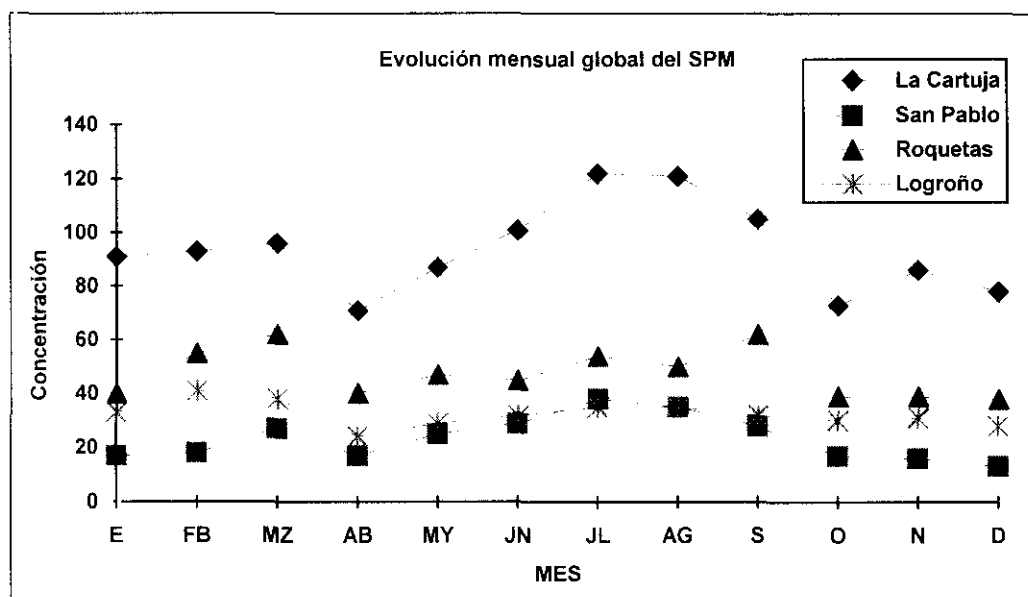
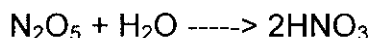
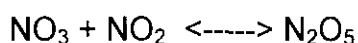


Fig. 3.14. Concentración media mensual global para la SPM en las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm^{-3} .

HNO₃+NO₃⁻. En La Cartuja las máximas concentraciones se registran en los meses de enero, diciembre y febrero y las mínimas en octubre, mayo y abril. En San Pablo de los Montes las máximas concentraciones se registran en enero, julio y septiembre y las mínimas en mayo, abril y junio. En Roquetas los máximos surgen en febrero, marzo y enero y los mínimos en septiembre, octubre y noviembre. En Logroño las máximas concentraciones se registran en febrero, enero y marzo y las mínimas en junio, julio y agosto.

Para el cociente estacional entre el invierno y el verano se obtienen los siguientes valores: 1.34, 1.07, 1.53 y 1.84 para La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño. Por tanto, son superiores las concentraciones registradas durante el invierno que durante el verano en las cuatro estaciones.

El HNO₃ es formado principalmente por dos mecanismos. El primero, operativo durante el día, supone reacciones del NO₂ con el radical OH para formar HNO₃. Y el segundo, operativo durante la noche, supone la conversión de NO₂ en HNO₃ vía la secuencia de reacciones siguientes (Harrison y Allen, 1990)



El segundo de los mecanismos puede ser una fuente significativa de HNO₃ durante el invierno (Kelly et al. 1989) y responsable directa de que las concentraciones del invierno superen a las del verano. Quizás sea esta una de las causas de que en invierno la concentración de NO₂ sea inferior a la del verano.

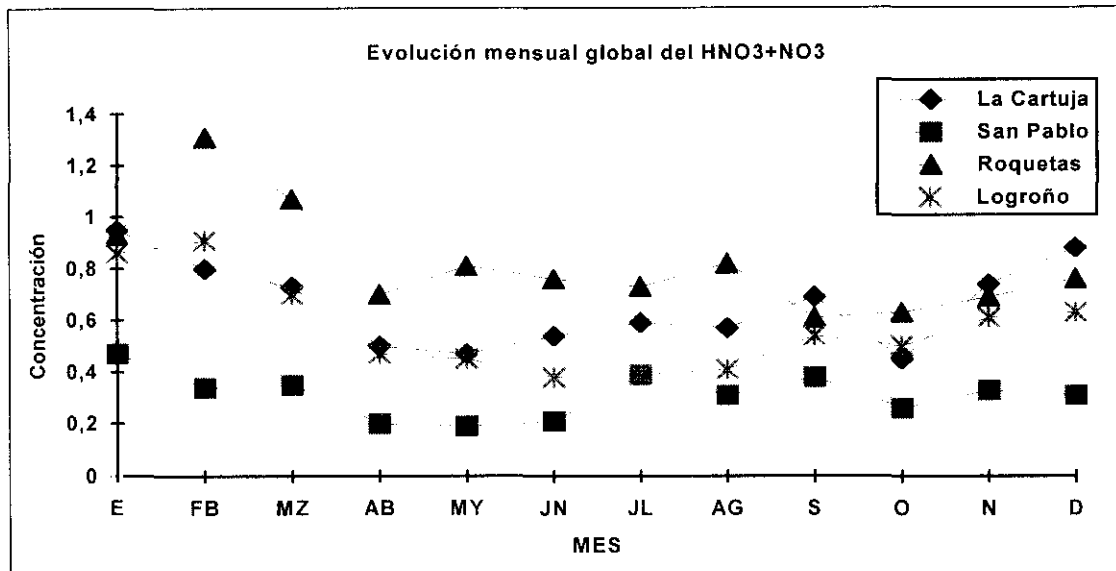


Fig. 3.15. Concentración media mensual global para el HNO₃+NO₃⁻ en las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: μgm⁻³

NH₃+NH₄⁺. De nuevo San Pablo de los Montes es la estación en la que se registran las concentraciones más bajas. No presenta un ciclo estacional muy marcado, registrándose las máximas concentraciones en los meses de marzo, julio y agosto y las mínimas en los meses de noviembre, diciembre y octubre. En La Cartuja, con un ciclo estacional más acusado, las concentraciones más altas se registran en los meses de marzo, noviembre y enero y las más bajas en los meses de agosto, julio y mayo. En Roquetas, las máximas concentraciones se registran en marzo, agosto y julio y las mínimas en los meses de junio y septiembre. Y para Logroño los máximos aparecen en febrero y marzo y los mínimos en julio y junio.

El cociente estacional presenta los siguientes valores: 1.36, 0.95, 1.05, 1.28 para La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño respectivamente. Existe una superioridad de las concentraciones del invierno en La Cartuja y Logroño, y apenas diferencias en las otras dos.

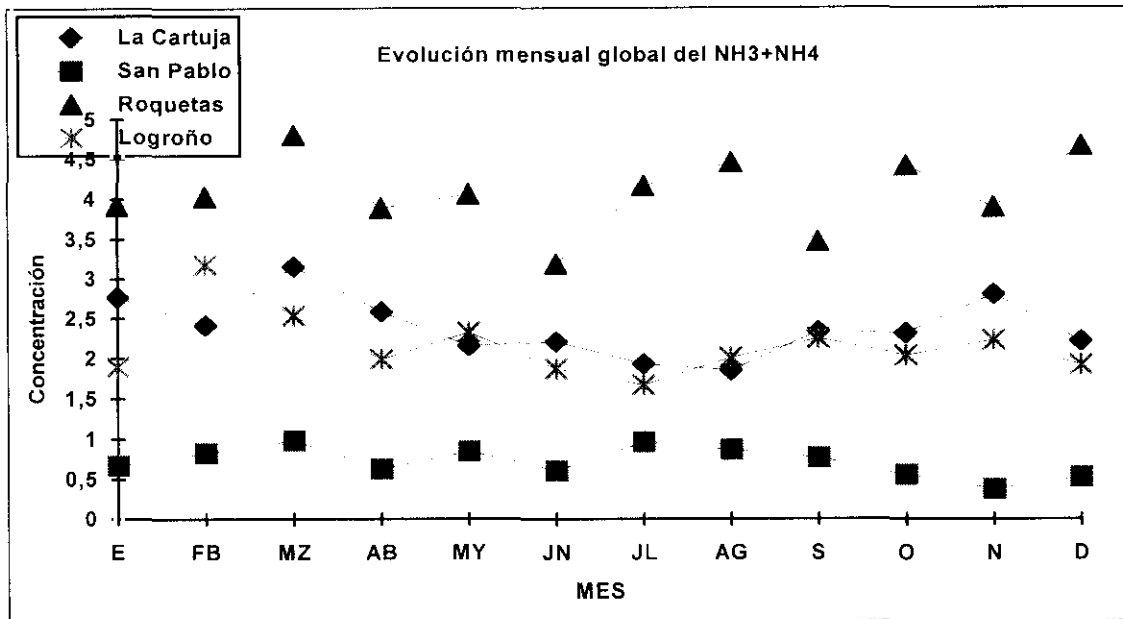


Fig.3.16. Concentración media mensual global para el NH₃+NH₄⁺ en las cuatro estaciones EMEP. Unidades concentración: µgm⁻³.

Una vez establecida una caracterización del comportamiento espacial y temporal de los diferentes elementos en cada una de las estaciones de medida no propondremos determinar cuales son las fuentes responsables de las concentraciones registradas en las estaciones receptoras y por añadidura del comportamiento que hemos descubierto. En la búsqueda de tales fuentes vamos a emplear diferentes técnicas, tanto estadísticas como físicas. centrandonos exclusivamente en una sola estación a fin de poder comentar con más detalle los resultados. De la cuatro estaciones, hemos descartado La Cartuja por la desconfianza que nos han arrojado los resultados mostrados en el presente capítulo y San Pablo de los Montes no nos ha parecido atractiva por sus valores bajos en las concentraciones de los contaminantes medidos . Entre Logroño y Roquetas nos hemos decantado por Logroño por presentar esta estación una mayor asimetría, lo que demuestra una mayor

susceptibilidad a sufrir periodos episódicos de contaminación con concentraciones altas.

CAPÍTULO IV :

ANÁLISIS SECTORIAL

4.1 INTRODUCCIÓN

Aunque se sabe que las especies $\text{SO}_4^{=}$ y NO_3^- transformadas del SO_2 y el NO_x en la atmósfera son las especies ácidas más importantes y aunque se disponga de inventarios de emisión de SO_2 y NO_x sobre toda Europa, puede no ser necesariamente verdad que áreas fuente que emitan altamente estos dos contaminantes sean las contribuyentes dominantes a la contaminación en la estación receptora. Por ello, se hace necesario un estudio para estas estaciones receptoras que permita determinar donde están localizadas esas fuentes realmente.

Una forma clásica de abordar este problema es mediante el desarrollo de diferentes modelos. Sin embargo, la formación y transporte de la contaminación es un proceso complicado. Si se utilizan modelos físicos de dispersión, se hace necesaria abundante información adicional como inventarios de emisiones a gran escala, diferentes datos meteorológicos, parámetros de dispersión y mecanismos sobre las transformaciones químicas y de lavado de gases y partículas. Además, estos modelos de dispersión para sustancias ácidas solo se encuentran desarrollados para emisión de fuentes de SO_2 y NO_x , y no identifican otras posibles fuentes (Zeng Y. et al. , 1988). A pesar de todo abordaremos estos aspectos en el capítulo VII, mediante dos tipos de modelización diferentes. Mientras que en éste y en los dos siguientes,

vamos a plantear diferentes alternativas que nos permitirán estudiar la influencia de las regiones fuente en las estaciones receptoras y obtener una ubicación de las mismas, mucho más objetivamente.

Ya en este capítulo, pretendemos: en primer lugar, demostrar que existe una relación entre la concentración de la contaminación registrada en la estación receptora y las fuentes responsables de dicha contaminación; y en segundo lugar, previa confirmación del primer objetivo, identificar y analizar la contribución de las regiones fuente, mediante un análisis por sectores..

Se usarán métodos estadísticos, que proporcionarán una base cuantitativa que permitirán descubrir esas regiones fuente, y en el caso de existir, valorar su impacto; basándose en el estudio de la asociación entre las concentraciones registradas en la estación receptora y el lugar de residencia de las masas de aire que atraviesan diferentes regiones y que son las responsables de la contaminación final registrada, al arrastrarla hasta su llegada a la estación rural final.

Se llevará a cabo un análisis factorial con el que se pretende poner de manifiesto la existencia de una relación entre los contaminantes medidos en la estación receptora y diferentes tipos de fuentes. El análisis factorial muestra como los contaminantes pueden ser **asignados** a diferentes fuentes, sin embargo no va a ser capaz de resolver cuales son las diferentes regiones geográficas fuente que contribuyen a la contaminación (Admundsen, 1992). Tampoco permite un estudio por separado de cada contaminante en la búsqueda de tales fuentes. Una forma de dar solución a este problema es usar las trayectorias de las masas de aire y asignar estas trayectorias a sectores representativos de diferentes áreas. Se efectuará un análisis sectorial, en el

que mediante métodos estadísticos no paramétricos se estudia la homogeneidad química entre sectores, a raíz de lo cual surgirán diferentes regiones fuente.

4.2 ANÁLISIS FACTORIAL

Técnicas estadísticas multivariantes, tales como el análisis de componentes principales y el análisis factorial, han sido ampliamente usadas por muchos autores y muestras de ello abundan en la literatura. Zeng et al. (1989) y Hernández et al. (1996a) usaron el análisis factorial para establecer relaciones cualitativas entre las concentraciones de la precipitación en Ontario (Canadá), y en España respectivamente; Amundsen et al. (1992) entre las concentraciones de gases y aerosoles también en Ontario, para establecer las fuentes de los distintos componentes.

El análisis factorial se usa, en nuestro caso, para establecer relaciones cualitativas entre las concentraciones de los gases y aerosoles en la estación de Logroño con el propósito de establecer cuáles son las principales fuentes que contribuyen a la composición de esas concentraciones.

4.2.1 FUNDAMENTOS DEL ANÁLISIS FACTORIAL

El análisis factorial es un método estadístico multivariante que trata de encontrar variables sintéticas latentes e inobservables, cuya existencia se sospecha. Explicaría un conjunto extenso de variables observables mediante un número reducido de variables hipotéticas llamadas factores.

La presunción de existencia de factores comunes no implica conocer cuales ni cuántos. El análisis se puede plantear a dos niveles, según se suponga su existencia ignorando su número o se suponga que existe un número conocido de factores comunes. Surgen dos métodos de extracción de factores comunes : *exploratorio*, cuando se busca la demostración de su existencia y la determinación de su número; y *confirmatorio*, cuando se quiere comprobar estadísticamente que un número de factores, previamente fijado, es el adecuado. En el caso que se trata, vamos a seguir el primero de los enfoques, esto es, el exploratorio.

El objetivo del análisis factorial es hallar un conjunto de nuevas variables, denominadas factores, y determinar su contribución en las variables originales ($X_1, X_2 \dots X_p$). Estos factores son de dos tipos: los factores comunes ($F_1, F_2 \dots F_m$), llamados así porque influyen en todas las variables originales ; y los factores únicos ($U_1, U_2 \dots U_p$) que influyen cada uno de ellos en una sola variable (el factor U_i influye sólo en la variable X_i). La relación entre las X_i , F_j y U_i en un modelo factorial lineal sería :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= a_{11}F_1 + a_{12}F_2 + \dots + a_{1m}F_m + b_1U_1 \\
 X_2 &= a_{21}F_1 + a_{22}F_2 + \dots + a_{2m}F_m + b_2U_2 \\
 &\dots\dots\dots \\
 X_p &= a_{p1}F_1 + a_{p2}F_2 + \dots + a_{pm}F_m + b_pU_p
 \end{aligned}$$

Los a_{ij} representan el coeficiente de correlación de la variable X_i en el factor F_j y la matriz constituida por estas correlaciones se denomina matriz factorial. El número de factores comunes (m) debe ser menor al de variables (

p) y todos los factores estar descorrelacionados entre si; de forma que la variabilidad de una variable explicada por un factor no tenga relación lineal con la explicada por otro.

Procedamos a la extracción de los factores comunes. Como el enfoque seguido es el exploratorio, el método elegido es el análisis de componentes principales. Veamos como se procede :

- Se obtiene la matriz de correlación entre las variables observables, que tendrá dimensiones $p \times p$. Tras esto se obtienen los valores propios de la matriz de correlación y los vectores propios asociados. Estos vectores propios de la matriz de correlación representan las combinaciones lineales mutuamente ortogonales de la matriz. Y sus valores propios asociados representan la cantidad de varianza explicada por cada uno de estos vectores propios. El par vector propio-valor propio que representa mayor varianza se llama primer componente principal, el siguiente segundo componente principal; etc. Según este método de extracción los factores comunes se corresponderán precisamente con esos componentes principales.

- El número de factores que se van a tomar puede dar lugar a discusión, según el criterio utilizado : retención de aquéllos de valor propio mayor que 1; de los precisos para garantizar un mínimo porcentaje de la dispersión total de la nube; de los que individualmente superen un porcentaje preestablecido; o un número fijo de factores independientemente de su capacidad explicativa. En este estudio se tomaron aquellos cuyos valores propios sean mayores que 0.99.

- El porcentaje de varianza total explicada por el conjunto de factores comunes sería el cociente entre el sumatorio de los valores propios de los

factores comunes retenidos y el sumatorio de los valores propios de los factores comunes totales.

Si multiplicamos los elementos de cada vector propio por la raíz cuadrada del valor propio asociado, se obtienen las correlaciones de las variables en los factores comunes. El cuadrado de estas correlaciones (a_{ij}) representan la proporción de varianza de la variable X_i que puede atribuirse a ese factor común F_j .

La suma de las correlaciones al cuadrado para todas las variables indican la varianza total acumulada por el factor común F_j , o sea su valor propio. Otro parámetro que se puede obtener de las correlaciones de los factores comunes es la comunalidad; que es la suma de los cuadrados de las correlaciones para una variable particular. Es decir, la comunalidad sería la proporción de la varianza para cada variable acumulada por todos los factores comunes.

- Tras el proceso de extracción se realiza una rotación de los factores pues tras ella es más fácil la interpretación de los resultados. La rotación elegida es el varimax (rotación ortogonal de Kaiser).

Las variables originales, en nuestro caso, son las concentraciones de los gases y aerosoles en el aire y los factores los tipos de fuentes desde un punto de vista cualitativo.

4.2.2 RESULTADOS

Los resultados obtenidos confirman la existencia de fuentes que pueden justificar las concentraciones de gases y aerosoles registradas en la estación EMEP de Logroño.

Puesto que la radiación juega un papel importante en las reacciones de los contaminantes primarios SO_2 y NO_2 , nos ha parecido oportuno efectuar el análisis factorial estacionalmente. Por lo tanto, se obtienen resultados para las cuatro estaciones del año: invierno (enero, febrero, marzo), primavera (abril, mayo, junio), verano (julio, agosto, septiembre) y otoño (octubre, noviembre, diciembre). En las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 aparecen el número de factores, una vez realizada la rotación varimax, con sus correspondientes correlaciones mayores que 0.5, así como sus comunalidades para el invierno, primavera, verano y otoño respectivamente.

El número de factores obtenidos para las cuatro estaciones es de 3. El valor propio que ha servido de corte para establecer el número de factores ha sido de 0.99, 1.04, 0.99 y 1.01 para el invierno, primavera, verano y otoño respectivamente. El porcentaje de varianza acumulada de los tres factores ha sido de un 68%, 67%, 64% y 74% para el invierno, primavera, verano y otoño respectivamente y las comunalidades obtenidas en los cuatro casos son aceptables.

Para la primavera, verano y otoño observamos que los tres factores contienen a los mismos elementos. El factor 1 contiene al $\text{SO}_4^{=}$, NH_4^+ y SPM, sería el factor **aerosol**. El factor 2 contiene al $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ y $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$, sería el factor **gas+aerosol**. Y el factor 3 incluye al SO_2 y NO_2 , sería el factor **gas**. En el invierno el comportamiento es similar, con la única diferencia que al factor 1 se le agrega el $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ perdiéndolo el factor 2, lo cual denotaría la mayor importancia del componente aerosol frente a la parte gas para este elemento.

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comun.
NH_4^+	0.848			0.724
$\text{SO}_4^{=}$	0.909			0.830
SPM	0.776			0.636
$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$		0.909		0.850
$\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$	0.621			0.530
SO_2			0.786	0.689
NO_2			-0.674	0.5240

Tabla 4.1: Valores de las correlaciones mayores de 0.5 para el invierno y las comunalidades

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comun.
NH_4^+	0.849			0.726
$\text{SO}_4^{=}$	0.912			0.849
SPM	0.688			0.637
$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$		0.830		0.693
$\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$		0.671		0.566
SO_2			-0.732	0.602
NO_2			0.789	0.640

Tabla 4.2: Valores de las correlaciones mayores de 0.5 para la primavera y las comunalidades.

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comun.
NH ₄ ⁺	0.827			0.686
SO ₄ ⁼	0.827			0.694
SPM	0.561			0.510
NH ₃ +NH ₄ ⁺		0.579		0.468
HNO ₃ +NO ₃ ⁻		0.822		0.683
SO ₂			-0.654	0.640
NO ₂			0.866	0.782

Tabla 4.3: Valores de las correlaciones mayores de 0.5 para el verano y las comunalidades.

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comun.
NH ₄ ⁺	0.903			0.833
SO ₄ ⁼	0.863			0.753
SPM	0.771			0.788
NH ₃ +NH ₄ ⁺		0.854		0.738
HNO ₃ +NO ₃ ⁻		0.627		0.674
SO ₂			0.851	0.764
NO ₂			0.659	0.595

Tabla 4.4: Valores de las correlaciones mayores de 0.5 para el otoño y las comunalidades

Con base en los aceptables resultados obtenidos, por el Análisis Factorial, podemos concluir diciendo que queda confirmada la existencia de una serie de factores que pueden aglutinar a las variables o elementos contaminantes medidos en las estación EMEP de Logroño, lo que pone de

manifiesto la existencia de fuentes que son las responsables de las concentraciones registradas en dicha estación receptora.

4.3 ANÁLISIS SECTORIAL

Mediante el análisis sectorial pretendemos saber cual va a ser la contribución de las fuentes descubiertas con el análisis factorial , así como obtener una primera aproximación o idea de cual es la ubicación geográfica de dichas fuentes (Hernández et al, 1994a, 1994b,1994c,1995a,1995b).

Para conseguir esto vamos a usar los datos de las trayectorias de las masas de aire. Para cada día en la que se efectúa una medida de la concentración de los elementos ya señalados también se dispone del camino recorrido por las masas de aire desde 48 horas antes a su llegada a la estación de medida.

Ahora, el objetivo consiste en llevar a cabo un análisis por sectores, esto es, se divide el espacio que rodea a la estación en sectores y se asignan las trayectorias de las masas de aire a esos sectores, con el fin de obtener una idea del origen o procedencia de las masas de aire, que son las responsables de la calidad del aire en cada estación. Posteriormente y mediante técnicas de estadística no paramétrica pasaremos a comparar la homogeneidad entre sectores; pues aunque se ha efectuado una primera división, bien podría ocurrir que no existiesen diferencias significativas entre ellos o entre algunos de ellos. Con esto último lo que se obtendrían serian *regiones homogéneas químicamente* que van a influir en la concentraciones finales registradas en la estación receptora, bien aportando concentraciones altas, bajas o medias.

4.3.1 PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS SECTORIAL

La base de este análisis consiste en examinar la salida gráfica de las trayectorias de las masas de aire calculadas a partir de los análisis del LAM (modelo de área limitada del I.N.M.). Estas trayectorias representan el camino seguido por la masa de aire que llega a una estación determinada durante las 48 horas anteriores a ese momento. El intervalo de tiempo elegido (48 horas) está fraccionado en intervalos de 6 horas, de modo que los tramos entre flechas que se ven en las salidas gráficas (ver figura 2.2) corresponden a recorridos de 6 horas. En el análisis sectorial las trayectorias se usan para asignar sectores de transporte para cada día. El espacio, con centro en cada estación, es dividido en 8 sectores de igual tamaño, tal y como puede verse en la figura 4.1. Si el 50% (4 tramos) de la trayectoria o más, están en uno de esos sectores, se le asigna al recorrido de la masa de aire este sector de transporte. En caso contrario se clasifica como indeterminado (sector 9).

Como resultado de lo anterior obtenemos un número determinado de trayectorias en cada sector , que corresponden a otros tantos días en las que se ha efectuado una medida de la concentración de un contaminante dado. Así, los datos del período estudiado se reparten entre los 9 sectores, pudiendo calcular para cada sector los valores medios y demás parámetros estadísticos, pudiendo ser comparados con los obtenidos para el periodo global. Aparecen, por tanto, sectores con concentraciones superiores, inferiores o próximas a la media global.

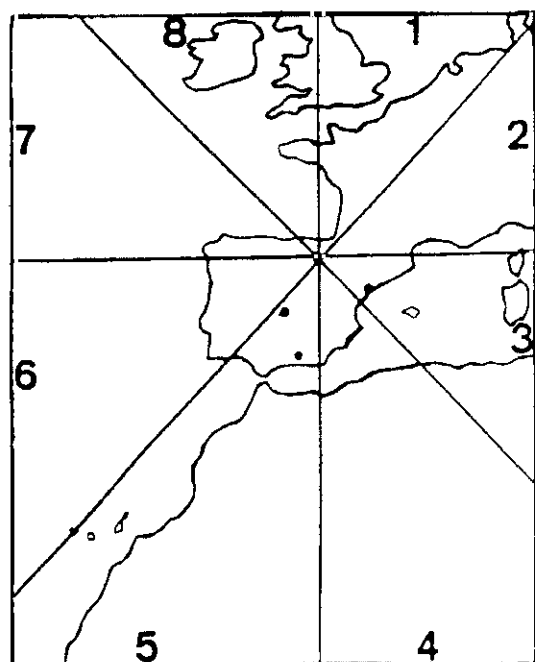


Fig. 4.1. Sectores definidos para Logroño

Pudiera ocurrir que no existiesen diferencias entre los sectores, lo cual podría significar que las concentraciones registradas son indiferentes a cual sea el lugar de procedencia de la masa de aire que llega a la estación.

Veamos como podemos comprobar esto último. Suponemos, que para el caso de Logroño pueden ser muchas las fuentes (geográficamente hablando) de emisión. En este caso el test no paramétrico de Kruskal-Wallis es el más apropiado para investigar la posible asociación entre trayectorias de masas de aire o sectores por los que discurren y las concentraciones finales registradas en la estación receptora (Matthew C. , 1994). Según esto la hipótesis nula a un nivel de confianza del 95% sería :

H_0 : La distribución de las concentraciones para los 8 sectores es la misma.

Si se rechaza la hipótesis (existencia de una relación significativa entre los sectores por los que discurren las masas de aire y las concentraciones de los contaminantes medidos), entonces, un examen por sectores de las concentraciones de los contaminantes puede darnos una medida de los niveles de las concentraciones y proporcionarnos una primera idea de la localización

de las fuentes. Aclarar que si el test no fuese significativo, es decir, que no se pudiese rechazar la hipótesis, no significaría necesariamente que no hubiese asociación, ya que diferentes razones podrían ser la causa de esta falta de asociación : la asociación verdadera es muy débil, existe un relativo alto grado de variabilidad en la concentración de los contaminantes, pudiera haber un relativo alto grado de variabilidad en las trayectorias (Matthew, 1994), dependencia respecto de las características del contaminante, etc..

Por último, después de llevar a cabo la inspección por sectores individuales, y si la hipótesis es rechazada, pasaremos a comparar sector con sector por medio del test no paramétrico de Mann-Whitney, donde de nuevo se repite la hipótesis nula empleada en el test anterior. Según esto, se obtienen diferentes regiones (suma de varios sectores homogéneos), que se caracterizan porque presentan una relación clara entre las concentraciones medidas en la estación receptora y el origen o lugar de tránsito de las masas de aire que llegan a esa estación.

En los apartados siguientes aparecen los resultados para los 7 contaminantes tratados en la estación EMEP de Logroño. Veremos como se distribuyen las frecuencias de las trayectorias, las características estadísticas y un análisis de tendencia, por sector. Se contrastará la hipótesis nula por medio del test no paramétrico de Kruskal-Wallis y en caso de rechazarse la hipótesis pasaremos a buscar regiones químicamente homogéneas mediante el test no paramétrico de Mann-Whitney.

4.3.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS SECTORIAL.

4.3.2.1 *Distribución de frecuencias de las trayectorias*

Hemos dividido el espacio que rodea a la estación EMEP de Logroño en 8 sectores, tal y como puede verse en la figura 4.1. El sector 1 engloba la parte este de las Islas Británicas, el oeste de Francia, Bélgica, y Países Bajos, fundamentalmente. El sector 2 alberga el este francés, norte de Italia, Suiza, Sur de Alemania, Austria, así como el noreste español. El sector 3, 4 y 5 comprende el mar Mediterráneo, norte de África y el sureste de la Península Ibérica. Los sectores 6 y 7 el Océano Atlántico y este de la Península. Y el sector 8 el este de las Islas Británicas y el Océano Atlántico. Recordemos que el sector 9 albergaba aquellas trayectorias que por su especial discurrir no eran fácilmente asignables a un sector concreto. En general, la experiencia al asignar las trayectorias a los sectores pone de manifiesto que estas trayectorias del sector 9 se caracterizan por un recorrido en sentido ciclónico o anticiclónico hasta su llegada a la estación. Este sentido ciclónico o anticiclónico es lo que provoca un paso por diferentes sectores hasta su llegada a la estación receptora y la consiguiente dificultad de asignación a un sector en particular.

En la figura 4.2 podemos ver el número de trayectorias por sector. Los sectores 6 y 7 contienen el mayor número de trayectorias, seguido del sector 9. En el resto de los sectores el número de trayectorias se reparte uniformemente, exceptuando el sector 2, que es el que alberga el menor número de trayectorias, aproximadamente 80. Esto significa que hay un predominio del oeste frente cualquier otra dirección, continuándose con trayectorias que se encuentran encuadradas en el sector 9 con las

características señaladas más atrás y un número importante en el sector 1, que corresponde a trayectorias del noreste. Un comportamiento similar se detecta también en Roquetas y San Pablo de los Montes, no así en La Cartuja en la que la mayoría de las trayectorias se reparten casi por igual entre el oeste y el este, bajando de forma importante en los demás sectores (Hernández et al , 1995b). En la figura 4.4 podemos ver más gráficamente la importancia de cada sector, ya que en ella se refleja el cociente entre la media de cada sector respecto de la media global para todo el conjunto de los datos, para cada contaminante. Aquellos sectores que superen la unidad contendrán masas de aire que aportaran concentraciones superiores a la media y los que estén por debajo de la unidad aportaran concentraciones inferiores a la media.

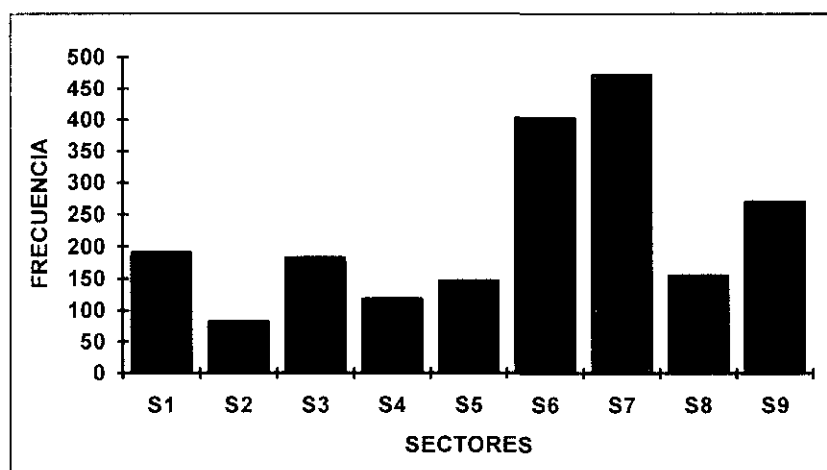


Fig.4.2. Frecuencia de las trayectorias por sector.

4.3.2.2 Análisis por sectores de cada elemento.

En las tablas 4.5 - 4.10 podemos observar para cada sector el número de trayectorias, la concentración media en μgm^{-3} , mediana, desviación estándar (S), máximo, mínimo, contribución relativa en tanto por ciento, y cociente entre la media de cada sector y la media de todos los datos. Para el

cálculo de la contribución relativa de cada sector (C%) se ha empleado la siguiente expresión :

$$C\% = \frac{C_j N_j}{\sum_j C_j N_j} \times 100$$

donde C_j es la concentración media del sector j y N_j es el número de trayectorias contenidas en el sector j . Este parámetro viene a repetir la información obtenida con las frecuencias de las trayectorias, ya que el peso fundamental de la fórmula se lo llevan el número de dichas trayectorias, pues éstas son muy elevadas y no hay grandes diferencias entre las concentraciones medias por sectores (no olvidemos que se trata de estaciones regionales).

Los resultados para cada contaminante son:

SO₂ . La concentración media para todos los datos (6 años) es de $3.7 \mu\text{gm}^{-3}$. Los sectores 4, 5, 2 y 3 contienen masas de aire responsables de concentraciones superiores a la media en la estación receptora. El sector 9 también aporta concentraciones superiores a la media . Los sectores menos contaminados son los sectores 1, 7 y 8. Parece ser que, las masas de aire procedentes de las zonas contaminadas peninsulares como pueden ser el polígono industrial catalán, valenciano y murciano, del sureste francés y norte italiano son las responsables de que las concentraciones registradas en la estación de Logroño superen los valores medios. Recordemos que el número de trayectorias que albergan estos sectores (4, 5, 2 y 3) no es muy alto, sobre todo si los comparamos con los sectores 7, 8 y 1, que son los que aportan menos contaminación a Logroño.

	N	media	mediana	S	máx.	min.	C%	meds/medg
S1	191	3.8	1.7	4.3	13.5	0.3	8.3	0.82
S2	82	3.9	2.6	4.3	23.2	0.3	4.6	1.06
S3	183	6.8	1.9	4.3	20.1	0.3	9.8	1.01
S4	118	4.2	2.7	4.3	21.6	0.3	7.0	1.12
S5	146	4.0	2.2	4.7	22.2	0.3	8.3	1.07
S6	403	3.4	1.9	4.2	28.9	0.3	19.5	0.91
S7	472	3.0	1.3	4.3	32.2	0.3	19.9	0.80
S8	155	3.5	1.9	4.6	20.10	0.3	7.8	0.95
S9	269	3.9	1.9	5.4	56.5	0.3	14.8	1.04

Tabla 4.5. Número de trayectorias, concentración media (μgm^{-3}), mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, contribución en tanto por ciento y media del sector respecto a la media global para cada sector y del S0₂.

NO₂. La concentración media global es de $5.7 \mu\text{gm}^{-3}$. No existen grandes diferencias entre los sectores en cuanto a sus concentraciones medias. Aún así, constatar que los sectores 3, 4 y 5 son los que aportan concentraciones más elevadas y los sectores 1 y 2 la más bajas.

Conviene destacar el carácter de los dos contaminantes tratados hasta el momento. Ya que son contaminantes primarios, cuyas fuentes no pueden encontrarse demasiado alejadas de la estación de medida debido a que sus vidas medias oscilan entre 24 y 72 horas. Esta característica nos lleva a pensar que las fuentes principales para estos dos contaminantes deben ubicarse fundamentalmente en la propia Península Ibérica, de aquí que los sectores 3, 4 y 5 e incluso el 7 para el NO₂ aporten concentraciones superiores a la media. Estas fuentes podrían ser: los polígonos industriales de Cataluña, País Vasco

y Valencia. En la figura 4.3 podemos observar las zonas contaminadas y contaminantes sobre la Península Ibérica.

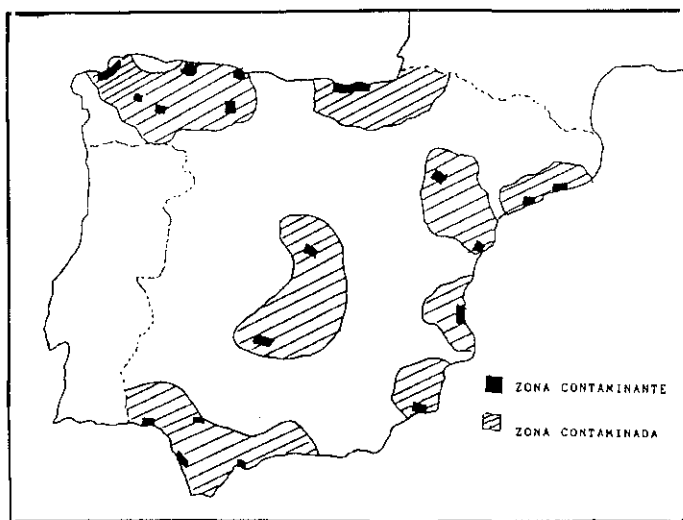


Fig.4.3. Zonas contaminantes y contaminadas de España.

	N	media	mediana	S	máx.	min.	C%	meds/medg
S1	192	5.2	4.2	4.8	28.2	0.2	8.9	0.93
S2	80	5.1	4.5	4.2	15.9	0.2	3.7	0.92
S3	189	5.8	5.1	5.2	23.2	0.2	9.8	1.04
S4	116	6.3	5.4	5.2	22.4	0.2	6.5	1.13
S5	144	5.8	4.5	5.1	32.9	0.2	7.5	1.04
S6	390	5.6	4.5	4.9	27.8	0.2	19.7	1.01
S7	466	5.8	4.6	4.8	23.8	0.2	24.2	1.04
S8	150	5.2	4.5	4.0	21.6	0.2	7.0	0.93
S9	263	5.4	4.7	4.3	21.9	0.2	12.7	0.97

Tabla 4.6. Número de trayectorias, concentración media (μgm^{-3}), mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, contribución en tanto por ciento y media del sector respecto a la media global para cada sector y del NO_2 .

SO_4^- . La concentración media global es de $1.49 \mu\text{gm}^{-3}$. Los sectores más contaminados son el 2, 3 y 4 (sureste de Francia, Italia, mar mediterráneo, este peninsular y norte de África. Los valores medios menores se registran en

los sectores 6 y 7. De nuevo el sector 9 aporta concentraciones superiores a la media.

NH₄⁺. La concentración media global es de 0.70 μgm^{-3} . Los sectores más contaminados son el 1, 2, 3 y 4 , destacando sobre todo el sector 3; quizás debido a la influencia del polígono industrial catalán. Los sectores menos contaminados son el 7 y el 8.

	N	media	mediana	S	máx.	min.	C%	meds/medg
S1	181	1.57	1.40	1.03	6.92	0.00	10.2	1.05
S2	84	1.82	1.64	0.86	4.19	0.36	5.5	1.22
S3	178	1.94	1.87	0.83	5.68	0.00	12.4	1.3
S4	114	1.97	1.96	0.82	5.20	0.32	8.1	1.32
S5	125	0.62	1.42	0.89	4.12	0.19	6.8	1.02
S6	363	1.18	0.91	0.97	8.66	0.00	15.4	0.79
S7	447	1.16	0.96	0.80	5.36	0.00	18.6	0.70
S8	142	1.32	1.14	0.81	4.38	0.00	6.7	0.89
S9	249	1.81	1.65	1.00	8.08	0.26	16.2	1.21

Tabla 4.7 Número de trayectorias, concentración media (μgm^{-3}), mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, contribución en tanto por ciento y media del sector respecto a la media global para cada sector y del SO₄²⁻.

SPM. La concentración media global es de 32.4 μgm^{-3} . Los sectores más contaminados son el 2, 3 y 4 (norte de África y mar mediterráneo) . Y los sectores más limpios son el 7 y 8. La aportación significativa del norte africano puede ser consecuencia de la influencia sahariana.

	N	media	mediana	S	máx.	min.	C%	meds/medg
S1	180	0.36	0.55	0.93	4.98	0.00	12.0	1.23
S2	84	0.91	0.67	0.78	4.03	0.04	5.9	1.50
S3	178	1.03	0.76	0.93	5.16	0.03	14.2	1.48
S4	114	0.85	0.60	0.84	4.87	0.01	7.5	1.21
S5	124	0.58	0.30	0.63	3.13	0.00	5.6	0.93
S6	362	0.55	0.21	0.81	4.80	0.00	15.4	0.79
S7	442	0.48	0.22	0.69	7.43	0.00	16.4	0.69
S8	141	0.46	0.27	0.54	2.79	0.00	5.0	0.66
S9	248	0.94	0.60	0.98	5.24	0.00	18.0	1.34

Tabla 4.8 Número de trayectorias, concentración media (μgm^{-3}), mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, contribución en tanto por ciento y media del sector respecto a la media global para cada sector y del NH_4^+ .

	N	media	mediana	S	máx.	min.	C%	meds/medg
S1	179	30.3	28.0	17.6	111	5	9.1	0.95
S2	83	42.2	38.0	22.0	126	10	5.8	1.50
S3	178	40.6	42.0	18.8	137	10	13.1	1.37
S4	114	40.4	39.0	17.4	99	11	7.6	1.25
S5	126	36.1	35.0	17.4	79	8	7.5	1.11
S6	362	29.0	24.0	19.3	152	1	17.3	0.90
S7	446	24.7	21.0	20.6	333	4	18.2	0.76
S8	141	25.4	24.0	16.1	98	3	6.1	0.81
S9	249	37.1	33.0	20.9	126	6	15.3	1.15

Tabla 4.9 Número de trayectorias, concentración media (μgm^{-3}), mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, contribución en tanto por ciento y media del sector respecto a la media global para cada sector y de la SPM.

HNO₃+NO₃⁻. La concentración media global es 0.57 μgm^{-3} . Los sectores más contaminados son el 2 y el 3 y los que menos los sectores 7 y 8.

NH₃+NH₄⁺. La concentración media global es 2.15 μgm^{-3} . Los sectores más contaminados son el 3 y el 4 (Mar Mediterráneo y Norte de África). A diferencia de lo que ocurría con todos los demás elementos vemos como los sectores 5 y 6 aportan concentraciones superiores a la media. Y los sectores más limpios son el 7 y 8.

	N	media	mediana	S	máx.	min.	C%	meds/medg
S1	191	0.62	0.52	0.54	3.90	0.00	11.0	1.09
S2	80	0.78	0.58	0.75	3.83	0.00	5.7	1.37
S3	174	0.70	0.66	0.60	3.55	0.05	12.5	1.39
S4	118	0.66	0.48	0.54	3.37	0.00	7.1	1.16
S5	141	0.52	0.44	0.49	3.44	0.00	6.7	0.91
S6	386	0.42	0.33	0.62	4.68	0.00	18.3	0.91
S7	463	0.41	0.29	0.43	4.74	0.00	17.3	0.72
S8	152	0.47	0.38	0.40	2.88	0.00	6.5	0.82
S9	259	0.63	0.42	0.78	5.93	0.00	14.9	1.10

Tabla 4.10. Número de trayectorias, concentración media (μgm^{-3}), mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, contribución en tanto por ciento y media del sector respecto a la media global para cada sector y para del HNO₃+NO₃⁻.

	N	media	mediana	S	máx.	min.	C%	meds/medg
S1	183	2.05	1.87	1.55	7.33	0.00	8.9	0.94
S2	81	2.14	2.08	1.82	10.82	0.00	4.1	0.99
S3	180	2.98	2.82	2.07	10.20	0.00	12.7	1.38
S4	119	2.83	2.75	2.02	9.56	0.00	8.0	1.01
S5	139	2.51	2.25	1.83	10.49	0.00	8.2	1.16
S6	368	2.23	1.79	1.93	9.75	0.00	20.4	1.03
S7	453	1.79	1.41	1.66	11.81	0.00	19.1	0.88
S8	148	1.63	1.49	1.35	8.27	0.00	5.7	0.75
S9	253	2.16	1.83	1.80	14.23	0.00	12.9	1.0

Tabla 4.11. Número de trayectorias, concentración media (μgm^{-3}), mediana, desviación estándar, mínimo, máximo, contribución en tanto por ciento y media del sector respecto a la media global para cada sector y del $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$.

A modo de resumen de este apartado sirva la figura 4.4, donde se observa que los únicos sectores que aportan concentraciones superiores a la media global para todos los elementos son el 3 y el 4. Con los sectores 2 y 9 ocurre lo mismo para todos los elementos excepto para el NO_2 , con concentraciones inferiores a la media y el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$, con concentraciones similares a la media. Los sectores que aportan concentraciones inferiores para todos los elementos son el 8, 7 (excepto el NO_2) y el 6 (excepto el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$). El sector 1 solo aporta concentraciones superiores a la media para el SO_4^- , NH_4^+ y $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$. El sector 5 aporta concentraciones superiores a la media para todos los elementos excepto el NH_4^+ y el $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$.

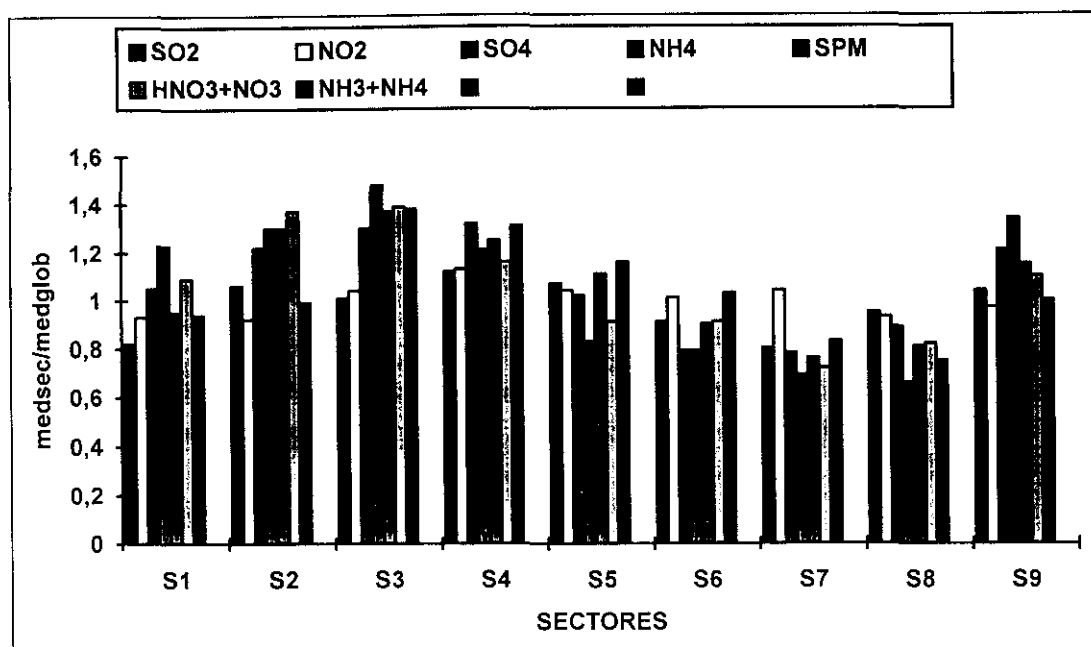


Fig. 4.4. Contribución relativa de los sectores (media del sector/ media de todos los datos) para los elementos estudiados.

4.3.2.3. Regiones fuente

Una vez efectuado un estudio en detalle por sectores, cabría preguntarse si distintos sectores pueden agruparse para dar lugar a lo que hemos llamado regiones fuente. Es decir, pasaremos a contrastar la homogeneidad entre los sectores tal y como ya se ha explicado anteriormente. El test no paramétrico de Kruskal-Wallis contrasta exactamente la existencia o no de asociación entre las concentraciones registradas en la estación receptora y la dirección de las masas de aire portadoras de la contaminación. Este test sirve para complementar el análisis factorial efectuado en su caso para todas las especies conjuntamente, al permitir discernir tal asociación para cada especie por separado . Si el test es significativo existirá tal asociación y pasaremos a contrastar cada sector con todos los demás mediante el test no paramétrico de Mann-Witney, con fin de buscar regiones químicamente

homogéneas resultado de la suma de diferentes sectores con la misma distribución estadística.

En la tabla 4.11 aparecen los resultados del test no paramétrico de Kruskal-Wallis para cada uno de los contaminantes. En dicho cuadro podemos ver el estadístico resultante que se va a comparar con el de una distribución chi-cuadrado con 7 grados de libertad, así como el nivel de significación de dicho test. Según esto observamos que la hipótesis nula puede ser rechazada en todos los elementos excepto para el NO₂. Por lo tanto, podemos afirmar que para todos los elementos (excepto el NO₂) existe una asociación clara entre las concentraciones registradas en las estaciones receptoras y la procedencia de las masas de aire. Es decir, dependiendo de las regiones por las que hayan discurrido así contribuirán a las concentraciones finales. Con lo cual, obtendremos una primera aproximación de cual es la ubicación de las fuentes de tales contaminantes. El NO₂, sin embargo parece manifestar una independencia con respecto a la dirección de procedencia de las masas de aire, constituyendo una única región químicamente homogénea.

	Estad.	valor-p
SO ₂	18.88	0.0086
NO ₂	5.43	0.6073
SO ₄ ⁻	244.74	0.0000
NH ₄ ⁺	184.13	0.0000
SPM	283.14	0.0000
HNO ₃ +NO ₃ ⁻	145.94	0.0000
NH ₃ +NH ₄ ⁺	90.29	0.0000

Tabla 4.11. Test de Kruskal-Wallis: estadístico y nivel de significación

Aplicando el test de Mann-Witney, las regiones fuente resultantes para cada elemento pueden verse en las figuras 4.5 - 4.10 . Para el SO_2 encontramos dos regiones : la región I integrada por los sectores 2, 3, 4, 5 y 6 que alberga masas de aire que al atravesarla aporta concentraciones superiores o similares a la media global ($3.7 \mu\text{gm}^{-3}$); la región II, constituida por los sectores 7, 8 y 1 que aportan concentraciones inferiores a la media ($3.1 \mu\text{gm}^{-3}$). El NO_2 según los resultados obtenidos constituye una única región. El SO_4^- presenta 4 regiones: la región I, constituida por los sectores 1 y 2 , con valores superiores al valor medio ($1.65 \mu\text{gm}^{-3}$); la región II, formada por los sectores 3 y 4, con valores altos ($1.95 \mu\text{gm}^{-3}$); la región III, formada por el sector 5, con valores similares a la media global; y la región IV, integrada por los sectores 6, 7 y 8, con valores bajos($1.2 \mu\text{gm}^{-3}$).El NH_4^+ presenta dos regiones: la región I (sectores 1, 2, 3 y 4) , con concentraciones altas ($0.92 \mu\text{gm}^{-3}$); y la región II (sectores 5, 6, 7 y 8) con concentraciones bajas ($0.51 \mu\text{gm}^{-3}$). La SPM presenta cinco regiones : la región I (sector 1), con valores muy próximos a la media; la región II (sectores 2, 3 y 4), con valores altos ($43 \mu\text{gm}^{-3}$); la región III (sector 5), con valores superiores a la media ($36 \mu\text{gm}^{-3}$); la región IV (sector 6), con concentraciones bajas; y la región V (sectores 7 y 8) con concentraciones bastante bajas. El $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ presenta tres regiones : la región I (sectores 1, 2, 3 y 4), con valores altos ($0.70 \mu\text{gm}^{-3}$); la región II (sectores 5 y 6), con valores similares a la media ($0.52 \mu\text{gm}^{-3}$); y la región III (sectores 7 y 8), con concentraciones bajas ($0.42 \mu\text{gm}^{-3}$). El $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ presenta cuatro regiones: la región I (sectores 1 y 2), con concentraciones próximas a la media ($2.08 \mu\text{gm}^{-3}$); la región II (sectores 3, 4

y 5), con valores elevados ($2.79 \mu\text{gm}^{-3}$); la región III (sector 6), con valores similares a la media; y la región IV (sectores 7 y 8) con valores bajos ($1.75 \mu\text{gm}^{-3}$).

La lectura de las figuras es la siguiente:

>..... Concentraciones superiores a la media global.

>>.....Concentraciones elevadas.

=.....Cocentraciones similares a la media global.

<..... Concentraciones inferiores a la media global.

<<.....Concentraciones muy bajas.

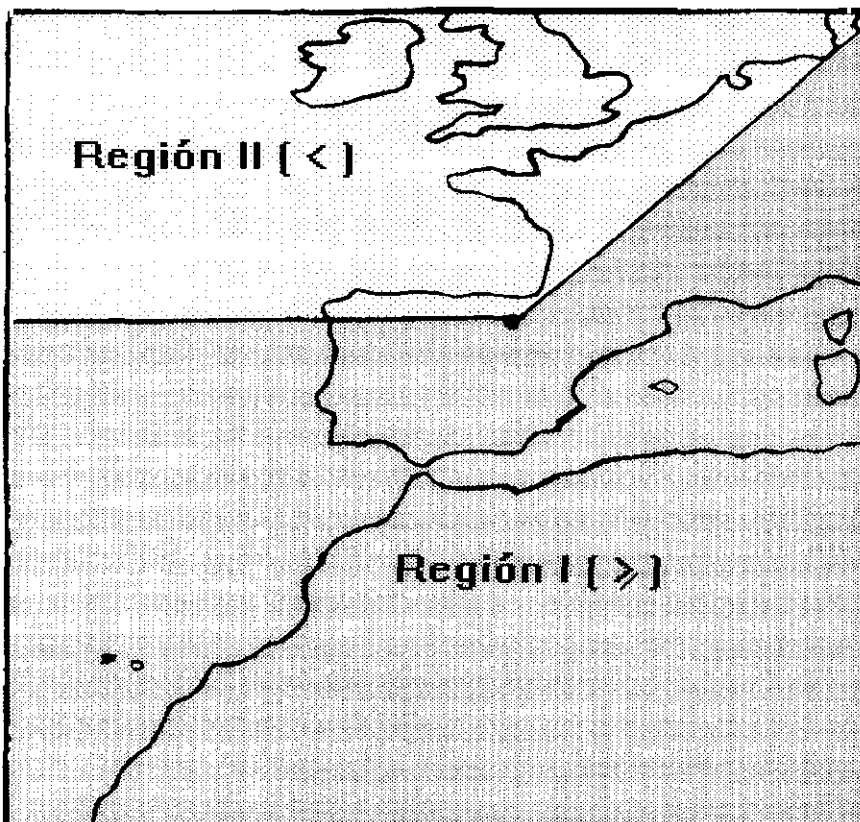


Fig. 4.5. Regiones fuente para el SO₂.

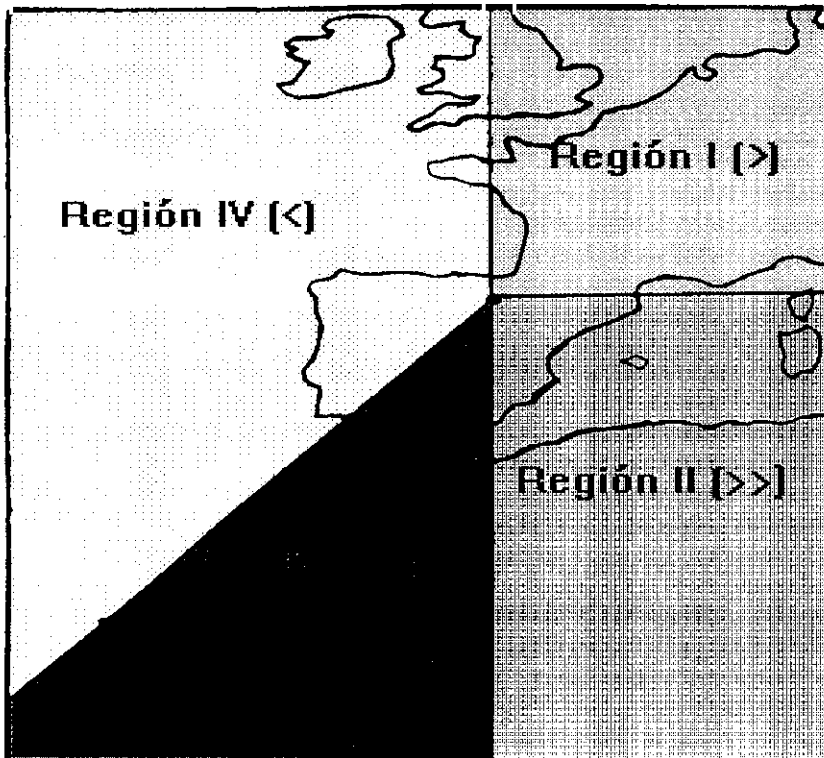


Fig. 4.6. Regiones fuente para el SO_4^{2-} .

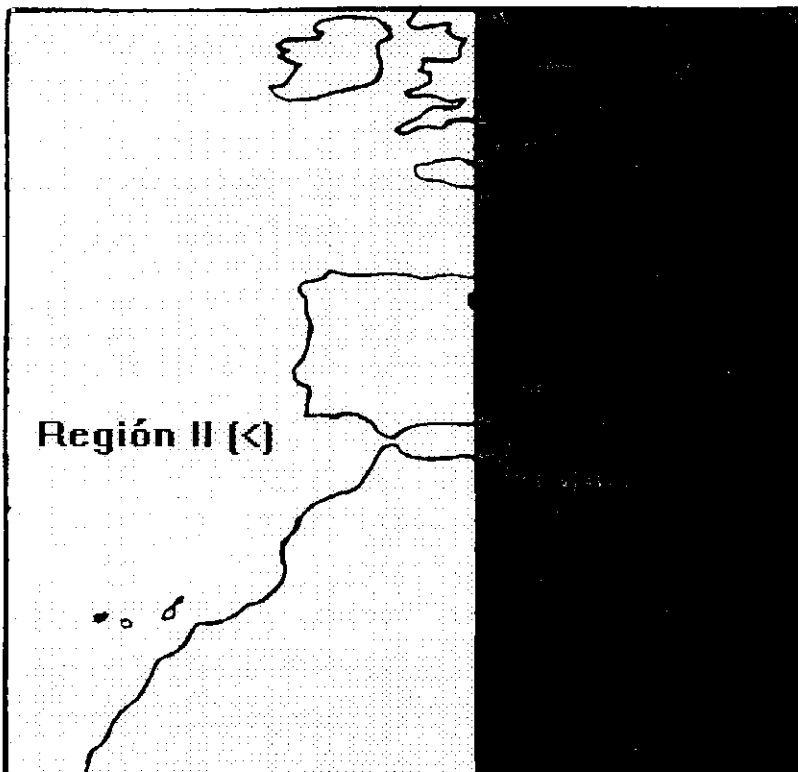


Fig. 4.7. Regiones fuente para el NH_4^+ .

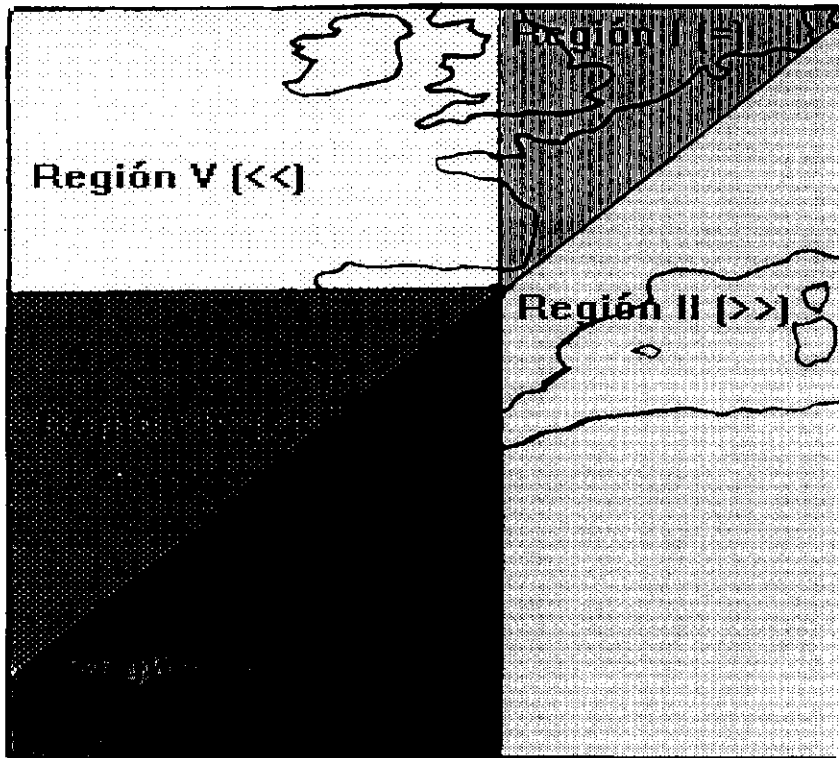


Fig. 4.8. Regiones fuente para la SPM.

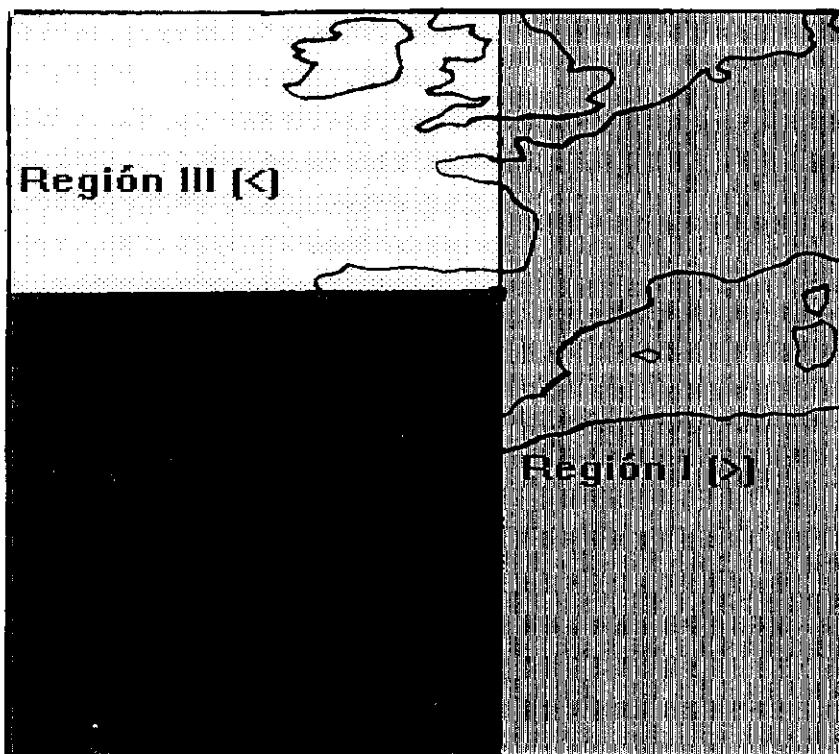


Fig. 4.9. Regiones fuente para el HNO₃+NO₃⁻.

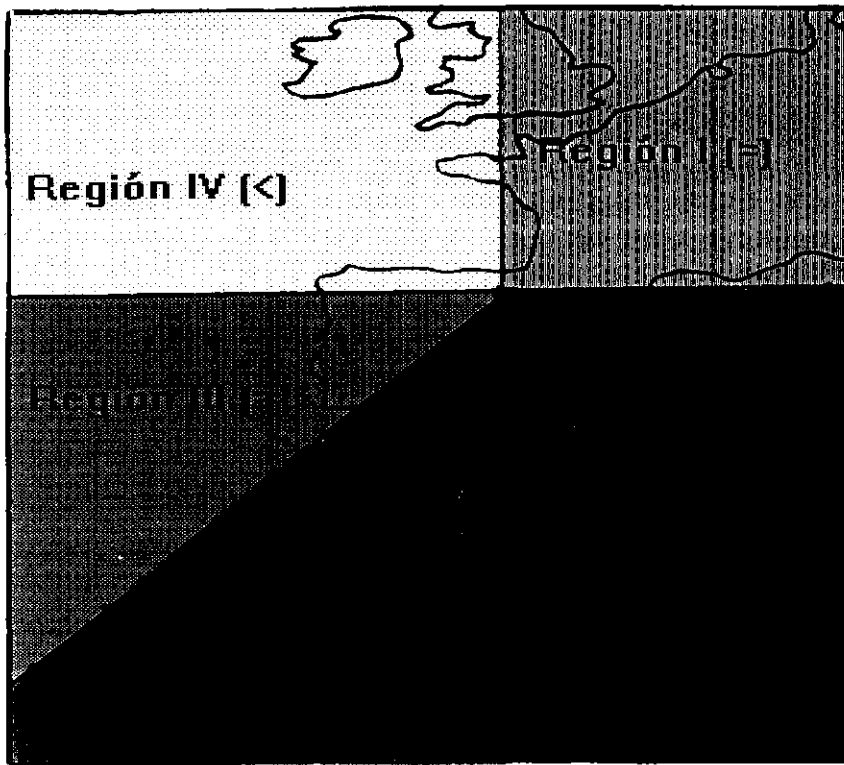


Fig. 4.10. Regiones fuente para el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$.

A modo de resumen, podemos concluir que las regiones fuente que más van a contribuir a que se registren concentraciones elevadas en las estaciones receptoras, parecen ser que son, para cada contaminante, las siguientes:

- SO_2 . El sureste Francés, Mediterráneo y la Península Ibérica.
- NO_2 . En principio no existe ninguna región que tenga una influencia más destacada que otra.
- $\text{SO}_4^{=}$. El Mediterráneo y norte africano aportan concentraciones altas, y lo que hemos denominado como Europa Continental aporta concentraciones superiores a la media global.
- NH_4^+ . La Europa Continental, Mediterráneo y noreste africano. En general toda la parte este de la estación receptora.

- SPM. El sureste francés, Mar Mediterráneo y el norte africano van aportar concentraciones altas.
- $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$. Europa Continental, Mediterráneo y noreste africano. En general la parte este de la estación receptora.
- $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$. Concentraciones elevadas en el Mediterráneo y norte de África.

4.3.2.4. Análisis de tendencia por sectores

Análogamente a como se hizo en el capítulo anterior, vamos a proceder a efectuar un análisis de tendencia con el tiempo, pero ahora, por sectores. Para ello se ajustan los datos a una recta de regresión, donde la pendiente de la misma dará idea del tipo de tendencia y el análisis de regresión información de la significatividad. Comentemos los resultados más destacados.

El SO_2 presenta una tendencia decreciente significativa para los 9 sectores a un nivel de confianza del 99%. Coincidiendo con lo encontrado para todos los datos globales.

El NO_2 presenta una tendencia creciente en todos los sectores, sin embargo, tan sólo va a resultar significativa en los sectores 3, 4, 7 y 8 a un nivel de confianza del 99% y en el sector 6 a un nivel de confianza del 95%. Recordemos que para los datos globales la tendencia resultaba creciente pero a un nivel del 90%.

El $\text{SO}_4^{=}$ presenta una tendencia decreciente significativa, a un nivel de confianza del 99%, en el sector 1, así como en los sectores 6 y 8, pero a un nivel del 90%. En el sector 3, sin embargo, encontramos una tendencia creciente significativa al 99%. El resto de los sectores no presentaron

tendencias que fuesen significativas. A nivel global la tendencia resultaba ser decreciente.

El NH_4^+ presenta una tendencia creciente en los sectores 2, 3, 4, 6 y 7, significativa a un nivel del 99%. La tendencia encontrada en los sectores restantes no resultó ser significativa. A nivel global no existía una tendencia significativa.

La SPM se caracteriza por una tendencia decreciente en el sector 1, significativa a un nivel del 99%, y también decreciente en los sectores 3, 5 y 6 pero significativa a un nivel de confianza del 90%. El resto de los sectores no presentaron una tendencia significativa. A nivel global nos encontrábamos con una tendencia decreciente.

El $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ presenta una tendencia decreciente en todos los sectores, significativa a un nivel de confianza del 99%. Globalmente también encontrábamos este comportamiento

El $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ se comporta análogamente al elemento anterior, excepto el sector 2 que no resulta ser significativo. Globalmente también encontrábamos este comportamiento.

Comprobamos, por tanto, como gracias al análisis de tendencia efectuado por sectores, podemos extraer una información mucho más interesante que utilizando todos los datos completos. Así, vemos como la tendencia decreciente encontrada para el SO_2 , $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ globalmente se mantiene por sectores. No ocurriendo lo mismo para el resto de los elementos, donde el comportamiento global no tiene que coincidir con el mostrado por los sectores, tal y como acabamos de ver.

Hasta el momento hemos obtenido una primera aproximación de la ubicación de las regiones fuente que contribuyen a concentraciones altas en la estación EMEP de Logroño. Pero se plantea la necesidad de que tal ubicación sea mucho más precisa, y podamos concretar con una mayor resolución la ubicación exacta de esas regiones. En el capítulo siguiente intentaremos dar solución a este problema.

CAPÍTULO V :

LOCALIZACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN PARA LA ESTACIÓN EMEP DE LOGROÑO : FUNCIONES FPC

5.1 INTRODUCCIÓN

Las funciones FPC (Función de Probabilidad Condicional) constituyen una técnica que permite localizar geográficamente aquellas fuentes que contribuyen a concentraciones elevadas en las estaciones receptoras. Una primera aproximación, en cuanto a la localización de estas regiones fuente, se llevó a cabo con el análisis sectorial en el capítulo anterior. En ese capítulo demostrábamos la existencia de una relación entre las concentraciones registradas y el lugar de procedencia de las masas de aire, obteniendo una primera idea de donde se encontraban las fuentes de la contaminación, pero sin concretar exactamente su ubicación geográfica. Con las funciones FPC trataremos de mejorar esto, además de resolver otros problemas que planteaba el análisis sectorial, a saber :

- El análisis sectorial no reproduce exactamente los lugares por donde pasa la masa de aire, ya que una trayectoria, a la que se le ha asignado un sector determinado, puede presentar un recorrido en algún otro sector adyacente (recordemos que a la trayectoria de la masa de aire se le asignaba un sector concreto cuando al menos el 50% de la trayectoria residía en ese

sector, pero no era tenido en cuenta el resto de la trayectoria). Por tanto, no podemos distinguir si ha transitado por uno o más sectores.

- Un mismo sector puede englobar orígenes heterogéneos (mar, zonas rurales y zonas urbanas.

- El sector 9, que englobaba todos aquellos casos inclasificables, no estaba bien integrado en el estudio.

Según esto, cabe plantearse alguna alternativa capaz de resolver todos estos problemas y que permita obtener regiones fuente más homogéneas, utilizando un método que sea capaz de reproducir con más detalle la trayectorias . La solución se encuentra en las funciones FPC. Las FPC son funciones de probabilidad condicional. Representan la probabilidad de que una masa de aire llegue a una estación después de haber pasado por un punto concreto, y cuando la concentración registrada en la estación receptora toma valores determinados. Con ello podremos saber que regiones contribuyen a concentraciones elevadas o cuales son más limpias. Valores altos de estas funciones descubrirán regiones contaminantes y valores bajos regiones limpias. Es decir, permitirán conocer regiones que potencialmente contribuirán a altas concentraciones de aire contaminado.

Estas funciones fueron definidas por Lowell et al (1985) para estudiar las fuentes de sulfuro en el Parque Nacional Grand Canyon, en Colorado, y por Zeng y Hopke (1989) para estudiar las fuentes de la precipitación ácida en Ontario. Si bien los antecedentes de estas funciones se encuentran en los trabajos desarrollados por Ashbaugh (1983) y Ashbaugh et al (1985), quienes utilizaban un método específicamente designado para detectar áreas fuente, basándose en los tiempos de residencia de las masas de aire con altas

concentraciones. Más recientemente estas funciones han sido utilizadas por Gebhart y Malm (1994), Vasconcelos et al (1995) buscando fuentes para El Gran Cañón en U.S.A.. Así como, por Gimeno (1994), y por Hernández et al. (1996a, 1996b, 1996c); el primero de ellos para determinar las fuentes que contribuían a la precipitación ácida en España y los segundos para determinar las fuentes que contribuían a altas concentraciones de SPM, SO₂ y SO₄⁼ en España. Sin embargo, en ambos casos, estas funciones fueron estimadas para tan sólo 7 dominios químicos prefijados de antemano. En el presente trabajo el cálculo se va a extender a áreas de 150×150 Km², áreas mucho menores, lo que va a mejorar notablemente los resultados en cuanto a resolución geográfica.

5.2 FUNCIONES FPC : PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO

5.2.1 ANÁLISIS DEL TIEMPO DE RESIDENCIA

Para la estimación de los efectos que las fuentes antropogénicas tienen sobre las concentraciones de los contaminantes en una estación receptora, como por ejemplo la estación EMEP de Logroño, tiene mucha importancia conocer las trayectorias de las masas de aire que viajan moviéndose desde las fuentes hasta la estación receptora. También es importante conocer cuanto tiempo permanece una masa de aire en una región dada en su movimiento hacia el punto receptor. Masas de aire que viajan poco a través de regiones contaminantes tienen un menor tiempo de acumulación de contaminación que masas de aire que permanecen un mayor tiempo en las regiones fuente contaminantes (Lowell, 1985). En nuestro caso disponemos para cada día del

conocimiento del recorrido efectuado por las masas de aire desde 48 horas antes a su llegada a la estación. Estas 48 horas se encuentran divididas en intervalos de 6 horas, por lo que tenemos conocimiento de cual es la posición de la masa de aire que viaja hacia la estación cada seis horas. Estos momentos los denominaremos a partir de ahora como *finés de punto* (posición de la trayectoria de la masa de aire cada incremento de tiempo) Existirían, por lo tanto, 9 finés de punto para cada masa de aire con la que trabajemos (48 horas antes, 42 horas antes, 36 horas antes, 30 horas antes, 24 horas antes, 18 horas antes, 12 horas antes , 6 horas antes y el propio punto de recepción).

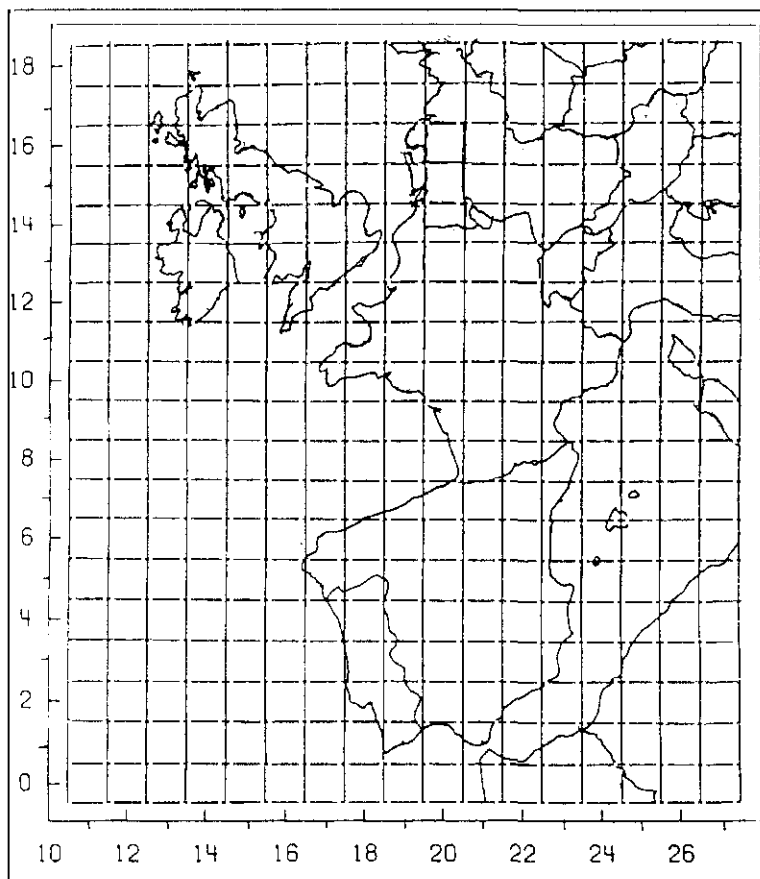


Fig. 5.1 Rejilla EMEP utilizada. Áreas de 150×150 Km².

Típicamente, y tal y como se ha efectuado en el capítulo IV, las regiones fuente son definidas sólo en términos de sectores o cuadrantes geográficos. Sin embargo se hace necesario identificar específicamente regiones fuente para el aire contaminado así como el impacto relativo que una región fuente tiene sobre un punto receptor. Una forma de cuantificar los impactos relativos de regiones fuente sobre un punto receptor es determinar la distribución de probabilidad espacial de las posiciones previas de las masas de aire que llegan a una estación receptora en particular, en un periodo de tiempo especificado. Esas posiciones previas vendrán especificadas por los fines de punto comentados anteriormente. Por lo que, tendremos una masa de aire cuya posición es conocida cada intervalo de tiempo determinado (6 horas en nuestro caso), desde su origen situado un tiempo atrás específico t (48 horas en nuestro caso). La posición de una masa de aire un tiempo $t' < t$ se corresponderá con alguna de las celdas cuadradas de 150 Km de lado definidas según el programa EMEP. Cada una de estas celdas viene identificada por dos coordenadas (i, j) . El campo de celdas utilizado en nuestro trabajo puede verse en la figura 5.1. El conjunto de todas las coordenadas de las celdas en las que puede encontrarse la masa de aire constituye un espacio de dos dimensiones Ω , y las posiciones previas de una masa de aire define un conjunto de puntos $\{\omega\}$ en el espacio Ω . Por lo tanto la posición de una masa de aire elegida aleatoriamente en un tiempo t' es descrita por un vector representado por una variable aleatoria bidimensional (X, Y) , donde X e Y hacen referencia a las coordenadas de posición (i, j) de las celdas definidas en la figura 5.1. Un suceso A puede ser definido como el subconjunto de Ω tal que $x_1 < X < x_2$ e $y_1 < Y < y_2$. Entonces el suceso A ocurre si una masa de aire

observada en el tiempo t' esta en un punto w en el área limitada por x_1, x_2, y_1 e y_2 . La probabilidad del suceso A es la probabilidad de que una masa de aire seleccionada aleatoriamente esté en el área limitada por x_1, x_2, y_1 e y_2 . De forma más general, una clase de sucesos mutuamente excluyentes cuya unión es Ω puede ser definida como $A_{ij} = \{(X, Y) : x_i < X \leq x_{i+1}, y_j < Y \leq y_{j+1}\}$ para $i = 0, 1, \dots, n$ y $j = 0, 1, \dots, m$. Si Δx es el incremento de distancia entre x_i y x_{i+1} , y Δy es el incremento de distancia entre y_j e y_{j+1} , entonces $nm\Delta x\Delta y$ define el dominio sobre el cual la probabilidad de A_{ij} esta definida. Este dominio se limita imponiendo un limite de tiempo a la duración de las trayectorias de las masas de aire (en nuestro caso ya hemos dicho que será de 48 horas). Por lo tanto, la probabilidad del suceso A_{ij} es la probabilidad de que la posición previa de una masa de aire elegida aleatoriamente esté en la celda ij -ésima para un tiempo $t' < t$.

Una variable aleatoria (X, Y) es una variable aleatoria continua si y solo si existe una función $f_{X, Y}(u, v)$ tal que

$$F_{X, Y} = \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^y f_{X, Y}(u, v) du dv \quad (1)$$

para todo (x, y) . La función $F_{X, Y}(x, y)$ es la distribución de probabilidad acumulada de (X, Y) , por ejemplo $F_{X, Y}(x, y) = P[X \leq x, Y \leq y]$ y $f_{X, Y}(u, v)$ es la función de densidad de la probabilidad conjunta de (X, Y) . Si la función $f_{X, Y}(u, v)$ existe y es conocida, entonces la probabilidad $P[A_{ij}]$ puede ser calculada por integración :

$$P[A_{ij}] = \int_{y_i}^{y_j} \int_x^{x_j} f_{x,y}(u,v) dx dy \quad (2)$$

En la práctica, sin embargo, es más fácil estimar la $P[A_{ij}]$ directamente a partir de las trayectorias de las masas de aire que estimar $f_{x,y}(u,v)$ y luego integrar. Recordemos que los fines de punto denotaban la posición de la trayectoria de la masa de aire cada incremento de tiempo, pudiendo determinar el número de fines de punto que se pueden encontrar en cada celda ij -ésima. Si n_{ij} es el número de fines de punto que se pueden contar en una celda ij -ésima durante un intervalo de tiempo T , y N es el número total de fines de punto, contados para todo el tiempo global, de todas las trayectorias. Entonces (2) se puede aproximar por :

$$P[A_{ij}] \cong \frac{n_{ij}}{N} \quad (3)$$

La probabilidad $P[A_{ij}]$ representa el tiempo de residencia de una masa de aire seleccionada aleatoriamente en la celda ij -ésima relativa a un periodo de tiempo completo T (en nuestro caso serán los seis años).

Ahora vamos a determinar un caso especial de tiempo de residencia: cuando las concentraciones de los contaminantes registrados en la estación receptora sean altas. Este caso especial de residencia es la probabilidad del suceso consistente en que una masa de aire esté en una celda ij -ésima cuando la concentración en la estación receptora sea alta. La probabilidad asociada a este suceso la representaremos por $P[B_{ij}]$. Un caso especial para el tiempo de residencia podría ser calculado también para concentraciones bajas,

aspecto que no consideraremos en este trabajo. El límite de la concentración a partir de la cual consideraremos este caso especial vendrá dado por aquellos casos en los que se supere la concentración media global. Llamando m_{ij} al número de fines de punto en la celda ij -ésima para aquellas trayectorias de masas de aire que llegan a la estación receptora cuando la concentración es más grande que un valor límite (en nuestro caso superiores a la concentración media global). También, N será el número total de fines de punto de todas las trayectorias, igual que antes. Entonces, la probabilidad del suceso B_{ij} vendrá dado por :

$$P[B_{ij}] \cong \frac{m_{ij}}{N} \quad (4)$$

La probabilidad $P[B_{ij}]$ representa el tiempo de residencia de una masa de aire, seleccionada aleatoriamente, que aporta concentraciones altas en la estación receptora, en la celda ij -ésima, relativa al periodo de tiempo total considerado T .

En el análisis del tiempo de residencia, la máxima densidad ocurre en la celda que contiene a la estación receptora, lugar en el que convergen todas las trayectorias. Conviene eliminar este pico inherente con el fin de definir mejor aquellas regiones desde donde las masas de aire tienen mayor probabilidad de arrastrar la contaminación.

5.2.2. FUNCIÓN DE PROBABILIDAD CONDICIONAL (FPC).

La probabilidad condicional del suceso B_{ij} dado que ocurra el suceso A_{ij} ($P[B_{ij} / A_{ij}]$) puede plantearse de la siguiente forma: ¿ Si una masa de aire, seleccionada aleatoriamente, es observada en una celda determinada, cual es la probabilidad de que llegue a la estación receptora con una concentración alta de contaminación? Regiones con una alta probabilidad condicional serán potencialmente responsables de aportar a la estación receptora concentraciones altas de contaminación. La probabilidad condicional es calculada de la forma siguiente:

$$P[B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P[B_{ij} \cap A_{ij}]}{P[A_{ij}]} \quad (5)$$

Como el conjunto de sucesos B_{ij} es un subconjunto del conjunto $\{A_{ij}\}$, la intersección de B_{ij} y A_{ij} es simplemente B_{ij} , quedando entonces:

$$FPC_{ij} = P[B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P[B_{ij}]}{P[A_{ij}]} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (6)$$

Por tanto, la función de probabilidad condicional es el cociente entre la función de densidad de probabilidad para el caso especial del tiempo de residencia comentado anteriormente y la función de densidad de probabilidad para todo el tiempo de residencia. Es decir, estas funciones calculan la probabilidad de que una masa de aire, por el hecho de pasar por una región determinada (celdas en nuestro caso), aporte concentraciones superiores a un

determinado umbral, cuando llegue a la estación receptora. Debemos hacer notar que la alta contribución potencial al aire contaminado de una región, representado por una probabilidad condicional alta, sólo tendrá verdadero sentido si la masa de aire pasa realmente por esa región (es decir, si pasa a menudo). Puede existir una probabilidad condicional alta en una región pero con un bajo tiempo de residencia en esa región de las masas de aire que llegan hasta la estación receptora. En otras palabras, una región puede contribuir siempre con altas concentraciones cuando una masa de aire pasa sobre ella, camino de la estación receptora, pero podría ser un suceso raro que la masa de aire pase sobre esa región. Por ello, la contribución de una región a concentraciones altas en la estación receptora dependerá tanto de la probabilidad de que se produzcan altas concentraciones (la probabilidad condicional) como de la probabilidad de que una masa de aire pase sobre la región (tiempo de residencia). En este sentido, con el fin de homogeneizar el comportamiento de aquellas celdas que contienen pocos fines de punto con las que contienen muchos fines de punto, y que la muestra no quede afectada por estas celdas en las que las masas de aire han residido poco tiempo, se ha procedido a utilizar unos coeficientes de peso, dependientes del número de fines de punto que contienen esas celdas (n_{ij}), que multiplicamos por el valor de la FPC de esa celda. Los coeficientes utilizados han sido los siguientes:

$$\left. \begin{array}{l} 1.00, \dots \text{ si } \dots n_{ij} > 18 \\ 0.85, \dots \text{ si } \dots 12 < n_{ij} \leq 18 \\ 0.65, \dots \text{ si } \dots 6 < n_{ij} \leq 12 \\ 0.50, \dots \text{ si } \dots 0 < n_{ij} \leq 6 \end{array} \right\} (7)$$

Unos coeficientes análogos fueron utilizados por otros autores como Zeng y Hopke (1989) y Cheng et al (1993).

5.3 RESULTADOS

El análisis del tiempo de residencia y el cálculo de las funciones FPC se efectuó para la estación EMEP de Logroño durante el periodo de tiempo comprendido entre enero de 1989 a diciembre de 1994. El análisis del tiempo de residencia fue el mismo para los siete contaminantes tratados, ya que las masas de aire que llegan a Logroño son las mismas para los siete contaminantes, no así el cálculo de las funciones FPC, que varían según el contaminante de que se trate.

Mediante las funciones FPC se descubren regiones que contribuyen potencialmente a concentraciones altas en la estación receptora. La efectividad de estas regiones en cuanto a su contribución verdadera dependerá de las veces que las masas de aire la atraviesen. De ahí, que sean funciones de contribución potencial. Para el periodo estudiado hemos homogeneizado el comportamiento de las celdas que contienen pocos fines de punto con las que contienen muchos, mediante la función de peso descrita según (7).

Las trayectorias de las masas de aire utilizadas representan el camino seguido por éstas desde 48 horas antes a su llegada a la estación receptora. Ya se comentó que estas trayectorias están divididas en intervalos de seis horas, y a cada intervalo de hora se va a representar por lo que hemos denominado fines de punto (48 horas, 42 horas, , 12 horas, 6 horas antes). El conjunto de celdas en las que pueden contarse los fines de punto utilizados en este trabajo pueden verse en la figura 5.1. Estos fines de punto,

contados en esas celdas, son los que se van a utilizar para el análisis del tiempo de residencia y el cálculo de las FPC.

5.3.1 ANÁLISIS DEL TIEMPO DE RESIDENCIA

En la figura 5.2 puede observarse un mapa de la función de densidad de probabilidad $P[A_{ij}]$, que nos da una idea del tiempo que han estado residiendo las masas de aire en cada una de las rejillas definidas en la figura 5.1.

La figura habla por si sola. Así, podemos ver como a medida que nos acercamos a la estación receptora, el tiempo de residencia de las masas de aire aumenta. La zona en la que menos tiempo han estado residiendo las masas de aire es la parte norte y noreste de la rejilla. Es decir, la zona del norte de Gran Bretaña, Dinamarca, Polonia, norte de Alemania, República Checa, el norte de Italia y Austria. Y las zonas en donde más tiempo han estado residiendo las masas de aire son: la Península Ibérica, Francia, Bélgica, Luxemburgo, centro y sur de Alemania y en menor medida el sur de Gran Bretaña y el sur de Irlanda.

Recordemos que el estudio se ha efectuado para un nivel de 850 hPa. También han sido eliminado los fines de punto correspondientes al momento de llegada de la masa de aire a la estación receptora, para evitar un máximo demasiado pronunciado y que no aporta mayor información.

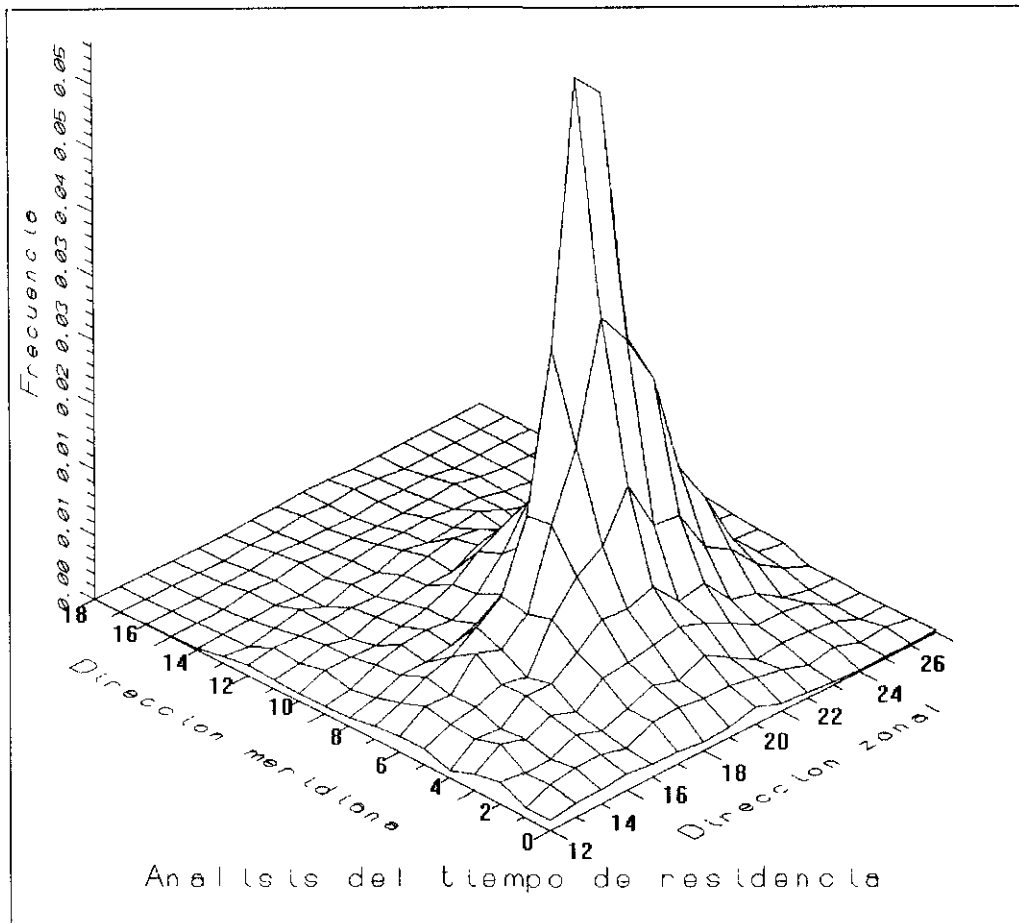


Fig. 5.2. Función de densidad de Probabilidad , $P[A_j]$.

5.3.2 UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE FUENTES

En las figuras 5.3-5.9 podemos observar una representación gráfica de los valores obtenidos para las funciones FPC. Para una mejor interpretación de los resultados hemos dibujado cada celda de la rejilla con un tono, según el valor de las FPC, tal y como dice la leyenda. Estos mapas representan la probabilidad de que una masa de aire llegue a una estación después de haber pasado por un punto concreto y sean registradase concentraciones superiores a la media en la estación receptora. Con lo que valores altos para estas funciones identificarían fuentes potenciales de contaminación de estas

estaciones. Pasamos por tanto a comentar lo que reflejan esas figuras para cada uno de los contaminantes.

SO₂. La mayoría de las celdas toman valores comprendidos entre 0.20 y 0.40. Identificándose geográficamente varias fuentes cuyos valores para las FPC están comprendidos entre 0.40 y 0.60, y 0.60 y 0.80. Según esto, podemos identificar una fuente moderada en la zona Portuguesa de Lisboa y en la zona española de Huelva. Otra fuente en la zona del sureste de España fundamentalmente en la comunidad Murciana. Y para acabar con la Península Ibérica cabe destacar una fuente importante en la comunidad Catalana. Fuera de nuestras fronteras cabe destacar las siguientes fuentes: la parte norte de África, sobre todo el este de Marruecos y Argelia, el Sur de Francia, la parte norte de Italia, Córcega y Cerdeña.

La mejora obtenida con respecto a los resultados arrojados por el análisis sectorial es notoria. Ya que, como vimos, para el análisis sectorial obteníamos solo una aproximación un tanto burda, resumida en tan sólo dos regiones. Muy diferentes son los resultados encontrados con las funciones FPC, donde la resolución es mucho mayor.

NO₂. Según vemos en la figura 5.4, el comportamiento del NO₂, en principio, ratifica lo ya encontrado en el capítulo IV, cuando efectuábamos el análisis sectorial. Según el cuál no se detectaba una relación clara entre la concentración registrada en la estación receptora y el origen de las masas de aire, y todo parecía indicar que existía una única región químicamente homogénea. Como podemos comprobar, casi toda la Península Ibérica contribuye aportando concentraciones superiores a la media, con valores para las FPC comprendidos entre 0.40 y 0.60, y que consideramos responsable de

ese comportamiento tan homogéneo que presentaba el NO_2 . Sin embargo, mediante el cálculo de las FPC somos capaces de descubrir nuevas fuentes, situadas, sobre todo, fuera de nuestras fronteras. Destacando la correspondiente al oeste de Francia, sur de las Islas Británicas y Suiza, así como el norte de Argelia y el norte de Marruecos en el continente Africano.

SO_4^- . La mayoría de los valores de las FPC están comprendidos entre 0.00 y 0.40. Las fuentes son identificadas por aquellos valores comprendidos entre 0.40 y 0.60, pero sobre todo por los comprendidos entre 0.60 y 1.00. Cabe destacar como fuentes más importantes: la parte este de la Península Ibérica, el norte de Marruecos y Argelia, el centro de Francia, Suiza y el sur de Alemania.

Con el análisis sectorial se habían obtenido resultados similares, debido fundamentalmente a las 5 regiones que aparecían en dicho análisis. Si bien no se llega a la resolución lograda con las FPC.

NH_4^+ . La parte que más contribuye a concentraciones elevadas en la estación EMEP de Logroño es toda la parte situada al este de la estación. En esto coincidimos con los resultados arrojados por el análisis sectorial efectuado en el capítulo IV. Sin embargo, ahora, gracias a los valores de las FPC podemos concretar bastante más. Cabe destacar, en este sentido, que la fuente más importante está situada justo al noreste de Francia y el sur de Alemania.

SPM. La mayoría de los valores de las FPC están comprendidos entre 0.00 y 0.40. Las fuentes más importantes sin embargo arrojan valores para las FPC, comprendidos entre 0.60 y 1.00. Cabe destacar como fuentes más importantes dentro de la Península Ibérica la Comunidad de Cataluña y el resto del este de España, aunque esta última parte en menor medida. Fuera de nuestras

fronteras las fuentes más importantes las hallamos en el norte del continente africano, sur de Francia y la zona de Córcega y Cerdeña. Esta última zona, quizás, motivada por las trayectorias de las masas de aire procedentes de Italia.

Cuando tratamos el análisis sectorial obteníamos 5 regiones diferentes, con lo cual los resultados obtenidos son similares, si bien ahora podemos precisar con mucho más rigor la posición exacta de esas fuentes.

HNO₃+NO₃⁻. Las fuentes más importantes para este contaminante aparecen situadas en el noreste y sureste de la Península Ibérica, dejándose notar, de nuevo, la influencia de las zonas industrializadas de Cataluña y Valencia. Ya fuera de nuestras fronteras cabe destacar gran parte de Francia, sobre todo el centro y noreste, el sur de Alemania y Suiza. En menor medida, parece que el norte de Italia también contribuye aportando concentraciones superiores a la media en más de la mitad de las ocasiones.

NH₃+NH₄⁺. Las fuentes más importantes tienen valores para las FPC superiores a 0.60. Es decir, en más de un 60% de las veces que una trayectoria atraviesa esas regiones, las concentraciones registradas en la estación receptora, superan la concentración media. La mayor parte de la Península Ibérica es una fuente, destacando sobre todo la parte este de la misma, así como el centro sur de Andalucía y destacando, de nuevo, la zona catalana. Fuera de nuestras fronteras, la fuente más importante corresponde a Francia, sobre todo a lo que es el sureste francés.

La zona más limpia para los 7 elementos es el Océano Atlántico

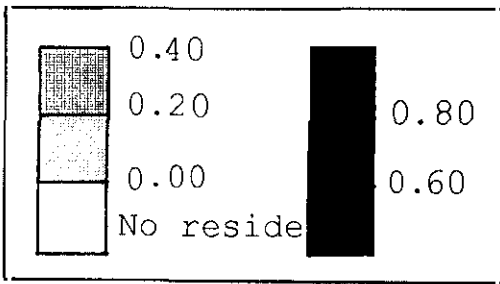
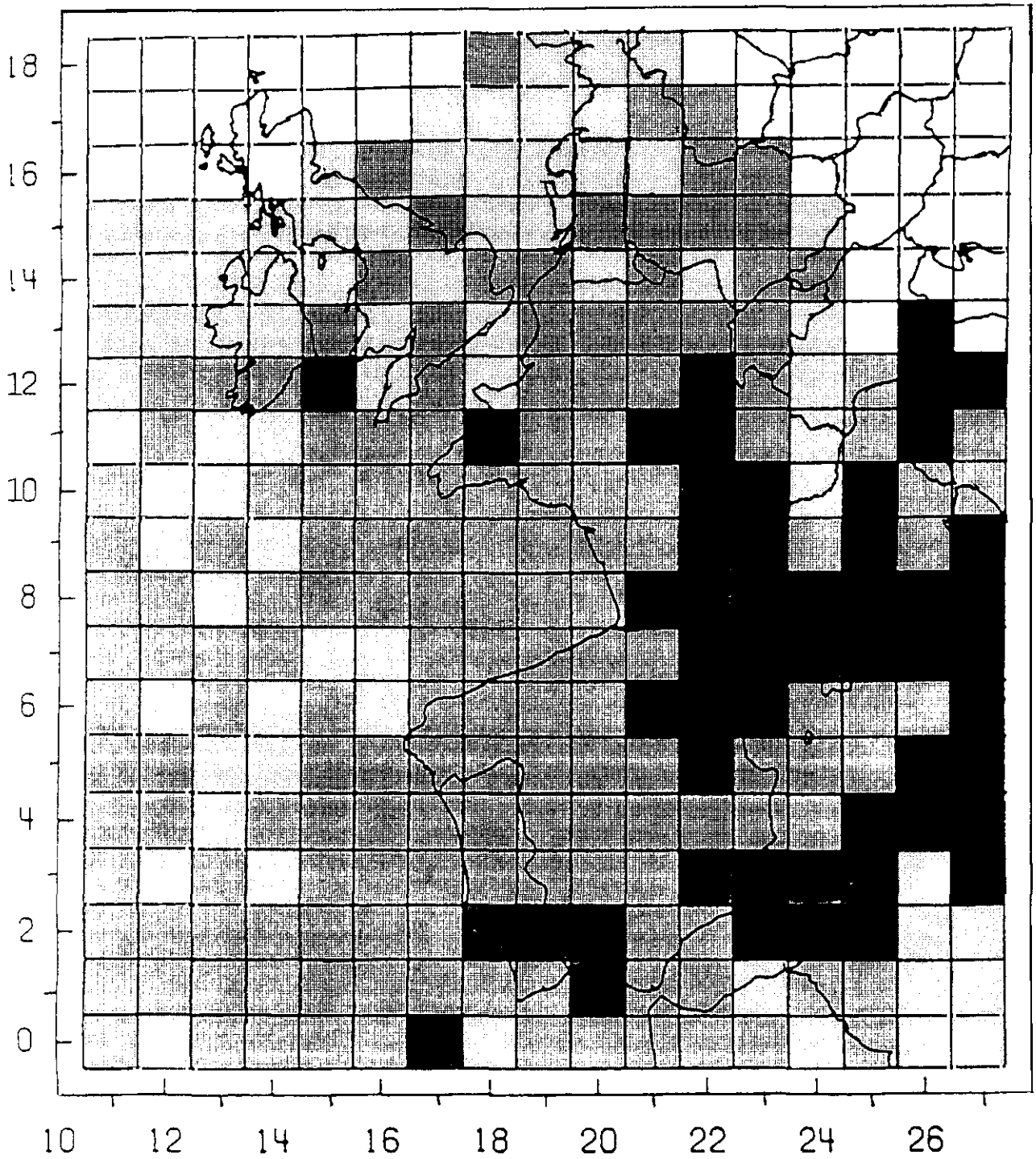


Fig. 5.3. Valores de las FPC para el SO₂ en la estación EMEP de Logroño.

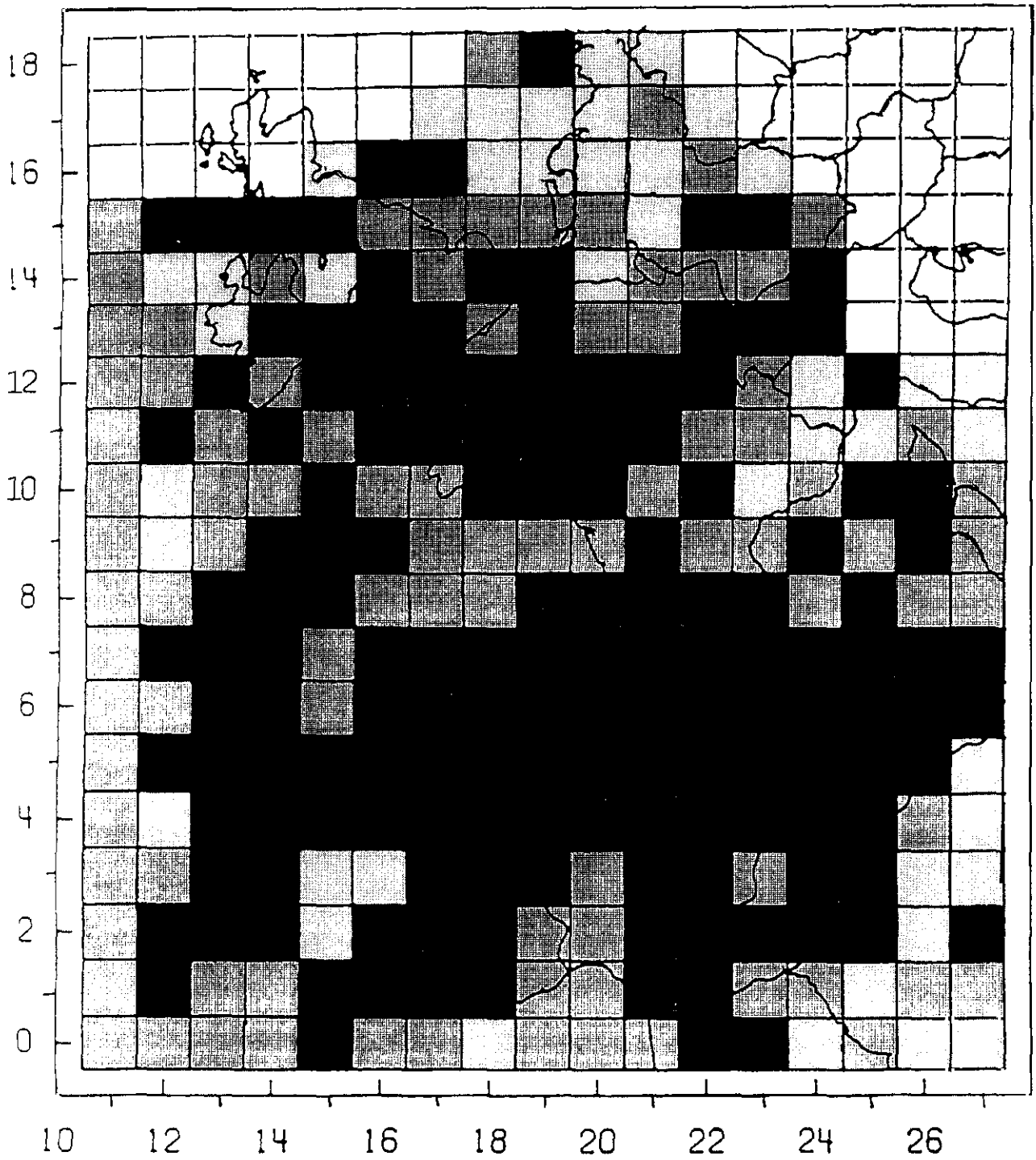
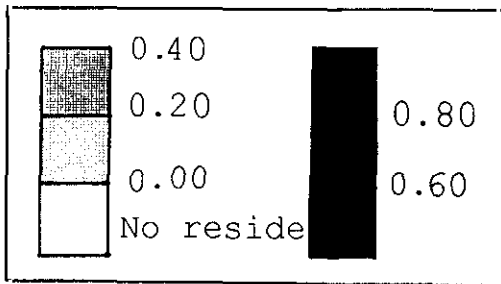


Fig. 5.4. Valores de las FPC para el NO₂ en la estación EMEP de Logroño



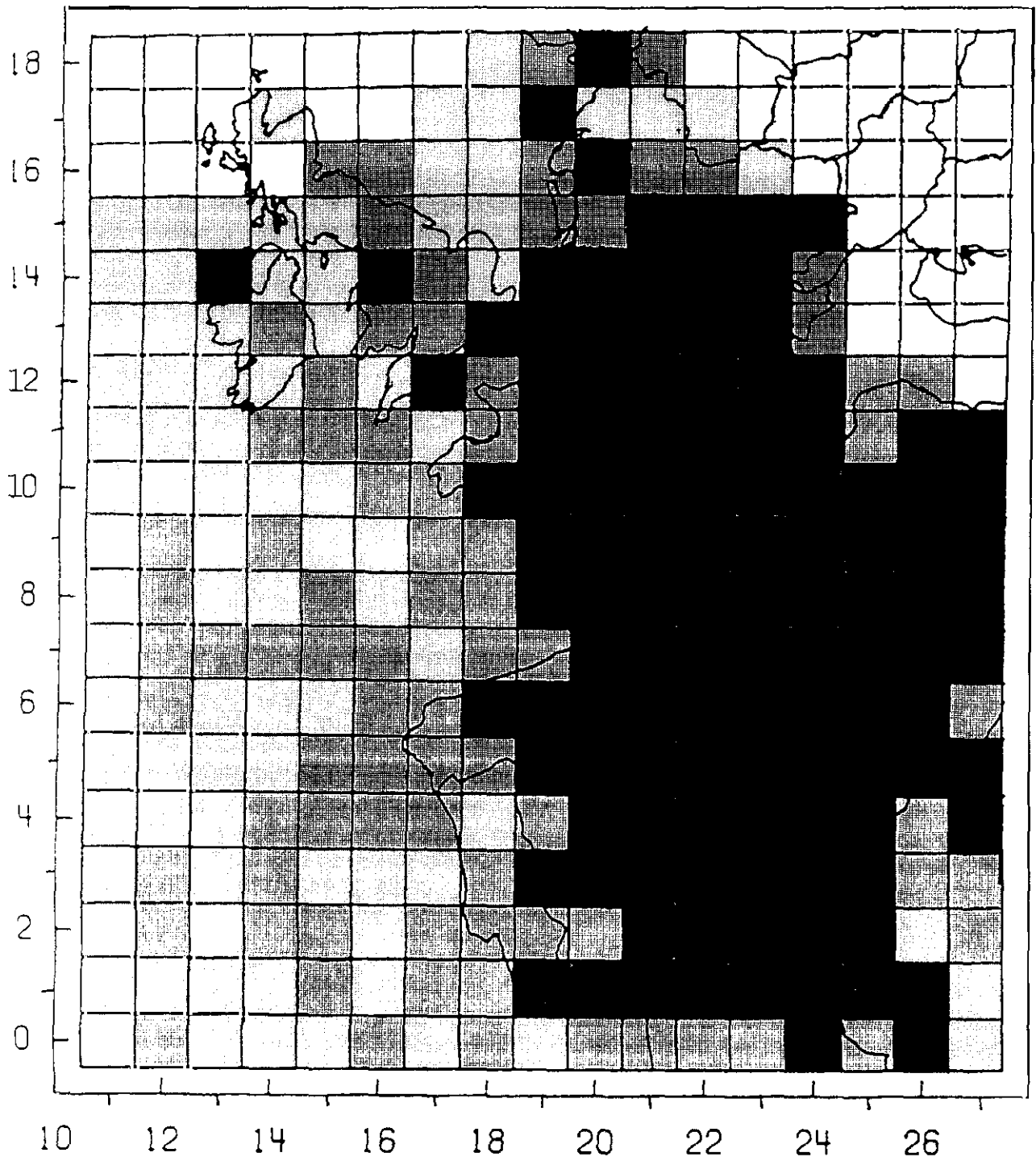


Fig. 5.5. Valores de las FPC para el SO_4 en la estación EMEP de Logroño.

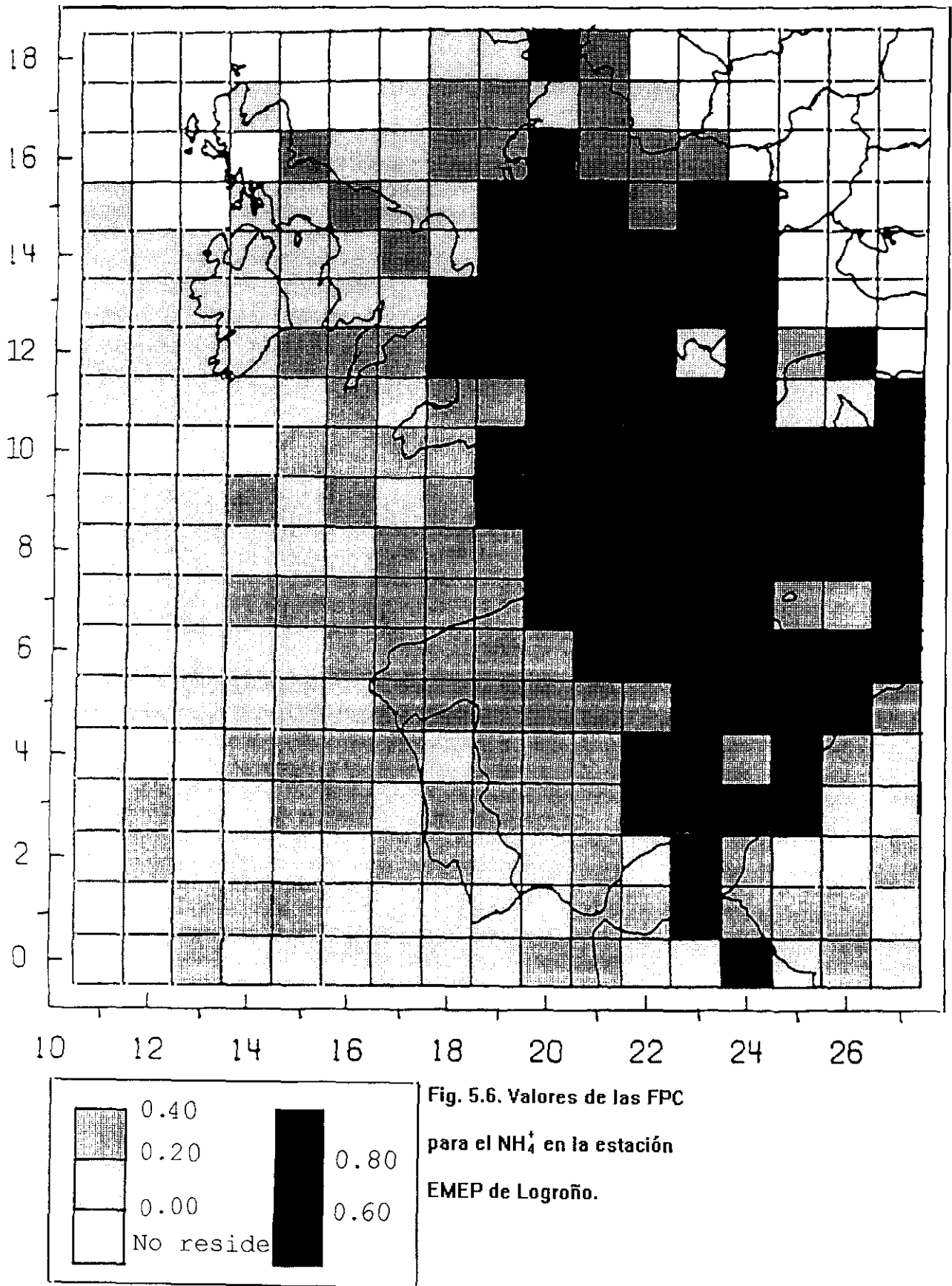


Fig. 5.6. Valores de las FPC para el NH_4^+ en la estación EMEP de Logroño.

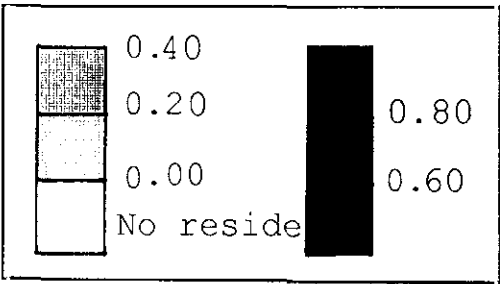
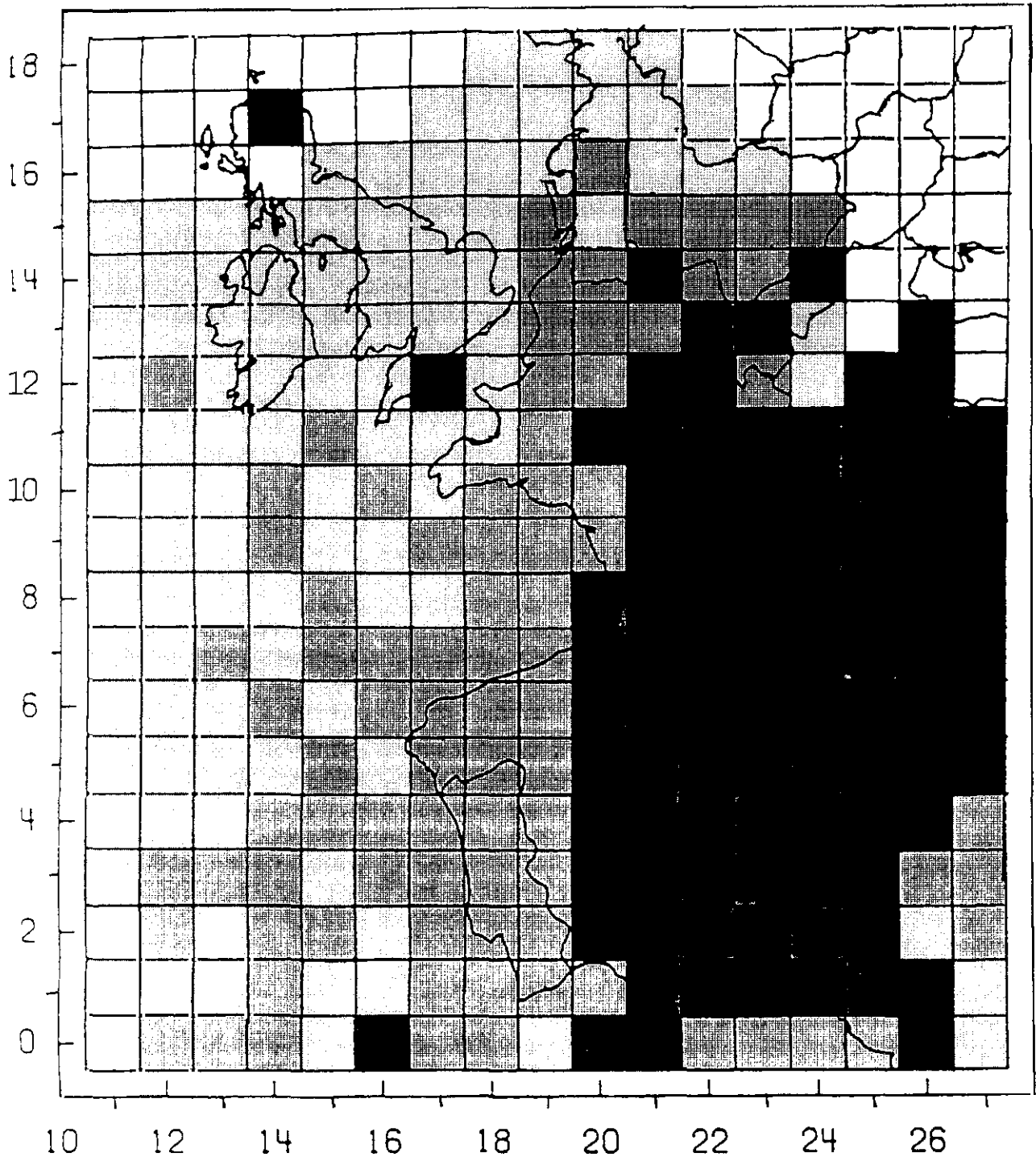


Fig. 5.7. Valores de las FPC para la SPM en la estación EMEP de Logroño.

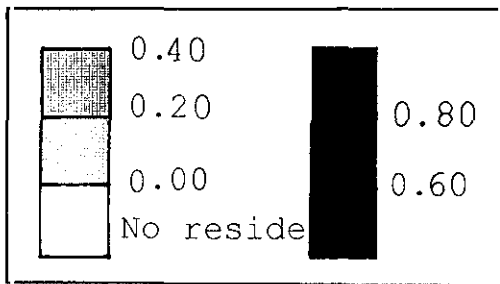
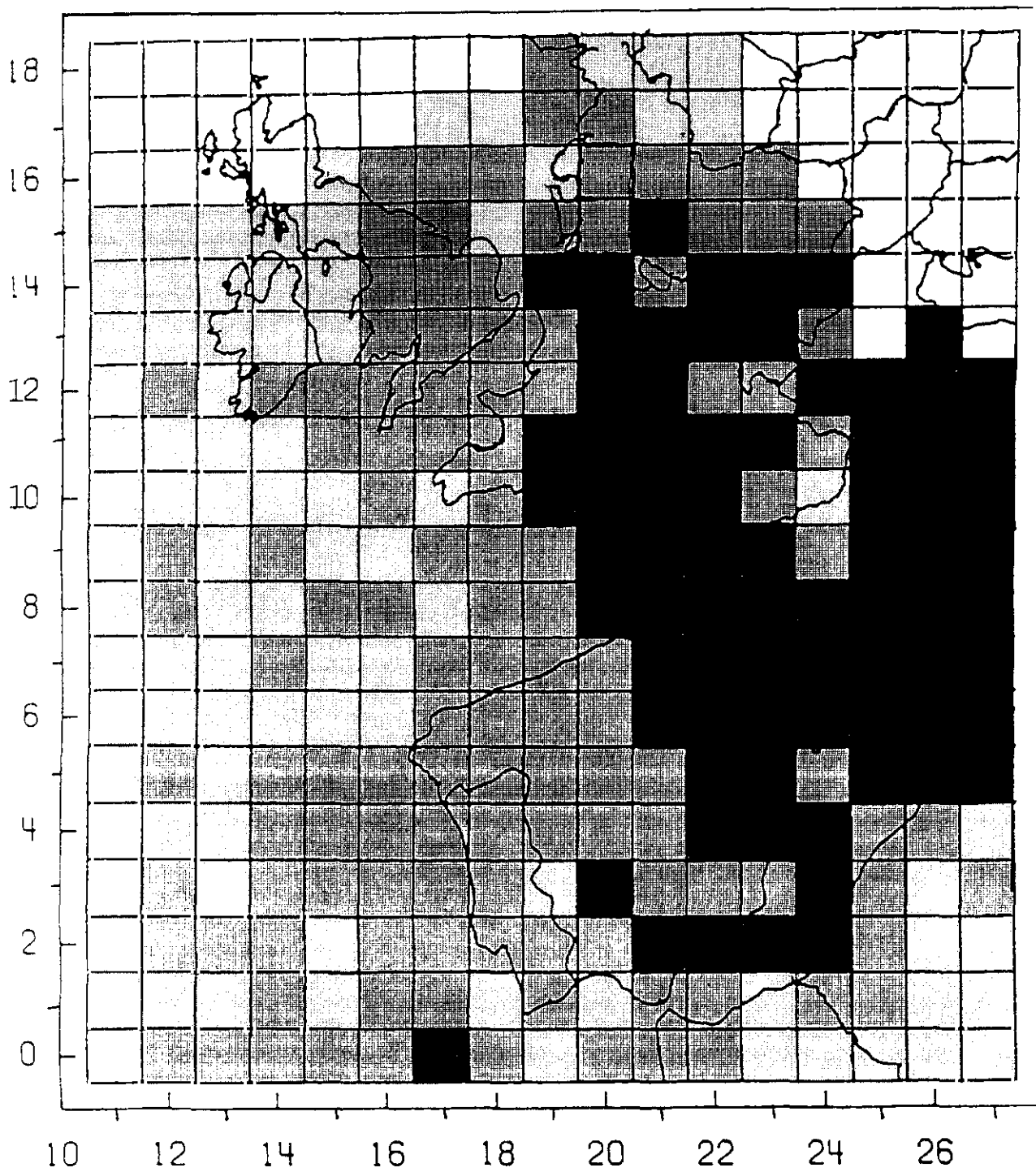


Fig. 5.8. Valores de las FPC para el HNO_3+NO_3 en la estación EMEP de Logroño

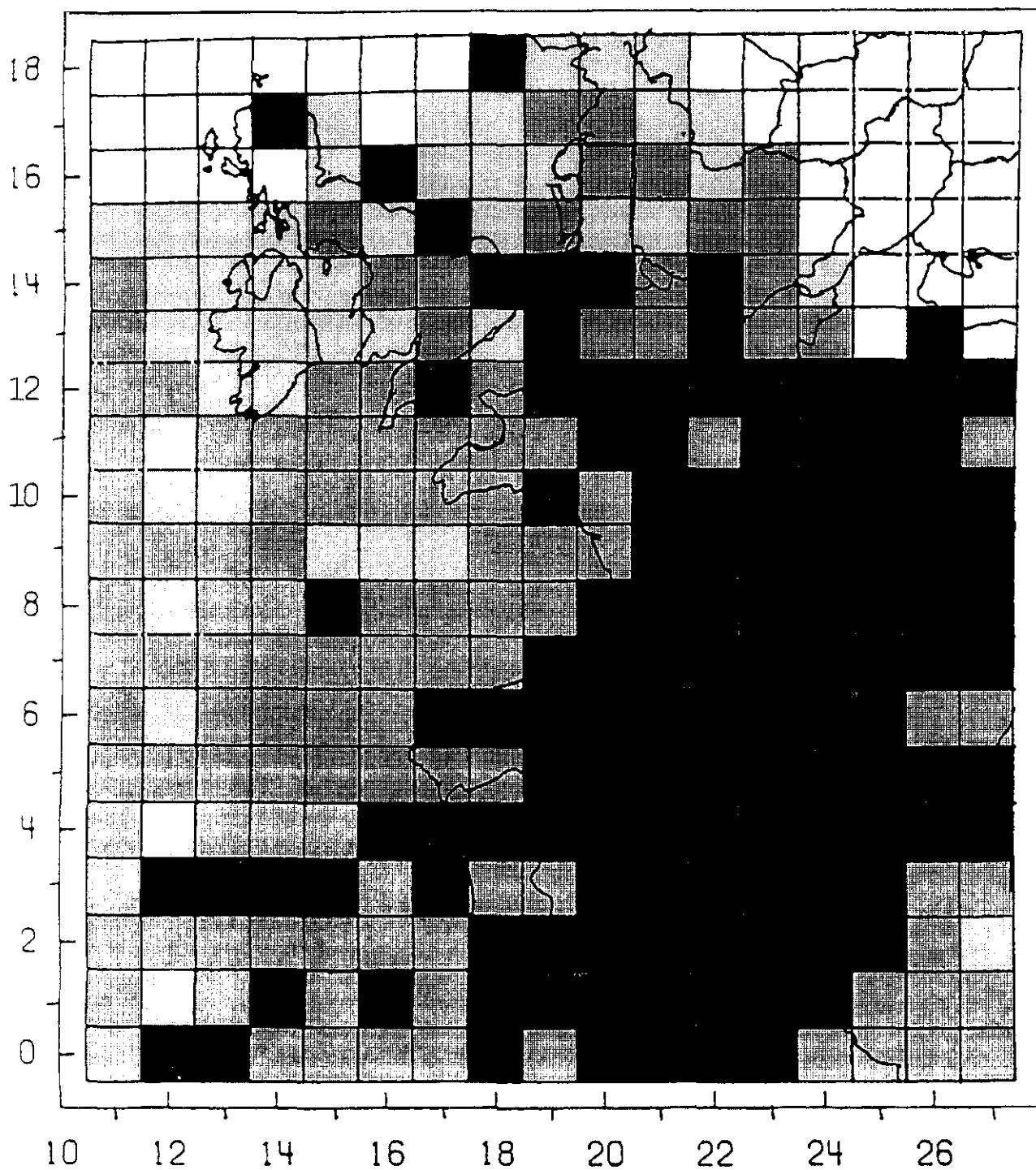
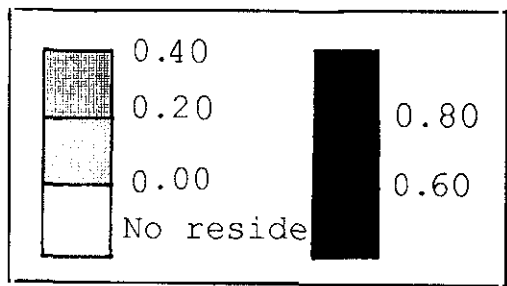


Fig. 5.9. Valores de las FPC para el $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ en la estación EMEP de Logroño.



El principal inconveniente de este método consiste en no diferenciar entre celdas adyacentes cuando la masa de aire las atraviesa. Es decir, cuando una masa de aire atraviesa diferentes celdas, no todas las celdas van a contribuir en la misma proporción a la concentración final registrada. Sin embargo, cuando la concentración registrada en la estación receptora supera la media, al efectuar el cálculo de las FPC, se le da la misma importancia a todas las celdas que ha atravesado la masa de aire. Esta es la razón por la que pueden aparecer valores más altos de lo normal en zonas que no cabrían ser esperados, como en el Mar. A pesar de todo, y por el hecho de trabajar con una resolución de $150 \times 150 \text{ Km}^2$, el método proporciona resultados muy satisfactorios y permite obtener una idea muy clara de donde están ubicadas geográficamente las fuentes responsables de la contaminación registrada en la estación receptora.

Con la idea que acabamos de suscitar nos proponemos, entonces, buscar que parte de la trayectoria de la masa de aire es más significativa en la concentración final registrada. Esta cuestión es planteada y desarrollada en el capítulo siguiente y podría permitir una redefinición de las FPC que dejamos planteada como investigación futura.

CAPÍTULO VI :

RELACIÓN ENTRE LOS PATRONES DE EMISIÓN DE CONTAMINANTES Y LAS CONCENTRACIONES

6.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se identificaron aquellas regiones que potencialmente van a contribuir a concentraciones altas en la estación receptora. En éste, trataremos de dar un paso más al tratar de ver que patrones de emisiones se corresponderán con concentraciones altas en la estación receptora. La masa de aire en su recorrido va a pasar por regiones no homogéneas en sus características emisoras, resultado de sus características inherentes (zonas industriales o rurales, densidad de población, tráfico, calefacciones, etc...). Estas diferencias en la emisión se pueden observar en cualquier de los inventarios construidos: EMEP, PHOXA, OECD (Smith 1991). Por coherencia con las estaciones de medida en este estudio se utiliza el inventario EMEP.

El objetivo es descubrir los patrones de emisión del NO_x y SO_2 y ver que influencia tienen sobre las concentraciones de SO_2 , NO_2 , sulfato y nitrato registradas en la estación de medida. Para ello llevaremos a cabo un análisis

de conglomerados, para lo que haremos uso de las trayectorias de las masas de aire y el inventario de emisión

El estudio de la relación entre emisiones de contaminantes y sus concentraciones es uno de los aspectos más clásicos en el mundo del medio ambiente. Existe una necesidad de intentar cuantificar la relación fuente-receptor entre regiones de emisión y las concentraciones en la estación receptora. Los métodos usados varían considerablemente, con distinto grado de complejidad. Se pueden considerar tres aproximaciones a la hora de abordar este tema: métodos estadísticos que usan trayectorias de masas de aire (Bresch et al. 1987, Zeng y Hopke 1989, Meng-Dawn et al 1993, Gebhart y Malm 1994, Stohl 1996), modelos lagrangianos (Eliassen y Saltbones 1983, Renner et al 1985, Ellenton et al. 1985, Voldner et al. 1986) y modelos eulerianos (Carmichael y Peters 1984a, 1984b, Carmichael et al. 1986,1991, Langner y Rodhe 1991).

El empleo de las trayectorias en los métodos estadísticos tiene el inconveniente de considerar todas las partes de la trayectoria por igual. Sin embargo, sabemos que existe un tiempo desde que se produce la emisión de NO_x y SO_2 hasta la medida de las concentraciones de SO_2 , NO_2 , sulfato y nitrato en la estación receptora (Gimeno et al. 1995a, 1995b). Esto significa que un punto en la trayectoria que representa la posición de la masa de aire 36 horas antes de la medida de la concentración puede tener una contribución diferente a la concentración que un punto que represente la posición de la masa de aire 12 horas antes de la medida de la concentración. Este inconveniente se ponía de manifiesto en el capítulo V, ya que para el cálculo de las FPC era considerada toda la trayectoria por igual, sin tener en cuenta

que partes de la trayectoria pueden tener una mayor o menor contribución en la concentración final registrada. Siendo el objetivo, ahora, relacionar las concentraciones de SO₂, NO₂, sulfato, y nitrato en el aire de una estación receptora con el patrón temporal de las emisiones de NO_x y SO₂, descubriendo qué partes de la trayectoria van a ser más significativas, lo que de algún modo pudiera permitir una redefinición de las FPC, dando mayor peso a las partes de la trayectoria que posean mayor importancia en la concentración final registrada.

6.2 METODOLOGÍA

6.2.1 INTRODUCCIÓN

Una vez más, para el desarrollo de este capítulo, haremos uso de las trayectorias de las masas de aire que llegan a Logroño usando la salida gráfica a 850 hPa del modelo de trayectorias del INM. Estas trayectorias están subdivididas en 8 segmentos, de seis horas cada uno. Los fines de punto de cada segmento serán usados para identificar la posición de la masa de aire, análogamente a como se procedió en el capítulo anterior. Estas trayectorias se superponen al conjunto constituido por la rejilla EMEP (figura 5.1). De modo que cada fin de punto se sitúa sobre alguna de las celdas cuadradas de 150 Km de lado EMEP.

Los datos usados serán:

- Las concentraciones diarias de SO₂, NO₂, sulfato y nitrato en el aire de la estación EMEP de Logroño. El periodo estudiado comprende desde enero de 1989 a diciembre de 1994.

- El inventario de emisiones correspondientes al NO_x y SO_2 . El utilizado para este trabajo será el correspondiente al año 1993 (EMEP/MSC-W).

Para determinar el patrón de emisión del NO_x y el SO_2 se efectúa un análisis de conglomerados. Para el estudio de la relación con las concentraciones de NO_2 y nitrato, las variables usadas en el análisis de conglomerados serán las emisiones de NO_x para cada intervalo de tiempo de 6 horas a lo largo de la trayectoria (N_{48}, \dots, N_{06}); y las emisiones de SO_2 (S_{48}, \dots, S_{06}), para el estudio de la relación con las concentraciones del SO_2 y sulfato. Es decir, para generar las variables a emplear en el análisis de conglomerados, hemos asignado para cada punto de posición de la trayectoria (48, 42, 36, \dots y 6 horas antes de su llegada a la estación) y para cada día, el valor del inventario de emisión de SO_2 y NO_x correspondiente a la celda sobre la que se encuentran dichas posiciones. Por tanto, para cada día tendremos 8 variables (desde las 48 horas antes hasta 6 horas antes, a intervalos de 6 horas).

6.2.2 FUNDAMENTO DEL ANÁLISIS DE CONGLOMERADOS

El análisis de conglomerados es un método estadístico multivariante de clasificación automática de datos (Carrasco y Hernán , 1993). A partir de una tabla de casos-variables se trata de ubicar los casos en grupos homogéneos, conglomerados que no conocemos de antemano pero que son sugeridos por las características propias de los datos. De esta manera aquellos casos que puedan ser considerados similares serán asignados a un mismo conglomerado, mientras que casos que son diferentes serán asignados a conglomerados distintos.

Es evidente, que esta técnica tiene aplicación en numerosas disciplinas. En el caso concreto que nos ocupa, ha sido utilizado por Gimeno et al. (1996) y Hernández et al. (1996d) para estudiar la relación entre las emisiones de SO₂ y NO_x y las concentraciones en el aire de SO₂, sulfato, NO₂ y nitrato; y para estudiar la relación entre las emisiones de contaminantes y la acidez para medidas de precipitación, respectivamente.

El concepto de semejanza entre casos se presta a diferentes definiciones, responsable de otros tantos tipos de análisis por conglomerados. En nuestro caso la semejanza entre casos se determinará a partir de la *distancia euclídea*.

Existen dos grandes tipos de análisis por conglomerados: aquéllos que asignan los casos a grupos diferenciados que el propio análisis configura, sin que unos dependan de otros, son los llamados no jerárquicos; y aquéllos que configuran grupos con estructura arborescente, de forma que conglomerados de niveles más bajos van siendo englobados en otros niveles superiores, son los llamados jerárquicos.

Para nuestros datos hemos procedido a efectuar un análisis por conglomerados no jerárquico. Obteniendo, al final del proceso, los casos distribuidos en grupos distintos. En este análisis se precisa fijar de antemano el número de conglomerados entre los que se quieren distribuir los casos. Como en un principio no se sabe que número va a ser el ideal, conviene efectuar pruebas con diferentes números a fin de tantear la clasificación que mejor se ajuste al objetivo del problema, o la más clara interpretación.

Es coherente pensar que una clasificación correcta debería de ser aquélla en la que la dispersión, dentro de cada grupo formado, sea la menor

posible. Esta condición se denomina criterio de varianza, y lleva a seleccionar una configuración cuando la suma de las varianzas dentro de cada grupo (varianza residual) sea mínima. Se han propuesto diversos algoritmos de clasificación no jerárquica, basados en minimizar progresivamente esta varianza, que difieren en la elección de los conglomerados provisionales que necesita el arranque del proceso y en el método de asignación de casos a los grupos. El utilizado en este trabajo es el algoritmo de las K-medias (Hertigan, 1975), que parte de unas medias arbitrarias y, mediante pruebas sucesivas, contrasta el efecto que sobre la varianza residual tiene la asignación de cada uno de los casos a cada uno de los grupos. El valor mínimo de varianza determina una configuración de nuevos grupos con sus respectivas medias. Se asignan otra vez todos los casos a estos nuevos centroides en un proceso que se repite hasta que ninguna transferencia puede ya disminuir la varianza residual, o bien se alcance otro criterio de parada, como el dar un número limitado de pasos de iteración o, simplemente, que la diferencia obtenida entre los centroides de dos pasos consecutivos sea menor que un valor prefijado. El procedimiento configura los grupos maximizando, a su vez, la distancia entre sus centros de gravedad. Y puesto que minimizar la varianza residual es equivalente a conseguir que sea mínima la suma de distancias al cuadrado desde los casos a la media del conglomerado al que van a ser asignados, es esta distancia euclídea al cuadrado la utilizada por el método.

6.3 RESULTADOS

El estudio ha sido aplicado, de nuevo, en la estación EMEP de Logroño, para el periodo comprendido entre enero de 1989 y diciembre de 1994.

6.3.1 PATRON DE EMISIONES PARA EL SO₂

En la tabla 6.1 aparecen reflejados los resultados del análisis por conglomerados para la emisión de SO₂, en la que se puede ver el número de casos (N) y las concentraciones medias de SO₂ y sulfato registradas en la estación receptora, para cada conglomerado; así como el número total de días considerados, 2054 , y las concentraciones medias totales. En la figura 6.1 aparecen los patrones de emisión para cada conglomerado.

El conglomerado 1 se caracteriza por la emisión de concentraciones bastante bajas desde 48 horas antes de la medida hasta 24 horas antes de la medida (6 am) y, a partir de este momento por un aumento progresivo de las emisiones hasta alcanzar un máximo pronunciado justo 6 horas antes. El efecto de este comportamiento provoca concentraciones altas para el SO₂, sobre todo debido a la proximidad a la estación de medida de los dos picos de 6 am y 12 am . Para el sulfato se tienen concentraciones superiores a la media, no obteniéndose valores mayores debido a que es a partir de las 18 am cuando se dan los máximos más importantes en las emisiones de SO₂, y no da tiempo a una transformación más rápida del SO₂ en sulfato.

El conglomerado 2 se caracteriza por emisiones muy altas desde 48 am hasta 24 am, emisiones que no van a repercutir demasiado en las concentraciones finales del SO₂ pero sí en las de sulfato. Así, se obtiene la concentración media mínima para el SO₂ y concentraciones superiores a la media para el sulfato. Este comportamiento, para el sulfato, queda justificado, sobre todo, por el máximo de las 24 am, tiempo suficiente para la

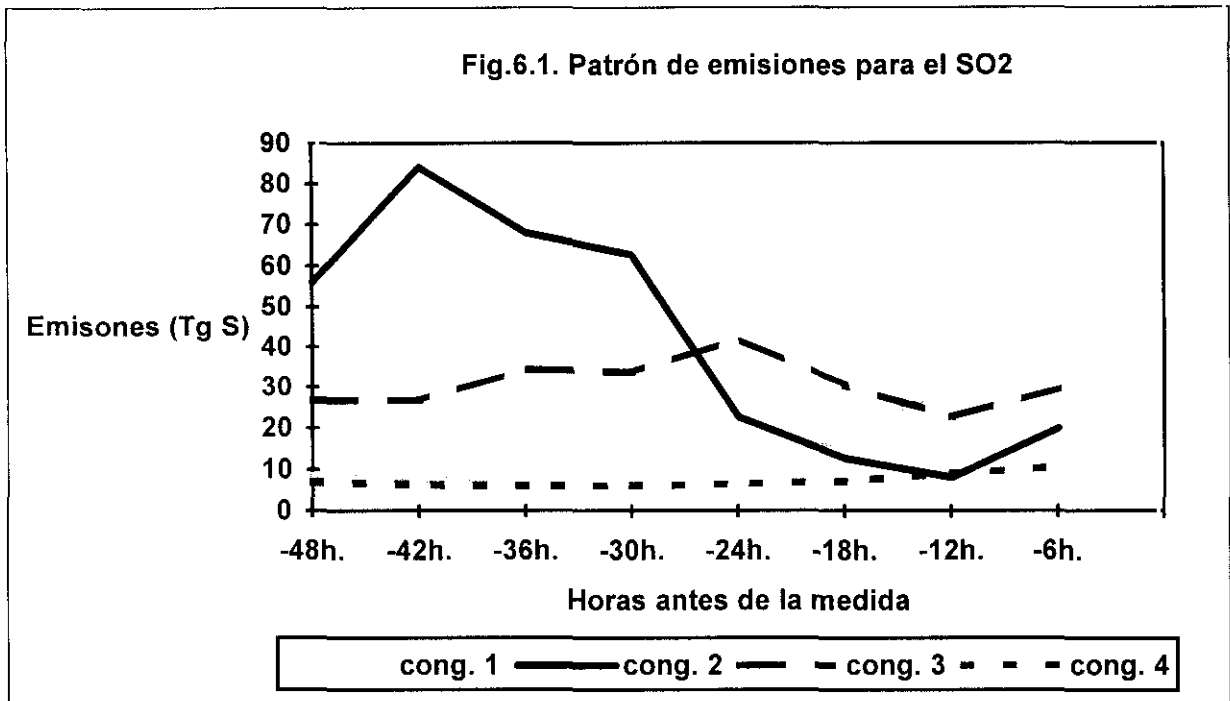
transformación del SO₂. Máximo, el de 24 ham, superior en emisión que el conglomerado anterior, lo que va a provocar que se registren concentraciones superiores, como así ocurre. Este conglomerado es el que agrupa menor número de casos.

El conglomerado 3 se caracteriza por emisiones moderadamente altas y prácticamente constantes durante todo el recorrido, con un máximo justo 24 ham. Máximo responsable de la obtención de las concentraciones medias más elevadas para el sulfato registradas en la estación receptora, y de las concentraciones inferiores a la media para el SO₂. Es decir, en este conglomerado parece ser que es bastante efectiva la conversión del SO₂ a sulfato.

El conglomerado 4 representa a la mayoría de los días y esta definido por la emisión de bajas concentraciones desde 48 ham hasta las 18 ham con un levísimo incremento desde ese momento hasta el momento de la medida. Como cabia esperar, las concentraciones de SO₂ y sulfato registradas va a ser similares o proximas a la media global.

CONGLOMERADO	N	SO ₂ (μS/m ³)	SO ₄ ⁼
1	554	3.64	1.57
2	55	3.13	1.65
3	225	3.33	1.83
4	1220	3.49	1.38
TOTAL	2054	3.50	1.49

Tabla 6.1. Concentraciones medias del SO₂ y sulfato para cada conglomerado y para todos los casos.



6.3.2 PATRON DE EMISIONES PARA EL NO_x

En la tabla 6.2 se muestran los resultados para el análisis por conglomerados para las emisiones del NO_x. En estas tablas aparece el número de casos (N) y las concentraciones medias del NO₂ y nitrato registradas en la estación receptora, para cada conglomerado y globalmente, así como el número total de casos empleados, 2054. En la figura 6.2 aparecen los patrones de emisión para cada uno de los conglomerados.

Análogamente a como ocurrió con el SO₂, podemos describir el comportamiento de las emisiones del NO_x a través de 4 conglomerados.

El conglomerado 1 se caracteriza por emisiones moderadas pero altas a partir de 36 ham, que es la responsable de las altas concentraciones registradas tanto de NO₂ como de nitrato.

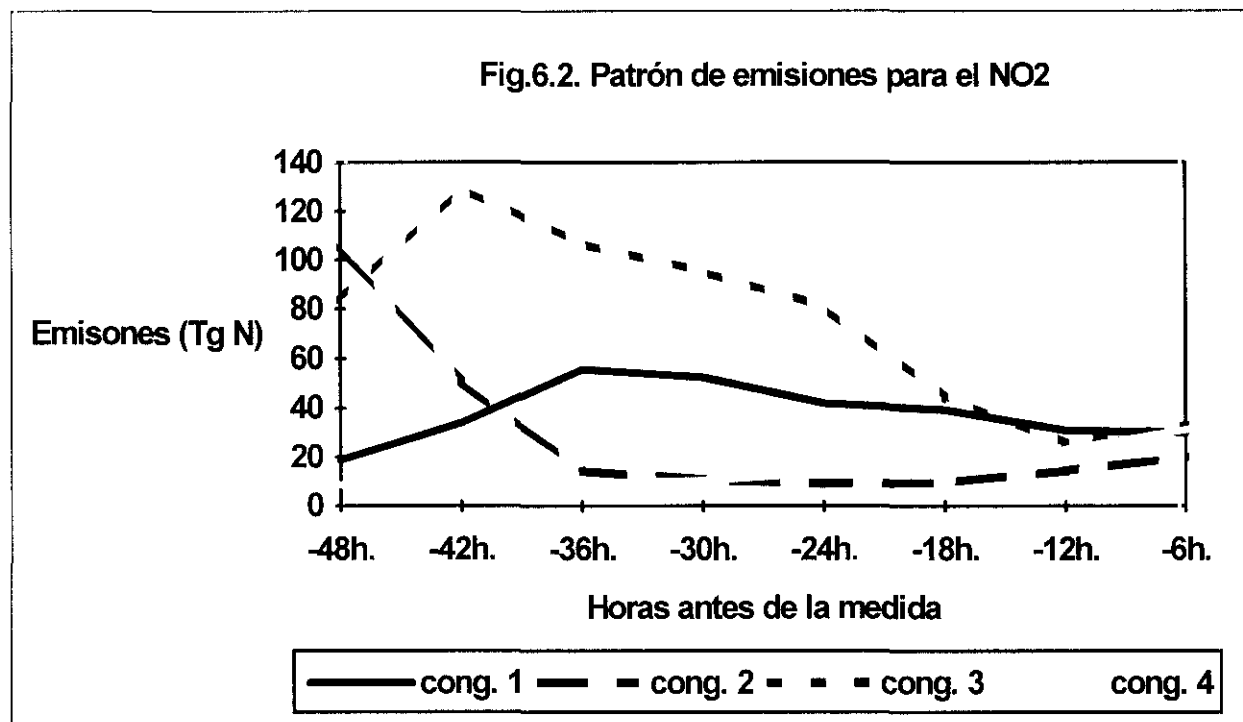
El conglomerado 2 se caracteriza por un máximo absoluto 48 ham, seguido de un segundo máximo relativo 42 ham, y por emisiones bastante bajas, a partir de este momento. Esta estructura apenas va a tener influencia en las concentraciones finales registradas de NO₂ y nitrato. Así para el NO₂ se obtienen concentraciones inferiores a la media y para el nitrato este conglomerado es el que aporta las concentraciones más bajas.

El conglomerado 3 es el que agrupa un menor número de casos, exactamente 95. Es un conglomerado caracterizado por muy altas emisiones desde 48 ham hasta 18 ham, con un máximo 42 ham. Sin embargo, esta parte no va a tener influencia excesiva en la concentración final registrada, siendo la emisión 18 ham la parte más efectiva. Aún así, este esquema debería ser responsable de concentraciones más altas que las obtenidas, sobre todo en el caso del NO₂, por la emisión 12 ham. Sin embargo, no debemos de olvidar que estamos ante un método cualitativo, y que en la concentración final de un contaminante intervienen un gran número de factores, tal y como se ha descrito en el capítulo I; y en la búsqueda de los conglomerados estamos teniendo en cuenta, únicamente, un solo factor: la emisión, y en base únicamente a ellas tratamos de justificar la concentración final registrada. Por lo tanto para poder justificar las concentraciones finales registradas a partir de este conglomerado, es evidente que han de ser considerados otros factores, como podrían ser la insolación, nubosidad etc.... También, es necesario llamar la atención sobre el hecho de que el conglomerado 3 es el que menor número de casos engloba, casos que deberían ser examinados, tratando de buscar la respuesta exacta a qué obedece ese comportamiento. Aspecto que puede ser abordado en otro trabajo futuro.

El conglomerado 4 representa la mayoría de los días y su estructura es muy similar a la estructura del conglomerado 4 para el SO₂. Caracterizado por muy bajas emisiones desde 48 ham hasta 24 ham, y un significativo incremento en las horas finales antes de la medida. Este esquema va a ser el responsable de concentraciones similares a la media para ambos contaminantes.

CONGLOMERADO	N	NO ₂ (µN/m ³)	HNO ₃ +NO ₃ ⁻
1	246	6.39	0.66
2	331	5.41	0.47
3	95	4.41	0.61
4	1382	5.64	0.55
TOTAL	2054	5.63	0.55

Tabla 6.2. Concentraciones medias del SO₂ y sulfato para cada conglomerado y para todos los casos.



A modo de conclusión de este capítulo, podemos decir que en el patrón de emisiones que caracteriza al SO_2 , la emisión 24 ham es la que mayor importancia va a tener en las concentraciones finales registradas de sulfato; y las emisiones 6 ham y 12 ham son las que mayor incidencia tendrán en las concentraciones finales de SO_2 . Por su parte, en el patrón de emisiones que caracteriza al NO_x , mencionar que las emisiones 18 ham y 12 ham son las más significativas en la concentración final registrada de nitrato; y la emisión 12 ham es la que mayor influencia tendrá en las concentraciones finales medidas de NO_2 , obviando el comportamiento del conglomerado 3, para este último contaminante, en el que con toda seguridad influyen otros factores adicionales que justifican la concentración final registrada.

CAPÍTULO VII:

MODELIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN TRANSFRONTERIZA

7.1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos gaseosos inyectados a la atmósfera, tales como el SO_2 y el NO_x sufren una serie de transformaciones hasta convertirse en sus ácidos correspondientes, que son los que van a proporcionar un carácter ácido a las precipitaciones registradas en las estaciones de observación. El planteamiento de una modelización de las transformaciones químicas y físico-químicas que se producen en la atmósfera es una labor altamente compleja. De hecho, continuamente se pueden encontrar en las revistas especializadas nuevas reacciones que dan cuenta de estas transformaciones y que se suman a las ya conocidas. Por otra parte, el objetivo que se plantea no es demostrar todas las transformaciones que se puedan producir desde el punto de vista químico o físico-químico, sino que nuestro objetivo fundamental estriba en establecer una serie de modelos que den una respuesta satisfactoria al transporte de estos contaminantes desde su origen o fuente hasta los lugares de recepción. Pudiendo predecir las concentraciones que se registrarán en esas estaciones de medida. Cabe distinguir: modelos de tipo físico y modelos de tipo estadístico. Dentro de los modelos físicos podrían plantearse los consabidos

modelos numéricos de predicción fundamentados en las ecuaciones del balance de momento, balance de materia y balance de calor o también los modelos fundamentados en las ecuaciones de advección-difusión. Pero debido a las dificultades que se presentan a la hora de la integración del sistema de ecuaciones diferenciales no lineales a que dan lugar ambos planteamientos, abordaremos el problema de crear un modelo físico desde un punto de vista de analizar cuales son las trayectorias seguidas por las masas de aire que llegan a cada estación receptora y que serán las mismas trayectorias seguidas por el gas-particula. Dentro de los modelos estadísticos existen una gran variedad : modelos ARIMA univariantes y multivariantes, descomposición temporal, etc. Nosotros podremos nuestra atención en los ARIMA. Una vez que se hayan implementado estos modelos y se extraigan los resultados de su aplicación podremos comparar los valores calculados por cada uno de los modelos con los valores reales observados, así como comparar la efectividad de cada uno de ellos.

Son varios los modelos desarrollados para caracterizar el transporte transfronterizo de estos contaminantes desde un punto de vista físico (Eliassen et al., 1975 , 1977 , 1978 , 1982 ,1983; Pacyna et al., 1984; Jansen y Asman, 1988; Klaic, 1990; Tuovinen et al, 1993; Calori y Finzi, 1995), llegando a obtener resultados aceptables cuando se dispone de buenos inventarios de focos, así como de una buena discretización de las rejillas para alimentar estos modelos.

Asimismo, los modelos estadísticos son también muy abundantes en la bibliografía, presentando como principal ventaja el que no dependen del entramado proceso químico-físico, como en el caso de los modelos físicos. La

modelización ARIMA, que será la que desarrollaremos aquí, ha sido muy utilizada a partir de 1970, a raíz de los trabajos publicados por Box y Jenkins (1970,1976). Son muchos los autores que utilizan esta metodología para modelizar la contaminación (Hernández et al., 1991,1992; Hsu, 1992; Manteiga et al., 1993; Milionis y Davies, 1994a, 1994b).

Por lo tanto, en el presente capítulo vamos a desarrollar dos modelos: uno físico y otros estadísticos. Antes de abordar los estadísticos haremos un estudio riguroso de la tendencia y estacionalidad para cada una de las series temporales generadas por los contaminantes estudiados. La aplicación de estos dos modelos permitirá una comparación entre ambos.

7.2 MODELO FÍSICO DE CONTAMINACIÓN TRANSFRONTERIZA

7.2.1. INTRODUCCIÓN

El modelo físico que vamos a desarrollar es un modelo de tipo lagrangiano. En el que, para efectuar el seguimiento de las trayectorias de las masas de aire, partiremos de las salidas gráficas de las trayectorias del modelo LAM explicado en el capítulo II. Los modelos lagrangianos de transporte regional varían mucho en cuanto al nivel de presión elegido para calcular el viento advectivo de la burbuja de aire; así por ejemplo Olson y Oikawa (1989) utilizan el nivel de 925 hPa, mientras que Eliassen y Saltbones (1983) llegan hasta los 850 hPa. También varía mucho el inicio temporal de las trayectorias, aunque lo normal es que sea al menos 30 horas antes (Klaic, 1990) y como límite superior 5 días antes (Olson y Oikawa, 1989), aunque esto último es ya muy infrecuente. En nuestro caso se ha considerado el nivel

de 850 hPa y la trayectoria desde 48 horas antes y se calculan las posiciones de la misma cada 6 horas en una red constituida por celdas de 150 Km×150 Km que cubre Europa, para ser consecuentes con la red de emisiones utilizada.

Planteamos el modelo físico, de tal modo que se considera un volumen de control de la atmósfera, bien de forma cilíndrica o prismática, que viaja con el tiempo y cuya altura vendría determinada por la altura de la capa de mezcla, en cuyo origen se le inyecta una cantidad de contaminante. Considerando en cada una de las posiciones de la trayectoria de la masa de aire una nueva inyección que sufrirá una serie de transformaciones. Estas inyecciones vendrán determinadas a partir del inventario de emisiones realizado por la CEPE-EMEP en el año 1993.

El modelo físico se va aplicar fundamentalmente al sulfato, pero como el origen de este contaminante es debido principalmente a las transformaciones que se producen en la atmósfera del SO_2 , va a ser la razón por la que planteemos conjuntamente un sistema de ecuaciones que puedan predecir ambas concentraciones. Como estamos tratando contaminación transfronteriza, es obvio que las variaciones de las concentraciones a lo largo de las trayectorias serán función de las fuentes y sumideros existentes a lo largo de las mismas. Las concentraciones iniciales se tratarán en un volumen elemental que ha medida que transcurre el tiempo, va a variar debido a las condiciones atmosféricas cambiante a lo largo de la trayectoria. Por lo tanto se producirán procesos en los cuales la concentración del SO_2 disminuirá más rápidamente que la concentración debida al SO_4^- puesto que existe una transformación directa.

7.2.2 TRATAMIENTO DE FUENTES Y SUMIDEROS

Para predecir las concentraciones de los contaminantes registrados en las estaciones receptoras, partiremos de las variaciones que experimenta la concentración inicial a lo largo de la trayectoria. Esa variación se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{dC}{dt} = F_c + S_c \quad (1)$$

donde F_c da cuenta de las fuentes que contribuyen a aumentar la concentración en el volumen lagrangiano seleccionado para la predicción de la contaminación y S_c representa los sumideros que contribuyen a la disminución de la concentración en el mismo volumen lagrangiano.

La ecuación (1) es una ecuación diferencial, en la que conocidas las contribuciones de las fuentes y sumideros, y teniendo en cuenta las condiciones iniciales y las transformaciones que se producen en la atmósfera, debido a las reacciones químicas, va tener una fácil resolución.

En el caso del SO_2 debemos de considerar como fuente más significativa la emisión a ese volumen de control que se desplaza a lo largo de la trayectoria. De esa emisión de SO_2 inicial debemos descartar una parte que se retira y otra que se transforma directamente en sulfato, precisamente en ese instante inicial en que se produce la emisión. Los sumideros del SO_2 , a lo largo de la trayectoria, son debidos fundamentalmente a la deposición seca, transformaciones químicas del SO_2 y deposición húmeda.

Para el $\text{SO}_4^{=}$ las fuentes fundamentales proceden sobre todo de las transformaciones sufridas por el SO_2 a sulfato a lo largo de la trayectoria, así como, de la cantidad de sulfato procedente del SO_2 que se ha transformado inmediatamente en sulfato después de cada inyección considerada, en cada una de las posiciones de la trayectoria, determinadas cada 6 horas. Los sumideros son fundamentalmente debidos a deposición seca y deposición húmeda, que serán variables a lo largo de la trayectoria, dependiendo fundamentalmente de las condiciones meteorológicas, así como de si éstas dan lugar a precipitación o condensación.

Además, en el medio siempre existirá una concentración debida al nivel natural o de fondo que tendrá un valor constante para cada uno de los tramos de la trayectoria.

Analicemos en más detalle las fuentes y sumideros comentados.

7.2.2.1 SUMIDEROS

a) Deposición seca

La deposición seca es la transferencia de gases y partículas desde la atmósfera a la superficie. La deposición seca va a depender de la velocidad de deposición seca (V_d) y de la altura de la capa de mezcla (h) de la forma siguiente:

$$K_d = \frac{V_d}{h} \quad (2)$$

Consideremos ambos términos por separado.

- *Velocidad de deposición seca (V_d)*

El estudio de la velocidad de deposición es de suma importancia, no en vano es la responsable de la retirada, a nivel del suelo, de un 30% del SO_2 presente en la atmósfera (Carmichael et al., 1984).

La velocidad de deposición seca fue definida por Chamberlain y Chadwick en 1953, y la definen como el flujo depositado de partículas o gas dividido por la concentración en aire. La altura de referencia para la concentración en el aire ha estado comprendida, históricamente entre 1 y 1.5 m en tierra; y en el mar entre 10 y 15 m. Dan un amplio abanico de valores para la velocidad de deposición seca: desde 10^{-3} a 180 cm/s. La V_d tiene siempre una limitación y ella es debida a que debe ser igual o menor que la velocidad de gravitación de las partículas, incrementándose proporcionalmente con la densidad de la partícula y el radio de la misma. Para una distribución dada de partículas y un solo aerosol mono-disperso la V_d es igual a:

$$V_d = -\frac{F}{\chi} \quad (3)$$

El signo menos es necesario para denotar que el flujo es descendente y por tanto negativo puesto que la V_d se define como positiva.

La F es el flujo del contaminante y la χ es la concentración medida de la materia suspendida en el aire.

La V_d depende del tipo de contaminante, de las condiciones de estabilidad y del tipo de superficie (OECD, 1979; Sehemel, 1980; Hosker y Lindberg, 1982; Renner et al., 1985; Lenmhaus et al., 1986; Voldner et al.,

1986; Ellenton et al, 1985,1988, 1985,1988; Ruijgrok et al., 1995). Sobre superficies rugosas es mucho mayor que sobre superficies lisas (debido a un mayor desarrollo de la turbulencia sobre superficies rugosas) y varia también con la altura. Como consecuencia de esta dependencia respecto de las condiciones de estabilidad, la V_d presenta una variación diaria. Siendo ésta del orden de unas cuatro veces menor durante la noche que durante el día. También se presenta una variación estacional, y una variación a lo largo de los tres meses de invierno. Así, la V_d media diaria es de 0.4 cm/s para el mes de enero, 0.6 cm/s para el mes de febrero y marzo y alrededor de unos 0.8 cm/s para los otros meses del año en el caso del SO_2 según Harrison et al (1994). La V_d del sulfato es muy pequeña si la comparamos con la del SO_2 , pero no así con otros aniones como el NO_3^- , siendo su V_d aproximadamente de 0.1-0.2 cm/s. La V_d , por tanto, dependiendo de las emisiones y del terreno y todo lo anteriormente citado va a presentar diferentes valores. Si bien diferentes autores suelen tomar como valores más representativos el de 0.8 cm/s para el SO_2 y 0.2 cm/s para el $\text{SO}_4^{=}$.

-Altura de la capa de mezcla (h).

La altura de la capa de mezcla va a depender fundamentalmente de la estabilidad atmosférica. Exhibiendo variaciones tanto temporales como espaciales. Esto provocará una variación en el tamaño de nuestro volumen de control, haciéndose necesario o al menos conveniente tratar de ver como varia esta altura de la capa de mezcla a lo largo de la trayectoria seguida por las masas de aire que arrastran nuestro contaminante contenido en nuestro volumen de control lagrangiano. Muchos autores han usado un valor constante de 1000 m en sus cálculos como altura de la capa de mezcla para toda la

trayectoria. Sin embargo, es bien sabido que esta altura de la capa varia desde primeras horas de la mañana, cuando el flujo de calor solar comienza a hacer efecto, provocando un aumento de esta capa, hasta que de nuevo comienza a disminuir al retirarse ese flujo de calor y dar inicio la noche. Por esta misma razón además de presentar una variación diurna presentará también una variación con los meses del año (Klaic, 1990; OECD, 1979; Eliassen et al, 1982; Eliassen y Saltbones, 1983, Rodhe y Granat, 1983). La altura de la capa de mezcla va a variar también en el espacio, según sea la latitud y la longitud, así como con la fracción del cielo cubierto y la velocidad del viento. Como puede observarse, todas son variables relacionadas directamente de un modo o de otro con el primer fenómeno citado: el calentamiento solar, que variará con la latitud, longitud, hora del día, nubosidad y época del año (Smith y Hunt, 1977).

b) Deposición húmeda (K_w).

La deposición húmeda se produce como consecuencia del lavado de las concentraciones de los contaminantes existentes en la atmósfera, tal y como el SO_2 y el $\text{SO}_4^{=}$. Se deben de distinguir dos tipos de coeficientes de deposición húmeda, uno para cada contaminante. Si bien, debe de aclararse que cuando se analiza la concentración del contaminante $\text{SO}_4^{=}$ en la precipitación, su origen es debido a dos contribuciones: por un lado a la propia retirada o lavado del $\text{SO}_4^{=}$ y por otro a la transformación experimentada por el SO_2 en $\text{SO}_4^{=}$ en la propia agua precipitada.

Se podría expresar la relación de la concentración en el aire y la concentración medida en la precipitación de la forma:

$$C_q = \Lambda_q q \quad (4)$$

$$C_s = \Lambda_s S \quad (5)$$

donde $\Lambda_{q/s}$ es el coeficiente de retirada por precipitación para el SO_2 (q) y el SO_4^- (s) respectivamente.

$C_{q/s}$ es la concentración de SO_2 y SO_4^- en el agua de precipitación.

q/s es la concentración de SO_2 y SO_4^- en el aire.

Los valores de los coeficientes de retirada por precipitación que se suelen tomar son $5 \cdot 10^4$ y 10^6 para el SO_2 y el SO_4 respectivamente.

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores se puede definir el coeficiente de deposición húmeda de la forma siguiente:

$$K_{w,q} = \frac{\Lambda_q P_t}{h} \quad (6)$$

$$K_{w,s} = \frac{\Lambda_s P_t}{h} \quad (7)$$

donde;

$K_{w,q}$ y $K_{w,s}$ son los coeficientes de deposición húmeda.

P_t es la intensidad de precipitación medida durante un intervalo de tiempo t.

h es la altura de la capa de mezcla en ese intervalo de tiempo t.

De una forma más global se podría definir el coeficiente de deposición húmeda teniendo en cuenta la relación de densidad entre el agua líquida y el

vapor de agua, es decir, el coeficiente Λ se podría expresar proporcionalmente al cociente entre las dos densidades citadas. De este modo, el coeficiente de deposición húmeda dado por las fórmulas (6) y (7) quedarían de la forma:

$$K_w = c \frac{\rho_l P_l}{\rho_w h} \quad (8)$$

donde ρ_l y ρ_w son las densidades del agua líquida y del vapor de agua respectivamente y c es la constante de proporcionalidad.

El numerador expresa un flujo de agua precipitable por unidad de área que pierde la atmósfera y el denominador es la pérdida de masa de vapor de agua por unidad de área.

Como es obvio, si se observan las expresiones deducidas, vemos como los valores de las densidades, así como la altura de la capa de mezcla deberían de ser determinados por medio de radiosondeos a una determinadas horas del día, y ,como es lógico, a lo largo de la trayectoria recorrida por la masa de aire.

La condición para que se considere que se ha producido deposición húmeda es que exista precipitación observable, esto ocurre cuando se supera el valor de 0.1 mm cada seis horas.

El cálculo de este coeficiente es harto complejo por lo laborioso que resulta. Ante esta situación, muchos autores suelen adoptar un valor constante de $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para el SO_2 y $4 \cdot 10^{-6}$ para el SO_4^- .

c) Constante de transformación química

Las transformaciones químicas experimentadas por el SO₂ suponen uno de los apartados más difíciles de modelizar, debido al gran número de especies químicas implicadas en un sinfín de reacciones laterales, la ausencia de datos fiables de concentraciones en altura y la cinética de las reacciones, ciertamente alejadas de la linealidad, así como, de su variabilidad consecuencia de diferentes factores como la temperatura, humedad y la presencia de otras especies en la atmósfera (Klaic, 1990). Parece ser que las transformaciones más importantes se producen más cerca de las fuentes que a grandes distancias.

Con objeto de simplificar, se suele considerar un proceso de pérdida de SO₂ lineal y único. Los valores que se suelen considerar para cuantificar esta pérdida varían bastante según los diversos autores. Algunos de ellos como Olson y Oikawa (1989) dan valores de pérdida mensuales variando desde 0.6% hora⁻¹ para enero hasta 1.4% hora⁻¹ para julio. Otros autores los estiman estacionalmente como Ellenton et al (1988) oscilando desde 0.5% hora⁻¹ en invierno hasta 2% hora⁻¹ en verano y existe un tercer grupo numeroso que considera un único valor de pérdida anual, como Fisher (1984). Cuando se opta por esta estimación anual el valor que se suele tomar es un 1% hora⁻¹, lo que se corresponde con una constante de transformación de aproximadamente $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Otros valores dados para la constante de transformación química son: 10^{-6} s^{-1} en el invierno, $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y un valor medio para las dos estaciones restantes de transición (Lehmhaus y Saltbones, 1986; Eliassen A., 1986).

También, en cada emisión de SO_2 debe tenerse en cuenta que aproximadamente un 5% de éste se transforma instantáneamente en SO_4^- ($\beta=0.05$). También ha de considerarse que una fracción de aproximadamente un 15% del SO_2 emitido en cada inyección es depositado como tal, instantáneamente, en el volumen de control lagrangiano que se desplaza con el tiempo ($\alpha=0.15$). En realidad este α va ser diferente para elementos diferentes, dependiendo también de la zona en que se produzca la inyección de contaminante.

7.2.2.2 FUENTES

En el caso del SO_2 debemos de considerar como fuente más significativa la emisión a ese volumen de control, que se desplaza a lo largo de la trayectoria. Para el SO_4^- las fuentes fundamentales proceden sobre todo de las transformaciones sufridas por el SO_2 a sulfato a lo largo de la trayectoria, así como de la cantidad de sulfato procedente del SO_2 que se ha transformado, inmediatamente, en sulfato, es decir, en cada inyección considerada para cada uno de las posiciones de la trayectoria, determinadas cada 6 horas.

Para el desarrollo de nuestro modelo se ha escogido el inventario de emisiones realizado por la CEPE-EMEP, en el año 1993. La distribución espacial de las emisiones antropogénicas de azufre para nuestra área de acción se recoge en la figura del anexo IV

7.2.3 FORMULACIÓN DEL MODELO

Las características del modelo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Se considera una burbuja de aire que se extiende desde el suelo hasta el nivel de la altura de la capa de mezcla (h), que se estima constante e igual a 1000 m.

- La burbuja se supone bien mezclada, es decir, la concentración de cualquier especie química es espacialmente constante en su interior.

- No se produce intercambio de materia entre la burbuja y su exterior a través de su límite superior fijado por la altura de mezcla.

- La burbuja se mueve con un mismo viento advectivo a todos los niveles, con lo que permanece indeformada. Se ha elegido el viento calculado a 850 hPa como impulsor del movimiento de la misma. Este movimiento queda representado mediante una trayectoria.

- Es un modelo lagrangiano lineal, con lo que cualquier proceso de pérdida de una especie química se supondrá directamente proporcional a su concentración

La ecuación de balance de masa (1) describe la variación temporal de la concentración de cada especie. Estas expresiones aplicadas a los contaminantes adoptarían la forma siguiente:

$$\frac{Dq}{dt} = F_q + S_q \quad (9)$$

$$\frac{Ds}{dt} = F_s + S_s \quad (10)$$

donde:

D/dt es la derivada temporal total (lagrangiana)

q y s son las concentraciones en el aire de SO_2 y $SO_4^{=}$ respectivamente

F_q , F_s , S_q y S_s son las fuentes y sumideros del SO_2 y el $SO_4^{=}$.

Si Q es la emisión media anual antropogénica de SO_2 por unidad de área y tiempo extraída del inventario de emisiones, y teniendo en cuenta todo lo comentado en el punto 7.2.2, tendremos que las fuentes y sumideros adoptarán la forma siguiente:

$$F_q = (1 - \alpha - \beta) \frac{Q}{h} \quad (11)$$

$$S_q = -Kq \quad (12)$$

$$F_s = \frac{3}{2} \left(\beta \frac{Q}{h} + K_1 q \right) \quad (13)$$

$$S_s = -\kappa s \quad (14)$$

donde;

h es la altura de la capa de mezcla.

K y κ son los coeficientes de decaimiento para el SO_2 y $SO_4^{=}$ respectivamente.

K_1 es el coeficiente de transformación química de SO_2 a sulfato.

El factor $3/2$ es la razón molar del sulfato y el SO_2 .

α es la fracción de SO_2 depositada localmente en el momento de la emisión, en la propia celda.

β es la fracción de SO_2 que se transforma directamente en sulfato en el momento de la emisión, en la propia rejilla.

K y κ expresadas en función de los parámetros de los que dependen tomarían la forma siguiente:

$$K = \left\{ \frac{V_q}{h} + K_t + K_{w,q} \right\} \quad (15)$$

$$\kappa = \left\{ \frac{V_s}{h} + K_{w,s} \right\} \quad (16)$$

donde;

V_q y V_s son las velocidades de deposición del SO_2 y SO_4^- respectivamente.

$K_{w,q}$ y $K_{w,s}$ son los coeficiente de deposición húmeda del SO_2 y SO_4^- .

Por lo tanto las ecuaciones (9) y (10) podrían reescribirse de la forma siguiente:

$$\frac{Dq}{dt} = - \left\{ \frac{V_q}{h} + K_t + K_{w,q} \right\} q + (1 - \alpha - \beta) \frac{Q}{h} \quad (17)$$

$$\frac{Ds}{dt} = - \left\{ \frac{V_s}{h} + K_{w,s} \right\} s + \frac{3}{2} (K_t q + \beta \frac{Q}{h}) \quad (18)$$

Estas ecuaciones de balance de masa pueden ser integradas numéricamente a lo largo de las trayectorias descritas por las masas de aire. Además, para una sección de la trayectoria donde exista precipitación, o donde no exista, o exista durante todo el tiempo, la K puede considerarse constante, y por lo tanto pueden obtenerse soluciones analíticas para las concentraciones (Eliassen y Saltbones, 1975). Puesto que las ecuaciones son lineales en las concentraciones q y s , la contribución de las emisiones a posiciones concretas a lo largo de la trayectoria pueden ser consideradas por separado, y ser sumadas en la estimación de la concentración final registrada en la estación receptora. Para una trayectoria tipo, consistente de N tramos, o incrementos de

tiempo Δt , se obtienen las siguientes soluciones del sistema constituido por las ecuaciones (17) y (18):

$$q(N\Delta t) = q(0)e^{-\kappa N\Delta t} + \sum_{i=0}^{N-1} (1-\alpha-\beta) \frac{Q_i \Delta t}{h} e^{-\kappa_i \Delta t} \quad (19)$$

$$s(N\Delta t) = s(0)e^{-\kappa N\Delta t} + \frac{3K_t}{2(K-k)} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{Q_i \Delta t}{h} (1-\alpha-\beta)(e^{-k_i \Delta t} - e^{-\kappa_i \Delta t}) + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \beta \frac{Q_i \Delta t}{h} e^{-k_i \Delta t} \quad (20)$$

donde;

K y κ vienen dadas por las expresiones (15) y (16)

$q(N\Delta t)$ y $s(N\Delta t)$ son las concentraciones al final de una sección de la trayectoria y $q(0)$ y $s(0)$ son las concentraciones al principio de la sección. Se pueden efectuar integraciones a lo largo de las trayectorias constituidas por diferentes secciones o tramos, sin más que hacer la concentración inicial de un tramo igual a la concentración final del tramo precedente.

7.2.4 APLICACIÓN Y RESULTADOS DEL MODELO

7.2.4.1 APLICACIÓN DEL MODELO

En este punto vamos a tratar de estimar las concentraciones de SO_2 y SO_4^- en la estación EMEP de Logroño, mediante la aplicación de las ecuaciones (19) y (20). Para ello disponemos del camino seguido por las masas de aire desde 48 horas antes a su llegada a la estación receptora. Estas trayectorias están subdivididas en tramos de 6 horas. Por lo que en la aplicación del modelo consideraremos incrementos de tiempo de 6 horas, desde el origen de la trayectoria hasta su llegada hasta la estación, 48 horas después. La concentración inicial $q(0)$ y $s(0)$ vendrá dada por la posición del origen de la trayectoria, siendo extraído este dato de los mapas de isoconcentración publicados por el MOPU (1993). En el recorrido que experimentan estas trayectorias, cada 6 horas es considerada una inyección de contaminante, inyección que dependerá de la posición sobre la rejilla en la que se encuentre; dato proporcionado por el inventario de emisiones EMEP de SO_2 que podemos ver en la figura del anexo IV.

Con este modelo estimaremos las concentraciones diarias de SO_2 y SO_4^- para el año 1994 en la estación EMEP de Logroño. A partir de estas concentraciones diarias calculamos las concentraciones medias mensuales.

A estas concentraciones, calculadas por el modelo, hay que añadirles una concentración base para dar cuenta de las emisiones naturales (no antropogénicas) y que no se han considerado hasta este momento. Se han tomado valores de $0.3 \mu\text{gm}^{-3}$ para el SO_2 y de $0.004 \mu\text{gm}^{-3}$ para el SO_4^- .

En un primer momento las parametrizaciones utilizadas para correr el modelo fueron las siguientes:

$\alpha=0.15$	$\beta=0.05$	$K_{w,q}=3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$K_{w,s}=2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$K_t=3.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$h=1000 \text{ m}$
$V_q=0.8 \text{ cms}^{-1}$	$V_s= 0.2 \text{ cms}^{-1}$	$N= 8 \text{ tramos}$
$\Delta t = 6 \text{ horas}$		

Algunos de estos parámetros serán modificados posteriormente, tal y como veremos. En caso de que no hubiese precipitación $K_{w,q/s}=0$.

7.2.4.2 RESULTADOS DEL MODELO

En las figuras 7.1 y 7.2 podemos ver una representación de los valores medios mensuales estimados por el modelo y los valores reales observados en la estación, para el SO_2 y el $\text{SO}_4^{=}$ respectivamente. La diferencia relativa entre el valor observado y el calculado se puede expresar en % de la forma siguiente (Pacyna et al, 1984):

$$x = \frac{C_{cal} - C_{obs}}{C_{obs}} \cdot 100\% \quad (21)$$

donde;

C_{cal} es la concentración calculada por el modelo (μgm^{-3})

C_{obs} es la concentración registrada en la estación (μgm^{-3})

x es la diferencia relativa (%).

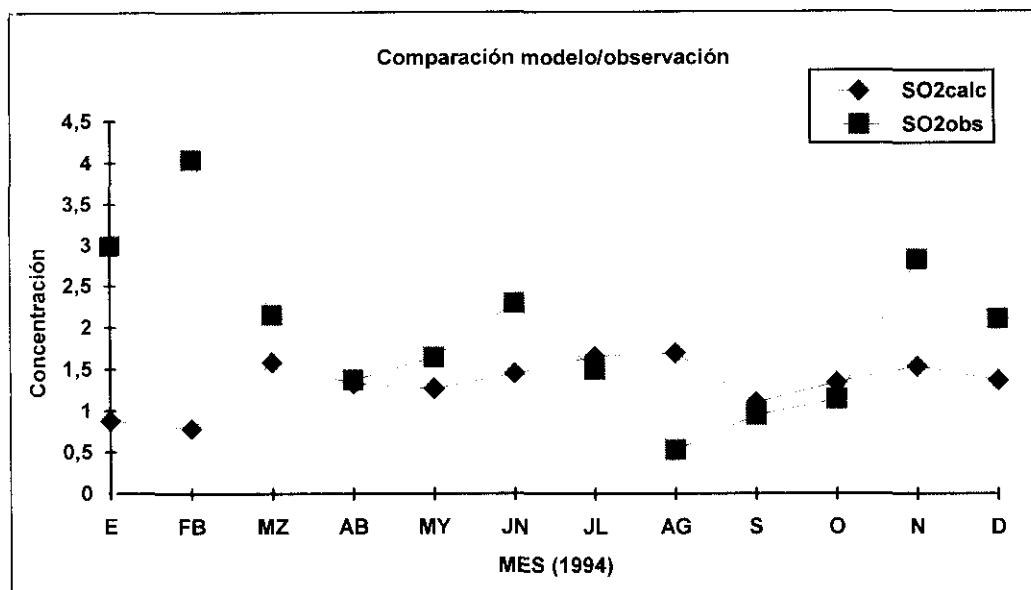


Fig. 7.1 Comparación entre los valores arrojados por el modelo y los valores reales observados para el SO₂. Unidad concentración: μgm⁻³.

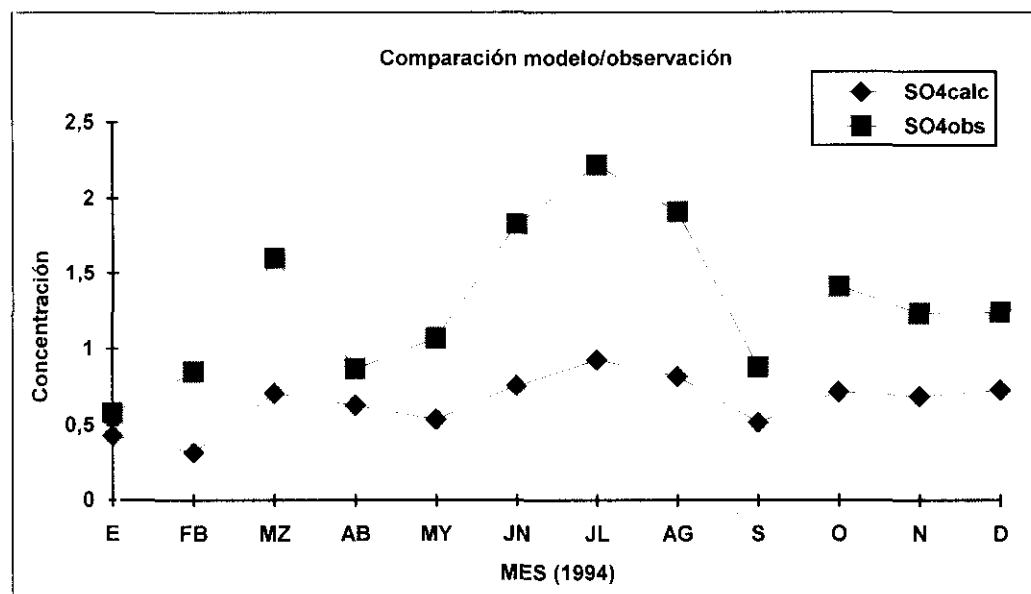


Fig. 7.2 Comparación entre los valores arrojados por el modelo y los valores reales observados para el SO₄. Unidad concentración: μgm⁻³.

Debido a la variabilidad experimentada por esta clase de datos de contaminación, cuando son tratados diariamente, es mucho más coherente efectuar un estudio basándose en las medias mensuales.

Así, sin más que observar las figuras 7.1 y 7.2, podemos observar como los valores calculados por el modelo se aproximan más a los valores observados en el caso del SO_2 que en el caso del $\text{SO}_4^{=}$. Sin embargo también podrá apreciarse como el ciclo anual es reproducido casi perfectamente para el $\text{SO}_4^{=}$ y mucho peor para el SO_2 . De hecho las correlaciones obtenidas fueron de 0.90 para el $\text{SO}_4^{=}$ y de tan sólo 0.58 para el SO_2 , significativos a un nivel de confianza del 95%.

La concentración media anual resultante de aplicar el modelo es de $1.34 \mu\text{gm}^{-3}$ para el SO_2 y de $0.65 \mu\text{gm}^{-3}$ para el $\text{SO}_4^{=}$. Las concentraciones anuales observadas son $1.60 \mu\text{gm}^{-3}$ y $1.31 \mu\text{gm}^{-3}$ para el SO_2 y el $\text{SO}_4^{=}$ respectivamente. Lo cual arroja una diferencia relativa del 29% en el caso del SO_2 y del 50% para el $\text{SO}_4^{=}$. En general el modelo subestima los valores.

En la tabla 7.1 podemos ver las diferencias relativas mensuales. Las mayores diferencias relativas en la estimación de las medias mensuales se producen en los meses de agosto, enero y febrero para el SO_2 y en los meses de febrero, julio y junio para el $\text{SO}_4^{=}$. Los meses con menos diferencias relativas son abril y julio para el SO_2 y enero y abril para el $\text{SO}_4^{=}$.

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_2	-70%	-80%	-26%	-4%	-22%	-37%	11%	218%	14%	17%	-46%	-35%
$\text{SO}_4^{=}$	-26%	-62%	-56%	-28%	-49%	-58%	-58%	-57%	-41%	-49%	-44%	-51%

Tabla 7.1. Diferencias relativas entre los valores calculado y observados para las medias mensuales para el SO_2 y el $\text{SO}_4^{=}$.

Cabe destacar la gran diferencia relativa para el mes de agosto en el caso del SO_2 , lo cual nos sirve de llamada de atención respecto de este dato observado. Más aún, si tenemos en cuenta que las medias mensuales de los

meses de agosto de los años anteriores son mucho mayores que la media registrada para 1994.

Llegado a este punto, y puesto que el modelo de transporte aquí construido utiliza una parametrización idéntica para todos los días del año, nos proponemos cambiar algunas de estas parametrizaciones con el objetivo fundamental de disminuir la diferencia relativa encontrada entre los datos observados y los calculados por el modelo. Este modelo de transporte es susceptible de diferentes modificaciones, no hay más que recordar la dependencia que los parámetros presentaban con respecto a diferentes factores, y que vimos en el punto 7.2.2. Las modificaciones que nos han parecido más oportunas llevar a cabo fueron las siguientes:

- Para el caso del SO_2 hemos modificado los valores de la velocidad de deposición. Así los nuevos valores introducidos en el modelo fueron: 0.2 cms^{-1} para el invierno, 1.0 cms^{-1} para el verano, y 0.8 cms^{-1} para las estaciones restantes (Ryaboshapko, 1983; Voldner et al., 1986; Walcek et al., 1986; Tuovinen et al. 1993)

- Para el $\text{SO}_4^{=}$ hemos considerado oportuno modificar el valor del parámetro β , que daba cuenta de la transformación inmediata del SO_2 , emitido directamente, en sulfato. El valor del parámetro utilizado hasta el momento, pensamos, que es más apropiado para otros países de Europa que para España, ya que por sus características latitudinales la insolación en España es mucho mayor que para el resto de países europeos, situados más al norte. En este sentido, valores más elevados de β que los normalmente usados fueron introducidos por Calori y Finzi (1995) para Italia, obteniendo resultados

mucho mejores que hasta ese momento. En nuestro caso hemos aplicado el modelo para dos valores de β : 0.24 y 0.36.

En las figuras 7.3 y 7.4 podemos ver la representación gráfica para las medias mensuales calculadas por el modelo y las observadas. Para el SO_2 , con los nuevos valores para la velocidad de deposición, y para el $\text{SO}_4^{=}$ con un valor de β de 0.36.

Con esta nueva parametrización obtenemos una mejora sustancial, ya que se reduce considerablemente la diferencia relativa anual entre los valores calculados y los observados. Así, para el SO_2 la diferencia relativa se reduce a un 21%, y para el $\text{SO}_4^{=}$ a un 31%, cuando usamos un valor de β de 0.24, y a un 20% cuando el valor utilizado es de 0.36. Los nuevos valores medios anuales calculados por el modelo fueron de $1.46 \mu\text{gm}^{-3}$ y 1.05 ($\beta=0.36$) para el SO_2 y el $\text{SO}_4^{=}$ respectivamente. Las correlaciones, sin embargo no sufren apenas modificaciones. El ciclo anual sigue sin reproducirse satisfactoriamente en el caso del SO_2 y en la misma línea que antes para el $\text{SO}_4^{=}$.

En la tabla 7.2 podemos ver las diferencias relativas para cada mes, tanto para el SO_2 como para el $\text{SO}_4^{=}$, bajo las características ya comentadas. Observamos como se han reducido sustancialmente estas diferencias, encontrándonos con varios meses en los que la diferencia no supera el 10%, sobre todo en el caso del $\text{SO}_4^{=}$, lo que pone de manifiesto que la nueva parametrización ha sido un éxito para este contaminante.

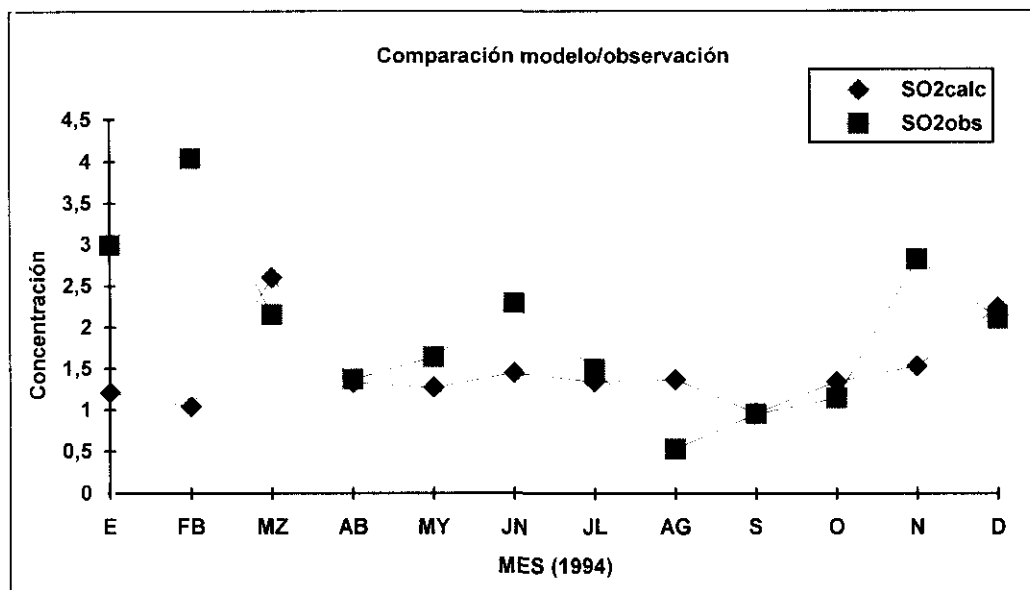


Fig. 7.3 Comparación entre los valores arrojados por el modelo y los valores reales observados para el SO₂, con la velocidad de deposición estacional. Unidad concentración: µgm⁻³.

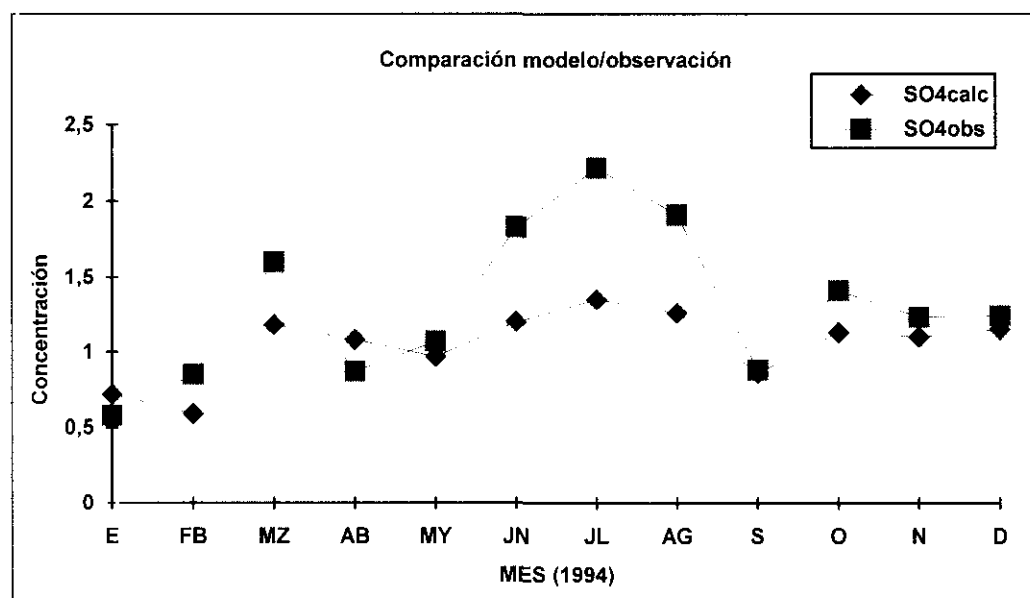


Fig. 7.4 Comparación entre los valores arrojados por el modelo y los valores reales observados para el SO₄⁼ con β=0.36. Unidad concentración: µgm⁻³.

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO ₂	-59%	-74%	21%	-4%	-22%	-37%	13%	158%	1%	17%	-46%	6%
SO ₄ ⁼	24%	-31%	-26%	24%	-9%	-34%	-39%	-34%	-2%	-20%	-10%	-7%

Tabla 7.2. Diferencias relativas entre los valores calculado y observados para las medias mensuales para el SO₂ y el SO₄⁼ (β=0.36).

A modo de resumen ,simplemente, decir que el modelo ofrece excelentes resultados para el SO₄⁼ , obteniendo una correlación de 0.90 y una diferencia relativa de tan solo un 20%. El SO₂ aunque presenta una diferencia relativa de tan solo un 21%, no reproduce tan acertadamente el ciclo anual, resultando una correlación de 0.58.

Destacar el hecho de que este modelo es susceptible de numerosos cambios, dadas las limitaciones que se han introducido en un primer momento, tales como: parametrización constante en todo el intervalo temporal y en todo el intervalo espacial; datos de entrada promediados en el espacio y en el tiempo; errores introducidos al hacer el análisis subjetivo de los campos de concentración iniciales. Sin embargo, ya hemos comprobado como el modelo es sensible a pequeños cambios. En esa línea ha de seguir trabajándose, cara a mejorar, todavía más, los resultados.

7.3 MODELO ESTADÍSTICO DE CONTAMINACIÓN TRANSFRONTERIZA

7.3.1 INTRODUCCIÓN

Los datos de contaminación medidos en las estaciones EMEP son registrados diariamente. Por lo tanto, estamos en presencia de una serie temporal susceptible de ser analizada. El análisis de series temporales tiene como objetivo fundamental estudiar el comportamiento de una variable a lo largo del tiempo. En el análisis de series temporales pueden plantearse dos posibles enfoques: un análisis univariante o un análisis causal. En el análisis univariante, a diferencia del análisis causal, se trata de hacer previsiones de futuro, utilizando como información únicamente la contenida en los valores pasados de la serie temporal. A su vez en el análisis univariante se pueden encontrar tres grandes grupos: métodos de descomposición, métodos de alisado exponencial y modelos ARIMA univariantes.

En los métodos de descomposición se parte del hecho de que toda serie temporal puede ser descompuesta en varios subesquemas: tendencia, factor cíclico, movimiento estacional y movimiento aleatorio. La tendencia refleja las variaciones a largo plazo. El factor cíclico consiste en variaciones superiores al año que no son estrictamente periódicas. Los movimientos estacionales se caracterizan por tener una periodicidad de naturaleza fija, aunque su amplitud puede ser variable. Y el movimiento aleatorio sería la componente de la serie que no está sujeta a ninguna dependencia respecto del tiempo.

En los métodos de alisado exponencial se hace una revisión, en cada punto, en función de las observaciones más recientes a la hora de estimar la

tendencia de la serie temporal. Algunos métodos de alisado exponencial son casos particulares del método de mínimos cuadrados ponderados.

En los modelos ARIMA univariantes se hace un planteamiento inicial de carácter general. Se considera que la serie temporal objeto de estudio ha sido generada por un proceso estocástico (familia de variables aleatorias que corresponden a momentos sucesivos del tiempo). Mediante el empleo de las técnicas de elaboración de los modelos ARIMA se pretende identificar el modelo generador de las observaciones, para después, en un proceso iterativo, estimar y verificar el modelo, que una vez aceptado se utilizará para predecir valores futuros de la serie temporal. Va a ser en el sentido de los modelos ARIMA en el que nos vamos a mover en este trabajo, con el fin de desarrollar un modelo estadístico para la contaminación atmosférica transfronteriza.

Los modelos ARIMA presentan una serie de ventajas claras, entre las que cabe destacar: no van a depender del complejo entramado planteado anteriormente para el modelo físico, al depender exclusivamente de la información que supone la propia serie temporal; son mucho más rápidos , suponiendo un esfuerzo menor. La principal desventaja es que es necesario recalcularlo para cada serie temporal que se disponga de cada contaminante, pudiendo suceder que alguna serie temporal no sea susceptible de ser modelizable a través de esta metodología. El modelo físico por su parte era válido para contaminantes diferentes sin más que modificar los parámetros correspondientes.

Los modelos ARIMA comenzaron a ser utilizados en diferentes disciplinas científicas a partir de 1970, a raíz, sobre todo, de la obra publicada

por los estadísticos Box y Jenkins (1976). Destacando su utilización en la modelización de la contaminación.

7.3.2 FORMULACIÓN DE LOS MODELOS ARIMA

En este punto vamos a dar una breve descripción de los modelos ARIMA, destacando sobre todo su notación y no entrando en profundidad en ciertos aspectos estadísticos que alargarían en exceso este capítulo; y que por otro lado pueden ser consultados en diferentes tratados sobre el tema (Makridakis et al., 1983; Chatfield, 1984; Uriel,1995).

La forma general de un modelo estocástico univariante que nos da el valor y_t , construido a partir de la serie temporal estocástica basado en su pasado es:

$$\Delta^d y_t = \mu + \phi_1 y_{t-1} + \dots + \phi_p y_{t-p} + \theta_1 a_{t-1} + \dots + \theta_q a_{t-q} + a_t \quad (22)$$

donde;

$d = 0$ si la serie Y_t es estacionaria

μ es la media de la serie si la serie es estacionaria o una constante si no lo es

ϕ_1, \dots, ϕ_p y $\theta_1, \dots, \theta_q$ son los coeficiente autorregresivos y de media móvil

a_t es un ruido blanco.

Introduciendo el operador de retardo B ($B^k Y_t = Y_{t-k}$), la formula (22) puede reescribirse de una forma más compacta de la forma siguiente:

$$(1 - B)^d \phi(B) y_t = \mu + \theta(B) a_t \quad (23)$$

donde;

$\phi(B) = 1 - \phi_1 B - \dots - \phi_p B^p$ es el llamado polinomio autorregresivo.

$\theta(B) = 1 - \theta_1 B - \dots - \theta_q B^q$ es el llamado polinomio de media móvil.

$\Delta^d = (1 - B)^d$ es el llamado operador de diferenciación

y μ es una constante o la media, como ya se menciona.

Un modelo de estas características suele denotarse como ARIMA(p,d,q), es decir, modelo autorregresivo integrado de media móvil, donde p, d y q son los ordenes del polinomio autorregresivo, de la diferenciación y del polinomio de media móvil respectivamente.

Si, además, la serie presentase una estacionalidad s, o una diferenciación estacional D, se incluirían en un modelo global de forma multiplicativa. Entonces el modelo sería denotado de la forma ARIMA(p,d,q)(P,D,Q)^s y su expresión en forma compacta sería:

$$\phi(B)\Phi_s(B)\Delta^d \Delta_s^D y_t = \mu + \theta(B)\Theta_s(B)a_t \quad (24)$$

donde ahora;

$\Phi_s(B) = 1 - \Phi_1 B^s - \dots - \Phi_p B^{ps}$ es el polinomio autorregresivo estacional.

$\Theta_s(B) = 1 - \Theta_1 B^s - \dots - \Theta_Q B^{Qs}$ es el polinomio de media móvil estacional.

Δ_s^D el operador de diferenciación estacional.

La elaboración de un modelo ARIMA consiste en la búsqueda de un proceso ARIMA(p,d,q)(P,D,Q)^s que verosímilmente haya podido generar la

serie temporal objeto de estudio. En la elaboración de todo modelo ARIMA se suelen seguir varias fases: identificación, estimación, validación y predicción.

En la fase de **identificación**, en una primera etapa, se efectúa un análisis de la estacionariedad de la serie. Toda serie, para poder ser modelizable desde un punto de vista ARIMA ha de ser estacionaria, lo cual implica que sea estacionaria en media y varianza. Que no sea estacionaria en media denota la existencia de tendencia. En el caso de que no sea estacionaria se aplican las transformaciones adecuadas al objeto de convertirla en estacionaria. Así, si la serie presenta tendencia, ésta puede ser eliminada vía diferenciación (d, D). Y si la varianza no permanece constante con el tiempo se puede hacer estacionaria sin más que transformar los datos, tomando logaritmos o raíces de diferentes ordenes.

Una vez que la serie es estacionaria, en la segunda etapa de la identificación, pasamos a determinar los ordenes de la parte autorregresiva (p, P) y el orden de la parte de medias móviles (q, Q) del proceso $ARMA(p,q)(P,Q)^s$ que se considere haya podido generar a la serie estacionaria. Para la identificación de estos ordenes se hace uso de las funciones de autocorrelación simple y de la función de autocorrelación parcial. La función de autocorrelación simple (FAS) de una serie temporal para un retraso K se define como:

$$FAS(K) = cov(Y_t, Y_{t+k}) / var(Y_t) \quad (25)$$

donde la *cov* y la *var* son la covarianza y la varianza respectivamente, La FAS es una medida de la autocorrelación dentro de la serie. La función de autocorrelación parcial (FAP) está constituida por coeficientes de

autocorrelación parcial. De tal modo que el coeficiente de autocorrelación parcial de orden K es definido como el último coeficiente autorregresivo de un modelo $AR(K)$.

Una vez concluida la fase de identificación, tendríamos conocimiento de un proceso que, en principio, sería el generador de nuestra serie temporal, la cual podría ser expresada en su forma más general mediante la fórmula (24) .

En la fase de **estimación** el objetivo es la obtención de estimadores de los coeficientes de los polinomios autorregresivos y de media móvil. Para abordar esta parte se pueden adoptar dos criterios diferentes: criterio minimocuadrático, criterio de maximoverosimilitud. Ambos criterios hacen frente a los dos problemas que se presentan en la estimación de estos parámetros: problemas de determinación de valores iniciales y problemas con el hecho de que estos modelos no son lineales. En nuestro caso se utilizará un criterio minimocuadrático iterativo.

En la fase de **validación** pretendemos ver si existe una adecuación entre los datos y el modelo. Así, un modelo ideal sería el que cumpliera, fundamentalmente, los siguientes requisitos:

- Los residuos del modelo estimado se aproximan a un ruido blanco. Es decir deben presentar media nula y varianza constante.

- Los coeficientes han de ser estadísticamente significativos y estar poco correlacionados entre sí.

- Los coeficientes del modelo son suficientes para representar la serie.

Para el análisis de los residuos son posibles dos vías: usar, de nuevo, la FAS y la FAP, en donde la existencia de retrasos no significativos denotarían la presencia de ruido blanco, o efectuar una contrastación estadística o

contraste de Portmanteau, en la que la hipótesis nula es que los residuos son un ruido blanco, para tal contrastación se utiliza el estadístico propuesto por Box y Pierce (1970).

Si el modelo estimado superase satisfactoriamente los requisitos anteriores, se estaría en condiciones de utilizarlo en la predicción de valores futuros de la variable. Si no fuese así, sería necesario reformular el modelo.

7.3.3 APLICACIÓN Y RESULTADOS DEL MODELO

Siguiendo las pautas comentadas en el apartado anterior nos proponemos estimar un modelo ARIMA que reproduzca lo más fielmente la serie temporal real. Vamos a centrarnos fundamentalmente en los mismos contaminantes para los que desarrollamos el modelo físico: SO_2 y $\text{SO}_4^{\bar{}}$. Aunque, también se han calculado los modelos ARIMA para el resto de los elementos, los resultados aparecen en el anexo V. Los datos de las series temporales son las concentraciones medias mensuales comprendidas entre enero de 1989 hasta diciembre de 1994 registradas en la estación EMEP de Logroño. Seguiremos las diferentes fases ya señaladas, hasta llegar al modelo más óptimo para cada uno de los contaminantes.

En la fase de identificación debemos asegurar que la serie sea estacionaria en media y en varianza. Además debemos saber si la serie presenta estacionalidad. Para abordar los aspectos de la existencia de tendencia y estacionalidad, y no quedarse en un mero comentario de la representación gráfica de los datos, se ha planteado el poder analizar, de una forma objetiva, estos dos aspectos. Se ha utilizado para ello un modelo de regresión múltiple que permitirá describir las variaciones temporales de las

concentraciones de SO_2 y $\text{SO}_4^{=}$. Así, la variación temporal de las concentraciones puede ser descrita por el siguiente modelo de regresión (Berge, 1988):

$$C_i = a + b \cos(\omega t_i + \varphi) + ct_i + e_i \quad (26)$$

donde;

C_i es la concentración media del contaminante en el mes i .

e_i es un ruido, deseablemente blanco

$$\omega = \frac{2\pi}{T}, \text{ con } T=12.$$

el coseno del termino de la derecha de la ecuación (26) representa un ciclo anual de amplitud b y fase φ

$$t_i \in [1,72]$$

y el termino ct_i da cuenta de la tendencia

Con el fin de poder calcular los parámetros de la ecuación (26) hemos reescrito la ecuación como:

$$C_i = a + b_1 \cos(\omega t_i) + b_2 \text{sen}(\omega t_i) + ct_i + e_i \quad (27)$$

siendo;

$$b_1 = b \cos \varphi$$

$$b_2 = b \text{sen} \varphi$$

a , b_1 , b_2 , y c son parámetros de la regresión

7.3.3.1 MODELO ARIMA PARA EL SO₂

En la figura 7.5 podemos ver la representación de la serie temporal del SO₂. En la que se pone de manifiesto una clara tendencia decreciente y una varianza prácticamente constante .

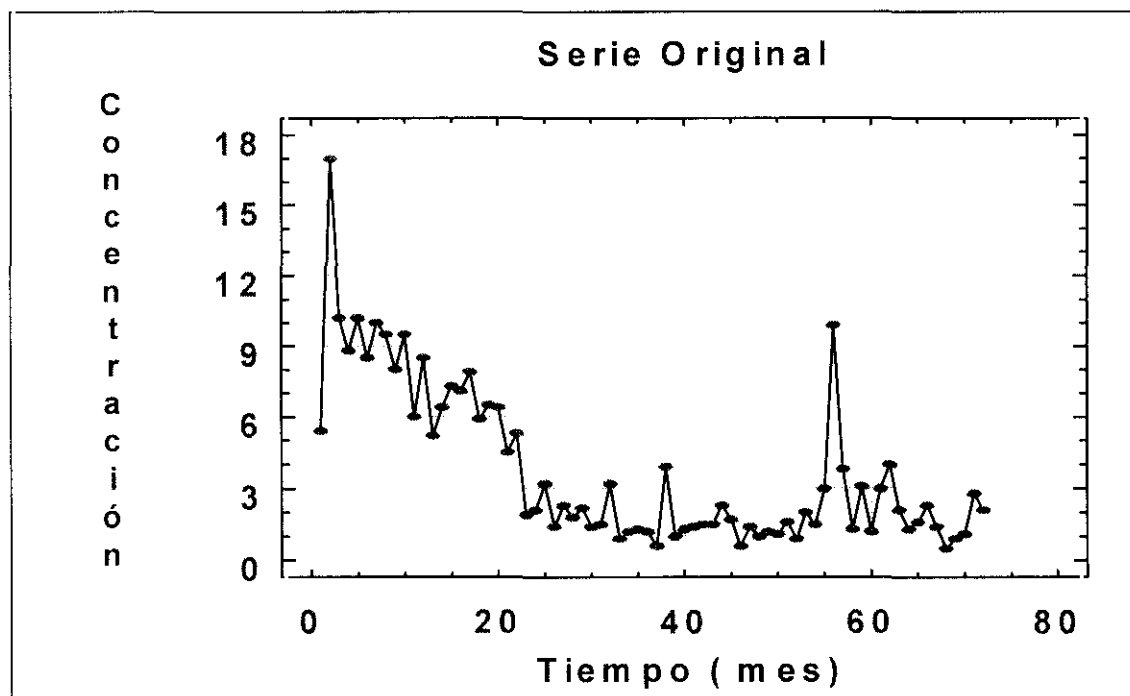


Fig. 7.5. Evolución de la serie temporal para el SO₂ (enero 1989-diciembre 1994). Unidades concentración: μgm^{-3} .

Para confirmar dicho resultado hemos calculado el modelo de regresión múltiple dado por la ecuación (27) obteniéndose:

$$C_i = 265.4 - 4.50t_i - 252.7 \cos(wt_i) + 426.9 \text{sen}(wt_i)$$

Resultando significativos los parámetros obtenidos para la tendencia y para la estacionalidad a un nivel de confianza del 95%. El R² obtenido para

este modelo fue de 0.72, lo que pone de manifiesto que más de un 70% de la varianza es explicada por este modelo.

Una vez confirmada la existencia de tendencia, debemos efectuar una diferenciación a nuestra serie original con objeto de convertirla en una serie estacionaria. Al presentar estacionalidad también hemos aplicado una diferenciación a la parte estacional.

En la segunda parte de la identificación se pretende determinar los ordenes de los polinomios autorregresivos y de medias móviles. Para lo cual vamos a utilizar las FAS y FAP, que podemos ver en las figuras 7.6 y 7.7.

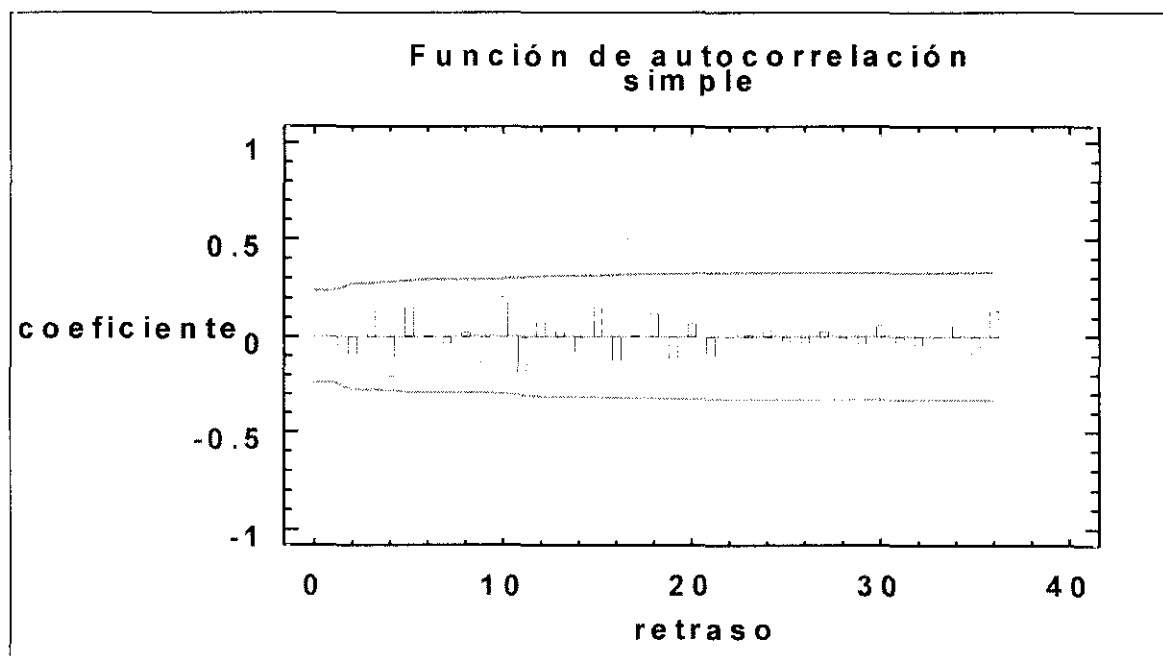


Fig.7.6. FAS para la serie del SO_2 con una diferencia estacional y una diferencia no estacional.

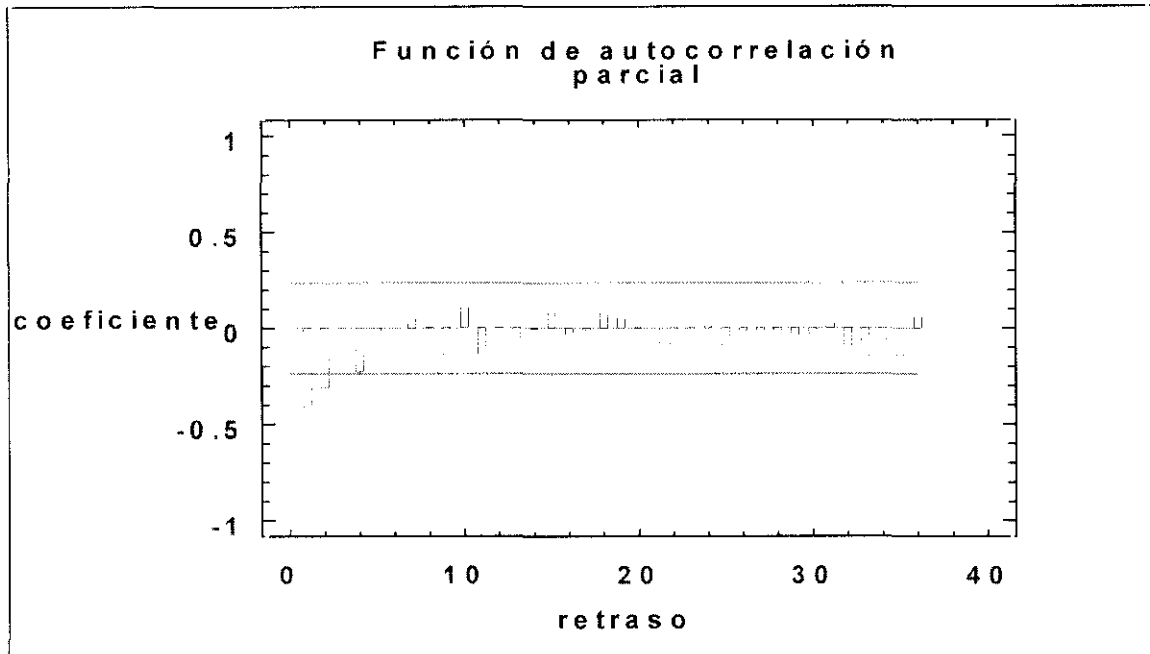


Fig.7.7. FAP para la serie del SO₂ con una diferencia estacional y una diferencia no estacional.

Según la FAS y la FAP llegamos a la conclusión de que estamos en presencia de un modelo de media móvil de orden uno estacional. y de orden uno no estacional. Una vez efectuada la identificación del modelo se procede a la estimación de los coeficientes.

El modelo final resultante es de la forma ARIMA(0,1,1)(0,1,1)¹². Este modelo expresado en forma compacta sería:

$$(1 - B)(1 - B^{12})C_t = \mu + (1 - \theta_1 B)(1 - \Theta B^{12})a_t \quad (28)$$

donde los coeficientes estimados fueron:

$$\theta_1 = 0.76673$$

$$\Theta_1 = 0.75474$$

$$\mu = 0.08127$$

Todos los coeficientes calculados resultan significativos a un nivel de confianza del 95% y no están correlacionados entre ellos. Y en el análisis de los residuos podemos considerar que constituyen, efectivamente, un ruido blanco. Así, en las figuras 7.8 y 7.9 podemos ver representadas las FAS y FAP de los residuos y constatar que no presentan ningún coeficiente significativo. Además el test de Pormanteau no resulta significativo ($\alpha=0.954$)

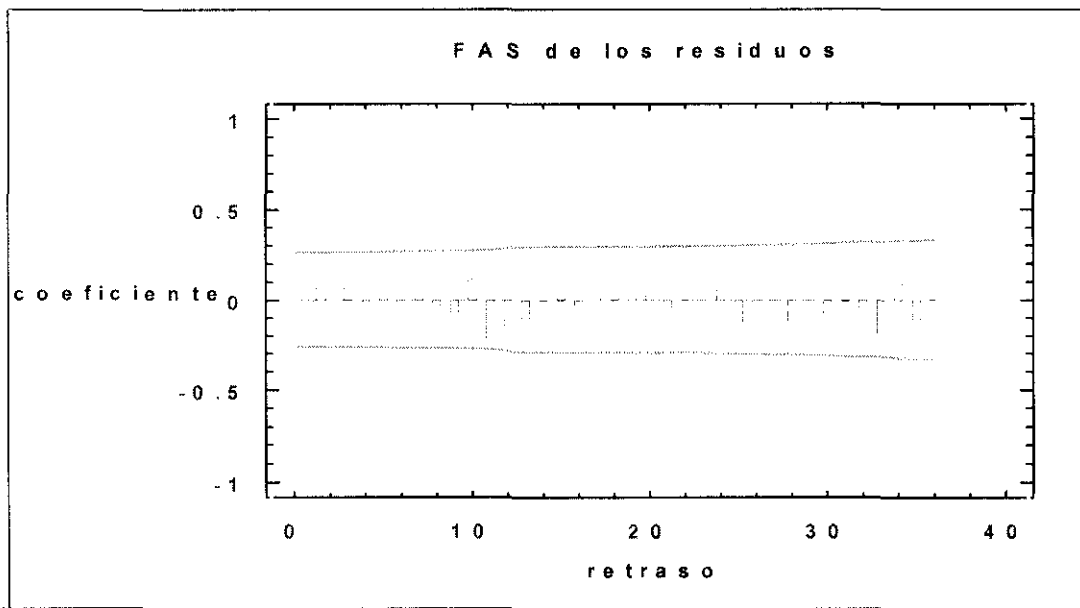


Fig. 7.8. FAS para los residuos.

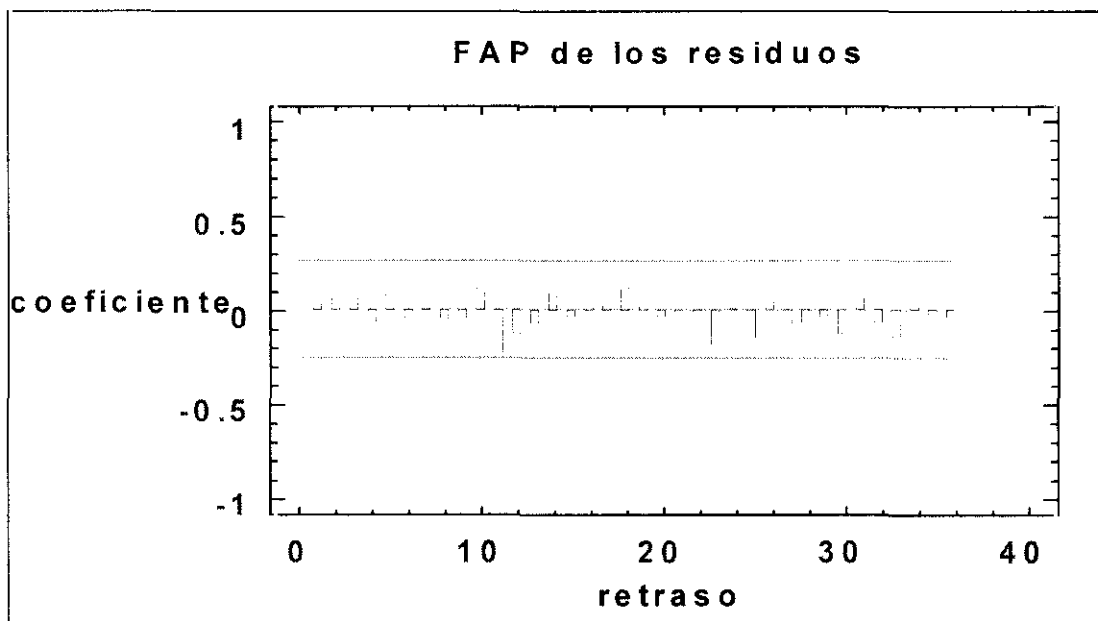


Fig. 7.9. FAP para los residuos.

Si desarrollamos la formula (28) y sustituimos los coeficientes estimados, obtendremos un modelo para la determinación de la concentración del SO₂ en el aire de la forma:

$$C_t = 0.0813 + C_{t-1} + C_{t-12} - C_{t-13} + a_t - 0.7667a_{t-1} - 0.7547a_{t-12} + 0.57868a_{t-13}$$

(29)

Con este modelo se han estimado las concentraciones medias para los meses del año 1994. En la figura 7.10 podemos ver una representación comparativa entre los valores calculados por el modelo y los valores reales observados.

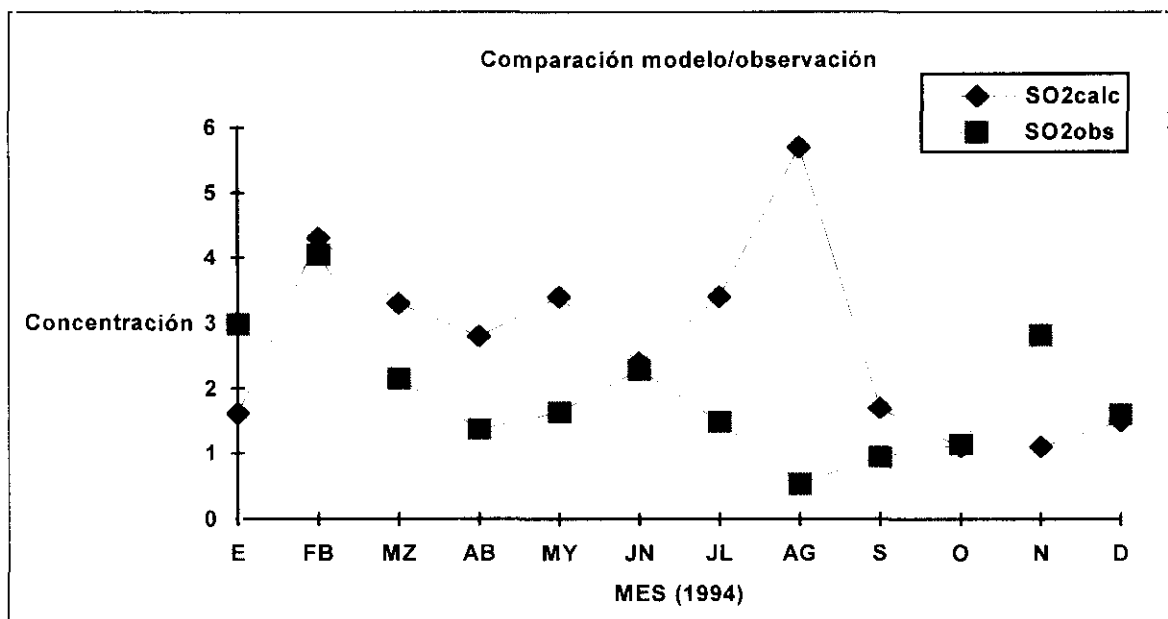


Fig.7.10 Comparación entre los valores calculados por el modelo ARIMA y los valores reales observados del SO₂. Unidades concentración: μgm⁻³.

El modelo, en general sobrestima los valores, a diferencia de lo que ocurría en el modelo físico. Si bien, ahora, el ciclo anual es reproducido con mayor exactitud, de hecho se reproduce para todo el año excepto durante el verano. La diferencia relativa en el cálculo de la media anual es de un 41%. Diferencia relativa que se reduce a tan sólo un 18% si eliminamos el dato más discordante de la serie, el correspondiente al mes de agosto, donde de nuevo observamos como la modelización da un valor mucho más elevado que el real. Las diferencias relativas para cada mes pueden verse en la tabla 7.3.

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO ₂	-46%	7%	57%	114%	112%	4%	143%	1040%	89%	0%	-61%	-29%

Tabla 7.3. Diferencias relativas entre los valores calculados y observados para las medias mensuales para el SO₂.

En esta tabla observamos como existen meses con una gran diferencia relativa y otros en los que la diferencia es inferior al 7%. Estas diferencias tan notables, entre diferentes meses, son las responsables de que la correlación entre los datos sea pobre .

7.3.3.2 MODELO ARIMA PARA EL SO₄⁻.

En la figura 7.11 aparece la representación gráfica de la serie original para el SO₄⁻.

En esta figura no se aprecia, adecuadamente, si existe tendencia y estacionalidad. Lo que si parece claro es que la varianza permanece constante con el tiempo.

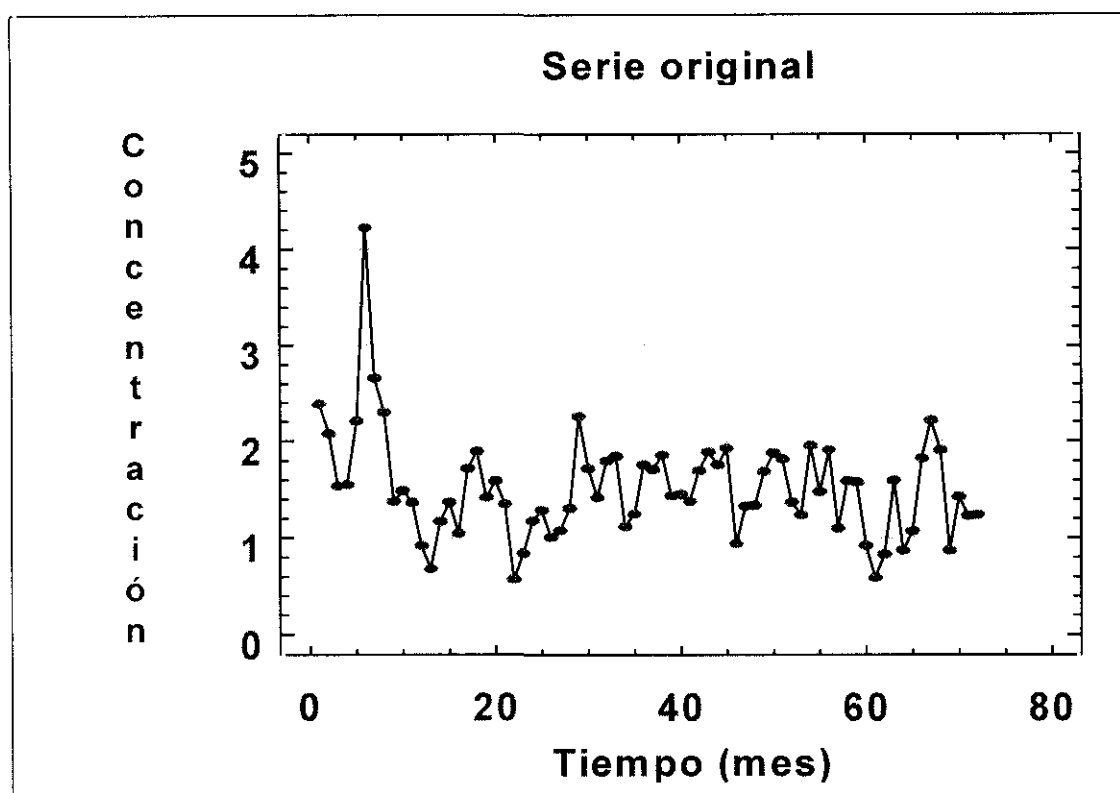


Fig. 7.11. Evolución de la serie temporal para el SO_4^- (enero 1989-diciembre 1994). Unidades concentración: μgm^{-3} .

Al objeto de confirmar la existencia de tendencia y estacionalidad estimamos el modelo de regresión múltiple, según la formula (27). La ecuación obtenida es :

$$C_i = 67.53 - 1.66t_i - 65.10 \cos(wt_i) + 170.5 \text{sen}(wt_i) \quad (30)$$

Los coeficientes de la tendencia y estacionalidad resultan ser significativos a un nivel de confianza del 99%. Esto confirma la existencia, por un lado de una tendencia decreciente, y por otro de estacionalidad. Según lo cual estamos obligados a transformar los datos para hacer la serie estacionaria. Al presentar tendencia debemos llevar a cabo una diferenciación,

diferenciación que se efectúa tanto en la parte estacional como en la no estacional.

Para continuar con el proceso de identificación nos apoyaremos en las FAS y FAP que aparecen representadas en las figuras 7.12 y 7.13 respectivamente.

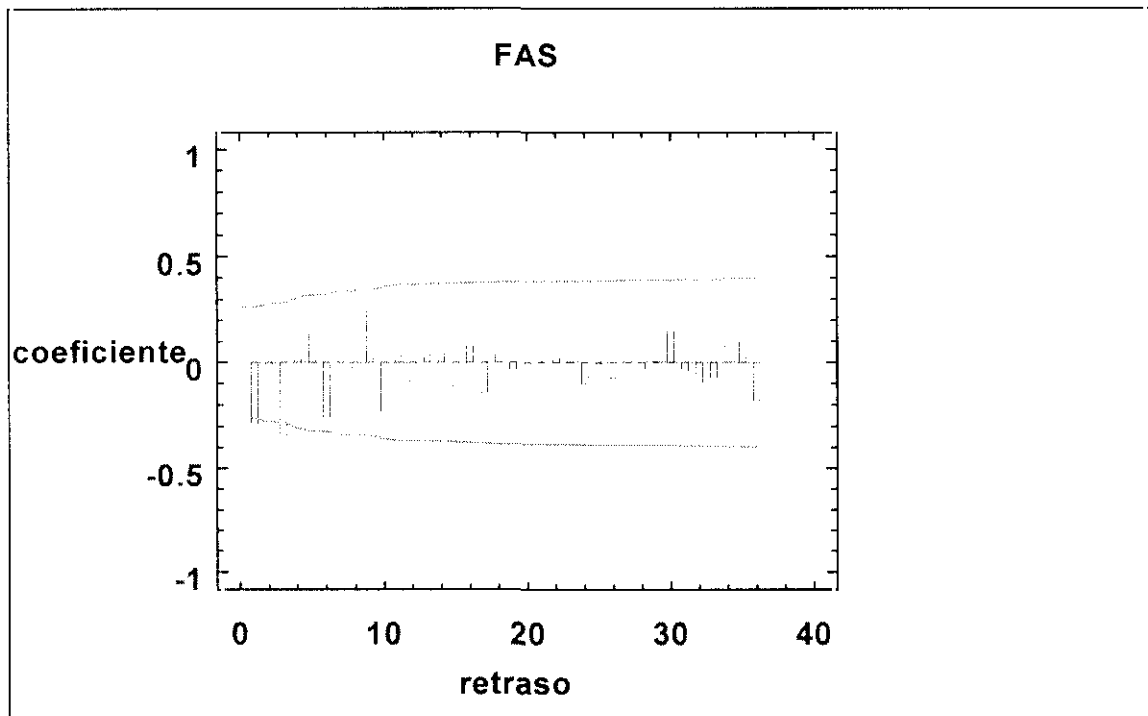


Fig. 7.12. FAS para la serie del SO₂ con una diferencia estacional y una diferencia no estacional.

En esta ocasión no es sencillo identificar los ordenes de los polinomios autorregresivos y de medias móviles a través de las FAS y FAP. De modo que se efectúan varios intentos con ordenes diferentes, validando cada intento.

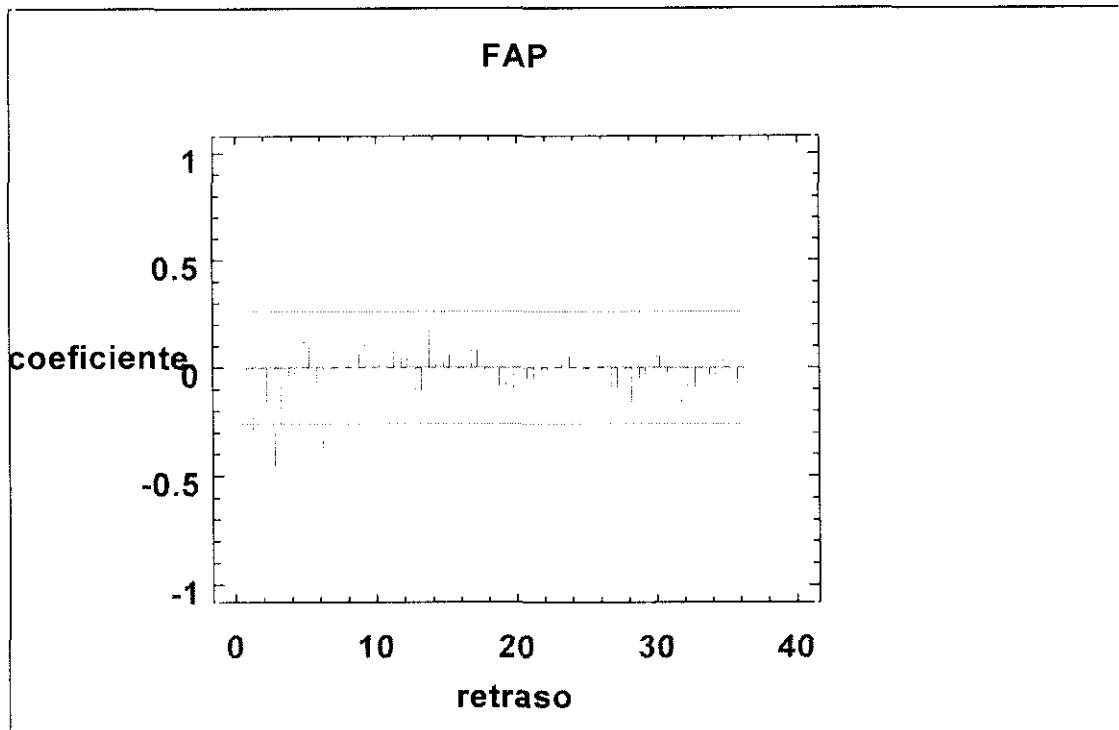


Fig. 7.13. FAP para la serie del SO₂ con una diferencia estacional y una diferencia no estacional.

El que mejores resultados presento para la fase de validación fue un ARIMA(0,1,1)(0,1,2)¹². Este modelo expresado en forma compacta vendría dado por:

$$(1 - B)(1 - B^{12})C_t = \mu + (1 - \theta_1 B)(1 - \Theta_1 B^{12} - \Theta_2 B^{24})a_t \quad (31)$$

donde los coeficientes estimados fueron:

$$\theta_1 = 0.74669$$

$$\Theta_1 = 0.42127$$

$$\Theta_2 = 0.33849$$

$$\mu = 0.01333$$

Estos coeficientes son todos significativos a un nivel de confianza del 99% y están todos incorrelacionados. Con respecto al análisis de los residuos,

indicar que el test de Pormanteau no resulta significativo ($\alpha=0.27$), lo que hace pensar que se trata de un ruido blanco. Lo que queda confirmado tras el análisis de sus FAS y FAP, que pueden verse en las figuras 7.14 y 7.15.

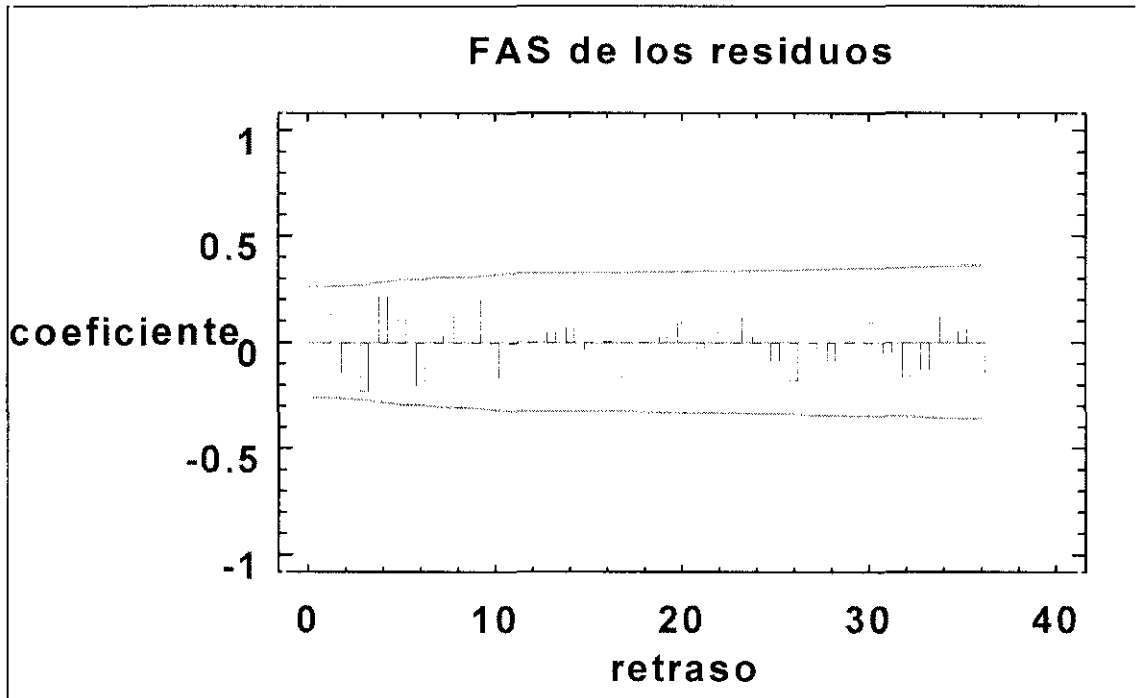


Fig. 7.14. FAS de los residuos.

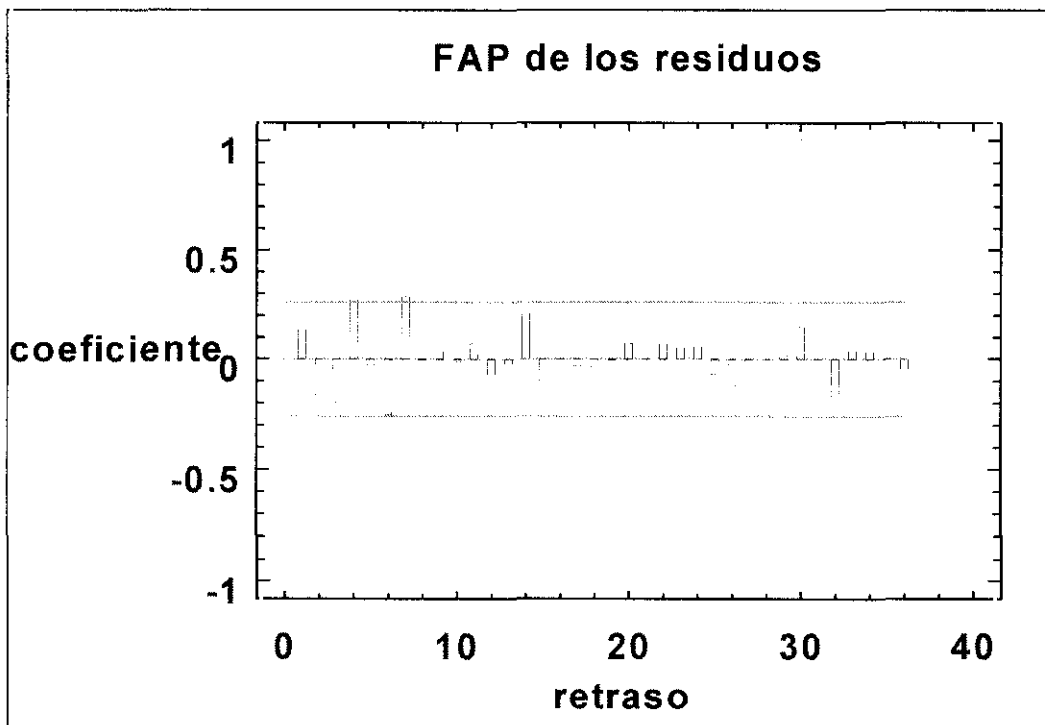


Fig. 7.15. FAP de los residuos.

Si desarrollamos la formula (31) y sustituimos los valores de los coeficiente se obtendrá:

$$C_t = 0.01333 + C_{t-12} + C_{t-1} - C_{t-13} + a_t - 0.42127a_{t-12} - 0.33849a_{t-24} - 0.74669a_{t-1} + 0.31456a_{t-13} + 0.25275a_{t-25} \quad (32)$$

Con este modelo se estiman las concentraciones medias para los meses del año 1994. En la figura 7.16 podemos ver una representación comparativa entre los valores calculados por el modelo y los valores reales observados.

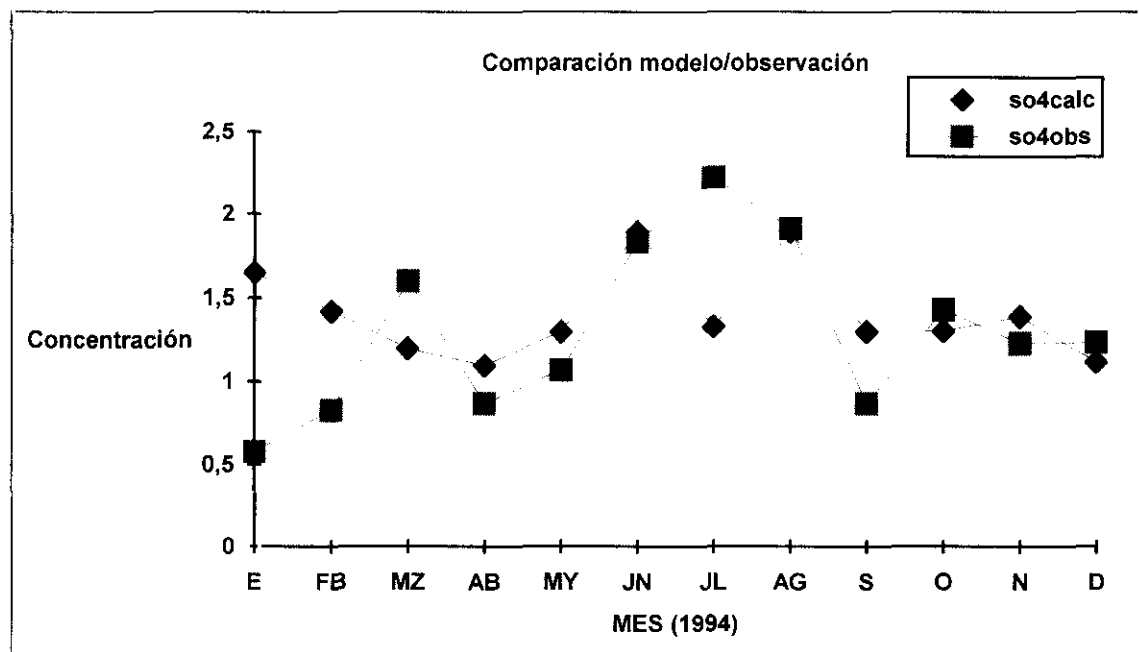


Fig.7.16. Comparación entre los valores calculados por el modelo ARIMA y los valores reales observados del SO₄²⁻. Unidades concentración: µgm⁻³.

En general los valores calculados por el modelo ARIMA son sobrestimados. En la estimación de la media anual la diferencia relativa es de,

tan sólo, un 7% , sin embargo el ciclo anual no es reproducido tan bien como en el caso del modelo físico, y como consecuencia de ello la correlación es también bastante pobre. La media anual estimada fue de $1.41 \mu\text{gm}^{-3}$, y recordemos que la media anual observada era de $1.31 \mu\text{gm}^{-3}$.

Las diferencias relativas por mes pueden observarse en la tabla 7.4. En general las diferencias relativas son menores que para el caso del SO_2 , aunque las diferencias entre unos meses y otros siguen siendo grandes, siendo esto responsable de la correlación tan pobre obtenida, a diferencia de lo que ocurría en el caso del modelo físico.

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_4^-	184%	71%	-25%	26%	21%	3%	-40%	1%	50%	-27%	13%	10%

Tabla 7.4. Diferencias relativas entre los valores calculados y observados para las medias mensuales para el SO_4^- .

7.4 COMPARACIÓN DE LOS MODELOS

Una vez llegado al final de este capítulo cabe hacer una reflexión sobre lo desarrollado en él.

Recordemos que se han elaborado dos modelos: un modelo físico y un modelo estadístico. El modelo físico encerraba un complejo entramado de procesos diferentes, que era simplificado mediante la parametrización de tales procesos . Parametrizaciones que eran susceptibles de ser modificadas, como así se ha hecho, lográndose una mejora notoria, al lograr una disminución de la

diferencia relativa entre los valores observados y los calculados por el modelo. Para el caso del SO_4^- , los resultados fueron excelentes, ya que la correlación entre los datos observados y los calculados fue muy alta y la diferencia relativa fue del 20%. Para el caso del SO_2 , la correlación no fue tan alta pero si significativa estadísticamente, y el error cometido también se situaba entorno al 20%. En general el modelo físico subestima los valores que calcula.

Por su parte, la modelización estadística elegida sigue la metodología desarrollada por Box-Jenkins, obteniéndose estos modelos a partir de la información que ofrece la propia serie temporal. Los resultados arrojados por los modelos ARIMA encontrados para el SO_2 y SO_4^- se caracterizan porque en general sobrestiman los valores reales observados, con unas diferencias entre meses, para las diferencias relativas, mayores que para el caso del modelo físico, y que van a ser las responsables de la pobre correlación encontrada para estos modelos ARIMA. Siendo la correlación mucho mejor en el modelo físico. Sin embargo en la estimación de la media anual mejoran los resultados, al presentar tan solo unas diferencias relativas del 18% y el 7% para el SO_2 y el SO_4^- respectivamente.

No hay, por tanto, una diferencia notoria, entre ambas modelizaciones. El modelo estadístico es mucho más cómodo, al depender exclusivamente del pasado de la serie, y mucho más útil a la hora de efectuar predicciones a largo plazo, ya que el modelo físico depende de un mayor número de parámetros, sobre todo del camino seguido por las masas de aire, con lo que la predicción resulta más limitada, y solo interesante a muy corto plazo.

Ante esta situación, pensamos que la mejor solución consistiría en compaginar ambas modelizaciones, con el fin de que las conclusiones que pudieran ser extraídas resulten lo más completas e interesantes posibles.

CAPÍTULO VIII:

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Todo lo hasta aquí realizado puede resumirse en los siguientes puntos:

1.- Se ha efectuado un estudio espacio-temporal de las concentraciones de aquellas sustancias, presentes en el aire, relacionadas con el problema de la denominada *Contaminación Ácida*, en las estaciones de la red EMEP españolas que presentan datos completos en el periodo enero 1989-diciembre 1994 (La Cartuja, San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño). Las sustancias analizadas fueron: SO_2 , NO_2 , SO_4^- , NH_4^+ , SPM, $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$. Las conclusiones más relevantes a las que se ha llegado son:

1.1. Las concentraciones de dichas sustancias son altamente variables día a día. En general, uno o más días de altas concentraciones pueden ser seguidos por días de bajas concentraciones.

1.2. La estación que, en general, presenta una mayor dispersión, o un mayor índice de asimetría, es Logroño y la que menos La Cartuja. Lo que significa que Logroño es más susceptible de sufrir un mayor número de episodios de contaminación seguidos por periodos de concentraciones bajas.

1.3. Las estaciones en las que se registran concentraciones más elevadas son Roquetas y La Cartuja, seguidas de Logroño y ,ya muy distanciada, San Pablo de los Montes.

1.4. Efectuado un estudio de la tendencia de las concentraciones con el tiempo se ha encontrado el siguiente comportamiento:

- Una tendencia decreciente del SO_2 , $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ y $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ en las cuatro estaciones de trabajo.

- Una tendencia creciente del NO_2 para todas las estaciones, excepto Roquetas donde tal crecimiento no es significativo.

- Una tendencia creciente del NH_4^+ para La Cartuja y San Pablo de los Montes, no resultando significativa para las otras dos estaciones.

- Una tendencia decreciente de la SPM para La Cartuja y Logroño, no resultando significativa para las estaciones restantes.

- Una tendencia decreciente del $\text{SO}_4^{=}$ para Logroño.

1.5. Efectuado un estudio estacional se ha visto que:

- Para el SO_2 no existen diferencias entre las concentraciones registradas en el verano y el invierno en San Pablo de los Montes y Logroño. Además, las concentraciones son menores en invierno que en verano en La Cartuja, y al revés para Roquetas.

- Para el NO_2 y el $\text{SO}_4^{=}$ las concentraciones son superiores en verano que en invierno.

- Para el NH_4^+ aparecen dos patrones diferentes: La Cartuja y San Pablo se caracterizan por registrar concentraciones más altas en verano que en invierno, y Roquetas y Logroño por lo contrario.

- Para la SPM surgen, de nuevo, dos patrones diferentes: en La Cartuja y San Pablo se registran concentraciones más altas en verano que en invierno, mientras que las otras dos estaciones apenas presentan diferencias entre una época del año y la otra.

Para el $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ las concentraciones registradas durante el invierno son superiores a las registradas durante el verano, para todas las estaciones de medida.

Para el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ existe una superioridad de las concentraciones del invierno sobre las del verano, en La Cartuja y Logroño, y apenas diferencias en San Pablo y Roquetas.

2.- Se ha efectuado un análisis factorial para la estación EMEP de Logroño, para tratar de demostrar la existencia de una serie de fuentes responsables de las concentraciones registradas en la estación receptora, reduciendo el número de variables observables a un número menor llamados factores. . Las conclusiones más interesantes fueron:

2.1. El número de factores encontrado es de tres: Factor gas, Factor aerosol y Factor gas+aerosol. . El Factor gas incluye al SO_2 y NO_2 . El Factor aerosol contiene al SO_4^{2-} , NH_4^+ y SPM . Y el Factor gas+aerosol contiene al $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ y $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$.

2.2. En virtud de lo anterior, se pone de manifiesto la existencia de fuentes que son las responsables de las concentraciones registradas en dicha estación.

3.- Se ha desarrollado un análisis sectorial, con el fin de determinar cual era la contribución de las fuentes que quedaron latentes con el análisis factorial. Para ello se clasificaron las trayectorias seguidas por las masas de aire las 48 horas previas a la llegada hasta la estación receptora en ocho sectores geográficos, utilizando las retrotrayectorias calculadas a 850 hPa. Se compararon los

sectores en función de las concentraciones de los contaminantes clasificados en esos sectores mediante la aplicación de test de contrastes no paramétricos, consiguiendo agrupar sectores que identificaban regiones fuentes. La conclusiones más importantes fueron:

3.1. En el origen de las masas de aire, que llegan a la estación receptora, existe un predominio del oeste frente cualquier otra dirección.

3.2. Los únicos sectores que aportan concentraciones superiores a la media global para todos los elementos son el 3 y el 4. Con los sectores 2 y 9 ocurre lo mismo para todos los elementos, excepto para el NO_2 , que presenta concentraciones inferiores a la media y el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ que presenta concentraciones similares a la media. Los sectores que aportan concentraciones inferiores para todos los elementos son el 8, 7 (excepto el NO_2) y el 6 (excepto el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$). El sector 2 aporta concentraciones superiores a la media global excepto para el NO_2 y el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$. El sector 1 solo aporta concentraciones superiores a la media para el SO_4^{2-} , NH_4^+ y $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$. El sector 5 aporta concentraciones superiores a la media para todos los elementos excepto el NH_4^+ y el $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$.

3.3. Las regiones fuente que más van a contribuir a que se registren concentraciones elevadas en las estaciones receptoras son para cada contaminante las siguientes:

- SO_2 : Sureste Francés, Mediterráneo y la Península Ibérica.
- NO_2 : En principio no existe ninguna región que tenga una influencia más destacada que otra.
- SO_4^{2-} : Mediterráneo, norte africano y la Europa Continental.
- NH_4^+ : Europa Continental, Mediterráneo y noreste africano.

- SPM: El sureste francés, Mar Mediterráneo y el norte africano.
- $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$: Europa Continental, Mediterráneo y noreste africano.
- $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$: Mediterráneo y norte de África.

3.4. Efectuado un análisis de tendencia por sectores se llega a lo siguiente.

- El SO_2 presenta una tendencia decreciente significativa para los 9 sectores a un nivel de confianza del 99%. Coincidiendo con lo encontrado para todos los datos globales.

- El NO_2 presenta una tendencia creciente en todos los sectores, sin embargo, tan sólo va a resultar significativa en los sectores 3, 4, 7 y 8 a un nivel de confianza del 99% y en el sector 6 a un nivel de confianza del 95%. Recordemos que para los datos globales la tendencia resultaba creciente, pero a un nivel del 90%.

- El SO_4^{2-} presenta una tendencia decreciente significativa, a un nivel de confianza del 99%, en el sector 1, así como en los sectores 6 y 8, pero a un nivel del 90%. En el sector 3, sin embargo, encontramos una tendencia creciente significativa al 99%. El resto de los sectores no presentaron tendencias que fuesen significativas. A nivel global la tendencia resultaba ser decreciente.

- El NH_4^+ presenta una tendencia creciente en los sectores 2, 3, 4, 6 y 7, significativa a un nivel del 99%. La tendencia encontrada en los sectores restantes no resultó ser significativa. A nivel global no existía una tendencia significativa.

- La SPM se caracteriza por una tendencia decreciente en el sector 1, significativa a un nivel del 99%, y también decreciente en los sectores 3, 5 y 6

pero significativa a un nivel de confianza del 90%. El resto de los sectores no presentaron una tendencia significativa. A nivel global nos encontrábamos con una tendencia decreciente.

- El $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ presenta una tendencia decreciente en todos los sectores, significativa a un nivel de confianza del 99%. Globalmente también encontrábamos este comportamiento

- El $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ se comporta análogamente al elemento anterior, excepto el sector 2 que no resulta ser significativo. Globalmente también encontrábamos este comportamiento.

4.- Como el análisis sectorial no reproducía exactamente los lugares por donde pasa la masa de aire, ya que una trayectoria, a la que se le ha asignado un sector determinado, puede presentar un recorrido en algún otro sector adyacente, cabe plantearse alguna alternativa capaz de resolver esto y que permita obtener regiones fuente más homogéneas. La solución la encontrábamos en las funciones FPC. Las FPC son funciones de probabilidad condicional. Representaban la probabilidad de que una masa de aire seleccionada aleatoriamente llegue a la estación receptora con una concentración alta después de haber pasado por un punto concreto. Esto permite obtener con mucha más precisión la ubicación geográfica de las fuentes. Las conclusiones más interesantes fueron:

4.1. A medida que nos acercamos a la estación receptora, el tiempo de residencia de las masas de aire aumenta. La zona en la que menos tiempo han estado residiendo las masas de aire es la parte norte y noreste de la rejilla, es decir, la zona del norte de Gran Bretaña, Dinamarca, Polonia, norte de

Alemania, República Checa, el norte de Italia y Austria. Y las zonas en donde más tiempo han estado residiendo las masas de aire son: la Península Ibérica, Francia, Bélgica, Luxemburgo, centro y sur de Alemania y en menor medida el sur de Gran Bretaña y el sur de Irlanda.

4.2. Con este método se identifican las siguientes fuentes:

- Para el SO_2 una fuente moderada en la zona Portuguesa de Lisboa y en la zona española de Huelva. Otra fuente en la zona del sureste de España, fundamentalmente en la comunidad Murciana. Y otra fuente importante aparece en la comunidad Catalana. Fuera de nuestras fronteras destacan: la parte norte de África, sobre todo el este de Marruecos y Argelia, el Sur de Francia y la parte norte de Italia, Córcega y Cerdeña.

- Para el NO_2 casi toda la Península Ibérica contribuye, aportando concentraciones superiores a la media con valores para las FPC comprendido entre 0.40 y 0.60, y que consideramos responsable del comportamiento tan homogéneo que presenta el NO_2 . Otras fuentes potenciales fuera de nuestras fronteras son: el oeste de Francia, sur de las Islas Británicas, Suiza, así como el norte de Argelia y el norte de Marruecos en el continente Africano.

- Para el $\text{SO}_4^=$ las fuentes más importantes son: la parte este de la Península Ibérica, el norte de Marruecos y Argelia, el centro de Francia, Suiza y el sur de Alemania.

- Para el NH_4^+ destaca toda la parte situada al este de la estación. Y fuera de nuestras fronteras el noreste de Francia y el sur de Alemania.

- Para la SPM destacan como fuentes más importantes, dentro de la Península Ibérica, la Comunidad de Cataluña y el resto del este de España. Y fuera de nuestras fronteras el norte del continente africano y sur de Francia, y

la zona de Córcega y Cerdeña. Estas últimas quizás motivadas por las trayectorias de las masas de aire procedentes de Italia.

- Para el $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ las fuentes más importantes para este contaminante aparecen situadas al este de la de la Península Ibérica, destacando de nuevo la influencia de las zonas industrializadas de Cataluña y Valencia. Fuera de nuestras fronteras resaltar parte de Francia, sobre todo el centro y el sur, el sur de Alemania y Suiza. Ya en menor medida, parece que el norte de Italia también contribuye aportando concentraciones superiores a la media en más de la mitad de las ocasiones.

Para el $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ la mayor parte de la Península Ibérica es una fuente, destacando sobre todo la parte este de la misma. También destacar la parte sureste de Francia.

4.3. Las mejoras obtenidas, con respecto al análisis sectorial, son, pues, sustanciales, aumentando considerablemente la resolución en la ubicación geográfica de las fuentes.

5.- Se han estudiado los patrones de emisión del NO_x y SO_2 que mayor influencia tienen sobre las concentraciones de SO_2 , NO_2 , sulfato y nitrato registradas en la estación EMEP de Logroño, buscando que parte de la trayectoria de la masa de aire tiene un mayor peso en la concentración final registrada para estos contaminantes.

5.1. En el patrón de emisiones que caracteriza al SO_2 , la emisión 24 ham es la que mayor importancia va a tener en las concentraciones finales registradas de sulfato; y las emisiones 6 ham y 12 ham son las que mayor incidencia tendrán en las concentraciones finales de SO_2 .

5.2. En el patrón de emisiones que caracteriza al NO_x , mencionar que las emisiones 18 ham y 12 ham son las más significativas en la concentración final registrada de nitrato; y la emisión 12 ham es la que mayor influencia tendrá en las concentraciones finales medidas de NO_2 .

6.- Se ha efectuado una modelización física de la contaminación transfronteriza, abordando una formulación de tipo lagrangiano. Se trataba de un modelo lineal que parametrizaba la deposición húmeda, la deposición seca y las transformaciones químicas, y que consideraba emisiones medias anuales. Tras la integración de la ecuación de balance de materia se llegaba a una expresión que permitía calcular, para cada día la concentración en la estación receptora. A partir de estas concentraciones se calculaban las concentraciones mensuales para 1994. El modelo fue aplicado para el SO_2 y el $\text{SO}_4^{=}$. En una segunda fase, para el caso del SO_2 se modificó el valor de la velocidad de deposición, y para el $\text{SO}_4^{=}$ el valor del parámetro β . Las conclusiones más relevantes fueron:

6.1. El modelo ofrece excelentes resultados para el $\text{SO}_4^{=}$, obteniendo una correlación de 0.90 y una diferencia relativa de tan solo un 20%.

6.2. El SO_2 aunque presenta una diferencia relativa de tan solo un 21%, no reproduce tan acertadamente el ciclo anual, resultando una correlación de 0.58.

6.3. El modelo físico, en general, subestima los valores.

7.- Se ha efectuado, también, una modelización estocástica de la contaminación transfronteriza. Así, mediante el empleo de las técnicas de

elaboración de modelos ARIMA, se identificaron los modelos generadores de las observaciones, para después, en un proceso iterativo, estimar y verificar el modelo, que una vez aceptado puede ser utilizado para predecir valores futuros de la serie temporal. A destacar:

7.1. El modelo final resultante para el SO₂ fue un ARIMA(0,1,1)(0,1,1)¹².

Este modelo expresado en forma compacta adopta la forma siguiente:

$$(1 - B)(1 - B^{12})C_t = \mu + (1 - \theta_1 B)(1 - \Theta B^{12})a_t$$

donde los coeficientes estimados son:

$$\theta_1 = 0.76673$$

$$\Theta_1 = 0.75474$$

$$\mu = 0.08127$$

7.2. El modelo, para el SO₂, en general, sobrestima los valores, a diferencia de lo que ocurría en el modelo físico. Si bien, el ciclo anual se reproduce con mayor exactitud, de hecho así ocurre para todo el año excepto para el verano. La diferencia relativa en la estimación de la media anual es de un 18%.

7.3. Para el SO₄⁼ el modelo ARIMA que mejores resultados presentó en la fase de validación fue un ARIMA(0,1,1)(0,1,2)¹². Este modelo expresado en forma compacta vendría dado por:

$$(1 - B)(1 - B^{12})C_t = \mu + (1 - \theta_1 B)(1 - \Theta_1 B^{12} - \Theta_2 B^{24})a_t \quad (31)$$

donde los coeficientes estimados fueron:

$$\theta_1 = 0.74669$$

$$\Theta_1 = 0.42127$$

$$\Theta_2 = 0.33849$$

$$\mu = 0.01333$$

7.4. En general los valores calculados por el modelo ARIMA para el $\text{SO}_4^=$ son sobrestimados. En la estimación de la media anual la diferencia relativa es de tan sólo un 7% , sin embargo el ciclo anual no es reproducido tan bien como en el caso del modelo físico.

8.- No hay una diferencia notoria entre ambas modelizaciones. El modelo estadístico es mucho más cómodo, al depender exclusivamente del pasado de la serie, y mucho más útil a la hora de efectuar predicciones, ya que el modelo físico depende de un mayor número de parámetros y sobre todo del camino seguido por la masa de aire, con lo que la predicción resulta más limitada, y solo interesante a muy corto plazo.

Ante esta situación, pensamos que, la mejor solución consistiría en compaginar ambas modelizaciones, con el fin de que las conclusiones que pudieran ser extraídas resulten lo más completas posibles.

Con esta memoria se ha logrado un conocimiento más objetivo acerca de la determinación geográfica de las fuentes responsables de la contaminación transfronteriza registrada en la estación EMEP de Logroño. Se ha hecho un estudio espacio-temporal de contaminantes que ha permitido conocer mejor cómo se distribuyen tanto en el espacio como en el tiempo las sustancias relacionadas, de algún modo, con lo que se conoce con el nombre de *Contaminación Ácida*. Y hemos intentado, al mismo tiempo, abordar la

modelización de este tipo de contaminación, atacando el problema desde dos perspectivas diferentes.

Pero, aparte de todo lo logrado, consideramos que lo más importante es que ha servido para dejar abiertos varios problemas que pueden dar lugar a otras tantas líneas de investigación futuras. A modo de ejemplo nos proponemos abordar inmediatamente los siguientes problemas:

- Efectuar un estudio más riguroso de la episodicidad en España. Para ello se utilizarán diferentes índices, como los propuestos por Smith y Hunt (1979), Smith (1983), y alguno nuevo propuesto por el autor et al..
- Efectuar un estudio más en profundidad de las características de las concentraciones englobadas en el conglomerado 3 del patrón de emisiones del NO_x , tratando de buscar que factores pueden ser los causantes de tal comportamiento.
- Efectuar una redefinición de las funciones de las FPC, basándose en los resultados encontrados en el análisis de conglomerados.
- Profundizar en las parametrizaciones del modelo físico, buscando nuevos valores más adecuados a las condiciones de España.
- Intentar acoplar la modelización física y estadística con el fin de poder compaginar ambas modelizaciones y extraer las conclusiones más homogeneizadas.

BIBLIOGRAFÍA

- Amundsen C. E. , Hanssen J. E., Semb A. y Steines E (1992): " Long-range atmospheric transport of trace elements to southern Norway ". *Atm. Env.*, Vol 26A, No 7, pp. 1309-1324.
- Ashbaugh L. L. (1983): " A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions". *J. Air Pollut. Control. Ass.*, Vol 23, pp. 1096-1098.
- Ashbaugh L. L. , Malm W.C. y Sadeh W.Z. (1985): " A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park". *Atmospheric Environment*, Vol 19, pp. 1263-1270.
- Atkins D.H.F. y Lee David S. (1995): " Spatial and temporal variation of rural nitrogen dioxide concentrations across the United Kingdom". *Atmospheric Environment*, Vol 29, No2, pp. 223-239.
- BAPMON/EMEP (1989-1994): " Programa BAPMON/EMEP Boletín Mensual ". Instituto Nacional de Meteorología. 1-1-89/31-12-94.
- BAPMON/EMEP (1989): " Programa BAPMON/EMEP : Contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en Europa ". Publicación 0/89
- Barchet W. R. et al (1987): " Temporal changes in wet deposition for eastern North America from 1980 through 1984, Proc. EMEP. Workshop Data Analysis and Presentation". Cologne. F.R.G.. 15-17 June.
- Berge E. (1988):" Time-Trends of sulfate and nitrate in precipitation in Norway (1972-1982). *Atmospheric Environment*, Vol 22, No ", pp. 333-338.
- Bilonick R.A. y Nicholas D. (1983): "Temporal variations in acid precipitation over New York State". *Atmospheric Environment* 17, 1062-1072.

-
- Box G. E. P. y Pierce D. A. (1970): " Distribution of residual autocorrelations in autorregresive integrated moving average time series models". *Journal of the American Statistical Association*, 65, pp. 1509-1526.
 - Box, G.E.P. y Jenkins G. M. (1976): " Time series Analysis Forecasting and control". Holden Day, segunda edición. (La primera edición es de 1970)
 - Bresch J. F., Reiter E. R., Klitch M.A., Iyer H. K., Malm W. C. y Gebhart R. A. (1987): " Origins of sulfur-laden air at national parks in the continental United States ". En *APCA Transactions 10 : Visibility Protection* (editado por Bhardwaja P. S.). Air Pollution Control Association, Pittsburgh
 - Bridgman H. A. (1992): " Evaluating rainwater contamination and sources in southeast Australia using Factor Analysis". *Atm. Env.* 26, 2401-2412.
 - Brimblecombe P. (1988): " The big smoke". (London, Rant Ledge).
 - Cadle S. H., Dasch J.M. y Vande Kopple R. (1986): "Wintertime wet and dry deposition in northern Michigan". *Atmospheric Environmental*, Vol 20, pp. 1171-1178.
 - Calori G. y Finzi G. (1995): "Sulphur deposition on the Italian area: a trajectory model study". *Il Nuovo Cimento*, Vol. 18 C, N. 4. pp.359-373.
 - Carmichael G. R. y Peters L. K (1984): " An Eulerian transport/ transformation/ removal/ model for SO₂ and sulfate-I. Model development". *Atmospheric Environment* 18, 937- 952.
 - Carmichael G. R. y Peters L. K (1984): " An Eulerian transport/ transformation/ removal/ model for SO₂ and sulfate-II. Model development". *Atmospheric Environment* 18, 953- 967.

-
- Carmichael G.R., Peters L.K. y Kitada T. (1986): " A second generation model for regional-scale transport / chemistry / deposition". Atmospheric Environment 20, 173-188.
 - Carmichael G.R., Peters I. K. Saylor R. D: (1991): " The STEM II Regional scale acid deposition and photochemical oxidant model-I. An overview of model development and applications. Atmospheric Environment 25, 2077.2090.
 - Carrasco J.L. y Hernán M. A. (1993):" Estadística multivariante en las ciencias de la vida ". Editorial Ciencia 3.
 - Chamberlain A.C. y Chadwick R. C. (1953): " Deposition of airborne radio-iodine vapor". Nucleonics, Vol. 8, pp. 22-25
 - Chatfield C. (1984): " The analysis of time series, and introduction". Chapman and Hall, London , New York. Trird Edition.
 - Cheng M., Hopke P.K., Barrie L., RippeA. , Olson M. y Landsberger S (1993): "Qualitative determination of source regions of aerosol in Canadian High Artic". Environ. Sci. Technol., Vol. 27, No 10, pp. 2063-2071.
 - Crawley J. y Sievering H. (1986): " Factor analysis of MAP3S/RAINE chemistry network : 1976-1980". Atm. Env. 20, 1001-1013.
 - Dana M.T. y Easter R.C. H. (1986): "Statistical summary and analysis of event precipitation chemistry from the MAP3SNetwork". Atmospheric Environment 21, 113-128.
 - Eder B. K. (1989): " A principal component analysis of SO_4^- precipitation concentrations over the eastern United States". Atm. Env. 23, 2739-2750.
 - Eliassen A. y Hellevik O. (1975): " The design of a numerical model atmosphere with isentropic coordinate surfaces". Institute Report Series, No 13.

Institute for Geophysics, University of Oslo, P. B. 1022 Blindern, 0315 Oslo 3, Norway.

- Eliassen A. (1978): "The OECD study of Long-range transport of air pollutants: long-range transport modelling". Atmospheric Environment, Vol. 12, pp. 479-487.

- Eliassen A. y Saltbones J. (1982): " Modelling of long-range transport of sulphur over Europe: a two-year model run and some model experiments". EMEP/MSC-W Report 1/82. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.

- Eliassen A. y Saltbones J. (1983): " Modelling of long-range transport of sulphur over Europe : a two- year model run and some model experiments". Atmospheric Environment 17, 1457- 1473.

- Ellenton G., Misra P.K. y Ley B. (1985): " A Trajectory puff model of sulphur transport for eastern North America". Atmospheric Environment 22, 547-556.

- Ellenton G, Misra P.K. y Ley B. (1988): " The relative roles of emissions changes and meteorological variability in variation of wet sulfur deposition: a trajectory model study". Atmospheric Environment, Vol 22, pp 547-556.

- Endlinch R. M. et al (1988) : "Statistical analysis of precipitation chemistry measurements over the Eastern States. Part I : Seasonal and regional patterns and correlations". J. appl. Met. 27, 1322-1333.

- Eynon B. P. (1988):" "Statistical analysis of precipitation chemistry measurements over the Eastern States. Part II : Kriging analysis of regional patterns and trends". J. appl. Met. 27, 1334-1343.

- Evelyn, J. E. (1661): " Fumifigum: or the inconvenienceof the Air and Smoke of London Dissipated". Published by his Majesty`s Command.

-
- Feelay J. A. y Liljestrand H. M. (1983): " Source contribution to acid precipitation in Texas". *Atm. Env.* 22, 2779-2786.
 - Finkelstein P.L. (1984): " The spatial analysis of acid precipitation data" . *J. Clim. appl. Met.* 23, 52-62.
 - Fisher B. E. A. (1984): "The Long-Range Transport of air pollutants. - some thoughts on the state of modelling". *Atmospheric Environment*, Vol. 18, pp. 553-562.
 - Gebhart K. A. y Malm W.C. (1994) : " Source Attribution and statistical summary of data measured at Grand Canyon National Park during 1989-1991". *Proceedings de la International Speciality Conference " Aerosols and Atmospheric Optics: Radiative Balance and Visual Air Quality "*. Volume B, Air and Waste Management Association, Snowbird, Utah, September 26-30.
 - Gimeno L. (1994) : " Origen y contribución de las diferentes masas de aire a la precipitación Ácida". Tesis Doctoral.
 - Gimeno L. , Hernández E. y Sánchez M. (1995a): " A method to evaluate the contribution of a source region to rainwater acidity in a receptor station.*Chemosphere*, 31, 3433-3438.
 - Gimeno L., Hernández E. y Sánchez M. (1995 b): "Rainfall acidity as related to the air mass trajectory: A study of the influence of time prior to precipitation". *Chemosphere*, 31, 3439-3444
 - Gimeno L., Rúa A. y Hernández E. (1996): " Relationship between air pollutants emissions patterns and concentratios ". *Toxicological and Environmental Chemistry*. Enviado abril 1996.

-
- Gonzalez W., Prada J.M., Cao R., García I., Febrero M, Lucas T. (1993): " Times-series analysis for ambient concentratios". Atmospheric Environment, Vol 27A, No 2, pp. 153-158.
 - Goohill, V , (1972) : " Trans. of the Amer. Acad. of Ophtalmology ". May-June, pag. 463.
 - Harrison R. M. y Allen A.G. (1990): " Measurements of atmospheric HNO₃, HCl and assciated species on a small network in eastern England". Atmospheric Environment, Vol 24A, No 2, pp. 369-376.
 - Harrison R. M. (1994) : " A comparison of the predicting of an eulerian atmospheric transport-chemistry model with experimental measuremente over the northsea". Atmospheric Environment . Vol. 28 Nº 3. pp 497-516.
 - Hernández E., Marín F. y Valero F. (1991): " State-space modeling for atmospheric pollution". Journal of Applied Meteorology, Vol. 30, No 6.
 - Hernández E, Martín F., Valero F. (1992): " Statistical forecast models for daily air particulate iron and lead concentrations for Madrid, Spain". Atmospheric Environment, Vol. 28B, No 1, pp. 107-116.
 - Hernández E., Rúa A., Mendez R., García A. y Diaz J. (1994a): " Influencia de las masas de aire en las concentraciones de gases y aerosoles atmosféricos registrados en las estaciones EMEP en España". Actas del II Congreso Nacional del Medioambiente . Madrid.
 - Hernández E., Rúa A. y Mendez R. (1994b): "Regional distribution of daily concentration of polluting substances on the Iberian Peninsula". XIX Assembly Europe Geophysical Society. Grenoble.
 - Hernández E., Rúa A. y Mendez R. (1994c): " Aporte de las diferentes masas de aire por sectores a las concentraciones de gases atmosféricos registrados

en la Peínsula Ibérica". XXIV Jornadas Científicas: el medio ambiente atmosférico. Segovia

- Hernández E., Rúa y Mendez R. (1995a): "Contribution of the different air mass to the gas and aerosol concentrations registered on the Iberian Peninsula. A sectorial analysis". XX General Assembly European Geophysical Society. Hamburgo.

- Hernández E., Rúa A. y Mendez R. (1995b): "Análisis y distribución de las concentraciones de NO_2 , NH_4^+ , $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ y $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$ medidas en estaciones EMEP en España. Un análisis sectorial". Anales de Física. Vol. 91, Nº 2.

- Hernández E., Rúa A., Mendez R., Martín I, de las Parras J. y Marín E. (1995c): "Origen y contribución de las diferentes masas de aire a las concentraciones de SO_2 y NO_2 registradas en las estaciones EMEP de España". VIII Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica. Madrid.

- Hernández E., Rúa A., Mendez R. y del Teso M.T. (1995d): "Determinación de dominios químicos externos a la Peínsula Ibérica del SO_4^- y las partículas en suspensión (SPM) registradas en las estaciones EMEP de España". XXV Bienal de Física. Santiago de Compostela.

- Hernández E. Gimeno L., Sanchez M., Rúa A. y Mendez R. (1996a): "Relation between rain composition in Spain and its sources". Journal Geophysical Research. (En prensa).

- Hernández E., Rúa A. y Mendez R. (1996b): "Finding regions of influence on SO_2 and SO_4^- daily concentration measurements at four sites in Spain". Annales Geophysicae. (En prensa)

-
- Hernández E., Rúa A., de las Parras J., Martín I. (1996c): " Source regions for the suspended particulated matter (SPM) registered in four Spanish EMEP stations".XXI General Assembly European Geophysical Society. The Hague.
 - Hernández E., Gimeno L., Rúa A. (1996d) : " Relationship between air pollutants emission patterns and rainwater acidity ". Toxicological and Environmental Chemistry (En prensa).
 - Hertigan, J. A. (1975): "Clustering algorithms ". New York : Wiley
 - Hosker R. P. y Lindberg S. E. (1982):" Review: atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles". Atmospheric Environment, Vol. 16, pp. 889-910.
 - Husain L., Dutkiewick V.A.,(1990): " A Long-term (1975-1988) study of atmospheric SO_4^- regional contributions and concentrations trends". Atmospheric Environmental. Vol. 24A, No 5, pp. 1175-1187.
 - Hsu K. J. (1992): " Time series analysis of the interdependence among air pollutants". Atmospheric Environment, Vol 26B, No 4, pp. 491-503.
 - Janssen A. J. y Asman A. H., (1988): "Effective removal parameters in long-range air pollution transport models". Atmospheric Environment, Vol. 22, No 2, pp. 359-367.
 - Kallberg P. (1984): "Air parcel trajectories from analyzed or forecast windfields". Workshop on simplified models for shortrange forecasting on the mesoscale. SMHIR-D notes nº 37.
 - Kelly T.J., McLaren S. E. y Kadleccek J.A. (1989): "Seasonal variations in atmospheric SO_x and NO_y species in the Adirondacks". Atmospheric Environmental.Vol. 23, No 6,pp 1315-1332.

-
- Kessler C. J., Porter T. H., Firth D. , Sager T. W. y Hemphill M. W. (1992): " Factor Analysis of trends in Texas Acidic Deposition". *Atm. Env.* 26, 1137-1146.
 - Klaic Z., (1990): " A lagrangian one-layer model of long-range transport of SO₂". *Atmospheric Environment*, Vol. 24 A, No 7, pp. 1861-1867.
 - Langner J. y Rodhe H. (1991): " A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle". *J. atmos. Chem.* 13, 225-263.
 - Lamb, H. (1970) : " Volcanic dust in the atmosphere: with a chronology and an assessment of its meteorological significance ". *Philos. Trans. Royal Society London Service.* A266, 425.
 - Lecuoma, A. (1995) : " Contaminación Atmosférica II. Procesos industriales generadores y nuevas tecnologías de minimización asociadas". Curso de especialización . Universidad Carlos III de Madrid. Octubre- Noviembre 1995.
 - Lehmhaus J., Saltbones J. y Eliassen A. (1986): " A modified sulphur budget for Europe for 1980". *EMEP/MS-CW Report 1/86.* The Norwegian Meteorological Institute, Oslo.
 - Lowell L. Ashbaugh, William C. Malm and Willy Z. Sadeh (1985): " A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park". *Atm. Env.* Vol. 19, Nº 8, pp. 1263-1270
 - Malm W.C., Johnson C. E. and Bresch J. F. (1986): "Application of principal component analysis for purposes of identifying source-receptor relationships". In *receptor Methods for Source Apportionment*, Publication TR-5. Air pollutionControl Association, Pittsburg, PA.
 - Martin D. y Mithieux C. (1987): "On the use of synoptic vertical wind component in a transport trajectory model". *Atmospheric Environment*, Vol. 21, pp. 45-52.

-
- Makridakis S., Wheelwright S.C., Mcgee V. E. (1983): "Forecasting: methods and applications". John Wiley & Sons. Second Edition
 - Markham A. (1995): " A brief history of pollution". Earthcam Publications Limited, London.
 - Matthew C. Somerville, Shaibal Mukerjee, Donald L. Fox y Robert K. Stevens (1994) : " Statical Approaches in wind sector anlyses for assessing local source impacts ". Atm. Env. , Vol. 28, No 21, pp. 3483-3493.
 - Mendez R. (1996) : " Ánalysis y modelización de contaminantes transfronterizos " . Tesis Doctoral
 - Meng-Dawn Cheng, Philip K. Hopke, Leonard Barrie, Ann Rippe, Marvin Olson y Sheldon Landsberger (1993): " Qualitative determination of source regions of aerosol in Canadian High Artic ". Environ. Sci. Technol, 27, 2063-2071.
 - Milionis A. E. y Davies T. D. (1994a): " Regression and stochastic models for air pollution-I. Review, comments and suggestions". Atmospheric Environment, Vol. 28, No 17, pp. 2801-2810.
 - Milionis A. E. y Davies T.D. (1994b): " Regression and stochastic models for air pollution-II. Applications of stochastic models to examine the links between ground-level smoke concentrations and temperature inversions". Atmospheric Environment, Vol 28, No 17, pp. 2811-2822.
 - MOPU (1996) : " La calidad del aire en España 1990 ". Series monográficas
 - OECD (1979): " The OECD Programme on Long-Range Transport of Air Pollutants . Measurements and Findings ". ("nd edn.). OECD, Paris
 - Olson M. P. y Oikawa K.K. (1989): " Interannual variability of transboundary sulphur flux". Atmospheric Environment, Vol 23, pp. 333-340.

-
- País El (1996): "El País 20 años". El País semanal, No 1023, Número extra.
 - Pacyna J. M., Semb A. y Hanssen J. E. (1984): " Emission and long-range transport of trace elements in Europe". Tellus, Vol. 36 B, pp. 163-178.
 - Piorno J. (1992) : " Influencia de los factores meteorologicos en la precipitación ácida en la Peninsula Ibérica ". Tesis Doctoral
 - Plaza, J. (1995): " Contaminación Atmosferica II. Procesos industriales generadors y nuevas tecnologías de minimización asociadas". Curso de especialización . Universidad Carlos III de Madrid. Octubre- Noviembre 1995.
 - Pliego Martín F. (1994): " Introducción a la estadística Económica y Empresarial (Teoría y práctica)". Colección plan nuevo. Editorial AC.
 - Puxbaum H. , Haumer G., Moser K. y Ellinger R. (1993): " Seasonal variation of HNO₃, HCl, SO₂, NH₃ and particulate matter at rural site in northeastern Austria (Wolkersdorf, 240 m a.s.l.). Atmospheric Environmental, Vol 27A, No 15, pp. 2445-2447.
 - Renner E. , Ratzfall U. Y Rolle W. (1985): " A Lagrangian multi-level model of transport, transformation and deposition of atmospheric sulfur dioxide and sulfate. Atmospheric Environment 19, 1351-1359.
 - Rodhe H. (1978) : " Budgets and turn-over times of atmospheric sulfur components" . Atmospheric Environment, 12, 671-680.
 - Rodhe H y Granat L. (1983): " Summer and winter budgets for sulfur over Europe; an indication of large seasonal variations of residence time". Idojaras 87, 1-6.
 - Ruijgrok W., Davidson C. I., y Nicholson K. W. (1995): " Dry deposition of particles". Tellus, 47B, pp. 587-601.

-
- Ryaboshapko A. (1983): "The atmospheric sulphur cycle". In *The Global Biogeochemical Atmospheric Sulphur Cycle* (edited by Ivanov M. and Freney J.), pp. 203-296. John Wiley and Sons, Chichester.
 - Sehmel G. A. (1980): "Particle and gas dry deposition: A review". *Atmospheric Environment*, Vol. 14, pp. 983-1012.
 - Seilkop S. K. y Finkelstein P. L. (1987): " Acid Precipitation patterns and trends in eastern North America: 1980-1984". *J. Clim. appl. Met.* 29, 980-994.
 - Sievering H. (1987): " Midwest/western/eastern u. s. precipitation and aerosol sulfate: differences attributable to natural source input ?". *Atm. Env.* 21, 2525-2530.
 - Sirois A. y Fricke W. (1992): " Regionally representative daily air concentrations of acid-related substances in Canada; 1983-1987". *Atm. Env.* Vol. 26 A N° 4, pp. 593-607.
 - Smith F. B. y Hunt R. D. (1978): " Meteorological aspects of the transport of pollution over Long distances". *Atmospheric Environment*, Vol. 12, pp. 461-477
 - Smith F. B. y Hunt R. D. (1979): " The dispersion of sulphur pollutants over western Europe". *Phil. Trans. R. Soc. London, A.* 290, pp. 523-542.
 - Smith F. B. (1983): " Conditions pertaining to high acid concentrations in rain". *Proc. of V.D. I. Conference on Acid precipitation-origin and effects*, Lindau, FRG.
 - Smith F. B (1991): " Regional air pollution, with special emphasis on Europe". *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society.* Vol. 117, pp. 657-683.
 - Stedman J.R. (1991):" Measurements of background sulphur and scavenging ratios at a site in the west of northern Ireland". *Atmospheric Environmental*, Vol. 25A, No 3/4, pp. 699-708.

-
- Stohl A. (1996) : " Trajectory statistics- A new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its applications to the transport of particulate sulfate in Europe ". Atmospheric Environment, Vol. 30, pp. 579-587.
 - Tuovinen J.P., Laurila T. y Lättilä H., (1993): " Impact of the sulphur dioxide sources in the Kola Peninsula on air quality in Northernmost Europe". Atmospheric Environment, Vol. 27A, No 9, pp. 1379-1395.
 - Uriel E. (1995): " Análisis de series temporales modelos ARIMA". Edit. Paraninfo. Tercera edición.
 - Vasconcelos L.A., Macias E. S. y Warren H. White (1995): " A tracer calibration of back trajectory analysis at the Grand Canyon". Journal of Geophysical Research-Atmospheres. Aceptado en julio de 1995. Transferencia del autor de los proceedings.
 - Voldner E.C., Barrie L. A. y Sirois A. (1986): " A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in North America". Atmospheric Environment, Vol. 20, pp. 2101-2123.
 - Walcek C. J., Brost R. A., Chang J. S. y Wesely M.L (1986): "SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data". Atmospheric Environment, Vol. 20, pp. 949-964.
 - White G. (1853): "The natural history and Antiquities of Selborne". London ; Nathaniel Cooke.
 - Wohl A. (1984): " Endangered lives: public health in Victorian Britain". London, Methuen.

- Wolff G. T., Siak J., Chan T. L. y Korsog P. E. (1986): " Multivariate statistical analysis of air quality data and bacterial mutagenicity data from ambient aerosol". *Atm . Env.* 20, 2231-2241.
- Zeng Y. Hopke P. K. (1989) : " A sttudy of the sources of acid precipitation in Ontario , Canada " . *Atm Env.* 23, 1499-1509.

ANEXO I :

**TABLAS CON LAS PRINCIPALES
CARACTERÍSTICAS ESTADÍSTICAS DEL SO₂,
NO₂, SO₄⁼, NH₄⁺, SPM, HNO₃+NO₃⁻, NH₃+NH₄⁺
PARA LA CARTUJA, SAN PABLO DE LOS
MONTES, ROQUETAS Y LOGROÑO.**

I.1. EVOLUCIÓN ANUAL

En las tablas siguientes podemos ver el número de datos (N), la media, mediana (med.), varianza (Var.), Máximo (Máx), mínimo (mín), Coeficiente de variación (V%), curtosis (Curt.)e índice de asimetría (A_p) para cada año y globalmente. Las unidades de la concentración son μgm^{-3} .

I.1.1 LA CARTUJA

SO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	343	6.2	4.60	44.53	31.7	0.3	106.94	0.72
1990	350	5.4	5.25	13.53	22.1	0.3	68.31	0.12
1991	365	2.0	0.80	7.96	19.2	0.3	61.29	1.28
1992	366	1.8	0.30	5.73	14.2	0.3	134.96	1.88
1993	329	3.0	1.0	20.19	21.9	0.3	148.45	1.33
1994	365	2.4	1.1	8.10	17.8	0.3	119.74	1.37
1989/94	2118	3.4	1.9	19.26	31.7	0.3	127.89	1.02

NO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	330	6.0	4.6	23.97	25.3	0.2	82.11	0.86
1990	319	4.1	3.6	13.94	33.6	0.2	90.25	0.41
1991	362	5.3	4.35	14.35	20.3	0.2	71.72	0.75
1992	366	6.9	5.1	35.51	28.4	0.2	86.89	0.91
1993	365	8.3	7.8	16.86	20.9	0.2	49.59	0.36
1994	361	5.6	4.5	24.77	21.2	0.2	88.88	0.66
1989/94	2103	6.06	5.0	23.32	33.6	0.2	79.64	0.66

SO_4^-	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	290	2.14	1.99	1.23	5.83	0.14	51.90	0.40
1990	346	1.50	1.47	0.32	3.38	0.28	37.79	0.16
1991	360	1.73	1.68	0.61	4.91	0.11	45.10	0.19
1992	318	1.59	1.53	0.46	4.34	0.22	4.73	0.27
1993	331	1.76	1.59	0.90	5.97	0.36	54.15	0.54
1994	342	1.61	1.46	0.84	6.62	0.23	56.86	0.49
1989/94	1987	1.71	1.59	0.75	6.62	0.11	50.67	0.41

NH_4^+	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	293	0.36	0.27	0.12	1.74	0.0	98.03	0.78
1990	345	0.31	0.17	0.18	3.31	0.0	137.19	0.99
1991	358	0.40	0.27	0.16	2.83	0.0	100.78	0.97
1992	318	0.64	0.44	0.42	3.65	0.01	101.33	0.93
1993	331	0.56	0.45	0.24	3.3	0.01	86.77	0.67
1994	342	0.77	0.61	0.70	11.41	0.01	108.81	0.57
1989/94	1987	0.51	0.36	0.34	11.41	0.00	113.83	0.77

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	290	91	88	2302.7	390	2	52.80	0.19
1990	346	112	106	2782.8	308	6	46.95	0.34
1991	360	106	98	2598.3	317	3	48.14	0.47
1992	318	81	76	1837.9	278	14	52.94	0.35
1993	331	79	74	1552.0	253	10	49.90	0.38
1994	342	86	83	1895.5	273	12	50.36	0.21
1989/94	1987	93	87	2324.4	390	2	51.8	0.37

HNO_3+NH_3	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	282	0.68	0.61	0.28	6.05	0.01	77.77	0.40
1990	327	0.75	0.64	0.24	2.74	0.01	65.35	0.67
1991	345	0.64	0.59	0.17	2.59	0.01	63.80	0.36
1992	351	0.69	0.57	0.42	7.3	0.01	94.12	0.55
1993	364	0.72	0.57	0.41	5.4	0.00	89.05	0.70
1994	356	0.46	0.32	0.26	5.65	0.00	111.15	0.82
1989/94	2025	0.66	0.56	0.31	7.3	0.00	84.71	0.54

$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	240	3.14	2.86	1.92	7.72	0.00	44.20	0.61
1990	331	3.21	3.01	3.88	11.48	0.00	61.29	0.77
1991	346	2.86	2.64	2.99	9.3	0.03	60.53	0.38
1992	333	2.40	2.36	2.05	6.71	0.03	59.61	0.08
1993	348	2.11	1.4	3.86	13.07	0.00	92.77	1.08
1994	357	0.92	0.55	1.50	8.18	0.00	133.66	0.90
1989/94	1955	2.39	2.12	3.36	13.07	0.00	76.72	0.44

I.1.2 SAN PABLO DE LOS MONTES

SO_2	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	364	5.4	3.7	34.84	35.7	0.3	109.58	0.86
1990	361	5.8	5.3	16.88	31.3	0.3	70.38	0.37
1991	359	2.3	1.4	7.94	18.0	0.3	123.61	0.96
1992	349	1.4	0.3	4.64	18.0	0.3	152.79	1.53
1993	358	1.0	0.3	1.91	7.8	0.3	23.53	1.52
1994	364	1.8	0.5	5.33	18.2	0.3	126.74	1.69
1989/94	2155	3.0	1.6	15.68	35.7	0.3	133.37	1.06

NO_2	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	354	5.5	4.1	22.90	26.8	0.2	86.39	0.86
1990	363	2.9	2.2	8.16	13.9	0.2	97.56	0.73
1991	361	4.5	4.2	12.44	15.6	0.2	78.64	0.25
1992	365	5.5	4.5	18.43	19.4	0.2	77.64	0.70
1993	347	7.9	7.4	16.95	18.8	0.2	52.29	0.36
1994	360	4.4	3.2	22.85	20.7	0.2	108.08	0.75
1989/94	2150	5.1	4.2	19.1	26.8	0.2	85.60	0.62

SO_4^{2-}	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	338	0.90	0.80	0.38	3.23	0.00	68.56	0.49
1990	362	0.68	0.65	0.15	2.28	0.01	56.07	0.23
1991	360	0.71	0.65	0.18	1.94	0.06	60.26	0.42
1992	355	0.79	0.77	0.18	1.89	0.09	54.45	0.14
1993	344	0.91	0.80	0.33	3.7	0.05	63.61	0.57
1994	346	0.75	0.60	0.28	2.84	0.05	71.20	0.85
1989/94	2105	0.79	0.70	0.26	3.7	0.00	64.32	0.53

NH_4^+	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	337	0.28	0.16	0.15	3.73	0.00	139.77	0.93
1990	363	0.35	0.16	0.18	2.29	0.00	122.3	1.34
1991	358	0.33	0.25	0.11	1.87	0.00	97.94	0.72
1992	357	0.48	0.31	0.26	3.34	0.00	107.00	1.00
1993	344	0.39	0.28	0.17	3.02	0.00	103.16	0.80
1994	346	0.47	0.34	0.23	3.30	0.00	101.90	0.81
1989/94	2105	0.38	0.25	0.19	3.73	0.00	112.84	0.89

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
1989	339	22	20	199.4	85	2	62.98	0.42
1990	362	24	22	236.17	86	2	63.43	0.39
1991	360	24	20	361.83	146	2	79.45	0.63
1992	355	25	22	356.03	214	2	76.70	0.48
1993	344	22	20	197.06	91	3	63.71	0.43
1994	346	22	20	202.18	84	1	63.46	0.42
1989/94	2106	23	21	260.37	214	1	112.84	0.37

HNO ₃ +NO ₃ ⁻	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	296	0.35	0.27	0.10	2.80	0.00	90.10	0.76
1990	354	0.48	0.4	0.16	3.45	0.01	84.04	0.6
1991	306	0.32	0.21	0.19	5.79	0.00	135.44	0.76
1992	321	0.24	0.15	0.07	1.5	0.00	109.27	1.02
1993	339	0.22	0.13	0.07	2.13	0.00	121.46	1.02
1994	351	0.27	0.18	0.14	5.27	0.00	138.51	0.72
1989/94	1968	0.31	0.21	0.16	5.19	0.01	128.02	0.83

NH ₃ +NH ₄ ⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	330	1.32	1.22	0.70	4.89	0.03	63.34	0.36
1990	292	1.39	1.36	1.07	6.52	0.00	74.33	0.09
1991	319	0.75	0.51	0.52	4.35	0.03	96.42	0.99
1992	339	0.50	0.34	0.37	6.1	0.00	123.03	0.79
1993	329	0.22	0.00	0.41	2.51	0.00	186.53	1.03
1994	347	0.31	0.24	0.35	8.65	0.00	190.13	0.35
1989/94	1956	0.73	0.44	0.72	8.65	0.00	116.44	1.02

I.1.3 ROQUETAS

SO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	351	5.7	3.7	38.81	32.9	0.3	109.13	0.96
1990	365	4.7	4.4	10.20	22.3	0.3	68.43	0.28
1991	353	1.7	0.9	4.27	11.0	0.3	118.40	1.16
1992	355	1.1	0.3	2.39	10.6	0.3	136.21	1.55
1993	351	1.1	0.3	3.46	20.6	0.3	161.03	1.29
1994	365	1.7	0.6	4.12	12.4	0.3	118.48	1.62
1989/94	2140	2.7	1.3	13.71	32.9	0.3	137.65	1.13

NO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
1989	365	6.1	5.3	27.86	30.5	0.2	86.75	0.45
1990	358	4.5	3.9	13.13	30.6	0.2	80.48	0.50
1991	364	3.8	3.3	9.89	16.4	0.2	82.48	0.45
1992	365	5.3	4.7	16.72	21.1	0.2	77.21	0.44
1993	365	7.9	7.8	16.47	24.5	0.2	51.33	0.07
1994	365	4.1	2.3	25.81	21.4	0.2	124.74	1.06
1989/94	2182	5.3	4.4	20.26	30.6	0.2	85.21	0.60

SO ₄ ⁼	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
1989	338	2.49	2.21	2.08	7.04	0.00	58.07	0.58
1990	297	1.43	1.36	0.53	3.49	0.06	50.81	0.29
1991	322	1.38	1.30	0.48	4.43	0.09	49.98	0.39
1992	327	1.81	1.82	0.73	4.98	0.1	47.16	-0.03
1993	335	1.92	1.88	0.99	5.62	0.23	51.88	0.12
1994	348	1.80	1.53	1.33	5.85	0.16	64.32	0.70
1989/94	1967	1.81	1.66	1.17	7.04	0.00	59.65	0.39

NH ₄ ⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
1989	337	0.77	0.42	0.88	6.26	0.00	121.89	1.12
1990	298	0.58	0.26	0.66	5.0	0.00	141.27	1.18
1991	329	0.57	0.32	0.47	4.97	0.00	121.31	1.09
1992	327	1.13	0.64	1.44	6.21	0.02	106.32	1.22
1993	335	1.09	0.75	1.22	7.72	0.01	101.41	0.92
1994	349	0.88	0.51	1.09	6.85	0.00	118.47	1.06
1989/94	1975	0.84	0.46	1.01	7.72	0.00	119.81	1.13

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	337	55	54	490.34	181	5	40.57	0.13
1990	297	44	41	591.00	191	2	54.89	0.37
1991	329	45	36	1029.2	222	7	71.09	0.84
1992	327	45	44	472.03	141	9	47.78	0.14
1993	336	47	45	372.53	132	6	40.90	0.31
1994	347	47	46	412.00	131	10	43.52	0.15
1989/94	1973	47	45	568.9	222	2	50.44	0.25

HNO ₃ +NO ₃ ⁻	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	191	0.81	0.74	0.47	3.08	0.00	84.52	0.31
1990	276	1.13	0.97	0.84	6.26	0.01	80.77	0.52
1991	361	0.86	0.73	0.39	5.65	0.01	73.09	0.62
1992	351	0.85	0.71	0.47	3.99	0.00	80.51	0.61
1993	299	0.73	0.59	0.44	4.76	0.00	91.30	0.63
1994	360	0.58	0.48	0.27	4.02	0.00	90.70	0.58
1989/94	1838	0.82	0.67	0.50	6.26	0.00	86.036	0.64

NH ₃ +NH ₄ ⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	231	5.63	4.86	12.17	22.42	0.03	61.94	0.66
1990	222	6.36	6.21	17.65	20.02	0.03	66.099	0.11
1991	346	6.33	6.13	14.68	19.24	0.03	60.49	0.16
1992	359	3.95	2.87	11.82	23.77	0.00	86.96	0.94
1993	332	1.86	0.95	5.29	11.42	0.00	123.31	1.19
1994	298	1.25	0.56	15.92	42.08	0.00	319.34	0.52
1989/94	1788	4.09	2.87	16.77	42.08	0.00	100.09	0.89

I.1.4. LOGROÑO

SO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	341	9.3	7.9	37.60	56.5	0.3	65.91	0.68
1990	351	5.6	5.5	11.49	19.6	0.3	60.78	0.08
1991	365	1.8	1.1	4.23	17.6	0.3	112.56	1.02
1992	362	1.5	0.3	5.05	15.5	0.3	148.67	1.60
1993	364	2.6	0.3	23.09	22.4	0.3	187.02	1.43
1994	349	1.9	1.1	4.35	11.2	0.3	110.12	1.15
1989/94	2132	3.7	2.0	21.88	56.5	0.3	125.59	1.09

NO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	327	5.7	5.5	19.63	28.9	0.2	77.28	0.13
1990	338	3.8	2.8	19.88	32.9	0.2	116.62	0.67
1991	358	5.5	4.3	17.96	17.1	0.2	77.64	0.85
1992	340	5.0	4.4	17.01	19.1	0.2	82.66	0.44
1993	365	7.0	7.2	14.77	17.0	0.2	54.54	0.16
1994	363	6.2	3.4	41.48	27.8	0.2	103.82	1.30
1989/94	2091	5.7	4.5	22.86	32.9	0.2	85.87	0.75

SO ₄ ⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
1989	320	1.87	1.47	1.89	8.66	0.00	73.42	0.87
1990	340	1.23	1.12	0.47	3.19	0.12	55.93	0.48
1991	338	1.47	1.38	0.76	5.68	0.00	59.25	0.31
1992	320	1.56	1.47	0.72	3.93	0.00	54.51	0.32
1993	323	1.54	1.42	0.77	4.8	0.18	56.88	0.41
1994	339	1.31	1.10	0.80	4.93	0.21	68.03	0.70
1989/94	1980	1.49	1.33	0.94	8.66	0.00	64.75	0.50

NH_4^+	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A_p
1989	320	0.68	0.35	0.59	4.03	0.01	112.91	1.29
1990	332	0.44	0.19	0.51	5.24	0.00	161.33	1.05
1991	338	0.66	0.40	0.60	4.98	0.00	117.8	1.00
1992	318	0.85	0.46	0.85	4.57	0.00	108.34	1.27
1993	323	0.81	0.51	0.82	5.16	0.01	111.42	0.99
1994	339	0.74	0.5	0.70	7.43	0.01	113.10	0.86
1989/94	1970	0.70	0.39	0.69	7.43	0.00	119.60	1.16

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A_p
1989	320	37	34	435.33	126	6	56.27	0.43
1990	341	31	26	360.76	111	5	60.58	0.79
1991	339	32	28	339.15	92	3	57.32	0.65
1992	317	34	28	778.06	333	1	81.71	0.64
1993	323	31	26	312.14	100	4	57.50	0.85
1994	335	29	27	253.40	91	4	54.78	0.38
1989/94	1975	32	28	415.49	333	1	62.97	0.59

$\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A_p
1989	316	0.82	0.59	0.64	4.74	0.01	97.70	0.86
1990	344	0.75	0.60	0.42	5.93	0.01	86.48	1.16
1991	340	0.76	0.59	0.55	7.48	0.01	97.22	0.69
1992	349	0.42	0.27	0.22	3.01	0.00	110.95	0.96
1993	361	0.40	0.31	0.17	4.33	0.00	102.60	0.65
1994	359	0.29	0.23	0.07	1.55	0.00	87.44	0.68
1989/94	2069	0.57	0.40	0.38	7.48	0.00	108.45	0.83

$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A_p
1989	316	2.21	1.90	2.06	8.05	0.00	65.04	0.65
1990	340	2.68	2.33	2.77	8.81	0.00	62.03	0.63
1991	360	2.71	2.42	3.58	10.49	0.00	69.84	0.46
1992	322	2.21	2.00	2.70	10.82	0.01	74.32	0.38
1993	355	1.70	1.28	2.28	7.19	0.00	88.97	0.83
1994	351	1.46	0.61	5.08	14.23	0.00	154.85	1.13
1989/94	2044	2.15	1.78	3.32	14.23	0.00	84.42	0.61

1.2. EVOLUCIÓN MENSUAL

En las tablas siguientes aparecen los mismos parámetros estadísticos que en el apartado anterior, pero mensualmente.

1.2.1. LA CARTUJA

SO_2	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A_p
Enero	182	2.8	2.0	8.67	19.2	0.3	103.38	0.81
Febrero	160	3.8	2.7	19.17	24.4	0.3	115.63	0.75
Marzo	182	3.9	2.6	19.89	30.8	0.3	114.15	0.87
Abril	180	2.9	1.1	18.12	26.8	0.3	146.54	1.27
Mayo	185	2.8	1.5	9.5	14.6	0.3	108.42	1.26
Junio	164	3.4	1.7	18.63	22.1	0.3	124.85	1.18
Julio	178	4.1	2.4	22.89	23.4	0.3	117.23	1.07
Agosto	180	5.2	3.2	32.23	21.6	0.3	108.43	1.05
Septiembre	175	2.8	1.6	11.85	31.7	0.3	122.26	1.04
Octubre	166	1.6	0.3	4.19	13.8	0.3	124.04	1.90
Noviembre	180	2.8	1.7	10.00	17.8	0.3	112.7	1.04
Diciembre	186	4.7	2.1	44.81	28.9	0.3	142.37	1.17

NO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	182	6.6	5.5	26.8	33.6	0.2	78.87	0.64
Febrero	166	4.9	3.8	17.17	17.2	0.2	84.47	0.80
Marzo	180	5.5	4.6	19.22	21.2	0.2	79.07	0.62
Abril	173	5.3	4.4	17.17	19.5	0.2	77.40	0.65
Mayo	182	3.6	2.8	10.90	11.8	0.2	91.98	0.73
Junio	173	5.9	5.4	14.56	14.9	0.2	64.40	0.39
Julio	158	6.6	5.15	33.41	20.7	0.2	87.20	0.75
Agosto	172	6.4	4.9	20.75	20.9	0.2	70.71	0.99
Septiembre	174	6.4	6.1	17.41	26.8	0.2	65.20	0.22
Octubre	180	7.9	5.9	39.37	26.2	0.2	79.20	0.96
Noviembre	180	7.0	5.5	28.5	28.4	0.2	76.11	0.84
Diciembre	183	6.5	5.2	22.48	19.9	0.2	73.24	0.82

SO ₄ ⁼	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	170	1.63	1.49	0.67	4.8	0.36	50.34	0.51
Febrero	163	1.51	1.44	0.41	3.24	0.24	42.21	0.28
Marzo	175	1.75	1.66	0.73	5.71	0.11	49.08	0.32
Abril	173	1.30	1.24	0.41	3.38	0.14	48.87	0.28
Mayo	173	1.70	1.61	0.58	4.25	0.39	44.78	0.35
Junio	170	2.07	1.97	0.82	5.39	0.58	43.89	0.33
Julio	166	2.55	2.33	1.08	5.83	0.63	40.87	0.63
Agosto	139	2.13	1.96	0.70	5.89	0.6	39.39	0.61
Septiembre	154	1.75	1.67	0.59	5.97	0.53	43.90	0.31
Octubre	178	1.43	1.20	0.57	5.42	0.36	52.87	0.91
Noviembre	158	1.38	1.33	0.36	3.14	0.23	43.42	0.25
Diciembre	168	1.42	1.27	0.66	6.62	0.22	57.05	0.55

NH₄⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	170	0.54	0.37	0.32	3.29	0.01	106.0	0.90
Febrero	163	0.49	0.36	0.20	2.98	0.01	91.68	0.87
Marzo	176	0.46	0.33	0.22	2.48	0.00	100.6	0.83
Abril	172	0.34	0.24	0.10	1.47	0.00	95.49	0.95
Mayo	173	0.48	0.35	0.20	3.31	0.03	93.60	0.87
Junio	171	0.66	0.54	0.33	3.64	0.00	87.20	0.63
Julio	164	0.89	0.71	1.05	11.41	0.01	115.3	0.53
Agosto	139	0.60	0.58	0.17	2.82	0.01	68.87	0.14
Septiembre	154	0.36	0.29	0.08	1.40	0.01	81.45	0.74
Octubre	178	0.21	0.13	0.05	1.61	0.00	106.8	1.07
Noviembre	159	0.48	0.28	0.36	3.65	0.00	124.6	1.00
Diciembre	168	0.62	0.33	0.60	3.61	0.00	124.7	1.12

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	170	91	85	2242.6	245	12	52.26	0.38
Febrero	163	93	84	3119.6	259	6	60.07	0.48
Marzo	175	96	87	3104.6	308	2	57.80	0.48
Abril	173	71	60	1815.0	254	10	60.0	0.77
Mayo	173	87	82	1830.2	273	9	49.32	0.35
Junio	171	101	92	2262.5	317	15	46.96	0.57
Julio	165	122	117	1547.1	293	58	32.32	0.38
Agosto	139	121	113	1599.0	287	52	33.00	0.60
Septiembre	154	105	99	1662.7	222	25	38.71	0.44
Octubre	178	73	62	1662.1	275	15	56.89	0.81
Noviembre	158	86	78	2551.2	390	16	58.87	0.48
Diciembre	168	78	72	1527.7	184	14	50.01	0.46

$\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	137	0.95	0.89	0.34	2.93	0.01	61.03	0.31
Febrero	135	0.80	0.69	0.35	2.55	0.00	74.24	0.56
Marzo	186	0.73	0.68	0.23	2.59	0.00	65.73	0.31
Abril	178	0.50	0.44	0.09	1.38	0.00	59.63	0.60
Mayo	176	0.47	0.47	0.07	1.64	0.00	54.59	0.00
Junio	167	0.54	0.50	0.12	2.53	0.01	64.67	1.09
Julio	166	0.59	0.61	0.12	2.13	0.01	57.94	0.17
Agosto	178	0.57	0.53	0.39	7.3	0.00	109.4	0.19
Septiembre	171	0.69	0.54	0.74	6.05	0.00	125.3	0.52
Octubre	169	0.45	0.37	0.13	1.94	0.01	79.58	0.66
Noviembre	177	0.74	0.57	0.45	3.74	0.01	91.05	0.76
Diciembre	185	0.88	0.74	0.38	3.09	0.07	70.23	0.68

$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	150	2.77	3.06	4.59	9.3	0.00	77.32	0.40
Febrero	121	2.42	2.12	3.91	11.48	0.00	81.71	0.45
Marzo	160	3.16	3.27	3.38	7.95	0.00	58.18	0.18
Abril	177	2.59	2.37	2.89	8.1	0.00	65.58	0.39
Mayo	166	2.16	1.84	3.06	9.19	0.00	81.05	0.55
Junio	166	2.21	2.16	2.08	7.19	0.00	65.32	0.10
Julio	173	1.93	1.51	3.55	13.07	0.00	97.92	0.67
Agosto	170	1.85	1.54	2.03	7.72	0.00	77.13	0.65
Septiembre	161	2.34	1.69	3.95	8.7	0.00	84.76	0.98
Octubre	165	2.32	2.04	3.17	6.8	0.00	76.75	0.47
Noviembre	164	2.81	2.99	3.48	7.52	0.00	66.52	-0.29
Diciembre	183	2.22	2.04	3.19	10.12	0.00	80.33	0.30

I.2.2. SAN PABLO DE LOS MONTES

SO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	186	2.5	1.4	9.82	21.7	0.3	123.2	1.05
Febrero	169	3.3	2.5	10.70	18.1	0.3	100.1	0.73
Marzo	186	3.9	2.1	31.38	35.7	0.3	144.5	0.96
Abril	179	3.0	1.9	10.87	18.6	0.3	109.3	1.00
Mayo	186	2.8	1.6	11.67	19.8	0.3	120.9	1.05
Junio	179	3.1	1.9	12.29	17.7	0.3	112.5	1.02
Julio	182	4.0	2.0	1.66	29.7	0.3	121.6	4.66
Agosto	170	3.1	1.9	13.88	18.	0.3	118.8	0.97
Septiembre	179	2.7	1.0	14.29	31.3	0.3	141.8	1.34
Octubre	180	1.8	0.3	8.13	24.5	0.3	157.6	1.57
Noviembre	180	2.6	1.6	15.99	28.0	0.3	152.5	0.75
Diciembre	179	2.8	0.9	21.97	21.8	0.3	169.6	1.21

NO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	184	4.6	3.7	13.23	14.7	0.2	78.48	0.74
Febrero	169	4.5	3.2	10.06	11.7	0.2	70.19	1.23
Marzo	186	4.6	3.9	12.35	12.2	0.2	76.32	0.60
Abril	172	4.0	3.8	10.11	17.1	0.2	79.42	0.19
Mayo	186	3.7	3.8	10.59	12.9	0.2	88.37	-0.09
Junio	176	4.5	3.7	18.07	19.4	0.2	93.56	0.56
Julio	184	5.3	4.0	22.16	20.7	0.2	88.83	0.82
Agosto	170	5.1	2.9	29.72	18.8	0.2	107.7	1.21
Septiembre	177	6.9	6.6	21.25	17.1	0.2	66.89	0.19
Octubre	182	6.9	5.0	34.94	26.8	0.2	85.94	0.96
Noviembre	180	5.8	5.3	20.0	20.3	0.2	76.89	0.34
Diciembre	184	5.4	4.4	17.03	16.4	0.2	77.04	0.73

SO ₄ ⁻	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	178	0.63	0.52	0.18	2.37	0.05	67.44	0.78
Febrero	168	0.66	0.57	0.20	2.28	0.06	67.48	0.60
Marzo	182	0.82	0.78	0.18	2.25	0.12	51.88	0.28
Abril	178	0.70	0.60	0.19	2.84	0.00	63.0	0.69
Mayo	181	0.92	0.89	0.23	2.69	0.14	52.38	0.19
Junio	164	1.01	0.93	0.38	3.23	0.08	60.97	0.39
Julio	170	1.07	1.02	0.25	2.77	0.18	46.80	0.30
Agosto	178	1.0	0.96	0.28	2.85	0.17	53.51	0.23
Septiembre	174	0.83	0.73	0.28	3.54	0.01	64.07	0.57
Octubre	176	0.62	0.53	0.15	1.74	0.07	62.03	0.70
Noviembre	173	0.62	0.48	0.17	2.00	0.09	66.42	1.02
Diciembre	183	0.59	0.41	0.26	3.7	0.08	87.08	1.06

NH ₄ ⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	180	0.45	0.26	0.27	3.02	0.00	116.0	1.09
Febrero	168	0.38	0.19	0.28	3.34	0.00	138.0	1.07
Marzo	180	0.41	0.28	0.19	2.11	0.00	105.1	0.89
Abril	178	0.31	0.15	0.16	2.76	0.00	129.1	1.20
Mayo	181	0.47	0.32	0.19	1.92	0.00	93.52	1.03
Junio	164	0.42	0.32	0.12	2.29	0.01	83.62	0.87
Julio	170	0.54	0.42	0.19	2.29	0.01	80.11	0.82
Agosto	177	0.45	0.37	0.13	2.17	0.00	79.86	0.66
Septiembre	174	0.39	0.26	0.22	3.73	0.00	120.3	0.83
Octubre	177	0.20	0.10	0.06	1.06	0.00	118.6	1.22
Noviembre	173	0.27	0.13	0.12	1.95	0.00	132.6	1.21
Diciembre	183	0.33	0.15	0.24	3.3	0.00	149.1	1.10

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	178	17	16	123	62	1	64	0.27
Febrero	168	18	16	132.2	87	3	62.31	0.52
Marzo	182	27	23	504.2	214	2	84.54	0.53
Abril	178	17	15	123.5	92	3	66.04	0.54
Mayo	181	25	23	163.2	67	4	50.87	0.47
Junio	164	29	25	318.9	136	7	61.41	0.67
Julio	170	38	35	325.7	146	13	47.59	0.50
Agosto	178	35	33	197.4	82	9	39.8	0.43
Septiembre	174	28	26	206.6	91	7	50.77	0.42
Octubre	177	17	15	95.54	45	2	59.03	0.61
Noviembre	173	16	13	144.4	85	3	76.10	0.75
Diciembre	183	13	11	76.0	50	2	65.98	0.69

HNO ₃ +NO ₃ ⁻	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A _p
Enero	137	0.47	0.35	0.38	5.79	0.00	129.5	0.58
Febrero	156	0.34	0.21	0.13	1.97	0.00	107.2	1.08
Marzo	177	0.35	0.28	0.12	2.8	0.00	97.41	0.61
Abril	159	0.20	0.13	0.06	1.84	0.00	119.6	0.86
Mayo	151	0.19	0.18	0.02	0.64	0.00	78.49	0.21
Junio	158	0.17	0.15	0.37	0.98	0.11	371.2	0.90
Julio	183	0.39	0.32	0.15	3.45	0.00	98.95	0.54
Agosto	171	0.31	0.29	0.04	0.85	0.00	66.61	0.30
Septiembre	171	0.38	0.26	0.27	5.27	0.00	136.2	0.69
Octubre	172	0.26	0.18	0.08	1.78	0.00	105.0	0.85
Noviembre	163	0.33	0.21	0.11	1.98	0.00	102.9	1.08
Diciembre	160	0.31	0.19	0.11	1.77	0.00	107.0	1.09

$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A_p
Enero	142	0.67	0.49	0.49	2.83	0.00	105.0	0.77
Febrero	155	0.83	0.56	0.76	4.35	0.00	104.9	0.93
Marzo	179	0.99	0.73	1.13	6.52	0.00	107.7	0.73
Abril	165	0.63	0.45	0.48	3.67	0.00	109.9	0.78
Mayo	174	0.85	0.62	0.72	3.68	0.00	99.80	0.79
Junio	167	0.61	0.37	0.40	2.54	0.00	103.2	1.13
Julio	177	0.97	0.7	0.95	4.89	0.00	100.4	0.83
Agosto	174	0.87	0.64	0.57	3.19	0.00	87.00	0.91
Septiembre	169	0.77	0.49	0.74	4.34	0.00	111.3	0.98
Octubre	169	0.56	0.3	0.59	3.61	0.00	138.1	1.01
Noviembre	145	0.38	0.22	0.34	4.07	0.00	154.4	0.82
Diciembre	140	0.53	0.16	1.15	8.65	0.00	203.2	1.03

1.2.3. ROQUETAS

SO_2	N	Media	med.	Var.	Máx.	min.	V%	A_p
Enero	186	2.6	1.3	13.70	21.4	0.3	143.3	1.05
Febrero	169	3.2	2.2	13.64	23.6	0.3	116.5	0.81
Marzo	186	3.1	1.8	12.43	22.4	0.3	114.3	1.10
Abril	161	3.1	1.0	26.95	32.9	0.3	168.4	1.21
Mayo	186	2.4	1.0	8.24	17.7	0.3	120.7	1.46
Junio	173	2.2	1.0	6.72	13.4	0.3	117.2	1.39
Julio	176	2.4	0.7	10.73	22.3	0.3	138.3	1.56
Agosto	186	2.6	1.3	9.33	15.9	0.3	119.2	1.27
Septiembre	179	2.2	1.0	5.94	10.6	0.3	112.8	1.48
Octubre	179	3.2	1.6	19.45	21.9	0.3	221.3	1.09
Noviembre	180	2.1	1.3	4.57	12.3	0.3	102.0	1.12
Diciembre	179	3.4	1.4	32.77	23.9	0.3	166.5	1.04

NO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	186	5.9	5.7	17.22	30.6	0.2	69.96	0.14
Febrero	169	3.6	3.5	5.76	9.8	0.2	66.66	0.12
Marzo	186	5.1	3.9	21.93	21.4	0.2	91.51	0.77
Abril	180	4.9	4.3	17.39	24.3	0.2	84.51	0.43
Mayo	185	3.9	3.3	12.65	14.3	0.2	92.08	0.51
Junio	180	5.0	4.9	11.95	19.6	0.2	69.83	0.08
Julio	186	4.9	4.2	18.45	20.2	0.2	87.95	0.49
Agosto	186	5.4	4.5	19.93	15.8	0.2	82.41	0.60
Septiembre	180	7.0	5.3	28.88	24.5	0.2	76.28	0.94
Octubre	185	5.2	3.9	22.57	24.1	0.2	92.15	0.82
Noviembre	180	6.34	6.2	20.88	21.1	0.2	72.07	0.09
Diciembre	179	6.1	4.7	35.63	30.5	0.2	98.09	0.70

SO ₄ ⁼	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	179	1.63	1.55	0.74	3.95	0.16	52.80	0.27
Febrero	137	1.79	1.64	0.92	4.42	0.04	53.49	0.47
Marzo	172	1.98	1.84	1.20	5.85	0.26	55.48	0.38
Abril	175	1.66	1.50	1.00	5.62	0.25	60.27	0.48
Mayo	140	2.35	2.10	1.79	6.66	0.09	56.85	0.56
Junio	172	2.17	1.95	1.29	5.82	0.00	52.40	0.58
Julio	167	2.43	2.18	1.71	7.04	0.1	53.84	0.57
Agosto	153	2.24	2.07	0.87	5.77	0.43	41.67	0.55
Septiembre	161	1.83	1.79	0.66	3.97	0.21	44.51	0.14
Octubre	179	1.32	1.12	0.61	4.37	0.27	59.50	0.84
Noviembre	159	1.44	1.19	0.98	4.76	0.11	68.43	0.76
Diciembre	173	1.11	0.95	0.91	4.98	0.19	66.50	0.50

NH₄⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	179	1.23	0.88	1.39	7.72	0.00	96.17	0.89
Febrero	138	1.47	1.01	2.08	6.21	0.00	98.45	0.96
Marzo	172	1.31	0.92	1.49	5.58	0.04	93.09	0.96
Abril	175	0.86	0.53	1.00	6.26	0.01	115.8	0.99
Mayo	142	1.09	0.88	0.91	5.52	0.00	87.40	0.66
Junio	172	0.64	0.42	0.54	4.09	0.00	114.4	0.90
Julio	168	0.35	0.26	0.11	1.88	0.00	93.58	0.81
Agosto	152	0.29	0.21	0.12	3.56	0.01	120.7	0.69
Septiembre	161	0.56	0.32	0.38	3.18	0.03	110.2	1.16
Octubre	179	0.59	0.32	0.81	6.85	0.00	151.6	0.90
Noviembre	159	0.97	0.56	1.21	6.64	0.00	113.9	1.11
Diciembre	178	0.81	0.45	0.80	3.73	0.00	110.1	1.21

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	179	40	36	371.8	132	10	48.16	0.62
Febrero	136	55	49	938.4	191	10	56.09	0.59
Marzo	172	62	60	707.7	181	12	43.11	0.22
Abril	175	40	38	339.2	106	7	45.99	0.32
Mayo	140	47	46	367.9	99	15	40.38	0.15
Junio	171	45	46	253.6	90	5	35.05	-0.19
Julio	171	54	54	258.5	102	9	29.93	0.00
Agosto	153	50	49	231.6	98	17	30.56	0.19
Septiembre	160	62	53	1456.0	222	10	61.91	0.70
Octubre	178	39	34	430.9	123	9	53.83	0.72
Noviembre	160	39	35	401.3	96	2	50.98	0.59
Diciembre	178	38	34	356.0	141	6	49.08	0.63

$\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	153	0.93	0.74	0.68	5.65	0.00	88.64	0.69
Febrero	140	1.31	0.87	1.47	6.26	0.00	92.61	1.08
Marzo	170	1.07	0.97	0.68	3.79	0.00	77.55	0.36
Abril	165	0.70	0.47	0.43	4.76	0.00	93.63	1.05
Mayo	149	0.81	0.75	0.34	4.21	0.01	71.17	0.31
Junio	145	0.76	0.73	0.18	2.33	0.00	56.69	0.21
Julio	174	0.73	0.76	0.14	163	0.01	51.55	-0.24
Agosto	135	0.82	0.77	0.15	2.12	0.07	46.43	0.38
Septiembre	125	0.61	0.51	0.21	2.01	0.00	74.57	0.65
Octubre	156	0.63	0.43	0.42	2.83	0.00	103.0	0.92
Noviembre	142	0.69	0.51	0.42	3.61	0.00	93.98	0.83
Diciembre	184	0.76	0.59	0.45	3.61	0.00	88.01	0.76

$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A_p
Enero	123	3.92	3.41	15.21	14.74	0.00	99.46	0.39
Febrero	124	4.03	2.27	16.88	13.31	0.00	101.9	1.28
Marzo	158	4.80	3.90	17.44	20.02	0.00	87.02	0.64
Abril	170	3.89	3.00	12.53	16.43	0.00	90.97	0.75
Mayo	157	4.06	2.97	15.59	19.2	0.00	97.31	0.83
Junio	154	3.19	2.14	9.89	12.18	0.00	98.66	1.00
Julio	182	4.16	2.60	17.87	19.24	0.00	101.6	1.11
Agosto	178	4.45	3.42	15.23	16.62	0.00	87.77	0.79
Septiembre	128	3.47	1.85	11.94	12.16	0.00	99.59	1.43
Octubre	136	4.41	3.27	15.24	24.43	0.00	88.54	0.87
Noviembre	135	3.90	2.99	12.16	22.42	0.00	89.46	0.78
Diciembre	143	4.66	3.36	40.45	42.08	0.00	136.5	0.62

I.2.4. LOGROÑO

SO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	171	3.1	2.2	11.96	18.8	0.3	112.5	0.78
Febrero	169	5.6	3.6	42.75	32.2	0.3	115.8	0.92
Marzo	182	4.2	2.7	21.25	26.5	0.3	110.7	0.98
Abril	178	3.5	1.7	16.20	19.7	0.3	114.3	1.34
Mayo	185	4.2	2.6	22.44	22.4	0.3	112.8	1.01
Junio	178	3.5	2.6	15.00	23.8	0.3	109.8	0.70
Julio	186	4.0	2.0	25.24	23.8	0.3	125.7	1.19
Agosto	182	5.3	3.7	33.73	22.4	0.3	109.9	0.83
Septiembre	174	3.3	1.1	18.73	19.7	0.3	131.0	1.52
Octubre	186	3.2	0.9	29.18	56.5	0.3	169.5	1.25
Noviembre	180	2.8	2.0	8.41	18.1	0.3	105.1	0.83
Diciembre	161	1.9	1.0	5.89	14.8	0.3	23.66	1.11

NO ₂	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	186	6.1	5.4	22.16	28.2	0.2	77.60	0.45
Febrero	162	4.2	3.3	16.16	32.9	0.2	95.85	0.67
Marzo	177	5.4	3.4	32.28	27.8	0.2	105.7	1.06
Abril	179	5.1	3.4	24.35	28.9	0.2	96.76	1.03
Mayo	175	4.2	2.2	18.39	18.1	0.2	103.1	1.40
Junio	165	6.6	6.9	15.89	15.6	0.2	60.54	-0.22
Julio	182	5.6	3.9	32.8	20.8	0.2	101.6	0.89
Agosto	175	7.3	6.7	33.42	22.5	0.2	79.31	0.31
Septiembre	175	5.8	5.5	12.77	15.0	0.2	61.25	0.25
Octubre	179	5.4	3.7	24.96	19.1	0.2	91.72	1.02
Noviembre	171	5.7	5.3	17.50	16.9	0.2	73.26	0.29
Diciembre	165	5.3	4.5	14.58	15.6	0.2	71.52	0.63

SO ₄ ⁼	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	162	1.35	0.95	0.95	3.92	0.00	72.58	1.23
Febrero	163	1.47	1.20	0.88	4.52	0.00	63.63	0.86
Marzo	182	1.48	1.37	0.71	4.93	0.07	56.93	0.39
Abril	164	1.28	1.04	0.74	4.37	0.13	67.05	0.84
Mayo	160	1.62	1.55	0.94	5.68	0.00	59.75	0.22
Junio	147	1.97	1.83	1.40	8.66	0.00	60.19	0.35
Julio	181	1.85	1.54	1.46	6.92	0.18	65.21	0.77
Agosto	170	1.88	1.77	1.00	8.08	0.00	53.20	0.33
Septiembre	143	1.36	1.31	0.63	3.87	0.23	58.13	0.19
Octubre	160	1.16	1.03	0.57	4.19	0.04	65.19	0.52
Noviembre	179	1.27	1.06	0.64	5.2	0.2	62.92	0.76
Diciembre	169	1.24	1.10	0.54	3.93	0.07	59.46	0.57

NH ₄ ⁺	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	162	0.94	0.45	1.03	4.80	0.01	107.9	1.45
Febrero	163	1.20	0.76	1.66	7.43	0.01	106.9	1.02
Marzo	182	0.71	0.49	0.53	3.79	0.00	102.8	0.91
Abril	164	0.55	0.29	0.54	4.04	0.00	133.3	1.06
Mayo	159	0.58	0.45	0.40	5.24	0.02	108.6	0.62
Junio	145	0.70	0.41	0.61	4.98	0.01	111.6	1.11
Julio	182	0.56	0.36	0.42	4.67	0.00	114.5	0.93
Agosto	170	0.49	0.33	0.27	3.13	0.00	106.8	0.93
Septiembre	135	0.49	0.25	0.39	3.75	0.00	127.3	1.52
Octubre	160	0.43	0.16	0.39	3.45	0.00	145.6	1.29
Noviembre	179	0.80	0.44	0.81	4.87	0.01	112.4	1.20
Diciembre	169	0.85	0.63	0.72	5.24	0.00	99.88	0.78

SPM	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	162	33	26	576.9	100	4	73.03	0.87
Febrero	163	41	34	679.4	126	119	64.27	0.81
Marzo	180	38	31	1022.7	333	5	84.09	0.66
Abril	164	24	18	311.7	152	1	74.18	1.01
Mayo	159	29	27	214.3	86	6	49.62	0.41
Junio	146	32	31	161.2	60	8	40.24	0.24
Julio	182	35	32	205.3	86	11	40.70	0.63
Agosto	169	35	32	208.2	86	10	41.58	0.62
Septiembre	141	32	29	244.9	73	8	49.55	0.57
Octubre	160	30	26	331.8	89	5	60.16	0.66
Noviembre	179	31	25	428.2	96	3	66.85	0.87
Diciembre	170	28	25	321.7	99	4	63.12	0.50

HNO ₃ +NO ₃ ⁻	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	186	0.86	0.58	1.07	7.48	0.00	31.29	0.81
Febrero	156	0.91	0.59	0.80	4.25	0.00	98.50	1.07
Marzo	159	0.70	0.52	0.36	3.83	0.01	85.71	0.90
Abril	176	0.47	0.33	0.28	4.33	0.00	113.4	0.79
Mayo	179	0.45	0.40	0.11	1.96	0.00	73.98	0.45
Junio	171	0.38	0.31	0.09	2.57	0.01	79.33	0.70
Julio	181	0.39	0.37	0.05	1.14	0.00	55.15	0.27
Agosto	185	0.41	0.38	0.06	1.14	0.01	57.93	0.37
Septiembre	166	0.54	0.34	0.34	2.96	0.00	108.0	1.02
Octubre	185	0.50	0.34	0.22	2.84	0.00	95.63	1.02
Noviembre	174	0.61	0.47	0.26	2.83	0.06	82.59	0.82
Diciembre	151	0.63	0.37	0.65	5.93	0.00	128.2	0.97

$\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$	N	Media	med.	Var.	Máx.	mín.	V%	A _p
Enero	186	1.89	1.79	2.13	8.64	0.00	76.92	0.20
Febrero	161	3.18	2.44	6.35	11.81	0.00	79.17	0.88
Marzo	181	2.54	2.11	3.79	14.23	0.00	76.76	0.66
Abril	167	1.99	1.52	3.54	10.07	0.00	94.75	0.75
Mayo	164	2.33	1.64	4.70	10.82	0.00	93.05	0.95
Junio	124	1.87	1.59	2.81	9.75	0.00	89.73	0.50
Julio	178	1.67	1.44	2.19	7.11	0.00	88.68	0.47
Agosto	184	2.01	1.99	1.76	8.05	0.00	66.02	0.04
Septiembre	167	2.25	1.99	2.88	7.19	0.00	75.39	0.46
Octubre	185	2.04	1.59	2.83	10.2	0.00	82.30	0.80
Noviembre	172	2.23	1.77	3.04	9.98	0.00	78.13	0.79
Diciembre	175	1.92	1.69	2.69	7.68	0.00	85.5	0.42

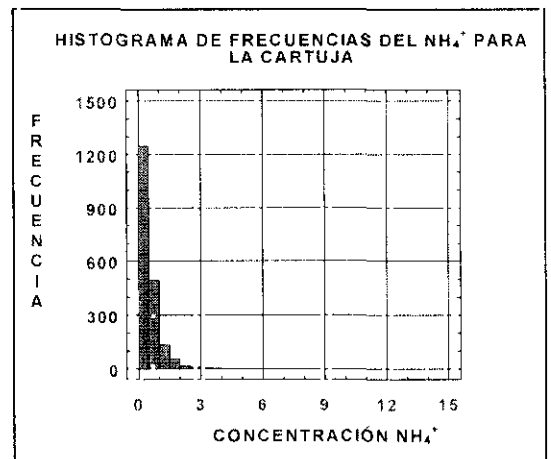
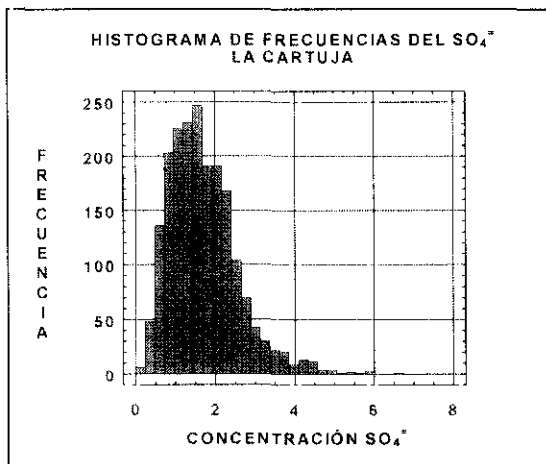
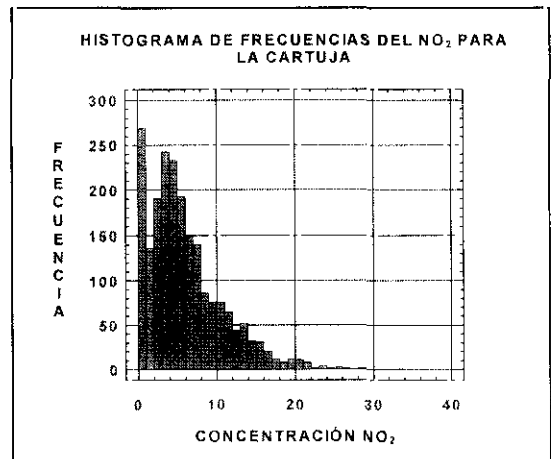
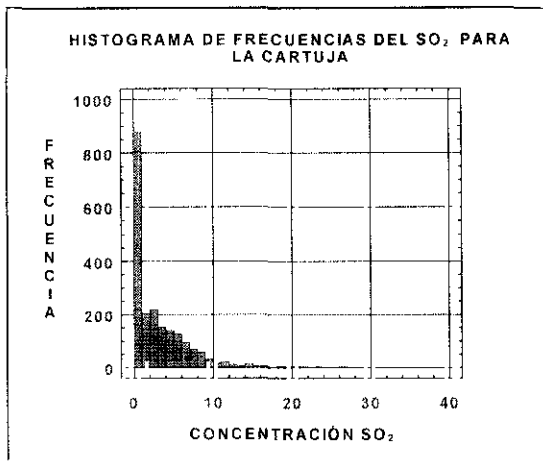
ANEXO II :

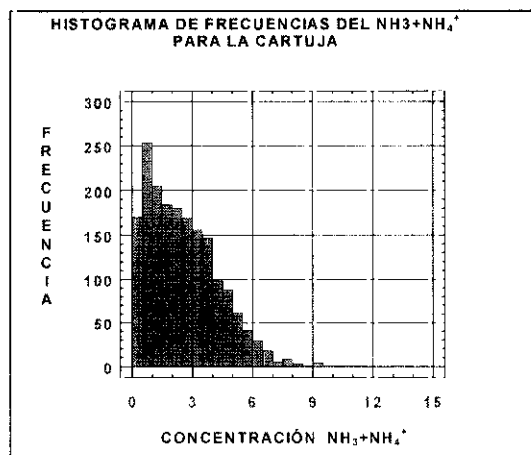
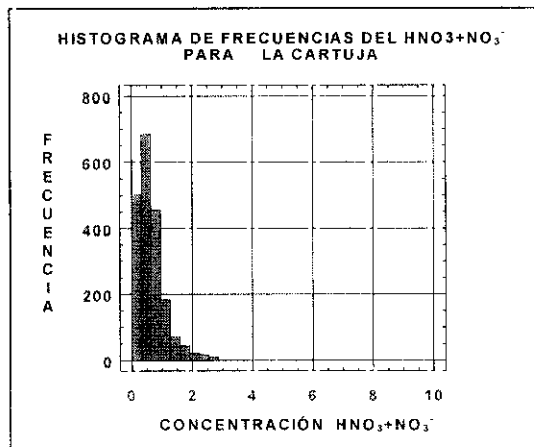
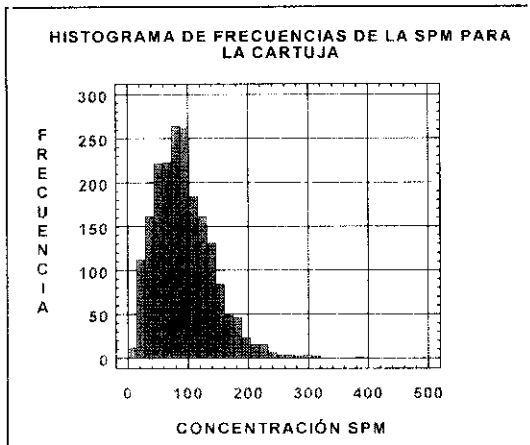
**HISTOGRAMAS DE FRECUENCIAS Y SERIES
TEMPORALES PARA EL SO_2 , NO_2 , SO_4^- , NH_4^+ ,
SPM, $\text{HNO}_3+\text{NO}_3^-$, $\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$ EN LA CARTUJA ,
SAN PABLO DE LOS MONTES, ROQUETAS Y
LOGROÑO**

II.1 HISTOGRAMAS DE FRECUENCIAS.

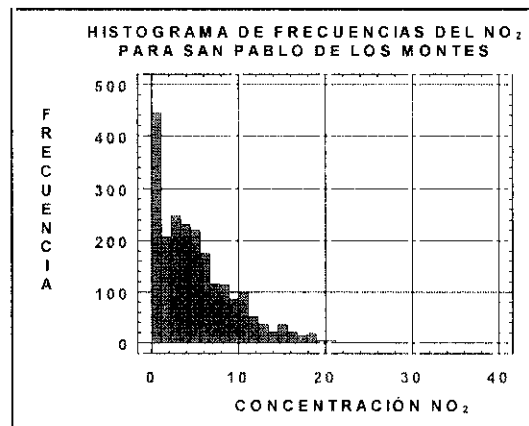
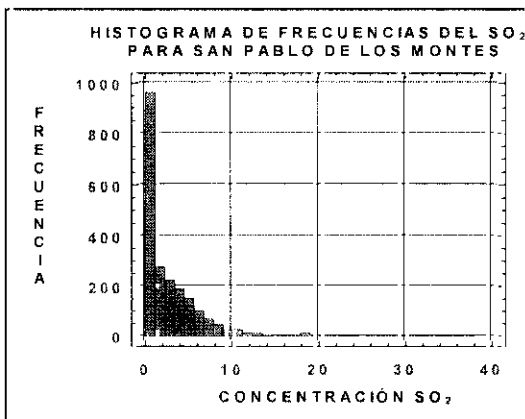
Unidades de la concentración: μgm^{-3} .

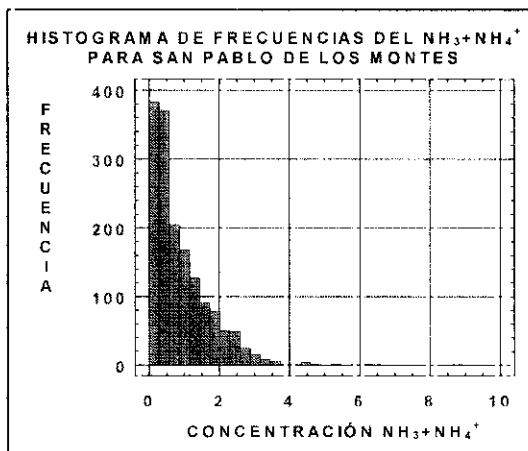
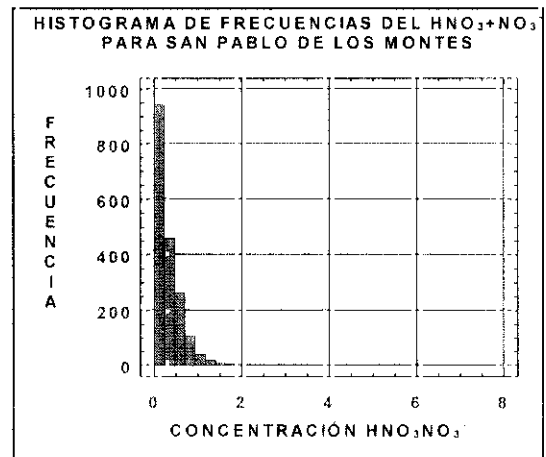
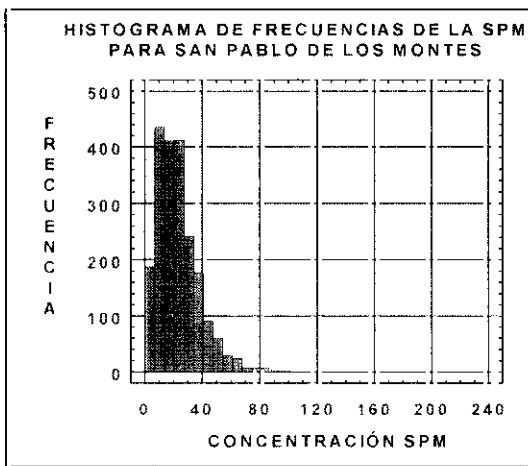
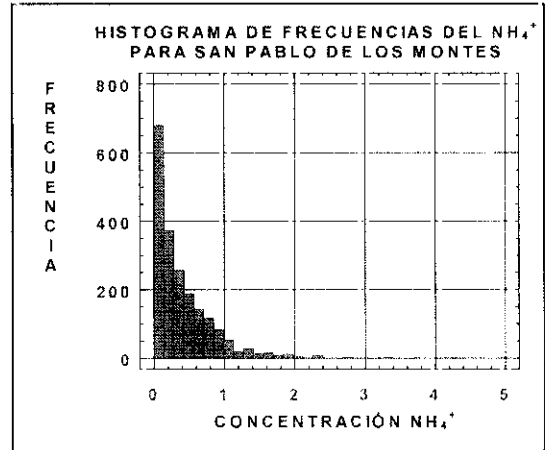
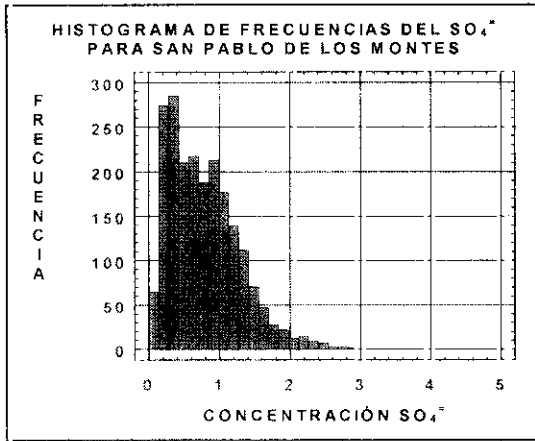
II.1.1 LA CARTUJA



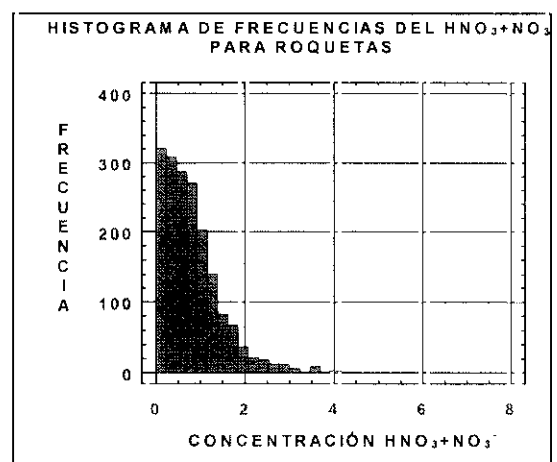
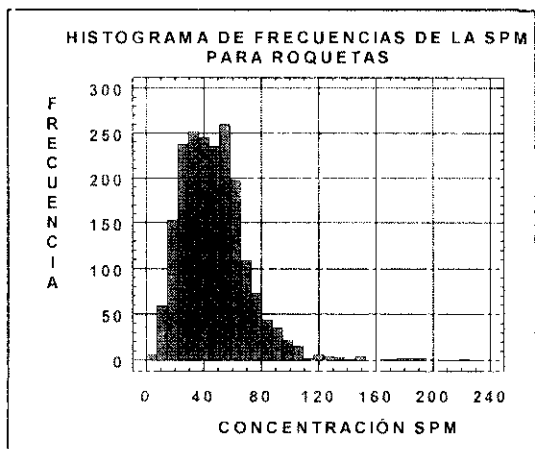
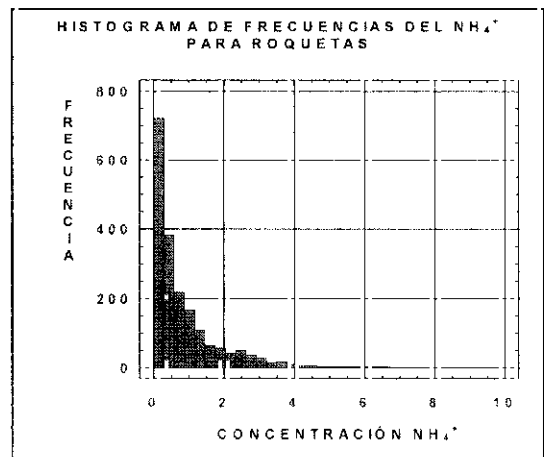
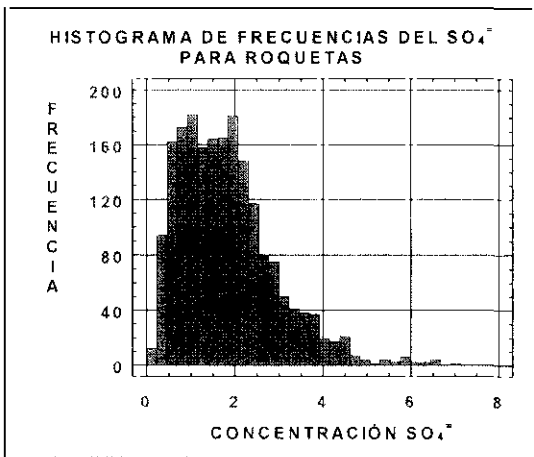
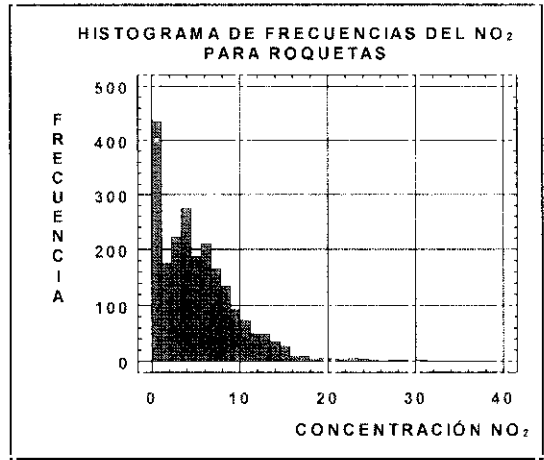
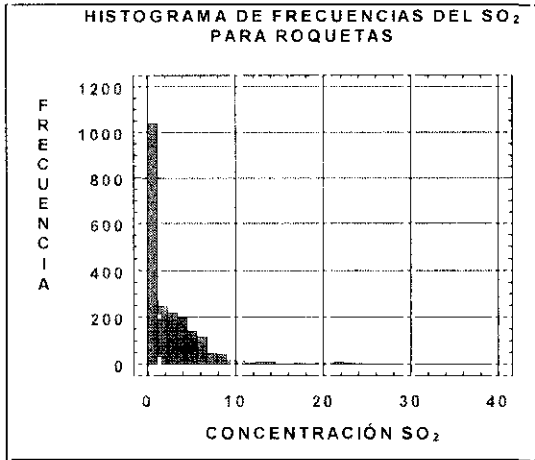


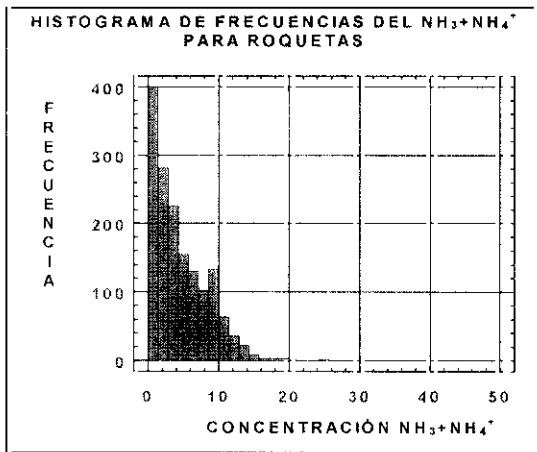
II.1.2. SAN PABLO DE LOS MONTES



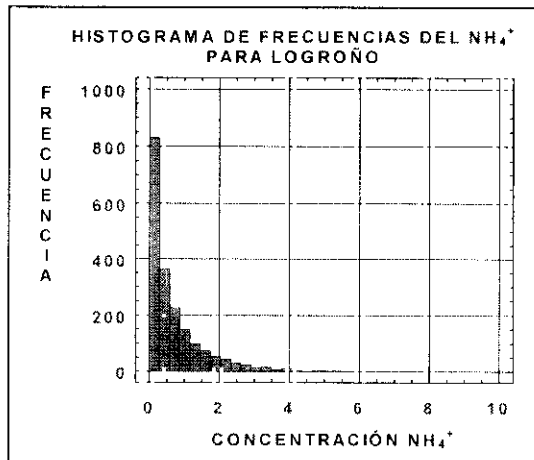
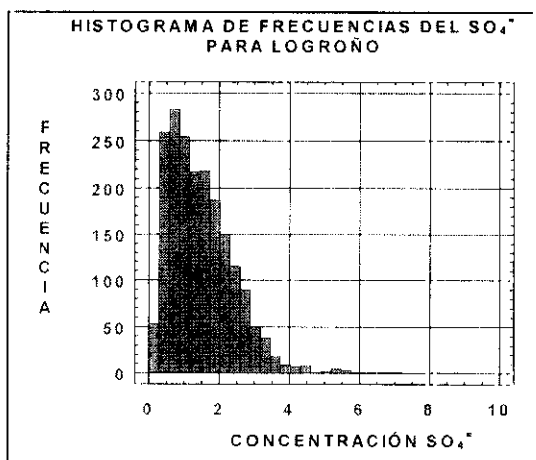
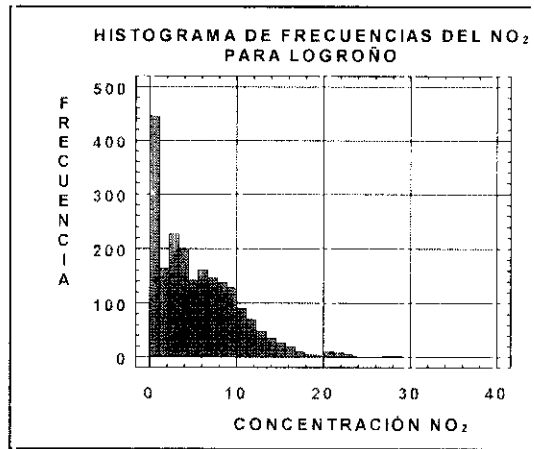
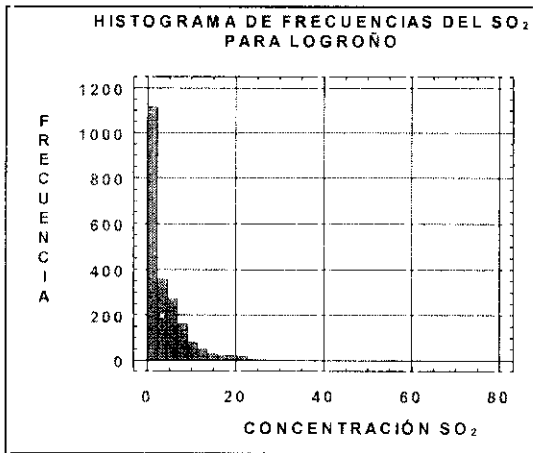


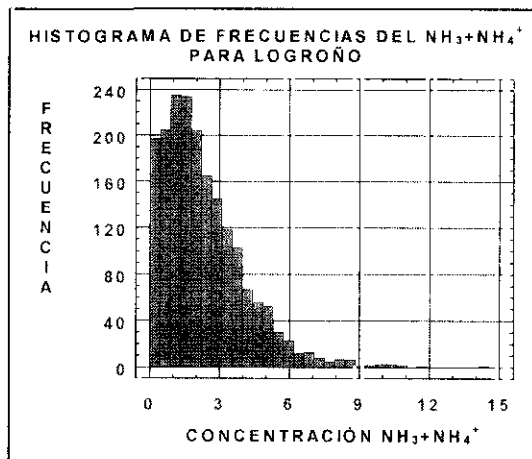
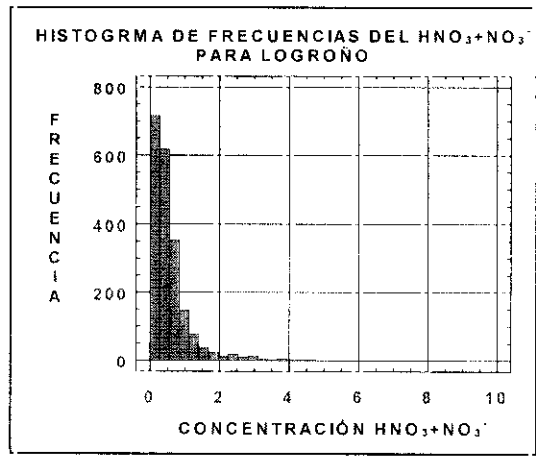
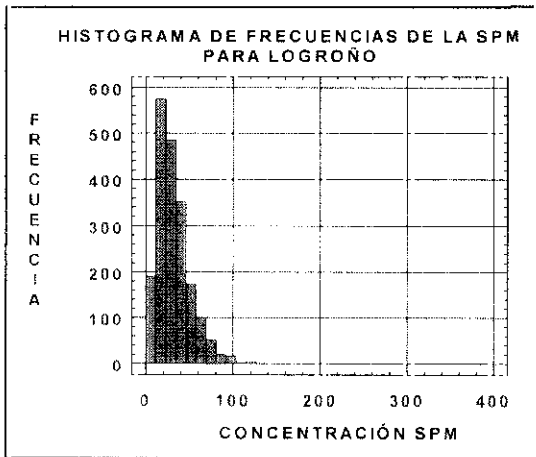
II.1.2. ROQUETAS





II.1.4 LOGROÑO

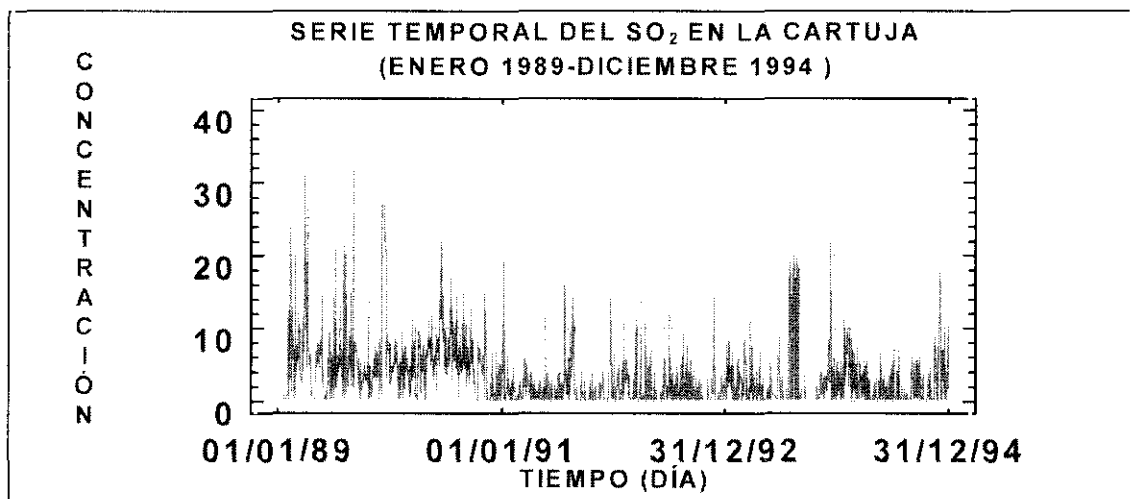
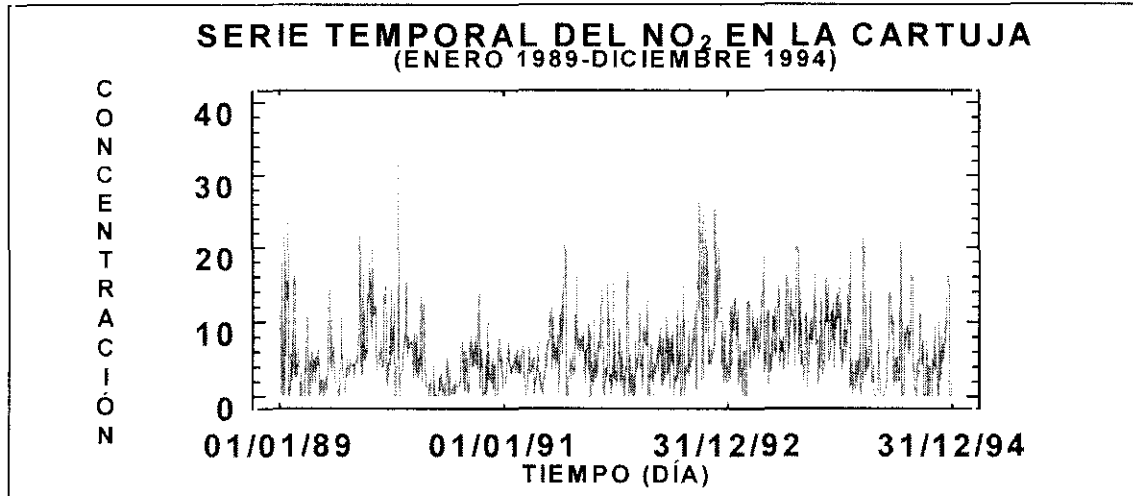


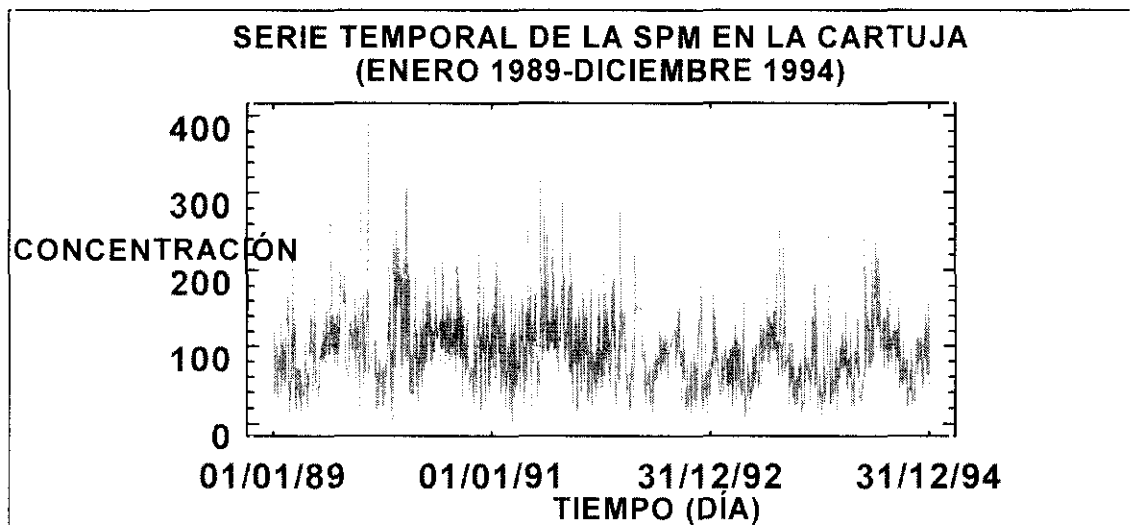
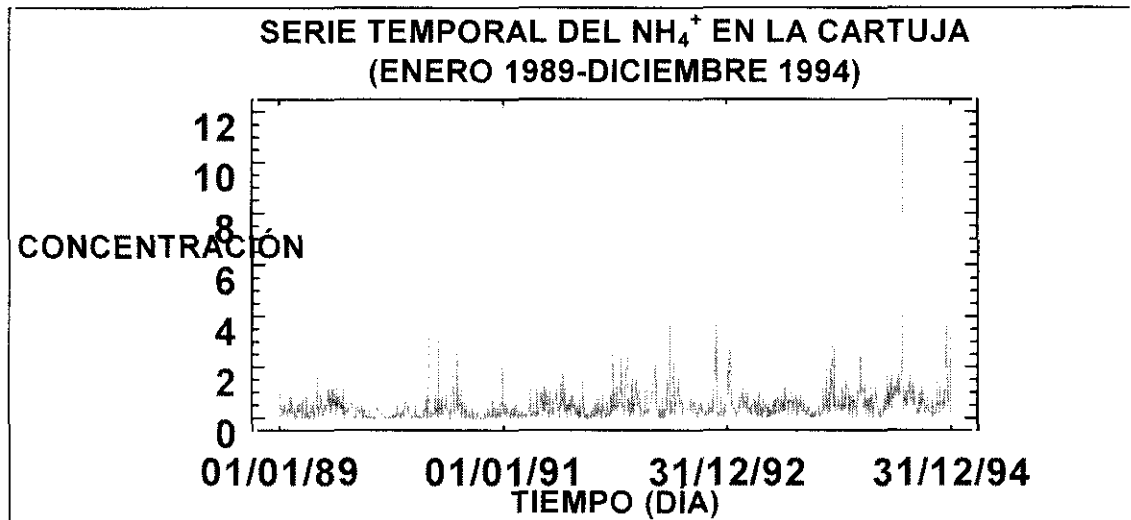
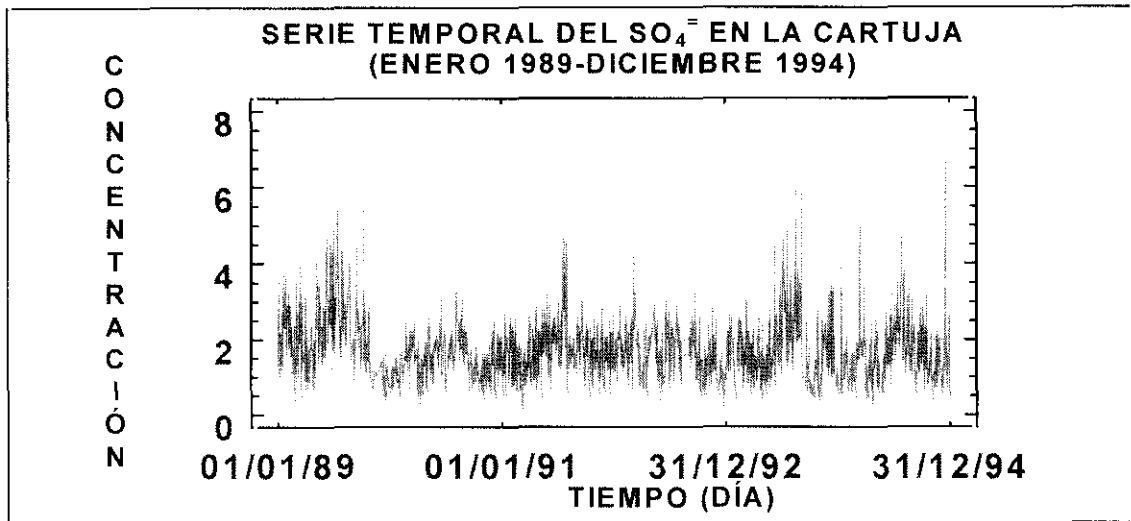


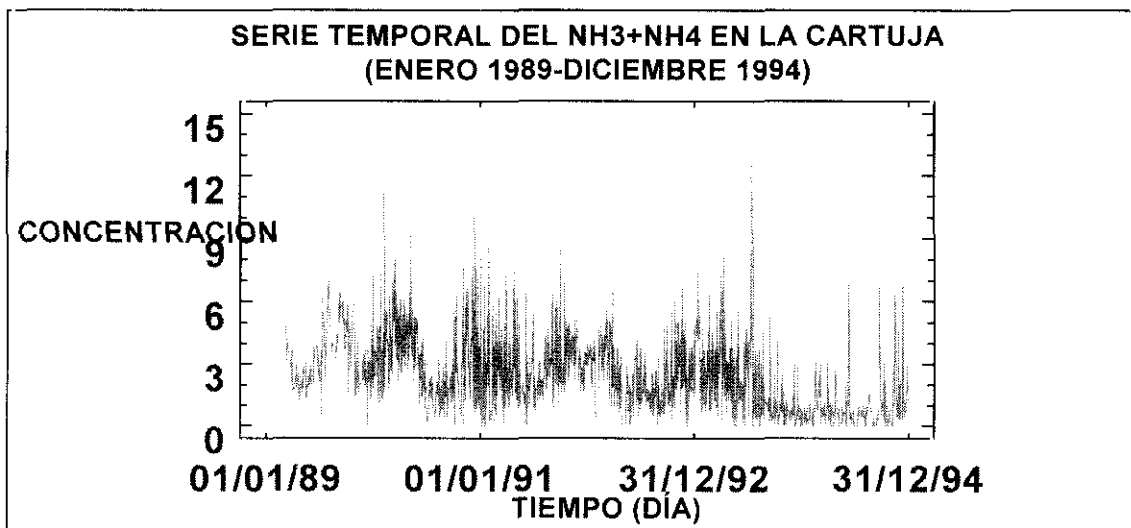
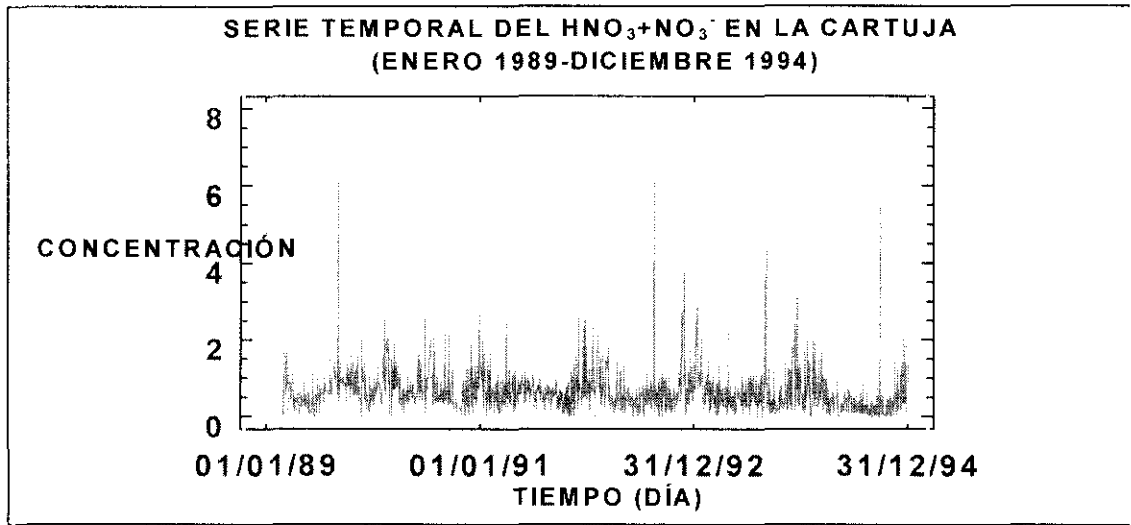
II.2 SERIES TEMPORALES

Unides de la concentración: μgm^{-3} .

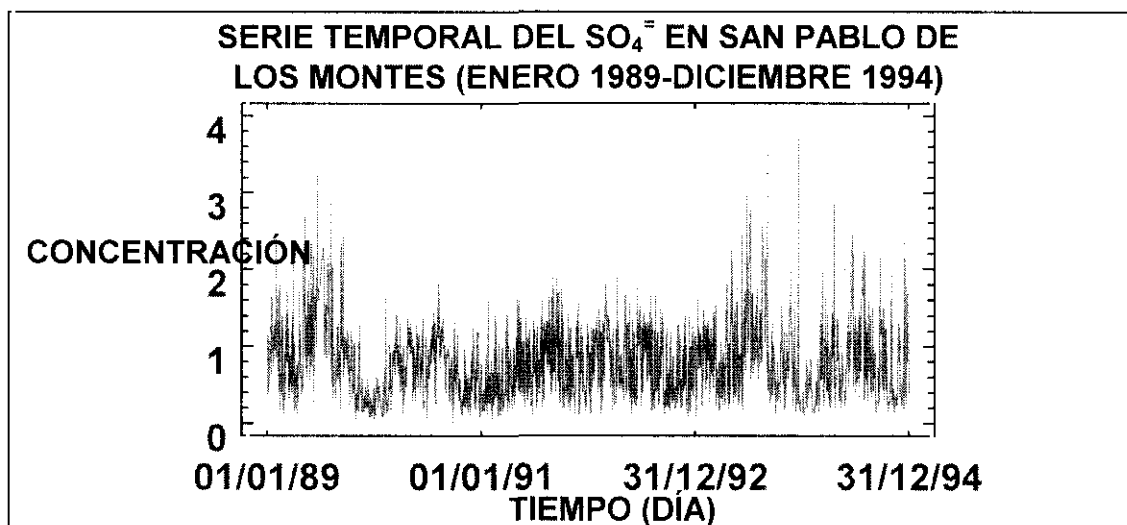
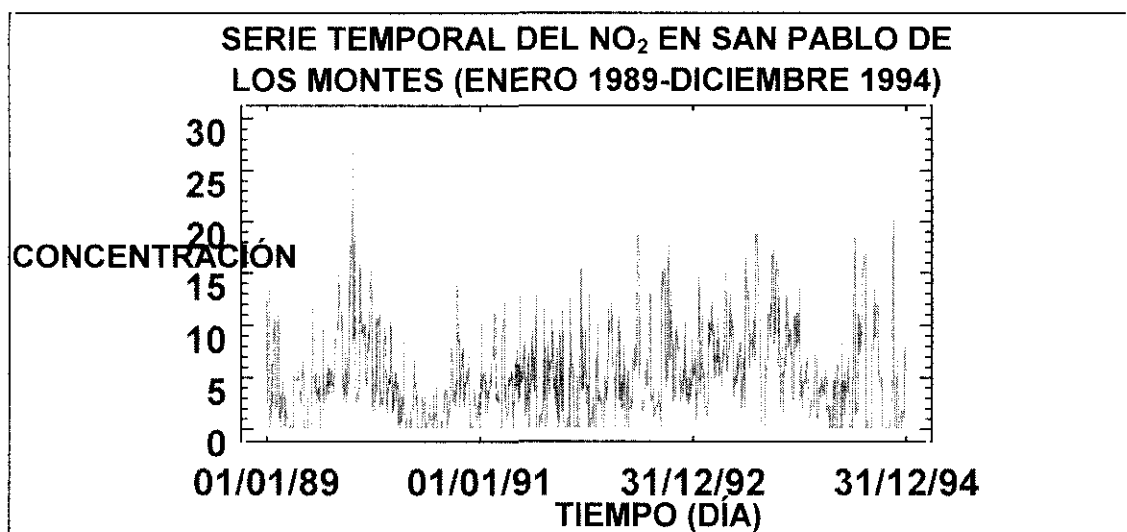
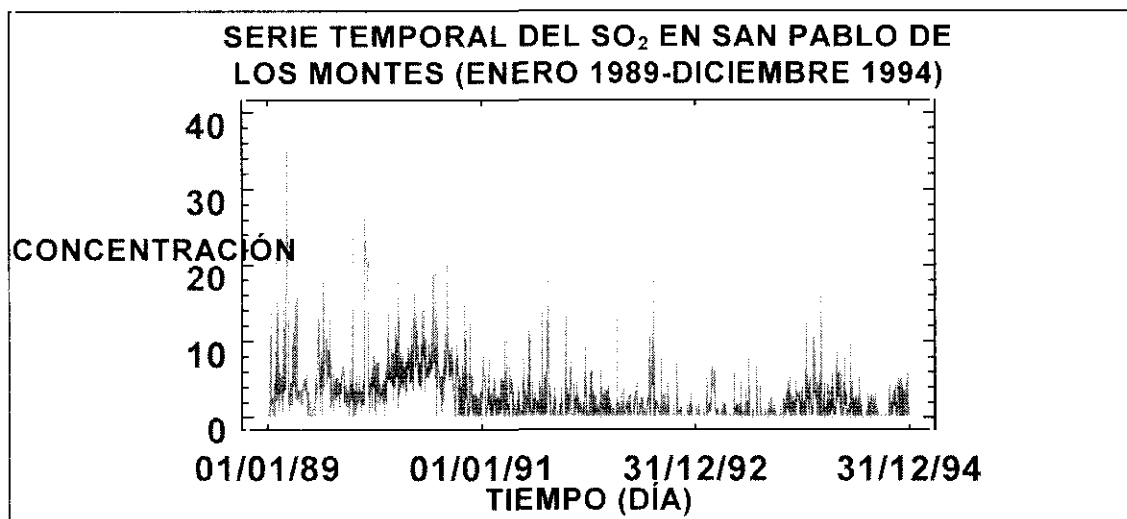
II.2.1 LA CARTUJA

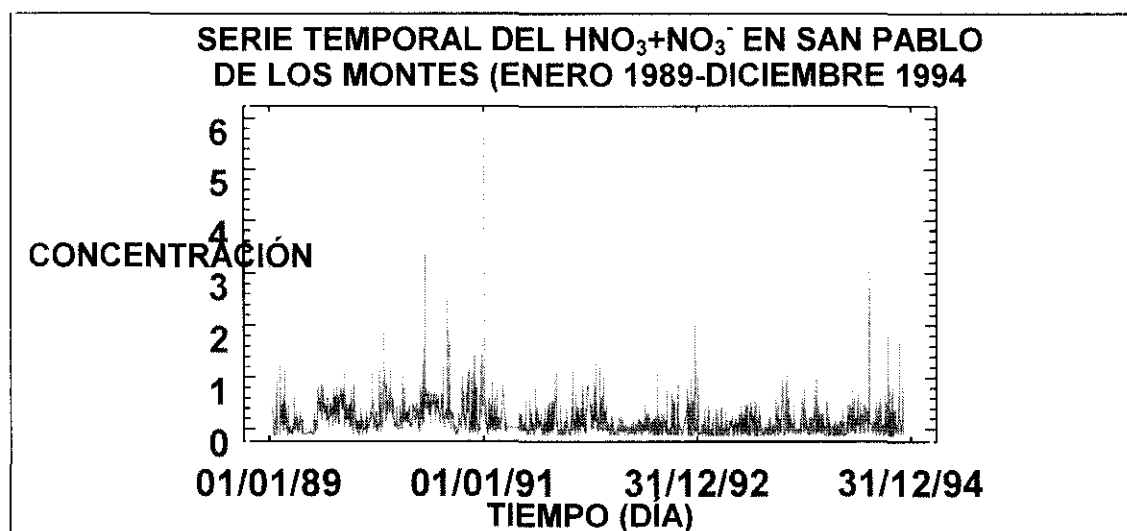
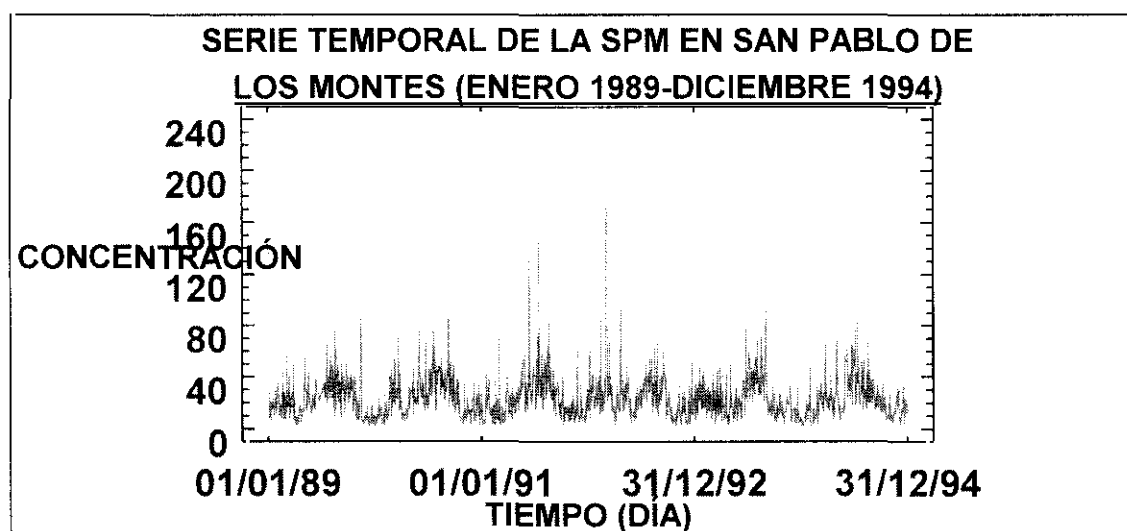
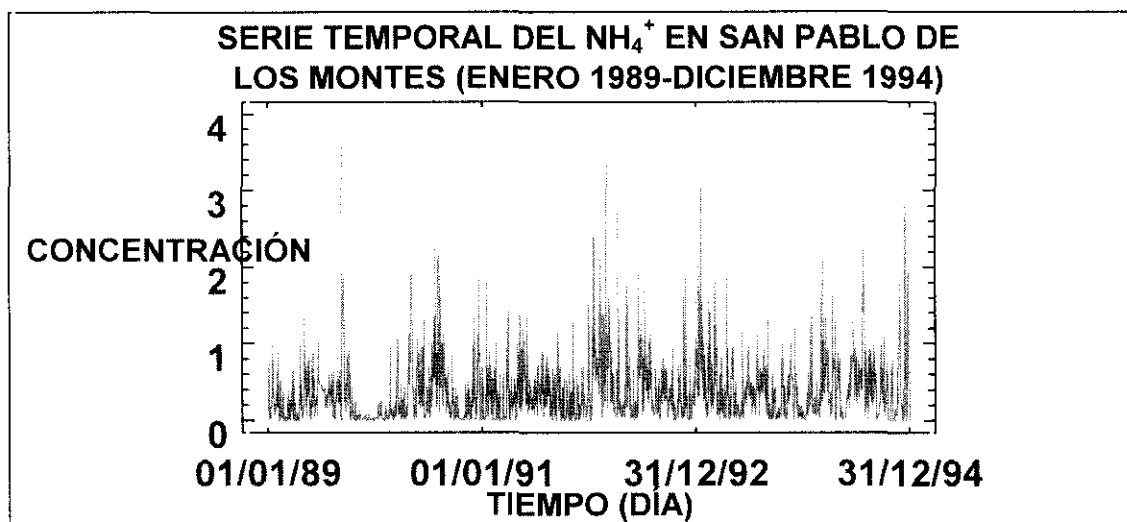


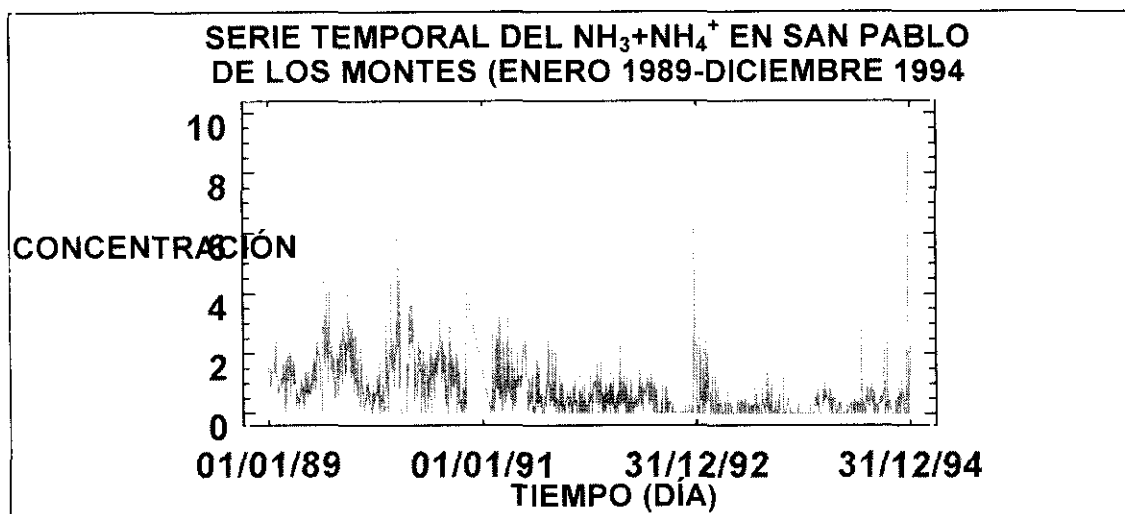




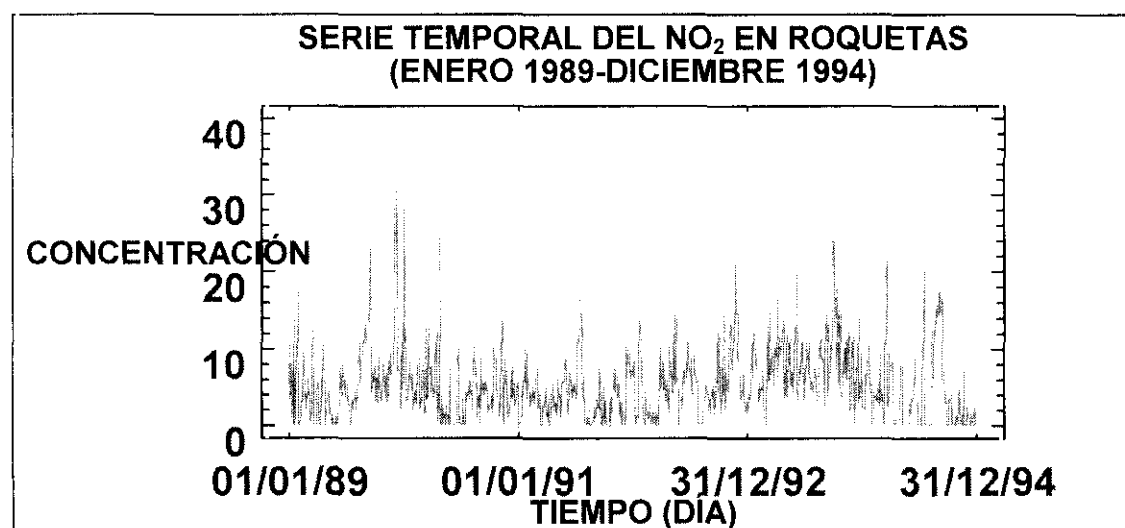
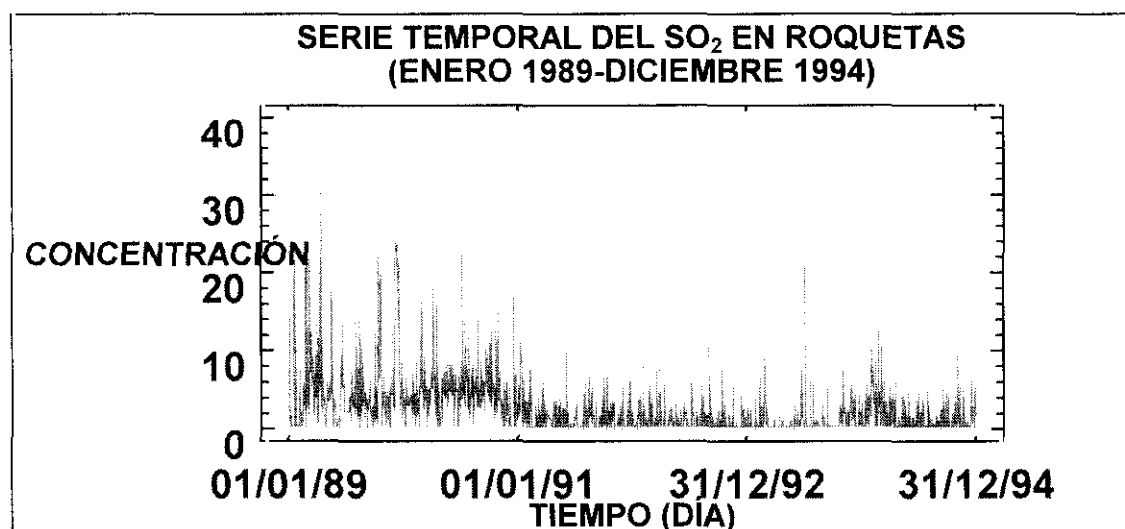
II.2.2 SAN PABLO DE LOS MONTES

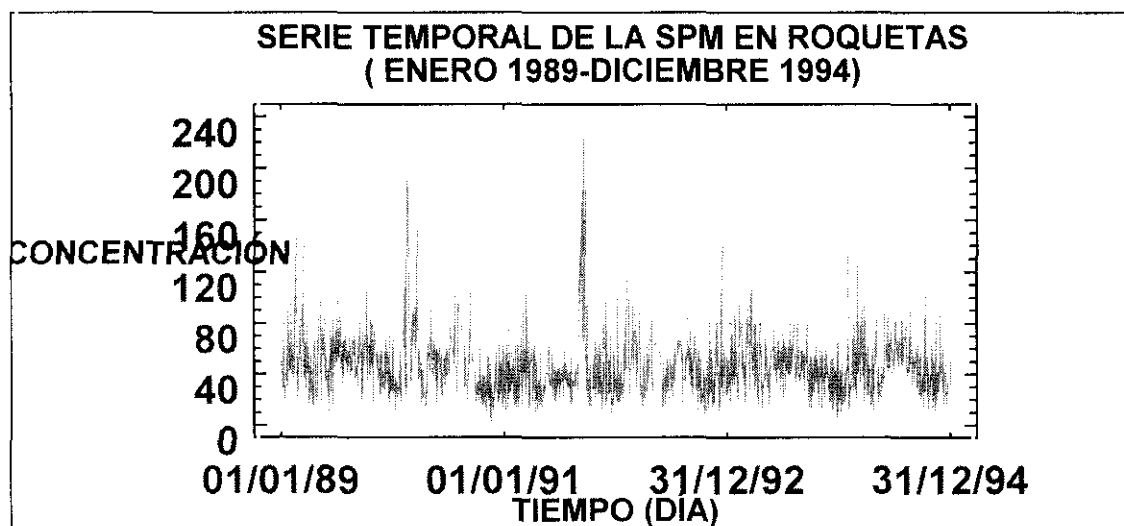
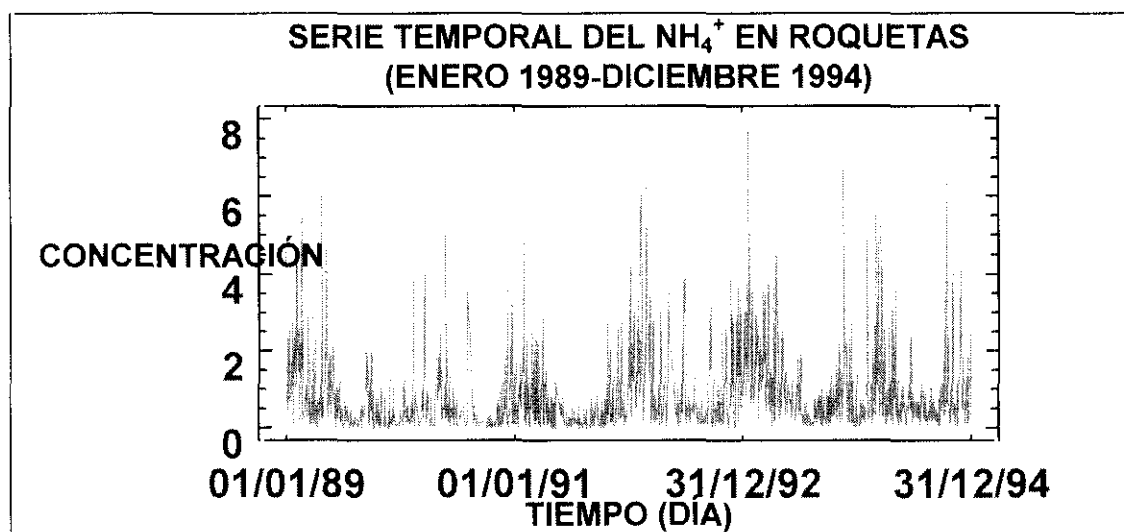
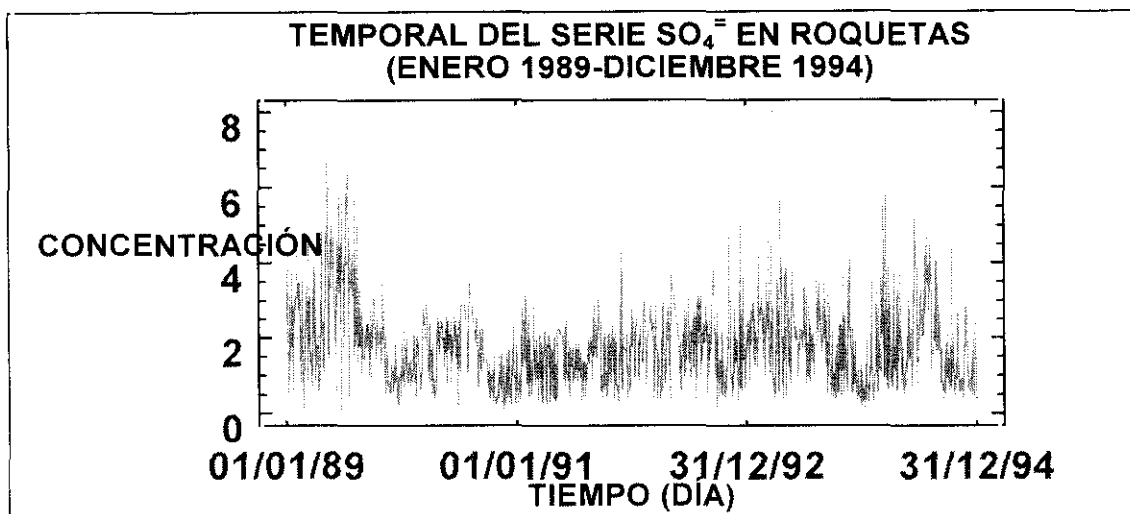


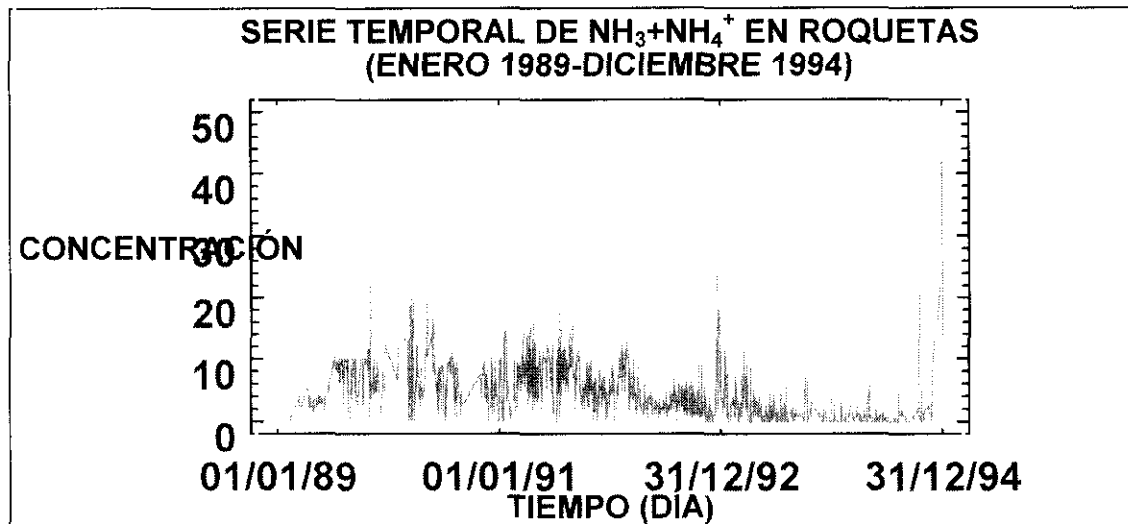
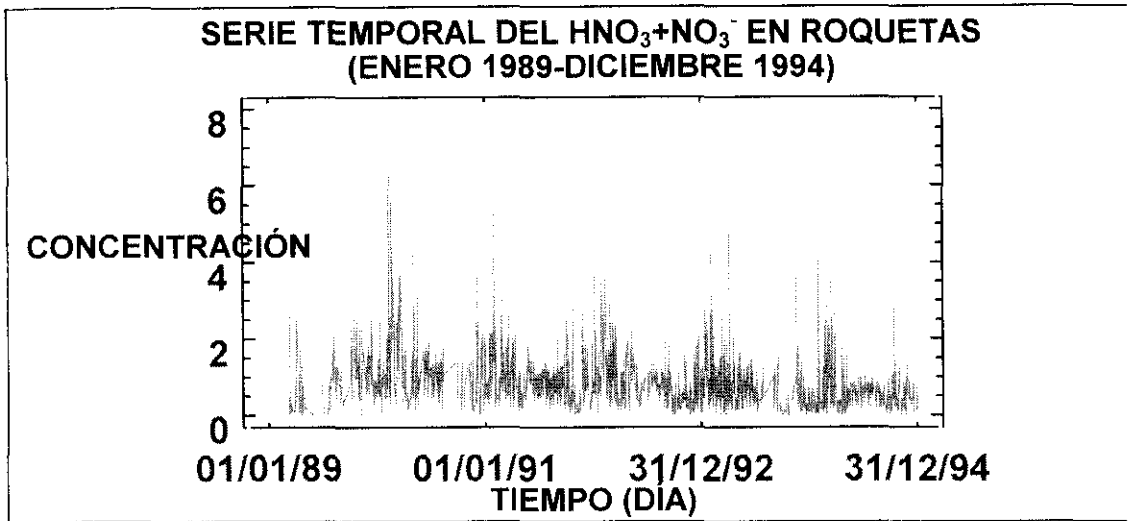




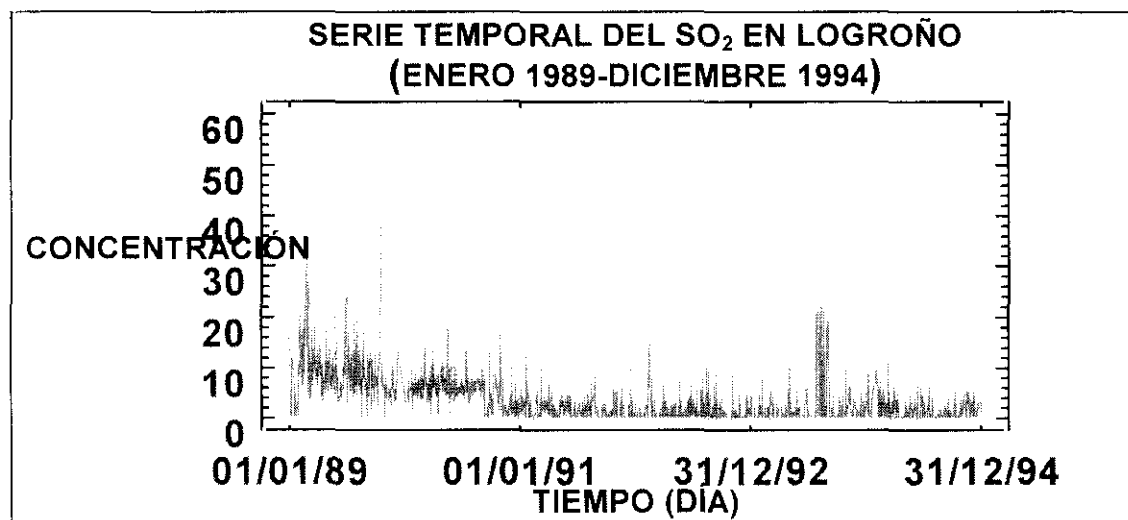
II.2.3 ROQUETAS

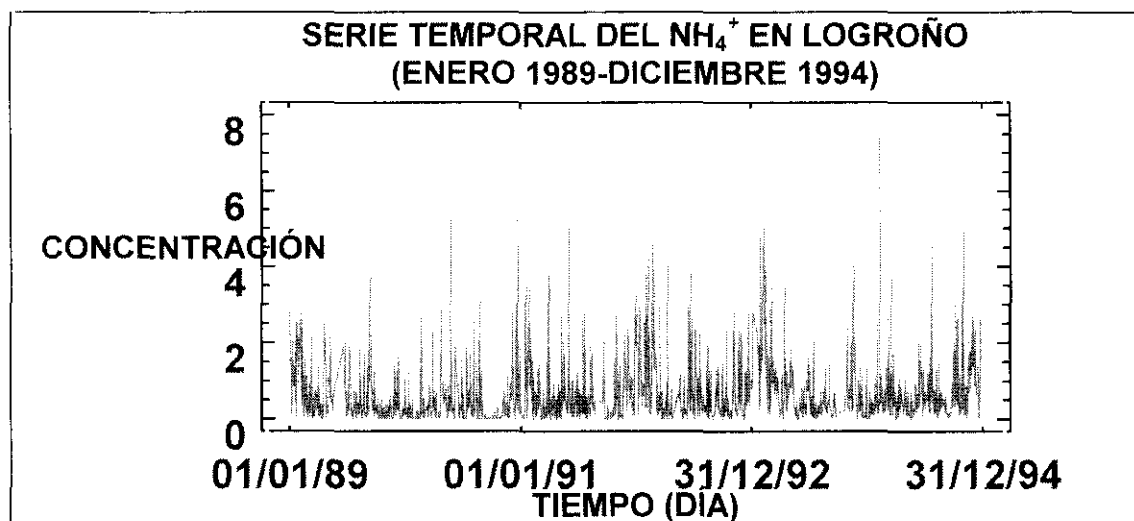
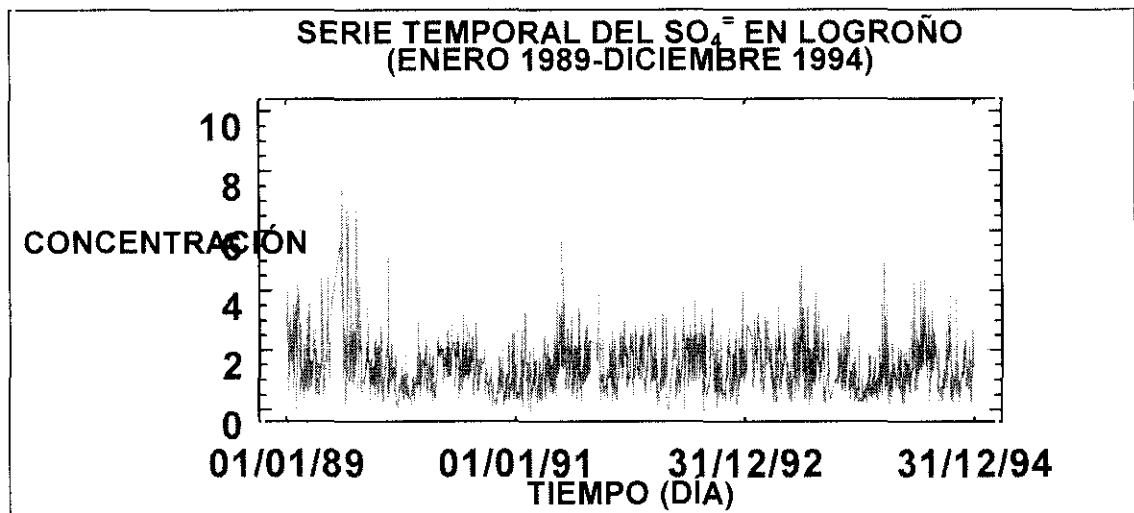
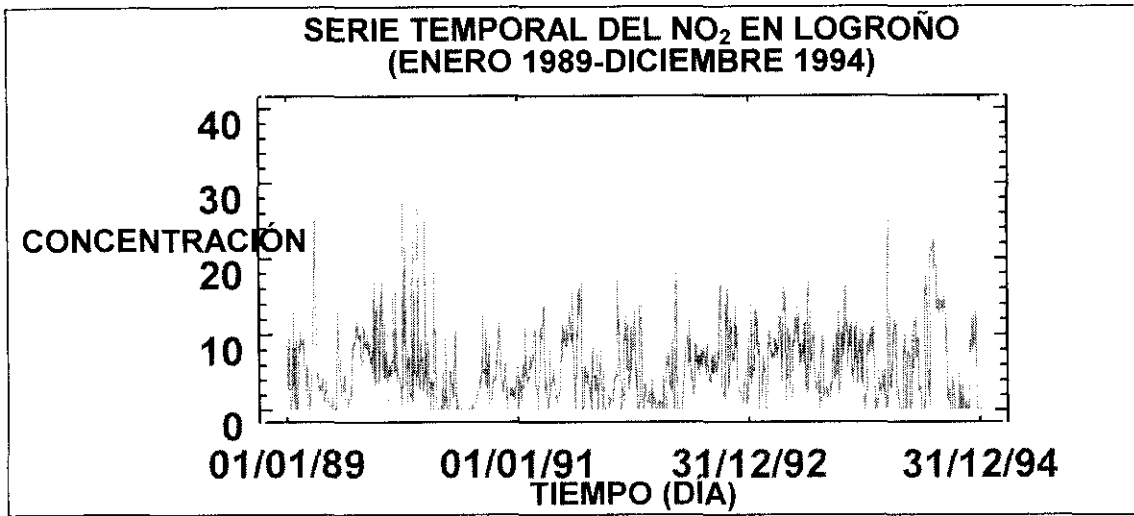


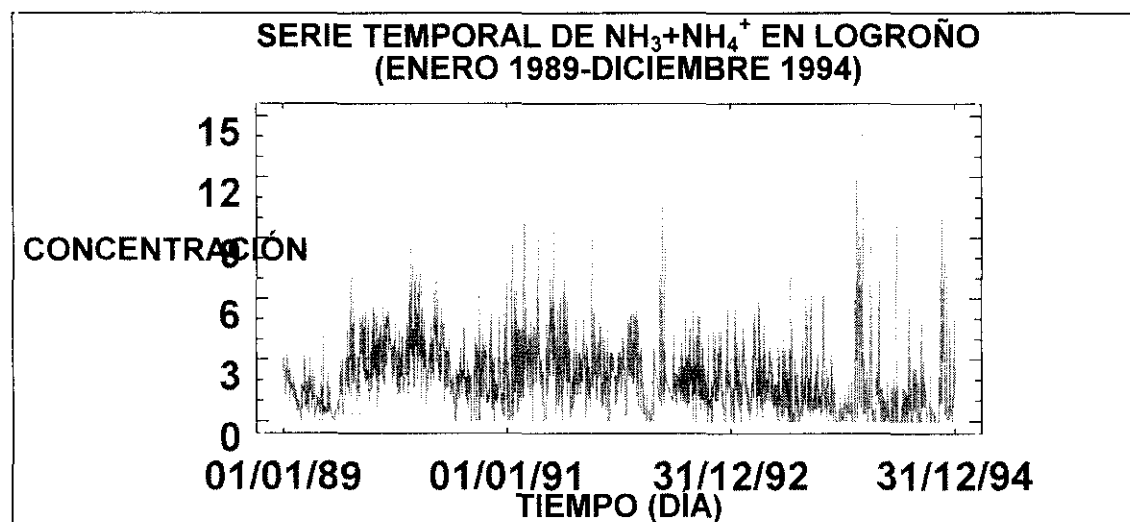
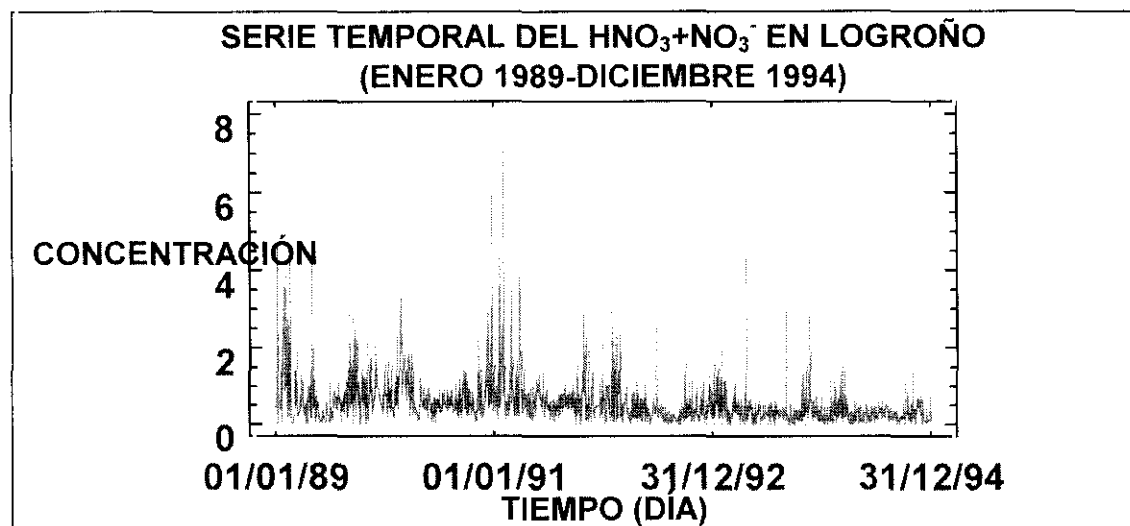
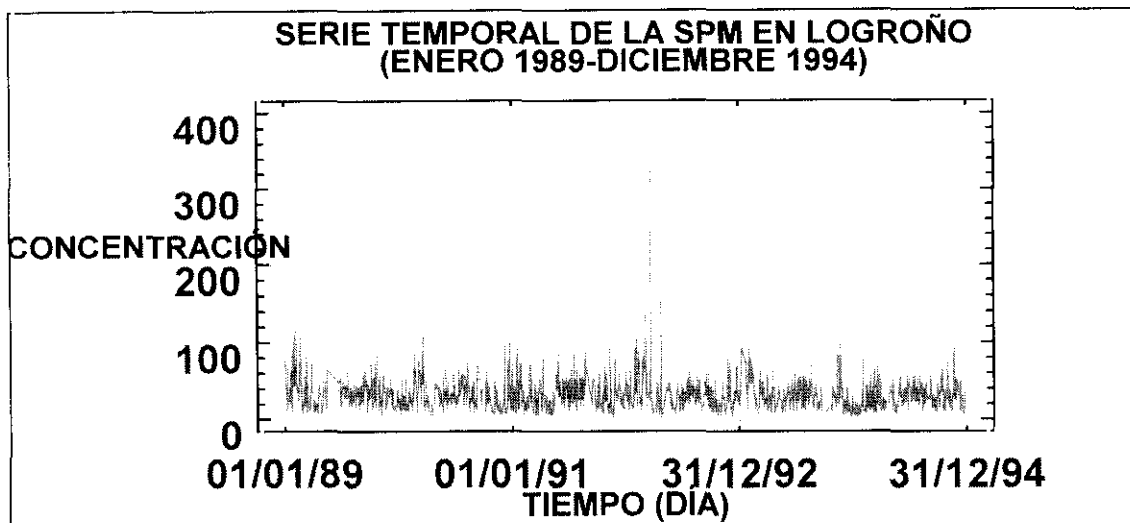




II.2.4 LOGROÑO





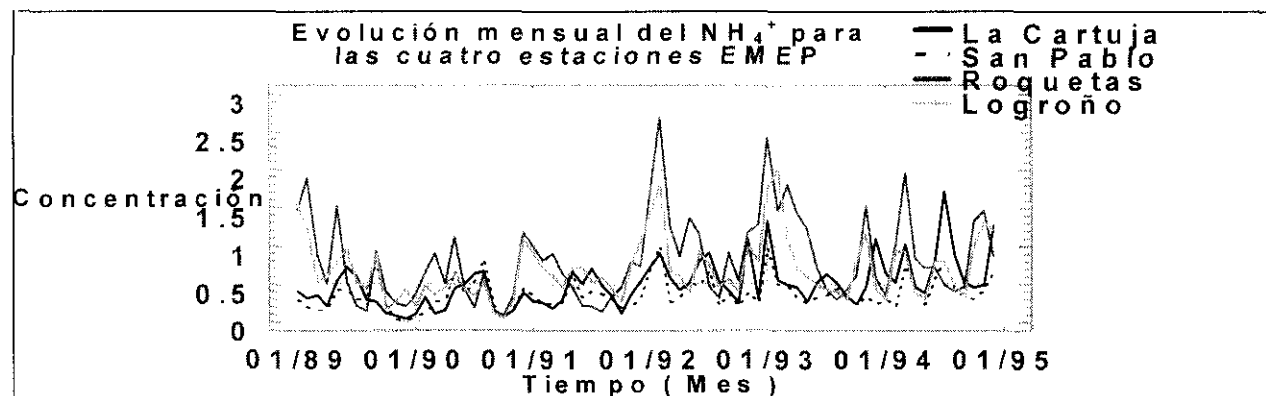
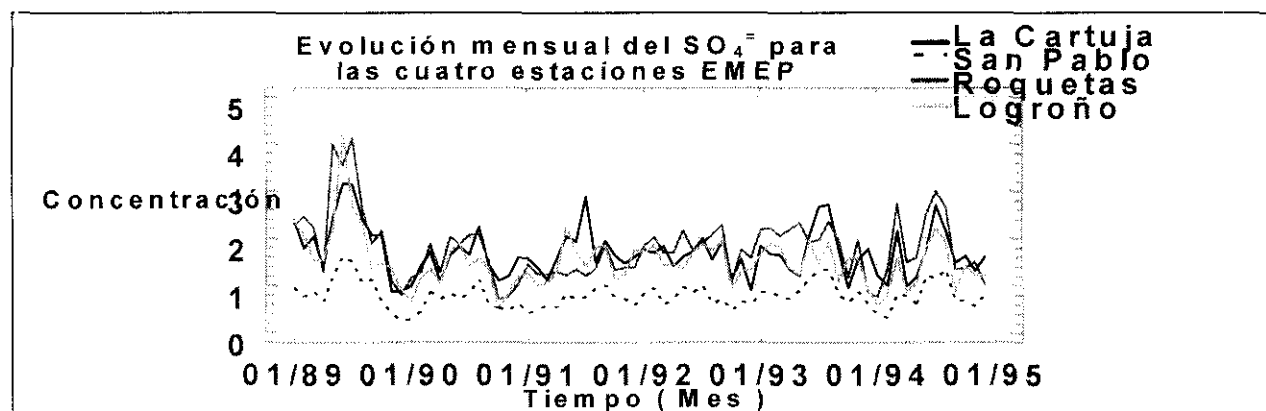
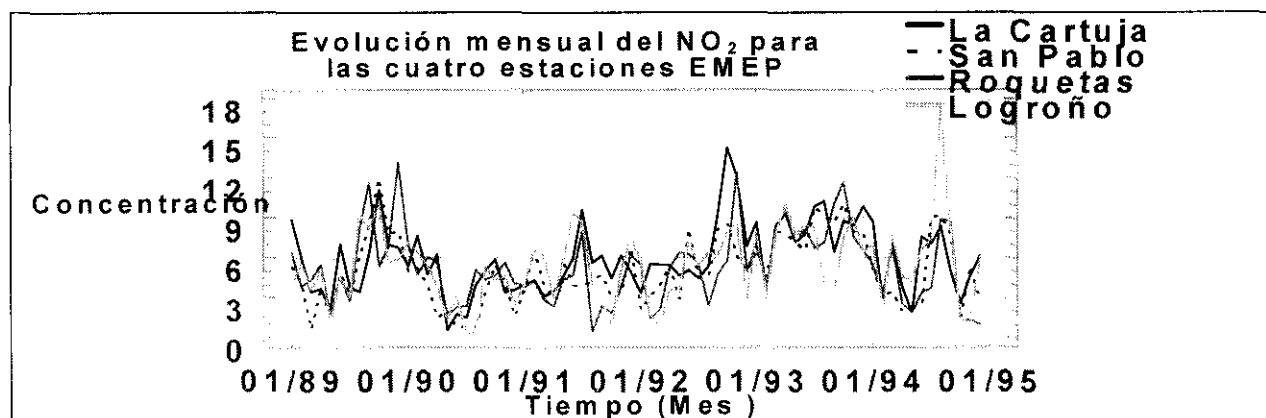
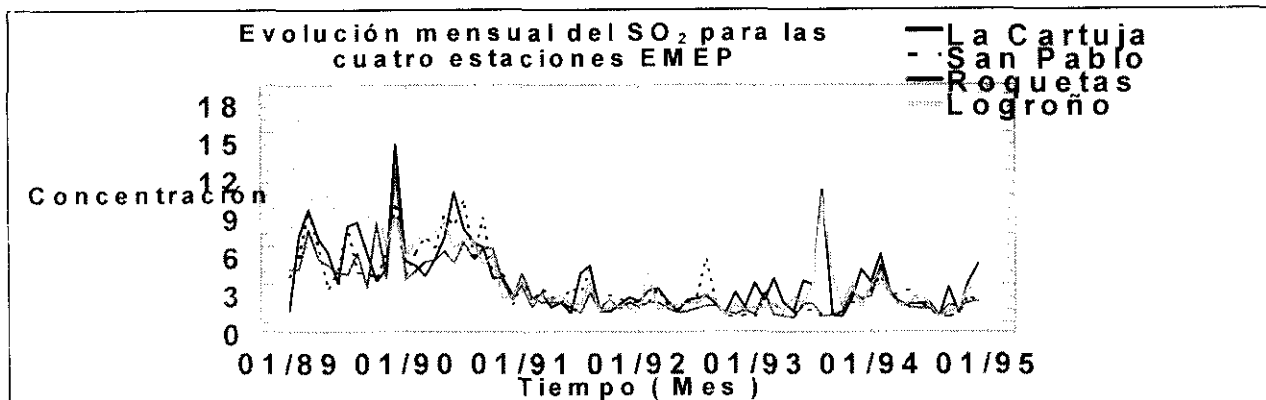


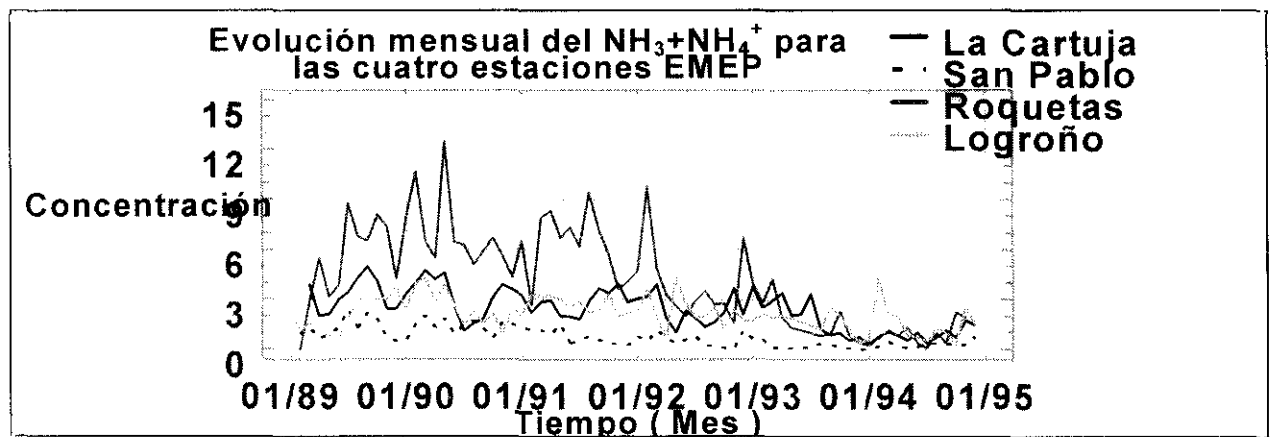
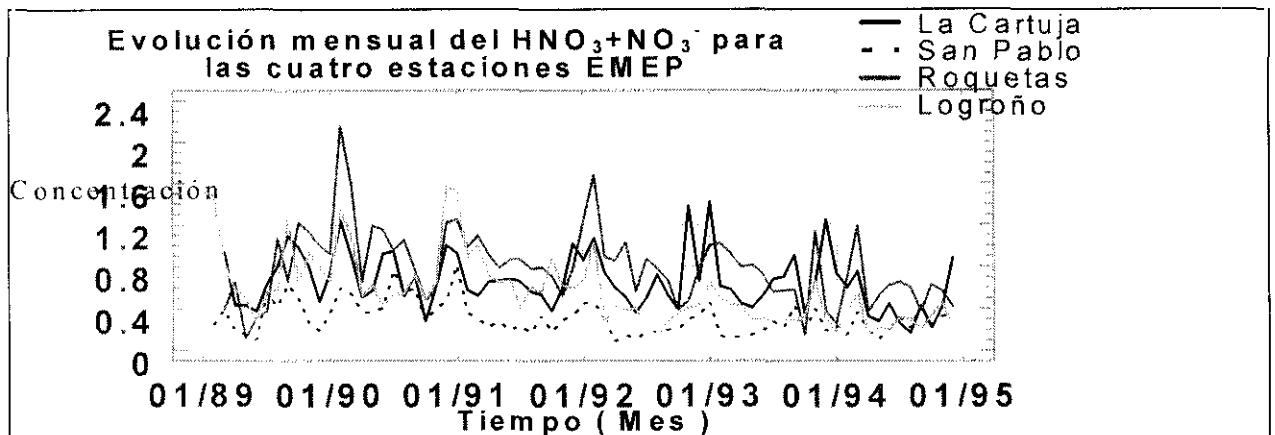
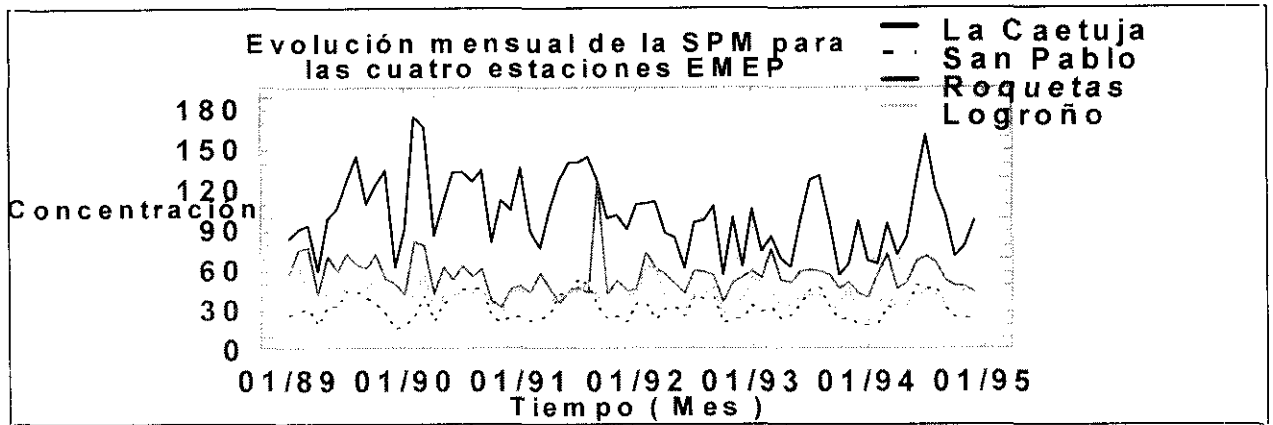
ANEXO III:

**EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MEDIA
MENSUAL PARA EL SO₂, NO₂, SO₄⁼, NH₄⁺, SPM,
HNO₃+NO₃⁻ Y NH₃+NH₄⁺**

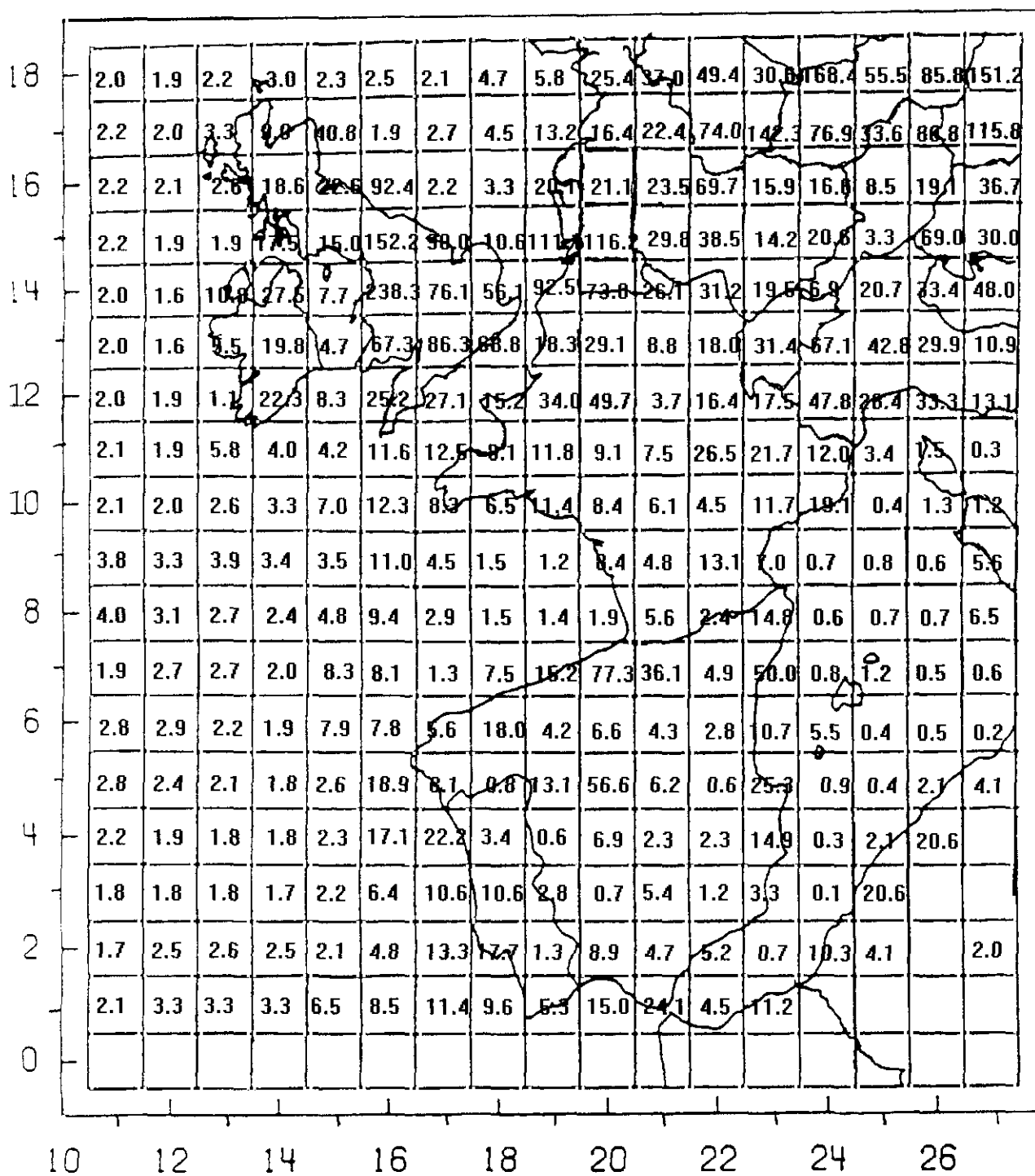
(Enero 1989-Diciembre 1994)

Nota: Unidades de la concentración: μgm^{-3}



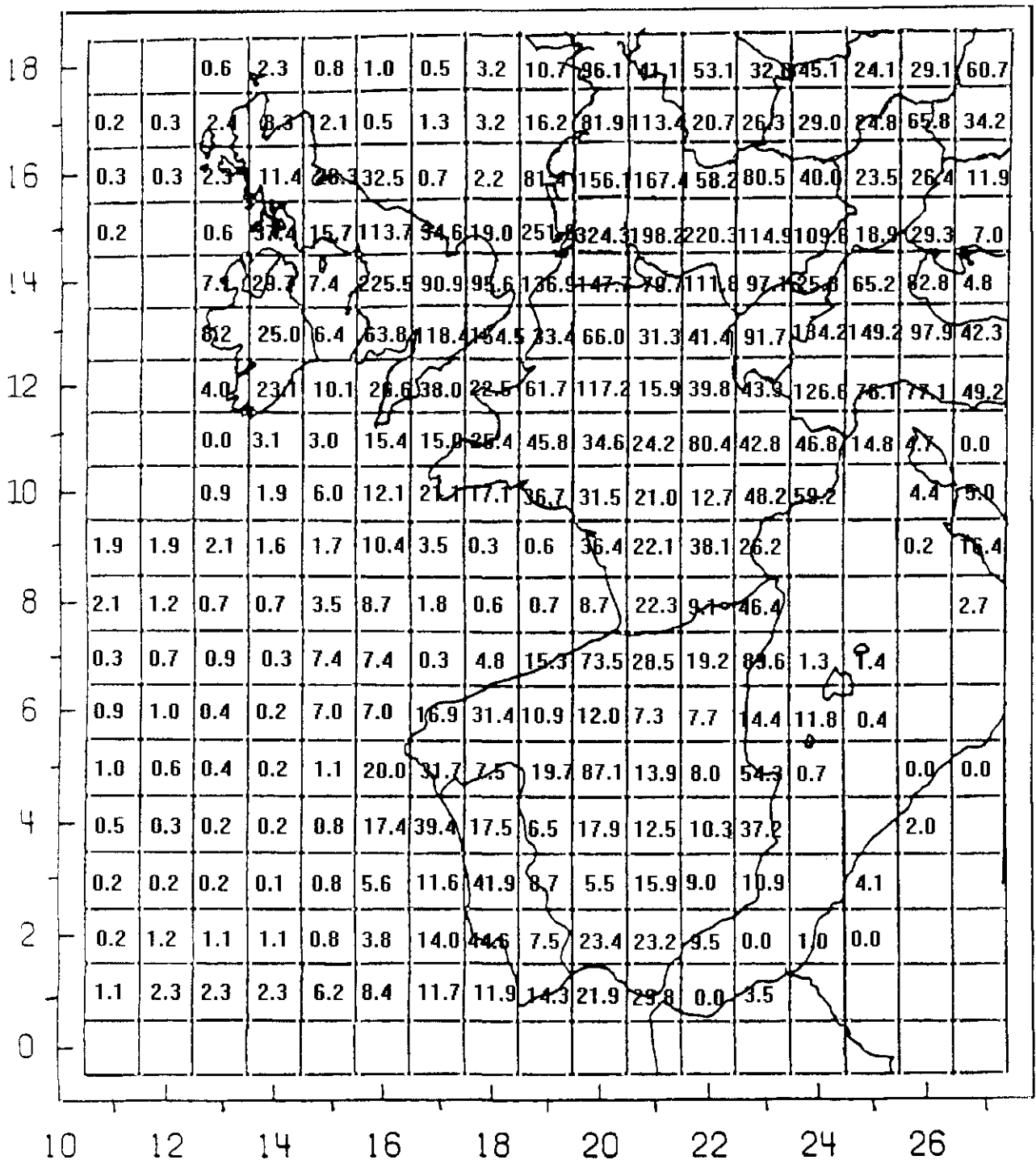


ANEXO IV:
EMISIONES DE S y NO_x EN EUROPA PARA EL
AÑO 1993



Emisión de S en la red EMEP. Año 1993

Unidades: 1000 Toneladas como S



Emisión de NOx en la red EMEP. Año 1993

Unidades: 1000 Toneladas como N

ANEXO V:
**MODELOS ARIMA PARA EL NO₂, NH₄⁺, SPM,
HNO₃+NO₃⁻ Y NH₃+NH₄⁺**

En este anexo nos limitaremos a citar los modelos ARIMA obtenidos para el resto de los contaminantes que se registran en la estación EMEP de Logroño:

V.1 NO₂.

El NO₂ constituye una serie que no es estacionaria en varianza, y con una tendencia que no era significativa. Para convertirla en estacionaria se procedió a transformar los datos tomando logaritmos neperianos. Su estacionalidad tampoco resultó significativa. Con la ayuda de las FAS y FAP se concluyó el proceso de identificación, estableciendo un ARIMA(0,0,1). El modelo ARIMA resultante, tras la estimación de los coeficientes, fue:

$$\text{Ln}C_t = 1.50366 + a_t + 0.34832a_{t-1}$$

V.2 NH₄⁺.

El modelo ARIMA que mejor se adaptaba al comportamiento de la serie temporal para el NH₄⁺ fue un ARIMA(0,0,1)(0,0,1)¹², tras la previa transformación de los datos que no eran estacionarios en varianza, tomando logaritmos neperianos. Tras la estimación de los coeficientes y su validación positiva el modelo resultante puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ln}C_t = -0.50203 + a_t + 0.26376a_{t-12} + 0.590a_{t-1} + 0.26a_{t-13}$$

V.3 SPM.

La SPM presenta una tendencia significativa estadísticamente, aunque no un ciclo estacional. El modelo que mejor se ajusto a su serie temporal fue un ARIMA(0,1,1). De modo que su expresión sería de la forma:

$$C_t = -0.10816 + C_{t-1} + a_t - 0.97004a_{t-1}$$

El hecho de que el coeficiente este próximo a 1 pudiera indicar que no es necesario tomar la diferencia que se ha tomado (Uriel, 1995).

V.4 $HNO_3+NO_3^-$.

Se efectúa una transformación de los datos para convertir la serie en estacionaria en varianza, y se lleva a cabo una diferencia de primer orden. La estacionalidad no resulta significativa. El modelo resultante es un ARIMA(1,1,1). Siendo este elemento el único, hasta el momento que presenta parte autorregresiva. La ecuación resultante es:

$$W_t = -0.01201 + 0.38346W_{t-1} + a_t - 0.95729a_{t-1}$$

$$W_t = \ln C_t - \ln C_{t-1}$$

V.5 $NH_3+NH_4^+$.

Se transforman los datos, tomando logaritmos, para hacer la serie estacionaria en varianza. Esta serie presenta tendencia y estacionalidad

significativa. El modelo resultante es análogo al obtenido para el caso del $\text{SO}_4^{=}$, es decir, un $\text{ARIMA}(0,1,1)(0,1,2)^{12}$. Éste expresado en forma compacta sería:

$$(1 - B)(1 - B^{12})C_t = \mu + (1 - \theta_1 B)(1 - \Theta_1 B^{12} - \Theta_2 B^{24})a_t \quad (37)$$

con;

$$\mu = -0.2229$$

$$\theta_1 = 0.79221$$

$$\Theta_1 = 1.23274$$

$$\Theta_2 = -0.49873$$