

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE C.C. FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I



**FORMACIÓN Y TRANSPORTE DE DIÓXIDO DE
NITRÓGENO EN LA CUENCA AÉREA DE MADRID EN
SITUACIONES EPISÓDICAS DE INVIERNO**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
POR Manuel Pujadas Cordero**

Bajo la dirección del Doctor:
Millán Millán Muñoz
Madrid, 2002

ISBN: 84-669-1755-1



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I

TESIS DOCTORAL

TÍTULO:

FORMACIÓN Y TRANSPORTE DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO EN LA CUENCA AÉREA DE MADRID EN SITUACIONES EPISÓDICAS DE INVIERNO

Realizada por : Manuel Pujadas Cordero

CIEMAT. Departamento de Impacto Ambiental de la Energía.
Ministerio de Ciencia y Tecnología
Avda. Complutense 22, 28040 Madrid

Dirigida por : Dr. Millán Millán Muñoz

Fundación CEAM
Parque Tecnológico de Valencia

(Noviembre 2002)

“Existe la meta pero no el camino. Lo que llamamos camino es sólo vacilación.”

Frank Kafka

A la memoria de mi madre.

ÍNDICE:

Agradecimientos

Resumen

1. Introducción.
2. Objetivos.
3. Los óxidos de nitrógeno como contaminantes atmosféricos. El papel del NO₂
 - 3.1 Fuentes y sumideros de NO_x.
 - 3.2 Vías de formación de NO₂ en áreas urbanas.
 - 3.3 Propiedades físico-químicas del NO₂.
4. El área de estudio: La cuenca aérea de Madrid.
 - 4.1 Climatología.
 - 4.2 Emisiones de NO_x en el área de estudio.
5. Instrumentación.
 - 5.1 Sensores Remotos.
 - 5.1.1 Detección remota pasiva de NO₂. El sensor remoto COSPEC V.
 - 5.2 Medida de NO, NO₂ y O₃ en muestras de aire.
 - 5.2.1 Técnicas de respuesta rápida para la medida de NO_x y O₃ por quimiluminiscencia con reactivos líquidos.
 - 5.2.2 Calibración de los analizadores de gases.
 - 5.3 Instrumentación meteorológica.
6. Optimización de la respuesta del sensor COSPEC V en modo NO₂.
 - 6.1 Análisis del funcionamiento general del COSPEC V.
 - 6.2 Análisis de la respuesta del COSPEC V en el modo NO₂.
 - 6.3 Mejoras implementadas en la operación del COSPEC V en el modo NO₂.
 - 6.3.1 Estabilización de la línea de base frente a cambios espectrales.
 - 6.3.2 Anulación de la deriva térmica.
 - 6.3.3 Eliminación de los cambios de señal por cambios de orientación del equipo.
 - 6.3.4 Mejora de la inestabilidad del AGC 1º.
 - 6.3.5 El prototipo DICOSPEC (Digital COSPEC).

-
7. Fase experimental I. Medida del contenido de NO₂ del penacho urbano de Madrid con Laboratorio Móvil.
 - 7.1 Diseño y ejecución de campañas de medida.
 - 7.2 Laboratorios Móviles de contaminación atmosférica.
 - 7.3 Campaña de medidas Enero '92.
 - 7.3.1 Resultados.
 - 7.3.2 Análisis y discusión de resultados.
 - 7.4 Campaña de medidas Noviembre '92.
 - 7.4.1 Resultados.
 - 7.4.2 Análisis y discusión de resultados.
 - 7.5 Campaña de medidas Febrero '94.
 - 7.5.1 Resultados.
 - 7.5.2 Análisis y discusión de resultados.
 - 7.6 Conclusiones de las campañas de medidas con Laboratorio Móvil.
 8. Diseño y montaje de una plataforma aerotransportable para medidas de contaminación atmosférica.
 9. Fase experimental II. Caracterización tridimensional del penacho urbano de Madrid con avión instrumentado.
 - 9.1 Campaña de medidas Febrero '95.
 - 9.1.1 Resultados.
 - 9.1.2 Análisis y discusión de resultados.
 - 9.1.3 Análisis Comparativo : Medidas de NO₂ con avión vs Medidas de NO₂ con COSPEC.
 - 9.2 Campaña de medidas Febrero '97.
 - 9.2.1 Resultados.
 - 9.2.2 Análisis y discusión de resultados.
 - 9.3 Conclusiones de las campañas de medidas con avion instrumentado.
 10. Conclusiones finales.
 11. Perspectivas futuras.

BIBLIOGRAFÍA.

ANEXOS :

- Anexo I. Espectroscopía de Correlación Dispersiva. El sistema COSPEC V.
- Anexo II. El prototipo DICOSPEC (Digital COSPEC).
- Anexo III. Mapas meteorológicos sinópticos del Instituto Nacional de Meteorología.

AGRADECIMIENTOS

A M³ por su dirección. Sus ideas y publicaciones históricas han alimentado este trabajo. A él le debo mi dedicación al estudio de la contaminación atmosférica y el interés por la teledetección. Lo poco que sé en estos temas se lo debo esencialmente a él.

A José Luis Mosquera por su amistad y su magnífico trabajo, que han constituido la base imprescindible sobre la que he podido avanzar. Gracias también por los miles de Km compartidos en los Laboratorios Móviles, por las horas dedicadas ante la pantalla del ordenador graficando tantos y tantos datos a lo largo de estos años y, sobre todo, muchas gracias porque frente a mi impaciencia y perfeccionismo, dos de mis peores defectos, supo poner su paciencia y lealtad.

Al Dr. Javier Plaza, mi querido amigo y colega, por tantas horas y esfuerzos compartidos. Por su inestimable ayuda y confianza, pese al cariz arriesgado de mis propuestas, y, sobre todo, gracias por ayudarme a paliar mis lagunas en química atmosférica, porque gracias a su calidad investigadora y a su conocimiento del tema, y a pesar de mi condición de físico, he podido, a lo largo de estos años, llegar a medioentender un par de cosas al respecto.

A mi colega la Dra. Begoña Artiñano por su amistad y por su apoyo permanente. Gracias también a su ayuda intelectual y a su consejo he podido llegar a terminar esta memoria. Gracias por ser también el catalizador necesario para superar tantos momentos difíciles en los que las exigencias del día a día prácticamente imposibilitaban compatibilizar las responsabilidades en el trabajo y la elaboración de esta memoria.

A mi amiga y colega la Dra. M^a Dolores Andrés, tan lejos físicamente pero siempre tan cercana con su apoyo. Su amistad, inteligencia, gran experiencia y conocimientos han jugado también un papel muy importante para que lograrse el objetivo final, enriqueciendo además con sus comentarios esta memoria. Su suave pero implacable presión en los últimos tiempos me ayudaron a marcar el ritmo de horas extras necesario para concluir el texto. Mil gracias Lola por todo ello.

A mis amigos y compañeros Juan Carlos Bezares, Dra. Lourdes Núñez, José Manuel Fernández, Pedro Salvador, Alberto Hernanz, Ramón Herráiz, José Miguel Reinares, Diana Alonso y Dr. Francisco Molero, por su permanente oferta de ayuda, por su disponibilidad a colaborar siempre que fue preciso y por sus comentarios y consejos que, entre otras cosas, me han hecho reflexionar sobre la importancia que también debe tener lo personal en mi escala de prioridades. Gracias a todos por aceptarme y soportarme en los buenos y en los malos momentos, que de todo ha habido en este largo proceso.

A la Facultad de C.Físicas de la U.C.M., mi primera escuela de ciencia, y en especial al Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I, por las facilidades y la colaboración que encontré entre sus profesores en la fase previa a la presentación de esta memoria. Quiero expresar de manera especial mi más sincero agradecimiento a la profesora Dra. Elvira Zurita, mi tutora en los últimos tiempos, por la ayuda y el apoyo prestados en el sprint final porque sin ellos no creo que hubiese llegado a la meta.

A los mecánicos especialistas del CIEMAT, en especial a Julián Olivares y Nicolás Mancebo y a Dionisio q.e.p.d., todos extraordinarios profesionales. Ellos tampoco me fallaron a pesar de las especiales exigencias de precisión que planteaba la fabricación de las distintas piezas que a lo largo de este tiempo les fui solicitando. Las discusiones técnicas con Julián sobre la idoneidad de los diseños que propuse siempre fueron constructivas y enriquecedoras. Gracias también por aguantar mis prisas.

Al grupo de Electrónica del CIEMAT, especialmente a Javier Alberdi, Estanislao Gamero y Antonio Molinero que con su gran experiencia, conocimiento y profesionalidad lograron implementar nuestras ideas sobre el

DICOSPEC.

A mis colegas del grupo de Modelización de la contaminación atmosférica del CIEMAT por las discusiones científicas que mantuvimos en distintas ocasiones.

A los pilotos de FLYSHARING, AIRBUSINESS, AEROSA y FLYJET por confiar en el planteamiento de nuestra investigación, por admitir una carga tan especial a bordo, por aceptar unos planes de vuelo tan sumamente extraños y por cumplir, en la medida de lo físicamente posible, cuantas instrucciones conseguí transmitirles a gritos durante los ensordecedores vuelos. Muchas gracias a Control Madrid por su comprensión y por admitir nuestras solicitudes de vuelo pese a sus peculiaridades.

A Paco Moya por las facilidades dadas para conseguir la información de la Base de Datos de la Red de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica del Ayto. Madrid y por su dedicación a este gran sistema instrumental del que puede sentirse orgulloso.

A la CICYT y a la Comisión EU por la financiación parcial de los proyectos en los que este trabajo encontró una cobertura parcial.

Al CIEMAT, y en concreto al Departamento de Impacto Ambiental de la Energía, antes PRYMA o Instituto de Medio Ambiente, y especialmente a sus antiguos directores Dr. F.Mingot y Dr. G.Maganto por la confianza que depositaron en mí y que siempre me demostraron, incluso cuando el riesgo de fracaso en las propuestas no era en absoluto despreciable.

Al profesor Dr. Pedro Salvador Salvador, mi jefe en el CSIC y mi primera referencia en la carrera científica, por fijarse en mí y potenciar mis inquietudes como investigador. A él le debo, sin duda y pese a todo, gran parte del devenir posterior de mi vida profesional.

A mis padres, a los que sencillamente les debo todo. Ellos me dieron la vida y me enseñaron a vivirla y gracias a su amor y ejemplo he podido plantearla en paz con todos y conmigo mismo, pudiendo dedicarla profesionalmente a lo que más me gusta, la Física.

A mi hermana Carmen y a su preciosa familia, por su cariño, ánimos y comprensión. Ellos nunca perdieron la esperanza de que esta memoria viese la luz y siempre me recordaron el compromiso contraído.

A Irene por su amor sin fisuras. No siempre fue fácil aguantarme, sin su cariño, paciencia y continuo apoyo me habría rendido cualquiera de esas tardes infinitas de fin de semana robadas al descanso para poder redactar este texto. Se que ese tiempo hurtado a su compañía no puedo devolvérselo pero desde este momento hago propósito de enmienda.

Al resto de mi familia y amigos, por el granito de ánimo aportado que sirvió de acicate permanente para conseguir llegar al final.

Muchas gracias a todos.

RESUMEN

La investigación que aquí se presenta tuvo su germen en 1991 dentro de las actividades del proyecto europeo MECAPIP (MEsometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula), financiado parcialmente por la Comisión Europea y coordinado desde el CIEMAT por el Dr. Millán Millán. Este proyecto planteaba un conjunto de hipótesis en las que se conectaban distintos fenómenos de contaminación atmosférica observados a escala regional en diferentes zonas de la geografía española, con situaciones sinópticas y procesos dinámicos atmosféricos que probablemente debían producirse a escala peninsular. Durante el desarrollo de este proyecto se realizaron algunos despliegues instrumentales de gran alcance y los resultados obtenidos confirmaron la existencia de esas interrelaciones, demostrando que ciertos fenómenos mesoescalares ponían en marcha eficientes mecanismos de transporte de contaminantes a media y larga distancia con alcances y consecuencias muy importantes. Los resultados más destacables se obtuvieron al estudiar los ciclos de formación y transporte de oxidantes fotoquímicos, ozono especialmente, que se desarrollan en la Península Ibérica durante los meses de verano, tanto en la costa mediterránea como en ambas mesetas, debidos a la formación de bajas presiones relativas de origen térmico (Millán, M. 1992).

Aunque la presente investigación estuvo conectada con ese esfuerzo experimental global, su planteamiento difirió bastante del empleado en el estudio concreto del problema del ozono (Plaza, J. 1999), y su ejecución corrió al margen del mismo en un amplio porcentaje. Puede considerarse que este trabajo es el resultado de plantear y abordar durante más de seis años el estudio de otro fenómeno físico-químico de gran importancia ambiental y que lógicamente presenta similitudes con el de los ciclos de contaminación fotoquímica antes mencionados. En este caso se ha intentado profundizar en los procesos relacionados con la formación y evolución espacio-temporal durante el invierno de la contaminación por óxidos de nitrógeno en el área de influencia de una gran ciudad. Para ello se ha planteado el estudio desde una perspectiva esencialmente experimental y novedosa en el contexto nacional.

Dada la escasez de datos sobre el tema de estudio y debido también al interés concreto del caso, el penacho elegido para este estudio fue el generado en el área metropolitana de Madrid, centrando la investigación en los procesos relacionados con su evolución durante la ocurrencia de condiciones episódicas invernales.

La parte central del trabajo se ha dedicado a caracterizar la evolución en el penacho de Madrid de un contaminante típicamente urbano, el dióxido de nitrógeno (NO_2) y los motivos más importantes que han determinado esta elección han sido los siguientes:

- a) los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el NO_2 en concreto constituyen un problema ambiental de primer orden en las grandes ciudades debido al notable aumento de su concentración en el aire de esas zonas, puesto que su carácter contaminante y su contribución en la formación del smog fotoquímico están poniendo en serias dificultades el cumplimiento de los estándares de calidad del aire en los últimos años.
- b) el papel crucial del NO_2 tanto en la formación fotoquímica del ozono troposférico a través de su fotólisis, como en la formación de otras especies como el NO_3 o el HNO_3 a partir de su oxidación, obliga a profundizar en la propia dinámica química de esta especie gaseosa primaria/secundaria dentro de un penacho urbano, cuestión aún por resolver de manera completa.
- c) Pese a su relativa inestabilidad química, el NO_2 presenta un interesante potencial como trazador de oportunidad de cara al seguimiento experimental en invierno de la dinámica dispersiva de casi cualquier penacho urbano.

Para poder llevar a cabo esta investigación en los términos previstos ha sido preciso afrontar y resolver una serie de retos y tareas de desarrollo instrumental imprescindibles para encarar con ciertas garantías de éxito las distintas fases experimentales del estudio. Entre estas tareas han destacado dos especialmente:

- i) la necesaria optimización del funcionamiento del sensor remoto COSPEC V, pieza esencial de este trabajo, cuyas limitaciones dificultaban la detección correcta e inequívoca de NO_2 en la troposfera, en ausencia de penachos industriales.
- ii) el diseño, preparación y operación de una plataforma aerotransportable equipada para la medida de contaminantes atmosféricos desde un avión (experiencia pionera en España). Esto debía permitir, en primer lugar, la documentación de ciertos fenómenos relacionados con la dinámica de un penacho urbano desde una perspectiva tridimensional y, en segundo término, ayudaría a confirmar las conclusiones que las medidas realizadas con el COSPEC permitiesen alcanzar.

Dada la trascendencia de estos desarrollos instrumentales y considerando que forman una parte esencial e indisoluble de esta investigación, se les dedica un espacio importante en esta memoria.

Como resumen breve de resultados, cabe anticipar que los datos obtenidos en este estudio experimental han sido determinantes para avanzar en dos direcciones principales:

- a) mostrar la existencia de un transporte de contaminantes, tanto a escala local como regional, en la cuenca aérea de Madrid, así como el desarrollo de ciertos patrones circulatorios de las masas de aire en la cuenca. Se ha demostrado por ejemplo, que la existencia de estas circulaciones de carácter local, muy comunes en los meses cálidos, también pueden producirse durante el invierno y en ausencia de condiciones sinópticas que favorezcan la ventilación de la cuenca aérea.
- b) obtener información sobre la evolución química de un penacho urbano y, en cierta medida, sobre la contribución de los distintos posibles mecanismos químicos de formación de NO_2 a la producción neta de este contaminante en el penacho. Esta parte, aunque incompleta debido a la complejidad intrínseca del tema, ha permitido documentar que el tiempo de vida de los penachos de NO_2 en esta cuenca aérea es inferior a un día, que el factor NO_2/NO_x máximo esperable en este penacho es del 75-80% , y que el tiempo para alcanzar este ratio es de unas horas, dependiendo de si el penacho se encuentra sometido a advección o queda estancado sobre el área urbana.

1. INTRODUCCIÓN

La evolución de cualquier sustancia o compuesto (gas o aerosol) en la atmósfera está condicionada por los procesos físicos que tienen lugar en la parcela de aire en donde dicha sustancia se encuentra y por la propia evolución química de la misma, que generalmente depende de las condiciones de contorno del medio atmosférico (composición química, temperatura, flujo actínico disponible, etc.). Esto implica que un estudio físico-químico atmosférico de carácter experimental pueda llegar a constituir una empresa de envergadura, siempre que los fenómenos de contaminación a investigar se desarrollen en escalas espaciales amplias.

Los procesos de difusión y transporte atmosféricos son algunos de los fenómenos que condicionan la formación de los denominados *penachos urbanos* sobre las grandes ciudades. Se trata de masas de aire con altas concentraciones de contaminantes que envuelven las ciudades y cuya presencia se deja sentir en primer lugar sobre las zonas emisoras pero cuyos efectos, como consecuencia del transporte por efecto del viento, llegan a ser notables a escalas muy superiores a las de la propia área urbana.

Las ciudades ubicadas en terrenos complejos, especialmente en valles o en emplazamientos costeros han sido objetos del máximo interés, debido a la existencia en estas cuencas aéreas de flujos locales cíclicos que favorecen la recirculación de los contaminantes atmosféricos y la degradación paulatina de la calidad de su aire ambiente (*Günsten, H. et al 1988, Lalas, D.P et al 1987, Cerutti, C. et al 1985*).

Existen sin embargo, otro tipo de emplazamientos urbanos, grandes y medianos, alejados de estas áreas de ventilación difícil, que no han padecido históricamente los problemas ambientales típicos de las ciudades industrializadas, pero cuya pujanza económica emergente o cuya ubicación estratégica están propiciando el crecimiento de sus poblaciones y actualmente ya presentan una evolución muy preocupante en su calidad ambiental. La constatación, por ejemplo, de que en esos entornos, tanto la concentración ambiental de ozono durante el verano, como las concentraciones de NO_x y partículas durante el invierno, superan reiteradamente los niveles máximos recomendados por la Organización Mundial de la Salud y las distintas normativas ambientales internacionales es un serio motivo de preocupación, pero no el único. En efecto, cuando por la acción del viento, por ejemplo, estas concentraciones disminuyen en las áreas urbanas, los contaminantes primarios como secundarios son dispersados en la atmósfera lo que en muchos casos simplemente aleja el problema de las áreas fuente.

Todas las grandes ciudades, con independencia de su perfil económico/industrial, comparten una circunstancia común que determina la tendencia negativa en sus índices de calidad del aire: una población creciente y un parque automovilístico también en constante crecimiento. Por ello, la mayor parte de las emisiones contaminantes a la atmósfera que se producen en estos núcleos apenas tienen un sesgo estacional, porque proceden del tráfico, a diferencia de las originadas por la actividad en los edificios de viviendas o públicos, que suelen aumentar sensiblemente en invierno.

Entre los factores que caracterizan la problemática de las emisiones contaminantes urbanas destacan la movilidad de gran porcentaje de las fuentes, su número creciente, la escasa altura a la que éstas emiten los productos de sus combustiones, la dificultad de ventilación del entorno inmediato (calles flanqueadas por edificios altos, túneles, etc.), la alta frecuencia con que se efectúan las emisiones y, finalmente, sus características químicas. Lógicamente cuando más desarrolladas vertical y horizontalmente están las ciudades mayores dificultades pueden existir para la adecuada renovación del aire que las envuelve, produciéndose incluso graves efectos a microescala como la acumulación de contaminantes en ciertas calles mal ventiladas, el denominado denominado en inglés "street canyon effect". Estas situaciones pueden agravarse especialmente cuando, debido a la existencia de condiciones físicas de contorno adversas, la ventilación natural de esas regiones ya sea de por sí precaria. Ello puede tener un carácter crónico,

consecuencia de la topografía compleja del asentamiento urbano y/o de las condiciones climáticas del entorno, o puede ser más esporádico y tener lugar sólo cuando se desarrollan ciertas situaciones meteorológicas. En ambos casos, las poblaciones afectadas pueden quedar envueltas durante días en grandes nubes de aire contaminado cuya calidad disminuye rápidamente.

Los problemas de contaminación atmosférica derivados de la actividad urbana tienen, por tanto, unas características bastante definidas, sin embargo, las metodologías y técnicas potencialmente aplicables a su estudio pueden ser muy diversas. La discusión sobre el modo idóneo de abordar la investigación científica de los fenómenos relacionados con la contaminación atmosférica polariza en ocasiones la opinión de los investigadores involucrados, sin embargo, la idoneidad de hacerlo desde unas u otras perspectivas es sólo función de los objetivos que se marquen en cada caso, siendo todas ellas generalmente complementarias. El enfoque más clásico en el estudio de ambientes urbanos suele basarse principalmente en el análisis estadístico de los datos aportados por las redes de vigilancia atmosférica, que afortunadamente ya existen en la mayoría de las grandes ciudades del mundo. No obstante, la experiencia demuestra que este tipo de procedimientos es bastante limitado y que sólo suelen proporcionar información adecuada en la determinación de tendencias evolutivas generales a medio y largo plazo, puesto que las concentraciones registradas por las estaciones de medida de las redes urbanas tienen una representatividad espacial limitada a un dominio bastante restringido y, en todo caso, se trata de información referida a condiciones en superficie.

El aprovechamiento de estas redes para objetivos de investigación suele ser una tarea compleja puesto que el diseño y desarrollo de esas infraestructuras ha ido respondiendo normalmente a criterios relacionados con la protección a la salud de la población o la información al público, parámetros poco adecuados para una aplicación dirigida al estudio de procesos físico-químicos atmosféricos. En algunos casos, el rápido crecimiento de las ciudades producido en los últimos años ha propiciado que la cobertura espacial de muchas de estas redes sea incluso claramente insuficiente, lo que unido a los cambios producidos en el perfil químico de las emisiones debidos al cambio de la composición de los combustibles que se utilizan y a los cambios producidos en las tecnologías de combustión, ha generado un desfase entre la aparición de los nuevos problemas ambientales y su detección y seguimiento.

La problemática asociada con la contaminación de origen fotoquímico es una de las cuestiones relacionadas con la degradación del aire troposférico más importante de todas las surgidas en los últimos años (*WMO, 1986, 1990; Last, J.A. et al 1994*). El notable incremento en los países desarrollados de la concentración troposférica de contaminantes secundarios de fuerte carácter oxidante, como por ejemplo el ozono, puso en su momento en guardia a la comunidad científica y a las autoridades de los países afectados. La razón de esta alarma hay que buscarla lógicamente en las consecuencias negativas de tipo sanitario, ambiental y económico que está produciendo este aumento de la capacidad oxidante del aire en las capas bajas de la atmósfera. Esta toma de conciencia ha ido promoviendo la redacción de un conjunto de normativas encaminadas a proteger tanto a la población como a los ecosistemas naturales y a los cultivos sensibles, ante las nuevas circunstancias ambientales (*CE 1992, 1999, 2000 y 2002 ; BOE 1995*). Sin embargo, el éxito de su aplicación es incierto debido a la compleja naturaleza del problema, cuya solución pasaría por limitar las emisiones de algunos gases precursores (óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles), algo todavía difícil de lograr pese a la implementación de tecnologías mitigativas (catalizadores, etc) dado el incesante incremento del número de fuentes. La solución definitiva deberá pasar probablemente por una revolución tecnológica en materia energética y esto, no parece inmediato, al menos desde un punto de vista de viabilidad económica.

La investigación del fenómeno de la contaminación fotoquímica ha puesto de manifiesto la importancia del transporte atmosférico de masas de aire contaminado a escala regional o a mesoescala. Cuando por efecto de la advección los contaminantes secundarios generados a partir de los precursores emitidos en las áreas

urbanas alcanzan las áreas receptoras (zonas rurales, otras poblaciones, áreas naturales protegidas, etc.) se genera un impacto que en algunos casos puede tener carácter crónico, si estas zonas se encuentran en el camino natural de las circulaciones locales propias de la región y a sotavento de las ciudades.

Ante estos procesos de transporte atmosférico desarrollados a escala regional se percibe con mayor nitidez la dificultad que entraña una investigación basada en el uso de redes de vigilancia locales y exclusivamente urbanas. No obstante, la escasez de sistemas de medida alternativos, operativos y económicamente asequibles, ha sido probablemente uno de los principales obstáculos para la realización de este tipo de estudios en algunas de las cuencas aéreas más afectadas por esta clase de problemas ambientales urbanos. En nuestro país existen varios ejemplos de entornos sujetos a esta problemática, aunque puede decirse que cada caso es único y difícilmente extrapolable. El de la ciudad de Madrid y su área metropolitana es, probablemente, uno de los más importantes, aunque sólo sea por el tamaño de la población potencialmente afectada, y de los más representativos de lo que sucede en un área urbana continental de gran tamaño.

En el contexto de la Península Ibérica, este caso presenta características propias interesantes y diferenciadas, tanto desde el punto de vista climatológico como desde una perspectiva química, sin embargo, los esfuerzos dedicados a su investigación han sido escasos y limitados en sus propios medios y planteamientos. La escasez de datos fiables y útiles, tanto de emisión como de inmisión de contaminantes en la región, y sobre todo, la falta de un conocimiento contrastado y bien documentado de los fenómenos que tienen lugar en esta cuenca aérea desde un punto de vista tridimensional y que gobiernan o influyen en la evolución de la contaminación atmosférica en la misma, explican que hasta hace pocos años los resultados de los ejercicios de modelización de la contaminación atmosférica en la región centro peninsular fueran poco exitosos. Afortunadamente, esta situación ha comenzado a cambiar y los resultados de la modelización de la contaminación fotoquímica en la cuenca aérea de Madrid (*Palacios, 2001*), apoyados en las investigaciones experimentales realizadas previamente (*Pujadas, M. et al. 1992; Artiñano, B. et al 1993; Plaza, J. et al. 1996*) y en la preparación de un exhaustivo inventario de emisiones (*Palacios, 1995*), han resultado satisfactorios en la reproducción de los procesos de formación y transporte de ozono desarrollados en esta región durante la época de verano.

Desgraciadamente, no puede decirse lo mismo con respecto a la modelización de los procesos de contaminación atmosférica que se desarrollan durante el invierno en Madrid, muy importantes por el efecto negativo que tienen en esta época sobre la salud en los segmentos de población más sensibles. En este terreno, la modelización no ha conseguido tan buenos resultados y ello se debe, entre otras cosas, a la escasez de trabajos de investigación experimental sobre la contaminación urbana por NO_x.

Partiendo de la importancia del tema y de esta situación de cierto vacío, esta investigación se ha fijado como objetivo fundamental el estudio de algunos de los fenómenos menos documentados y más interesantes: la dinámica físico-química invernal del penacho urbano de Madrid, un penacho rico en NO_x que puede tomarse como prototipo de la problemática ambiental exclusivamente urbana. Para ello, el planteamiento ha buscado un enfoque distinto del habitual, completando la visión bidimensional y más o menos local aportada por las redes de vigilancia y apostando por el uso de otras estrategias experimentales más adecuadas para el seguimiento de la evolución de dicho penacho, basadas en técnicas dinámicas con cobertura espacial y temporal amplia. Por ello, frente a los métodos de muestreo y medida en superficie de contaminantes atmosféricos, homologados por la Environmental Protection Agency de los EE.UU. (USEPA) y por la Agencia Europea del Medioambiente (EEA) e internacionalmente aceptados, pero estrictamente aplicables a estaciones de medida fijas, se han empleado otros sistemas y metodologías que permitiesen obtener información intensiva y extensiva tanto en superficie como en estratos superiores. De entre éstas, las técnicas más relevantes han sido las siguientes:

- la **Espectrometría de Correlación Dispersiva (ECD)**, como técnica de **detección remota pasiva** de NO₂ operable en tiempo real desde la superficie y en movimiento.
- la realización de muestreos y análisis de contaminantes atmosféricos en el seno del propio penacho urbano desde pequeños **aviones instrumentados** equipados con analizadores de respuesta rápida, para conseguir una cobertura tridimensional en el rango de la mesoscala con una buena resolución espacio-temporal.

El interés por la Espectroscopía de Correlación como técnica remota se inició en los años 60 del siglo XX y fue desarrollada en varios frentes casi de manera simultánea lo que dio lugar al diseño de distintos tipos de instrumentos, por ejemplo, de tipo dispersivo (*Newcomb, G.S. and M. Millán, 1970*), interferométrico (*NASA 1971*), y no dispersivo basado en correlación por filtro de gas (*Ward, T.V. and H.H. Zwick 1975*).

En el caso dispersivo, es decir, cuando se trabaja con ECD se puede utilizar el fondo radiativo solar como fuente luminosa y en esa configuración pasiva la aplicación de la técnica permite detectar gases traza en la atmósfera terrestre. Si la geometría de las medidas es cenital, es decir, si se analiza radiación solar difusa cenital, esta técnica permite realizar medidas de columna gaseosa, posibilitando además su operación en movimiento. De este modo, pueden cubrirse zonas bastante amplias (decenas de kilómetros) en tiempos inferiores a una hora. No obstante, el empleo de luz natural conlleva también algunos inconvenientes por la falta de control sobre el fondo radiativo y éstos se dejan sentir especialmente cuando las concentraciones del gas de interés no son elevadas, como es normalmente el caso de la contaminación urbana si se compara, por ejemplo, con la contaminación de origen industrial.

El instrumento empleado en este trabajo ha sido el Espectrómetro de Correlación COSPEC V, un sensor remoto comercial basado en la ECD y diseñado para la medida pasiva de SO₂ y NO₂. La bibliografía recoge ampliamente los buenos resultados obtenidos con este sensor en la detección del SO₂, especialmente en aplicaciones relacionadas con la monitorización de la dispersión de penachos industriales (*Hoff, R.M. and Millán, M.M. 1981; Onderlelinden, D. 1984*) o de emisiones volcánicas (*Ota, R. et al 1978; Stoiber, R.E. et al. 1981; Stoiber, R.E. et al. 1983; Millán, M.M. et al. 1985*), siendo esta última la aplicación actual más extendida (*Galindo, I. et al. 1998; Weibring, P. et al. 1998; Watson, I.M. et al. 2000*). En contraste, existe una falta de aplicaciones satisfactorias documentadas relativas a la medida de NO₂, que en todo caso se refieren también al estudio de penachos industriales (*Beilke, S. et al. 1981; Elshout, A.J and S. Beilke, 1984; Alonso, L. et al 1993*). Esta ausencia de experiencias publicadas sobre medida de NO₂ con COSPEC en contaminación urbana, planteó inicialmente graves incertidumbres sobre la viabilidad de esta aplicación, aunque después de una primera fase de estudio y mejora de las características instrumentales del equipo en el modo de medida de NO₂, estas dudas quedaron despejadas obteniéndose excelentes resultados (*Pujadas, M. et al 2000*).

Con respecto al empleo de aviones en esta investigación, su interés indiscutible como herramienta de gran valor ya estaba demostrada en numerosos estudios y proyectos internacionales (*Davis, D.D. et al. 1974; Joos, E. et al 1990; Nickerson, C.E. et al. 1992*) sin embargo, al no disponerse en España de un sistema de estas características y al carecer del presupuesto necesario para contratar los servicios de algún avión instrumentado extranjero, la materialización de esta idea constituyó un reto importante y supuso un esfuerzo notable de desarrollo instrumental, constituyendo una experiencia innovadora en nuestro país, ya que no existían experiencias similares previas (*Pujadas, M. et al. 1997*).

Cuando en el año 1991 se inició la investigación que aquí se presenta, los únicos datos existentes relativos a la contaminación atmosférica en la cuenca aérea de Madrid eran los proporcionados por la Red de vigilancia del Ayuntamiento de la capital, que posteriormente fueron completados en 1993 por los de la Comunidad

Autónoma de Madrid, y los resultados derivados de alguna experiencia pionera en el estudio del transporte de contaminantes en la región (*Castro, M. y col. (1985)*). El análisis preliminar de estas fuentes de información tan sólo permitía un acercamiento limitado al estudio del fenómeno propuesto que, además debía estar sufriendo importantes cambios, debido a las modificaciones urbanísticas que estaban teniendo lugar en el área metropolitana de Madrid y a la implantación de nuevas políticas ambientales. Esto no sólo afectaba a la distribución espacial de las emisiones sino a las características químicas de los contaminantes emitidos, lo que también influía sobre las tendencias de los niveles de inmisión de los distintos gases. En este sentido, los análisis de los datos de la Red del Ayto. indicaban entonces, y confirman ahora, que en Madrid, al igual que en otras ciudades con historia reciente parecida, se ha ido produciendo un descenso paulatino de las concentraciones ambientales medias de SO₂, por la reducción del uso del carbón a nivel doméstico, y un incremento de las de otros compuestos (O₃, NO₂, Benceno, partículas, etc) (*Castromil, S. 2001, Fernández, J. 2002*). De este modo, el problema ambiental ha cobrado una nueva dimensión cuya solución es mucho más compleja puesto que ya que no se trata de controlar sencillamente la emisión de un contaminante primario como el SO₂.

La existencia de programas europeos de I+D ha permitido trabajar en los últimos años en la investigación de estos temas y los resultados deben ayudar a orientar las futuras políticas de mejora de la calidad del aire en las ciudades. Algunos de estos programas han implicado directamente a la ciudad de Madrid, como el denominado AUTOOIL (*Skouloudis, A.N. 1997, Skouloudis, A.N. 2000*), por ejemplo, en donde la capital ha sido seleccionada junto con otras ciudades europeas para estudiar los posibles escenarios de contaminación presentes y futuros como función de la previsible evolución del parque automovilístico en cada caso. Otras acciones han buscado mejorar el nivel de información de base como punto de partida para realizar un diagnóstico más correcto y completo de la situación y hacer un seguimiento de las medidas aplicadas. Este sería el caso del denominado proyecto RESOLUTION (Life 99 Project) que se puso en marcha a finales del año 2000. En ese proyecto se planteó medir NO₂ y benceno en 300 puntos de la ciudad de Madrid utilizando muestreadores pasivos aprovechando los soportes del alumbrado público de las calles. Este incremento de la sensibilidad por estos temas también se ha percibido en la Comunidad Autónoma de Madrid que desde una perspectiva territorial más amplia, ha puesto en marcha una importante mejora de la Red regional de vigilancia de la calidad del aire.

La investigación que aquí se presenta se adelantó en el momento de su inicio a esta situación de traspaso de competencias y de implantación de redes de vigilancia regionales, por lo que la información utilizada no incluye la proporcionada por las estaciones de esta nueva Red situadas en los principales núcleos urbanos de la Comunidad, excluyendo la capital. En definitiva, este estudio intenta cubrir el vacío de información que existe y constituye una contribución significativa para el mejor conocimiento de la evolución físico-química del penacho de Madrid en situaciones de invierno.

En esta memoria se ha optado por realizar una presentación de los resultados seleccionados siguiendo la cronología de su obtención en las diferentes campañas de medida llevadas a cabo entre los años 1992-1997. Se considera que ésta es la mejor forma de mostrar los resultados puesto que el diseño de las campañas de medida y los desarrollos instrumentales necesarios para su realización fueron surgiendo y apoyándose en el análisis de los datos obtenidos en cada etapa, y con este formato de presentación la evolución de la investigación puede entenderse más claramente.

2. OBJETIVOS

Los objetivos principales de este trabajo han sido los siguientes:

- i) La caracterización espacial (tridimensional) del penacho urbano de Madrid en condiciones episódicas de invierno.
- ii) La documentación experimental de las áreas afectadas en la región por la circulación del penacho de NO₂ urbano durante las situaciones de transporte en invierno.
- iii) La caracterización experimental del proceso de formación de NO₂ en este penacho urbano y de su relación con las condiciones de contorno.

Para la consecución de estos objetivos se precisaba la obtención de un importante volumen de datos sobre la nube urbana en tiempo real y el planteamiento de experimentos con una perspectiva espacial lo más amplia posible, para obtener una visión suficientemente completa de los fenómenos. Por ello ha sido imprescindible desarrollar y alcanzar previamente una serie de hitos de carácter técnico entre los que merecen destacarse los siguientes:

- i) La optimización del funcionamiento del sensor remoto pasivo COSPEC V en el modo de medida de NO₂, instrumento clave en el estudio dinámico de la advección del penacho urbano en la cuenca aérea.
- ii) El diseño y desarrollo de una plataforma aeroportable, operable en tiempo real desde cualquier pequeño avión no reactor para la obtención de información básica tridimensional sobre las concentraciones de óxidos de nitrógeno y ozono en la cuenca aérea.

3. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO COMO CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS. EL PAPEL DEL NO₂.

En la atmósfera existen siete especies diferentes de óxidos de nitrógeno cuya importancia como contaminantes varía ampliamente de unas a otras. La relación completa de estos compuestos es la siguiente: óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂), óxido nitroso (N₂O), dióxido de dinitrógeno (N₂O₂), trióxido de dinitrógeno (N₂O₃), tetróxido de dinitrógeno (N₂O₄), y pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅).

Aunque, en términos generales, el óxido nitroso sea la especie más abundante de todas las mencionadas, su escasa reactividad química (tiempo de vida estimado en la atmósfera 120 años) impide que sea considerado como contaminante. Del resto de esos compuestos, los más abundantes en atmósferas contaminadas son el NO y el NO₂, cuya suma se denota como NO_x, debido a su estrecha relación de interconversión.

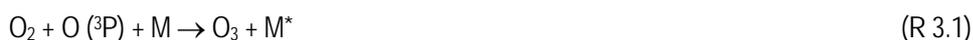
Los NO_x juegan un papel crucial en muchos procesos físico-químicos atmosféricos (Crutzen, P.J. 1970). En la alta troposfera constituyen la mayor fuente de ozono (C.W. Spicer, 1977) y en atmósferas contaminadas no sólo son precursores de ozono sino de otros compuestos típicos del smog fotoquímico, tanto orgánicos como inorgánicos y tanto en fase gaseosa como sólida. Además son precursores del ácido nítrico, cuya eliminación de la atmósfera por deposición seca o por transferencia a las gotas de agua (nubes y lluvia) contribuye directamente a la deposición ácida.

Por otro lado, la implicación de los óxidos de nitrógeno en el denominado calentamiento global del planeta es también de suma importancia (Crutzen, P.J. 1970). En efecto, aunque los NO_y (*) no contribuyen directamente de manera significativa al fenómeno al no presentar las distintas moléculas, en general, bandas de absorción muy importantes en la región infrarroja del espectro, su influencia indirecta a través de la producción fotoquímica de ozono es notable. Esto es así debido a la alta eficiencia del O₃ como absorbente infrarrojo, unas 2000 veces superior a la eficiencia del CO₂. El N₂O es el único óxido de nitrógeno que contribuye al efecto invernadero de forma significativa al presentar una eficiencia de absorción infrarroja 200 veces superior a la del CO₂. Las estimaciones teóricas indican que en la actualidad el óxido nitroso podría ser el responsable de aproximadamente el 5% del calentamiento global observado, prediciéndose un peso creciente de este compuesto en el fenómeno.

La generación de aerosoles secundarios a partir de los NO_x es otro motivo de interés en este terreno puesto que en el balance energético de la Tierra el papel de los aerosoles es también crucial al modificar directa o indirectamente el albedo y perturbar la emisión infrarroja terrestre (Horvath, H. 1998).

Desde el punto de vista de la química atmosférica, uno de los óxidos de nitrógeno más importantes es el NO₂. El principal motivo de ello es la facilidad con que el NO₂ puede ser descompuesto fotolíticamente y en la posibilidad que ello abre para la formación de ozono.

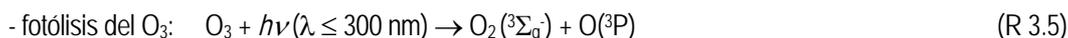
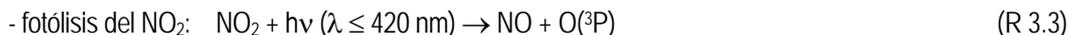
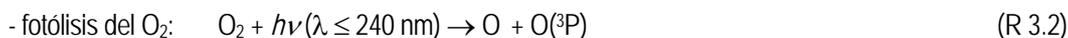
En efecto, la única vía de formación de ozono conocida es la recombinación de una molécula de oxígeno con un átomo de oxígeno en su estado base siguiendo la reacción exotérmica:



donde M es cualquier molécula capaz de recibir la energía residual producto de la reacción, y M* es la

(*) Nota.: Se conoce como NO_y, a la suma del NO_x más otros óxidos y ácidos de nitrógeno, entre los que se incluyen HNO₃, HNO₂, NO₃, N₂O₅, el nitrato de peroxiacetilo (PAN) y se excluye el N₂O.

molécula excitada. Sin embargo, existen muy pocas vías para la producción natural de átomos de oxígeno $O(^3P)$ y entre ellas cabe citar como más importantes a los siguientes mecanismos de fotodisociación molecular:



Debido al efecto de filtrado de la capa de ozono estratosférico la radiación solar recibida en superficie a nivel del mar tiene como límite inferior de longitudes de onda aproximadamente los 300 nm. Por ello el mecanismo fotolítico (R 3.3) es el único de los anteriores que puede tener lugar eficientemente en la troposfera. El elevado rendimiento de esta reacción fotodisociativa crece de 0.8 en los 397.8nm hasta 1 en los 300nm (Atkinson, R. and A.C. Lloyd, 1984) de ahí la gran importancia del NO_2 como molécula clave en el control de la capacidad oxidante de la troposfera. Esta disociación del NO_2 es rápida y para condiciones de radiación solar típicas del verano en latitudes templadas, el tiempo de vida medio del NO_2 es de aproximadamente dos minutos.

Existe una tercera reacción que cierra el ciclo fotolítico iniciado en (R 3.3):



Esta reacción de oxidación del óxido nítrico con ozono es muy rápida ($k=1,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Las reacciones R 3.1, 3.3 y 3.6, conforman un mecanismo fotoquímico cerrado que, en caso de producirse en una atmósfera aislada, conducirían al cabo de poco tiempo a una situación estable en la que las concentraciones de NO , NO_2 y O_3 habrían alcanzado el equilibrio fotoestacionario. En este caso, la formación de ozono puede describirse como una función de la concentración inicial de NO_2 , en la que la cantidad de O_3 crece cuando el NO decrece y viceversa, siendo esto expresado en la conocida *relación de Leighton* (cita) del modo siguiente:

$$O_3 = \frac{k_2 NO_2}{k_1 NO} \quad (R 3.7)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de reacción de (3.6) y (3.3) respectivamente.

Este sencillo modelo no incluye los mecanismos que transforman NO en NO_2 sin consumo de O_3 y por ello no explica la formación neta de ozono en atmósferas contaminadas. En estos mecanismos paralelos intervienen los compuestos orgánicos volátiles (COV) porque la degradación y posterior oxidación de los hidrocarburos reactivos en presencia de átomos de oxígeno y radicales hidroxilo, por ejemplo, da lugar a la formación de radicales libres que se transforman en radicales peróxido que son los que finalmente reaccionan con NO para producir NO_2 siguiendo un esquema general del tipo:



Una vez iniciado este consumo del monóxido y la formación del dióxido de nitrógeno, la evolución depende

fundamentalmente de la disponibilidad de radiación solar adecuada. La fotólisis del NO_2 según (3.3) controla la producción de ozono según (3.1) y el NO continúa reaccionando vía (3.8) alimentando de nuevo a (3.3). El equilibrio dinámico se alcanza en un punto cuyas características dependen de las condiciones ambientales que se produzcan en cada caso. Por ejemplo, cuando se limita la fotólisis de NO_2 la formación de ozono se detiene y cuando la abundancia de NO, VOC y radiación solar lo permiten el equilibrio se desplaza netamente hacia la formación de ozono.

Este es el papel principal del NO_2 en la formación del smog fotoquímico aunque no el único. Este gas también interviene de manera decisiva en la formación de otros contaminantes fotoquímicos como los peroxi-nitratos, entre los que destaca especialmente el nitrato de peroxiacetilo (PAN), que se forman a partir de la reacción del dióxido de nitrógeno con radicales acetilo.

Existen finalmente razones relacionadas con el carácter contaminante del NO_2 y con sus efectos directos sobre los organismos vivos y materiales, que incrementan si cabe el interés por mejorar el conocimiento sobre todo lo relacionado con este gas, especialmente en aquellas zonas densamente pobladas o con cultivos y medios naturales sensibles, en los que un incremento en el nivel de exposición puede generar nuevos problemas. Es importante destacar que por su propia toxicidad el NO_2 puede afectar gravemente a la salud humana actuando sobre el sistema respiratorio. La sintomatología concreta es difícil de determinar pero, en general, las afecciones más comunmente descritas son la irritación pulmonar, la inducción de bronquitis y neumonía, y una notable reducción de la resistencia del organismo a las infecciones respiratorias (*Jerald et al. 1994*). Con respecto a los daños directos inducidos por el NO_2 sobre los ecosistemas, la razón más importante está conectada con el principal mecanismo de eliminación atmosférica de este gas que, como se comentará más adelante, conlleva la acidificación de la lluvia que se recoge en amplias áreas lo que ha perjudicado seriamente algunos ecosistemas terrestres y acuáticos.

3.1. Fuentes y sumideros de NO_x

Existen distintas vías, tanto antropogénicas como naturales, para la formación de NO_x y de entre todas cabe destacar: la combustión, la desnitrificación y nitrificación de suelos y las descargas eléctricas en la atmósfera. A continuación se describen estos mecanismos brevemente y de manera individual.

Combustión:

Existen tres tipos de NO_x que pueden producirse en una combustión y que se clasifican en función de la vía de formación :

- NO_x del combustible (*Fuel- NO_x*)
- NO_x térmico (*Thermal NO_x*)
- NO_x naciente (*Prompt NO_x*)

El *fuel- NO_x* es muy importante, especialmente en combustiones en las que el combustible es rico en nitrógeno como carbón, fuel oil, aceites pesados, biomasa, etc. Se forma a partir de la ruptura de los enlaces C-N y de la inmediata reacción del átomo de nitrógeno con el oxígeno presente en el aire de combustión. Este es el principal mecanismo de formación de óxidos de nitrógeno cuando se utilizan este tipo de combustibles porque por debajo de los 1800°C , los enlaces C-N son más débiles que el triple enlace del N_2 . La formación de *fuel- NO_x* es prácticamente independiente de la temperatura de combustión hasta los 1300°C , a partir de ese valor crece su rendimiento. Este proceso de formación de NO_x depende, por tanto, de dos factores fundamentales, la presencia de enlaces con nitrógeno en el combustible y la disponibilidad de oxígeno.

El *thermal-NO_x* se genera en cualquier proceso de combustión que se realice a alta temperatura (>1000°C) como resultado de la oxidación rápida del nitrógeno del propio aire de combustión. En esas condiciones la molécula de O₂ se disocia y los átomos de O generados se combinan rápidamente con N₂ produciendo NO y un átomo de nitrógeno que a su vez reacciona con una molécula de O₂ para producir más NO. Este proceso químico de formación de NO_x se denomina mecanismo de Zeldovich y debido a la importante energía de activación de la primera etapa, cuya constante de reacción es $k = 1.4 \times 10^{14} \exp(-78.5/RT)$, tiene especial relevancia cuando se utilizan combustibles gaseosos cuyas temperaturas de llama son muy elevadas o cuando se trata de las combustiones desarrolladas en motores de combustión interna en donde se alcanzan altas temperaturas y presiones. La formación de NO_x térmico depende por tanto de la temperatura pico de la llama, de la disponibilidad de O₂ y del tiempo de residencia.

El *prompt-NO_x* se genera en llamas ricas en combustible. En estas condiciones el nitrógeno molecular del aire y los hidrocarburos pueden reaccionar formando CN o HCN que posteriormente puede ser oxidado a NO_x, siguiendo el mecanismo propuesto por Fenimore (Fenimore, C.P. 1970). La generación de NO_x por esta vía comienza a partir de temperaturas de combustión de unos 1200°C y el rendimiento de este mecanismo es claramente inferior al de los anteriores.

En términos generales el 90% del NO_x generado es fuel-NO_x cuando el combustible es carbón, y esta cifra baja hasta el 50% cuando se trata de fuel-oil. El resto es NO_x térmico.

En todos estos casos el principal compuesto generado es realmente óxido nítrico, sin embargo, como consecuencia de la inmediata oxidación de una cierta fracción de este NO inicial se producen también cantidades variables de NO₂ que siempre están por debajo del 10% del NO producido.

En la actualidad en los países más desarrollados, las fuentes industriales y el transporte rivalizan como fuentes de NO_x aportando a la atmósfera cantidades globales de óxidos de nitrógeno muy similares, aunque a escala espacial reducida sus pesos relativos difieren mucho. Con respecto a las emisiones debidas a la quema de biomasa en incendios forestales o en labores agrícolas, se estima que las cantidades globales de NO_x producidas por esta vía son actualmente inferiores, aunque comparables, a las debidas a las otras combustiones. En este caso, sin embargo, la producción de óxidos de nitrógeno sí puede diferenciarse claramente por el tipo de combustible, puesto que al no alcanzarse temperaturas muy altas, las emisiones están muy ligadas al contenido de nitrógeno fijado en cada tipo de planta, de tal forma que los factores de emisión asociados con la combustión de residuos agrícolas suelen doblar a los asociados a la combustión de material forestal.

Emisión desde la superficie (suelos) :

Aunque se conoce poco sobre los mecanismos que gobiernan la emisión de NO_x desde los suelos ricos en nitrógeno, parece que la autodescomposición del nitrito en solución produce varios compuestos de nitrógeno entre los que se incluyen el NO y el NO₂, aunque este último se emite en menor proporción al quedar adsorbido sobre los materiales y el agua del suelo. En aguas superficiales y costeras con saturación en nitritos también se han observado emisiones de NO_x debidas a la descomposición fotoquímica del NO₂, sin embargo, el conjunto de zonas húmedas (incluido el mar) afectadas por este problema constituyen una fuente global despreciable.

Producción por descargas eléctricas atmosféricas:

La producción de NO_x a partir de las descargas eléctricas en el aire durante las tormentas está considerado como el proceso de fijación de nitrógeno atmosférico más importante en términos globales (Chameides, W.L.

et al. 1977; Griffing, G.W. 1977; Peyrous, R. And R.M. Lapeyre 1982). En este caso, los óxidos de nitrógeno son generados a partir de la disociación térmica del N₂ debido al calentamiento resistivo que se produce tanto a lo largo del canal de descarga del rayo como en la onda de calor que se genera en su entorno inmediato. Existen incertidumbres importantes sobre el volumen de estas emisiones a nivel global, y muchos autores estiman un cómputo total superior al debido a las emisiones antropogénicas en todo el planeta (Stark, 1996). Esta fuente natural de NO_x es la que permite un aporte regular de nitratos al suelo a través de los procesos de deposición y lo que ayuda a su fertilización pasiva.

A pesar del error asociado a las estimaciones de la contribución de cada una de estas fuentes, existen en la literatura balances generales a nivel planetario global. Uno de los resúmenes más completos (Lee et al. (1997)) se recoge en la tabla siguiente:

FUENTE	NO _x (Tg(N) / a)
Industria y tráfico de superficie	22 (13 - 31)
Quema de biomasa	7.9 (3 - 15)
Descargas eléctricas (rayos)	5 (2 - 20)
Suelos	7 (4-12)
Tráfico aéreo	0.9 (0.7 - 1.0)
N ₂ O + O → 2 NO (estratosfera)	0.64 (0.4 - 1)

La mayor incertidumbre en este balance se refiere a las cantidades de NO_x producidas durante las tormentas. Los datos actuales indican que típicamente unas 2000 tormentas están activas simultáneamente en todo el mundo en cada momento, produciendo del orden de unas 100 descargas eléctricas por segundo. Sin embargo, la clarificación del rendimiento de estos fenómenos atmosféricos como fuentes naturales de NO_x es difícil, aunque todo apunta a que podría modificar sustancialmente los cálculos globales actualmente manejados. La mayoría de los datos utilizados se basan en la información recogida durante las campañas experimentales realizadas en el hemisferio norte en la franja de latitudes 30°N - 60°N para el estudio de estos fenómenos tormentosos (por ejemplo, en los proyectos LINOX y EULINOX, Holler et al. 1998 a, b). En algunas de estas campañas se emplearon aviones sofisticadamente instrumentados y distintos sistemas de teledetección, lo que permitió obtener información sobre los compuestos químicos gaseosos generados durante el desarrollo de tormentas con fuerte aparato eléctrico. Sin embargo, quedan aún por explorar de manera adecuada las regiones tropicales, en donde el desarrollo de estos fenómenos es de la máxima relevancia. Cabe esperar, por tanto, que tras los necesarios estudios en estas zonas, la contribución de las tormentas al inventario global de emisiones de NO_x quede más ajustada y clarificado su importante papel.

Por último, en regiones remotas troposféricas existe otra vía para el incremento de los niveles de NO_x, que no siempre es considerada como fuente. Se trata de las intrusiones estratosféricas que en determinadas condiciones pueden aportar cantidades apreciables de óxidos de nitrógeno y ozono a la troposfera que en algunos casos alcanzan la superficie (Cuevas, E. 1995).

Con respecto a los sumideros de NO_x hay que decir que los mecanismos más eficientes de eliminación de NO_x en la troposfera son los relacionados con su oxidación progresiva hasta la formación de compuestos tales como el ácido nítrico o el PAN. Estos procesos de transformación finalizan normalmente con deposición

atmosférica por vía seca o húmeda. Los distintos estudios realizados sobre la velocidad a la que se producen estos fenómenos han encontrado valores muy variados que normalmente dependen de la relación de concentraciones entre los hidrocarburos nometánicos y los NO_x presentes en el aire.

Por ejemplo, en el caso de masas aéreas contaminadas con emisiones urbanas, las velocidades de conversión de NO_x a HNO₃ y PAN pueden oscilar entre el 2-3 % hasta el 24% h⁻¹.

3.2 Vías de formación de NO₂ en áreas urbanas

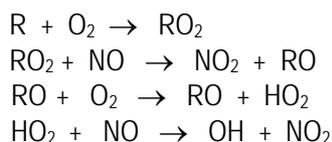
El NO₂ troposférico tiene un carácter dual como especie gaseosa ya que puede emitirse directamente (contaminante primario) en algunos de los procesos antes descritos o puede ser producido en la atmósfera (contaminante secundario) a partir de especies precursoras. Los mecanismos de formación secundaria son diversos y en parte desconocidos, dificultando notablemente el estudio de este compuesto. En ambientes urbanos, por ejemplo, la profusión de fuentes de NO_x implica, por un lado, una notable emisión de NO₂ y por otro, que se produzcan las condiciones necesarias para la formación de importantes cantidades de NO₂ secundario por distintas rutas, dada la gran variedad de especies emitidas en estas zonas. A continuación se exponen las diferentes vías para la generación secundaria de NO₂:

- Oxidación directa de NO con O₃



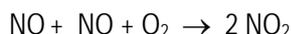
Esta reacción, ya citada (R 3.6) de oxidación del monóxido de nitrógeno con ozono, la antes citada (R 3.6), es la ruta más directa para la formación de dióxido de nitrógeno en la atmósfera y describe la principal vía de eliminación de ozono en las capas bajas de la atmósfera, siempre que se den las condiciones adecuadas (exceso de NO, escasez de compuestos orgánicos y flujo actínico limitado).

- Reacciones de radicales alquilperoxilo (RO₂):



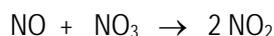
La reacción de compuestos orgánicos (alcanos) con OH, HO₂, etc. genera radicales alquilo (R). Estos reaccionan posteriormente con O₂ formándose radicales alquilperoxilo (RO₂) que a su vez reaccionan con NO produciendo NO₂ por una doble ruta. Una directa y otra indirecta a partir de los radicales alcoxi generados.

- Reacción de dos moléculas de NO en presencia de O₂



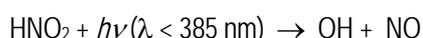
Normalmente ésta es una reacción con escaso rendimiento neto ambiental por su lentitud pero no debe despreciarse su ocurrencia en el seno de penachos industriales antes de su dilución efectiva, dadas las elevadas concentraciones de NO presentes. Por ello, en zonas afectadas por emisiones de fuentes estacionarias cercanas, esta vía puede ser significativa.

- Reacción del monóxido de nitrógeno con el radical nitrato :

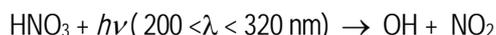


El radical nitrato se produce a partir de la reacción de NO_2 con ozono y, por tanto, la rápida reacción del monóxido con NO_3 podría ser una vía importante de generación neta de NO_2 . Sin embargo, el radical NO_3 es un compuesto fácilmente fotolizable con radiación de $\lambda < 560 \text{ nm}$, por lo que esa reacción sólo se produce por la noche. Por otra parte NO_3 puede reaccionar con NO_2 , siendo ésta una de las rutas principales para la formación final de ácido nítrico, como se comentará posteriormente.

- Fotólisis del ácido nitroso HNO_2 y posteriores reacciones del OH y el NO formados



- Fotólisis del ácido nítrico HNO_3 (reacción muy lenta e irrelevante en la troposfera)



Estas últimas reacciones son escasamente relevantes en la formación de NO_2 en atmósferas urbanas frente a las dos primeras.

3.3 Propiedades físico-químicas del NO_2

Entre las propiedades físico-químicas más importantes de cualquier gas están sus características ópticas, es decir, su comportamiento frente a la interacción con un campo electromagnético con energía comprendida en la región óptica del espectro. Este comportamiento depende fundamentalmente de la estructura molecular del gas y de la naturaleza de sus enlaces químicos, aunque la presión y temperatura a la que se encuentre pueden condicionar su comportamiento en algunas regiones espectrales.

El NO_2 es una molécula lineal sin momento dipolar permanente y con tres modos vibracionales fundamentales cuyas frecuencias propias son las siguientes (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$\nu_1 = 3.92 \cdot 10^{13} \text{ Hz } (7.66 \text{ } \mu\text{m}); \nu_2 = 2.26 \cdot 10^{13} \text{ Hz } (13.25 \text{ } \mu\text{m}); \nu_3 = 4.86 \cdot 10^{13} \text{ Hz } (6.17 \text{ } \mu\text{m})$$

En la región de energías correspondiente a la región ultravioleta-visible del espectro el NO_2 presenta numerosas transiciones entre niveles electrónicos. Estas producen que el espectro de absorción de este gas en esa zona sea bastante complejo, alcanzándose las máximas secciones eficaces de absorción en el rango de los 400 nm. Ello determina el color pardo de este gas. En la **figura 1** (Seinfeld and Pandis, 1998) se presenta el espectro de absorción de la molécula de NO_2 a 298 K en una zona importante de la citada región electromagnética.

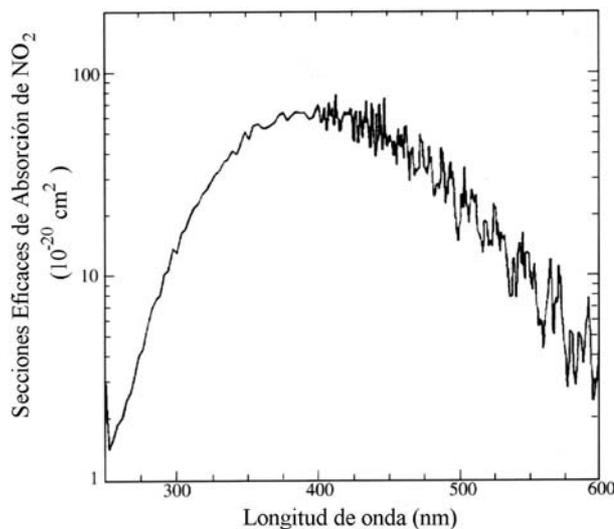


Figura 1. Secciones eficaces de absorción de la moléculas de NO₂

La ausencia de picos de absorción y el paulatino descenso de los valores de la sección eficaz en la zona de energías inferiores a 400 nm está directamente relacionada con la disociación molecular que el NO₂ experimenta ante esa radiación. La eficiencia cuántica de la fotólisis del NO₂ (reacción 3.3) es dependiente de la longitud de onda de la radiación incidente según muestra la **figura 2** (Seinfeld and Pandis, 1998).

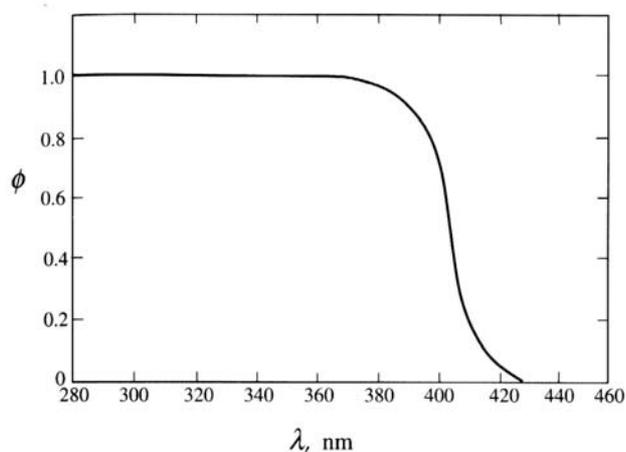


Figura 2. La eficiencia cuántica de la fotólisis de NO₂

Aunque la energía del enlace NO - O es aproximadamente de 300 kJ mol⁻¹, es decir, la correspondiente a fotones de 400 nm, la distribución de eficiencias cuánticas y su posición dependerá de la temperatura del gas porque ello implica que las moléculas parten de estados energéticos base distintos. De este modo, cuando la temperatura del gas aumenta la región de transición entre la zona de absorción y la zona de fotólisis total se traslada a longitudes de onda ligeramente más largas.

4. EL AREA DE ESTUDIO : La cuenca aérea de Madrid.

El territorio que en este trabajo se denomina cuenca aérea de Madrid supera al comprendido en los límites geográficos administrativos de la Comunidad Autónoma de Madrid. Esta región se encuentra situada prácticamente en el centro geográfico de la Península Ibérica quedando la ciudad de Madrid centrada también en la zona ($\approx 40^{\circ}30' N$ and $3^{\circ}30' W$). En la **figura 3** se presenta un mapa de la topografía suavizada de la región y el contexto peninsular en donde está ubicada.

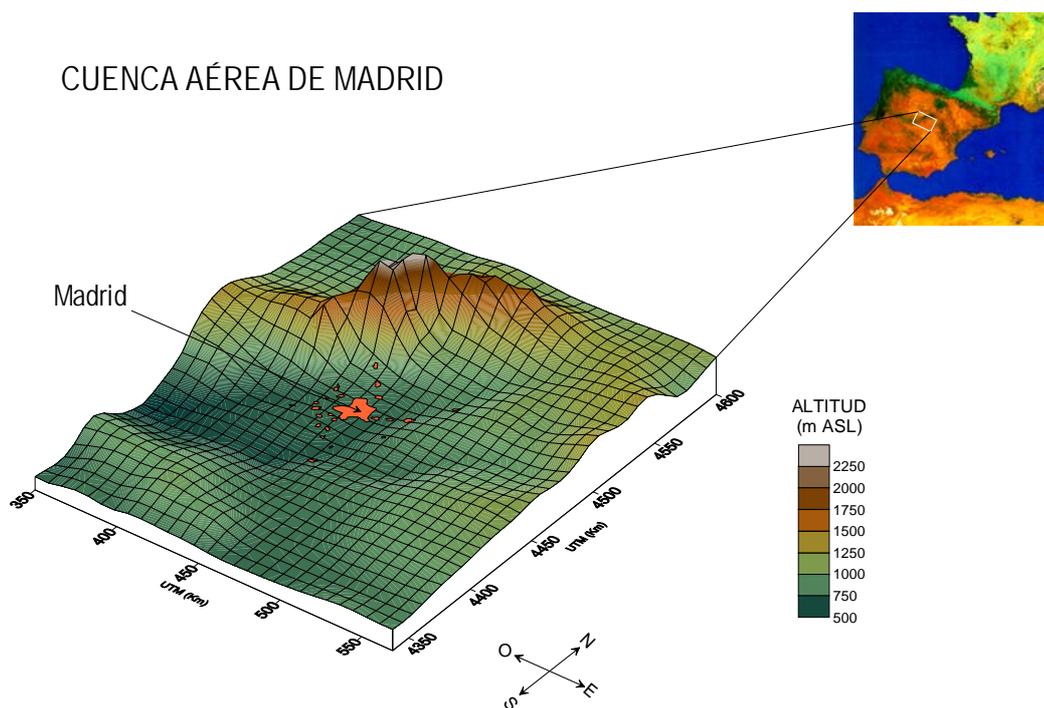


Figura 3

Esta cuenca aérea, estrechamente vinculada a la cuenca fluvial del río Tajo, está geográficamente delimitada del siguiente modo:

- al N-NW por la cordillera del Sistema Central, con alturas máximas cercanas a los 2400 m y cuyas laderas más próximas a la capital se encuentran a unos 40 Km.
- en la zona NE-E no existen grandes cumbres, pero la altitud media del terreno va aumentando continuamente hasta alcanzar la Sierra Ministra, (a unos 130 Km de Madrid) hacia el límite con las provincias de Guadalajara y Soria, y por el E hasta las estribaciones de la Serranía de Cuenca a unos 150 Km de Madrid.
- el límite sur de la cuenca queda definido por los Montes de Toledo, situados a unos 100 Km de la capital y cuyas cotas máximas superan los 1400m.
- el valle del Tajo orientado NE-SW cruza la región por su tercio sur.
- la zona SW es la única de esta cuenca que no tiene una barrera natural y es la vertiente por donde tienen su salida las aguas de las corrientes fluviales más importantes de la región que prácticamente en su totalidad son finalmente canalizadas por el río Tajo que fluye hacia el SW.

Esta topografía proporciona un amplio rango de altitudes en la zona (460-2400 m) aunque la mayor parte del territorio se encuentra a 600 - 800 m de altitud en lo que constituye una amplia meseta en su zona central con una suave inclinación general NE-SW.

El área que comprende a la capital y a las poblaciones satélites más cercanas está emplazada sobre esta meseta cuyo accidente topográfico más importante es el valle del río Manzanares, corriente que nace a unos 45 Km al NNW de Madrid y cruza la ciudad discurriendo suavemente hacia el SSE hasta alcanzar el río Jarama, afluente del Tajo. La zona metropolitana tiene una altitud media de 650-700 m y presenta algunas pendientes suaves orientadas en general hacia el valle del río. En términos generales, si se considera un eje N-S de unos 15 Km de longitud sobre el terreno de la capital, el desnivel máximo entre los extremos ronda los 150 m estando la parte baja en el sur.

Considerando que los accidentes topográficos que definen esta cuenca aérea general están bastante alejados entre sí, es posible afirmar que ésta es una cuenca abierta y amplia.

4.1 Características climatológicas

Atendiendo a la clasificación climática del sistema Köppen (*Köppen, W. 1948*), la cuenca aérea de Madrid tiene un clima del grupo C, concretamente del tipo Csa, es decir, un clima mediterráneo continental (*Critchfield 1983*). Se trata por tanto, del clima subtropical típico de la fachada occidental de los continentes aunque lógicamente con los matices propios de la degradación continental que agudiza las temperaturas extremas y aumenta la sequedad. La influencia atlántica viene atenuada por las sierras del Sistema Central y el influjo mediterráneo por el Sistema Ibérico.

En estas latitudes la circulación general atmosférica propicia cambios claros entre el invierno y el verano siendo típicas, no sólo en esta cuenca aérea sino en la Península Ibérica en general, las siguientes situaciones (*Cuadrat, J.M y M.F. Pita, 1997*):

En verano las zonas de altas presiones subtropicales se desplazan hacia el norte dificultando el paso a las borrascas del Frente Polar, propiciando entonces el ambiente cálido y seco. En las zonas del interior peninsular suelen desarrollarse, sin embargo, bajas presiones de origen térmico que suelen terminar con la formación de tormentas.

En invierno, las altas presiones subtropicales se desplazan normalmente hacia el sur permitiendo la entrada de depresiones atlánticas que vienen acompañadas de lluvias. No obstante, es frecuente la instalación en el interior del continente de un anticiclón térmico que provoca tiempo frío y seco y que puede extender su acción hacia la Península Ibérica, impidiendo entonces la penetración de las borrascas frontales.

Con respecto a las temperaturas y a las precipitaciones, existe una marcada estacionalidad en su comportamiento. Los inviernos son fríos, con un moderado número de días con heladas, y las situaciones de inversión térmica persistente son relativamente frecuentes. Los veranos son calurosos con temperaturas máximas en las zonas bajas de la cuenca por encima de los 35°C durante más de un mes. En primavera y otoño las temperaturas son suaves, siendo la bonanza de la estación otoñal un rasgo característico. Con respecto a las lluvias, las mayores suelen producirse en primavera y en otoño con origen tormentoso, siendo éste un aspecto bastante variable (*Capel, J.A. 1981*).

Estas características promedio de la región presentan un claro gradiente geográfico que va desde las montañas del Sistema Central hasta el valle del Tajo. Esto se refleja tanto en las precipitaciones como en el

campo de temperaturas, siendo las zonas de la parte norte de la cuenca las más lluviosas y frescas. Junto a esto, el área metropolitana de Madrid presenta las peculiaridades típicas de los grandes asentamientos urbanos (Sukopp, H. and P. Werner 1991) siendo especialmente destacable el fuerte efecto de isla térmica (López Gómez, A. y otros 1995).

Los vientos dominantes en la región son de componente SW seguidos de los del NE con escasa diferencia. En general, durante el día son más frecuentes los primeros y por la noche los segundos. Las velocidades medias correspondientes a los vientos del SW son las más elevadas y por tanto son las que dan lugar a las mayores renovaciones de aire en Madrid. Los meses de Noviembre y Diciembre son los que normalmente presentan vientos con menor velocidad media (≈ 7 km/h) (Higuera, E. 1997). Cuando estas circunstancias invernales tienen lugar de manera persistente la región suele encontrarse bajo la influencia sinóptica de sistemas de altas presiones. Ello produce periodos de pobre ventilación con fuertes inversiones térmicas de superficie y de subsidencia que conducen a la acumulación de los contaminantes en la zona y al desarrollo de episodios de contaminación urbana.

4.2 Emisiones de NO_x en el área de estudio.

La ciudad de Madrid junto con su corona metropolitana (Alcobendas, Alcorcón, Fuenlabrada, Getafe, Leganés, Móstoles y S. Sebastián de los Reyes) constituye la mayor zona urbana de España, con una población que supera ligeramente los 3.8 millones de habitantes. En estas condiciones, la inmensa mayoría de las emisiones de óxidos de nitrógeno que se producen en la región son de origen antropogénico.

Las fuentes contaminantes en el área son por orden de importancia el tráfico, la actividad industrial y las instalaciones domésticas.

El tráfico es la fuente de NO_x más importante. En la Comunidad de Madrid hay matriculados más de 2.300.000 vehículos a motor de 2 o 4 ruedas con un perfil de edades y tecnologías que en la actualidad está evolucionando a buen ritmo pero que aún mantiene un importante volumen de vehículos que no disponen de catalizador. A este parque privado hay que sumarle el del transporte público con una flota municipal en Madrid de más de 1800 autobuses, el tráfico de vehículos industriales, etc.

La actividad industrial constituye en la región la segunda fuente contaminante, aunque a notable distancia de la anterior. No hay apenas instalada industria pesada básica, ni de refino de petróleo, ni grandes instalaciones de combustión, que son las potencialmente más contaminantes. El panorama industrial madrileño está dominado por la industria ligera con actividades de transformación o auxiliares, con instalaciones de pequeño y mediano tamaño. Estas industrias se localizan de forma dispersa en todo el territorio de la provincia de Madrid, con especial concentración en la zona sur del área metropolitana a distancias superiores a los 15-20 km de la capital y hacia el E a lo largo del llamado Corredor del Henares a distancias superiores a 25 km de Madrid. Todas estas industrias efectúan sus emisiones desde chimeneas bajas (< 40 m).

La tercera fuente de NO_x en la región la constituye el consumo doméstico de combustibles fósiles y gas natural, fundamentalmente para la producción de calor para calefacción. Aunque en los últimos 20 años el parque de calderas de carbón en Madrid ha disminuido sustancialmente, aún existen numerosas instalaciones de este tipo repartidas por la ciudad. En los municipios de la corona metropolitana desarrollados fundamentalmente en la década de los 60, abundan sin embargo los sistemas de gasóleo y fuel-oil.

Todas estas emisiones producidas en el área metropolitana por estas fuentes se producen de un modo geográficamente aislado y su conexión con las emisiones producidas en otras ciudades o en polígonos de

industria pesada es muy improbable. A modo de ejemplo, señalar que para encontrar un área industrial de verdadera entidad hay que recorrer 200 Km en dirección sur (Puertollano, Ciudad Real).

Existen inventarios de emisiones recientes de las emisiones de NO_x producidas por el tráfico en el área administrativa de la Comunidad Madrid, (*CORINAIR 2001; Palacios, M. 1995*), computándose los siguientes valores anuales:

- NO_x > 60.000 Ton / año
- Partículas > 4300 Ton / año

Estas cantidades son referencia importante pero no hay que olvidar las debidas a otro tipo de fuentes, como el transporte aéreo, sin duda también relevantes en la región pero muy difíciles de valorar. Aunque las emisiones de la zona aeroportuaria de Barajas en superficie sean considerables, las producidas a distintas alturas son también relevantes y marcan una diferencia a resaltar.

5. INSTRUMENTACIÓN

A continuación se relacionan los distintos equipos y sistemas empleados en las distintas fases de esta investigación.

5.1 *Sensores remotos.*

La detección remota óptica, o teledetección, de contaminantes atmosféricos se basa en el análisis de los efectos que se producen sobre una cierta radiación luminosa cuando esta interacciona con los compuestos gaseosos de interés, alejados normalmente del punto de análisis (*Curran, P.J. 1985*). Estas técnicas, al no precisar de muestreo del aire, ofrecen múltiples posibilidades de implementación, por ejemplo la operación desde satélites artificiales o desde aviones o, más sencillamente, el trabajo con sistemas ubicados en tierra, como los utilizados en este estudio. Existe la idea errónea de que la información atmosférica proporcionada por estos últimos es poco interesante, debido a su restringida cobertura espacial, sobre todo si se la compara con la producida por los sensores remotos orbitales. Este planteamiento ignora que los equipos basados en medidas en tierra son idóneos para la realización de estudios atmosféricos, especialmente si tienen lugar en la troposfera y tanto a escala local como regional, que es el ámbito en el que se desarrollan los fenómenos de contaminación atmosférica implicados típicamente en las áreas urbanas. En estas circunstancias, una buena resolución espacio-temporal en la caracterización de estos procesos es una cuestión crítica, y algo difícil de obtener por otro tipo de medios. Los sensores que han volado hasta ahora en satélites artificiales tienen, hoy por hoy, escasa capacidad para proporcionar información sobre la composición química de las capas más bajas de la atmósfera y ello deja un margen de maniobra muy importante al resto de sensores remotos. Pese a esta aparente situación de ventaja, la aplicación de la teledetección desde superficie para el estudio de la contaminación atmosférica en áreas urbanas ha tenido suerte desigual, dependiendo ello del tipo de técnicas empleadas.

El uso de técnicas remotas activas, que introducen en la atmósfera la radiación luminosa de análisis de una manera controlada, ha sido mayoritaria en este tipo de aplicaciones frente al empleo de las técnicas remotas pasivas, que aprovechan fondos radiativos naturales para realizar sus medidas, y todo ello pese al elevado coste y discreta movilidad de los instrumentos basados en las primeras.

Entre los sensores activos más utilizados destacan los sistemas LIDAR (Light Detection and Ranging), DIAL (Differential Absorption LIDAR), DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) o los espectrómetros FTIR (Fourier Transform Infrared), sistemas todos ellos muy útiles utilizados en modo estático y en caminos ópticos relativamente cortos. Las dos primeras técnicas, basadas en el empleo de radiación laser pulsada, permiten conocer la distribución de ciertos contaminantes (partículas o gases) resuelta espacialmente en el volumen atmosférico explorado. Las dos últimas, basadas en el análisis espectroscópico de un haz luminoso no coherente, permiten conocer la composición química media de la porción de aire recorrida por la radiación empleada.

Con respecto a las técnicas pasivas, la situación es distinta. No hay muchas bien desarrolladas y pese a su independencia de la fuente luminosa, su menor coste y mayor portabilidad, apenas han sido utilizadas en áreas urbanas. La aplicación exitosa en ámbitos urbanos se ha conseguido normalmente trabajando en poblaciones fuertemente industrializadas en donde las emisiones industriales han tenido un peso mayor que las urbanas. En estos casos, el uso como trazador de oportunidad del SO₂ presente en el aire ha sido ampliamente aprovechado para el estudio de la dispersión atmosférica de la contaminación en esas áreas urbanas, como ya se ha comentado previamente.

Uno de los mejores ejemplos de esta situación es el de la técnica denominada Espectrometría de Correlación

Dispersiva (ECD) implementada en los equipos COSPEC (ver Anexo I). Esta técnica de teledetección utiliza la radiación solar disponible en superficie para realizar medidas de columna gaseosa de $\text{SO}_2 / \text{NO}_2$, y su empleo con éxito en la medida de la columna de SO_2 troposférico ha permitido caracterizar procesos de transporte de contaminantes en algunas capitales y ciudades europeas como Bilbao, Atenas, o Tesalónica operando los sensores remotos en continuo desde vehículos en movimiento y cubriendo amplias áreas (Millán, M.M. et al. 1984; Ceruti, C. et al. 1987; Ceruti, C. et al. 1990). La aplicación de esta técnica a la medida de columna troposférica de NO_2 en otro tipo de entornos urbanos con escasa actividad industrial, como en el caso de Madrid, no tenía sin embargo precedentes.

Esta falta de resultados en la detección de NO_2 con ECD en ciudades radica en las dificultades de carácter técnico que presenta el equipo y en algunas dificultades de otra naturaleza que complican notablemente la detección de este gas con esta técnica cuando sus concentraciones ambientales no son muy elevadas.

5.1.1 Detección remota pasiva de NO_2 . El sensor remoto COSPEC V

El primer trabajo sobre detección remota pasiva de NO_2 atmosférico desde la superficie terrestre se remonta al principio de los años 70 (Brewer, A.W. et al (1973)). En aquella ocasión se empleó un espectrofotómetro Dobson modificado para medir radiación solar a tres longitudes de onda correspondientes a máximos y mínimos de absorción del NO_2 , determinándose su abundancia en la atmósfera a partir de la relación entre las tres intensidades medidas. Estos estudios experimentales sobre NO_2 con técnicas remotas pasivas se profundizaron posteriormente (Noxon, J.F.(1975)) utilizando también la Espectrometría de Absorción (ver Anexo I) como técnica base, pero realizando barridos espectrales de la radiación solar cenital en la banda de 437-447 nm con un espectrómetro Ebert. En aquellos momentos ya se observó la variabilidad diaria de la concentración estratosférica del NO_2 por la acción fotolítica de la radiación UV solar, lo que revelaba el complejo comportamiento del dióxido de nitrógeno en esa región atmosférica. Este fenómeno, ampliamente estudiado con posterioridad (Gil, M. 1991; Gil, M. et al. 1996), comienza a poner de manifiesto que la teledetección pasiva de NO_2 troposférico puede no ser tarea fácil al estar sujeta a ciertas limitaciones de difícil solución. Por un lado, sería preciso distinguir en las medidas de columna total los cambios debidos al NO_2 troposférico de los relacionados con variaciones de su concentración estratosférica, para evitar errores en la interpretación de resultados. Por otro lado, existe una clara restricción temporal en la posibilidad de detección del NO_2 puesto que, dependiendo de la magnitud y composición espectral del flujo actínico, cuando la velocidad de eliminación este gas por fotólisis supere claramente la de su generación (emisión + formación fotoquímica), las concentraciones ambientales resultantes serán lo suficientemente bajas como para que no pueda ser detectado con esta técnica remota.

En latitudes medias, entre la primavera y el otoño la intensidad luminosa natural disponible para una fotólisis eficaz de la molécula de NO_2 ($\lambda < 400\text{nm}$) es elevada, lo que limita drásticamente la concentración ambiental de este contaminante durante el día, por consiguiente, entre los meses de abril y octubre, el NO_2 es un trazador poco adecuado de penachos urbanos por su limitado tiempo de vida. En cualquier caso, este proceso fotodisociativo propicia la formación masiva de otros contaminantes fotoquímicos como el ozono y el PAN, lo que traslada la problemática ambiental en esas épocas del año hacia la contaminación por estas especies.

Existen también otros factores que condicionan y complican el uso del NO_2 como simple trazador. En concreto, el carácter fundamentalmente secundario del NO_2 troposférico que implica que la cantidad de este gas finalmente detectada depende no sólo de las cantidades emitidas sino de las producidas posteriormente en el aire, lo que reflejará la historia química de la masa aérea en la que este gas se encuentre y ello dificultará la interpretación de los resultados, a menos que se disponga de información adicional sobre otras especies como NO y O_3 .

Los Espectrómetros de Correlación COSPEC basados en la ECD, permiten teóricamente la medida de la columna troposférica de NO₂ desde superficie, y constituyen una familia de equipos espectrométricos que comenzó a desarrollarse en 1967 por Barringer Research Ltd., en Toronto (Canadá). Desde la aparición del primer modelo (COSPEC I), Barringer fue poniendo en el mercado nuevas versiones del sistema (COSPEC II, MiniCOSPEC, etc) hasta sacar finalmente el modelo COSPEC V (1977), que es el instrumento que presenta mejores prestaciones.

Los sucesivos cambios que fueron conociendo estos equipos se debieron a la introducción sucesiva de importantes mejoras técnicas, gracias al excelente trabajo teórico que el Dr. Millán Millán Muñoz llevó a cabo durante su estancia en Barringer (*Millán, M.M. 1972*). De su análisis de las características operacionales de las primeras versiones de estos sensores partieron los conceptos en los que se basa el COSPEC V, en el que se incorporaron una serie de modificaciones que permitieron mejorar sensiblemente el rendimiento de la ECD como técnica base para el diseño de espectrómetros de correlación.

Los instrumentos COSPEC están diseñados para aprovechar la radiación solar difusa de tal modo que, analizando las características espectrales en la banda 420-450 nm (ver figura 2) puede detectarse la presencia NO₂ y obtenerse el valor de la concentración linealmente integrada a lo largo del camino óptico seleccionado por el telescopio de que disponen. En estos equipos se utilizan telescopios tipo Cassegrain para coleccionar la luz que posteriormente es dispersada en un policromador de red. La región espectral de interés se presenta en el plano de salida del policromador, de tal forma que puede ser correlacionada con la función espectral del gas. Esta operación se realiza físicamente, no matemáticamente, gracias al uso de unas mascarillas diseñadas para filtrar el espectro de la luz coleccionada. En estas mascarillas se intercalan ventanas transparentes con zonas opacas de tal forma que en unos casos la posición de las ventanas correlaciona positivamente con picos del espectro de absorción del gas a medir mientras que en otros las ventanas se sitúan correlacionando con valles del mismo espectro.

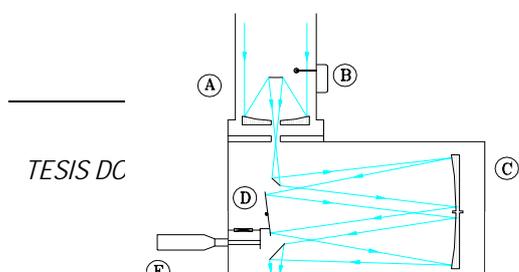
El COSPEC V ha sido ampliamente descrito en la literatura (*Millán 1970, 1972, 1976*) y en este capítulo sólo se realizará un resumen de sus características fundamentales, remitiendo para una descripción más detallada al Anexo I de este trabajo.

En la imagen de la **figura 4** se muestra el aspecto externo del COSPEC V y en la **figura 5** un esquema de su arquitectura.



Figura. 4. El Espectrómetro de Correlación COSPEC V

COSPEC V



- A: Telescopio Cassegrain.
- B: Luz de referencia.
- C: Espectrómetro Ebert - Fastie.
- D: Red de difracción.
- E: Tornillo micrométrico.

Figura. 5. Esquema de la arquitectura interna del COSPEC V

El instrumento consta de dos bloques fundamentales: el sistema óptico y el sistema electrónico.

Sistema Óptico :

El telescopio Cassegrain se encarga de coleccionar la radiación incidente que tras atravesar la/s rendija/s de entrada del COSPEC es dirigida hacia la red de difracción del monocromador Ebert-Fastie que produce su dispersión. El haz resultante es nuevamente dirigido hacia la ventana de salida en donde aparece la región espectral elegida para su análisis. En el plano de salida se reproduce la imagen de la/s rendija/s de entrada para cada longitud de onda y el muestreo selectivo de esta radiación se realiza en ese plano a través de cuatro mascarillas que lleva grabadas un disco de cuarzo que gira en ese plano a 50 Hz aproximadamente. Esas cuatro mascarillas están constituidas a base de ventanas transparentes y de regiones opacas intermedias, cuyo diseño reproduce algunas de las posiciones espectrales características del espectro de absorción del gas blanco, en este caso picos o valles de absorción del NO₂. La luz, después de filtrada por estas máscaras, se recoge con una lente de Fabry y se dirige hacia el tubo fotomultiplicador (PMT), cuya salida eléctrica es proporcional a la radiación que el sensor recibe tras el filtrado del espectro por cada mascarilla.

El sistema óptico se completa con las celdillas de calibración. Se trata de dos cápsulas de vidrio con ventanas de cuarzo cuyo contenido gaseoso y paso óptico son perfectamente conocidos y diferentes para cada una, de tal forma que se dispone de una celda de alta concentración y otra de baja. La interposición manual y transitoria de estas celdillas en el camino de la luz produce a la salida del COSPEC V señales proporcionales a los valores nominales esperados, siendo éste el procedimiento de calibración durante la operación normal del equipo, lo que permite corregir los cambios de sensibilidad del instrumento ante los cambios de la radiación solar difusa cenital utilizada.

Sistema Electrónico :

El procesado y control de todas las señales eléctricas generadas en el instrumento y la alimentación de todos sus componentes se centralizan en su bloque electrónico cuyo diseño es completamente analógico. Esta electrónica tiene una concepción modular, constando de una placa base sobre la que se conectan el resto de las placas de circuito impreso, hasta un total de ocho.

La señal obtenida finalmente tras la operación de medida es linealmente proporcional al espesor óptico del gas detectado, es decir, al producto (c.L) de la concentración c (ppm) (*partes por millón*) del gas blanco (NO₂) por el camino óptico L (m) en el que se encuentra espacialmente distribuido y que teóricamente ha sido recorrido por la luz analizada, dentro de la dirección marcada por el eje óptico del telescopio.

El sistema por sí mismo no permite obtener directamente valores absolutos de concentración linealmente integrada pero sí detectar los cambios que se producen en el producto c.L, generándose en la señal de salida un cambio proporcional al producido. Esa señal diferencia es realmente la respuesta interpretable, no los valores absolutos de la señal eléctrica puesto que el equipo no tiene un valor de cero fijo, aunque en ciertas circunstancias sea posible aproximarse a esa condición. El instrumento tiene un límite de detección de 5-10 ppm . m (NO₂) *.

Cuando las medidas se realizan desde tierra con radiación solar cenital, los cambios en la señal se corresponden con cambios en el valor de la columna vertical del gas detectado, en este caso NO₂, aunque al tratarse de concentraciones linealmente integradas no es posible determinar la región atmosférico en que se han producido las variaciones. Para ángulos de elevación solar bajos (amanecer y anochecer) la absorción producida por el NO₂ estratosférico podría llegarse a detectar y afectar a las medidas de columna troposférica, aunque dado el límite de detección del equipo la influencia sería necesariamente pequeña. En todo caso, puesto que las variaciones diarias de la columna estratosférica de NO₂ son del orden de 2-3 10¹⁵ molec / cm² (Yela, M. , 1998), estos cambios difícilmente podrían ser detectados con el COSPEC y, por tanto, a efectos de la medida de espesor óptico de NO₂ con este instrumento puede considerarse que la contribución de la capa estratosférica es constante y su contribución formaría parte de la señal correspondiente a la línea de base del equipo, es decir, a la respuesta del COSPEC en ausencia de NO₂ troposférico detectable en su línea de visión.

(* 10 ppm m (NO₂) \cong 2.46 10¹⁶ molec cm⁻²(NO₂) a P=1 atm y T=25 °C)

5.2 Medida de NO, NO₂ y O₃ en muestras de aire.

Existen distintos métodos analíticos de laboratorio que permiten la medida de la concentración de NO_x y O₃ en muestras de aire y algunas de estas técnicas han sido desarrolladas hasta el punto de estar implementadas en monitores analizadores automáticos comerciales. Para asegurar el éxito en el empleo de estos sistemas existen dos claves fundamentales: una correcta calibración de los analizadores y un adecuado muestreo del aire que se analiza.

Estos instrumentos deben ser calibrados y revisados con una periodicidad relativamente alta porque tienden a desajustarse con cierta facilidad. Por otro lado, y aunque el muestreo del aire en este tipo de técnicas de medida es relativamente sencillo, no hay que olvidar que un muestreo incorrecto pondrá en riesgo la corrección de los resultados y su representatividad. Normalmente los analizadores suele situarse al final del sistema de muestreo y antes del sistema de aspiración de aire para garantizar la integridad química de la muestra. Es preciso, por tanto, utilizar materiales inertes (teflon o acero inox) para los tubos de toma de aire, asegurando también su limpieza, para que la composición de la muestra de aire no se vea alterada, bien por adsorción de especies sobre las superficies internas de los tubos o por la aparición de depósitos sólidos en ciertos puntos en donde los compuestos reactivos podrían consumirse. Durante los muestreos también deben evitarse los apantallamientos y las renovaciones insuficientes del aire ambiente, por ello, es importante instalar las tomas de muestra exteriores a edificios suficientemente separadas de fachadas u obstáculos. En caso de medidas en superficie es conveniente obtener las muestras desde alturas de unos 2.5-3 m sobre el suelo.

Las técnicas de medida automática de gases se basan normalmente en el aprovechamiento de alguna propiedad física del gas de interés como su espectro de absorción, alguna reacción quimiluminiscente o la fluorescencia de las moléculas de los gases. Los equipos basados en reacciones quimiluminiscentes son los de respuesta más rápida y por ello las medidas de concentración de NO_x y O_3 en muestras de aire realizadas en este trabajo se han llevado a cabo con monitores de estas características. A continuación se describen sus fundamentos.

5.2.1 Técnicas de respuesta rápida para la medida de NO_x y O_3 por quimioluminiscencia con reactivos líquidos.

A finales de los años 70 se desarrolló un detector de NO_2 basado en la reacción quimioluminiscente de este gas en aire con un reactivo denominado *luminol* (5-amino-2, 3-dihidro-1, 4-phtalacinediona) en una solución alcalina (Maeda et al. 1980). Este detector presentaba una velocidad de respuesta de 2Hz a cambios de ± 20 ppb y un límite de detección de 30 ppt.

En los años siguientes, se concibieron más detectores rápidos basados en la reacción entre el NO_2 y ciertos colorantes quimioluminiscentes. Por ejemplo, en la primera mitad de los años 80 se desarrollaron distintos métodos para la medida rápida de ozono en aire basada en este principio. En 1986 concretamente, se presentó un detector de ozono que utilizaba *eosin Y* en etileno glycol como reactivo quimioluminiscente y que permitía obtener un límite de detección de 0.2 ppb a una velocidad de respuesta de 7 Hz (John D.Ray et al. 1986).

Posteriormente, Unisearch Associates Inc. desarrolló analizadores comerciales basados en estas dos técnicas concretamente los modelos LMA-3 (NO_2) y LOZ-3 (O_3), que son lo que se han utilizado en esta investigación.

Analizador quimioluminiscente LMA-3:

Este equipo permite la medida del NO_2 presente en aire a partir de la oxidación quimioluminiscente que se produce en el *luminol* que impregna una pequeña tela cuando el NO_2 de la muestra de aire incide sobre el reactivo. La correspondiente emisión luminiscente se produce en la región de 425nm. Para que la detectividad del sistema no se degrade con el paso del tiempo, la solución reactiva es continuamente renovada a través del bombeo que efectúa una bomba peristáltica que toma el luminol de un pequeño depósito y lo lleva hasta el paño sobre el que tiene lugar la reacción quimioluminiscente. El exceso de luminol se recoge en la parte baja de la celda de reacción y es evacuado a otro depósito distinto. Un tubo fotomultiplicador (PMT) muestrea la radiación generada en la parte central de la telita de tal forma que la señal obtenida es directamente proporcional a la relación volumétrica del NO_2 en el aire.

Esta técnica presenta algunos problemas como por ejemplo que la reacción química es sensible a la temperatura de tal modo que, supuesta constante la concentración de NO_2 en el aire de muestra, la señal decrece cuando la temperatura sube. Para compensar esta deriva, el LMA-3 cuenta con un circuito de compensación de temperatura según el cual la ganancia del instrumento sube con la temperatura en la misma proporción en la que la señal decrece. Esto proporciona una salida constante para una concentración de NO_2 dada en un rango de temperaturas entre 5°C y 40°C.

Los cambios en la corriente de oscuridad del tubo fotomultiplicador debidos a cambios térmicos son también compensados a través de un circuito que estabiliza el cero del instrumento, en ausencia de reacción quimioluminiscente, a menos de 40 pptv en el rango 5°C-40°C.

Por último, la técnica en la que se basa el LMA-3 presenta ciertas interferencias con especies distintas del

NO₂ cuyo resumen es el siguiente :

- presenta un ligero descenso de la sensibilidad en presencia de 0.1 ppmv NO.
- respuesta a O₃ menor que 1% para una cantidad equivalente de NO₂.
- respuesta a PAN menor que 25% del equivalente al NO₂.
- insensible a 1ppmv de SO₂, HCHO, CO, NH₃, HNO₃ y 1000 ppmv CO₂.

Las características técnicas del equipo son: (*Scintrex Ltd. 1989*)

- Límite de detección nominal: 5 pptv NO₂
- Tiempo de respuesta: 1sec para un cambio del 20% en la concentración de NO₂. 10 sec para un cambio del 100%.
- Rango de medida: 0-200 ppbv NO₂.

Analizador quimioluminiscente LOZ-3:

El LOZ-3 permite detectar la presencia de ozono en el aire vía una reacción quimioluminiscente específica entre ese gas y una solución que contiene *Eosin Y*. En este equipo el aire de muestra es aspirado por una pequeña bomba a través del sistema neumático y es dirigido sobre un blanco de tela que se encuentra impregnado con el citado colorante. Un tubo fotomultiplicador detecta la luz de la emisión quimioluminiscente producida en la interfase aire-líquido.

El LOZ-3 cuenta con una válvula de 3 vías y un filtro eliminador de ozono para proporcionar una señal cero del instrumento. El líquido reactivo, a diferencia del *Luminol*, puede ser reutilizado y el equipo dispone del circuito necesario para su recuperación. El tiempo de utilización habitual es de un mes.

La reacción O₃-Eosin Y presenta también una deriva térmica positiva con un coeficiente de 0.5% / °C. En este instrumento, el efecto se controla de dos formas, termostalizando la cámara de reacción a 35°C y compensando los cambios de presión y de temperatura a través de las funciones implementadas en el microprocesador. El rango de operación controlado es 0°C-50°C.

La señal del PMT es primero convertida a tensión, después es transformada a frecuencia y finalmente es digitalizada. Debido a que el fotomultiplicador es sensible al rojo, la señal de fondo es apreciable y debe ser sustraída de la señal real. Por esta razón conviene realizar frecuentes ceros del instrumento, operación que se realiza cíclicamente de modo automático según se programe en el LOZ-3 por el usuario.

La composición de la solución de Eosin y el confinamiento de la zona de reacción a la superficie de la solución elimina las posibles interferencias producidas por otros gases. De hecho, el vapor de agua, los hidrocarburos, NO_x, H₂S y H₂O₂ no producen interferencias observables. Aunque el SO₂ no introduce efectos detectables a concentraciones ambiente, sí parece influir en el rendimiento del equipo en el sentido de que puede llegar a reducir la respuesta del sistema ante el ozono.

Las características técnicas del equipo son las siguientes: (*Ultra Tech, 1997*)

- Límite de detección nominal: 5 ppbv O₃
- Tiempo de respuesta: 0.5 seg para un cambio del 20% de concentración de O₃
- Rango de medida: 0-1ppmv O₃.

Las interferencias que introducen otros oxidantes, las olefinas y los sulfuros impiden que esta técnica puedan considerarse completamente específicas para la medida de ozono.

Convertidor de NO a NO₂ LNC-3:

La utilización del equipo LNC-3 es ideal para poder realizar medidas rápidas de NO en aire a partir de la medida de NO₂ con el analizador LMA-3. El sistema está basado en el uso de un oxidante (CrO₃) para la conversión eficiente de NO a NO₂. Esta eficiencia está condicionada por la humedad presente en la muestra de aire y por ello en el LNC-3 el aire es previamente secado reduciendo la humedad de las muestras en un 50% aproximadamente. (*Scintrex Ltd. 1989*)

El equipo se utiliza en serie con un analizador LMA-3 de tal forma que el aire pasa primero por el convertidor donde todo el NO_x queda como NO₂ y después pasa por el LMA-3 de tal forma que, por diferencia con la medida paralela simple de la concentración de NO₂ real existente, pueda conocerse el contenido de NO en el aire.

5.2.2 Calibración de los analizadores de gases.

La calibración de los analizadores utilizados en el desarrollo de este trabajo ha sido realizada mediante el uso de una fuente de Aire de Calibración CSI 1795 (Columbia Scientific Industries Corp.) acoplada a la Calibradora programable de caudales de gases CSI 1800. El sistema conjunto opera como un banco de dilución dinámica de gases patrón en un caudal de aire limpio y seco ("aire cero"). La Calibradora consta también de un generador de ozono calibrado cuya operación se basa en la fotólisis del oxígeno del aire que se consigue a partir de la radiación UV (185 nm) que produce una lámpara de descarga de plasma de Hg y de la irradiación de un caudal de aire cero muy estabilizado.

Las concentraciones de calibración de NO_x se obtuvieron a partir de la dilución en caudales conocidos de los gases patrón (NO y NO₂) suministrados en bombonas de concentración certificada. En el caso del ozono el procedimiento es similar con la salvedad de que el gas patrón se obtiene a partir del generador de la calibradora cuya lámpara de Hg tiene perfectamente caracterizada su emisión y su rendimiento en la producción de ozono.

En todos los casos, los analizadores fueron calibrados estando conectados al sistema de muestreo que en cada caso se fuese a utilizar y a la presión atmosférica prevista en el tipo de medidas en que se fuesen a utilizar los equipos.

5.3 Instrumentación meteorológica.

La información meteorológica básica imprescindible para la interpretación de los resultados obtenidos sobre distribución de contaminantes en la cuenca aérea se ha obtenido a partir de los datos producidos por la Estación meteorológica del CIEMAT cuyas características se describen a continuación

Estación meteorológica del CIEMAT

La sede del CIEMAT situada en la Ciudad Universitaria de Madrid se encuentra al NNW del centro de la ciudad, en una zona semiurbana limítrofe entre el área urbana propiamente dicha y el flanco sur del Parque Natural del Monte del Pardo. El Centro dispone de una torre meteorológica instalada sobre la estructura del denominado Edificio 52 que es el edificio más alto de los del Centro. En la **figura 6** se muestra una imagen del conjunto. Se observa que sobre la construcción de simetría cilíndrica (se trata de un depósito de agua) y de 41.5m de altura se alza el mástil metálico de 20 m.

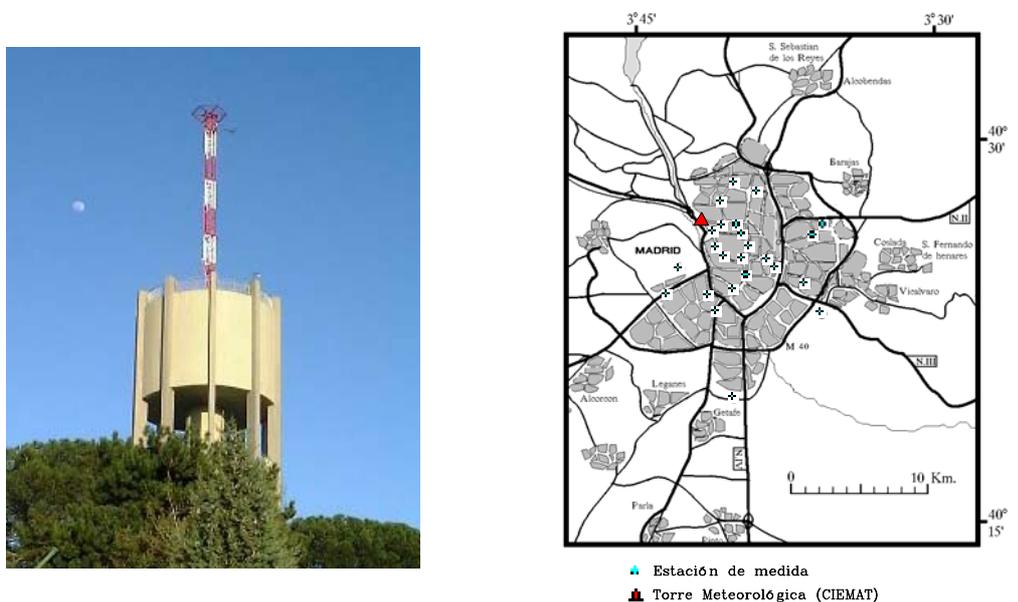


Figura 6. Vista de la Torre Meteorológica del CIEMAT. Área metropolitana de Madrid con la ubicación de la Torre del CIEMAT y de las Estaciones de la Red de Vigilancia de la Contaminación Atmosféricas del Ayuntamiento de Madrid.

La instrumentación de la torre es básica y está desplegada en dos niveles de medida, uno situado a 739 m ASL y otro localizado a 689 m ASL. En el nivel superior están instalados un sensor de temperatura ambiente y los sensores de viento (veleta y anemómetro) y en el nivel inferior un sensor de temperatura ambiente y otro de temperatura de punto de rocío. Este diseño permite la obtención de los parámetros velocidad y dirección de la componente horizontal del viento a más de 30 m por encima de la zona de perturbación producida por los edificios del CIEMAT y una medida del gradiente vertical de temperatura con una diferencia de nivel de 50 m.

Instrumentación de la Estación meteorológica:

Velocidad horizontal del viento (Anemómetro) :

Sensor : *Weathertronics 2030* ; Acondicionador de señal : *Weathertronics 1220*

Anemómetro convencional de tres cazoletas construido en acero inoxidable y aluminio anodizado y basado en el empleo de un fotochopper cuyo eje de rotación es solidario con el eje de rotación de las cazoletas. La frecuencia de la onda de salida del fotochopper es proporcional a la velocidad del viento. El sensor tiene las siguientes características :

- Velocidad umbral: 0.5 mph
- Rango: 0-45m/s
- Exactitud: 0.1m/s

Dirección de la componente horizontal del viento (Veleta) :

Sensor : *Weathertronics 2020* ; Acondicionador de señal : *Weathertronics 1250-D*

- Ángulo muerto: 1.0° a 0°
- Resolución: resolución $<1^\circ$

Temperatura ambiente (Termómetro)

Sensor : Weathertronics 4480-D ; Acondicionador de señal : Weathertronics 1410

Termómetro de gran precisión que utiliza como elemento sensible un termistor de tres elementos. El sensor está conectado a una red de resistencias que linealizan su respuesta de tal modo que en un rango de $\pm 50^\circ\text{C}$ las desviaciones de la linealidad son inferiores a 0.1°C .

Características técnicas:

- Rango: 0.5 mph
- Resolución: 0.1°C

Punto de rocío

Sensor : Weathertronics 5320 ; Acondicionador de señal : Weathertronics 1540

Sonda de temperatura que consiste en un elemento calefactor bifilar enrollado sobre una cavidad en la que encaja un termistor de tres componentes. El calentador bifilar está montado sobre una envoltura de fibra de vidrio tratada con una solución salina de CaLi . Cuando esta sal altamente higroscópica absorbe humedad atmosférica, se transforma en un conductor eléctrico y la corriente eléctrica que recorre el elemento bifilar lo calienta hasta alcanzar una temperatura de equilibrio que es función del contenido de humedad del aire.

Características técnicas:

- Rango: $\pm 50^\circ\text{C}$
- Resolución: 0.5°

6. OPTIMIZACIÓN DE LA RESPUESTA DEL SENSOR COSPEC V EN MODO NO₂.

La experiencia acumulada con el espectrómetro de correlación COSPEC V en el periodo 1988-1990 durante el desarrollo de distintos estudios de dispersión de penachos industriales ricos en SO₂, permitió conocer a fondo el comportamiento de este sensor y detectar la existencia de ciertas anomalías operacionales, algunas de las cuales no habían sido previamente descritas en la bibliografía. Estas anomalías, que a veces pasaban desapercibidas durante las campañas de medidas de penachos industriales, podían comprometer fuertemente la aplicación del COSPEC V a la detección correcta de NO₂ en áreas urbanas, porque su influencia en medidas en movimiento con duración superior a 15-20 minutos y en la detección de penachos urbanos cuyos límites debían estar poco definidos, podía ser muy negativa. Por esta razón fue preciso dedicar el año 1991 al diagnóstico y corrección de esos problemas, realizando también durante varios meses medidas estáticas sistemáticas de NO₂ en Madrid.

6.1 Análisis del funcionamiento general del COSPEC V.

En el COSPEC V, como en cualquier instrumento de medida, se pueden identificar dos tipos de problemas de funcionamiento :

- los derivados de las limitaciones conceptuales de la técnica de medida, esto es, los relacionados con las aproximaciones o hipótesis asumidos en el desarrollo teórico de esta técnica de detección remota a partir de los principios físicos en los que se basa.
- los relativos a sus limitaciones como instrumento, que suelen estar directamente relacionadas con las impuestas por el estado del arte de la tecnología aplicable en el momento de su diseño y fabricación.

* Limitaciones del COSPEC V como sensor remoto pasivo :

El COSPEC V, como otros muchos sensores remotos pasivos cuenta con dos desventajas obvias:

- la imposibilidad de su operación durante la noche, y
- la existencia de perturbaciones en la medida debidas a las fluctuaciones espectrales del fondo radiativo que se utiliza.

El primer problema recorta el rango temporal de utilización del sensor frente al de otros sensores de carácter activo, pero no constituye en sí una limitación preocupante.

El segundo problema, sin embargo, sí supone un verdadero obstáculo ya que esos cambios de irradiancia solar pueden producir un conjunto de anomalías importantes en la señal de salida del COSPEC. Las causas por las que varía la radiación disponible en superficie son varias :

- a) por cambios en la propia emisión del Sol (éstos no plantean problemas en la detección de NO₂ porque se producen fundamentalmente en rangos de energía superiores a los detectados por el equipo (Smith, W. et al., 1974)).
- b) por variaciones periódicas del fondo radiativo natural (diarias, estacionales, etc) debidas a cambios en el ángulo de elevación solar (Millán, M.M. and R.M.Hoff, 1977 b, 1978).
- c) por cambios súbitos en la intensidad o composición del espectro del fondo radiativo utilizado

(nubes, límites de penachos, etc.), cuya ocurrencia es inevitable e imprevisible (Millán, M. 1980).

Los fenómenos tipo b y c sí influyen en la respuesta del instrumento pero por su naturaleza estos efectos admitirían un tratamiento diferenciado aunque en la práctica es difícil. Puesto que las variaciones del tipo **b** pueden preverse su cancelación es, en principio, más sencilla, sin embargo, las de tipo c, debido a su naturaleza, tienen un tratamiento más difícil.

** Limitaciones instrumentales del COSPEC V:*

Este tipo de problemas están siempre relacionados con la inducción de cambios en la señal de salida del equipo por razones ajenas a la presencia de gas en su campo de visión o a la ocurrencia de variaciones del fondo radiativo, y por tanto, sólo dependen de limitaciones de la electrónica del instrumento o de su óptica. En este sentido, una de las limitaciones más claras del COSPEC V radica en el diseño analógico de su bloque electrónico, que no permite un buen tratamiento de las señales más allá de lo que puede implementarse con amplificadores operacionales. Pese a todo, esta electrónica funciona en conjunto bastante bien, aunque sea manifiestamente mejorable.

Considerando los dos tipos de limitaciones mencionadas, a continuación y de manera resumida se enumeran las principales anomalías que afectan negativamente a la correcta operación del COSPEC V :

- a) Cambios periódicos de la Línea de Base (LB).
- b) Dificultades en la compensación de variaciones espectrales no periódicas del fondo radiativo.
- d) Deriva térmica de la LB.
- e) Deriva de la LB en función de la orientación del COSPEC V.
- f) Inestabilidad del Control Automático de Ganancia primario (AGC 1º)

De estos problemas sólo los dos primeros fueron descritos y abordados por los diseñadores del sistema, demostrándose la idoneidad de las soluciones adoptadas, aunque ello sólo se hizo para el caso de la medida de SO₂ (Millán, M.M. et al (1978), Millán, M.M. et al (1977)) y por ello, se comentará en los párrafos siguientes su influencia en la medida de NO₂. Con respecto a los problemas c y d, directamente relacionados con dificultades de funcionamiento de la electrónica del equipo, no existe documentación bibliográfica alguna. Cabe señalar, sin embargo, un intento previo de solución del problema e (Apraiz, I., (1985)).

La combinación de todos estos problemas complica y compromete de forma importante la utilización correcta del COSPEC V, y de no haberse resuelto habrían hecho inviable la detección inequívoca de penachos difusos de NO₂.

6.2 Análisis de la respuesta del COSPEC V en el modo NO₂.

En este apartado se describen las dificultades técnicas enumeradas y sus repercusiones concretas en el funcionamiento del COSPEC V operando en modo NO₂.

- a) Cambios periódicos en la línea de base.**

Empleando una terminología más propia de analizadores automáticos de gases, puede decirse que este instrumento no tiene ni "cero" ni "span", es decir, no tiene la posibilidad de obtener respuestas absolutas a excitaciones controladas. Por ejemplo, no se puede fijar un valor de respuesta **cero** en ausencia de excitación (**no gas**) y otro valor **span** para un nivel de excitación conocido (**cantidad de gas conocida**), datos fundamentales para calibrar y escalar cualquier instrumento con respuesta lineal. La oscilación periódica de la línea de base (nivel de **no gas**) que presenta el COSPEC V es inherente a su carácter de sensor remoto pasivo pero en la práctica impide realizar calibraciones absolutas y, por tanto, medidas absolutas de columna gaseosa.

No obstante, los diseñadores intentaron estabilizar la línea de base del COSPEC V frente a los cambios espectrales periódicos el mayor tiempo posible y la solución adoptada (Millán, M.M. et al (1987)) fue el uso de las cuatro mascarillas de muestreo y del mecanismo electrónico de ponderación AGC 2°, descritos en el Anexo I. No obstante, este procedimiento no está optimizado y además es difícil de utilizar por el usuario, puesto que requiere una serie larga de calibraciones realizadas a ser posible en condiciones de iluminación natural, situación geográfica y estacional adecuadas al uso a que vaya a destinarse el equipo.

En resumen esta solución consiste en balancear las contribuciones de las 2 parejas de mascarillas (A y B) a través de una constante multiplicativa k (AGC 2°). Este método plantea problemas porque la dependencia temporal (elevación solar) del fenómeno no puede ser tenida en cuenta la compensación obtenida que no puede resolver completamente el problema, algo que queda especialmente patente en el caso de la medida de SO₂. En el modo NO₂, sin embargo, la resolución del problema es más sencilla porque apenas existen cambios espectrales periódicos de la radiación solar cenital durante el día. En la figura 7 se muestra el efecto.

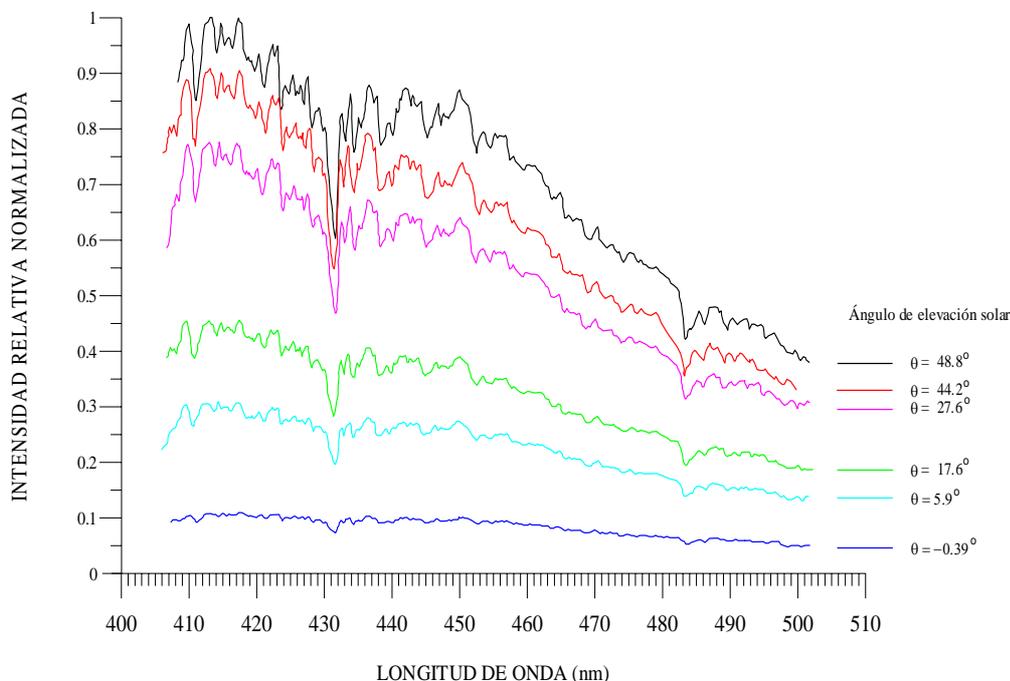


Figura 7. Medidas de la variación del espectro de la radiación solar difusa cenital en Madrid.

En esta gráfica se presenta una sucesión de espectros en la banda 400-500 nm como función del ángulo de elevación solar. Las medidas fueron realizadas en Madrid (CIEMAT) durante un día de

primavera despejado, limpio y con baja humedad. El sistema experimental utilizado estuvo basado en un monocromador ORIEL 77406 con red de difracción ORIEL 77419 y barrido automático, con una resolución nominal conjunta de 0.5 nm. El fotodetector fue un PMT H5783-03 de Hamamatsu y el sistema de toma de datos un registrador Yokogawa LR 4110.

Se observa claramente que apenas existen diferencias en composición entre la mayoría de espectros, aunque sí se aprecian grandes cambios de intensidad. En todos los espectros destaca la estructura de las líneas de Fraunhofer del espectro solar y sólo para los ángulos de elevación más bajos puede observarse alguna distorsión espectral relativa en la región empleada por el COSPEC para la medida de NO₂ (420-450 nm).

Para una atmósfera limpia y seca, la distribución espectral de la radiación visible cenital detectada en superficie está completamente gobernada por las absorciones moleculares específicas y la difusión (scattering) debida a ellas (scattering Rayleigh) (Chandrasekhar, 1950). Sólo cuando esta luz difusa procede de las capas más altas de la atmósfera (ángulos de elevación solar bajos) se producen cambios en la composición espectral.

La ausencia de variaciones espectrales durante la mayor parte de las horas de luz útiles implica que la compensación de los cambios de intensidad se puede realizar fácilmente con el AGC 1° y obtener en el modo NO₂ una línea de base sin demasiada oscilación periódica. No obstante, esta facilidad de calibración es tan sólo aparente puesto que la fijación más o menos arbitraria de este factor k puede tener graves consecuencias a la hora de compensar los cambios espectrales no periódicos que se produzcan, como se expondrá en el punto siguiente.

b) Dificultades en la compensación de variaciones espectrales no periódicas del fondo radiativo

Cuando se producen cierto tipo de cambios en el espectro de la radiación utilizada no debidos a la presencia del gas de interés en el camino óptico examinado, la línea de base puede verse desplazada positiva o negativamente, induciendo perturbaciones en los resultados.

La alteración espectral más común de este tipo es la producida por la presencia de nubes o niebla. En estas circunstancias, los cambios normales que sufre el espectro solar extraterrestre al atravesar la atmósfera como consecuencia de la interacción de la luz solar con las distintas capas atmosféricas, suelen verse acompañados por otras alteraciones. En efecto, la distribución espectral solar fuera de la atmósfera presenta un máximo de intensidad en las longitudes de onda comprendidas entre 460-485 nm, sin embargo, durante su propagación por la atmósfera, la luz solar es sensible a los cambios de las propiedades físicas y químicas de las distintas regiones atmosféricas que pueden inducir variaciones importantes en la composición espectral final de la luz que alcanza la superficie terrestre.

Destaca la existencia de fenómenos tales como las nubes, nieblas, etc. porque al modificar las propiedades ópticas de las capas atmosféricas en donde se encuentran también alteran el fondo radiativo cenital recibido en superficie. Los efectos finalmente producidos dependen de la morfología de la capa, de su localización vertical y, por supuesto, del tipo de centros difusores (gotas, cristales, aerosoles, etc.) que la constituyan (Stephens, G., 1978 *a,b,c*). El tamaño de estos centros suele ser superior a las longitudes de onda de la radiación visible y por tanto los efectos difusores no son de tipo Rayleigh sino similares a los descritos por la teoría del scattering Mie (Slinn, W. 1975, Salby, M.L. 1996). Como es sabido, el scattering Mie no tiene dependencia con la longitud de onda de la radiación incidente pero la intensidad de la radiación difundida sí que depende del ángulo formado por la dirección de incidencia y la dirección de salida. En general, todas las nubes blancas actúan como buenos medios difusores y ello implica que el primer efecto que produzcan sea un incremento general del nivel luminoso cenital disponible en superficie, aumentando la radiación difusa que se propaga en

dirección vertical descendente, es decir, la radiación solar cenital recibida. Otros tipos de nubes más densas y de gran desarrollo vertical pueden conducir, por el contrario, a una disminución de la intensidad luminosa con carácter general y a cambios espectrales diferentes.

La técnica de correlación basada en el uso de varias mascarillas está diseñada para discriminar las variaciones en la irradiancia producidas por la presencia del gas de las debidas a otros factores y, como se describió en el apartado anterior, el método da buenos resultados para cancelar los cambios periódicos de luz durante la medida del NO₂. Sin embargo, en el caso de las variaciones no periódicas de intensidad y composición descritas anteriormente, el método entraña muchos riesgos y debe ser aplicado de un modo extremadamente cuidadoso. El problema reside en la dificultad de obtener una serie de medidas sistemáticas que permitan elegir durante las calibraciones del instrumento COSPEC V un buen factor k para corregir estos efectos indeseados, debido a la imposibilidad de realizar experimentos reproducibles de cobertura nubosa, aunque existen precedentes en este sentido (*Barringer Research Ltd. (1985), Apraiz, I., (1985)*). Es difícil, por tanto, encontrar el punto de trabajo óptimo para un determinado instrumento COSPEC V en el modo NO₂ y este es el motivo por el que estos sensores no suelen compensar satisfactoriamente los cambios espectrales anómalos producidos por nubes, especialmente cuando operan en modo NO₂, y por lo tanto su línea de base suele registrar variaciones de esta naturaleza.

En algunas ocasiones ni siquiera una correcta calibración puede garantizar la compensación adecuada de estos efectos. En estos casos, los problemas suelen tener su origen en el incumplimiento de una de las hipótesis en que se basa el correcto funcionamiento del COSPEC: la iluminación uniforme de la/s rendija/s de entrada del sistema. Este requisito, aparentemente sencillo de cumplir, se vulnera en la práctica con cierta frecuencia porque es relativamente fácil que puedan aparecer en distintos puntos del campo de visión del telescopio y de forma simultánea, varias fuentes radiativas de diferente carácter (cielo despejado, nubes de distintas características, bordes brillantes de nubes, límites de penachos, etc), y por ello la rendija de entrada al policromador puede quedar iluminada de manera inhomogénea. En estas circunstancias, el espectro dispersado sobre las mascarillas de muestreo, además de no ser el previsto, irá variando con el tiempo según evolucionen estas fuentes sobre el campo de visión del instrumento, lo que implicará una variación en la señal que no siempre se corresponderá con cambios de concentración del gas a detectar. Una forma de disminuir la probabilidad de ocurrencia de estos efectos podría ser la reducción del campo de visión del telescopio, sin embargo, esto conllevaría efectos no deseados como una disminución de la relación S/N en la salida. Por consiguiente, este tipo de problemas que surgen al trabajar con fondos naturales, son prácticamente imposibles de resolver.

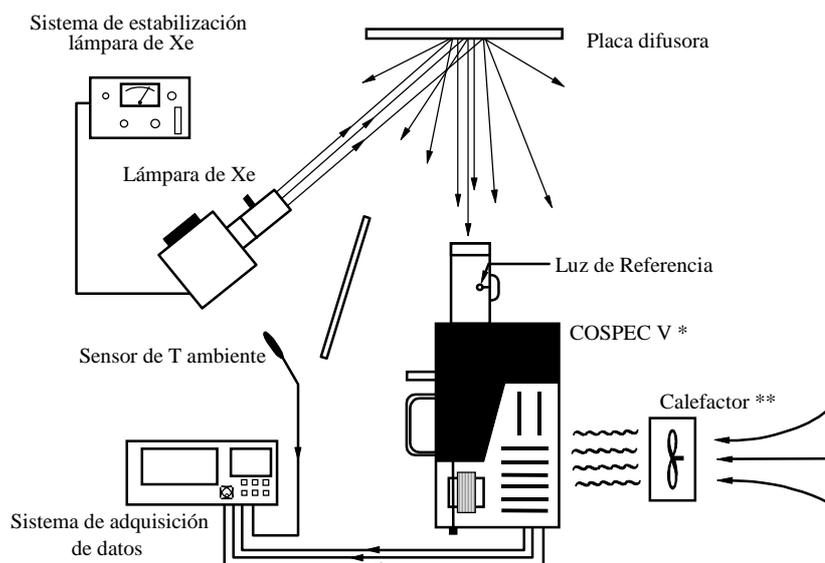
c) Deriva térmica de la línea de base.

Se ha observado que la línea de base del COSPEC V puede sufrir a lo largo del día un lento desplazamiento ajeno a cualquier alteración radiativa o a la presencia de gas. Esta deriva puede pasar inadvertida, conduciendo en cierto tipo de medidas a errores en la interpretación de los resultados experimentales.

Se ha constatado que este efecto sólo se produce si el equipo trabaja estando expuesto a oscilaciones térmicas ambientales. Cuando estos cambios térmicos son importantes este efecto puede llegar a ser muy notable.

Para evaluar la magnitud del problema se realizaron varios ensayos utilizando el montaje experimental esquematizado en la **figura 8**. Se retiró la carcasa protectora del cuerpo del COSPEC para facilitar la circulación del aire en su interior y se utilizó como fuente de iluminación una lámpara de Xe OSRAM XBO 150 W/4 en el sistema proyector ORIEL 66002, alimentada y controlada con la unidad electrónica ORIEL 68805. Con el haz colimado de salida se iluminó un plano difusor lambertiano y parte de la luz

difundida fue utilizada por el COSPEC. La temperatura ambiente se midió con una sonda Pt100 y tanto su señal como las del COSPEC fueron recogidas en un sistema de adquisición de datos YOKOGAWA LR 4110. La temperatura ambiente fue modificada en ocasiones con un calefactor, que también se utilizó en la configuración mostrada en la figura cuando se quiso obtener un calentamiento rápido del propio COSPEC.



* El COSPEC se mantuvo con la carcasa abierta todo el tiempo.

** El calefactor sólo se empleó en experimentos de calentamiento local del COSPEC.

Figura 8. Montaje experimental para estudiar la deriva térmica de la línea de base del COSPEC V.

En las **figura 9** y **10** se muestran dos de las experiencias realizadas con este montaje que confirman el origen térmico del efecto y que alertan sobre el alcance de este problema

En el primer caso se provoca el calentamiento local de la electrónica del COSPEC durante menos de 15 minutos y antes de que transcurran los 5 primeros se observa que la respuesta (línea de base y señales suplementarias) a la iluminación constante de la lámpara de Xe comienza a sufrir alteraciones, quedando una deriva permanente.

En el segundo caso se deja oscilar la temperatura ambiente del laboratorio hasta que se fuerza su elevación progresiva con la calefacción. En estas condiciones se aprecia que la línea de base no es muy estable y que su desestabilización mayor se produce durante el periodo de calentamiento.

Por tanto, es evidente que la línea de base del sensor queda afectada por las condiciones térmicas del ambiente en el que opera el equipo y por su propia temperatura, no siendo, en general, totalmente reversible el efecto. Con respecto a esto hay que señalar que la salida del COSPEC V producida en un determinado instante no sólo depende de las condiciones ambientales que en ese momento rodean al sistema, sino de las que existieron en momentos anteriores.

En aquellas aplicaciones en las que no es fácil mantener suficientemente estable la temperatura ambiente del entorno inmediato del equipo, como por ejemplo en medidas en campo con vehículos sin

aire acondicionado, esta deriva térmica de no controlarse, puede llegar a alterar notablemente los resultados.

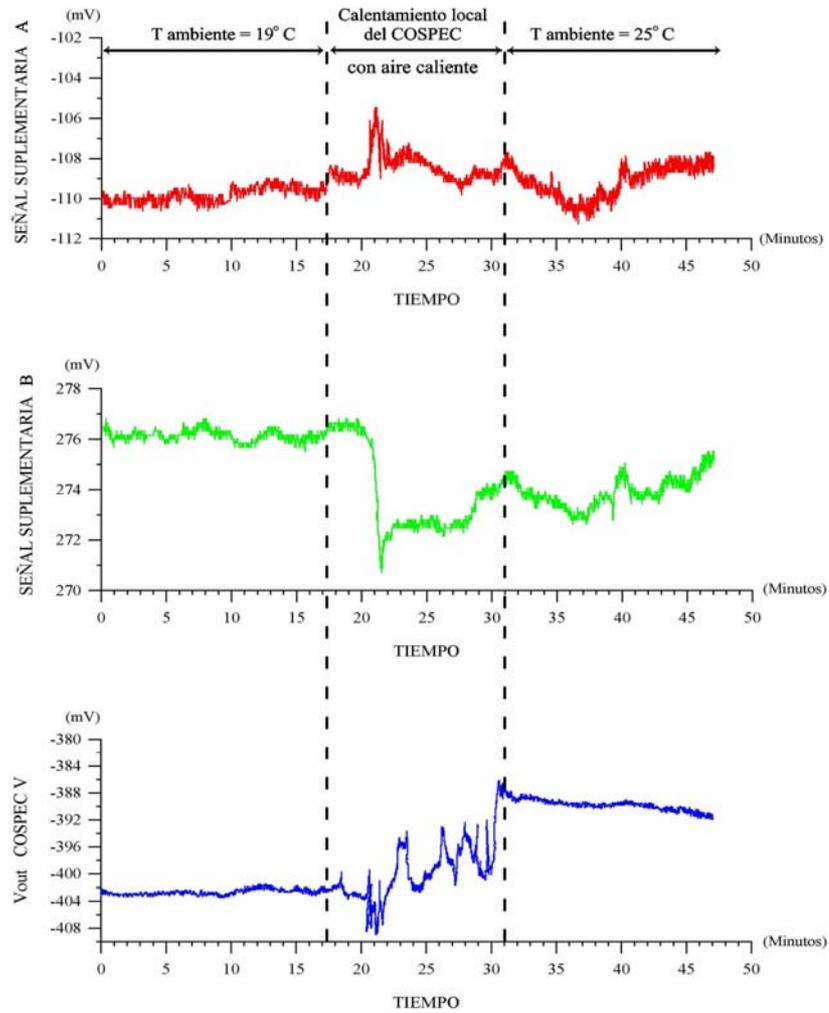


Figura 9. Demostración experimental en laboratorio del efecto de deriva térmica del COSPEC V inducida por calentamiento directo del instrumento.

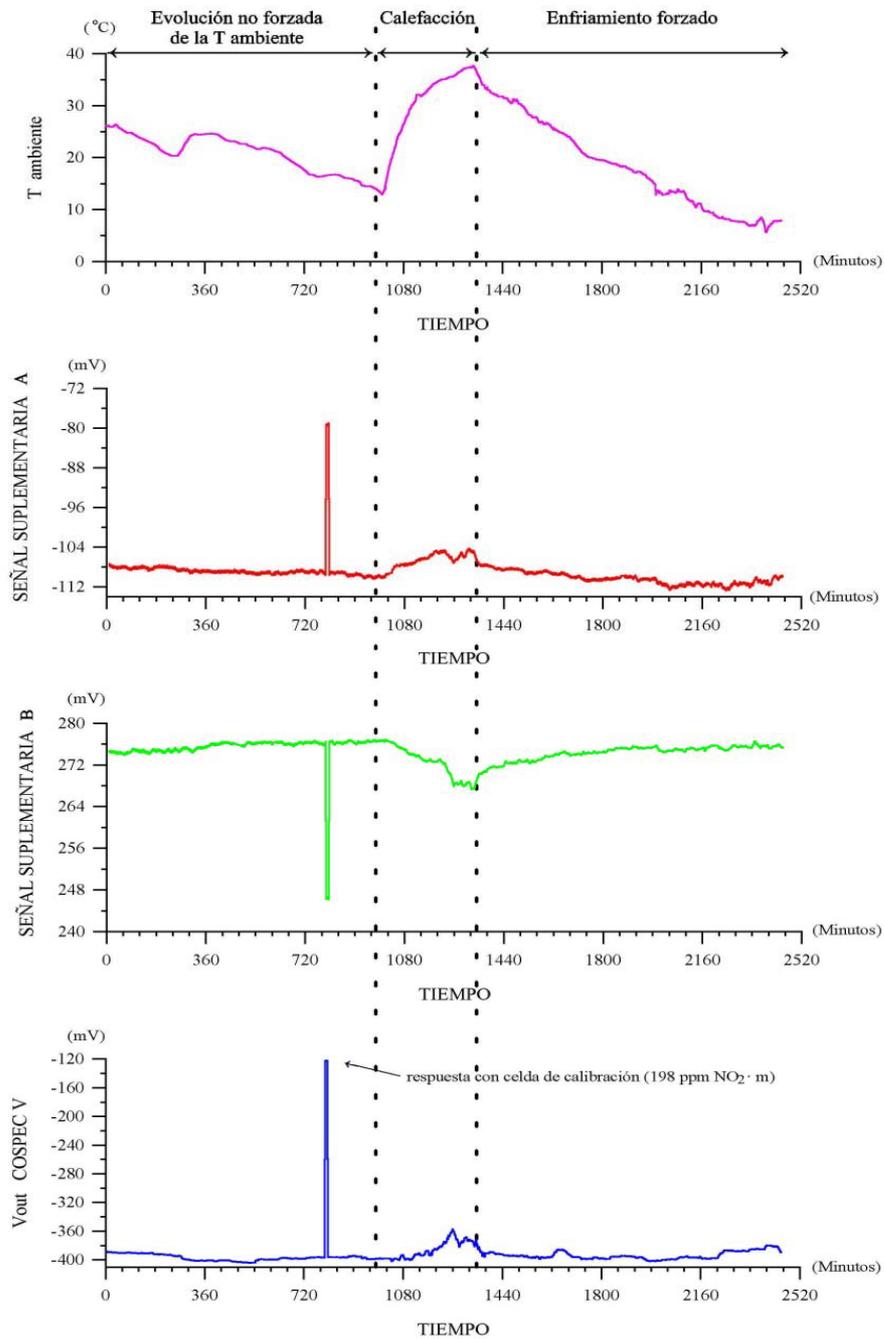


Figura 10. Deriva de la línea de base del COSPEC debido a variaciones de la temperatura ambiente.

d) Variaciones de la línea de base por cambios en la orientación espacial del COSPEC V

En campañas previas trabajando con el COSPEC en modo SO₂ se habían llegado a observar ciertos cambios en la señal de salida que, en principio, fueron atribuidos a pequeños penachos de SO₂ canalizados por topografía accidentada. Sin embargo, estos resultados, no sólo no llegaron a utilizarse nunca sino que abrieron una vía de sospecha porque fueron obtenidos siempre en terrenos sinuosos.

Para confirmar o rechazar la existencia de este efecto tal vez asociado con cambios de orientación del equipo, se diseñó un sencillo experimento en condiciones controladas. En este ensayo se sometió al COSPEC V a un movimiento de rotación con respecto a un eje vertical y, en función de la orientación del instrumento, se registró la señal de salida utilizando dos configuraciones de iluminación :

- a) con radiación solar cenital
- b) con la luz de referencia del propio COSPEC V.

Como se observa en la **figura 11**, en ambos casos aparece el efecto de desplazamiento periódico de la línea de base, siendo mayor en condiciones de luz natural.

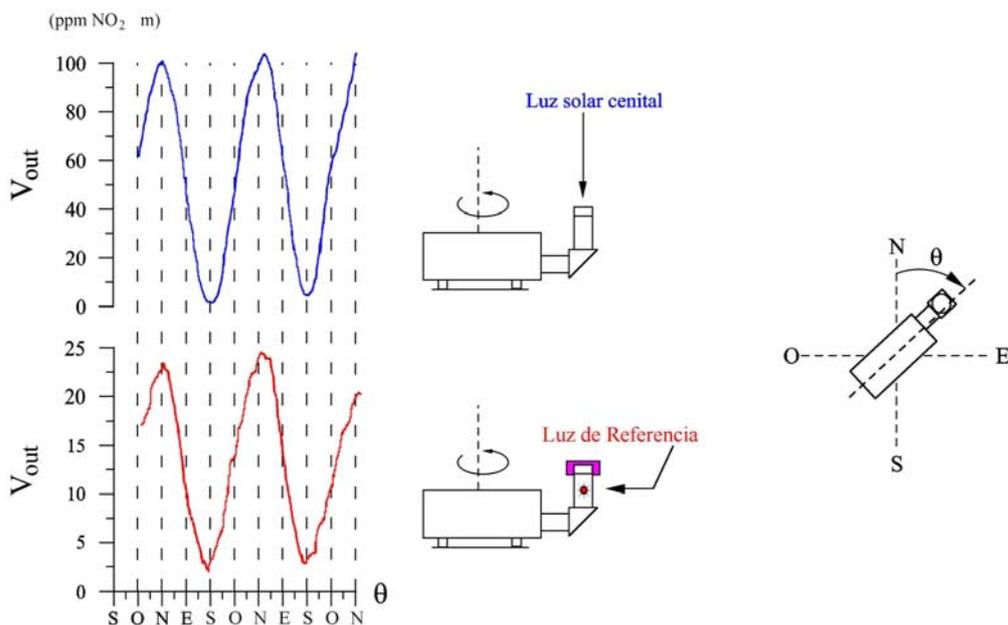


Figura 11. Desplazamiento de la línea de base del COSPEC V del CIEMAT en función de la orientación espacial del instrumento, en condiciones de iluminación solar cenital (azul) y con la lámpara de referencia del propio equipo (rojo).

De este modo se constató la existencia inequívoca del efecto, descartándose su relación con cualquier fenómeno asociado con la radiación solar cenital.

Este problema no siempre se manifiesta en los equipos COSPEC. En caso de producirse y no detectarse, las consecuencias pueden ser graves, porque al realizar medidas en movimiento, por ejemplo a bordo de un vehículo o en una aeronave, los resultados podrían estar afectados de errores de difícil localización y cuantificación, pudiendo resultar bastante engañosos.

e) *Inestabilidad del Control Automático de Ganancia Primario (AGC 1º)*

El AGC 1º es una realimentación de la alta tensión del tubo fotomultiplicador (PMT) del COSPEC que se utiliza para mantener constante la señal de salida obtenida con la denominada mascarilla M_1 en cada ciclo del disco de correlación (ver Anexo I). Gracias a esto, todas las señales quedan posteriormente normalizadas a este pulso haciendo que el procesado analógico posterior sea más sencillo. Por otro lado, con este procedimiento se intenta que el punto de trabajo del amplificador también se mantenga constante.

Se han detectado dos causas que provocan la inestabilidad del AGC 1º:

1) La variación continua de la radiancia de entrada cuando se producen condiciones de iluminación no uniforme en el campo de visión del telescopio. Esto obliga al reajuste continuo de la ganancia del PMT para mantener la señal del pulso V_1 constante lo que a su vez produce una normalización del resto de los voltajes lo que finalmente repercute en un empobrecimiento de la relación señal/ruido (S/N) en la salida.

2) La aparición de señales espurias a la salida del convertidor I/V que amplifica la señal del PMT debido al diseño del cableado interior del equipo. Sobre esta señal modulada, constituida por el tren continuo de cuatro pulsos (V_1 , V_2 , V_3 y V_4), puede detectarse una componente de ruido importante formada por un conjunto aleatorio de picos con amplitudes y tiempos de decaimiento variables (Pujadas, M. 1990) y que influyen negativamente sobre el funcionamiento eficaz del control de ganancia del fotomultiplicador.

6.3 Soluciones implementadas en la operación del COSPEC V en modo NO_2

Como consecuencia de todo el diagnóstico anterior, queda claro que la detección de penachos de NO_2 urbano, con COSPEC desde tierra y en movimiento, puede resultar complicada estando sujeta a restricciones muy serias. Por lo tanto, la posible realización de este tipo de medidas en la cuenca aérea de Madrid, quedó supeditada en su momento a un diagnóstico de las causas de las inestabilidades observadas en la respuesta del equipo y a su posterior neutralización.

Para abordar esta problemática se siguieron paralelamente dos líneas de trabajo independientes:

1) La eliminación o reducción en el COSPEC V original de los efectos observados sobre la línea de base de equipo a partir de acciones paliativas tras el diagnóstico de las causas, con el fin de poder utilizar el instrumento en el menor plazo posible.

2) El rediseño del bloque electrónico del instrumento y la creación de un prototipo de COSPEC V digital, denominado DICOSPEC (ver Anexo II), solución contemplada a mayor plazo.

En todo caso, el rendimiento de cualquier optimización que se introduzca en el COSPEC siempre está supeditado de manera especial a la calidad de la calibración que se realice del sensor, asumiendo que en este caso el término calibración esconde múltiples detalles de enorme importancia que pueden influir muy negativamente en el límite de detección del sensor. Si esta operación no se efectúa correctamente no sólo será difícil que el límite de detección sea de 5-10 ppm m para NO_2 , sino que además, las correcciones necesarias para paliar las desviaciones detectadas en la señal de salida serán difícilmente implementables.

A continuación se describen las acciones correctoras aplicadas durante el año 1991 en el COSPEC V original.

6.3.1 Estabilización de la línea de base frente a cambios espectrales :

Como se concluye de los apartados anteriores, el grado de dificultad que presenta la estabilización de la Línea de Base del COSPEC V (señal de **no gas**) operando en modo NO₂ es fuertemente dependiente de la naturaleza de la perturbación que introduce la inestabilidad.

La cancelación de los cambios espectrales no periódicos que afectan a la composición espectral, debe ser contemplada con mucha cautela porque evitar que se propaguen hasta la señal de salida no resulta sencillo. El problema consiste, en hallar de manera empírica un factor k óptimo que permita cancelar la mayor parte de los cambios espectrales que se produzcan.

Para seleccionar un valor de k adecuado se han seguido dos procedimientos:

- a) realizar una calibración a base de inducir perturbaciones controladas en el espectro a analizar,
- b) trabajar con perturbaciones reales y ajustar en tiempo real el valor de k siguiendo un proceso iterativo.

En la implementación del método **a** se utilizaron unos filtros neutros rectangulares contruidos en un material plástico transparente al visible pero diseñados para que atenuasen la luz de manera progresiva a lo largo de la dimensión mayor de los filtros. Cuando estos filtros se situaban en el plano de salida del policromador producían un cambio en la composición espectral muy parecido al generado por las nubes difusoras. A partir de aquí y siguiendo un proceso iterativo, puede seleccionarse un factor k para el que queden aceptablemente canceladas estas perturbaciones, sin que la señal de calibración correspondiente a la introducción de las celdas con gas patrón se vea sensiblemente perjudicada. En todo caso, es necesario comprobar posteriormente con perturbaciones reales, es decir, con nubes, el resultado de este ajuste de k realizado a base de simular perturbaciones en el laboratorio.

Con el procedimiento **b**, las cosas son menos laboriosas pero pueden resultar más complejas en otros aspectos. En primer lugar, se precisa trabajar en condiciones de atmósfera limpia, con radiación solar cenital suficiente, esto es, en periodos centrales del día, y con perturbaciones nubosas suficientemente frecuentes para permitir los sucesivos ajustes del parámetro k .

En la **figura 12** se muestra un ejemplo de esta estrategia. Durante un día ventilado y con abundantes nubes difusoras se trabajó para encontrar empíricamente el valor de k idóneo que permitiese obtener una respuesta de la línea de base lo más estable posible aun en presencia de nubes. En este caso después de varias iteraciones se obtuvo el resultado deseado para $k = 1.07$ y la respuesta del COSPEC llegó a ser bastante insensible a la existencia de nubes, tal como se observa en la señal V_{out} (azul), que mantiene un valor constante a pesar de que las señales suplementarias (roja y verde) reflejan claramente el paso de perturbaciones nubosas que provocan cambios de igual signo en sus trazas, a diferencia de los cambios de signo opuesto que se producen cuando cuando se interponen las celdas de calibración (escalones bruscos a la salida). En este proceso de estabilización sólo se ha reducido la señal de salida en un 12%, como demuestran las sucesivas señales de calibración.

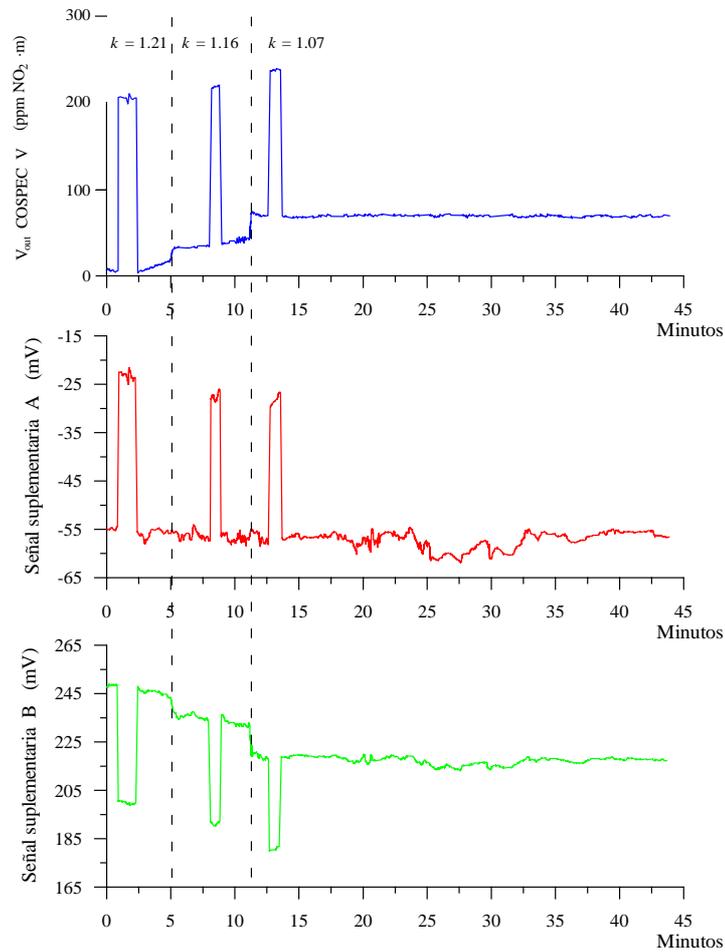


Figura 12. Selección empírica del factor k en presencia de nubes.

No obstante, y pese a llegar a seleccionar un adecuado valor de k para un equipo COSPEC V concreto, se considera muy recomendable monitorizar las salidas correspondientes a las señales suplementarias (A y B) cuando se estén realizando medidas reales. De este modo, se podrá discriminar más claramente a posteriori el origen de aquellas señales que pudieran considerarse afectadas por algún efecto radiativo no detectado durante la medida. En este sentido, un test bastante útil para comprobar la calidad de los datos consiste en observar si la señal de salida sospechosa lleva asociadas variaciones correspondientes a gas o no y para ello basta con que los cambios relativos de estas señales sean semejantes a los que se producen al utilizar las celdas de calibración.

En la **figura 13** se describe este concepto. En el rango de concentraciones integradas en el que la respuesta del COSPEC V es lineal, las señales de calibración correspondientes a las celdas de gas ΔV_{ji} guardan una cierta proporcionalidad de tal forma que :

$$\frac{\Delta V_{A1}}{\Delta V_{B1}} \cong \frac{\Delta V_A}{\Delta V_B} \cong cte \quad \forall \quad c_{NO_2} \cdot L$$

En consecuencia, si las señales no guardan esa relación de proporcionalidad ni/o el convenio de signos entre ΔV_A y ΔV_B , no están producidas, al menos en su totalidad, por la aparición del gas en el campo de visión del telescopio.

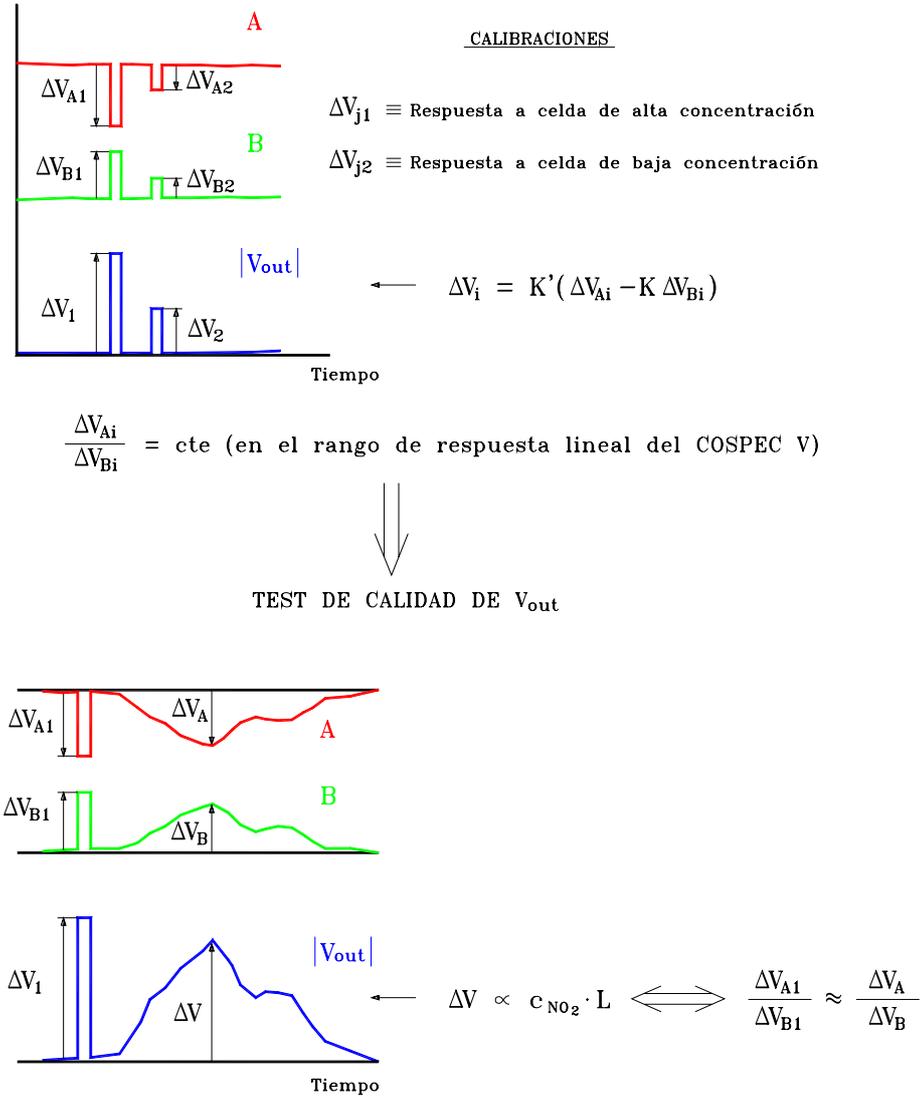


Figura 13. Test de calidad de los cambios en la señal de salida del COSPEC V_{out} a partir de la relación de proporcionalidad de las señales suplementarias A y B.

6.3.2 Anulación de la deriva térmica.

El origen de la deriva térmica detectada en la respuesta del COSPEC V radica fundamentalmente en la dependencia de la temperatura que tienen las respuestas de los distintos componentes electrónicos activos de los circuitos del instrumento. En concreto, los cambios en los puntos de trabajo de los transistores, bien se encuentren como componentes discretos o estando integrados en amplificadores operacionales, generan gran parte de las anomalías en la respuesta final del sensor. Por otro lado, cuando los cambios térmicos son lentos también pueden afectar al tubo fotomultiplicador, puesto que las propiedades físicas del fotocátodo y de los dínodos del PMT se ven también modificadas ya que los materiales de estos elementos tienen funciones de trabajo pequeñas con lo que la emisión termoiónica de electrones puede ser muy importante incluso en la oscuridad. Para resolver este problema, se ha utilizado un procedimiento basado en el uso de la denominada *luz de referencia* del propio COSPEC V (ver Anexo I) para una función distinta de la prevista por los diseñadores (*Manual de usuario, Barringer Research Ltd, 1985*).

Puesto que la deriva térmica es un problema electrónico, si durante la operación normal se testea periódicamente la respuesta del sistema ante una excitación luminosa de referencia y siempre en las mismas condiciones, las variaciones que se detecten en la respuesta podrán ser atribuidas casi sin margen de error a cambios de origen térmico, al estar el resto de efectos controlados. Como se ha indicado previamente, el método utilizado para implementar esta idea consistió en trabajar con la propia luz de referencia del equipo.

En la **figura 14 (a, b)** se muestra con unos esquemas el modo de operación del procedimiento propuesto e implementado en esta investigación.

En ausencia del fenómeno de deriva térmica, la respuesta del sistema con la luz de referencia debe ser constante y, por tanto, la realización de controles periódicos con esta lámpara permite obtener una doble información:

- a) detectar la ocurrencia de la deriva
- b) estimar su magnitud y el factor de corrección que es preciso aplicar.

A partir de aquí, el procedimiento de corrección propuesto queda descrito en la **figura 14 c**.

Durante los ensayos previos a la aplicación de este método se detectó una cierta dependencia con la temperatura en la respuesta del sistema a la luz de referencia y, por tanto, existe también una cierta incertidumbre asociada al procedimiento de corrección. En todo caso, cuando los cambios en la señal de salida al emplear la luz normal de análisis son del mismo orden que los registrados al utilizar la luz de referencia, las variaciones en la salida son de origen térmico y no deben confundirse con cambios de concentración de gas. En la **figura 15** se muestra un experimento de laboratorio en el que se observan estos últimos aspectos. Iluminando el COSPEC V controladamente con la lámpara de Xe y dejando oscilar fuertemente la temperatura ambiente se puede observar que la deriva térmica producida sobre la señal de salida cuando se utiliza la citada lámpara no es exactamente igual a la registrada con la luz de referencia en el rango de temperaturas comprendido entre 22° y 38°C.

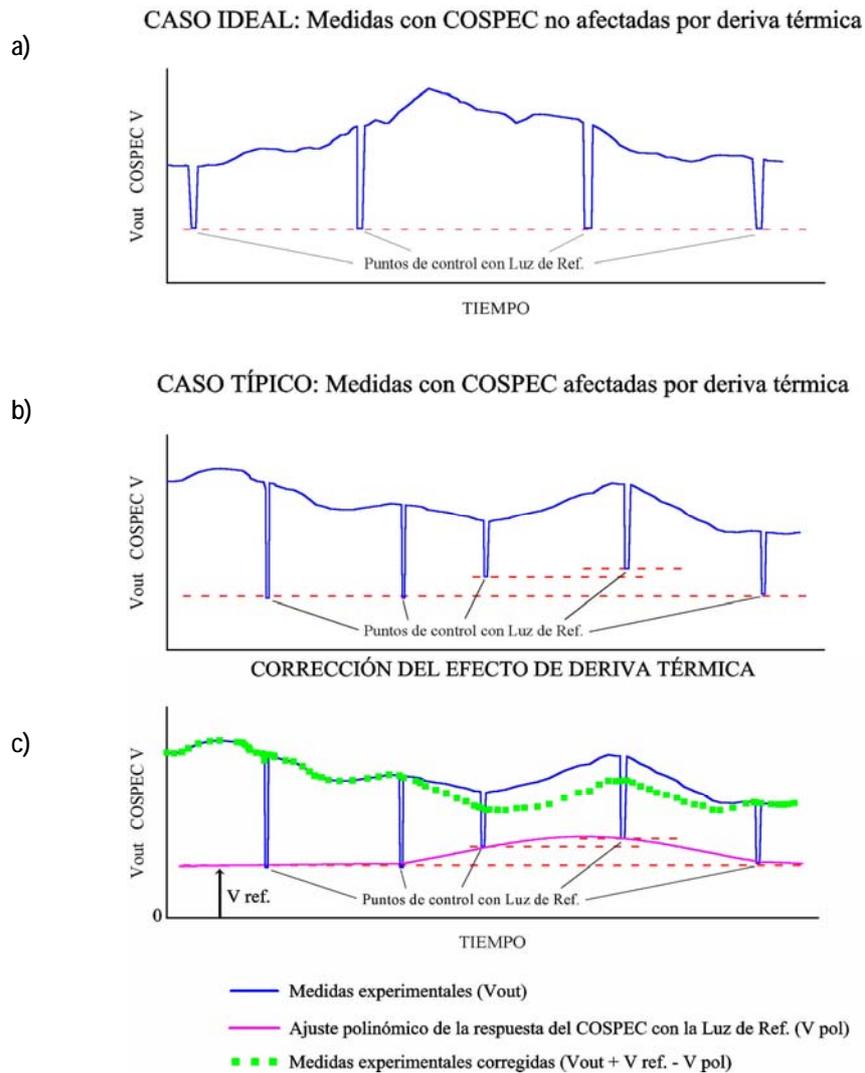


Figura 14. Esquemas con a) señal de salida de COSPEV no sujeta a deriva térmica (la respuesta a la luz de referencia es siempre la misma) ; b) señal de salida afectada por efecto térmico (respuesta variable a la luz de referencia) ; c) metodología implementada para la corrección de la deriva térmica.

En la **figura 16** se refleja más claramente el problema. En este caso queda claro que la desviación entre la respuesta del COSPEC iluminado con una lámpara de Xe (estabilizada) y la luz de referencia de filamento de W rellena de halógeno (no estabilizada) no permanece constante en el rango de temperatura chequeado. Por tanto, la respuesta del equipo al utilizar su luz de referencia sólo es independiente de T entre 15° y 25°C, porque ante calentamientos más importantes sí existe un cambio de la señal de salida que puede llegar a alcanzar en este caso en modo NO₂ valores las 15 ppm·m. Esta incertidumbre, podría deberse a cambios en la emisión de la lámpara, puede considerarse despreciable frente a la magnitud de las derivas que el método permite corregir.

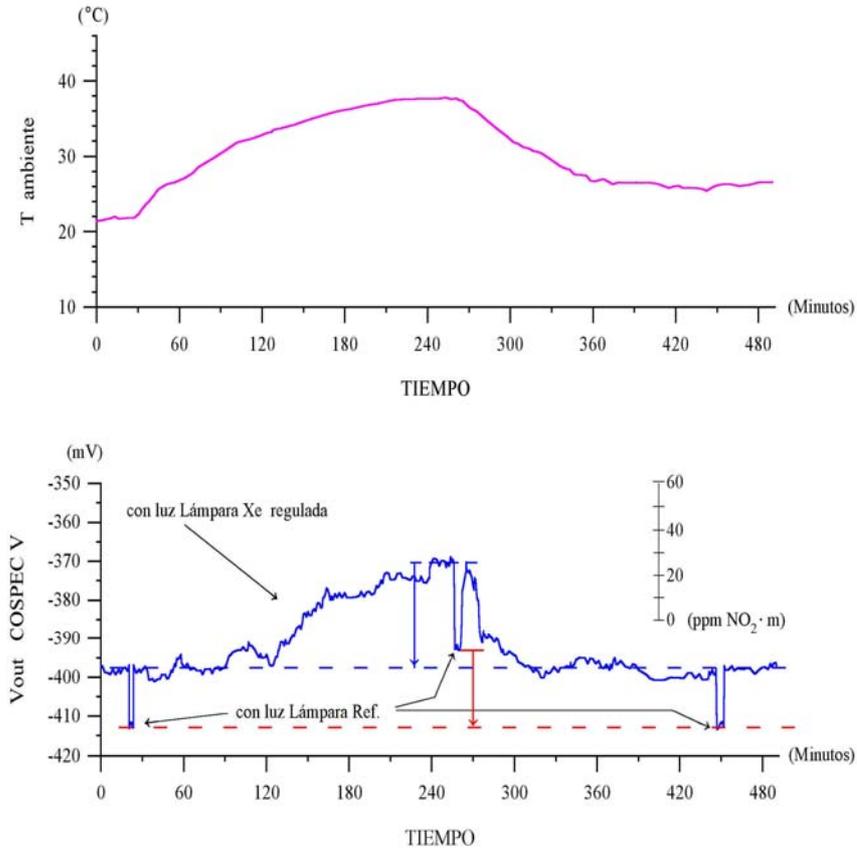


Figura 15. Detección experimental del efecto de deriva térmica de la línea de base del COSPEC mediante el uso de la luz de referencia del equipo.

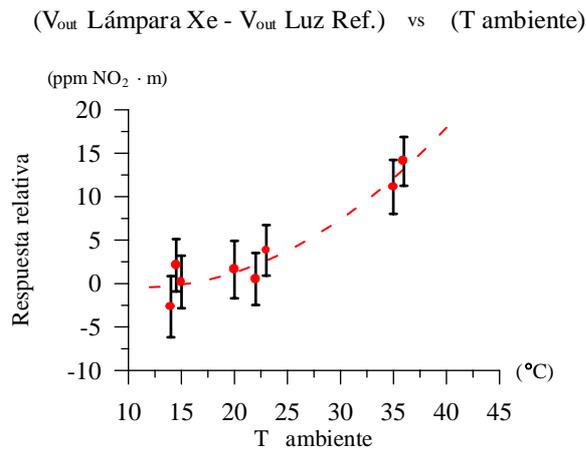


Figura 16. Variación relativa de la señal correspondiente a la luz de referencia en función de la temperatura ambiente debido posiblemente a un cambio en la emisión de la lámpara.

Como se observó en los datos de la **figura 15**, en el caso de cambios en la temperatura ambiente de 20°C a 40°C las desviaciones reales pueden llegar a ser del orden de hasta 50 ppm·m, frente a las 15 ppm·m de incertidumbre que tiene el método.

En el COSPEC V estos cambios de respuesta debidos a variaciones de temperatura no son excepcionales sino bastante comunes puesto que cuando el equipo es empleado a bordo de vehículos, no resulta sencillo mantener estable la temperatura de trabajo. En estos casos, los cambios de la temperatura exterior y la insolación del vehículo suelen influir notablemente en la temperatura de la cabina, produciéndose de manera suave pero clara los efectos anteriores.

Para realizar correctamente la operación de control propuesta con la luz de referencia del propio COSPEC V durante las medidas, es preciso evitar que la luz solar cenital de análisis entre en el telescopio durante el test. Para ello debe taparse la ventana exterior del telescopio utilizando siempre el mismo elemento opaco y situándolo en la misma posición, de este modo se evitan cambios en la cantidad de luz reflejada hacia el interior del telescopio en el plano interno de su ventana. La operación debe realizarse durante unos segundos para evitar el calentamiento de la lámpara.

6.3.3 Eliminación de los cambios de señal por cambios de orientación del equipo.

Para abordar la corrección de este efecto ha sido necesario investigar el fenómeno que lo origina y para ello fue preciso realizar una amplia serie de experimentos de los que sólo se comentarán aquí las conclusiones.

Como se mostró en la **figura 11** estas variaciones de la línea de base debían estar producidos por la interacción sobre el instrumento de algún factor externo independiente de la luz utilizada.

Los experimentos determinaron que este factor externo era el campo magnético terrestre y que el problema surgía como consecuencia de un inadecuado acabado mecánico del soporte de su elemento fotodetector.

En efecto, como es sabido, los tubos fotomultiplicadores, y especialmente aquellos cuya cabeza detectora está en un extremo y los díodos se alinean en cascada transversalmente al eje del tubo, son extremadamente sensibles a la presencia de campos magnéticos y por eso deben protegerse con carcasas especiales. Lógicamente el fabricante del COSPEC V previó este efecto y el PMT viene protegido por la correspondiente carcasa. Sin embargo, es conocido que la efectividad de estos escudos magnéticos no es uniforme en todo el espacio que intentan apantallar. En concreto, el efecto de pantalla en estos tubos sufre un considerable deterioro cerca de ambos extremos hasta llegar a anularse en sus límites (ver **figura 17**) donde la relación entre el campo magnético fuera y dentro del tubo es 1. Por consiguiente, la eficacia protectora de estas carcasas depende fundamentalmente de la posición que ocupe el PMT en su interior (*Hamamatsu Photonics 1993*). Para obtener la mejor protección, la cabeza del PMT debe situarse, al menos, a una distancia del extremo de la carcasa semejante a un radio de la misma y el problema del COSPEC V es que no existe ningún elemento mecánico que garantice una correcta colocación del PMT en el interior de este tubo protector.

Esta es la razón por la que resulta relativamente común encontrar este efecto de la orientación en los instrumentos COSPEC, debido sencillamente a una mala colocación del PMT en su carcasa/soporte.

En la **figura 18** se muestran una serie de resultados obtenidos monitorizando la salida del COSPEC V, recibiendo luz solar difusa en configuración cenital rotatoria, para tres posiciones diferentes del PMT en la carcasa. La mejoría es evidente a medida que la cabeza del PMT se aleja del extremo de la vaina protectora, hasta el punto de desaparecer el efecto si se optimiza la posición del PMT dentro del protector magnético. Por tanto, la solución a este grave problema es sencilla.

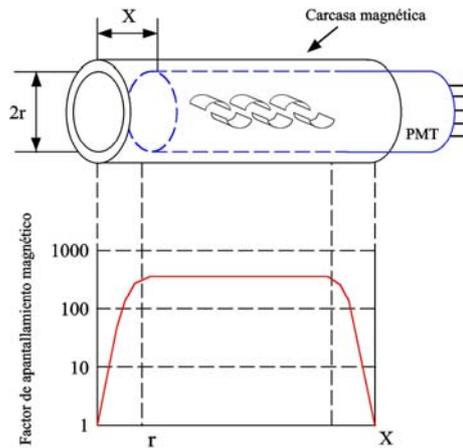


Figura 17. Eficiencia del apantallamiento magnético de un tubo fotomultiplicador (PMT) .

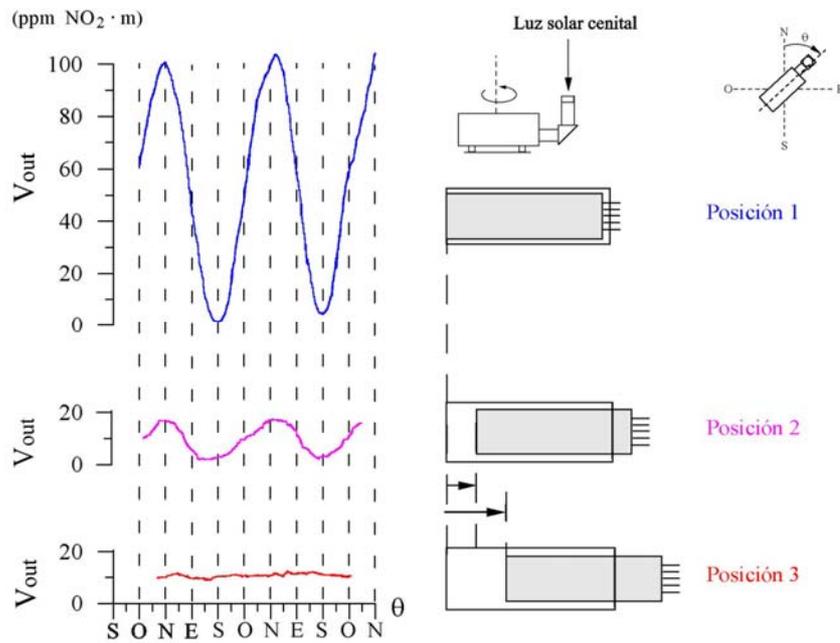


Figura 18. Eliminación del efecto magnético del COSPEC V.

En nuestro caso se ha añadido un tope a la carcasa magnética para evitar errores en la colocación del PMT, de este modo, el tubo no puede situarse por error fuera de la zona de apantallamiento magnético eficaz. Otra posible solución consiste en sustituir el PMT original por otro más "inmune" a los campos magnéticos. Por ejemplo, los de la serie R5600 de Hamamatsu dan un excelente rendimiento, aunque su incorporación implica lógicamente cambios en la electrónica del COSPEC V, lo que resulta más complejo.

6.3.4 Mejora de la inestabilidad del AGC 1º:

En este caso la única posible actuación hay que centrarla sobre los problemas de origen electrónico que perturban el funcionamiento del AGC 1º y que fueron localizados en la tarjeta PCB # 3 en forma de ruido eléctrico. En este circuito se encuentran el convertidor I/V, en el que se preamplifica la onda primaria procedente del PMT, y un potenciómetro (R26) que permite seleccionar el valor de k (AGC 2º). Muy probablemente, el ruido en cuestión se induzca sobre los dos transistores FET de entrada del convertidor I/V como consecuencia de la generación de las señales de interrupción de pulsos en la correspondiente tarjeta de interrupciones PCB # 1, ya que estos picos suelen aparecer durante los intervalos entre pulsos. Estos acoplos e inducciones modifican la normalización introducida por el AGC 1º y empobrecen la relación S/N en muchos puntos concretos de la circuitería del equipo.

Estos problemas son fácilmente detectables y ya fueron tratados en trabajos anteriores (*Apraiz, I., (1985) (1)* ; *Pujadas, M. 1990) (2)*, sin embargo, y como se deduce de las conclusiones del segundo de estos estudios, su eliminación a través del recableado de algunas líneas, tal como se proponía en (1), o del recableado más el rediseño y apantallamiento del circuito PCB # 3, como se realizó en (2), no se traduce necesariamente en una mejoría sensible de la calidad del voltaje de salida del COSPEC V. Ello se debe sin duda a que la circuitería analógica del sistema termina filtrando en cierta medida la mayor parte de estas señales ruidosas, cuya aleatoriedad conduce a su propia aniquilación final. Dado el escaso interés de estas actuaciones sobre la electrónica no se comentarán los detalles en este trabajo.

6.3.5 El prototipo DICOSPEC (Digital COSPEC):

Como se ha mencionado anteriormente, el rediseño de la electrónica del COSPEC V abrió un importante abanico de posibles mejoras en el funcionamiento del sistema y durante un tiempo se dedicó un esfuerzo importante para la consecución de este objetivo. Fruto de ello fue el prototipo DICOSPEC (*Pujadas, M. y otros 1995*) creado sobre la base del COSPEC V original pero con una concepción completamente renovada de su bloque electrónico (*ver Anexo II*). En la arquitectura digital del DICOSPEC se utiliza como elemento clave el microprocesador Motorola 69000 lo que permitió un control total sobre el sistema de detección de luz y sobre las funciones de tratamiento de señal, en una línea más acorde con la complejidad de los fenómenos que determinan las características de la luz solar cenital que utiliza el equipo.

El nuevo sistema, junto con otro equipo comercial COSPEC V, fue sometido a numerosos ejercicios de intercomparación realizados en campo para evaluar el rendimiento de los cambios introducidos. Los resultados mostraron que ambos instrumentos apenas diferían en su comportamiento en medidas de corta duración (~1 hora) y que las mejoras en la relación señal/ruido apenas eran apreciables.

La conclusión de aquel estudio fue que las limitaciones del COSPEC V dependientes de las hipótesis físicas en las que está basado su diseño íntimo son las que más condicionan su funcionamiento y que las mejoras en la electrónica apenas pueden paliarlas. Por esta razón las medidas presentadas en este trabajo fueron realizadas con un equipo original pero teniendo presentes las modificaciones y precauciones en su operación ya expuestas.

7. FASE EXPERIMENTAL I. Medida del contenido de NO₂ del penacho urbano de Madrid con Laboratorios Móviles.

7.1 Metodología

La complejidad inherente al estudio experimental de los distintos aspectos implicados en el fenómeno de la dispersión de los contaminantes atmosféricos en el aire troposférico obliga necesariamente a la puesta en juego de diferentes estrategias de medida y cada enfoque conlleva a su vez el empleo de técnicas y métodos específicos. En esta primera fase de la investigación se basó principalmente en la realización de medidas dinámicas o en movimiento, aunque también se realizaron algunas medidas estáticas de apoyo desde emplazamientos fijos. La información de calidad de aire proporcionada por las estaciones de la Red de Control de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Madrid (ver **figura 6**) también ha sido utilizada en algunas etapas de este trabajo.

El desarrollo de las campañas de medidas en esta fase del estudio se enmarcó en gran parte dentro de la estrategia planteada en los estudios de contaminación atmosférica regional desarrollados por el CIEMAT en la cuenca aérea de Madrid (*CIEMAT, 1993*). Concretamente, la programación de las campañas de medida con Laboratorio Móvil trató de ceñirse siempre al desarrollo de situaciones invernales de cierto estancamiento anticiclónico al objeto de conocer su incidencia sobre la contaminación atmosférica generada en la región y documentar los distintos escenarios que se produjesen, entre los que se incluían las circulaciones atmosféricas de carácter local en la región y los procesos de transporte a media y larga distancia.

7.1.1 Medidas con Laboratorios Móviles de Contaminación Atmosférica

Para la realización de medidas dinámicas durante esta fase experimental se utilizaron instrumentos COSPEC V y equipos Scintrex instalados sobre vehículos y operando en modo NO₂. Con ello se intentó documentar en *tiempo real* la evolución del NO₂ del penacho urbano de Madrid más allá del perímetro de la zona metropolitana. A continuación se realiza la descripción técnica de estos Laboratorios Móviles.

Se trata de vehículos ligeros, dotados de alimentación eléctrica autónoma a 220 V (AC) y con una instrumentación de medida que puede ser utilizada tanto con el vehículo en movimiento como con el motor parado, sin depender en este último caso de ninguna fuente de alimentación externa durante un intervalo suficientemente largo no inferior a 3 horas.

En las distintas etapas de esta Fase I de la investigación se utilizaron dos Laboratorios Móviles de estas características, aunque nunca fueron empleados simultáneamente. El primero que se preparó y utilizó fue un vehículo NISSAN Patrol y el segundo un FORD Transit. Ambos contaron con sensores remotos COSPEC V (en modo NO₂) y con analizadores de NO₂ Scintrex LMA3, aunque existieron diferencias importantes entre ambas unidades móviles. El NISSAN Patrol nunca dispuso de un ordenador para la adquisición de datos ni de ningún sistema de navegación para la realización de las medidas mientras que el FORD dispuso de estos elementos a partir de 1994 (ver **figura 19**). Estas diferencias impusieron lógicamente rutinas de trabajo distintas aunque básicamente la misma filosofía de operación.

En el primer vehículo las señales analógicas de salida de los equipos eran registradas en soporte gráfico en un YOKOGAWA LR 4110, de tal modo que la velocidad de avance del papel era siempre proporcional a la distancia recorrida por el vehículo. En función de las características del trayecto se elegía una constante de proporcionalidad u otra, obteniéndose muy buenas resoluciones en este tipo de medidas [típicamente 50 m (recorrido)/cm (papel)], lo que unido a una velocidad punta de 80-100 Km/h permitía obtener datos con bastante detalle. La asignación de sus coordenadas geográficas reales a cada punto del registro se solucionó mediante el uso de material cartográfico actualizado acorde con el trazado de carreteras seguido, y a partir

de la anotación sobre el papel de registro del instante en que el vehículo pasaba por puntos de referencia claramente localizables, tanto en el mapa como en la carretera. El procesado de la información así obtenida era muy laborioso y siempre precisaba una primera etapa de digitalización de todas las señales gráficas mediante el empleo de una tableta digitalizadora. De este modo y con los programas informáticos adecuados podía atribuirse con muy poca incertidumbre a cada posición en el papel de registro las coordenadas geográficas del punto en donde se tomaron las medidas y las magnitudes de los parámetros registrados.

Cuando se dispuso del vehículo Ford Transit el método de trabajo cambió radicalmente al incluirse un Sistema de Posicionamiento Global (GPS) y un ordenador con sistema de adquisición de datos. El equipo GPS fue un instrumento Garmin-100, el ordenador un Kontron Instruments modelo ICU industrial y la tarjeta de adquisición de datos National Instruments para la conversión analógico/digital de señales de tensión. Para estas aplicaciones se desarrollaron varias aplicaciones informáticas programadas en Basic y en Turbo Pascal.

Los datos de NO_2 (COSPEC y Scintrex) obtenidos con los dos Laboratorios Móviles descritos se presentan en este trabajo en formato gráfico. Ambos tipos de resultados se muestran sobre un mapa de la zona de estudio, quedando graficadas las señales como segmentos rectos cuyo origen se sitúa sobre el punto de la carretera en el que fueron obtenidos y cuyas longitudes son proporcionales a los valores de las señales respectivas. El ángulo de proyección de estos segmentos en la gráfica es arbitrario y sólo responde a criterios de claridad de la presentación. Los extremos finales de ambos conjuntos de segmentos quedan unidos obteniéndose dos curvas, una de columna de NO_2 y otra de concentración del gas en superficie. Esta metodología se esquematiza en la **figura 20**.



Figura 19. Laboratorios Móviles utilizados en esta investigación.

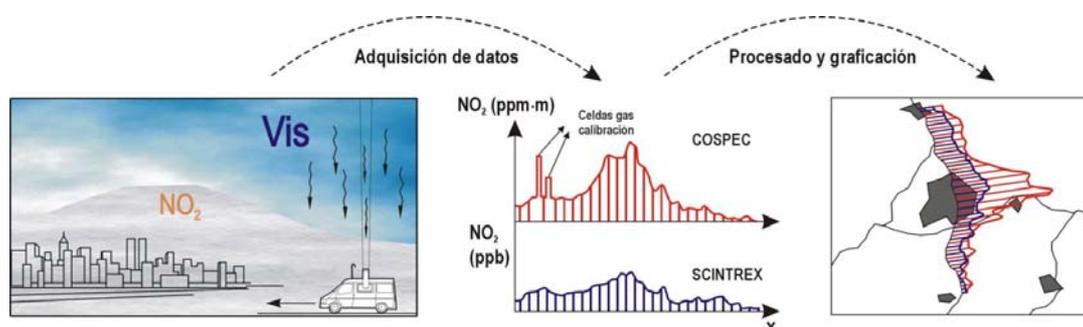


Figura 20. Procedimiento de medida y Tratamiento de datos de COSPEC y Scintrex..

En la presentación de los resultados y en su análisis y discusión, el tiempo que se utiliza para situar temporalmente los experimentos es el tiempo UTC (Universal Time Coordinated), que en la situación geográfica de la cuenca aérea de Madrid difiere unos minutos del horario solar, y mantiene un retraso con respecto al horario local oficial de aproximadamente dos horas en primavera y verano y una hora en otoño e

invierno.

A continuación se presenta una selección de las campañas realizadas con los laboratorios móviles en la cuenca aérea de Madrid entre los años 1992 y 1995, mostrando únicamente una muestra de los resultados más representativos.

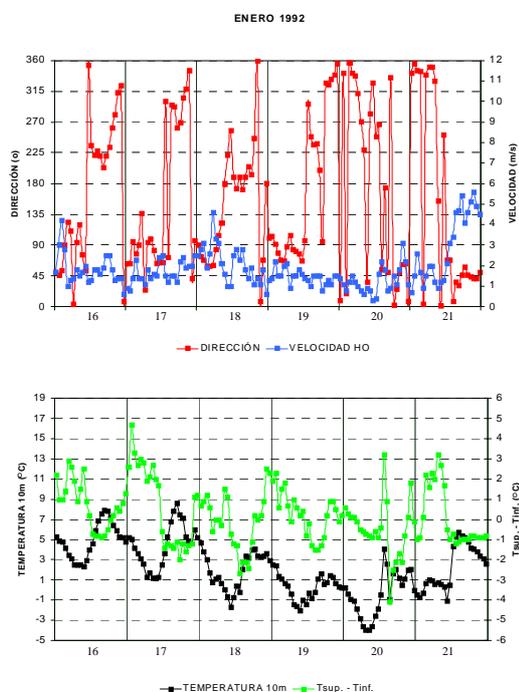
7.2 CAMPAÑA DE MEDIDAS Enero '92.

La primera campaña de medidas con Laboratorio Móvil en la cuenca aérea de Madrid se llevó a cabo entre los días 17 y 21 de enero de 1992. Durante este periodo, la situación meteorológica en la región centro peninsular se caracterizó fundamentalmente por la persistencia de las altas presiones debidas a la presencia de un anticiclón sobre la Península Ibérica que apenas modificó su posición a lo largo de esos días (ver Anexo III). En estas condiciones, la cuenca quedó fuera del alcance de la influencia del flujo sinóptico.

7.2.1 RESULTADOS

INFORMACIÓN METEOROLÓGICA (Torre del CIEMAT)

Figura 21. Información meteorológica de la Torre del CIEMAT del periodo 16-21/01/92. El gradiente de T (verde) se calcula como T a 60 m - T a 10 m.



Medidas con Laboratorio Móvil

Recorrido 170192-1

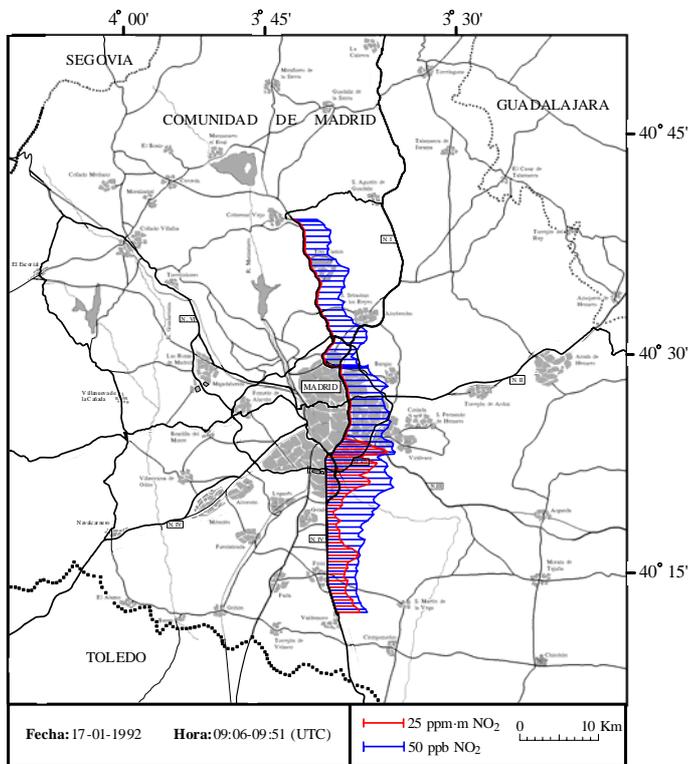


Figura 22

Recorrido 170192-2

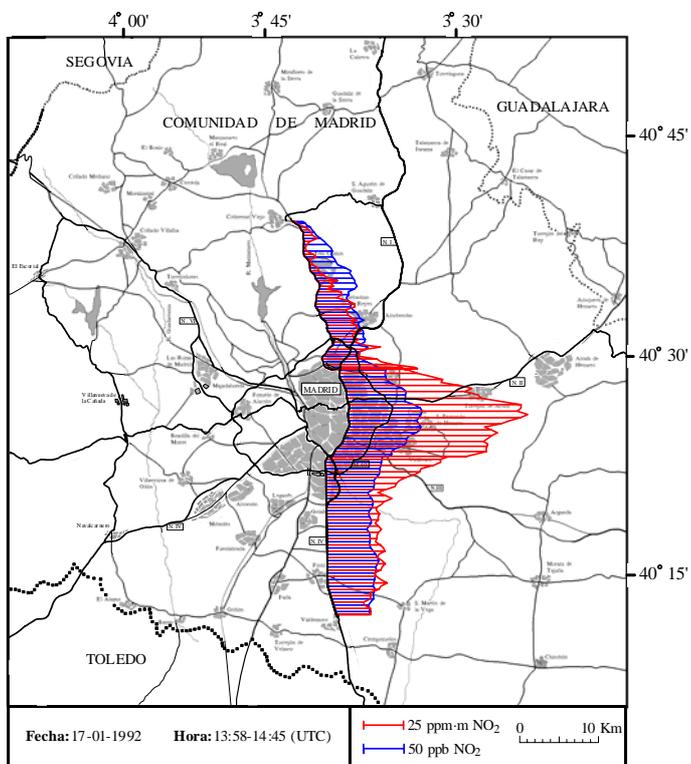


Figura 23

Recorrido 200192-1

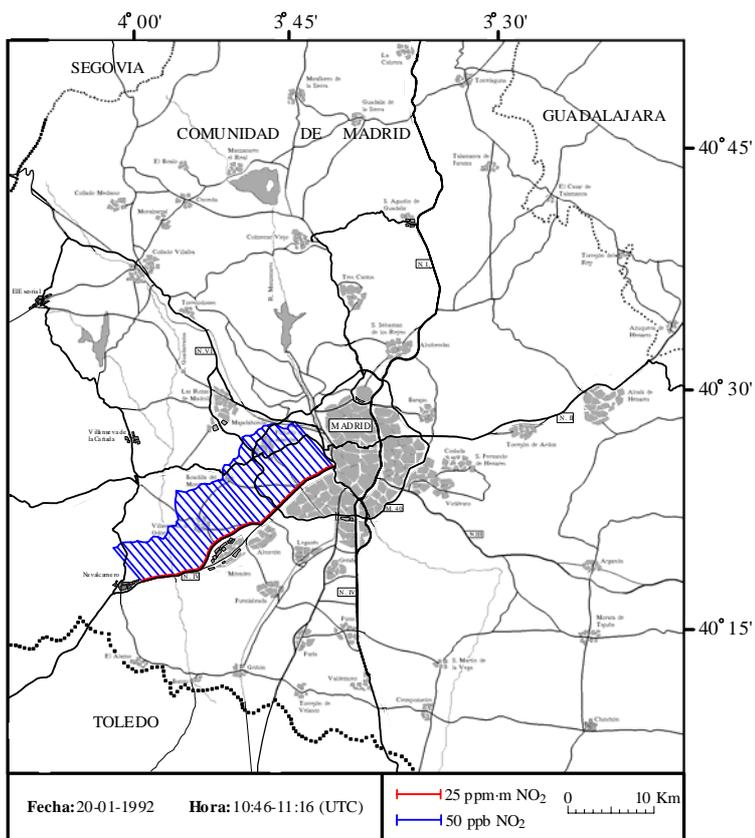


Figura 24

Recorrido 200192-2

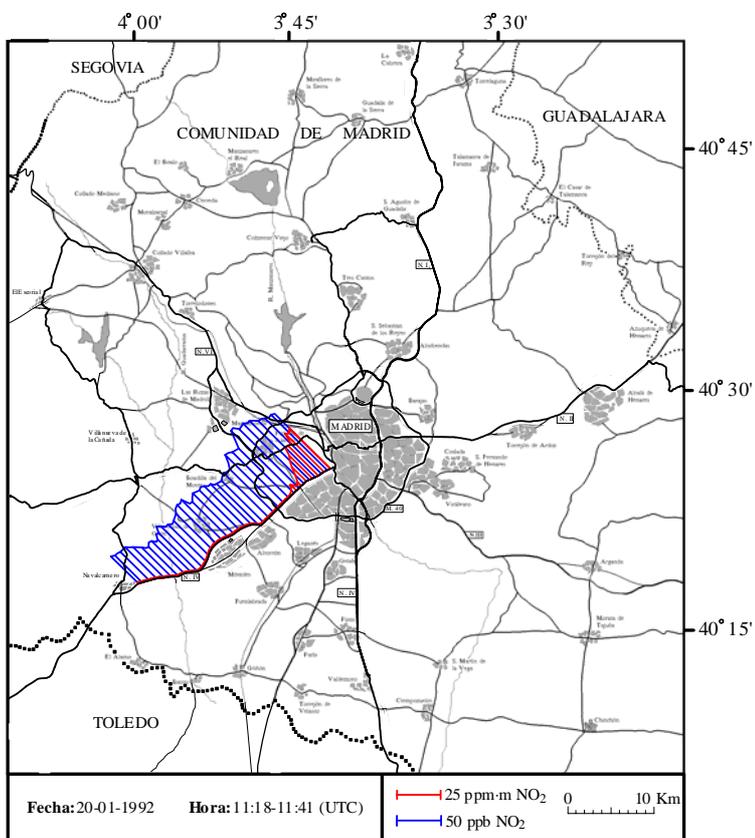


Figura 25

Recorrido 200192-3

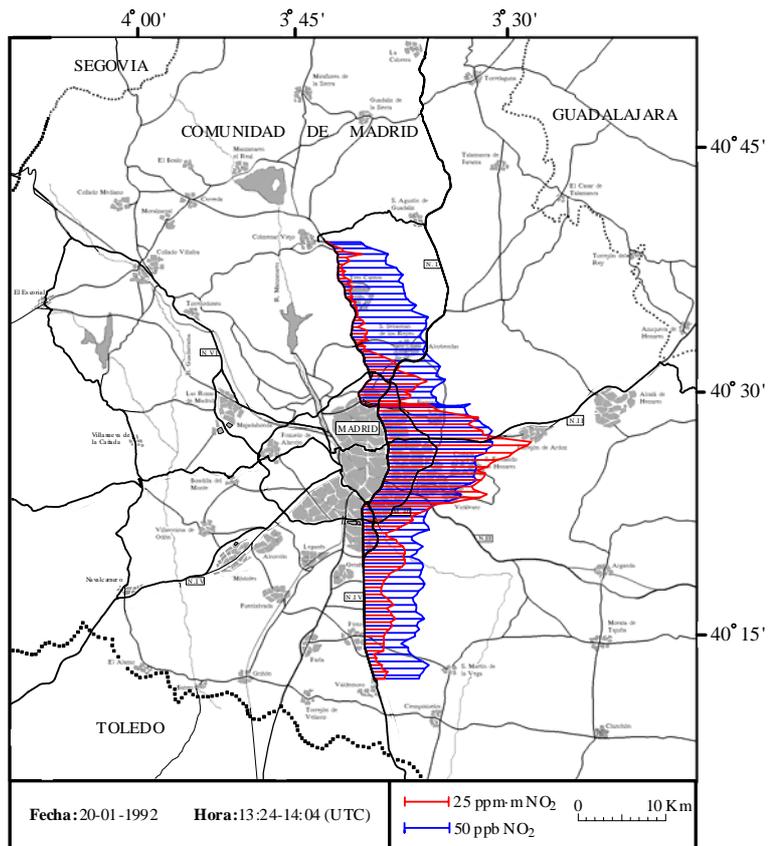


Figura 26

Recorrido 200192-4

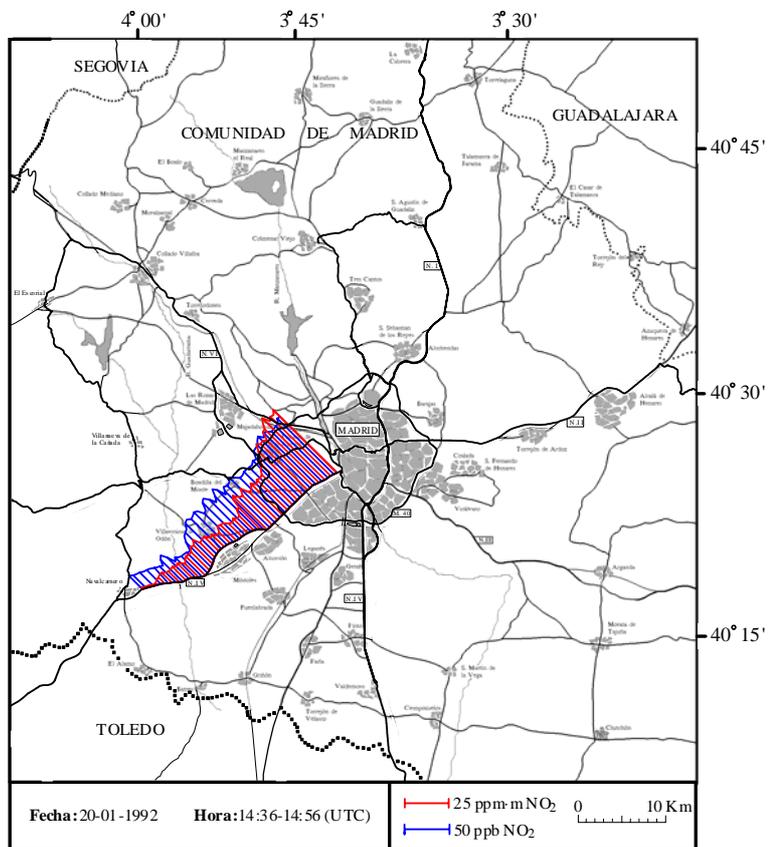


Figura 27

Recorrido 210192-1

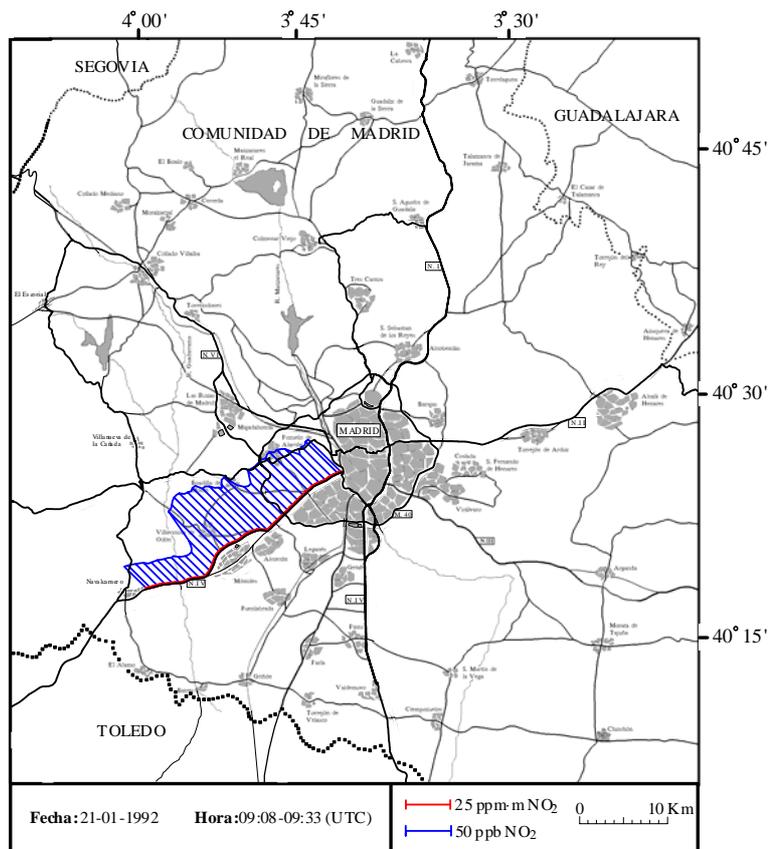


Figura 28

Recorrido 210192-2

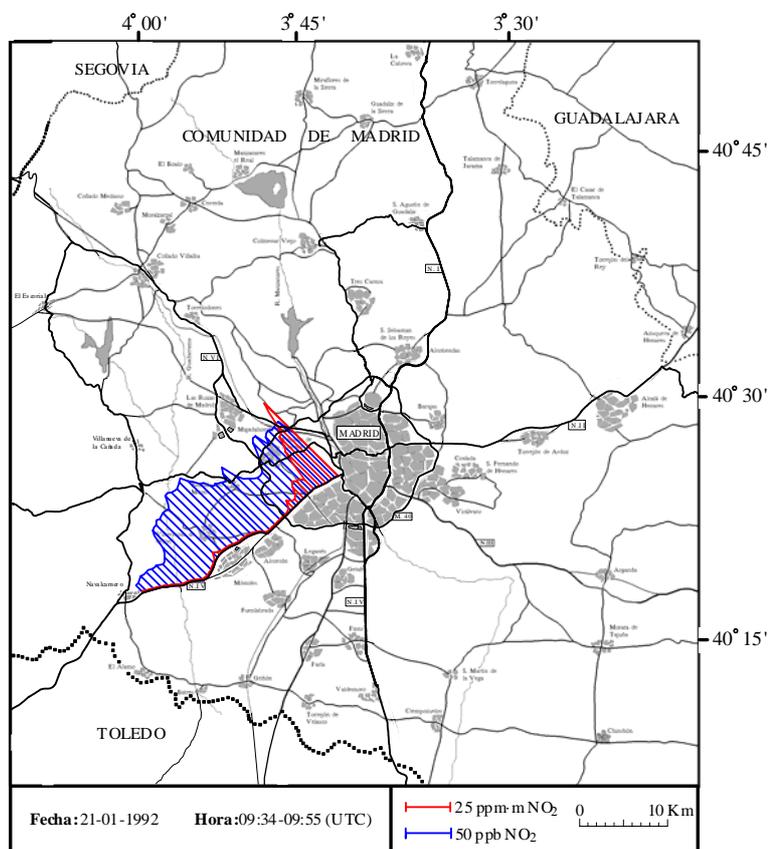


Figura 29

Recorrido 210192-3

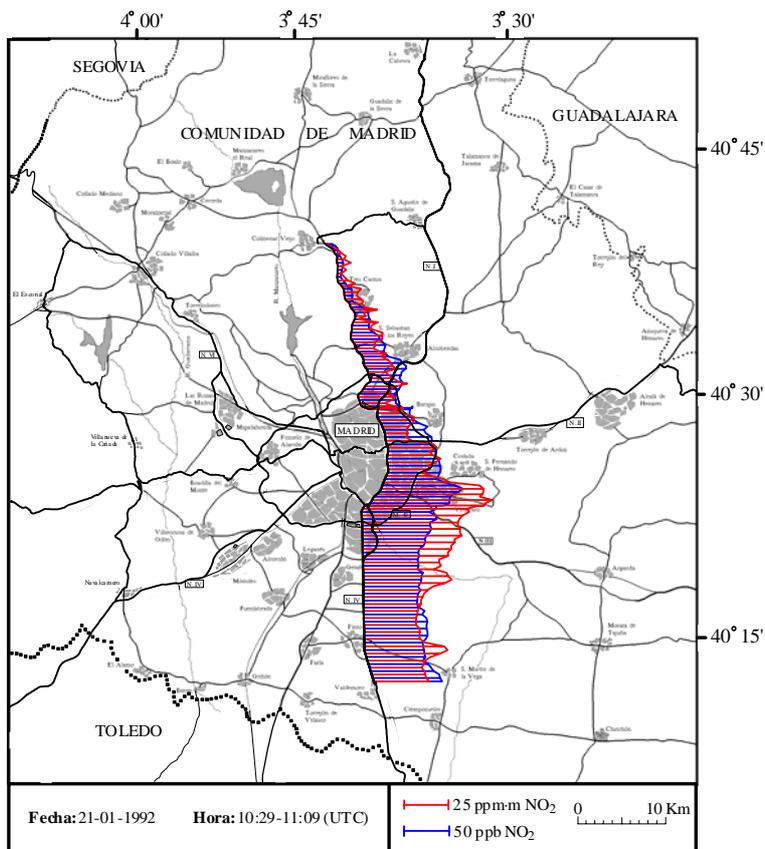


Figura 30

Recorrido 210192-4

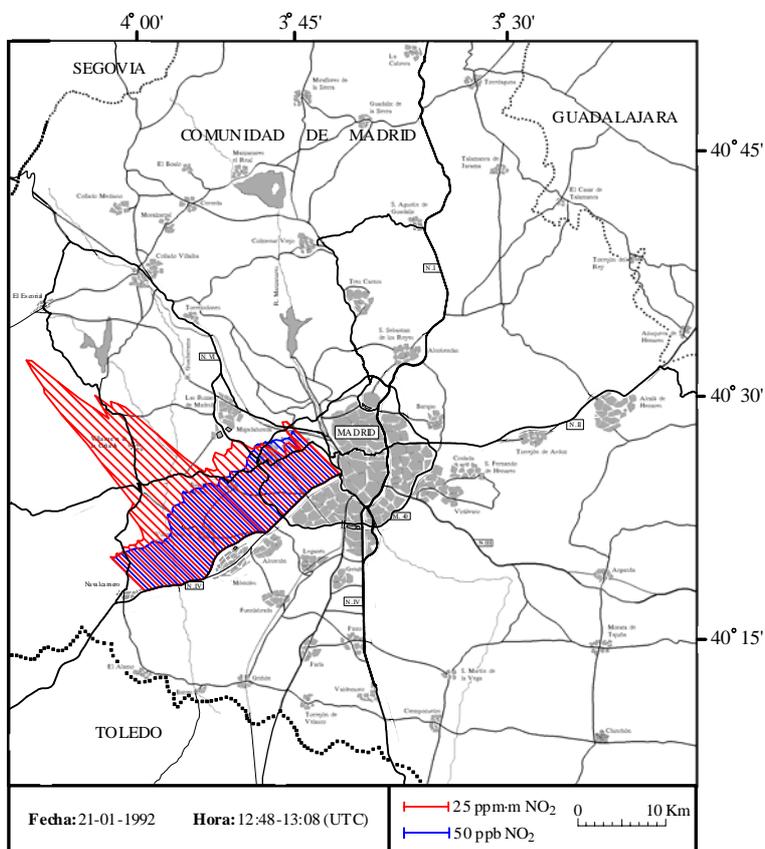


Figura 31

Recorrido 210192-5

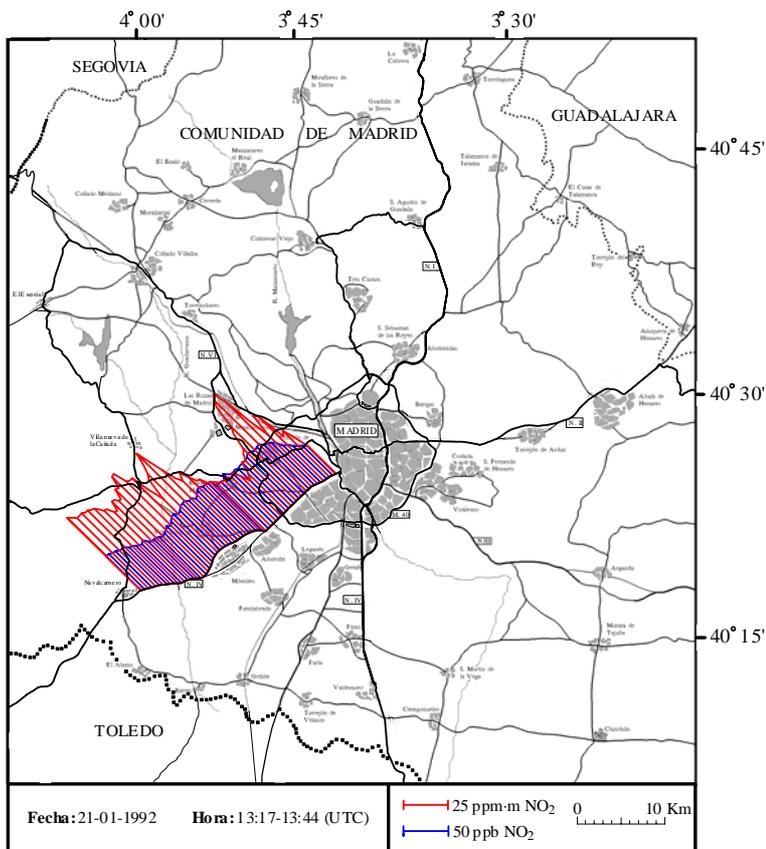


Figura 32

Recorrido 210192-6

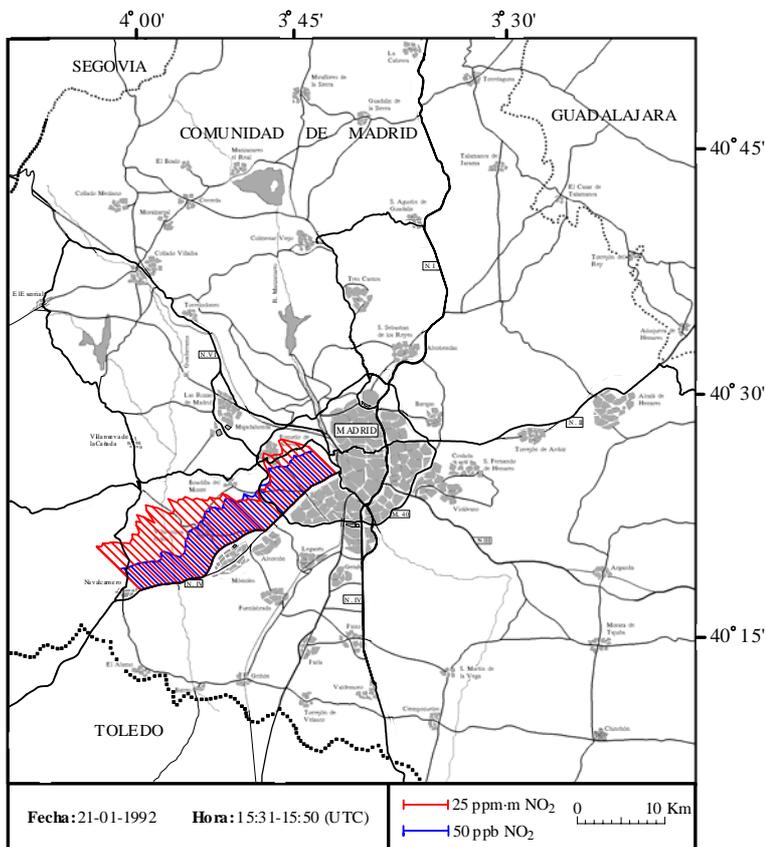


Figura 33

7.2.2 ANÁLISIS y DISCUSION DE RESULTADOS

Fecha : 17/01/92

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Durante la madrugada del día 17 se registraron vientos débiles ($1-2 \text{ m s}^{-1}$) de componente E-ENE, lo que permitió el desarrollo de una inversión térmica de superficie moderada con heladas durante la noche. La ruptura de la inversión se produjo hacia las 11 h. A partir del mediodía la dirección del viento pasó a ser del cuarto cuadrante, preferentemente W-WNW pero las velocidades continuaron siendo bajas. A las 22h se registró la formación de una nueva inversión de superficie que fue acompañada por un cambio en la dirección del viento imponiéndose la componente NE aunque sin cambios en la magnitud de la velocidad.

Medidas con Laboratorio Móvil :

- **Recorrido 170192-1 Hora : 10:08 – 11:04 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido Norte-Sur entre las localidades de Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

Los datos del COSPEC muestran una distribución asimétrica de la columna de NO_2 a lo largo del recorrido realizado, observándose valores más elevados en la parte sur del recorrido que en el resto. Los valores máximos registrados son del orden de las 25 ppm.m de NO_2 .

La concentración de NO_2 medida en superficie a lo largo del trayecto presenta un valor de fondo superior a 25 ppb, aunque se aprecia también que los valores máximos cercanos a las 85 ppb se encuentran en la parte sur del recorrido, en un cierto acuerdo con los datos de columna.

- **Recorrido 170192-2 Hora : 13:58 – 14:45 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido Norte-Sur entre las localidades de Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

Las medidas de columna de NO_2 revelan que se ha producido un gran cambio en toda la zona metropolitana con respecto a la situación observada en el recorrido previo. Continúa existiendo una asimetría en la distribución de los valores a lo largo del recorrido pero aparece una zona especialmente rica en NO_2 sobre la capital, con valores máximos de 100 ppm.m localizados casi en el centro geométrico de la ciudad de Madrid. El cambio en la magnitud de los valores y en el perfil de la distribución de columna de NO_2 demuestra que el fenómeno observado se ha producido fundamentalmente sobre Madrid pero que también han resultado afectadas las zonas de la corona metropolitana. Lógicamente este cambio debe estar relacionado con las emisiones de óxidos de nitrógeno producidas en la región y con el desarrollo de un cambio drástico en las concentraciones de NO_2 y en su distribución en la capa de mezcla.

Los datos de Scintrex muestran que con respecto a las medidas efectuadas cinco horas antes, la distribución de las concentraciones de NO_2 en superficie también ha sufrido algunos cambios, mostrando en este caso valores máximos sobre Madrid en una posición similar a la marcada por las medidas de columna. En términos globales, los valores de concentración superficial apenas han variado manteniéndose por debajo de 90 ppb y con un valor medio cercano a las 55 ppb a lo largo de todo el

recorrido. Si se calcula la columna troposférica de NO₂ sobre el centro de la ciudad a partir de considerar la concentración de NO₂ medida en superficie homogéneamente distribuida en una capa de mezcla del orden de 500-600 m, que sería la altura que cabría esperar de desarrollo máximo de la capa de mezcla en la región en estas condiciones meteorológicas (*N.Crespí, S. et al. 1995*), el resultado es casi la mitad del valor de columna obtenido con el COSPEC.

Fecha : 20/01/92

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Durante la madrugada del día 20 se produjeron vientos débiles con velocidades medias inferiores a 1.5 m s⁻¹ y de componente general norte aunque con predominio del cuarto cuadrante. Las temperaturas fueron muy bajas en superficie no llegándose a registrar inversión térmica. El viento durante el día fue disminuyendo de intensidad hasta las 14-15 h en que la velocidad aumentó hasta superar los 2 m s⁻¹ cambiando en ese momento de dirección poniéndose temporalmente del NE, dirección que finalmente fue la que se impuso a últimas horas del día con velocidades un poco más altas.

Medidas con Laboratorio Móvil :

- **Recorrido 200192-1 Hora : 10:46 – 11:16 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre las localidades de Madrid y Navalcarnero.

Resultados :

Las medidas de columna de NO₂ no aportan ninguna información al encontrarse los valores por debajo del límite de detección del COSPEC, es decir, sobre la línea de base en todo el recorrido.

Las concentraciones de NO₂ superficial muestran un valor medio de 73 ppb a lo largo de la trayectoria, siendo mayor el nivel cerca de las poblaciones de Móstoles, Alcorcón y Madrid.

La gran diferencia entre ambos resultados demuestra que en esta zona de la cuenca apenas existe NO₂ en altura y que los valores de superficie tienen que corresponder a emisiones recientes de óxidos de nitrógeno sobre la vía aún no dispersadas vertical o lateralmente o a NO₂ recién formado por la zona pero en capas superficiales muy estrechas que apenas pueden contribuir a la columna de NO₂.

- **Recorrido 200192-2 Hora : 11:18 – 11:41 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre las localidades de Navalcarnero y Madrid.

Resultados :

Las medidas de columna de NO₂ muestran un cambio con respecto a la situación registrada en el recorrido anterior. En este caso se observa un incremento de los valores en la parte del trayecto más próxima a la ciudad de Madrid con un crecimiento paulatino hasta el final del recorrido en donde se alcanza el valor máximo con un nivel ligeramente superior a 30 ppm.m. En el resto del recorrido no se detectaron novedades con respecto a los resultados obtenidos en el viaje anterior.

Las medidas de concentración superficial sólo mostraron ligeros cambios frente a los valores registrados en el corte previo, siendo el único detalle reseñable el aumento del 20% en la concentración ambiental de NO₂ registrada a la entrada de Madrid, en cierto acuerdo con los datos de COSPEC.

- **Recorrido 200192-3** **Hora : 13:24 – 14:04 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido norte-sur entre Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

Transcurridas casi dos horas desde el corte anterior se observa que sobre la ciudad se ha producido una importante evolución de la columna de NO₂ troposférico, tal y como ocurrió durante las medidas del día 17 pasado. Los valores máximos alcanzados esta vez son ligeramente menores (~ 75 ppm.m) pero el máximo se sigue localizando sobre la parte central de la ciudad, apreciándose valores significativos de columna tanto por el norte como por el sur de Madrid.

En los datos de concentración superficial de NO₂ se observa una zona de valores superiores a la media que coincide bastante bien con la distribución del penacho marcada por los datos de COSPEC. Esta información de superficie no refleja ningún cambio especial con respecto a los valores obtenidos en los recorridos anteriores en las áreas periféricas del suroeste de la capital.

Se repite, por tanto, el comportamiento observado en el penacho urbano durante las medidas efectuadas el día 17. Se deduce, por tanto, que a partir de un cierto momento cercano al se produce un cambio importante en el contenido de NO₂ del penacho con un reflejo muy importante a nivel global en los valores de columna, aunque menos claro en las concentraciones ambientales.

En este caso, el cálculo del valor de columna de NO₂ troposférico sobre el centro de la ciudad, siguiendo el procedimiento empleado en el recorrido 170192-2, produce un valor aproximado de 60 ppm m, bastante más parecido al medido por el COSPEC de 75 ppm m. En cualquier caso, sigue siendo superior el valor experimental al calculado, aunque con el procedimiento para calcular este último probablemente ya se esté sobreestimando el valor de columna real, ya que considerar que la concentración de NO₂ medida en superficie está homogéneamente distribuida en toda la capa de mezcla es seguramente poco realista.

- **Recorrido 200192-4** **Hora : 14:36 – 14:56 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre Navalcarnero y Madrid.

Resultados :

En este recorrido se aprecia que en la zona SW de la cuenca también se han producido cambios notables en la distribución vertical de NO₂. Los datos de columna marcan un máximo sobre Madrid con valores superiores en un 40% a los detectados en la misma zona 3 horas antes, pero los valores medidos entre Madrid y las afueras de Navalcarnero muestran claramente que el penacho de NO₂ ha progresado en esta zona del SW y el perfil no muestra discontinuidades. La dimensión horizontal alcanzada por el penacho en esta parte de la cuenca llega casi a los 25 Km contando desde el centro de Madrid.

Con respecto a las medidas en superficie, se observa que el gradiente de concentraciones registrado entre ambos extremos del recorrido está en mejor acuerdo con los datos del COSPEC que en otras ocasiones, no obstante, las concentraciones máximas de NO₂ no son superiores a las observadas en otros momentos.

Parece claro a la vista del perfil obtenido con el COSPEC que en este caso el penacho ha progresado bastante lejos del área metropolitana y ello se ha debido probablemente a la advección

suave del penacho urbano hacia el W de la región.

Fecha : 21/01/92

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

En las primeras horas de la noche del 21 el viento sopló de componente NNW con velocidades variables de 1-2.5 m s⁻¹. No se registraron heladas durante la madrugada se formó una inversión térmica de superficie. Sobre las 11 h el viento comenzó a aumentar paulatinamente su velocidad hasta superar durante la tarde los 5 m s⁻¹ quedando desde el principio de esta fase de componente general NE hasta el final del día.

Medidas con Laboratorio Móvil :

- **Recorrido 210192-1 Hora : 09:08 – 09:33 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre Madrid y Navalcarnero.

Resultados :

Las medidas de columna de NO₂ no aportan información alguna obteniéndose esencialmente la línea de base.

La medida de NO₂ en superficie muestra que en la zona comprendida entre las localidades de Móstoles y Alcorcón las concentraciones de NO₂ rondan las 80 ppb en contraste con las 30 ppb registradas entre Móstoles y Navalcarnero. Este hecho no estuvo ligado en modo alguno con un incremento del tráfico en las proximidades de Móstoles o Alcorcón durante este recorrido.

En este caso la distribución de NO₂ superficial observada parece más bien representativa de una capa superficial estrecha compatible con la existencia de la inversión térmica de superficie que, probablemente persistiría aún a esas hora en las zonas rurales recorridas.

- **Recorrido 210192-2 Hora : 09:34 – 09:55 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre Navalcarnero y Madrid.

Resultados :

Los datos de columna de NO₂ no presentan novedades con respecto al corte anterior hasta la entrada a Madrid. Cerca de la capital sí se observa un aumento de los valores de columna que van creciendo de manera sostenida hasta llegar a superar las 55 ppm.m al final del recorrido.

Las medidas de concentración superficial de NO₂ muestran una distribución del gas muy similar a la observada en el viaje previo salvo en dos diferencias. Por una lado, que los valores absolutos registrados son aproximadamente un 30 % mayores en casi todos los puntos, salvo en el extremo suroeste del recorrido, y, por otro lado, que los niveles de concentración detectados anteriormente a la altura de Móstoles han modificado su posición observándose ahora más cerca de Navalcarnero, habiendo avanzado unos 3 Km en apenas 15 minutos.

- **Recorrido 210192-3 Hora : 10:29 – 11:09 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido norte-sur entre Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

Tanto los datos de concentración superficial como los de columna coinciden en presentar distribuciones de NO₂ muy similares. En este caso los resultados muestran que el centro de masas de ambas distribuciones se sitúa claramente sobre la mitad sur de la región explorada estando la zona norte más despejada de contaminantes.

- **Recorrido 210192-4 Hora : 12:48 – 13:08 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre Madrid y Navalcarnero.

Resultados :

Las medidas de columna muestran una distribución de NO₂ muy distinta a la observada en otras ocasiones a lo largo de este trayecto. El perfil registrado presenta en su segunda mitad un pico bastante ancho muy importante que se destaca sobre el fondo medio de NO₂ del área cercano a las 30 ppm.m. El valor de columna marcado por el máximo de la estructura detectada es de 150 ppm.m aproximadamente y la extensión horizontal de la zona afectada es de más de 10 Km. El pico se encontraba situado al SW del centro de Madrid y a unos 20 Km.

Los datos de concentración registrados en superficie presentan en este caso un perfil bastante plano con un valor medio a lo largo de todo el recorrido de 65-70 ppb de NO₂ que en absoluto concuerda con la situación reflejada por la señal del COSPEC.

Parece claro que los resultados obtenidos muestran que durante el intervalo en que se realizó este recorrido se estaba produciendo un claro transporte del penacho urbano por la zona SW de la cuenca.

- **Recorrido 210192-5 Hora : 13:17 – 13:44 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre Navalcarnero y Madrid.

Resultados :

En este caso de nuevo, los valores de columna muestran una distribución bastante distinta a la observada minutos antes en el corte anterior. Esto demuestra que las condiciones ambientales de la región estaban evolucionando en ese momento con cierta rapidez y que el NO₂ presente en la zona estaba siendo transportado siguiendo probablemente algún flujo sinóptico cuya influencia había comenzado poco tiempo antes.

Tampoco en este caso se observa una concentración de NO₂ superficial especial, manteniéndose a lo largo del recorrido una distribución bastante plana con valores medios muy parecidos a los del corte anterior (70-75 ppb).

- **Recorrido 210192-6
Fecha : 21/01/92 ; Hora : 15:31 – 15:50 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre Madrid y Navalcarnero.

Resultados :

Se observa que los valores de columna de NO₂ presentan un descenso apreciable con respecto a las medidas anteriores realizadas 2 horas antes. El perfil obtenido con el COSPEC muestra un moderado gradiente en los valores detectados en ese recorrido de tal modo que los niveles máximos detectados se encuentran en la zona más alejada de Madrid y que lo que podría ser la cola del penacho ya se empieza a detectar sobre la ciudad con valores de 20-25 ppm.m.

Las concentraciones de NO₂ en superficie siguen siendo bastante homogéneas en todo el trayecto pero se aprecia un descenso muy claro del valor medio registrado que en este caso se sitúa alrededor de 40 ppb.

7.3 CAMPAÑA DE MEDIDAS Noviembre '92.

Esta campaña se realizó en la segunda mitad del mes de noviembre de 1992. El periodo se caracterizó por el desarrollo de altas presiones sobre la Península debido al avance del anticiclón de las Azores hacia el E, que estuvo durante una semana desviando el paso de los frentes atlánticos hacia latitudes superiores (ver Anexo III).

7.3.1 RESULTADOS

INFORMACIÓN METEOROLÓGICA (Torre del CIEMAT)

Durante este periodo los sensores de temperatura de la Estación Meteorológica del CIEMAT estuvieron averiados y los sensores de viento (dirección y velocidad de la componente horizontal) quedaron fuera de servicio a partir del día 23 de febrero.

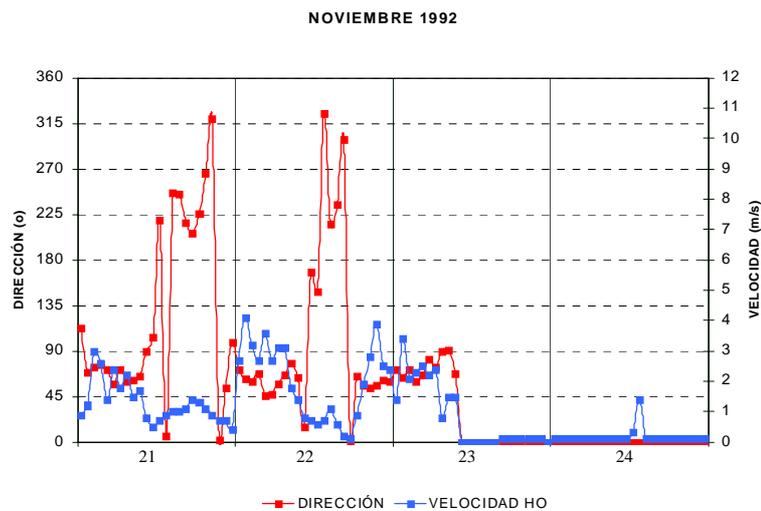


Figura 34. Información meteorológica de la Torre del CIEMAT disponible en el periodo 21-22/11/92.

Medidas con Laboratorio Móvil

Recorrido 231192-1

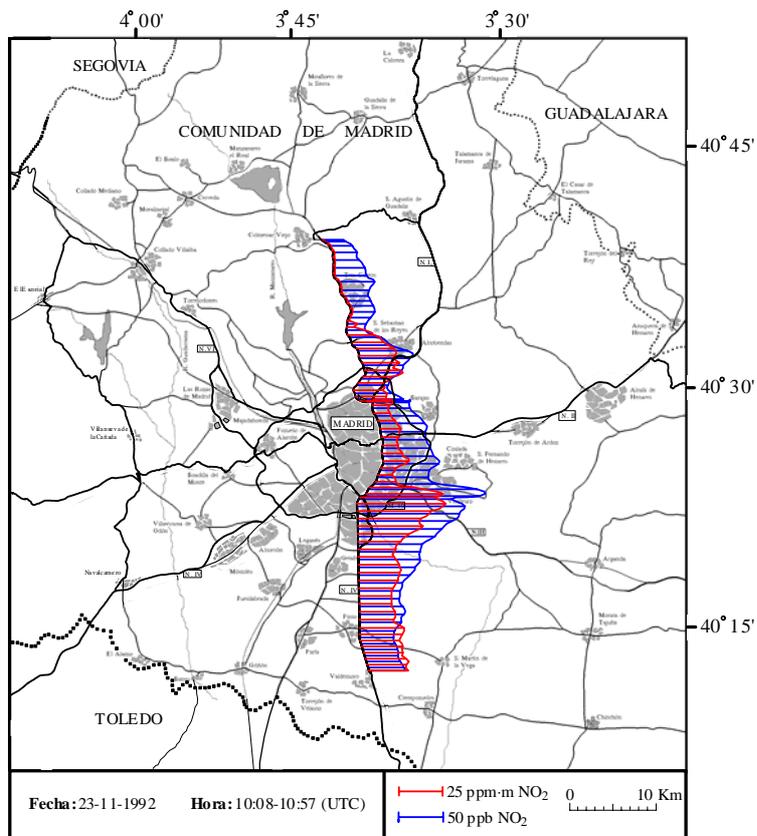


Figura 35

Recorrido 231192-2

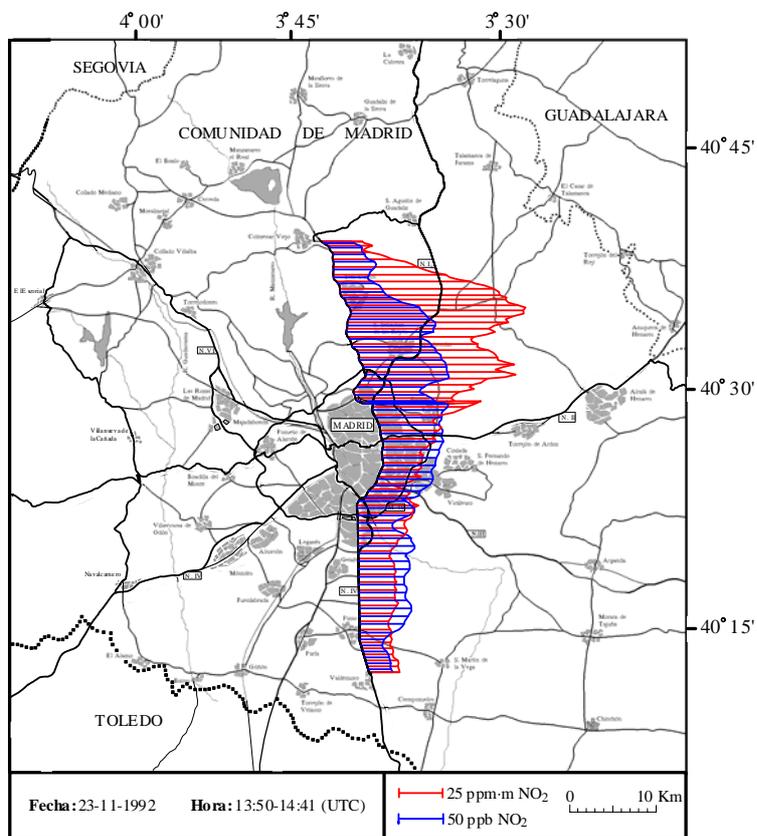


Figura 36

Recorrido 241192-1

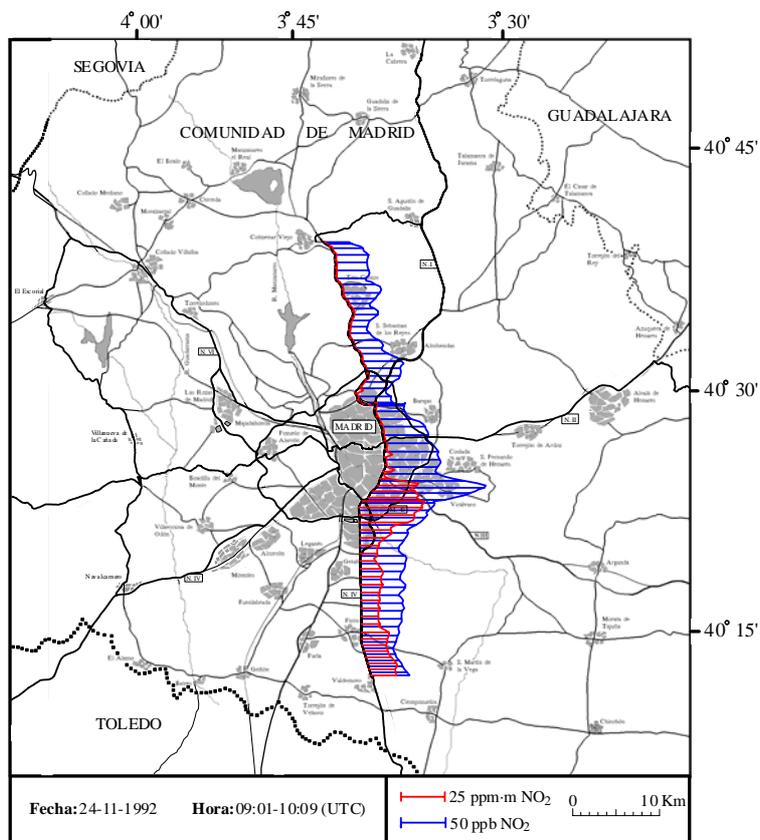


Figura 37

Recorrido 241192-2

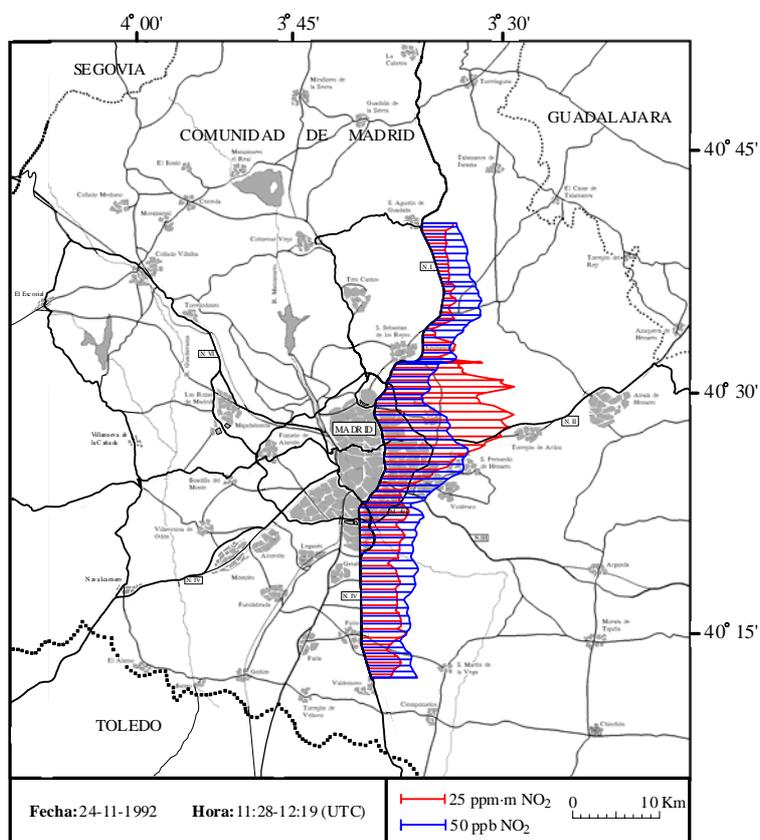


Figura 38

Recorrido 241192-3

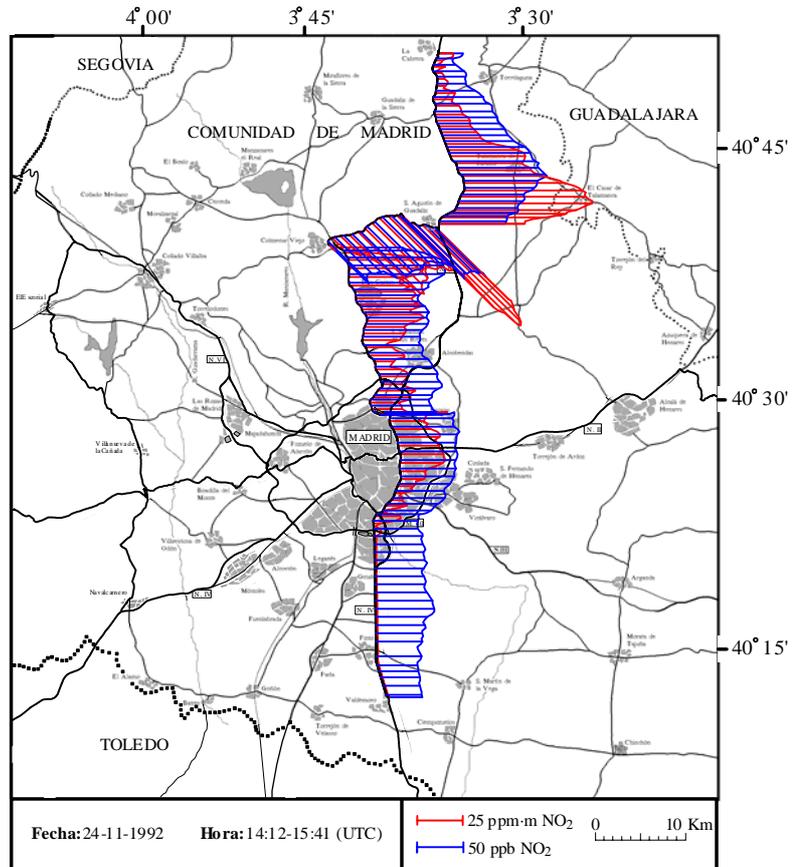


Figura 39

Datos de la Red de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Madrid

22 /11 /92

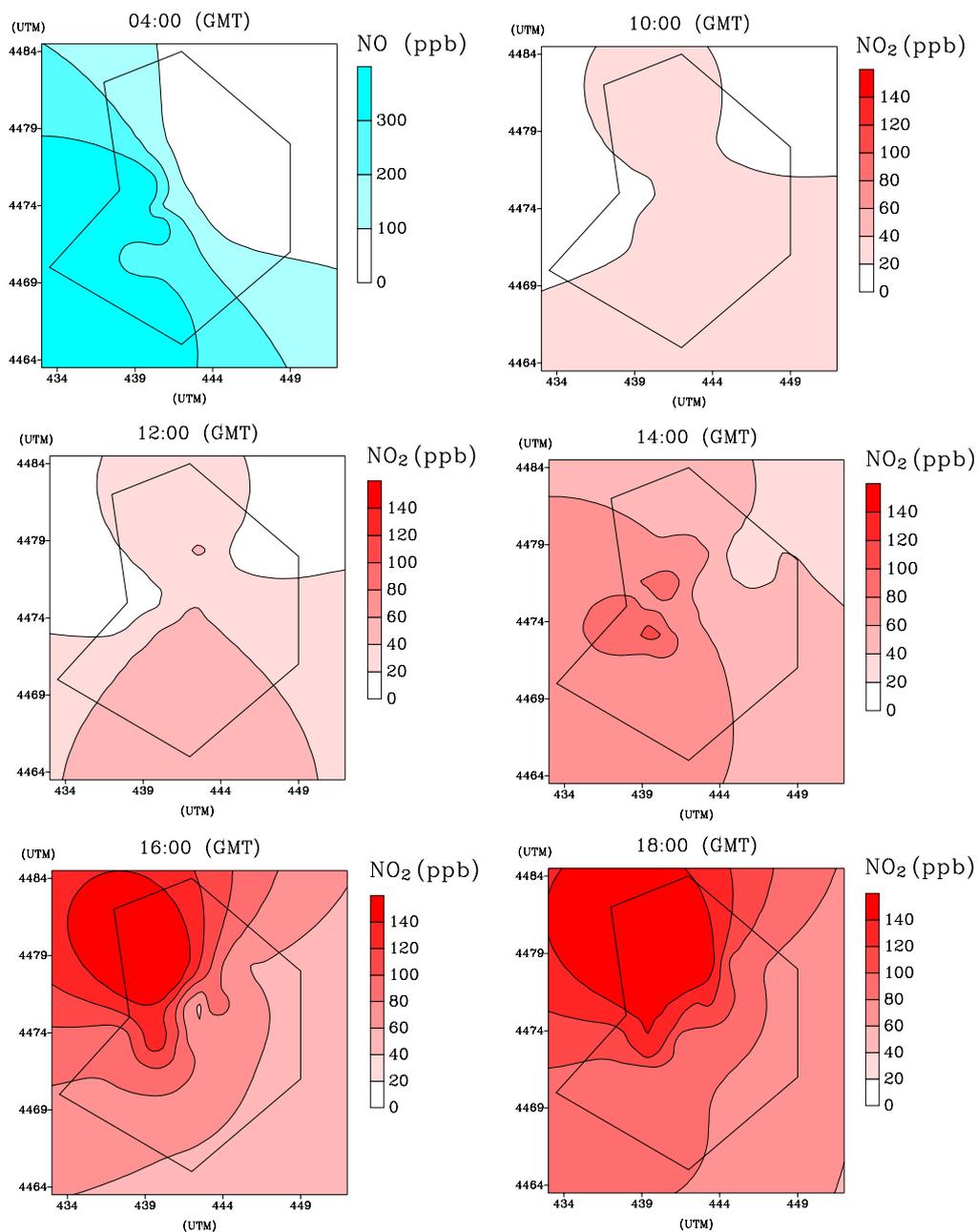


Figura 40. Secuencia de concentraciones superficiales de óxidos de nitrógeno (NO o NO₂) durante el 22 de noviembre de 1992 como resultado de la interpolación de los datos de la Red de vigilancia de la contaminación atmosférica del Ayuntamiento de Madrid. El polígono representa aproximadamente la extensión de la ciudad de Madrid.

7.3.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Aunque la torre meteorológica del CIEMAT estuvo fuera de servicio durante los días 23 y 24 de noviembre, se puede observar que en los días previos, por ejemplo 21 y 22 del mismo mes, el viento tuvo un comportamiento cíclico a lo largo de cada jornada. Durante la noche el viento era de componente NE-E con velocidades de 2-3 m s⁻¹ y durante el día la dirección iba girando hacia el sur hasta llegar a alcanzar componente general oeste, con predominio de la dirección SW siendo las velocidades máximas ligeramente superiores a 1 m s⁻¹. Estos vientos son característicos del desarrollo de condiciones locales en esta cuenca (Artiñano, B. et al 1993; Artiñano, B. y otros 2000) y, por tanto, las altas presiones que predominaron durante la campaña en la región centro peninsular permitieron que se formasen en la zona durante algunos días circulaciones de carácter local. El día 24, debido a la aproximación de un frente atlántico se produjo un forzamiento sinóptico (ver Anexo III) que provocó una mayor ventilación de la cuenca, aunque no pudo ser documentado por la torre meteorológica del CIEMAT.

Fecha : 23/11/92

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Sin datos durante el periodo de medidas.

Medidas con Laboratorio Móvil :

- **Recorrido 231192-1 Hora : 10:08 – 10:57 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido Norte-Sur entre las localidades de Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

Las medidas de columna de NO₂ muestran una mayor presencia de este contaminante en la mitad sur del recorrido, aunque hacia el norte de la capital, en el entorno de San Sebastián de los Reyes, también se detectaron concentraciones apreciables. Los valores máximos observados al sur de Madrid rondaron las 50 ppm.m y se obtuvieron en el entorno del cauce del río Manzanares.

El perfil de concentración de NO₂ en superficie es en este caso claramente coincidente con el mostrado por el COSPEC, lo que indica una mezcla vertical de NO₂ bastante homogénea en el penacho detectado. Estos datos demuestran que el NO₂ medido se ha tenido que producir en una capa estrecha y que en el periodo en que fueron realizadas estas medidas el penacho de NO₂ correspondiente a ese día aún no se había desarrollado. El valor máximo ambiental de NO₂ (71 ppb) también se registró en este recorrido cerca de la intersección entre el trayecto y el cauce del río Manzanares.

Aunque es difícil de afirmar con rotundidad, seguramente una gran parte del NO₂ detectado debió formarse el día anterior y el resto corresponderá a emisiones efectuadas durante las primeras horas de la mañana.

- **Recorrido 231192-2 Hora : 13:50 – 14:41 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido Norte-Sur entre Valdemoro y Colmenar Viejo.

Resultados :

La señal del COSPEC refleja notables cambios en el perfil de la distribución de valores de columna troposférica de NO₂ con respecto a la situación registrada tres horas y media antes. Los niveles máximos no se encuentran como en otras ocasiones sobre Madrid sino a casi 20 Km al norte del centro de la ciudad, habiéndose doblado la magnitud de los valores máximos medidos en el recorrido previo. En la zona sur del trayecto la situación es similar a la observada anteriormente, manteniéndose los valores de columna en un nivel medio de 20 ppm.m a lo largo de un tramo de unos 25 Km.

Los valores de concentración superficial de NO₂ también muestran un cambio claro de tendencia en el balance norte-sur en este recorrido. Aunque los niveles máximos han descendido ligeramente, la concentración media registrada en el corte completo es superior a la medida en el recorrido anterior. Además, los niveles mayores se observan en la parte norte del recorrido, en cierta coincidencia con el perfil obtenido con el COSPEC.

El desplazamiento del penacho hacia la parte norte de la región a partir del mediodía, detectado en esta ocasión correlaciona bien con la secuencia marcada por las circulaciones locales registradas los días 21 y 22 por la torre meteorológica. Teniendo en cuenta que las condiciones meteorológicas sinópticas del día 23 no parecen ser distintas a las de los dos días previos, probablemente el día 23 también se desarrollaron flujos de carácter local, al menos el drenaje nocturno de componente NE-E sí se produjo, como demuestran los datos de la torre. En consecuencia, parece que el suave calentamiento de la cuenca durante estos días permitió que se formasen circulaciones locales características suficientemente eficaces como para movilizar los contaminantes urbanos lentamente hacia zonas situadas en la mitad norte de la región, permitiendo la ventilación del área metropolitana de Madrid.

Fecha : 24/11/92

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Sin datos durante el periodo de medidas.

Medidas con Laboratorio Móvil :

- **Recorrido** 241192-1 **Hora :** 09:01 – 10:09 (UTC)

Tipo de recorrido : Recorrido Norte-Sur entre Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

El perfil obtenido con el COSPEC muestra en este caso una distribución de columna de NO₂ con ciertas similitudes a la registrada en otras ocasiones a primeras horas del día. En la mitad norte del recorrido, incluyendo dos tercios del área urbana de Madrid, los valores de columna son inapreciables mientras que en la mitad sur de este trayecto se observa un claro aumento de los niveles poniendo de manifiesto una mayor presencia de NO₂ en altura. El valor medio de columna registrado en esta zona en este caso ha estado próximo a 15 ppm.m.

Las concentraciones superficiales de NO₂ muestran también algunas similitudes con la distribución mostrada por el COSPEC, de tal forma que el máximo también se encuentra sobre la parte sur de la

ciudad y alcanza las 66 ppb de NO₂. El gradiente norte-sur observado en estos valores ambientales es también bastante claro de tal modo que la concentración media registrada en la zona sur de Madrid es superior en un 25 % a la detectada en la zona situada al norte de la ciudad.

- **Recorrido 241192-2** **Hora : 11:28 – 12:19 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido Norte-Sur entre San Agustín de Guadalix y Valdemoro.

Resultados :

Estas medidas se obtuvieron tan sólo media hora después de realizar el recorrido anterior y ya muestran cambios significativos sobre éste. La principal diferencia es que sobre dos terceras partes del área de Madrid se ha producido un aumento claro de los valores de columna de NO₂, crecimiento que también se extiende fuera de la ciudad hacia el norte. Al sur de la capital, la situación es más homogénea y el perfil presenta un valor medio de unas 20 ppm.m. Puede verse claramente que los valores máximos del perfil encajan bastante bien en sus dimensiones con el tamaño de la ciudad, siendo un claro indicativo de su probable procedencia.

Las concentraciones medidas en superficie muestran, sin embargo, que los valores máximos de la distribución ambiental de NO₂ se circunscriben bastante claramente a los límites de la capital, sin que aparezca ningún síntoma de desplazamiento del penacho hacia el norte. Los valores medios de concentración registrados al sur de la ciudad son casi un 70% mayores a los medidos en la parte del trayecto situado en las zonas rurales del norte de Madrid.

El desfase observado entre la posición relativa de ambos perfiles del penacho urbano, el obtenido con el COSPEC y el marcado por el incremento sobre la ciudad de las concentración de NO₂ en superficie, parece plantear una cierta contradicción. En este caso, esta diferencia no implica necesariamente una falta de representatividad de los datos de superficie como marcadores del penacho urbano de NO₂, algo que como ya se ha observado en distintas ocasiones sí suele ser cierto, sino que aquí el desfase puede deberse más bien al efecto de freno que produce la propia ciudad sobre el viento que transporta al penacho. La normal disminución de la velocidad del viento cerca de la superficie se ve reforzada en la ciudad por la presencia de los grandes volúmenes arquitectónicos reduciéndose, en general, sobre las poblaciones, salvo efectos a microescala que se producen en ciertas configuraciones arquitectónicas (*Blevins, R.D. 1984*). Por ello, si el penacho urbano formado sobre la ciudad comienza a ser transportado a cierta velocidad cuando todavía se encuentra sobre la zona fuente, los contaminantes, en este caso el NO₂, localizados en los estratos superiores de la capa de mezcla pueden viajar más rápidamente que los de los que se encuentren en los niveles más bajos, generándose desfases espaciales entre las concentraciones de las distintas capas. La consecuencia de ello sería que el penacho se adelanta en su parte alta quedando retrasada la parte más superficial, y el fenómeno se observaría como un desfase entre el máximo de la columna troposférica de NO₂ y el correspondiente a su concentración superficial.

- **Recorrido 241192-3** **Hora : 14:12 – 15:41 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido Sur-Norte entre las localidades de Valdemoro y La Cabrera.

Resultados :

Los valores de columna muestran una clara progresión del penacho urbano hacia las comarcas del

norte de la región, habiendo recorrido más de 30 Km en menos de dos horas. Los niveles máximos detectados son similares a los registrados sobre la ciudad en el recorrido anterior mientras que al sur de Madrid los valores de columna troposférica de NO₂ ya se encuentran por debajo del límite de detección del instrumento. El tamaño del área que presenta valores más elevados de columna es del mismo orden que la extensión de la ciudad más su zona metropolitana, lo que resulta nuevamente indicativo de su origen. La concentración de superficie también muestra un cambio con respecto al corte anterior de tal modo que el perfil obtenido presenta los valores máximos 45-50 ppb de NO₂ a más de 25 Km al norte de Madrid. En la parte sur del recorrido incluyendo la propia ciudad, las concentraciones presentan una distribución sin apenas gradiente, manteniendo un nivel promedio de 25 ppb aproximadamente.

Datos de la Red de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Madrid :

La Red de Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Madrid contaba en el año 92 con 24 estaciones distribuidas por distintos puntos de la ciudad (ver figura 6). En ellas se monitorizaban diferentes parámetros, tanto correspondientes a concentraciones superficiales de especies gaseosas contaminantes (SO₂, NO_x, O₃, CO, COV y Partículas) como a variables de carácter meteorológico.

Entre los resultados de este periodo de campaña de medidas se ha considerado interesante mostrar los datos de óxidos de nitrógeno aportados por la Red del Ayto. de Madrid durante el día 22-11-92. Concretamente se ha tomado el NO como trazador durante la noche, al no existir actividad fotoquímica, y el NO₂ durante el día, que fundamentalmente reflejan la producción de NO₂ en superficie a partir de los precursores disponibles. Las concentraciones medias horarias de estos gases registradas en todas las estaciones han sido interpoladas espacialmente en una área que supera ligeramente al tamaño de la ciudad.

Como se muestra en la figura 40, el resultado de esta interpolación a diferentes horas del día 22 permite comprobar que en algunas ocasiones, a partir del estudio de los datos de esta Red urbana también se puede inferir el movimiento del penacho urbano. En este caso, el proceso de transporte nocturno de precursores hacia el sur de la cuenca se refleja en las medidas de la Red como una clara diferencia entre las bajas concentraciones de NO registradas en las estaciones del norte frente a los notables valores detectados en las del sur. Puede observarse también la ocurrencia de la formación generalizada de NO₂ durante la mañana sobre el área urbana, más acusada al principio por la mitad sur de la ciudad, que alcanza valores máximos a primeras horas de la tarde. El movimiento del penacho durante el día hacia el norte de la cuenca queda recogido en los datos de la Red como un aumento de las concentraciones de NO₂ en las estaciones del norte de la ciudad con respecto a las del sur y la secuencia en que se desarrolla la evolución del NO₂ en el conjunto de la Red correlaciona bastante bien con los cambios de dirección del viento registrados el día 22 por la estación meteorológica del CIEMAT.

En general, esta imagen relativamente clara de la evolución del penacho urbano de NO₂ es difícil observarla utilizando este método de interpolación espacial de los datos de la Red del Ayuntamiento de Madrid.

7.4 CAMPAÑA DE MEDIDAS Febrero '94.

La campaña se realizó durante la semana del 7 de febrero. Durante este periodo las altas presiones bloquearon nuevamente la entrada de frentes hacia la Península Ibérica (ver Anexo III) y, por tanto, gran parte de los resultados obtenidos fueron muy similares a los ya presentados en los apartados previos. Los resultados más interesantes obtenidos con Laboratorio Móvil corresponden a los días 10 y 11 de febrero que son los que a continuación se presentan.

7.4.1 RESULTADOS

INFORMACIÓN METEOROLÓGICA (Torre del CIEMAT)

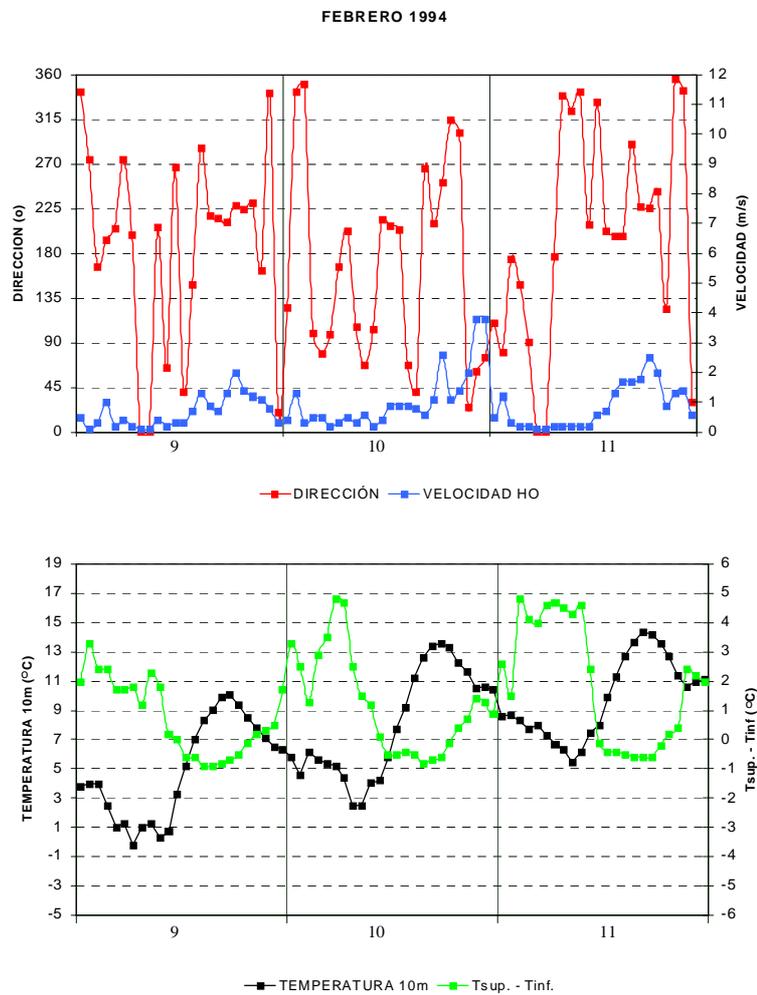


Figura 41. Información meteorológica de la Torre del CIEMAT en el periodo 9-11/02/94.

Medidas con Laboratorio Móvil

Recorrido 100294-1

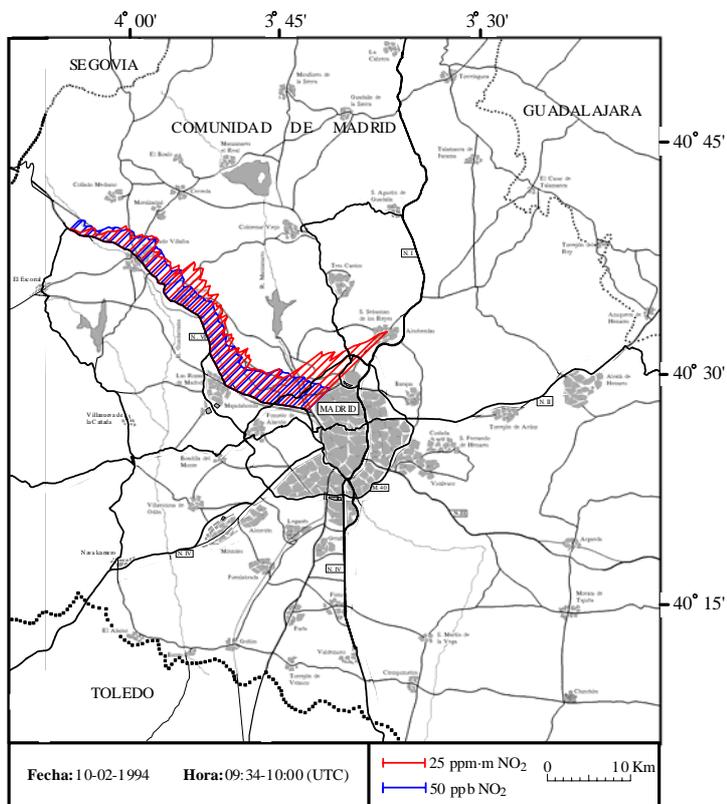


Figura 42

Recorrido 100294-2

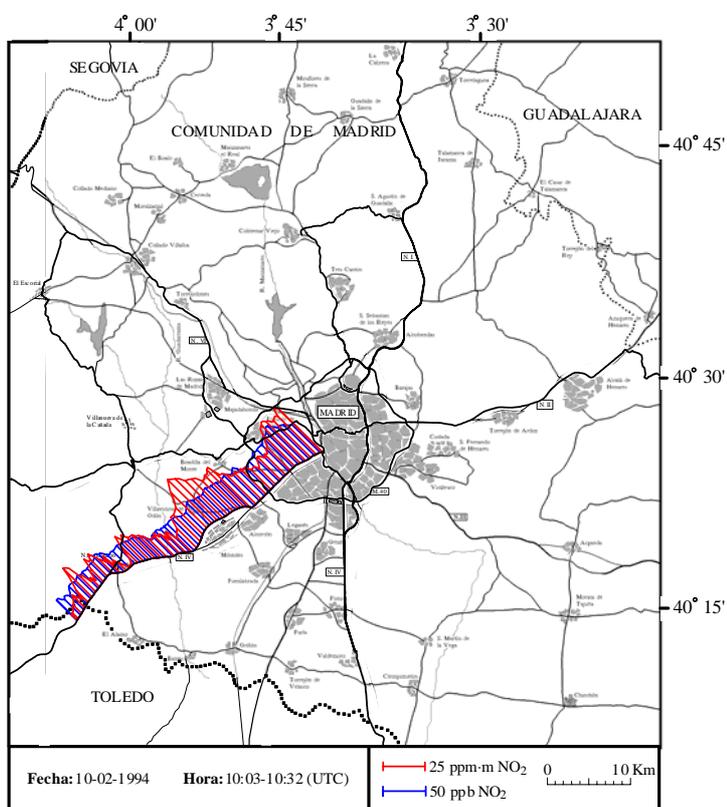


Figura 43

Recorrido 100294-3

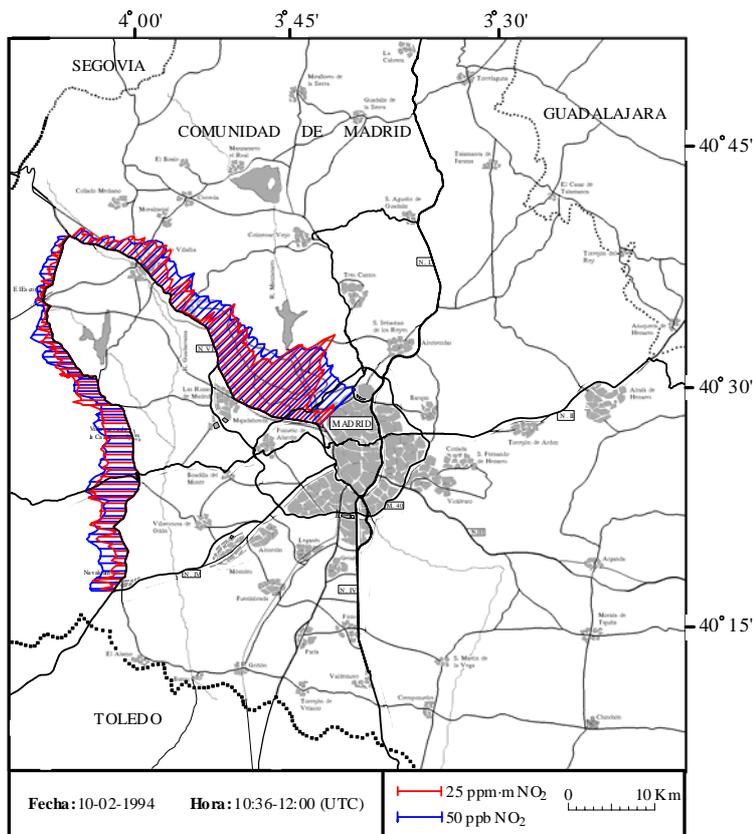


Figura 44

Recorrido 100294-4

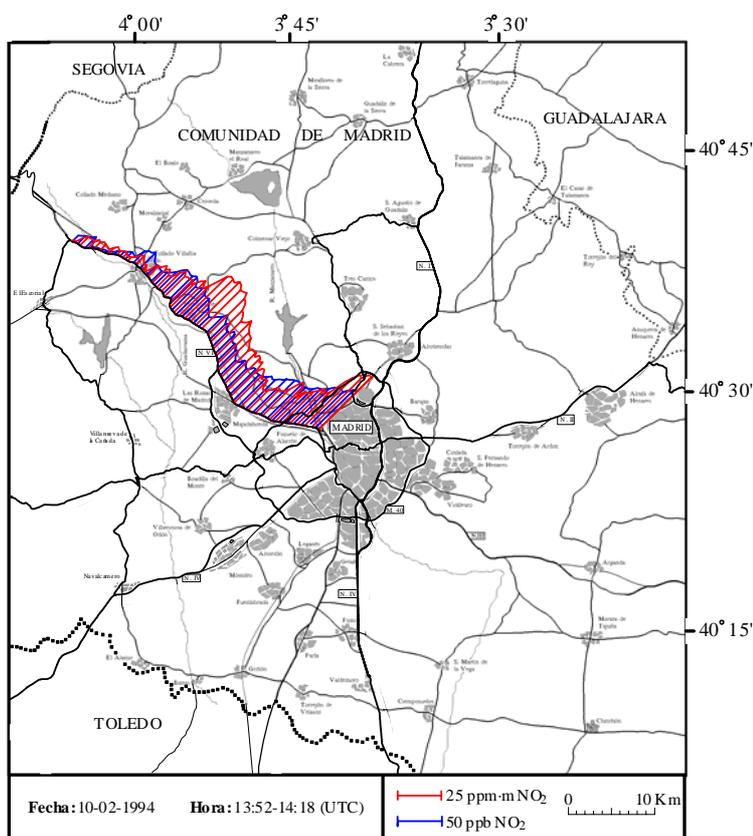


Figura 45

Recorrido 100294-5

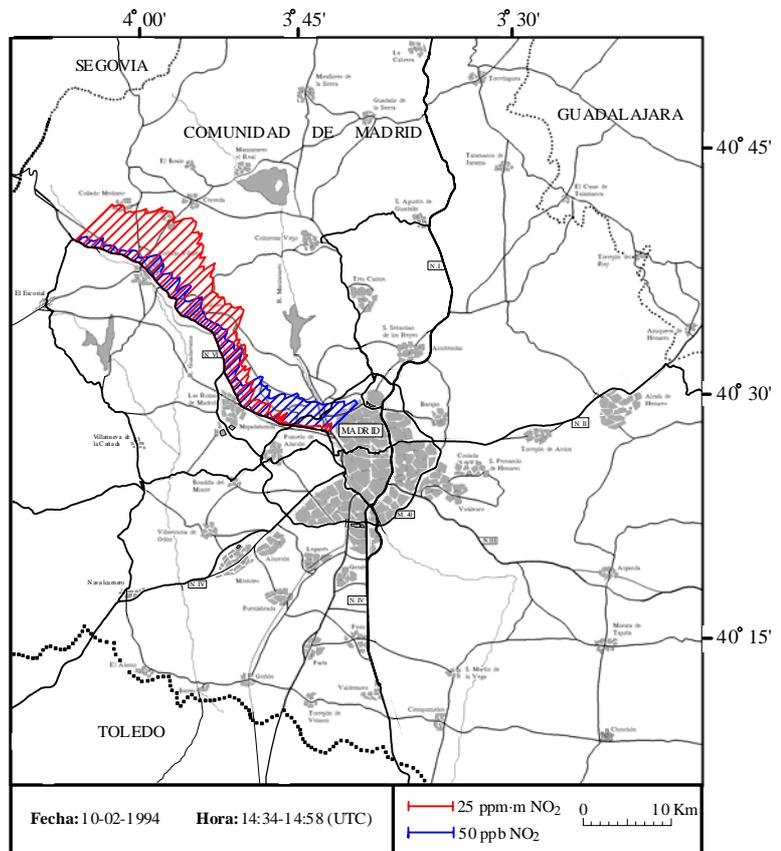


Figura 46

Recorrido 110294-1

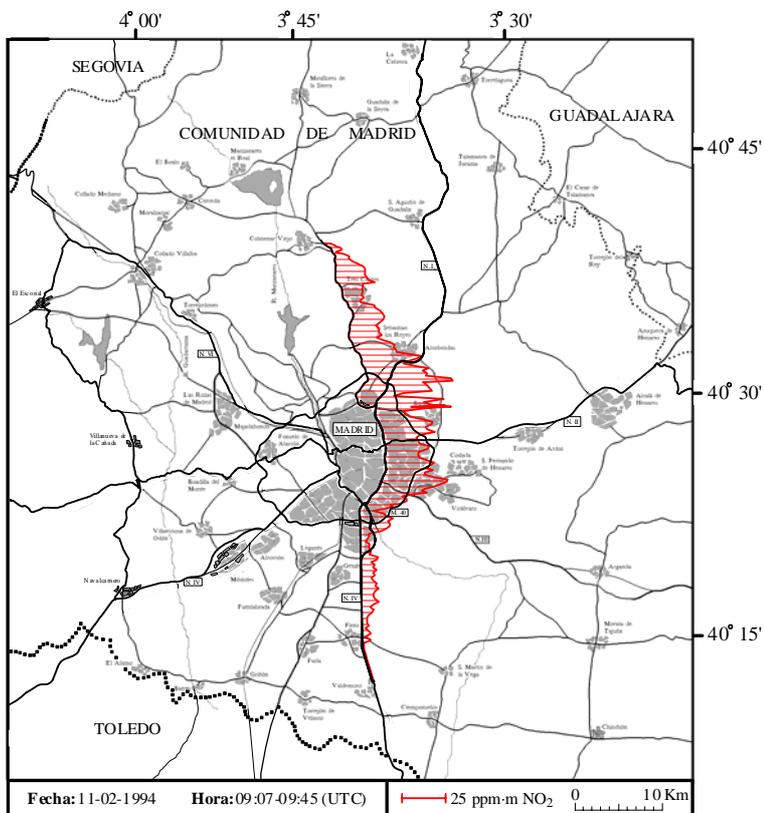


Figura 47

Recorrido 110294-2

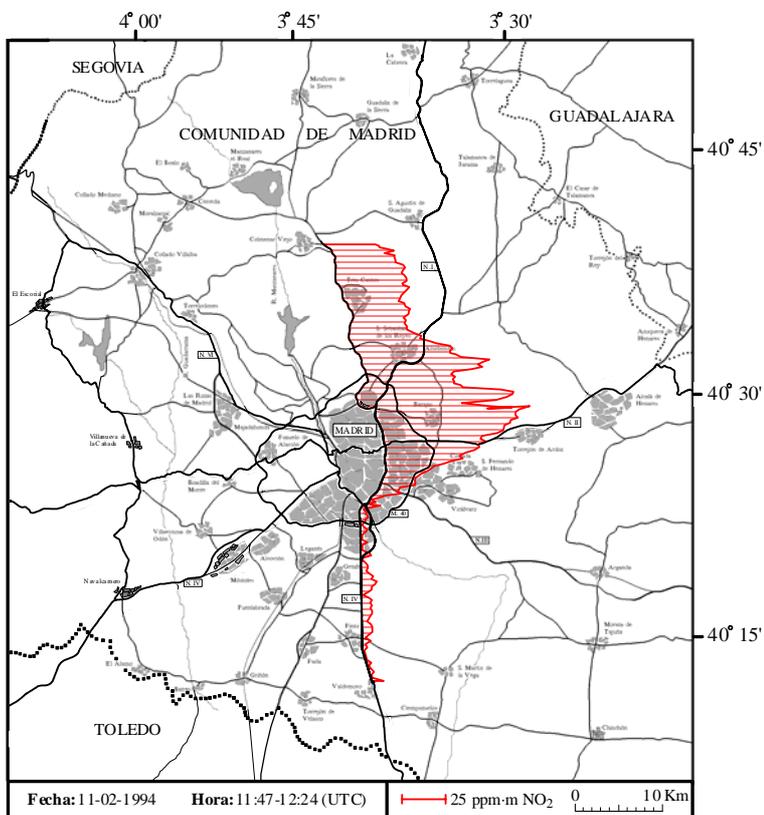


Figura 48

7.4.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Fecha : 10/02/94

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Durante las últimas horas del día 9 se registraron sobre el emplazamiento del CIEMAT vientos de dirección variable y velocidades muy bajas, sin llegar a formarse el flujo de drenaje nocturno del NE característico de la cuenca. Esta situación de vientos débiles se mantuvo también durante el día 10, predominando en general las componentes E y S. A últimas horas del día la velocidad del viento aumentó y la componente W-NW primero y NE-E después terminaron por imponerse en la zona. Cielos despejados durante todo el día.

Medidas con Laboratorio Móvil :

- **Recorrido 100294-1** **Hora : 09:34 – 10:00 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-VI entre Madrid y Guadarrama.

Resultados :

El primer recorrido de la mañana muestra valores de columna de NO₂ situados en el rango de 15-25 ppm.m en una área muy amplia al NW de la zona metropolitana. Se observa también que los niveles mayores se encuentran en las proximidades de la ciudad de Madrid. A una distancia aproximada de 30 Km de la ciudad el penacho de NO₂ deja de detectarse.

Las medidas en superficie mostraron también valores concentraciones de NO₂ cerca de Madrid que en las zonas rurales aunque los niveles registrados se mantuvieron entorno a las 30 ppb en prácticamente el 70 % del recorrido.

La columna de NO₂ de 65 ppm.m detectada en el punto del trayecto más próximo a la capital es muy superior a la que se obtendría suponiendo que la concentración de NO₂ registrada en superficie (38 ppb) estuviese homogéneamente distribuida en la capa de mezcla esperable. En todo caso, suponiendo únicamente homogeneidad en la distribución vertical de NO₂, la altura de la capa de mezcla que debería haber sobre esa zona sería del orden de unos 1700 m, cosa muy improbable dada la época del año y la hora temprana en que fueron realizadas las medidas. También en este caso es difícil explicar este valor tan alto de columna de NO₂ medido por el COSPEC.

- **Recorrido 100294-2** **Hora : 10:03 – 10:32 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-V entre Madrid y el límite con la provincia de Toledo.

Resultados :

En este trayecto los datos de columna presentan dos máximos bastante claros de aproximadamente 40 ppm.m de NO₂, uno situado en las inmediaciones de Móstoles y Alcorcón y otro localizado sobre Madrid. En el resto del recorrido los valores de columna presentaron un comportamiento más irregular con niveles claramente inferiores.

Las concentraciones superficiales de NO₂ muestran un gradiente entre los valores lejos de la capital (30 ppb) y los niveles en la zona de influencia directa de la misma (> 50 ppb), aunque no se observa con nitidez ninguna distribución especial que rompa esa tendencia.

También se observa, en coincidencia con el recorrido anterior, que en la zona SW de la cuenca, existen trazas de columna de NO₂ que podrían estar conectadas con advecciones del penacho urbano del día anterior. Los valores de NO₂ en superficie coinciden con los registrados en el recorrido previo en las zonas alejadas de Madrid.

▪ **Recorrido 100294-3 Hora : 10:36 – 12:00 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido sur-norte por el oeste de la región entre Navacarnero y Guadarrama y por la N-VI entre Guadarrama y Madrid.

Resultados :

Este corte de grandes dimensiones por el oeste de la cuenca se realizó para confirmar la presencia del penacho urbano a unos 25 Km al oeste de Madrid. El perfil obtenido muestra, entre las poblaciones de Navacarnero y El Escorial, una distribución de los valores de columna de NO₂ que, en algunos puntos, presentan valores notables, tratándose de zonas muy alejadas del área metropolitana y de momento previos a la formación generalizada de NO₂ secundario. Los límites de este penacho, marcados por la señal de COSPEC obtenida en esta parte del recorrido muestran que la zona afectada por los niveles de NO₂ es muy amplia, superando una de sus dimensiones horizontales los 30 Km. Los valores máximos de columna detectados superan en algunas zonas los 25 ppm.m. En este caso, la distribución de concentraciones superficiales de NO₂ concuerda satisfactoriamente con los datos de columna.

El resto del trazado se efectuó por la A-6 en un recorrido similar al 100294-1, y en las señales registradas se advierten algunos cambios con respecto a los resultados obtenidos a primera hora del día. Continúa existiendo un gradiente de concentraciones entre la zona más alejada del recorrido y la ciudad pero ya se observan ciertas discontinuidades en el perfil de los valores de columna que pueden estar indicando la ocurrencia de algún tipo de advección. En la zona más próxima al área metropolitana, es decir, en los 15 Km del trayecto más cercanos a Madrid, se preciben cambios claros en la señal del COSPEC. Ha aparecido un máximo de aproximadamente 60 ppm.m de NO₂ al NW de la ciudad cuya extensión lateral es de unos 10 Km. Parece claro que estas cantidades de NO₂ proceden de la zona urbana y que desde el corte anterior por esta zona la masa aérea contaminada parece haberse desplazado más de 5 Km hacia el NW.

Las concentraciones superficiales de NO₂ en esta parte del recorrido marcan una distribución de contaminantes que concuerda satisfactoriamente con el perfil de los datos de columna, excepto en los seis últimos kilómetros del trayecto por la N-VI, es decir, justo en las inmediaciones de Madrid.

▪ **Recorrido 100294-4 Hora : 13:52 – 14:18 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-VI entre Madrid y Guadarrama.

Resultados :

Transcurridas casi dos horas desde el último viaje por esta ruta la situación ha vuelto a cambiar claramente. La señal del COSPEC marca dos valores máximos de columna de NO₂, uno 45 ppm.m asociado directamente con el emplazamiento de la ciudad de Madrid y otro ligeramente menor (35 ppm.m) localizado a unos 20 Km hacia el NW en las proximidades de Torrelodones. Desde este segundo punto la señal comienza a descender hasta finalizar el recorrido en Guadarrama en donde el penacho presenta valores de columna similares a los registrados en los anteriores cortes.

Las medidas de superficie presentan también una distribución de NO₂ que guarda cierta similitud con la reflejada por los valores de columna, aunque no exista pleno acuerdo entre la localización de los máximos de ambas curvas en la zona central del trayecto.

Todos los datos vuelven a apuntar de nuevo a que se están movilizand o los contaminantes urbanos por esta zona de la cuenca aérea y que el NO₂ formado durante la mañana sobre el área metropolitana está siendo transportado fuera de la misma.

- **Recorrido 100294-5 Hora : 14:34 – 14:58 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido por la N-VI entre Guadarrama y Madrid.

Resultados :

Transcurridos apenas 16 minutos desde el recorrido anterior, la distribución de contaminantes ha cambiado drásticamente. Los valores de columna registrados entre Villalba y Guadarrama en las medidas previas se han multiplicado rápidamente por un factor de 5 o 6 alcanzando 30 ppm.m de NO₂. Este no es un cambio aislado sino que puede constatarse a lo largo de todo el recorrido que la situación es claramente cambiante, hasta el punto de que los menores valores de columna se han registrado esta vez entre Majadahonda y Madrid, es decir, en los 10 Km del trayecto más cercanos a la capital. Los niveles máximos de 40 ppm.m aproximadamente, se han detectado a más de 25 Km al NW de Madrid, confirmando el proceso de transporte observado en el viaje anterior.

La distribución de NO₂ medida en superficie a lo largo del recorrido no correlaciona con los niveles de columna medidos sino que muestra casi tendencias opuestas, es decir, cerca de la ciudad presenta los niveles mayores mientras que en la parte más alejada de la ruta seguida se registran los niveles más bajos. Esto indica de nuevo que puede existir un desacople entre los estratos de transporte en altura y el de superficie y que ambos tienen dinámicas diferentes.

Fecha : 11/02/94

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Las rachas de viento de componente E del final del día 10 dieron paso a vientos muy débiles durante la madrugada del día 11, formándose una inversión de superficie que se mantuvo hasta bien avanzada la mañana. El viento comenzó a aumentar su velocidad a partir del mediodía con dirección SSW a SW, llegando a alcanzar a las 19 h los 2.5 m s⁻¹ para posteriormente volver a disminuir al final del día. Cielos despejados durante todo el día. Tampoco durante este día llega a formar, por tanto, el drenaje nocturno del NE.

Medidas con Laboratorio Móvil :

- **Recorrido 110294-1** **Hora : 09:07 – 09:45 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido N – S entre Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

En este primer recorrido se registraron valores de columna de NO₂ en el rango de 15-30 ppm.m que se encuentran repartidos fundamentalmente sobre Madrid y las zonas rurales situadas al norte de la ciudad.

No se dispuso de medidas de concentración de NO₂ en superficie por avería del analizador.

A diferencia de otras situaciones documentadas, esta vez no parece que en la zona sur de la región se hayan acumulado los contaminantes durante la noche o las primeras horas del día, dada la escasa presencia de NO₂ en esa parte del recorrido.

- **Recorrido 110294-2** **Hora : 11:47 – 12:24 (UTC)**

Tipo de recorrido : Recorrido N – S entre Colmenar Viejo y Valdemoro.

Resultados :

Este recorrido presenta cambios interesantes con respecto al anterior. En poco más de dos horas y media se ha producido un aumento muy importante de los valores de columna de NO₂ habiendo aumentado en todos los puntos del recorrido aunque de manera especial en las zonas al norte de la capital, alcanzándose valores de 90 ppm.m en las proximidades de Tres Cantos. Es difícil establecer el origen de este penacho porque los vientos de componente S que se han desarrollado sobre la zona alcanzan el emplazamiento del CIEMAT varias horas después, pero es posible que en estas condiciones el viento marcado por la estación meteorológica no sea muy representativo y que puedan haberse producido sobre el centro de la ciudad flujos ligeramente superiores a los registrados y de componente sur capaces de transportar el penacho urbano hasta casi 15 Km al norte de Madrid.

7.5 CONCLUSIONES DE LA FASE EXPERIMENTAL I

De esta primera etapa experimental, llevada a cabo tras la corrección de las inestabilidades de la Línea de Base del COSPEC V en el modo de medida de NO₂, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Se ha utilizado por vez primera el espectrómetro de correlación COSPEC V para la obtención de datos de NO₂ en un penacho urbano, en este caso el penacho urbano de Madrid.
- Se han obtenido resultados experimentales que demuestran la dinámica de transporte a que está sometido el penacho de NO₂ asociado con la ciudad de Madrid y su corona metropolitana. Se ha realizado un seguimiento del penacho urbano con una buena resolución espacio-temporal y en un área geográfica que ha trascendido el ámbito de las propias poblaciones.
- Se han documentado algunas de las características menos conocidas de este penacho urbano como, por ejemplo, sus dimensiones horizontales y su contenido en NO₂. Los datos han mostrado que el penacho puede diferenciarse claramente en el fondo de contaminación de la cuenca y que suele tener una anchura de más de 25 Km. Según los datos de columna obtenidos, el NO₂ presente en este penacho no aparece en la atmósfera urbana lentamente, sino más bien de un modo rápido y el incremento comienza a detectarse de manera clara a partir de las 11 h UTC, aproximadamente, aunque eso es más variable.
- Los resultados indican que el penacho de NO₂ se forma preferentemente sobre el área metropolitana, siempre que las condiciones meteorológicas de vientos débiles y cielos despejados lo permitan. El rendimiento máximo en la formación parece alcanzarse después del mediodía y cuando el penacho urbano se encuentra sometido a procesos de transporte por la cuenca, la formación de NO₂ no se detiene aunque se aleje de las áreas urbanas.
- Los resultados obtenidos durante los recorridos sobre la ciudad a primera hora de la mañana demuestran la existencia frecuente de valores apreciables de columna de NO₂ en la zona sur de la región mientras que por el norte el COSPEC apenas se detecta niveles de NO₂. Probablemente esto se debe al transporte de contaminantes hacia la zona S-SW de la región que suele producirse durante la noche como consecuencia del flujo de drenaje de componente NE característico de la cuenca y registrado por la torre meteorológica del CIEMAT.
- Las zonas de la cuenca aérea afectadas por el transporte del penacho de NO₂ de Madrid, debido al desarrollo de circulaciones locales en invierno, corresponden normalmente a comarcas de la parte sur, oeste y norte de la región situadas en torno a la ciudad en un radio que puede alcanzar fácilmente los 25-30 Km desde el centro de Madrid. La existencia de estos procesos de advección sostenida aseguran una mínima ventilación del área metropolitana, al tener una frecuencia diaria.
- Se han detectado varios casos de ventilación con forzamiento sinóptico con vientos de distinta componente que han producido la advección del penacho urbano de NO₂ lejos del área metropolitana en pocas horas, aunque el penacho ha mantenido bastante bien su estructura y dimensiones.
- Los valores de columna troposférica de NO₂ detectados algunos días son claramente superiores a los estimados a partir de las concentraciones de NO₂ medidas en superficie y de los valores de altura de capa de mezcla típicos para esta región en época de invierno, habiéndose considerado homogéneamente distribuida la concentración superficial e toda la capa de mezcla.

Esta diferencia entre los datos experimentales de columna de NO_2 , medidos con el COSPEC, y lo que podría ser un valor de columna troposférica de NO_2 máximo obtenido con la medida superficial, impidió un tratamiento cuantitativo sistemático de los datos del COSPEC, quedando pendiente que se obtuviese una explicación satisfactoria. Existían distintas explicaciones posibles para esta discrepancia, por ejemplo, la altura de la capa de mezcla real podría estar siendo subestimada, podían existir otras capas de NO_2 por encima de la primera inversión térmica, o incluso podría no estar midiéndose correctamente la columna de NO_2 con el COSPEC.

Tampoco quedaba claro si el NO_2 detectado a primera hora de la mañana en la zona sur de la región era el formado en el penacho del día anterior o correspondía al producido por la oxidación de emisiones recientes de NO transportadas por el drenaje nocturno, como parecían indicar los datos de la Red del Ayuntamiento.

En cualquier caso no parecía posible seguir avanzando en el conocimiento de la dinámica de formación del penacho urbano de NO_2 con esta metodología experimental. La falta de información sobre la distribución vertical de las concentraciones de NO_2 en el penacho urbano fue considerada como una de las limitaciones más importantes del método.

8. Diseño y montaje de una plataforma aerotransportable para medidas de contaminación atmosférica.

Partiendo de la base de que los resultados obtenidos durante la fase descrita en el capítulo anterior habían supuesto un paso muy importante en el conocimiento del fenómeno bajo estudio, las sombras surgidas y las limitaciones del planteamiento experimental utilizado aconsejaron la apertura de nuevas líneas de trabajo. Evidentemente las bases sobre las que se debía progresar eran precisamente los resultados de las anteriores campañas de medida, que habían permitido documentar en tiempo real y por primera vez un conjunto de fenómenos dinámicos de carácter físico y químico relacionados con la formación de NO₂ en el penacho urbano de Madrid y con su dispersión por la cuenca, sin embargo, para despejar los interrogantes surgidos y avanzar era preciso dar un salto cualitativo en la investigación.

Para ello se planteó la necesidad de acometer una nueva fase experimental que debía centrarse en completar el conocimiento adquirido en la etapa previa y en tratar de profundizar sobre los aspectos del fenómeno menos claros y más difíciles de abordar desde tierra. En concreto, en esta segunda fase se intentó avanzar en la caracterización del proceso de formación de NO₂ en el penacho urbano que, a la vista de los datos obtenidos, parecía ser un fenómeno de carácter extensivo que no se produce únicamente a nivel de superficie. Era, por tanto, necesario obtener información a diferentes alturas, con buena resolución espacial y con una amplia cobertura en la cuenca aérea, al menos tan buena como la conseguida con el Laboratorio Móvil.

En estas condiciones se concluyó que el mejor modo de avanzar en el estudio era trabajar con un avión adecuadamente instrumentado. Lógicamente, el obstáculo económico surgió de inmediato al no disponerse del gran presupuesto necesario para la contratación de alguno de los aviones de investigación atmosférica existentes en los países más desarrollados de la Unión Europea. Ante este grave inconveniente se decidió asumir el reto de diseñar y desarrollar un sistema de medida propio que permitiese medir concentraciones gaseosas desde aviones no reactores con una buena resolución espacio-temporal. El sistema fue denominado "*Laboratorio aerotransportado de contaminación atmosférica*", y fue en definitiva sobre el que se sustentó el resto de esta investigación, así como algunas otras abordadas por nuestro grupo de Contaminación Atmosférica del CIEMAT.

El sistema fue concebido como una plataforma instrumentada destinada al muestreo y el análisis del aire troposférico en tiempo real y capaz de ser operada desde aviones de pequeño tamaño y, por tanto, a velocidades del orden de 280-350 Km /h y en cualquier altitud inferior a los 5500 m ASL. Esta cota se consideró suficientemente elevada como para asegurar la obtención de datos de concentración de contaminantes atmosféricos, tanto en el interior de la capa de mezcla como por encima de ella, en cualquier época del año.

La principal limitación para alcanzar el objetivo marcado consistía lógicamente en disponer de algún avión sobre el que plantear el diseño de todo el sistema. La solución a este problema consistió en localizar un avión adecuado que pudiera ser alquilado durante el tiempo que durasen las medidas. Partiendo del conocimiento detallado de sus características particulares fue posible diseñar una plataforma de muestreo y análisis para ser instalada en su interior con carácter temporal, de tal modo que al retirar toda la instrumentación no quedase en el avión ninguna huella de esta aplicación. Esto supuso lógicamente una dificultad añadida muy importante puesto que resultaba realmente difícil diseñar y montar un sistema que no requiriese la introducción de modificaciones, aunque fuesen pequeñas, en la cabina del avión.

Por ejemplo, el simple e inevitable muestreo del aire implicaba la necesidad de disponer de algún sistema captador que recogiese la muestra del exterior de la cabina en un plano anterior al plano del tubo de escape de los motores del avión, lo que también condicionaba fuertemente el tipo de aeronave que podía utilizarse, además del propio diseño del sistema. Afortunadamente casi todos los aviones y, en especial, las avionetas

deportivas y los aviones no presurizados, cuentan al menos con una pequeña ventana en la zona de pilotaje y esta circunstancia fue clave para poder avanzar en el desarrollo del sistema.

La instrumentación de análisis de gases (esencialmente NO_x y O_3) debía basarse en equipos de respuesta rápida, es decir, del mismo tipo que el analizador Scintrex utilizado junto con el COSPEC en el Laboratorio Móvil. Esto planteó de inmediato un grave problema técnico debido a que, en general, la respuesta de los monitores analizadores quimioluminiscentes tiene una dependencia importante con la presión y temperatura del aire, lo que estaría claramente contraindicado en el caso de medidas desde un avión. Esta dependencia con P y T se deriva del hecho de que la señal de salida de estos analizadores es proporcional a la radiación luminosa producida en la reacción quimioluminiscente en que se basa y ésta es proporcional al número de moléculas del gas de interés presentes en la cantidad de aire muestreado y ello depende de la densidad del aire ambiente. Algunos de estos equipos (p.e. el analizador LMA-3 de NO_2), no disponen de función de corrección por presión aunque sí de temperatura y los continuos cambios de altura durante el vuelo modificarían estos parámetros de manera muy rápida, lo que induciría inmediatamente derivas notables en las señales de salida, de tal modo que los analizadores llegarían a comportarse prácticamente como altímetros no como monitores de gases. Dicho con otras palabras, considerando que la concentración de un cierto gas traza en el aire fuese constante, dos analizadores de ese gas, basados en quimioluminiscencia, situados a altitudes distintas y con el mismo caudal de muestra de aire darían valores diferentes de la concentración del gas (por la diferencia de presiones y por tanto de densidades del aire) y si estuvieran a la misma altura pero muestreasen caudales de aire distintos también darían lecturas diferentes (porque habría diferente número de moléculas del gas de interés en cada caso).

Con el fin de neutralizar este tipo de efectos se decidió diseñar lo que dio en llamarse un **Sistema de Muestreo Isobárico** (Pujadas, M. et al. 1997).

Considerando que, en primera aproximación, la variación por T con la altura puede considerarse de carácter lineal mientras que la variación por P tiene un comportamiento exponencial, el cambio de la densidad del aire y, por tanto de la concentración gaseosa medida, debido a los cambios en la temperatura del aire fue considerado un problema menor frente al producido por los cambios de presión atmosférica. Además los analizadores de NO_2 y O_3 disponían de sistemas de corrección por T, aunque sus prestaciones no habían sido evaluadas. Haciendo unos sencillos cálculos considerando una atmósfera estándar, se deduce que un cambio de altitud de vuelo por ejemplo desde el nivel del mar hasta 5500 m podría inducir los siguientes efectos :

- a) a T cte. $\Delta P \approx 500\text{mb}$ y $\Delta\text{Conc} \approx 55\%$
- b) a P cte. $\Delta T \approx 40\text{K}$ y $\Delta\text{Conc} \approx 17\%$

En la práctica se comprueba que la temperatura cambia menos de lo obtenido en estos cálculos groseros y, en caso de ausencia o fallo del sistema de corrección por T en los analizadores, su posible repercusión sobre las concentraciones medidas difícilmente podría alcanzar el 5%.

Para superar el problema de los cambios de presión se diseñó un sistema que mantuviese constante la presión atmosférica percibida por los analizadores y el caudal de muestreo. Esto que en principio parece un problema sencillo, en la práctica no lo es tanto puesto que puede llegar a requerir sistemas de aspiración bastante potentes. En la **figura 49** se plantea el problema técnico de un modo esquemático. Para mantener en el bloque de análisis un flujo y presión constante, independientes de la presión atmosférica exterior al avión, caben al menos tres posibles soluciones, aunque no todas son igualmente eficaces:

- a) Tratar de que exista siempre una presión diferencial elevada entre A y D aunque P_A sea variable, a base de reducir suficientemente P_D , y fijar por medios pasivos (orificio crítico) un flujo nominal constante entre A y C, que automáticamente genera en C una presión constante.

- b) Igual que en **a** pero regulando activamente el flujo existente entre A y C con un sistema realimentado.
- c) Mantener constante P_B de un modo activo en un valor inferior al valor mínimo esperado de la presión atmosférica en A (la cota más alta posible de los vuelos) y controlar el flujo entre B y C con un sistema activo como en el caso **b**.

Teóricamente, los dos controles activos plantados en la opción **c** pueden ser redundantes, sin embargo, ésta fue la opción elegida. En la práctica se comprueba que el uso simultáneo de ambos controles activos permite fijar de modo muy estable el punto de trabajo del sistema, quedando con ello prácticamente inmune a cambios de la presión atmosférica.

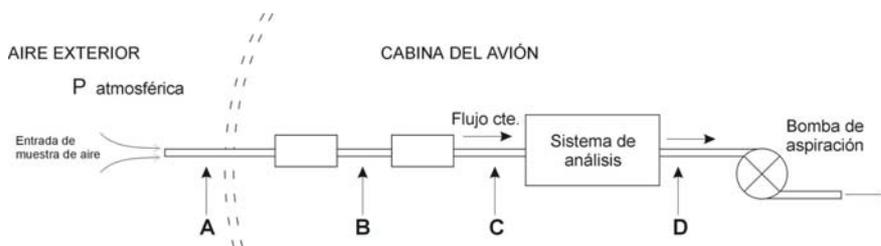


Figura 49. Esquema de un sistema de muestreo y análisis de aire ambiente desde avión.

Trabajar a una presión fija inferior a la atmosférica (presión reducida) es una cuestión delicada que conlleva ciertos inconvenientes de carácter técnico. El más grave es la reducción efectiva que provoca en los caudales nominales de muestreo, lo que a su vez implica, por razones obvias, una importante disminución del nivel de la señal de salida de los analizadores quimioluminiscentes. Para intentar fijar una presión reducida inferior a la esperable a la altitud máxima alcanzable por el avión (500 mb), era preciso, a priori, utilizar bombas de aspiración de gran consumo eléctrico y elevado peso, características totalmente contraindicadas en nuestro caso.

La solución a esta grave dificultad consistió en diseñar una toma de muestra de aire cuyo diseño permitiese crear en el punto de muestreo A una *presión atmosférica aparente* P_A superior a la real P_{atm} . De este modo se podía trabajar a presiones reducidas (P_B) superiores a la atmosférica mínima alcanzable en la máxima cota de vuelo, manejando caudales de aire suficientemente altos como para que las relaciones señal/ruido de los analizadores fueran suficientemente altas, sin necesidad de utilizar bombas de aspiración de gran potencia.

En el primer diseño de la toma de muestras se indujo esta sobrepresión utilizando como variable el ángulo formado entre las líneas de corriente de aire en el interior de la toma y el eje del tubo por el que la muestra entraba finalmente al sistema. Este diseño funcionó muy bien en cotas inferiores a los 3000 m con tiempos de respuesta del dispositivo de control de la presión reducida menores a 1 segundo, sin embargo, como se comprobó durante los primeros vuelos de prueba realizados a bordo de dos tipos de avión distintos (una avioneta Pipper Turbo Arrow y un bimotor Pipper Aztec), el tiempo de respuesta de estos dispositivos comenzaba a aumentar cuando el muestreo se realizaba en cotas cercanas a los 3500 m. En estas condiciones las características dinámicas del sistema de muestreo empeoraban, observándose incluso la aparición de ciertas inestabilidades.

En el segundo diseño del sistema de captación de muestras se intentó neutralizar este problema sin incrementar para ello la potencia de la bomba de muestreo, algo que, por los motivos ya expuestos, estaba totalmente descartado. La alternativa elegida consistió en modificar el sistema de muestreo para que

aumentase significativamente la presión atmosférica aparente percibida a su entrada durante las medidas. Para ello se introdujeron cambios en la geometría de la boquilla de precanalización del aire a muestrear, instalada en el exterior del avión, con el fin de obtener por efecto Bernuilli un aumento de la presión sobre las paredes internas de este dispositivo y, por tanto, sobre el tubo de entrada de muestra que lleva conectado. Con estas modificaciones se consiguió un incremento de la presión atmosférica aparente superior en más de un 10% a la conseguida con el diseño anterior. En las pruebas de este nuevo sistema, realizadas con otro avión mayor y más potente (un bimotor CESSNA 402B), los resultados fueron excelentes llegándose a poder regular presiones reducidas próximas a las 0.5 atm, lo que permitió el trabajo en altitudes del orden de 5000-5100 m, sin detectar problemas ni de tiempo de respuesta ni de estabilidad, tanto en el control de la presión como en el del flujo. No obstante, dependiendo del tipo vuelos que se fuesen a realizar, las presiones finalmente elegidas para la operación del sistema estuvieron comprendidas entre 0.65 y 0.55 atm y los caudales fueron siempre superiores a 1.2 l min^{-1} .

Otro problema importante a resolver fue el de la alimentación eléctrica de los equipos, que por limitaciones propias de los aviones casi siempre tuvo que ser autónoma, aunque en el CESSNA también pudo obtenerse temporalmente energía de su generador. Ello obligó a preparar un sistema de alimentación mixto que podía funcionar con un conjunto de baterías externas (24 V) o con corriente continua del avión y que, en ambos modos, finalizaba en un inversor de tensión con salida de 220 V AC.

En la **figura 50** se recoge un esquema del sistema completo que quedó constituido finalmente por los siguientes subsistemas principales : a) Subsistema de Muestreo del aire; b) Subsistema de Medida; c) Subsistema de Control y Adquisición de datos.

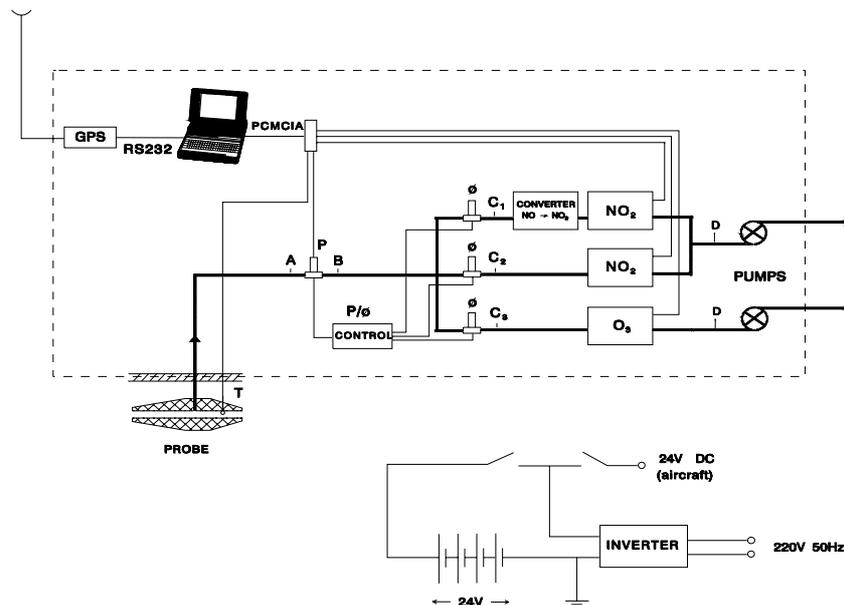


Figura 50. Esquema de detalle del sistema de muestreo y análisis de la plataforma aerotransportable.

A continuación se relacionan los elementos constituyentes de cada bloque:

Subsistema de Muestreo del aire

Este bloque de captación y acondicionamiento de la muestra de aire que posteriormente era analizada estuvo formada por :

- Boquilla construida en teflón para la canalización y el muestreo del aire (detalle figura 51).
- Conductos de teflón de 1/4" de diámetro.
- Controlador de presión (Rosemount Mod. 5866).
- 3 Controladores de flujo (Rosemount Mod. 5850).
- Unidad de Control electrónico (Rosemount Mod. 0154).
- 2 bombas de diafragma.

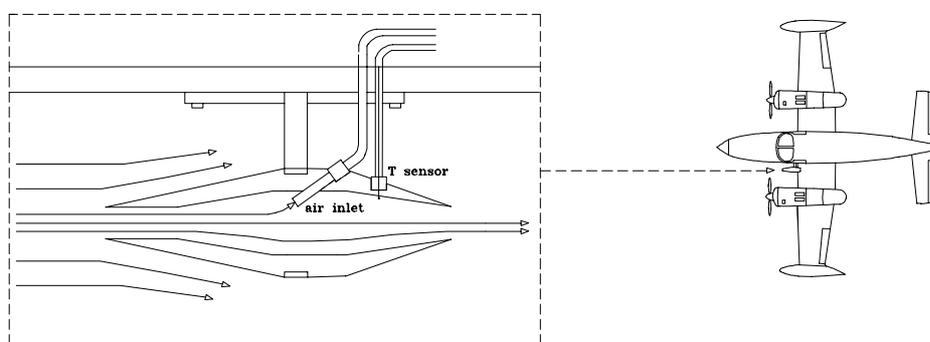


Figura 51. Detalle de la toma de muestras del sistema y de su ubicación en el avión instrumentado.

Subsistema de Medida

Esta parte del sistema estuvo constituida por las tres líneas de análisis químico del aire, el sistema GPS y la medida de temperatura del aire exterior.

Las tres líneas independientes de medida de concentración de contaminantes operaban en paralelo y permitían la medida de NO, NO₂ y O₃. La instrumentación utilizada fue la siguiente:

- NO : Convertidor de NO a NO₂ (Scintrex Mod. LNC-3) + Analizador de NO₂ (Scintrex Mod. LMA-3).
- NO₂ : Analizador Scintrex Mod. LMA-3
- O₃ : Analizador Scintrex Mod. LOZ-3

Estos equipos fueron calibrados en laboratorio siguiendo un protocolo similar al descrito para las medidas en superficie pero realizando todas las operaciones a los valores de presión reducida y caudal que iban a ser fijados durante los vuelos.

El sensor de temperatura del aire ambiente fue un termistor marca AIR (Atmospheric Instrumentation Research, Inc.) de los típicamente utilizados en los sondeos termodinámicos.

Con respecto al sistema Sistema de Posicionamiento Global (GPS) utilizado para determinar en continuo la posición del avión en el aire durante las medidas, se llegaron a utilizar dos instrumentos de la marca GARMIN el Modelo 100 y el Modelo 90. Según los test de campo realizados en tierra los datos de estos

equipos pueden tener desviaciones de $\sigma_x=\sigma_y \cong \pm 50 \text{ m}$, $\sigma_z \cong \pm 75 \text{ m}$, pero en condiciones normales de vuelo estos valores bajan drásticamente no llegando a superar $\sigma_x=\sigma_y \cong \pm 25 \text{ m}$, $\sigma_z \cong \pm 35 \text{ m}$.

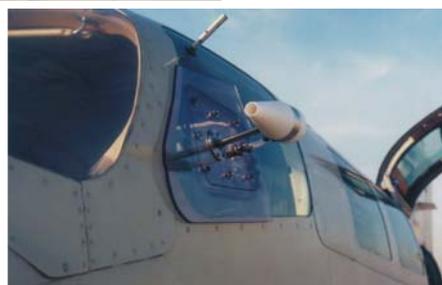
Subsistema de Control y Adquisición de datos

Este bloque estuvo constituido por un ordenador portátil Mod. COMPAQ LTE Elite 4/75 CX equipado con una tarjeta con canales de conversión Analógica/Digital Mod. National Instruments DAQ Card-700 con puerto de conexión PCMCIA. Las señales analógicas de los analizadores de gases (0-5 V) eran recibidas por la tarjeta y la información del GPS recogida en el ordenador vía puerto serie RS232.

La adquisición, primer procesado y almacenamiento de los datos se realizó mediante un programa desarrollado al efecto en Turbo Pascal 7.0. Este programa permitía adquirir datos de concentración con una frecuencia de 1Hz , y señales del GPS con una cadencia de 2 s. El programa proporcionaba en tiempo real, una salida gráfica por pantalla con la evolución espacio temporal de las concentraciones medidas, así como un perfil de la evolución de la trayectoria del vuelo, tanto en proyección horizontal como vertical, sobre un esquema geográfico de la zona recorrida.

Con respecto al tratamiento de la información registrada, el procedimiento es un poco más complejo que el descrito para los datos de los Laboratorios Móviles. De la complejidad de la trayectoria tridimensional seguida por el avión en el aire depende el modo de tratar los datos. Lo ideal es conseguir descomponer el vuelo en una suma de tres tipos diferentes de trayectorias básicas: vuelo en un plano vertical, vuelo en un plano horizontal y ascensos o descensos sobre la vertical de un punto. Para que esto pueda hacerse a posteriori, es preciso haber diseñado y ejecutado el plan de vuelo pensando en esta cuestión.

En las fotografías de la página siguiente se presentan imágenes de los distintos aviones utilizados y de parte de la instrumentación empleada en cada fase.



Dadas las características técnicas de los aviones utilizados, los únicos modos de operación asumibles para cumplir las condiciones deseadas de vuelo fueron los que se muestran en la **figura 52**.

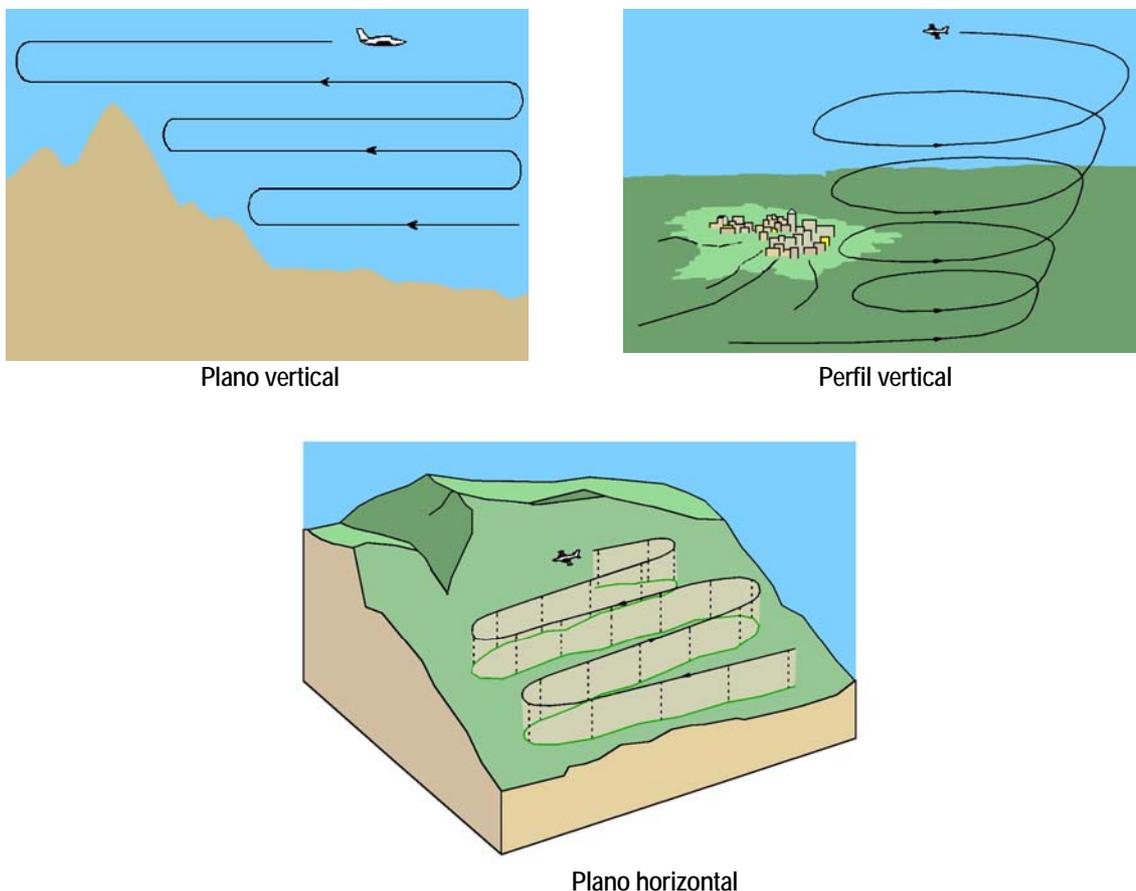


Figura 52. Tipos de vuelo realizados durante las campañas de medidas.

Más del 80% de los vuelos realizados pudieron ajustarse razonablemente bien a estas situaciones ideales, aunque dada la complejidad del espacio aéreo madrileño, en muchas ocasiones los planes de vuelo debieron ser modificados sobre la marcha, cumpliendo las órdenes de los controladores que se hacían cargo de nuestro tráfico según las zonas sobrevoladas.

El tratamiento de los datos obtenidos tanto en planos verticales como horizontales está basado en la interpolación de los datos registrados sobre la trayectoria, completándose de este modo la información correspondiente al resto de puntos del plano en que quedaba inscrito el vuelo. De este modo puede obtenerse una imagen aceptable de la distribución espacial de la concentración gaseosa medida en el lapso de tiempo invertido en el vuelo. El algoritmo de interpolación empleado es el *Kriging* del programa informático SURFER y el intervalo de confianza que se concede a la interpolación ha sido de unos 6Km por cada lado de la trayectoria en el caso del vuelo horizontal y de 100-150m en el caso de un vuelo en plano vertical.

9. FASE EXPERIMENTAL II. Caracterización del penacho urbano de Madrid con avión instrumentado.

9.1 CAMPAÑA DE MEDIDAS Febrero '95.

Esta primera campaña de medidas con avión se realizó durante los días 22, 23 y 24 de febrero de 1995. El avión utilizado fue un Piper Aztec y sólo se dispuso de analizadores de NO₂ y O₃.

Aunque el desarrollo de las medidas siempre estuvo sujeto a las limitaciones derivadas de las condiciones del tráfico aéreo, continuamente cambiantes, y a las restricciones existentes en la zona de estudio que prohíben el vuelo civil sobre numerosas áreas, se consiguieron permisos especiales de vuelo que permitieron trabajar sobre la ciudad de Madrid en momentos puntuales.

Los objetivos principales de esta campaña fueron:

- 1º) la caracterización tridimensional del desarrollo físico-químico del penacho urbano y de su transporte por la cuenca aérea de Madrid.
- 2º) la evaluación de la calidad de los datos de columna de NO₂ obtenidos con el COSPEC a partir de medidas obtenidas con el avión y la confirmación, en lo posible, de las conclusiones alcanzadas con el estudio realizado con Laboratorio Móvil.

9.1.1 RESULTADOS

La campaña se realizó aprovechando un paréntesis de apenas dos días de vientos débiles en la zona centro peninsular debido a la acción de un potente centro de altas presiones situado sobre las islas Azores que se mantuvo sin avanzar hacia la Península durante varios días (ver Anexo III). Esta situación sólo permitió la formación de flujos locales en la cuenca aérea de Madrid durante los días 22 y 23 de febrero.

INFORMACIÓN METEOROLÓGICA (Torre del CIEMAT)

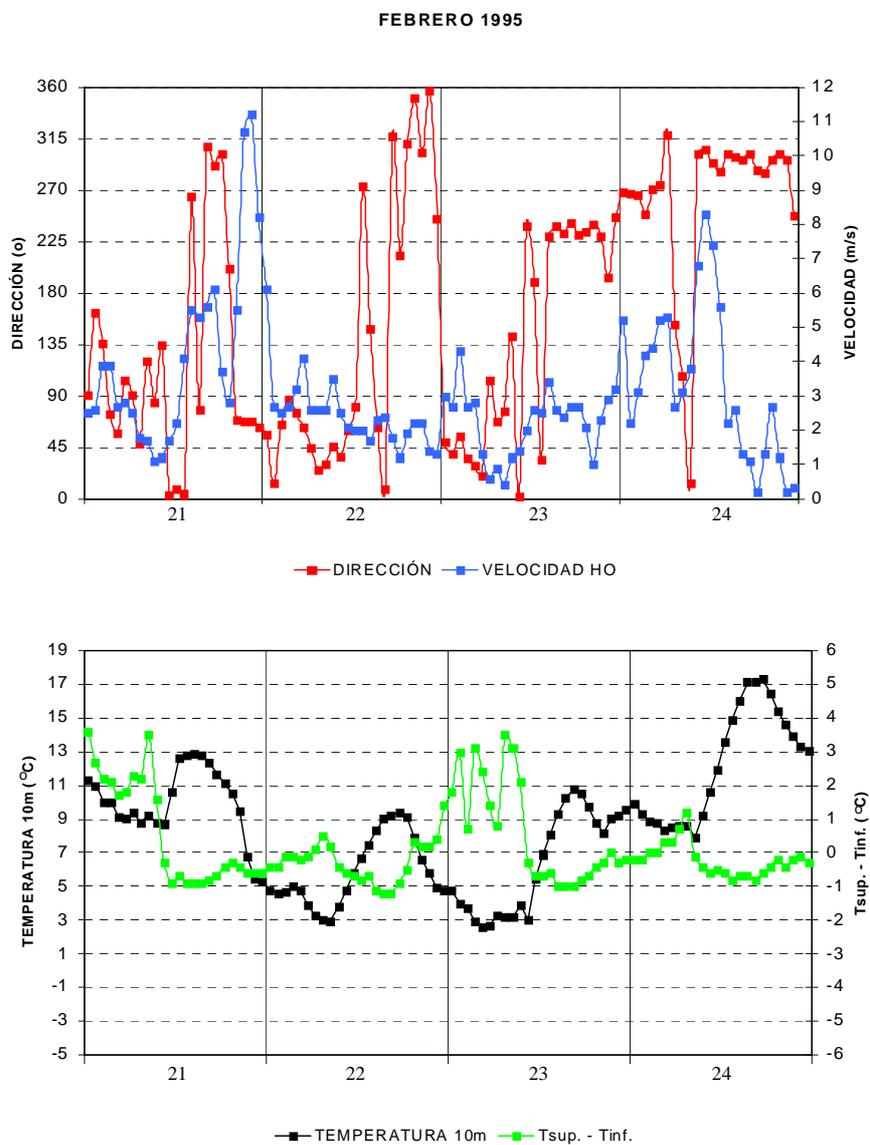


Figura 53. Información meteorológica de la Torre del CIEMAT en el periodo 21-24/02/95.

Medidas con avión instrumentado

VUELO: 220295-1

FECHA: 22-02-1995

HORA: 10:08:06 - 11:04:10 (UTC)

TIPO: Plano horizontal (altura sobre superficie ~ 300 m)

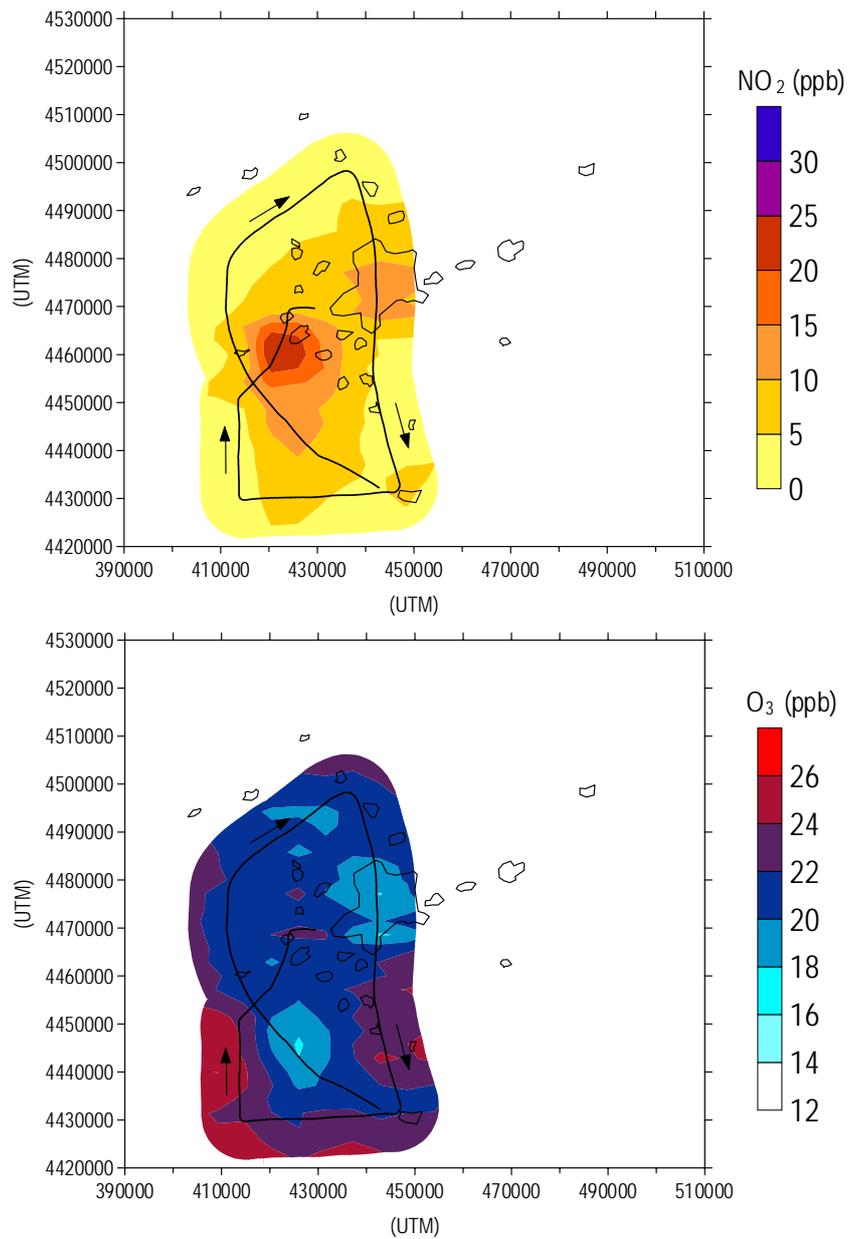


Figura 54

VUELO: 220295-2
 FECHA: 22-02-1995
 HORA: 15:23:02 - 16:10:04 (GMT)
 TIPO: Plano vertical

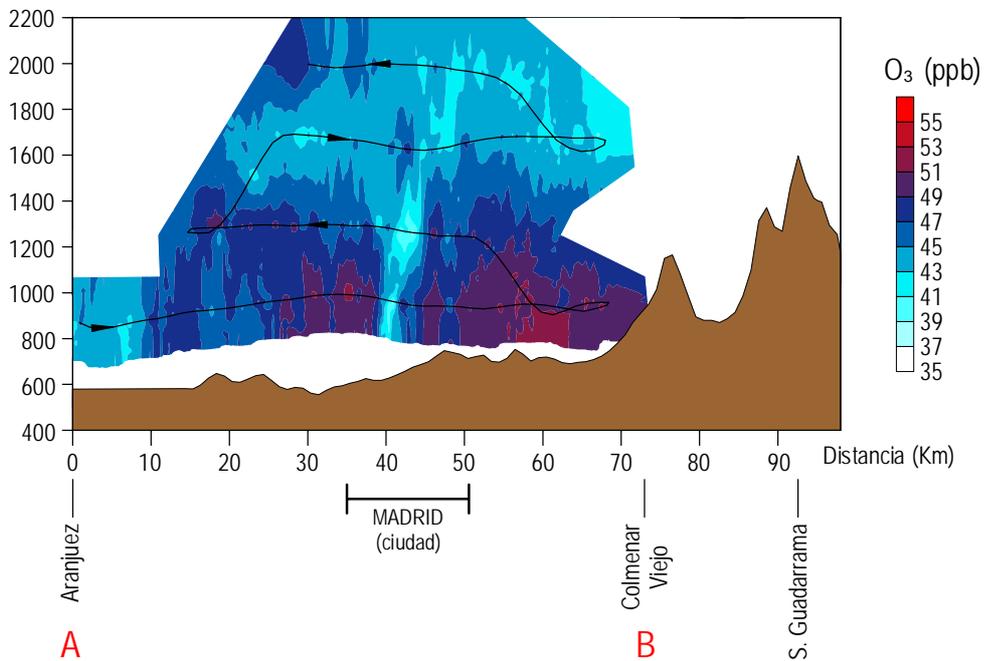
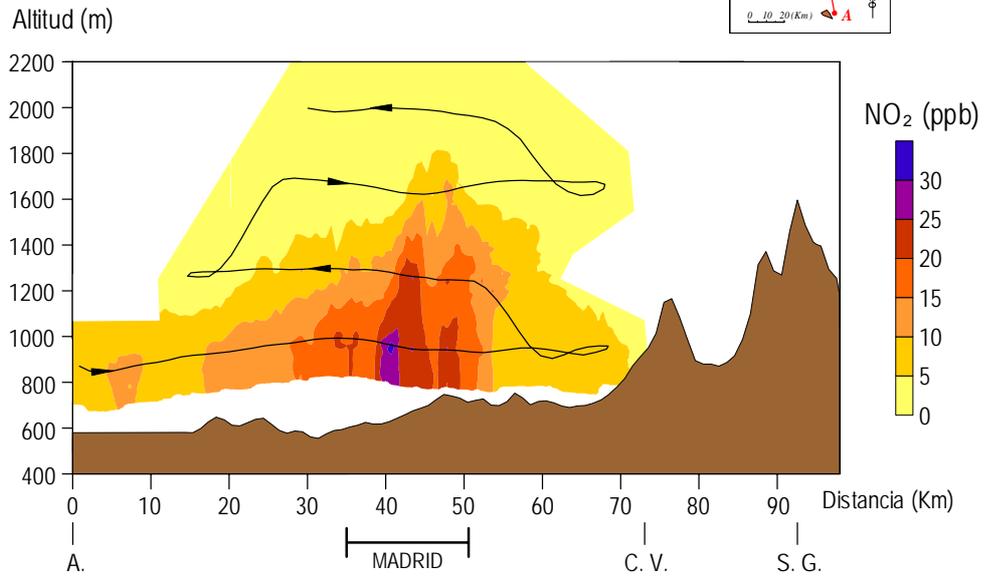
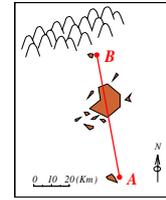


Figura 55

VUELO: 230295-1

FECHA: 23-02-1995

HORA: 09:00:26 - 10:35:02 (UTC)

TIPO: Plano horizontal (altura sobre superficie ~ 350 m)

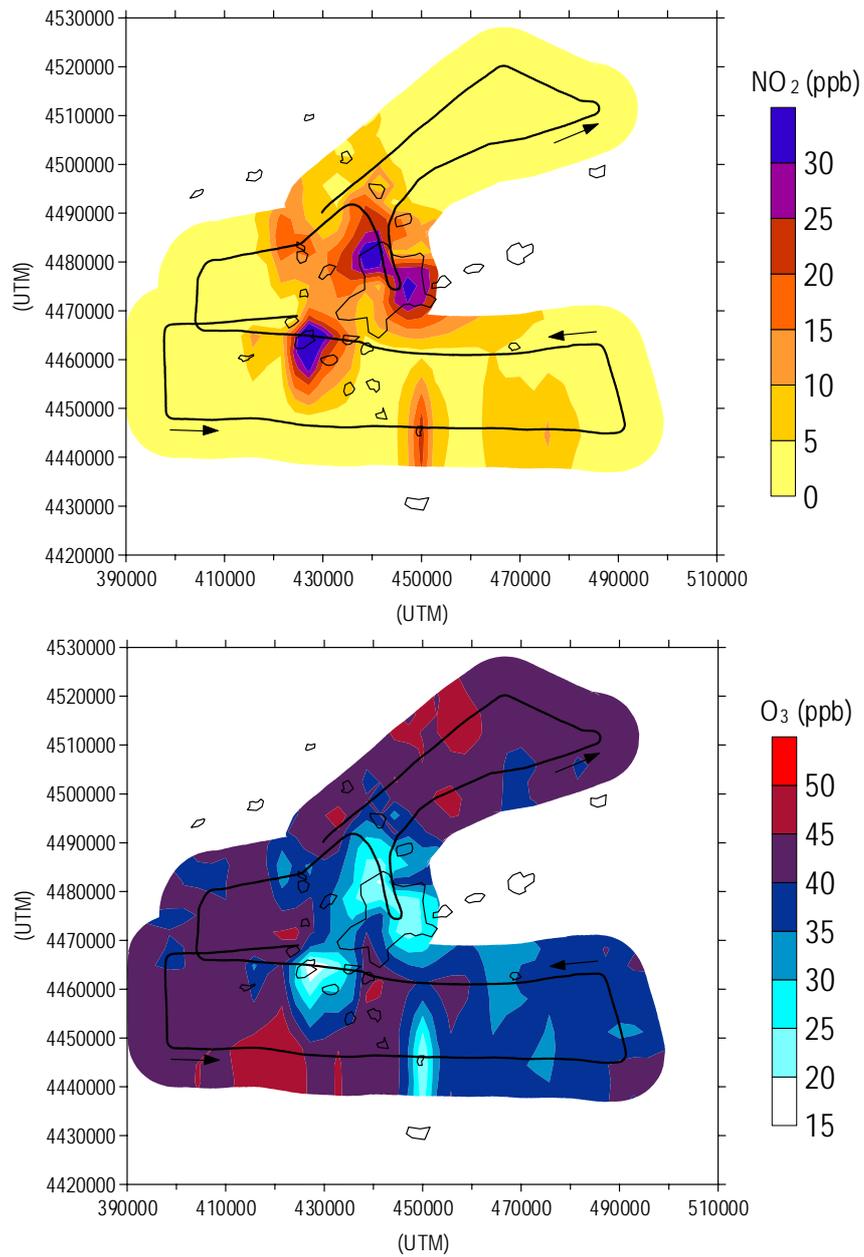


Figura 56

VUELO: 240295-1

FECHA: 24-02-1995

HORA: 10:09:05 - 11:04:15 (UTC)

TIPO: Plano horizontal (altura sobre superficie ~ 350 m)

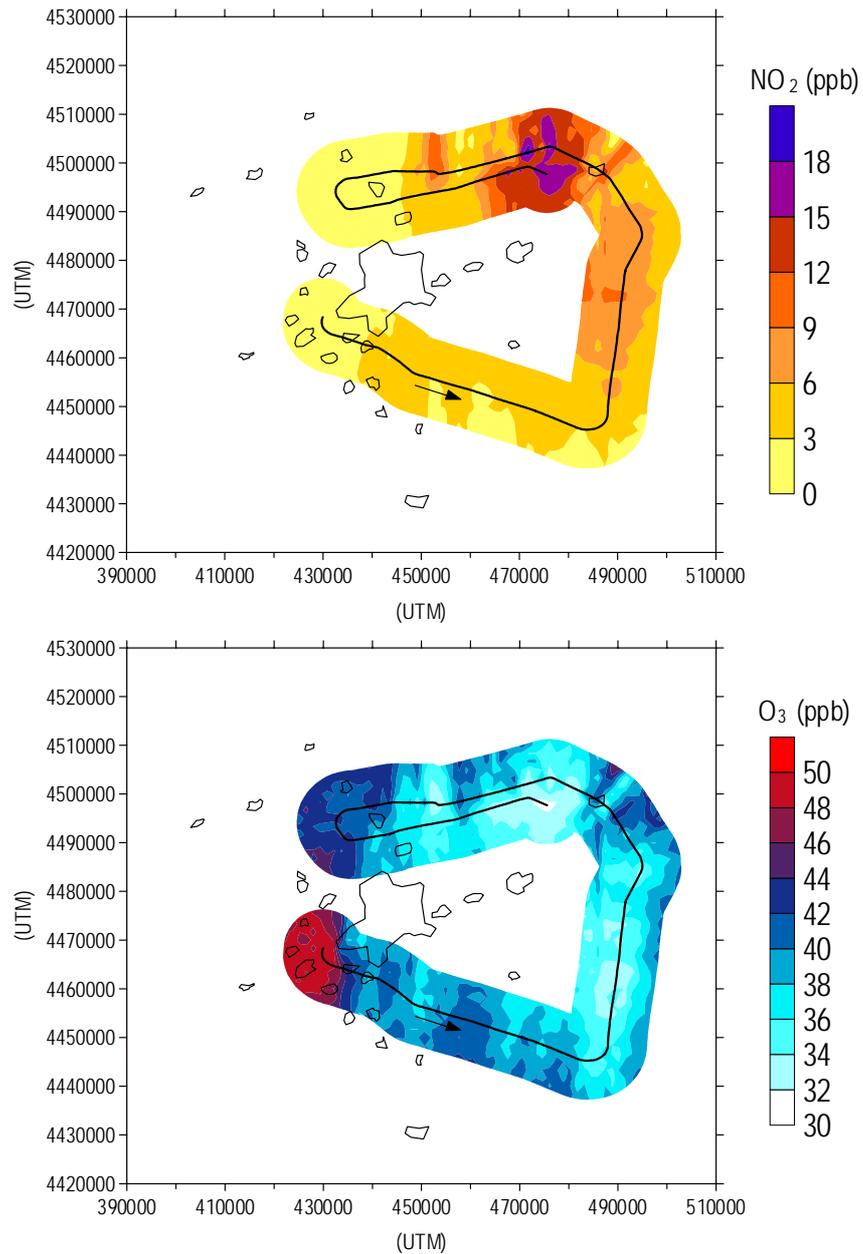


Figura 57

9.1.2 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Fecha : 22/02/95

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Durante las últimas horas del día 21 se registraron vientos del primer cuadrante con velocidades medidas superiores a los 8 m s^{-1} . Desde primeras horas de la madrugada del 22 el viento amainó, manteniendo la componente general. Esta situación impidió la formación de inversión térmica de superficie durante prácticamente toda la noche. Durante el día el viento aflojó bastante y mantuvo velocidades cercanas a 2 m s^{-1} de dirección variable, produciéndose finalmente un giro bastante claro hacia el cuarto cuadrante a partir de las 17 h. Cielos despejados.

La ventilación producida durante las últimas horas del día 21 y el principio del 22 disminuyó claramente durante el resto del día 22.

Medidas con Avión instrumentado :

- **Vuelo 220295-1**
Hora : 10:08 – 11:04 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en plano horizontal a unos 300 m sobre la superficie en una zona que comprende la ciudad de Madrid y el W-SW de la cuenca aérea.

Resultados :

Durante este vuelo se detectaron dos zonas con concentración apreciable de NO_2 : una situada sobre Madrid y otra localizada a más de 25 Km al SW del centro de la capital.

La zona detectada sobre Madrid presenta concentraciones de NO_2 bajas, observándose un ligero gradiente entre la parte norte de la capital y la zona sur.

En la zona localizada al SW de la ciudad, la concentración máxima medida ($\approx 25 \text{ ppb}$) casi dobla a la detectada sobre Madrid. Se observa también que las dimensiones horizontales de este penacho son bastante similares a las del área metropolitana lo que induce a pensar que seguramente se trate de un penacho formado a partir de los precursores emitidos horas antes desde la zona urbana, que fueron transportados fuera de la misma por el flujo de drenaje nocturno del NE registrado por la torre meteorológica. Esta advección se produjo con velocidades de viento bajas y por ello la distancia final alcanzada no es muy grande y la dispersión lateral tampoco. El gradiente horizontal de concentración de NO_2 ha mantenido una estructura bastante acorde con lo que podría ser una nube de polución generada por una fuente extensa con un núcleo emisor principal en su zona central.

Los valores tan bajos de concentración de NO_2 encontrados sobre Madrid indican que el penacho de esta zona se encontraba aún en la parte inicial de su proceso de formación a partir de las emisiones que se estaban produciendo desde el área urbana. Las concentraciones de ozono al norte de Madrid, es decir a barlovento del área urbana en el momento de las medidas, son ligeramente superiores a 20 ppb lo que indica que en la cuenca no se había producido una actividad fotoquímica

significativa durante el día anterior.

- **Vuelo 220295-2**
Hora : 15:23 – 16:10 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo sobre la ciudad de Madrid a distintas alturas en trayectorias horizontales contenidas en un plano vertical con orientación aproximada N-S. Las cotas del transecto realizado a menor altura estuvieron entre 850-1000 m de altitud, es decir, entre unos 200-350 m sobre la superficie y las del corte más elevado se situaron sobre los 2000 m de altitud.

Resultados :

Los resultados muestran con bastante detalle la estructura vertical del penacho y sus límites horizontales dentro del plano de medida. Aunque este vuelo y el anterior tengan concepción y desarrollos completamente distintos, sí pueden compararse directamente los datos obtenidos sobre la Madrid en ambos casos a 300 m de altura. Entre ambos momentos transcurrieron cerca de 5 h y se observa una clara evolución en los valores de concentración de NO₂ y O₃.

Los cambios más importantes observados en el corte a 300 m son los siguientes:

- Los niveles máximos de NO₂ medidos en este vuelo a 300 m se sitúan entre las 25-30 ppb, es decir, unas 15-20 ppb por encima de los valores registrados durante el vuelo matinal, y están localizados sobre el centro de Madrid. Estos son los valores máximos absolutos medidos en el resto de cotas.
- Existen claros gradientes horizontales de concentración de NO₂ sobre la ciudad y, por tanto, se ha perdido la uniformidad que se encontró en las concentraciones medidas en el vuelo anterior.
- Las concentraciones apreciables de NO₂ se extienden tanto al norte como al sur de la ciudad de Madrid, siendo ahora la zona sur la más afectada, a diferencia de la situación matinal.
- Las concentraciones de ozono en el interior del penacho presentan una distribución lobular con valores máximos al norte y al sur de la ciudad de Madrid y con una zona central estrecha más deficitaria, aunque con niveles superiores en un factor 2 a los registrados en el vuelo anterior.

La distribución vertical de concentraciones de NO₂ encontradas durante este vuelo permite observar en cierto detalle la compleja estructura de este penacho cuyo máximo desarrollo vertical tiene lugar, en este caso, sobre la propia ciudad de Madrid. Parece clara la existencia de una mayor actividad convectiva en la zona urbana, lo que favorece que el NO₂ pueda alcanzar sobre ella alturas superiores a 1000 m, y por tanto mayores que las citadas en la bibliografía como típicas de altura de capa de mezcla en esta región en condiciones anticiclónicas de invierno (*N.Crespí, S. et al. 1995*) superiores a las mencionadas en la bibliografía.

El gradiente vertical de concentración de NO₂ que se observa sobre el área urbana se debe, lógicamente, a que las fuentes de óxidos de nitrógeno están mayoritariamente en superficie. Parece el proceso de formación de NO₂ tiene lugar preferentemente en superficie aunque durante la dispersión en altura pueda seguirse formando. Al encontrarse el penacho sobre Madrid, las emisiones de NO_x y COV producidas desde la superficie impiden que la concentración de NO₂

pueda llegar a homogeneizarse en su interior, como sucedería si el penacho se hubiese alejado de la zona fuente y hubiese transcurrido el tiempo suficiente.

El aumento del nivel general de ozono, en la cuenca, aunque sean valores absolutos bajos, pone de manifiesto el desarrollo de una moderada actividad fotoquímica y que en el conjunto de la masa aérea regional se está formando NO_2 y O_3 , registrándose zonas con el equilibrio fotoquímico más desplazado hacia el ozono y otras en las que el NO_2 formado es inyectado en altura y aún no ha sido fotolizado.

Fecha : 23/02/95

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Durante la madrugada del 23 de febrero se registró viento de componente NNE con velocidades medias inferiores a 3 m s^{-1} que disminuyeron a partir de las 5 de la mañana. En estas condiciones se pudo formar una inversión térmica de superficie relativamente estable durante toda la noche que se deshizo definitivamente hacia las 11 de la mañana. Durante el día la velocidad del viento no superó los 3 m s^{-1} , produciéndose un clara rotación de su dirección hasta alcanzar la componente SW a partir de las 14 h. Cielos despejados.

Medidas con Avión instrumentado :

- **Vuelo** 230295-1
Hora : 9:00 – 10:35 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en plano horizontal a unos 350 m sobre la superficie sobre las zonas NE y S de la cuenca.

Resultados :

Los resultados obtenidos muestran la existencia de varias zonas afectadas por concentraciones de NO_2 próximas a 30 ppb, que podrían estar conectadas entre sí, a pesar de que la interpolación de los datos no lo pueda reflejar claramente debido a las lagunas existentes en la cobertura del vuelo.

En cualquier caso se trata de penachos detectados casi exclusivamente sobre zonas urbanas que presentan niveles de ozono bastante inferiores a las concentraciones medidas sobre las zonas rurales, valores que coinciden bastante bien con las concentraciones máximas registradas durante el vuelo 220295-2. Puede decirse que el único rastro del gran penacho de NO_2 formado el día anterior en la región no está en el NO_2 detectado sino en las mayores concentraciones de O_3 observadas, tanto al NE como al SW del área metropolitana.

Las concentraciones de NO_2 detectadas corresponden a penachos urbanos recientes y en plena formación sobre las áreas fuente. Las concentraciones máximas de NO_2 registradas en este vuelo son superiores a las medidas a la misma hora, aproximadamente, el día anterior y ello es debido a la mayor disponibilidad de O_3 en la cuenca, lo que asegura una oxidación directa del NO más rápida y eficaz en las primeras horas.

Fecha : 24/02/95

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Durante la madrugada del 24 de febrero se registró viento de componente WSW con velocidad media superior a los 3 m s^{-1} , incluyendo rachas de velocidad claramente mayor. Aunque la dirección del viento experimentó algunas rotaciones a primeras horas del día, a partir de las 10 h se estableció la componente NW con velocidad cercana a los 8 m s^{-1} , manteniéndose el resto del día la dirección pero disminuyendo progresivamente la velocidad.

Medidas con Avión instrumentado :

- **Vuelo 240295-1**
Hora : 10:09 – 11:04 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo horizontal a unos 350 m de altura sobre la zona E de la cuenca que siguió una trayectoria casi anular cerrada.

Resultados :

Los resultados muestran una situación claramente distinta de la observada el día anterior. En las zonas más cercanas a la capital (al norte y al sur) las concentraciones de NO_2 detectadas fueron muy bajas, registrándose, sin embargo, valores apreciables en el sector NE de la cuenca distribuidos en un amplio arco de unos 70 Km de longitud y a una distancia media de la zona metropolitana de 40 Km. Los valores de NO_2 máximos son inferiores a 20 ppb.

Con independencia de las importantes zonas que quedaron sin explorar durante este vuelo, estos datos ponen en evidencia la existencia de un transporte neto de contaminantes desde las zonas fuente hacia las áreas del NE, que probablemente estuviese teniendo lugar de manera eficaz durante la realización de las medidas, puesto que en la zona metropolitana apenas se detecta NO_2 . Dada la distancia a la que fue detectado el penacho ese proceso de transporte debía estar produciéndose desde horas antes y con una cierta continuidad. Las concentraciones máximas observadas en esta zona fueron muy similares a las detectadas sobre la ciudad de Madrid en el vuelo 220295-1.

Los datos obtenidos son coherentes con las condiciones meteorológicas que acabaron imponiéndose a partir de la tarde del día 23 en que comenzó a soplar viento de componente SW en el emplazamiento del CIEMAT, con velocidades superiores a los 2.5 m/s. La persistencia de esta advección es la que explicaría que la renovación de la masa aérea continuase a las horas en las que se realizó este vuelo.

9.1.3 ANÁLISIS COMPARATIVO: MEDIDAS DE NO_2 CON AVIÓN vs MEDIDAS DE NO_2 CON COSPEC

Al objeto de realizar una intercomparación lo más precisa posible entre los datos de columna de NO_2 obtenidos con el COSPEC y los de concentración de NO_2 registrados con el sistema del avión, se decidió

trabajar en el penacho urbano simultáneamente por las dos vías en dos experimentos independientes pero lo más coordinados posible. La idea consistió en realizar un corte del penacho con COSPEC y Scintrex desde el Laboratorio Móvil y de intentar simultáneamente un muestreo del penacho con el avión en un plano vertical, y todo ello, a ser posible, cuando éste se estuviese formando sobre el área fuente, por ser el fenómeno más interesante y complejo.

Las dificultades que entrañaba este doble experimento eran evidentes: en primer lugar, volar sobre un área urbana reiteradamente es algo difícilmente conseguible, dadas las restricciones que existen al respecto, y, en segundo lugar, lograr una coincidencia espacio-temporal aceptable entre las medidas en tierra y las del avión se antojaba también una empresa bastante compleja.

Como ya se ha visto en la presentación de los resultados de esta campaña, el vuelo sobre la ciudad de Madrid pudo finalmente llevarse a cabo y en el momento del día adecuado y con la geometría deseada. El vuelo en cuestión fue el 220295-2 y el plano vertical Norte-Sur en que se realizaron las medidas coincidía aceptablemente con el habitual recorrido del COSPEC entre las poblaciones de Colmenar Viejo y Valdemoro. Desgraciadamente la simultaneidad entre las medidas no pudo ser tan buena como se pretendía y al final existió un desfase entre los experimentos de aproximadamente una hora. No obstante, considerando que en ese periodo sobre la zona de estudio los vientos fueron débiles, con velocidades inferiores a 1.5 m s^{-1} , puede considerarse que el movimiento atmosférico horizontal fue bastante limitado y que los resultados admiten la comparación.

Los datos del vuelo ya se presentaron en la **figura 55** y los resultados obtenidos con el Laboratorio Móvil se presentan en la **figura 58**.

Para comparar ambas series de datos es preciso transformar previamente los valores de concentración de NO_2 obtenidos con el avión en valores de columna vertical troposférica, de este modo podrán contrastarse los resultados con las medidas de columna de NO_2 proporcionadas por el COSPEC. El modo de realizar la transformación consiste en integrar verticalmente los datos del avión una vez que han sido interpolados en el plano de medida.

Antes de realizar el cálculo de estas integrales de línea, fue preciso completar la interpolación de los datos de concentración de NO_2 del avión entre la cota más baja del vuelo (300 m) y el nivel de superficie. Este estrato, no muestreado en el vuelo, es de gran importancia puesto que durante el proceso de formación/difusión de este contaminante en la capa de mezcla el gradiente vertical en esta capa superficial puede ser notable y su no consideración en los cálculos habría supuesto una grave reducción en los valores de columna calculados en la capa de mezcla. Para realizar esta interpolación en el estrato más bajo se utilizó como condición de contorno en superficie la información proporcionada por el equipo Scintrex durante el recorrido con el Laboratorio Móvil. El resultado de la interpolación se presenta en la **figura 58**.

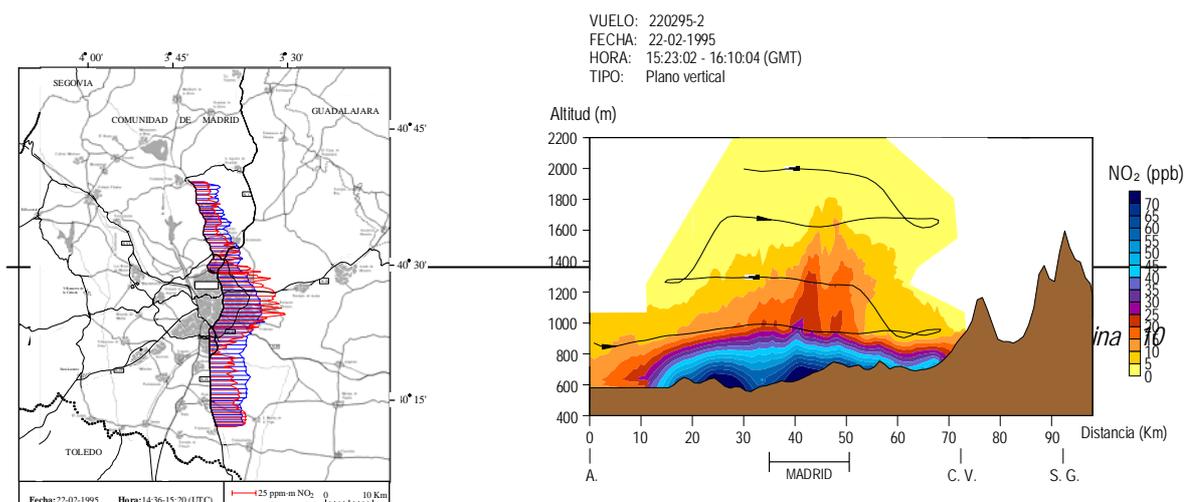
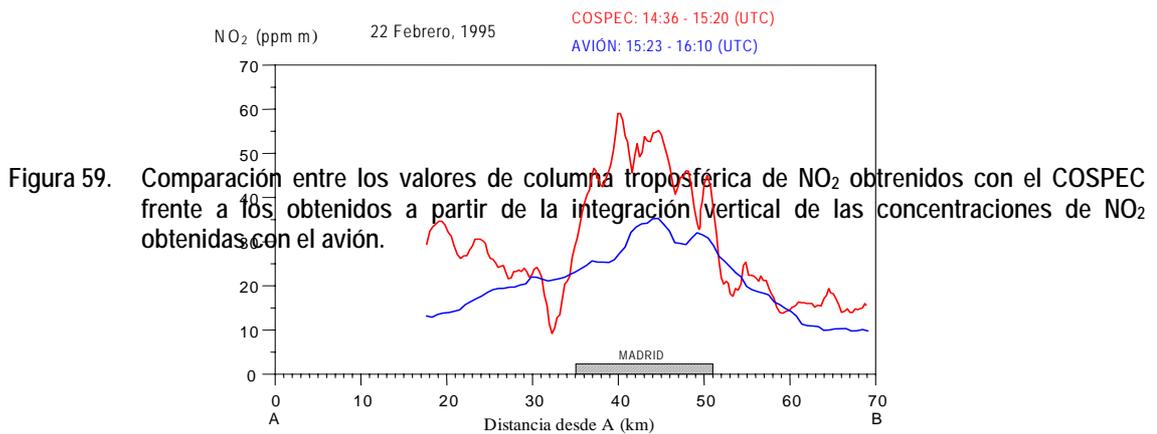


Figura 58. Resultados de NO₂ con Laboratorio Móvil (COSPEC y Scintrex) y Resultados del vuelo 220295-2 con la interpolación hasta tierra a partir de los datos de concentración superficial obtenidos con el Scintrex.

En la figura 59 se muestra el resultado final de la integración vertical de los datos del avión junto con la señal producida directamente por el COSPEC.



Asumiendo que la falta de simultaneidad entre ambas medidas puede restar cierta comparabilidad entre ambos resultados, lo cierto es que resulta bastante significativa la diferencia hallada entre ambas curvas. En la zona situada al norte de la ciudad de Madrid parece que la coincidencia entre ambas series es suficientemente buena, pero en el resto las discrepancias no son despreciables. Puede aducirse que la información obtenida con el avión por la zona sur del plano de vuelo es deficitaria en altitudes por encima de 300 m y que en esos estratos no explorados tal vez existiesen capas ricas en NO₂ que no se han detectado y que explicarían la mayor señal del COSPEC. Sin embargo, esa posible explicación no parece aplicable sobre la ciudad, puesto que las medidas realizadas con el avión son bastante exhaustivas y por encima de la capa de mezcla no se han detectado trazas de NO₂ y, pese a ello, los datos de columna proporcionados por el COSPEC rondan en algunos puntos una sobreestimación del 50% con respecto a los obtenidos a partir de los datos del avión.

Considerando que en el mes de febrero a las horas en que se ha realizado el experimento la actividad fotoquímica puede haber alcanzado prácticamente su máximo, y que, según la estación meteorológica del CIEMAT, el viento en la cuenca durante ese periodo fue bastante débil y de dirección variable, las diferencias entre ambos conjuntos de resultados parecen elevadas.

Considerando que las inestabilidades de la línea de base del COSPEC están totalmente corregidas, sólo cabía considerar que podía, tal vez, existir una nueva anomalía aún no detectada, o que las sobreestimaciones en la columna troposférica de NO₂ se debían de algún fenómeno aún no considerado.

Llegados a este punto, la hipótesis que se manejó fue que el problema podría tener una raíz física y tratarse de un fenómeno óptico debido a la difusión de radiación solar producida por la presencia de aerosoles en el penacho urbano, el denominado scattering Mie (McCartney, E. 1976). Este efecto ya había sido evaluado en trabajos previos (Millán, M. 1980; Van der Meulen, A. and D. Onderdelinden, 1983), pero se consideró que el espesor óptico aparente podría incrementarse como mucho un 10 % sobre el real.

La teledetección pasiva de gases troposféricos basada en medidas desde tierra asume, normalmente, que de la interacción de la radiación solar con la atmósfera sólo los procesos de absorción o de difusión elástica (scattering Rayleigh) tienen relevancia (Quenzel, H. 1983). Bajo esta hipótesis, la medida de gases atmosféricos puede realizarse, por ejemplo, con técnicas espectrométricas de absorción diferencial (Noxon, J.F. 1975) o con técnicas de correlación dispersiva (Lange, F.H. 1967; Kay, R.B. 1967), similares a la implementada en el COSPEC. Con espesores atmosféricos bajos esta suposición es aceptable.

Sin embargo, en condiciones de turbidez elevada en las capas bajas el empleo de estas técnicas remotas pasivas para medidas troposféricas puede llegar a contener desviaciones notables al obtenerse los valores de espesor óptico troposférico aplicando algoritmos de inversión en los que el scattering Mie no está contemplado.

En el caso de penachos urbanos que pueden contener concentraciones elevadas de partículas, el efecto del scattering Mie podría no ser despreciable y conducir a una sobreestimación del valor de columna gaseosa importante, porque el camino óptico seguido en el penacho por la radiación detectada no sería realmente vertical, como supone la técnica, sino que tendría un valor superior. En el caso del COSPEC, la radiación finalmente colectada por el telescopio no sólo sería de origen cenital, sino que incluiría también fotones cuya dirección final sí es vertical descendente pero que inicialmente entraron en el penacho procedentes de otras direcciones, principalmente radiación solar directa, y que tras sufrir uno o más procesos de scattering Mie podrían haber alcanzado finalmente el telescopio. Al tratarse de un penacho

cuya dimensión horizontal es mucho mayor que la vertical, los caminos ópticos seguidos por estos fotones inicialmente no cenitales sería normalmente bastante más largo. La proporción de esta radiación en la cantidad de luz total colectada por el telescopio dependerá de muchos factores pero sobre todo de la concentración de partículas en el penacho urbano y de las posiciones relativas entre el punto de medida, el Sol y la zona del penacho que se explore.

De ser correcto este planteamiento, la presencia de aerosoles en el penacho debería implicar un aumento muy notable de la radiación disponible en superficie con dirección de propagación final vertical descendente, frente a la radiación cenital normalmente recibida en ausencia de aerosoles. Esta hipótesis fue comprobada en una serie de medidas fotométricas realizadas en 1997 en el CIEMAT, que se describen a continuación.

El dispositivo experimental consistió en un monocromador ORIEL 77406 equipado con una red de difracción ORIEL 77419 con una resolución total del conjunto de 0.5 nm. La entrada del sistema contaba, además de su rendija de entrada, con un tubo cilíndrico de PVC de 20 cm de longitud y 1cm de diámetro interior para asegurar un ángulo de visión de unos 5.5 ° en el sistema. La salida del monocromador quedó fijada en $\lambda = 450 \text{ nm}$ y el sistema detector fue un fotomultiplicador Hamamatsu (H5783). Su salida fue conectada a un registrador gráfico YOKOGAWA 3057 y durante varios días se realizaron en modo estático, medidas continuas de radiación cenital difusa correspondiente a 450 nm. Los resultados obtenidos se presentan en la **figura 60**.

Los resultados muestran que desde el 26/03/97 hasta el 03/04/97 la radiación cenital difusa fue aumentando paulatinamente, alcanzando sus valores máximos durante el 3 de marzo. El día 4 los valores bajaron durante la primera parte del día hasta los niveles registrados el día 26/03 y el día 05/04 alcanzaron durante todo el día los niveles más bajos registrados en todo el periodo. Los picos observados el día 4 de marzo se corresponden con la entrada de nubes difusoras sobre el campo de visión del sistema.

En la **figura 61** se presentan los valores promedios de concentración de partículas PM_{10} registrados por la Red de vigilancia de la calidad del aire del Ayuntamiento de Madrid entre las 7 y las 18 horas UTC durante el periodo 26/03 – 06/04/97. Estos datos corroboran que la evolución de la radiación difusa detectada en esos días correlaciona claramente con la concentración de aerosoles en aire ambiente y que sólo los días con concentración promedio de partículas inferior a $30 \mu\text{g m}^{-3}$ presentan incrementos de radiación pequeños sobre los niveles registrados el 5 de abril, que en este caso pueden tomarse como referencia. En el Anexo III se recoge la evolución de las condiciones meteorológicas sinópticas que propiciaron la acumulación de aerosoles atmosféricos en la región.

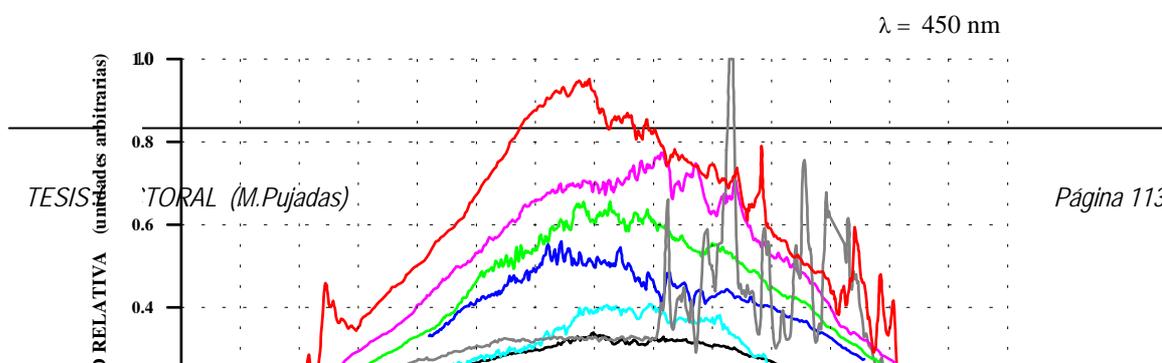


Figura 60. Medidas de irradiancia cenital monocromática ($\lambda = 450 \text{ nm}$) disponible en superficie dentro del penacho urbano en distintos días.

En la figura siguiente se muestran los valores promedios de concentración de partículas PM_{10} registrados por la Red de vigilancia de la calidad del aire del Ayuntamiento de Madrid entre las 7 y las 18 horas UTC durante el periodo 26/03 – 06/04/97. Estos datos corroboran que la evolución de la radiación difusa detectada en esos días correlaciona claramente con la concentración de aerosoles en aire ambiente y que sólo los días con concentración promedio de partículas inferior a $30 \mu\text{g m}^{-3}$ presentan incrementos de radiación pequeños sobre los niveles registrados el 5 de abril, que en este caso pueden tomarse como referencia.

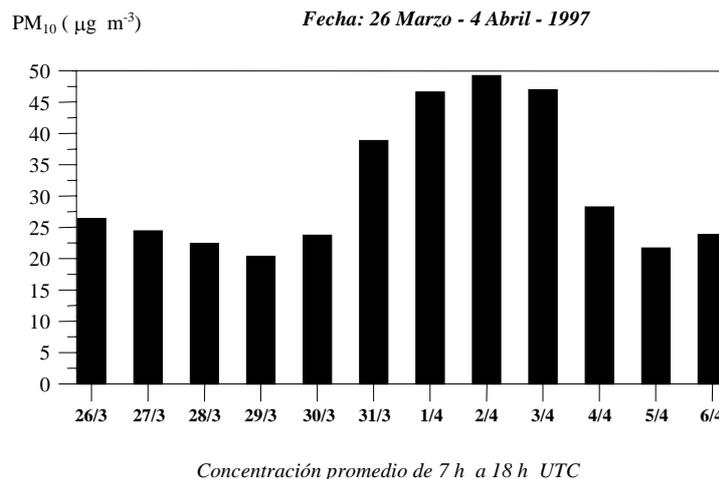


Figura 61. Concentración de PM_{10} promedio durante el periodo diurno en Madrid entre los días 26/3-06/04/97, según datos facilitados por el Ayto. de Madrid.

Parece claro, por tanto, que el efecto del scattering Mie puede llegar a ser importante y que su existencia

puede llegar a comprometer la corrección de los valores de columna de NO₂ troposférico obtenidas por técnicas de detección remota pasiva como la implementada en el COSPEC.

El procedimiento para su corrección sería muy complejo y, trabajando tanto en modo estático como en movimiento con un penacho urbano, no sería fácil de implementar. Hay que tener en cuenta que a las dificultades propias del tipo de experimentación hay que unirle las asociadas con la propia naturaleza del fenómeno de formación del penacho. Al tratarse de un proceso físico-químico muy dinámico, con una distribución espacial de gases y aerosoles continuamente cambiante, especialmente en el caso del NO₂, dada su condición de contaminante esencialmente secundario, las dificultades se multiplican.

Un posible método para detectar la magnitud del efecto del scattering múltiple con medidas de este tipo en movimiento puede consistir en monitorizar simultáneamente la columna de NO₂ alguna radiación monocromática específica en configuración cenital. Para esto pueden elegirse determinadas longitudes de onda dentro de la región espectral utilizada en la medida de columna de NO₂ (p.e. 450 nm).

En esta situación y en términos generales, un incremento de la radiación monocromática medida por encima del nivel esperado (función de la fecha y hora en que se realicen las medidas) sólo puede deberse a la presencia de aerosoles o de nubes. Los aumentos de radiación debidos a difusión por nubes aisladas suelen detectarse fácilmente porque en esos casos la subida del nivel de radiación cenital es brusca y una vez que las nubes están fuera del campo de visión del equipo, el retorno al valor de señal previo a la subida también se produce de manera rápida. Con respecto a la detección del efecto de los aerosoles la situación es mucho más compleja y la única forma de acometerla es iniciar las medidas en movimiento desde un área suficientemente limpia. De este modo, el incremento de radiación monocromática al entrar en el penacho es progresivo y puede distinguirse en qué zonas la distribución vertical de aerosoles es suficientemente importante como para que el efecto de scattering múltiple sea relevante. En esos tramos del recorrido la columna vertical puede estar sobreestimada, aunque ello dependa también de la posición que en ese momento se ocupe dentro del penacho. Si existen pequeñas diferencias entre la irradiancia monocromática cenital detectada dentro de la nube urbana y la de referencia obtenida, para esa misma hora (UTC) y latitud, el efecto de scattering múltiple puede considerarse despreciable y los datos de columna apenas estarían afectados por errores de este tipo.

El efecto del scattering Mie puede ser también importante cuando se produce en penachos industriales con alto contenido en partículas (*Molero, F. et al., 2000*). En estos casos, tanto la orientación del eje del penacho con respecto al Sol, como la concentración de partículas presentes también son factores cruciales para que el valor de la columna de gases contaminantes obtenida por teledetección pasiva esté sobreestimada con respecto a la real o no.

En consecuencia, las medidas espectrométricas pasivas de gases en penachos urbanos pueden estar en algunas ocasiones interferidas y en el caso concreto del penacho de Madrid, con un contenido de aerosoles notable (*Artiñano, B. et al. 2001*), no es fácil distinguir cuando los valores de la columna gaseosa de NO₂ obtenidos por espectrometría de correlación están afectados por scattering Mie. No obstante, según los datos obtenidos, en determinadas circunstancias el efecto puede ser notable y superior al teóricamente previsto según la bibliografía.

9.2 CAMPAÑA DE MEDIDAS Febrero '97.

Después de la primera campaña realizada con el avión instrumentado quedaron por despejar una serie de incógnitas relacionadas con los mecanismos de formación de NO₂ secundario en el penacho urbano. La profundización en esos aspectos aconsejó el planteamiento de un nuevo experimento a realizar en modo estático y de manera sistemática sobre el área urbana de Madrid. Los objetivos de estos experimentos pueden resumirse en dos :

- a) la caracterización del gradiente vertical en los primeros 180 m desde la superficie de las concentraciones de óxidos de nitrógeno y ozono dentro de la nube urbana en condiciones episódicas.
- b) la caracterización simultánea en la zona urbana de las concentraciones superficiales de un conjunto de especies gaseosas relacionadas con la formación de NO₂ en el penacho.

Esta campaña se llevó a cabo en el invierno de 1996 durante más de dos meses en las instalaciones de Torrespaña y alrededores (*Plaza y Pujadas, 1996*). Desgraciadamente las condiciones meteorológicas fueron completamente adversas durante la gran mayoría de los días, persistiendo en más del 90% del tiempo las bajas presiones y la presencia de vientos fuertes. Esto supuso que no pudiesen desarrollarse condiciones de estancamiento atmosférico sobre la cuenca y que los resultados obtenidos, aunque interesantes, no pudieran ser concluyentes, por lo que no serán objeto de discusión en esta memoria.

Ante esta situación se consideró que, para mejorar el nivel de conocimiento de los procesos de formación del penacho de NO₂ en la cuenca en lugar de repetir en el siguiente invierno la experimentación fallida del 96 era más adecuado tratar de ampliar la ya realizada con el avión en el 95 y por ello se diseñó y realizó en 1997 una segunda campaña con avión instrumentado.

En esta ocasión pudo incluirse la medida de la concentración de monóxido de nitrógeno, algo que en la anterior campaña con avión no estuvo disponible. De este modo, pudieron documentarse simultáneamente a lo largo de la cuenca las concentraciones de NO₂, NO y O₃.

Los objetivos de esta nueva campaña con avión eran en parte similares a los de la primera, pero también se incluyeron algunos de los objetivos cuyo cumplimiento quedó pendiente en la campaña de medidas en Torrespaña. Por ejemplo, el conocimiento en detalle de la distribución vertical de NO_x y O₃ en el penacho y la determinación por una nueva vía de la velocidad media global de conversión del monóxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno en el seno de la nube urbana.

De este modo pretendía realizarse una aproximación a la clarificación del papel de alguno de los principales mecanismos implicados en el proceso de formación de NO₂ en el penacho de Madrid así como intentar cuantificar el ritmo de producción.

9.2.1 RESULTADOS

El periodo en que se realizó esta campaña (5-6/02/97) se caracterizó por la presencia en los días previos de altas presiones que favorecieron un cierto estancamiento anticiclónico con el desarrollo de vientos débiles especialmente durante el día. Esta situación continuó durante la realización de las medidas.

INFORMACIÓN METEOROLÓGICA (Torre del CIEMAT)

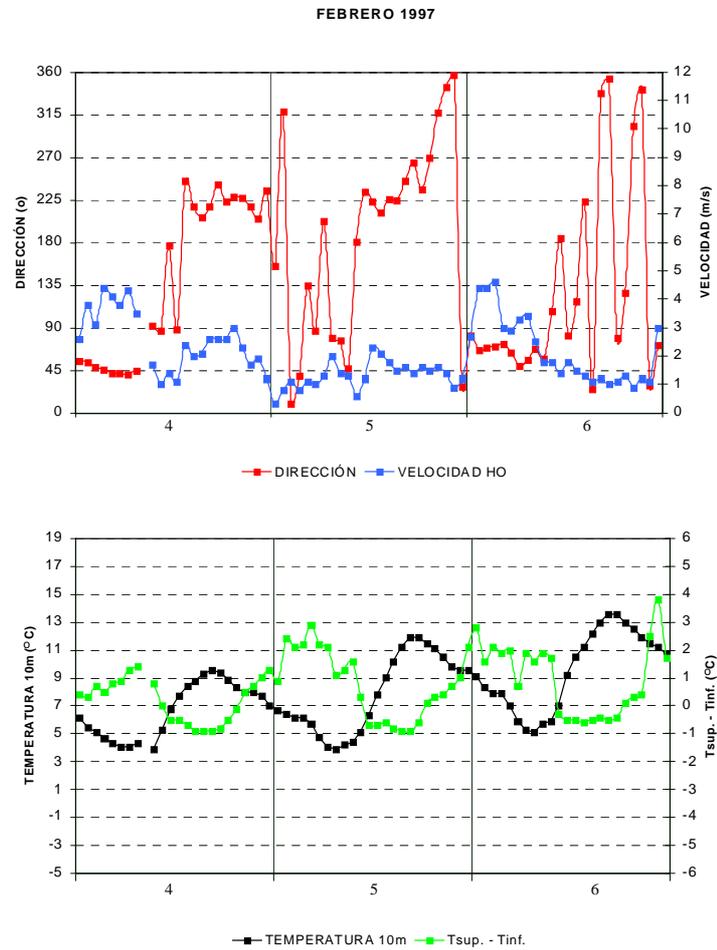


Figura 62. Información meteorológica de la Torre del CIEMAT en el periodo 21-24/02/95.

VUELOS CON EL AVION INSTRUMENTADO

VUELO: 050297-1

FECHA: 05-02-1997

HORA: 10:16:42 - 11:08:09 (UTC)

TIPO: Plano horizontal (altura sobre superficie ~ 350 m)

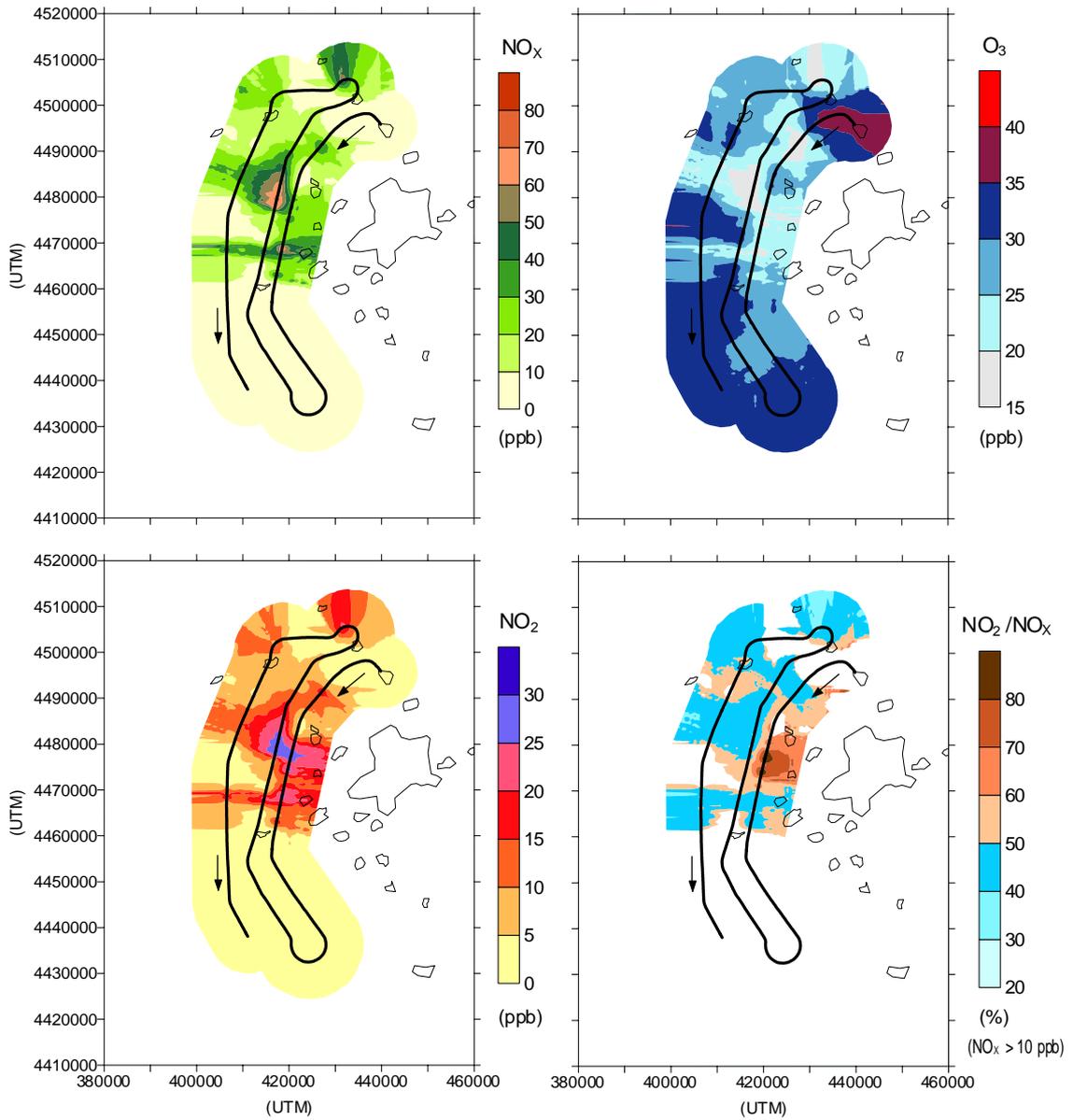


Figura 63

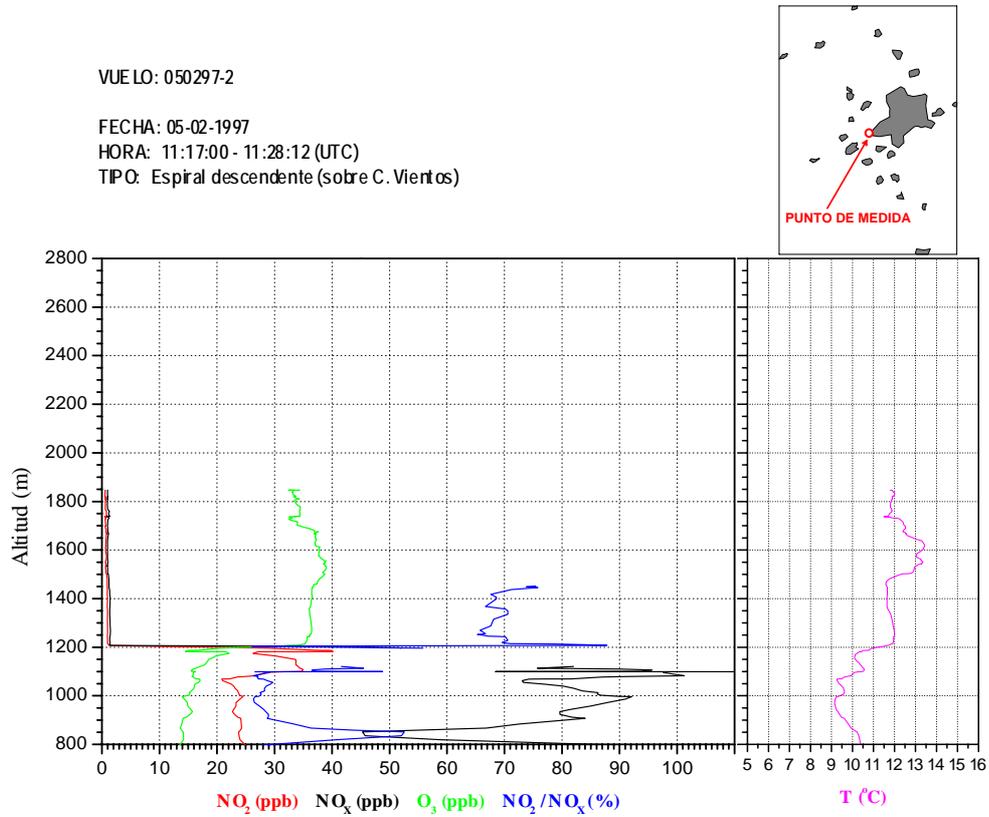


Figura 64

VUELO: 050297-3

FECHA: 05-02-1997

HORA: 15:17:40 - 16:49:06 (UTC)

TIPO: Plano horizontal (altura sobre superficie ~ 350 m)

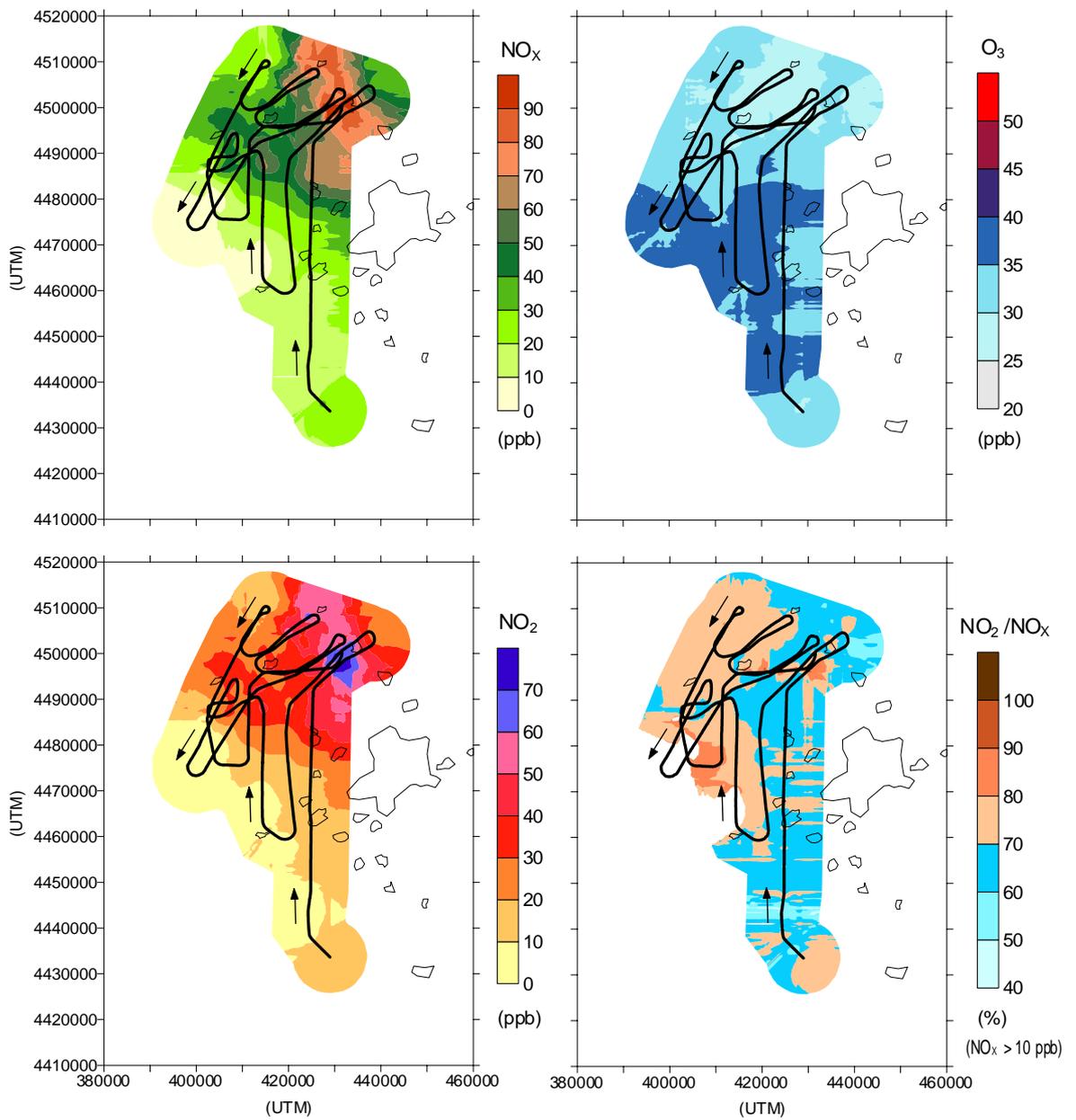


Figura 65

VUELO: 050297-4
FECHA: 05-02-1997
HORA: 16:51:15 - 17:02:54 (UTC)
TIPO: Espiral ascendente (2 Km al Oeste de C. Viejo)

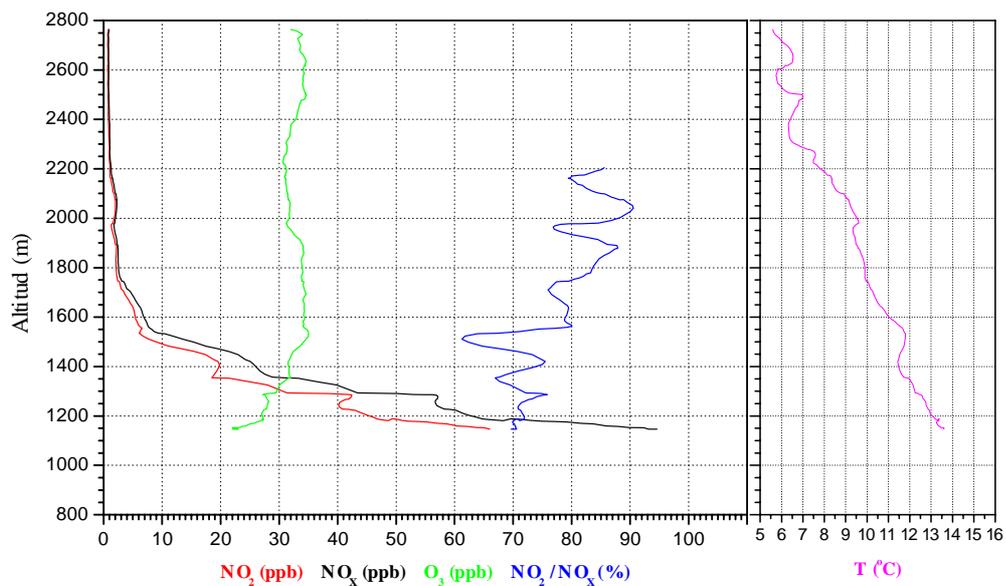
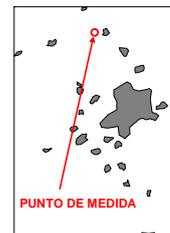


Figura 66

VUELO: 060297-1

FECHA: 06-02-1997

HORA: 10:48:00 - 11:47:00 (UTC)

TIPO: Plano horizontal (altura sobre superficie ~ 450 m)

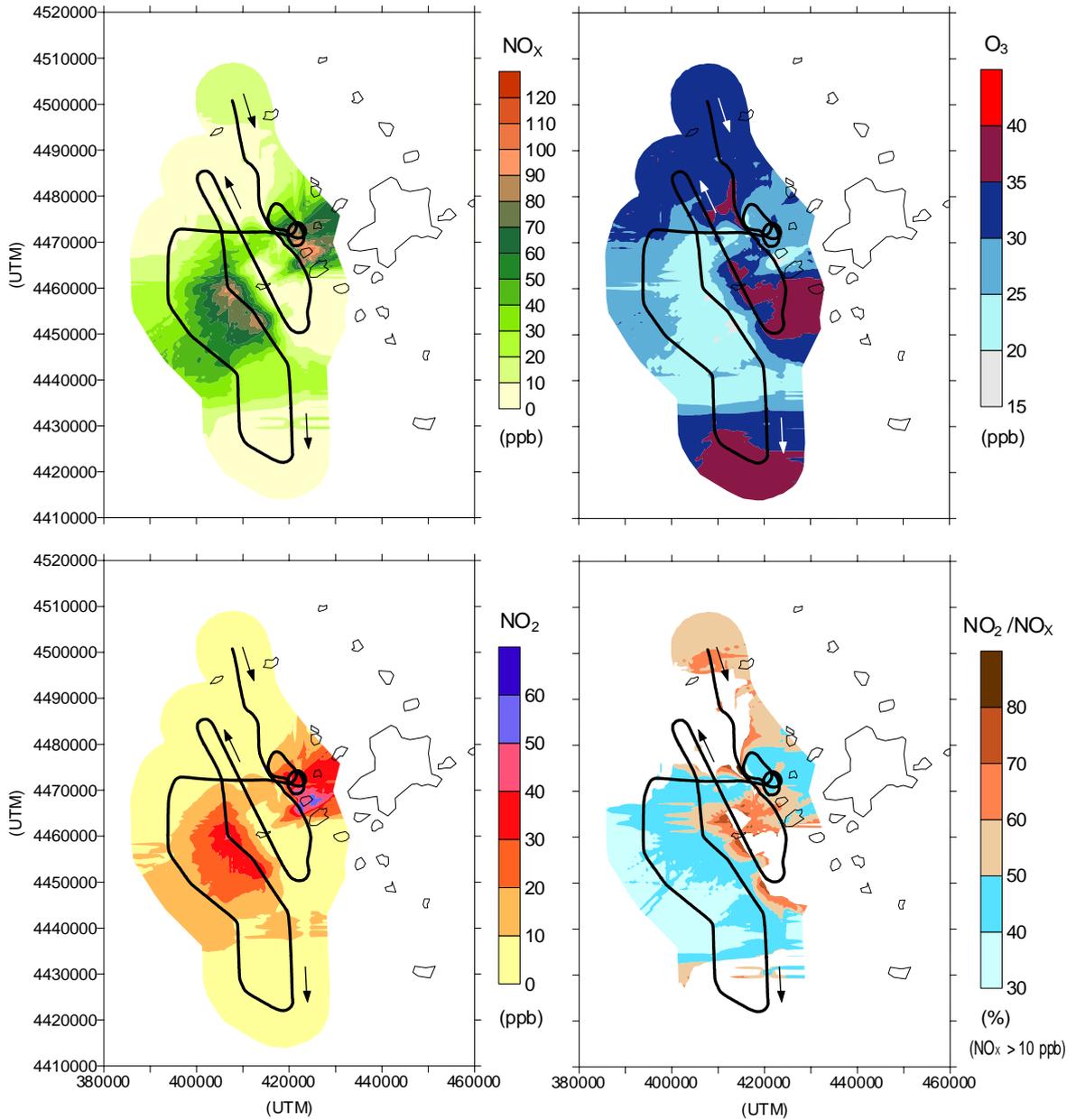
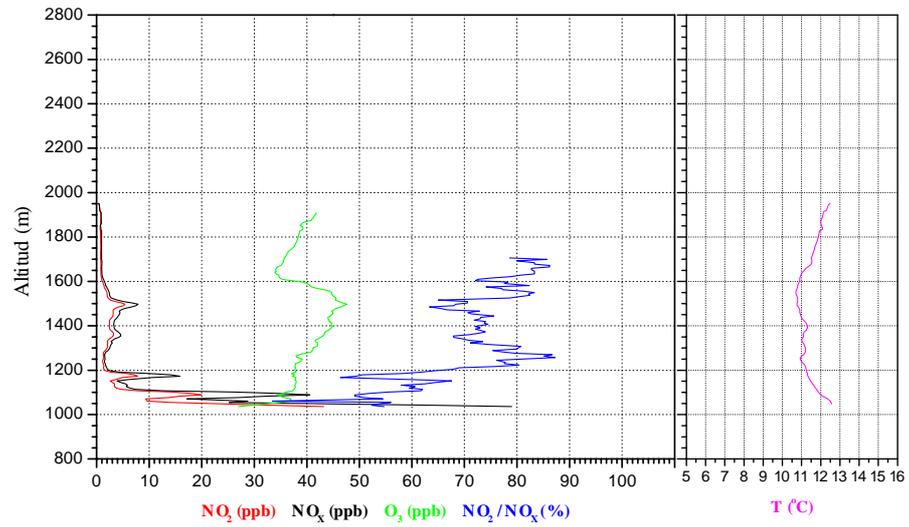
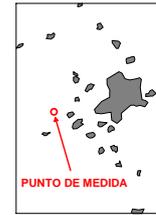


Figura 67

VUELO: 060297-2
 FECHA: 06-02-1997
 HORA: 11:48:01 - 11:52:55 (UTC)
 TIPO: Espiral ascendente (14 Km al Oeste de C. Vientos)



igura 68

VUELO: 060297-3
 FECHA: 06-02-1997
 HORA: 15:15:10 - 15:27:30 (UTC)
 TIPO: Espiral ascendente (sobre C. Vientos)

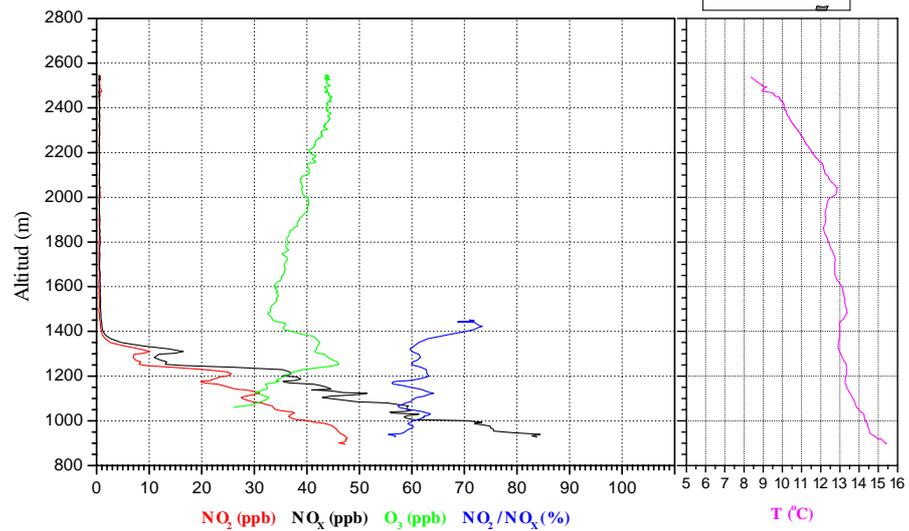


Figura 69

VUELO: 060297-4

FECHA: 06-02-1997

HORA: 15:36:23 - 16:46:14 (UTC)

TIPO: Plano horizontal (altura sobre superficie ~ 450 m)

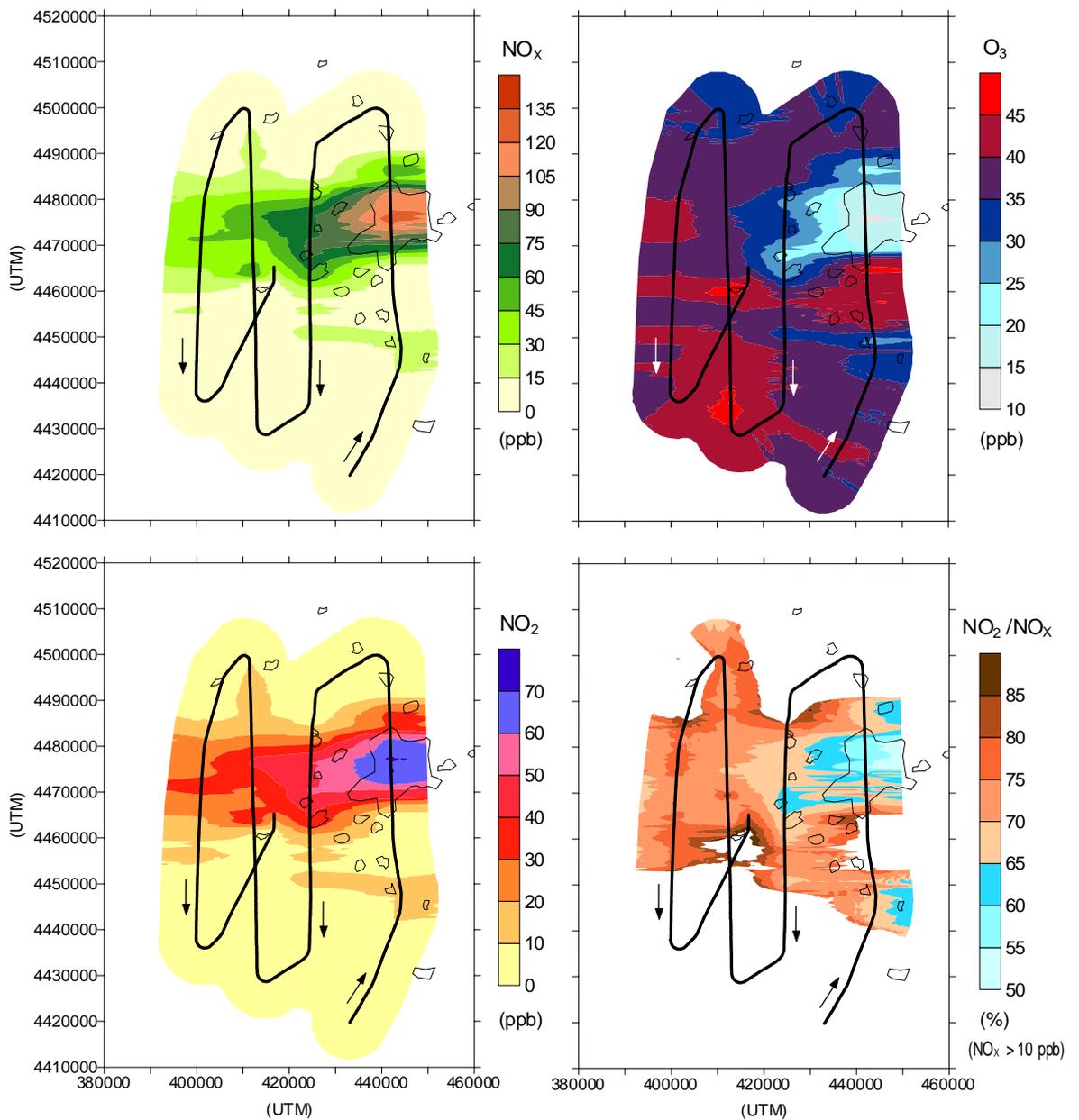


Figura 70

9.2.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Fecha : 05/02/97

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

Durante las últimas horas del día 4 se desarrollaron vientos de componente SW con velocidades medias inferiores a 2 m s^{-1} . En la madrugada del día 5 los flujos fueron de 1 m s^{-1} e incluso más débiles con dirección variable, abundando la componente E, esto permitió el desarrollo de una inversión de superficie que duró bastantes horas.

A partir del mediodía, una vez deshecha la inversión el viento giró primero a componente SW para después ponerse del oeste y a últimas horas del día del norte. Las velocidades se mantuvieron en general por debajo de los 2 ms^{-1} . Cielos despejados.

- **Vuelo 050297-1**
Hora : 10:16 – 11:08 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en plano horizontal a unos 350 m de altura. Se exploró una amplia zona del oeste de la cuenca a una distancia mínima de 20-25 Km de la ciudad utilizando una trayectoria en arcos sucesivos cada vez más alejados de la ciudad de Madrid.

Resultados :

Durante este vuelo se constató que la zona sur de la región se encontraba libre de contaminantes mientras que la parte W -NW de la cuenca presentaba zonas con niveles medios de NO_x . La anchura total de estos penachos es del orden de 35-40 Km, aunque se aprecian zonas intermedias con concentraciones de NO_x muy bajas.

Las concentraciones máximas de NO_x fueron cercanas a 70 ppb, con 25-30 ppb de NO_2 . Estos niveles de NO_2 son similares a los observados en otras ocasiones al W de Madrid a esas horas y a una altura parecida.

La dimensión lateral del penacho más compacto y su forma sugieren la procedencia urbana de estos contaminantes y aunque parece que esta masa aérea ha seguido diferentes direcciones de transporte, dada la forma compleja del penacho, parece que a habido un predominio de la componente E, como también se registra en la torre del CIEMAT durante las primeras horas de la mañana .

Considerando que en un penacho de NO_x el ratio final NO_2/NO_x suele ser del 75% (*EPA 1996; Chu, S.H. and E.L. Meyer 1991*), se observa que, los niveles de este indicador en este penacho se sitúan cerca del 50% en las zonas con mayor contenido de NO_x y, por tanto, la oxidación del NO aún puede continuar. Se trata por tanto de un penacho cuyo origen puede atribuirse efectivamente a emisiones urbanas producidas en horas previas.

- **Vuelo 050297-2**

Hora : 11:17 – 11:28 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en espiral vertical descendente sobre la vertical del aeropuerto de Cuatro Vientos desde 1300 a 250 m de altura sobre la superficie.

Resultados :

En los primeros 850 m sobre la superficie se detectaron cuatro inversiones térmicas poco profundas, con extensiones verticales de 50-100 m. Por encima de la tercera inversión situada a 1200 m de altitud, las concentraciones de NO_x son inferiores a 1.5 ppb y por tanto se trata de atmósfera no influida por el penacho urbano. En esas capas la concentración de ozono supera las 30 ppb, alcanzándose casi 40 ppb a 1550 m de altitud.

Atendiendo al perfil vertical de NO_2 se observan tres capas distintas cuyos niveles máximos de NO_2 crecen con la altura. El primer máximo (24 ppb) se localizó a 1000 m de altitud, el segundo (35 ppb) a 1100 m y el tercero (40 ppb) a 1175 m. A estos tres máximos de NO_2 le corresponden mínimos de O_3 próximos a 15 ppb.

La estructura térmica de la capa atmosférica explorada en este vuelo indica que la actividad convectiva aún no había superado los 400-450 m de altura, por lo que los estratos ricos en NO_x deben corresponder a emisiones efectuadas el día anterior o realizadas más recientemente pero a esas alturas, tal vez emisiones de tráfico aéreo.

Parece claro que los contaminantes emitidos en superficie están confinados en una capa de mezcla que no supera los 450 m y con una distribución vertical de concentraciones bastante homogénea.

Desgraciadamente la falta de datos en el canal de NO en ciertas cotas no permite determinar si las distintas capas de NO_x tienen o no factores de oxidación para el NO diferentes y por tanto no pueden establecerse más hipótesis sobre su historia.

- **Vuelo 050297-3**
Hora : 15:17 – 16:49 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en plano horizontal a unos 350 m de altura. Se exploró de manera especial el NW de la cuenca a una distancia de entre 15 y 40 Km de Madrid.

Resultados :

Se observan concentraciones notables de NO_x en un área muy amplia con máximos de 90-95 ppb a unos 20 Km al NNW de la capital. El área afectada por concentraciones de NO_x superiores a 30 ppb es de más de 1200 Km².

Las concentraciones de NO_2 alcanzan las 70 ppb en la misma zona en la que se registran los máximos de NO_x próximos a 90 ppb. En toda la zona afectada por valores de $\text{NO}_x > 10$ ppb, los niveles del factor NO_2/NO_x superan el 50%, llegando a alcanzar en algunos puntos valores de 85-90 %.

Se ha producido, por tanto, un cambio drástico con respecto a la distribución de los contaminantes

observada en el vuelo matinal. La parte oeste de la región ha quedado relativamente ventilada mientras que la zona norte es ahora la receptora de aquellos penachos y de los contaminantes producidos más recientemente en el área metropolitana. El transporte de las emisiones desde el área fuente ha llegado a formar un penacho bastante compacto cuya evolución química parece clara al haberse detectado a unos 350m de altura concentraciones de NO₂ casi triples de las medidas a esa cota sobre la vertical de Cuatro Vientos, es decir, en el área metropolitana, 4 horas y media antes. No parece, sin embargo, que la concentración de O₃ pueda aumentar en el penacho, dado que a esas horas el flujo actínico solar estaba disminuyendo, reduciéndose la eficiencia de la fotólisis del NO₂ y la temperatura ambiente.

- **Vuelo 050297-4**
Hora : 16:51 – 17:02 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en espiral vertical ascendente entre 1150 y 2750 m de altitud a 2Km al oeste del casco urbano de Colmenar Viejo.

Resultados :

La estructura térmica vertical demuestra la existencia de un notable gradiente de temperaturas con perfil general inestable aunque también se registran varias inversiones térmicas en altura. La mayor parte de los contaminantes se encuentran por debajo de los 1500 m de altitud, es decir, bajo la primera inversión detectada. El gradiente de concentraciones de NO_x es bastante fuerte pasando los valores de 95 ppb en la cota inferior documentada, a 5 ppb unos 500 m más arriba. No obstante, el factor de oxidación NO₂/NO_x apenas varía en toda esa capa, manteniendo un valor medio del 70 % aproximadamente.

Los niveles máximos de NO_x detectados son similares a los registrados sobre C.Vientos cerca de superficie durante el segundo vuelo de este día, pero el NO₂ correspondiente ha visto multiplicada su concentración por un factor de 2-3, algo que no puede deberse completamente a la oxidación directa de NO por ozono, puesto que tanto la disponibilidad máxima de ozono (< 40 ppb) como el déficit observado en la capa más superficial (~15 ppb) con respecto al valor de fondo medido, no justifican el incremento de NO₂ observado (≈ 50 ppb) entre ambos vuelos. Teniendo en cuenta esta consideración, es probable que un porcentaje cercano al 50 % del NO₂ formado se deba a la conversión de NO a NO₂ por rutas distintas de la oxidación directa con O₃. Debido a la abundancia en penachos urbanos de compuestos orgánicos volátiles, lo más probable es que la oxidación del NO se complete con la producida por radicales orgánicos (*Nelson, 1990*).

Fecha : 06/02/97

Situación meteorológica (datos Estación CIEMAT) :

En las primeras horas del día 5 se desarrollaron sobre la zona vientos de drenaje nocturno de componente NE-E con velocidades medias de 3-4.5 m s⁻¹. Estos flujos favorecieron la formación de una inversión de superficie que se deshizo a media mañana. Durante el día predominaron los vientos débiles de dirección variable pero con componente media del oeste hasta la mitad de la tarde en que aparecieron algunas rachas de componente norte. Cielos despejados.

Medidas con Avión instrumentado :

- **Vuelo 060297-1**
Hora : 10:48 – 11:47 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en plano horizontal a unos 450 m sobre la superficie por la zona oeste de la cuenca.

Resultados :

Durante este vuelo se detectaron claramente dos zonas con concentraciones moderadas de NO_x. Una situada a unos 40 Km al SW del centro de Madrid y otra a unos 20 Km al oeste de la capital. La primera pudo ser mejor documentada y presenta una extensión muy amplia con unos 40 Km de anchura. Los valores máximos de NO_x en este penacho superan las 90 ppb. La segunda zona presenta también valores altos aunque su caracterización no pudo ser tan completa. Entre ambas zonas hay áreas con niveles muy bajos de óxidos de nitrógeno y con valores de ozono de 35-40 ppb, es decir, con los niveles que pueden considerarse de fondo en la zona para ese momento, según los datos obtenidos. Parece clara, por tanto, la desconexión física y química entre ambos penachos.

Las concentraciones de NO₂ máximas medidas en este vuelo son del orden de 35-40 ppb y se localizan en las zonas en las que se registran los valores mínimos de ozono, que son del orden de 15-20 ppb. Esto implica que la formación de NO₂ en ambos penachos se estaba produciendo en gran medida, al menos el 50%, por oxidación directa de NO con el ozono disponible, como ya se había observado en situaciones previas documentadas en otros vuelos.

El factor NO₂/NO_x calculado en estos penachos es mayoritariamente inferior al 50%, por consiguiente, los contaminantes primarios del penacho más alejado del área metropolitana podrían haberse emitido tan sólo unas horas antes del vuelo puesto que el NO no había completado su oxidación en el penacho. En el caso del penacho detectado cerca de la ciudad la situación es similar. Se trataba por tanto de dos masas aéreas transportadas recientemente fuera de las zonas urbanas por los flujos de drenaje nocturno de componente E-NE como indican los datos de la torre meteorológica del CIEMAT.

- **Vuelo 060297-2**
Hora : 11:48 – 11:53 (UTC)

Tipo de vuelo : Perfil vertical ascendente (1050-1950 m de altitud) a 14 Km al oeste del aeródromo de Cuatro Vientos.

Resultados :

El perfil de temperatura muestra una fuerte inversión a partir de los 1600 m de altitud aproximadamente y dos inversiones menores entre los 1250 y los 1400 m. Quedan por tanto, claramente definidos dos estratos contaminados uno por debajo de 1200 m y otro entre los 1300 y los 1600 m.

Las concentraciones de NO_x en ambas capas son muy diferentes. En el estrato superior las concentraciones de NO_x son siempre menores de 8 ppb, mientras que en el inferior existe un claro gradiente general de las concentraciones de forma tal que en la parte inferior documentada de este estrato los valores de NO_x se encuentran entre las 70-80 ppb y, aunque se observe cierta estructura, los valores van disminuyendo rápidamente al aumentar la altura hasta alcanzar 1-2 ppb a los 1200 m.

Existen más elementos que diferencian ambos estratos demostrando que se trata de masas claramente distintas. Por ejemplo, en la capa situada por encima de los 1200 m, los perfiles de las concentraciones de NO_x , NO_2 y O_3 muestran un comportamiento paralelo mientras que en el inferior los NO_x y el ozono muestran tendencias generales distintas. El factor NO_2/NO_x también es diferente en ambas zonas, alcanzando en el estrato superior un valor medio del 75% aproximadamente, mientras que en la capa inferior el valor es más próximo al 50% de media y presenta un cierto gradiente positivo con la altura.

Al estar la composición del estrato superior desplazada hacia el ozono y existir un nivel de oxidación del NO alto parece tratarse de una masa aérea más antigua y envejecida, tal vez restos del penacho del día anterior. La capa inferior, sin embargo, aún puede evolucionar químicamente.

Por encima de los 1600 m la concentración de NO_x medida fue inferior a 2 ppb.

- **Vuelo 060297-3**
Hora : 15:15 – 15:27 (UTC)

Tipo de vuelo : Perfil vertical ascendente (900-2550 m de altitud) sobre el aeródromo de Cuatro Vientos.

Resultados :

Aunque este vuelo espiral vertical y el anterior se realizaron en puntos distantes entre sí casi 10 Km, el primero sobre una zona rural y éste segundo sobre terreno semiurbano, pueden establecerse comparaciones entre sus resultados, al estar las dos zonas exploradas en una orientación relativamente parecida con relación al área fuente.

Tanto en el perfil de temperaturas como en la distribución de contaminantes se observan notables cambios en este vuelo con respecto al anterior. La temperatura de las capas bajas ha aumentado claramente, existiendo un perfil inestable hasta los 1150 m, un estrato isoterma entre ese punto y los 1250 m y hasta los 1450 m un perfil inestable seguido de otro isoterma. Por encima de los 1450 m existe una inversión y el estrato envejecido ($\text{NO}_2/\text{NO}_x \approx 75\%$) encontrado en el vuelo previo entre los 1300-1600 m ya no se observa, estando el aire por encima de los 1400 m libre de NO_x . No parece que ésta sea la inversión de los 1600 m registrada en el vuelo anterior, porque si por efecto de la subsidencia anticiclónica hubiese descendido, la estructura térmica fina sería distinta a la observada.

El factor NO_2/NO_x muestra un valor del 60% muy uniforme desde los 900 m hasta los 1350 m, lo que aparentemente indicaría un estrato es relativamente homogéneo, sin embargo, los valores de ozono presentan por encima de 1250 m un comportamiento diferente al de cotas inferiores. En la zona baja de este estrato el O_3 es consumido por el NO presentando un gradiente positivo con la altura. Sin embargo, por encima de 1250 m el signo del gradiente cambia y disminuye la concentración de

ozono con la altura siguiendo, más o menos, el comportamiento general del NO_x en esas cotas, aunque los óxidos de nitrógeno presenten cierta estructura. Esto puede indicar dos cosas: o se trata de masas aéreas distintas o se está produciendo la acumulación de ozono en altura por la difusión vertical de los contaminantes desde superficie hasta la inversión de los 1450 m como consecuencia del cierre de la celda convectiva y la actividad fotoquímica.

- **Vuelo 060297-4**
Hora : 15:36 – 16:46 (UTC)

Tipo de vuelo : Vuelo en plano horizontal a unos 450 m de altura por la mitad oeste de la cuenca.

Resultados :

Se observa una situación de transporte claro de contaminantes desde la zona metropolitana hacia el W de la región habiéndose documentado la advección a más de 40 Km de Madrid. Las concentraciones más elevadas de NO_x y NO_2 se registran sobre la capital con valores respectivos de 125 y 75 ppb.

El análisis del ratio NO_2/NO_x en la distribución de contaminantes observada en este vuelo muestra una evolución clara en la composición química de la masa aérea que constituye el penacho urbano a medida que éste se aleja de la fuente. Los valores de ese factor varían desde el 55-60% registrado sobre la ciudad, hasta el 75-80% medido a 45 Km del punto anterior. Estos valores están en buen acuerdo con medidas realizadas en otros penachos urbanos (*Nikolaev, A. et al 1995; Nunnermacker, L.J. et al 1998, 2000*) y demuestran que el ritmo de formación de NO_2 en el penacho urbano de Madrid es relativamente rápido cuando se produce su transporte por la cuenca aérea en condiciones anticiclónicas durante el periodo invernal, aunque el equilibrio final $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_3$ y los procesos de eliminación (depósito, formación de aerosoles, etc.) sean los que finalmente determinen las concentraciones alcanzadas en cada caso.

También en esta ocasión se constata que las cantidades de NO_2 medidas sobre la capital no pueden ser sólo el resultado de la oxidación directa del NO primario por O_3 , puesto que el fondo de ozono disponible a esa altura (~35-40 ppb) se ve tan sólo reducido en un 50% sobre la ciudad y esas 15-20 ppb de NO_2 que podrían producirse por esta vía están lejos de las 60-65 ppb registradas. Parece, por tanto, que sobre la zona fuente y, probablemente, en toda la masa del penacho urbano, las vías de formación fotoquímica de NO_2 están contribuyendo de manera importante.

9.3 CONCLUSIONES DE LAS CAMPAÑAS DE MEDIDA CON AVIÓN INSTRUMENTADO

De los resultados obtenidos en las dos campañas realizadas con avión instrumentado se pueden concluir lo siguiente :

- La plataforma instrumentada aerotransportable, diseñada y montada para realizar medidas de contaminación atmosférica en lo que ha constituido una experiencia pionera en España, ha permitido caracterizar el penacho de contaminantes existente en la cuenca aérea de Madrid.
- Los resultados obtenidos en las dos campañas de medida realizadas en invierno, confirman las conclusiones obtenidas previamente a partir de las medidas de NO₂ realizadas con el COSPEC, especialmente en todo lo relativo a las dimensiones horizontales en superficie del penacho urbano de NO₂ y a la dinámica de transporte a que está sometido el penacho por la cuenca aérea durante el invierno. Se han documentado los transporte de contaminantes hacia el sur de la región como consecuencia del drenaje nocturno, y algunas situaciones de ventilación de la cuenca por forzamiento sinóptico.
- Se ha documentado el desarrollo del penacho sobre el área metropolitana, que se produce cuando las condiciones meteorológicas en invierno lo permiten. En estas situaciones de estancamiento, con altas presiones y viento débil, el penacho urbano puede evolucionar rápidamente, alcanzando en pocas horas una anchura de más de 30 Km en la parte próxima a la superficie. En estos casos sobre la zona central de la ciudad de Madrid pueden desarrollarse en las horas posteriores al mediodía, corrientes convectivas verticales que inyectan contaminantes hasta alturas superiores a las previstas para la capa de mezcla. Esto explica una parte importante del incremento de la columna troposférica de NO₂ que se produce sobre la ciudad y que fue previamente documentado con el COSPEC en las campañas previas.
- Se ha observado que después de un día de formación del penacho de NO₂ en Madrid y en ausencia de ventilación sinóptica, la concentración de ozono existente al día siguiente en algunas zonas de la cuenca ha aumentado claramente. Sin embargo, los niveles de NO₂ registrados en esas zonas en esos momentos son muy bajos, no pudiendo detectarse la presencia del penacho de NO₂ formado el día anterior. La mayor disponibilidad de ozono durante la madrugada y primeras horas diurnas de la jornada siguiente permiten que la formación de NO₂ se vea favorecida, detectándose que la formación de nuevos penachos de NO₂ más rápida, alcanzándose más rápidamente concentraciones apreciables de dióxido de nitrógeno a primeras horas en las zonas con abundancia de precursores.
- Los penachos de NO₂ detectados a primera hora en la cuenca han presentado siempre ratios de NO₂/NO_x ≤ 50% , es decir, lejos todavía de los valores típicos en penachos químicamente más evolucionados (NO₂/NO_x ~75%), y por tanto, se trata de masas aéreas de reciente formación, transportadas en las horas previas desde las zonas urbanas. Esto confirma también el carácter diario de la formación del penacho de dióxido de nitrógeno en la cuenca aérea de Madrid.
- La formación de NO₂ en el penacho no está limitada por la disponibilidad de ozono, lo cual significa que la oxidación directa de NO con O₃ no es la única vía eficaz. Las concentraciones respectivas de NO₂ y O₃ demuestran que la eficiencia de las otras vías de formación de NO₂ puede ser notable durante el invierno y en situaciones de estancamiento anticiclónico pueden llegar a producir cantidades de NO₂ del mismo orden que las debidas a la oxidación por ozono.
- Parece claro que la sobreestimación de la columna de NO₂ troposférica con las medidas del COSPEC estaría relacionada con la presencia abundante de aerosoles en el penacho urbano y con

la difusión (scattering Mie) por ellos producida sobre la luz detectada por el equipo. Eso implica, que en caso de estancamiento anticiclónico invernal, el paulatino aumento de la concentración de partículas en el aire de la región incrementa el riesgo de que al utilizar técnicas de teledetección pasiva para realizar medidas de la columna de NO₂ en el penacho, se pueda sobreestimar el valor real y, por tanto, la información obtenida por este tipo de técnicas, como por ejemplo el COSPEC, debería utilizarse sólo cualitativamente, a menos que se dispusiese de información sobre la distribución vertical de la concentración de aerosoles en el penacho.

10. CONCLUSIONES FINALES.

A continuación se recogen las conclusiones más relevantes que pueden extraerse finalmente a partir de la consideración conjunta de los resultados obtenidos en las dos fases experimentales de esta investigación presentados en esta memoria :

- Se ha realizado un análisis de las causas más importantes de la inestabilidad de la línea de base del espectrómetro de correlación COSPEC V, aportando soluciones que han permitido la utilización de este equipo para la detección de NO₂ en penachos urbanos, realizándose por primera vez la detección remota pasiva del penacho urbano de NO₂ del área metropolitana de Madrid.
- Como experiencia pionera en España, se ha diseñado, montado y operado con éxito una plataforma aerotransportable para el muestreo y análisis en tiempo real de la concentración ambiental de NO, NO₂ y O₃, con una cota máxima de operación de 5500m. El sistema ha permitido la caracterización tridimensional del penacho urbano de Madrid en distintas modalidades de vuelo.
- Se ha documentado la dinámica de formación y transporte del penacho urbano existente en esta cuenca durante las situaciones de estancamiento anticiclónico invernal, siendo las áreas urbanas las fuentes principales de NO_x en la región pero no necesariamente las destinatarias finales de los contaminantes secundarios (NO₂, O₃, etc.), ya que la dispersión del penachos puede producirse hacia distintas zonas de la cuenca.
- Se han documentado las dimensiones superficiales del penacho de NO₂ asociado al área metropolitana de Madrid en situaciones episódicas de invierno, constatando que puede alcanzar mas de 30 Km de anchura. Sus desplazamientos por la cuenca, como consecuencia del desarrollo de circulaciones locales, pueden ser variados pero es frecuente que durante la noche los contaminantes sean transportados hacia el sur de la región por los flujos de drenaje y que en el periodo diurno el penacho se desplace hacia el norte de la cuenca, abarcando estos movimientos suaves una zona global de unos 25 Km de radio en torno a la ciudad de Madrid. Las zonas preferentes por las que se efectúan estos desplazamientos son las situadas en el primer, tercer y cuarto cuadrante, con respecto a la capital.

- En situaciones episódicas durante el invierno el NO₂ no se acumula en la cuenca, como sí ocurre con otros contaminantes como por ejemplo el ozono o los aerosoles, por tanto, el tiempo de vida del NO₂ formado en el penacho urbano es inferior a un día. En consecuencia, el NO₂ es un buen trazador de la nube de contaminantes que se forma diariamente a partir de las emisiones que se efectúan en la cuenca cada día y un estudio del deterioro progresivo de la calidad del aire en la cuenca debe realizarse con trazadores de tiempo de vida más largo.

- Se ha documentado la existencia de una moderada actividad fotoquímica invernal en la región de Madrid que, en situaciones anticiclónicas y con cielos despejados, permite que en algunas zonas de la cuenca aérea se alcancen concentraciones de ozono que pueden superar las 60 ppb, valor alejado de los niveles máximos que se registran en la región durante el verano y que pueden fácilmente doblar estas concentraciones invernales.

- La formación de dióxido de nitrógeno en el penacho urbano no se produce únicamente por oxidación directa de NO por ozono sino que la vía fotoquímica también es importante pudiendo cuantificarse en torno al 50 % su contribución al total de NO₂ producido.

- Se ha documentado que el ratio ambiental máximo de NO₂/NO_x que se alcanza en este penacho urbano se sitúa en el 75-80%, en muy buen acuerdo con los resultados de otras investigaciones internacionales realizadas en otros penachos urbanos. Esto marca lo que sería el rendimiento máximo más probable de formación de NO₂ en el penacho de Madrid, dato de gran utilidad en estimaciones de impacto ambiental.

- Las características topográficas de la cuenca aérea de Madrid la configuran como una zona bastante abierta lo que permite una renovación eficaz del aire del área metropolitana cuando existe algún forzamiento sinóptico, aunque sea ligero, del viento en la región. No obstante, bajo condiciones de estancamiento anticiclónico persistente se podrían llegar a acumular los contaminantes sobre el área metropolitana, porque en esos casos, las suaves circulaciones locales podrían no resultar suficientemente eficaces a efectos de renovación del aire en la zona, algo que también puede agravarse como consecuencia de los desarrollos urbanísticos que se están realizando en la región que tienden a aumentar el área potencialmente emisora.

- La aplicación de técnicas de detección remota pasiva para el estudio de contaminantes gaseosos en penachos urbanos puede tener un serio obstáculo en el efecto difusor de la radiación solar que producen los aerosoles (scattering Mie) presentes en esas masas de aire contaminado, porque ello puede conducir a una sobreestimación notable de las columnas troposféricas de esos gases.

- Se ha generado por primera vez una base de datos de concentraciones atmosféricas en altura de NO, NO₂ y O₃ en la cuenca aérea de Madrid en situaciones episódicas de invierno. La resolución espacio-temporal obtenida ha permitido avanzar en el conocimiento de la dinámica físico-química del penacho urbano de Madrid y la posterior explotación de estos datos permitirá mejorar también la comprensión sobre la formación de penachos urbanos en áreas continentales de latitudes medias.

11. PERSPECTIVAS FUTURAS.

Los resultados de este trabajo han permitido mejorar el conocimiento sobre la dinámica de formación y transporte de NO₂ en el penacho urbano de Madrid, un penacho que puede considerarse característico del formado en las grandes ciudades ubicadas en regiones continentales de latitudes subtropicales del hemisferio norte.

Como consecuencia de este trabajo se han abierto nuevas líneas de I+D y se ha puesto de manifiesto la importancia de los temas sobre los que todavía el conocimiento es escaso y se recogen en el documento estratégico de la Comisión Europea para el VI Programa Marco.

A continuación se resumen estas posibles vías de actuación futura sobre las que se debería seguir avanzando:

- El estudio de los ciclos de formación-eliminación de los compuestos nitrogenados en penachos urbanos, con especial interés en la formación de aerosoles nitrato, que representan una fracción importante de la cantidad total del aerosol urbano y cuya incidencia en los niveles de calidad del aire es muy notable. La caracterización de la formación nocturna de especies nitrogenadas (por ejemplo HNO₂) capaces de producir por vía fotolítica radicales reactivos durante las primeras horas del día es también de especial interés dada su importancia de cara a la formación de oxidantes durante el inicio del día, justo cuando las capas de mezcla son más bajas.
- El desarrollo de sistemas remotos activos tipo LIDAR y DIAL que permitan caracterizar verticalmente la distribución de aerosoles en el penacho urbano y su contenido en NO₂ y O₃. Estos sistemas operarían desde tierra y podrían complementar las medidas dinámicas desde laboratorio móvil al objeto de caracterizar también verticalmente la evolución diaria de la concentración de ciertos contaminantes y de obtener la altura real de la capa de mezcla en el área urbana.
- El desarrollo a nivel nacional de un avión instrumentado para investigación atmosférica, asunto que debería considerarse como algo prioritario en los planes nacionales de I+D. Es preciso aunar esfuerzos desde los grupos de investigación que trabajan en físico-química atmosférica para que el interés alcance las instancias oficiales adecuadas y pueda cristalizar en un plazo breve. De este modo España dispondrá, por fin, de un avión convenientemente equipado para el estudio de la atmósfera, siguiendo la línea de trabajo que inspiró la puesta en marcha el buque Hespérides, sin cuyo concurso hoy sería difícil concebir el avance en otros terrenos científicos.
- Aunque se deba seguir mejorando en la caracterización experimental de los procesos físico-químicos en penachos urbanos, la modelización de la dinámica invernal del penacho de Madrid podría comenzar a dar frutos a partir de los resultados de esta investigación.

REFERENCIAS

- Alonso, L. (1982)** "Desarrollo y aplicación de una metodología de diseño óptimo de espectrómetros de correlación para la medida continua de contaminantes gaseosos" , *Tesis Doctoral* , Universidad del País Vasco.
- Alonso, L. , M.Navazo, J.A. García, C. Gutierrez-Cañas, J.L. Ilardía and G.Gangoiti (1993)** "Experimental determination of σ_y , σ_z and plume rise from a tall stack in the western mediterranean coast (Castellón – Spain)." Proceedings of the Sixth European Symposium. Varese, Italy. Ed. Por G.Angeleti and G.Restelli. Report EUR 15609 EN, 626-633.
- Andrés, M.D. (1995)** "Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas". *Tesis Doctoral*, Universidad de Bremen, Alemania.
- Apraiz, I. (1985)** "Puesta a punto de un espectrómetro de correlación (COSPEC) para la medida de NO₂ en la atmósfera". *Tesis*. Facultad de Ciencias, Dpto. de Química Física, Univ.P.Vasco.
- Artiñano B., X. Querol, P. Salvador, S. Rodríguez, D.G. Alonso and A. Alastuey (2001)** "Assessment of airborne particulate matter in regional networks in Spain in the light of the new EU-Directive", *Atmos. Environ.* Vol. 35, 1001 pp.S43-S53.
- Artiñano B., M. Pujadas, J. Plaza, J. Terés and H. Cabal (1993)** "Characterization of a pollutant episode in stagnant conditions in the greater Madrid area", Proceedings of Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Report EUR 15609/1 EN, Commission of the European Communities, 467-473.
- Artiñano B., M. Pujadas, J. Plaza, L. Núñez, F. Martín, M. Palacios, S. Núñez, P. Salvador y J.M. Fernández (2000)** "Formación y distribución de contaminantes fotoquímicos en la cuenca aérea de Madrid: Caracterización experimental y Modelización", Ed. CIEMAT, ISBN 84-7834-387-3 .
- Atkinson, R. and A.C. Lloyd (1984)** "Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling photochemical smog ", *Journal of Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 315
- Barringer, A.R. (1964)** "Developments towards the remote sensing of vapours as an airborne and space exploration tool", *Proc. 3rd Symposium in Remote Sensing*. Univ. Michigan, 279-292.
- Barringer, A.R. y B.C. Newbury (1968)** "Remote sensing correlation spectrometry for pollution measurement", *Ninth Conference, Air Pollution & Industrial Hygiene Studies*, Pasadena, CA. Febrero.
- Barringer, A.R. y A.J. Moffat (1969)** "Recent progress in the remote detection of vapour and

-
- gases", *Sixth Symposium on Remote Sensing of Environment*. Ann Arbor, Michigan.
- Barringer, A.R., J. Davies, G. Floyd y M.Tai (1977) "Evaluation of instrument improvements to the Basic COSPEC Family", Proc. Remote Sensing International Conference, New Orleans.
- Barringer Research Limited, Rexdale, Ontario, Canadá (Revisión 4, 1985). "Operation and Maintenance Manual of the Correlation Spectrometer COSPEC V", Ontario, Canadá.
- Beilke, S. , H. Markusch and D. Jost (1981) "Measurements of NO-oxidation in power plant plumes by correlation spectroscopy.." Proceedings of the Second European Symposium. Varese, Italy. Ed. B.Versino and H. Ott, Reidel Publishing Company, 448-459.
- Blevins, R.D. (1984) "Fluid Dynamics Handbook ", Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- Bottema, M., W. Plummer and J. Strong (1964) "Water vapour in the atmosphere of Venus" *Astrophysical Journal*, 139, 1021-1022.
- Bottema, M., W. Plummer, J. Strong, and R. Zander (1964) " Composition of the clouds of Venus". *Astrophysical Journal*, 140, 1640-1641.
- Brewer, A.W., C.T. McElroy, and J.B. Kerr (1973) "Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere". *Nature*, 246, 129-133.
- Boletín Oficial del Estado (BOE) (1995) "Real Decreto RD 1494/1995 del 8/9/95 que traspone la Directiva 1992 / 72 / CE).
- Capel, J.A. (1981) "Los climas de España", Ed. Oikos-Tau, S.A., Barcelona
- Castromil, S.(2001) "La gestión de la calidad del aire en Madrid", *Ingeniería Municipal*, 166, 23-30
- CIEMAT (1993) "Informe Final. Ciclos Regionales de contaminación atmosférica en la cuenca aérea de Madrid ", *Proyecto CAM ref C046/90*
- Comisión Europea (CE) (1992) "*Directiva del ozono, 1992 / 72 / CE "*
- Comisión Europea (CE) (1999) "*Directiva de SO₂, NO_x, Partículas y O₃, 1999 / 30 / CE "*
- Comisión Europea (CE) (2000) "*Directiva del Benceno y CO, 2000 / 69 / CE "*
- Comisión Europea (CE) (2002) "*Directiva del O₃, 2002 / 3 / CE "*
- Cerutti, C., S. Sandroni, M. Froussou, D.N. Asimakopoulos, and C.G. Helmis (1989) "Air Quality in the Greater Athens area. Monitoring campaign in September 1987". EUR 12218 EN Report. Commission of the European Communities, JRC, Ispra.
-

-
- Cerutti, C., S. Sandroni, C. Zerefos, I. Ziomas, A. Bais, G. Amanatidis and A. Kelessis (1990)** "Air Quality in the Thessaloniki Area I" EUR 12618 EN Report. Commission of the European Communities, JRC, Ispra.
- Cerutti, C., A. Noriega, and S. Sandroni (1991)** "Air Quality in the Greater Madrid area. Monitoring campaign in November 1990". EUR 13999 EN Report. Commission of the European Communities, JRC, Ispra.
- Critchfield, H.J. (1983)** "General Climatology ", Prentice Hill Eds.
- Cuadrat, J.M. y Pita, M.F. (1997)** "Climatología", Ed. Cátedra, Madrid.
- Crutzen, P.J. (1970)** "The influence of nitrogen oxides in the atmospheric ozone content ", Journal Royal Meteorological Society , 96, 320.
- Cuevas, E. (1995)** "Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el Observatorio de Izaña (Tenerife) y su relación con la dinámica atmosférica", *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid.
- Curran, P. J. (1985)** "Principles of Remote Sensing". Ed. Longman Scientific & Technical, UK.
- Chameides, W.L., D.H. Stedman, R.R. Dickerson, D.W. Rusch and R.J. Cicerone (1977)** "NO_x production by lightning". Journal of Atmospheric Science, 34, 143-149.
- Chu, S.H. and E.L. Meyer (1991)** "Use of ambient ratios to estimate impact of NO_x sources on annual NO₂ concentrations". Air and Waste Management Association 84th Annual Meeting, Doc. N° 91-180.6
- Davis, D.D. , G. Smith and G. Klauber (1974)** "Trace gas analysis of power plant plumes via aircraft measurement: O₃, NO_x, and SO₂ chemistry ", *Science*, 186, 733-736.
- Elshout, A.J. and S. Beilke (1984)** "Oxidation of NO to NO₂ in flue gas plumes of power stations", Proceedings of the Third European Symposium. Varese, Italy. Ed. B.Versino and G.Angeletti, ReidelPublishing Company, 535-459.
- EPA (1996)** Guideline on Air Quality Models (revised). EPA Document N° EPA-450/2-78-027R, 40 CFR 51, Apéndice W. (revisión Agosto 1996)
- Fenimore, C.P. (1970)** "Formation of Nitric Oxide in premixed hydrocarbon flames", Thirteenth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 373-380
- Fernández , J. (2002)** "Actuaciones más destacadas del Ayuntamiento de Madrid para disminuir las emisiones". *Ingeniería Municipal*, 175, 16-24
-

-
- Galindo, I., L.S. Ivlev, A.González and A.Ayala (1998) "Airborne measurements of particle and gas emissions from the December 1994 January 1995 eruption of Popocatepelt Volcano (Mexico)", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 83, 3-4, 197-217.
- Gil , M. (1991) "El dióxido de nitrógeno en la estratosfera: Desarrollo instrumental para su determinación y su aplicación en el agujero de ozono en la Antártida", *Tesis Doctoral*, Universidad de Barcelona.
- Gil , M. , O. Puentedura, M. Yela, C. Parrondo, B. Thorkelsson and D. Jadhav (1996) "OCIO, NO₂ and O₃ columns observations over Iceland during the winter 93/94", *Geophysical Research Letters*, 23, 23, 3320.
- Griffing, G.W. (1977) "Ozone and oxides of nitrogen production during thunderstorms". *Journal of Geophysical Research*, 98, 18333-18338.
- Günsten, H., H.Heinrich, T.Cvitas, Klasinc L., B.Ruscic, D.P. Lalas y M.Petrakis (1988) "Photochemical formation and transport of ozone in Athens". *Atmospheric Environment*, 22, 1855, 1861.
- Hamamatsu Photonics, Japan, (1993) "Photomultipliers Tubes".
- Higuera, E. (1997) "Urbanismo bioclimático. Criterios medioambientales en la ordenación de asentamientos" *Tesis Doctoral*, E.T.S. Arquitectura de Madrid.
- Hoff, R.M. and M.M. Millán (1981) "Remote SO₂ mass flux measurements using COSPEC". *Journal of the Air Pollution Control Assoc.*, 31 (4), 381-384.
- Holl r, H., U. Finke, H.Huntrieser, M. Hagen and C. Feigl (1998 a) "Lightning produced NOx (LINOX) – Experimental design and case study results". *Journal of Geophysical Research*
- Holl r, H., H.Huntrieser, U. Finke, M. Hagen, C. Feigl, U.Schumann, H.Schlager and P. Meischner (1998 b) "NOx concentrations in thunderstorms. Sources from lightning and transport". EUROTRAC Symposium 98, Garmisch-Partenkirchen, 23-27 Marzo 1998
- Horvath, H. (1998) "Influence of atmospheric aerosols upon the global radiation balance". *Atmospheric Particles*, Edited by R.M. Harrison and R.E. van Grieken, J. Wiley and sons, England.
- Joos, E. and B. Millancourt (1990) "Physico-chemical study by two aircraft of a plume from a coal-fired power plant", *Atmospheric Environment*, 24 A, 3, 703-710.
- Kay, R.B. (1967) "Absorption spectra apparatus using optical correlation for the detection of trace amounts of SO₂". *Applied Optics*, 6, 776-778.
- Köppen, W. (1948) "Climatología", Fondo de Cultura Econ mica, México.
-

-
- Lalas, D.P., D.N. Asimakopoulos and D.G. Dligiorgi (1987) "Sea breeze circulation and photochemical pollution in Athens, Greece" *Atmospheric Environment*, 17, 1621-1632.
- Lange, F.H. (1967) "Correlation techniques". *Van Nostrand-Reinhold Ed., New York*.
- Last, J.A., W. Sun and H. Witschi (1994). *Ozone, NO and NO₂: Oxidant air pollutants and more, Environmental Health Perspectives*, 102, Supplement 10, Diciembre 1994.
- Lee, D.S., I. Köhler, E.Grobler, F. Rohrer, R. Sausen, L. Gallardo-Klenner, J. G. Olivier, F.J. Dentener, and A.F. Bouwman (1997). Estimates of global NO_x emissions and their uncertainties, *Atmos. Env.*, 31, 1735-1749.
- López Gómez, A., Fernández, F. y Arroyo F. (1995) "Teledetección y Clima urbano", Instituto de Economía y Geografía CSIC, Madrid.
- McCartney, E., (1976), "Optics of the atmosphere. Scattering by molecules and particles", John Wiley & Sons.
- Millán, M.M., Townsend, S.J. and Davies, J.H. (1969) "Study of the Barringer Remote Sensor". *University of Toronto Report 146/69*.
- Millán, M.M., Townsend, S.J. and Davies, J.H. (1970) "Study of the Barringer refractor plate correlation spectrometer as a remote sensing instrument". *UTIAS rep. No. 146. Univ. Toronto, Ontario, Canadá*
- Millán, M.M. (1972) "A study of the operational characteristics and optimization procedures of Dispersive Correlation Spectrometer for the detection of trace gases in the atmosphere". *Tesis Doctoral. Univ. Toronto, Canadá*.
- Millán, M.M., and R.M. Hoff (1977, a) "Dispersive Correlation Spectroscopy : a study of mask optimization procedures". *Applied Optics*, 16, 1609-1618.
- Millán, M.M. and R.M. Hoff (1977, b) "How to minimize the baseline drift in a COSPEC remote sensor". *Atmospheric Environment*, 11, 857-860.
- Millán, M.M. and R.M. Hoff (1978) "Remote Sensing of air pollutants by Correlation Spectroscopy. Instrumental response characteristics", *Atmospheric Environment*, 12, 853-864.
- Millán, M.M. (1980) "Remote Sensing of air pollutants. A study of some atmospheric scattering effects", *Atmospheric Environment*, 14, 1241-1253.
- Millán, M.M., (1983) "Optical Remote Sensing of Air Pollution, Capítulos 3, 4 y 17". Eselvier Publishers, Amsterdam.
-

-
- Millán, M.M., L. Alonso, J.A. Legarreta, M.V. Albizu, I. Ureta, and C. Eguskiaguirre (1984) "A fumigation episode in an industrialized estuary: Bilbao, November 1981", *Atmospheric Environment*, 18, 563-572.
- Millán, M.M., A.J. Gallant, Y.S. Chung, and F. Fanki (1985) "COSPEC observation of Mt. St. Helens May 18, 1980 eruption cloud over southern Ontario". *Atmospheric Environment*, 19, 255-263.
- Millán, M.M., E. Otamendi, L. Alonso, and Y. Ureta (1987) "Experimental characterization of atmospheric diffusion in complex terrain with land-sea interactions". *Journal of the Air Pollution Control Assoc.*, 37, 807-811.
- Millán, M.M. et al (1992) "Mesometeorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula", Air Pollution Research Report 44, Contract EV4V-0097-E. Ed. M. Millán, CEAM, Valencia.
- Moffat, A.J. and M.M. Millán (1971) "The application of the optical correlation techniques to the remote sensing of SO₂ plumes using sky light". *Atmospheric Environment*, 5, 677-690.
- Moffat, A.J., J.R. Robbins, and A.R. Barringer (1971) "Electrooptical sensing of environmental pollutants". *Atmospheric Environment*, 5, 511-525.
- Molero, F., L. Núñez, M. Pujadas and F. Jaque (2000) "Design of a differential absorption LIDAR (DIAL) system and assesment of its performance". *Anales de Física*, 95, 229-239
- NASA (1971) "Remote measurement of pollutants", Special publication 285.
- Newcomb, G.S. and M. Millán (1970) "Theory, applications and results of the long-line correlation spectrometer". *IEEE Trans. Geosc.Elec. GE-8*, 149-157.
- Nickerson, C.E., G. Sosa, H. Hochstein, P. McCaslin, W. Luke and A. Schanot (1992) "Project Aguila: In situ measurements of Mexico City air pollution by a research aircraft ", *Atmospheric Environment*, 26B, 4, 445-451.
- Nikolaev, A.N. , B. Abromovsky, S.D. Fridman and A.N. Krasa (1995) " Nitrogen oxides contents in the city of Moscow at different hight levels". Proceedings of the Conference Air Pollution and Visibility measurements, 213-224, Munich, Germany.
- Noxon, J.F. (1975) "Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based Absorption Spectroscopy". *Science*, 189, 547-549.
- Nunnermacker, L.J., D. Imre, P.H. Daum, L. Kleinman, Y.N. Lee, J.H. Lee, S.R.Springston, L.Newman, J.Weinstein-Lloyd, W.T. Luke, R. Banta, R. Alvarez, C. Senff, S. Sillman, M. Holdren, G.W. Keigley and X. Zhou (1998) "Characterization of the Nashville urban plume on July 3 and July 18, 1995" *Journal of Geophysical Research –Atmospheres*, 103, D21.
-

-
- Nunnermacker, L.J., L. Kleinman, D. Imre, P.H. Daum, Y.N. Lee, J.H. Lee, S.R. Springston and L. Newman (2000) "NO_y and O₃ production efficiencies in urban and power plant plumes: analysis of field data". *Journal of Geophysical Research* 105, 9165-9176
- N. Crespi, S., B. Artiñano and H. Cabal (1995) "Synoptic classification of the mixed-layer height evolution". *Journal of Applied Meteorology*, 34, 7, 1666-1677.
- Olsen, E.D. (1990) "Técnicas ópticas de análisis", Ed. Reverté S.A., Barcelona.
- Onderdelinden, D. (1984) "Optimization of monitoring networks by remote sensing techniques". *Optical Remote Sensing of Air Pollution*, Capítulo 16. Elsevier Publishers.
- Ota, R., Kagiya, T. and Matsuo, N. (1978) "Remote sensing measurements of sulphur dioxide emissions from the volcano Asama". *Bulletin of Earthquake Research Institute of Japan*, 53, 535-542.
- Palacios, M. (1995) "Desarrollo de un inventario de emisiones procedentes del tráfico rodado para la Comunidad de Madrid-1992. Aproximación a microescala." Informa CIEMAT/IMA/531/53A50/36/95.
- Palacios, M. (2001) : "Influencia del tráfico rodado en la generación de la contaminación atmosférica. Aplicación de un modelo de dispersión al área de influencia de la Comunidad de Madrid". *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Madrid.
- Peyrou, R., and R.M. Lapeyre (1982) "Gaseous products created by electrical discharges in the atmosphere and condensation nuclei resulting from gaseous phase reactions". *Atmospheric Environment*, 16, 959-968.
- Plaza, J. y M. Pujadas (1996) "Implementación de un método experimental para la caracterización del proceso de formación de NO₂ en atmósferas urbanas. Resultados.", Informe técnico CIEMAT, CIEMAT/IMA/55C12.
- Plaza, J., M. Pujadas and B. Artiñano (1996) "Formation and transport of the Madrid ozone plume." *J. of Air and Waste Manage. Assoc.*, 47, 766-774.
- Plaza, J. (1999) "Formación y transporte de contaminación por ozono en la cuenca aérea de Madrid". *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid.
- Pujadas, M. (1990) "Mejora del sistema COSPEC V", Report CIEMAT, IPRYMA/UMAC/M6A09/1-2/90.
- Pujadas, M., J. Plaza, B. Artiñano, and M.M. Millán (1992) "Analysis of NO₂ measurements using the COSPEC remote sensor in an urban environment". *Proceedings of the Conference Optical Remote Sensing: Applications to environmental and industrial safety problems*, 774-389, Houston, USA.
-

-
- Pujadas, M., J. Alberdi, E. Gamero, and J. Terés (1995) "DICOSPEC : a redesign of the original COSPEC V remote sensor". Proceedings of the Conference Air Pollution and Visibility measurements, 236-246, Munich, Germany.
- Pujadas, M., J. Alberdi, E. Gamero (1995) "El DICOSPEC: versión digital del sensor remoto COSPEC V" Report CIEMAT, IMA/531/53B10/61/95.
- Pujadas, M., J. Terés, and J. Plaza (1997) : "Measurement of tropospheric gaseous pollutants with and instrumented aircraft: design of the system and first results". *Anales de Física* , 93, 2, 98-104.
- Pujadas, M., Plaza, J., Terés, J., Artíñano, B. and Millán, M.M. (2000) : "Passive remote sensing of nitrogen dioxide as a tool for tracking air pollution in urban areas: the Madrid urban plume, a case of study". *Atmospheric Environment*, 34, 3041-3056.
- Price, C., J. Penner and M. Prather (1997) NO_x from lightning, Part I: Global distribution based on lightning physics, *J.Geophys. Res.*, 102, 5929-5941.
- Price, C., J. Penner and M. Prather (1997) NO_x from lightning, Part II: Using the global atmospheric electric circuit, *J.Geophys. Res.*, 102, 5929-5941.
- Quenzel, H. (1983) "Scattering, absorption, emission and radiation transfer in the atmosphere", Optical remote sensing of air pollution. Ed. P.Cagmani and S.Sandroni. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Salby, M.L. (1996) "Fundamentals of Atmospheric Physics". Academic Press, Inc., San Diego, California.
- Sandroni, S., M. de Groot, S. Borghi, S. and L. Santomauro (1982) "Air pollution mass flow over Milan area". *Atmospheric Environment*, 16, 1271.
- Scintrex Ltd. (1989) "LMA-3 Operator´s Manual" , Scintrex Limited, Ontario, Canadá.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N (1998). Atmospheric Chemistry and Physics, Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- Skouloudis, A.N. (1997) "The European AutoOil Programme, Scientific considerations", Issues in Environmental Science and Technology, Royal Society of Chemistry, Issue 8, 67-93.
- Skouloudis, A.N. (2000) "The AutoOil-II Programme: Air Quality Report, Version 7.1", EUR Report N° EUR19725 EN.
- Slinn, W. (1975) "Atmospheric aerosol particles in surface-level air". *Atmos. Env.*, 9, 763-764.
- Smith, W. and D. Gottlieb (1974) "Solar flux and its variations". *Space Science Review*, 16, 771-
-

802.

- Spicer, C.W. (1977)** Advances in Environmental Science and Technology. J.N. Pitts and R.L. Metclaf, Eds. (Wiley, New York, 1977), Vol. 7 pp.163-261
- Stark, M.S., J.T.H. Harrison, and C. Anastasi (1996)** "Formation of nitrogen oxides by electrical discharges and implications for atmospheric lightning". *Journal of Geophysical Research*, 101, 6963-6969.
- Stephens, G. (1978 a)** "Radiation profiles in extended water clouds I: Theory". *Journal Atmospheric Science*, 35, 2111-2122.
- Stephens, G. (1978 b)** "Radiation profiles in extended water clouds II: Parametrization schemes". *Journal Atmospheric Science*, 35, 2123-2132.
- Stephens, G., G. Paltridge, and C. Platt (1978 c)** "Radiation profiles in extended water clouds III: Observations". *Journal Atmospheric Science*, 46, 1419-1427.
- Sukopp, H. and Werner, P. (1991)** "Naturaleza en las ciudades", Ministerio de Obras Públicas y Transportes, Madrid.
- Ultra Tech (1997)** "LOZ-3 CE Test Report ", File nº UNI-005CIS, Ultra Tech Engineering Labs. Inc., Ontario, Canadá.
- Van der Meulen, A. and D.Onderlelinden (1983)** "Optical path length of zenith skylight in passive remote sensing of air pollution", *Atmospheric Environment*, 17, 2, 417-428.
- Ward, T.V. and H.H.Zwick (1975)** "Gas cell correlation spectrometer: GASPEC", *Applied Optics*, 14, 2896-2904.
- Watson, I.M., C.Oppenheimer, B.Voight, P.Francis, A.Clarke, J.Stix, A.Miller, D.M.Pyle, M.R.Burton, S.R.Young, G.Norton, S.Loughlin, B.Darroux and M.V. Staff (2000)**, "The relationship between degassing and ground deformation at Soufriere Hills Volcano, Montserrat ", *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 98, 1-4, 117-126.
- Weibring, P. , H. Edner, S.Svanberg, G. Cecci, L. Pantani, R. Ferrara and T. Caltabiano (1998)** "Monitoring of volcanic sulphur dioxide emissions using differential absorption lidar (DIAL), differential optical absorption spectroscopy (DOAS), and correlation spectroscopy (COSPEC)", *Applied Physics B- lasers and optics*, 67, 4, 419-426.
- Williams, D.T. and B.L. Kolitz (1968)** "Molecular Correlation Spectrometry", *Applied Optics*, 7.
- World Meteorological Organization (WMO) (1986)** "Atmospheric ozone 1985", Global Ozone Research and Monitoring Project: Report Nº 16, Geneva.
- World Meteorological Organization (WMO) (1990)** "Report of the International Ozone Trends
-

Panel: 1988", Global Ozone Research and Monitoring Project: Report N° 18, Geneva.

Yela, M. (1998) "Estudio del sistema O₃-NO₂ en latitudes bajas basado en observaciones desde tierra utilizando la técnica de espectroscopía de absorción UV-visible", *Tesis Doctoral*, Universidad de Salamanca.

Zaks, R., (1983) "Microprocesadores: del chip al sistema". Marcombo Boixareu Editores, Barcelona.

Zeldovich, Y.B. (1946) "The oxidation of Nitrogen in combustion explosions". *Acta Physicochemica URSS*, 21, pp.577

ANEXOS

ANEXO I ESPECTROMETRÍA DE CORRELACIÓN DISPERSIVA. EL SISTEMA COSPEC V.

La **Espectrometría de Correlación Dispersiva** (ECD) fue desarrollada entre los años 60 y 70 fundamentalmente en Canadá (*Bottema, M. et al, 1964; Barringer, A. 1964; Kay, 1967; Williams, D.T. and B.L Kollitz, 1968; Barringer, A. and B.C. Newbury, 1968; Barringer, A. and A.J. Moffat, 1969; Millán, M. et al., 1969; Moffat, A.J. and M. Millán 1971; Moffat, A.J. et al. 1971*). Esta técnica permite detectar la huella específica del espectro de absorción de un determinado gas sobre un fondo radiativo de estructura espectral compleja, por ejemplo, el de la radiación solar difusa recibida en la superficie terrestre. La implementación de la ECD debió superar las limitaciones tecnológicas existentes en aquel momento, derivadas del escaso desarrollo de la electrónica digital que en la práctica impedía la realización de cálculos, el tratamiento y análisis de señales y, por supuesto, la utilización de archivos con las secciones eficaces de absorción de los gases a detectar o la generación de archivos con las señales medidas. Hay que tener en cuenta que cuando en 1971 llegó al mercado el primer microprocesador comercial, el 4004 de Intel, lo hizo casi de modo accidental y que ni siquiera se sabía entonces si esos sistemas integrados tendrían aplicaciones futuras (*Zaks, R. 1983*).

Los dos pilares básicos de esta técnica son la **Espectrometría de Absorción** y un concepto matemático de amplio uso en distintos campos, la **Correlación Cruzada de Funciones** (*Lange, F.H. 1967*). Mediante el empleo combinado de ambos se pudo desarrollar un método para detectar la presencia de ciertos compuestos moleculares en algunos medios atravesados por una radiación, partiendo del simple conocimiento de sus espectros de absorción y recogiendo radiación en una cierta franja espectral. La espectrometría de Correlación se basa, por tanto, en la realización de la correlación cruzada del espectro de la radiación contra una función que simula algunas características del espectro de absorción de la especie buscada. Cuando esta especie está presente y la coordenada de correlación seleccionada es la idónea, el valor de la correlación cruzada registra un máximo. A partir de aquí, la Espectroscopía de Correlación consigue implementar un procedimiento para detectar la presencia en la atmósfera del gas buscado, minimizando el efecto de las posibles interferencias con otras especies gaseosas que podrían repercutir negativamente sobre la medida, a base de elegir la función de simulación del espectro que maximice el rechazo de los interferentes.

Al apoyarse la ECD en la aplicación de la espectrometría de absorción, la técnica asume una simplificación importante de los fenómenos de transferencia radiativa en la atmósfera, ya que sólo considera como fenómenos relevantes, a efectos de la detección remota, los relacionados con la absorción de energía por parte de las moléculas, despreciándose otro tipo de interacciones como los fenómenos de difusión o scattering (por ejemplo, el scattering Mie por aerosoles). Esto implica que de todos los factores que perturban la radiación utilizada durante su transmisión en la atmósfera, el único que se considera en esta técnica para producir el resultado final es la ocurrencia de absorciones específicas por el gas que se pretende detectar a lo largo del camino óptico utilizado.

Los aspectos macroscópicos de la absorción de radiación electromagnética por la materia están regidos por dos leyes básicas que fueron formuladas en los siglos XVIII y XIX (*Olsen, 1990*). La primera de estas fue enunciada por Bouguer en 1729 y reformulada por Lambert en 1768 y predice el efecto que produce sobre la transmisión de una cierta radiación el espesor de un determinado medio absorbente. La segunda ley, establecida en 1852 por Beer, describe el efecto de la concentración del absorbente sobre la fracción de luz absorbida. La forma combinada de estas dos leyes se conoce como **Ley de Beer** o **Ley de Beer-Lambert** y se utiliza generalmente en la zona central del espectro electromagnético, del ultravioleta al infrarrojo, aunque se cumple en todos los procesos de absorción que tienen lugar en cualquier región del espectro. La expresión más simplificada de esta ley es la siguiente:

$$N_{\lambda}(L) = N_{\lambda}(0) \cdot \exp(-k_{\lambda} cL) \quad \text{Ec. 1}$$

donde $N_{\lambda}(0)$ es la intensidad de la radiación de longitud de onda λ antes de entrar en el medio absorbente, $N_{\lambda}(L)$ es la intensidad de la radiación medida después de atravesar dicho medio, c es la concentración media de la especie absorbente, k_{λ} es el coeficiente de absorción específico correspondiente y L es la longitud del paso óptico total recorrido a través de ese medio.

Cuando se pretende utilizar esta expresión para la realización de medidas de gases en la atmósfera a partir de una cierta radiación natural, la ecuación tiene tres incógnitas : $N_{\lambda}(o)$, c y L . Un modo de superar esta dificultad consiste en utilizar un mínimo de dos longitudes de onda (λ_1 , λ_2) cuyas intensidades en la radiación de fondo sean esencialmente iguales y para las que el gas en cuestión presente coeficientes de absorción muy distintos. Estos requisitos los cumple fácilmente cualquier pareja de longitudes de onda que correspondan a un par contiguo de pico-valle pertenecientes a una línea de absorción del gas correspondiente a una transición electrónica, al tratarse de picos bastante estrechos, como se ilustra en el esquema de la **figura 1**. De este modo se puede disponer de dos ecuaciones y cuatro incógnitas ($N_1(o)$, $N_2(o)$, c , L) que pueden ser reducidas fácilmente. En efecto, aplicando la Ec. 1 a ambas longitudes de onda y después de dividir ambas expresiones y de reagrupar términos se llega a la siguiente ecuación:

$$1 - \frac{N_2(L)}{N_1(L)} = 1 - \frac{N_2(o)}{N_1(o)} + \frac{N_2(o)}{N_1(o)} [1 - \exp[(K_1 - K_2) c L]] \quad \text{Ec. 2}$$

Asumiendo aquí que el cociente $N_2(o)/N_1(o)$ es prácticamente la unidad, sólo quedan como incógnitas c y L , y si se admite como incógnita final su propio producto, se puede llegar a una expresión más operativa desde el punto de vista del cálculo. En estas condiciones, es posible obtener información sobre la concentración linealmente integrada de un gas en la atmósfera a partir de la medida de la radiación solar a dos energías adecuadamente seleccionadas, siendo la expresión correspondiente a este planteamiento experimental la siguiente:

$$1 - \frac{N_2(L)}{N_1(L)} = 1 - \frac{N_2(o)}{N_1(o)} + \frac{N_2(o)}{N_1(o)} [1 - \exp[(K_1 - K_2) c L]] \quad \text{Ec. 3}$$

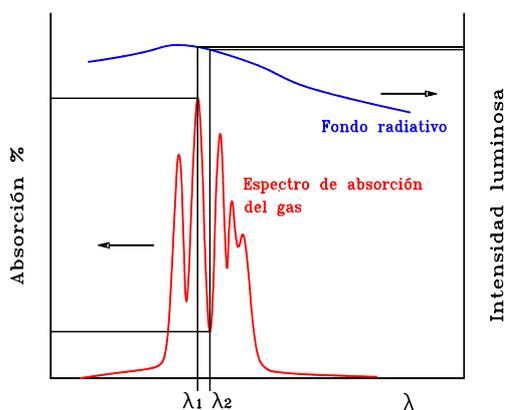


Figura-1

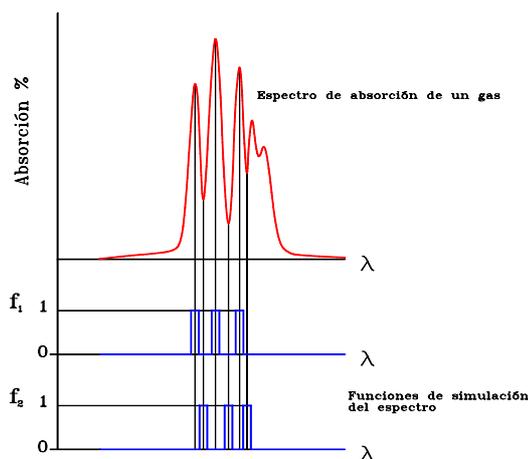


Figura 2

Esta fue la base teórica de algunas técnicas remotas pasivas (Brewer, A.W. et al (1973)).

A partir de aquí se infiere que con este procedimiento se renuncia a conocer la distribución espacial de la especie absorbente porque, según la ecuación anterior, el efecto final sobre la radiación medida es independiente del punto en que el gas se encuentre. No obstante, con una elección adecuada del fondo radiativo a emplear, esta técnica permite obtener información sobre la composición gaseosa de capas atmosféricas concretas. En cualquier caso, la técnica permite obtener el valor de la columna integrada ($c.L$) o el espesor óptico del gas de interés en la región atmosférica explorada.

Para evitar que interferencias, ajenas a la presencia del gas de interés, pudieran generar errores en el cálculo de $c.L$, por introducir variaciones sobre la energía medida a ambas longitudes de onda (λ_1 , λ_2), en la ECD se aplican los conceptos anteriores no sólo a una pareja de longitudes de onda adecuadamente elegidas sino simultáneamente a varias parejas, pero siempre cumpliendo los requisitos antes mencionados. Para ello no se recurrió a un tratamiento

individualizado de cada pareja de λ sino que se optó por agruparlas todas en dos conjuntos bien definidos. Por un lado, se agruparon todas las longitudes de onda de tipo λ_1 (picos del espectro de absorción, por ejemplo) y por otro las de tipo λ_2 (valles de absorción), quedando en ambos casos dos conjuntos de longitudes de onda que contienen la información básica del espectro del gas en cuestión. A partir aquí es posible construir dos funciones que simulen adecuadamente estas huellas espectrales, y la *correlación cruzada* de estas funciones sintéticas con la del fondo espectral recibido debe permitir dos cosas: 1) identificar la presencia del espectro del gas en el fondo radiativo cambiante y 2) obtener el valor de $c \cdot L$ a partir de las señales obtenidas con ambas correlaciones, como sucedía en el caso sencillo de emplear una sola pareja de longitudes de onda (Ec. 3). Según lo comentado anteriormente, estas dos funciones fueron definidas del modo siguiente:

$$f_j(\lambda) = \begin{cases} 1 & \forall \lambda / \lambda_i - \frac{\Delta_i}{2} \leq \lambda \leq \lambda_i + \frac{\Delta_i}{2} \\ 0 & \text{— para el resto de } \lambda \end{cases}$$

En la **figura 2** se muestra en un esquema con un espectro hipotético, cómo se concibieron estas funciones de simulación en el primer planteamiento de la ECD.

EL SISTEMA COSPEC V. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

El sensor remoto COSPEC V fabricado por Barringer Research Limited (Canadá), es el último equipo comercial de una saga de instrumentos diseñados para la detección de SO_2 (o de NO_2) en la atmósfera a partir del análisis de la banda UV-B (o visible) de la radiación solar recibida en la superficie terrestre.

Este equipo ha sido ampliamente descrito en la literatura (*Millán, M.M. et al 1977, 1978*) y aquí sólo se realizará un repaso de las características principales de su bloque óptico y de su diseño electrónico.

En la **figura 3** se muestra una imagen del aspecto exterior del instrumento que por su tamaño y peso es similar a un analizador automático de gases convencional. En la **figura 4a** se presenta un esquema del bloque óptico con la disposición de las tarjetas de circuito (PCBs) en el cuerpo del COSPEC V.



Figura-3

COSPEC V

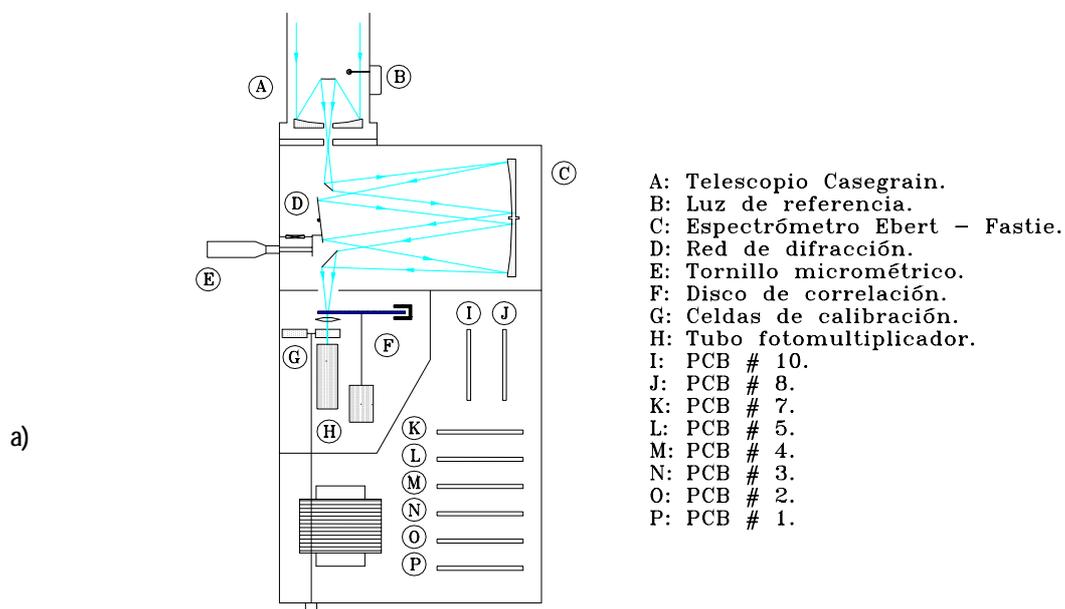
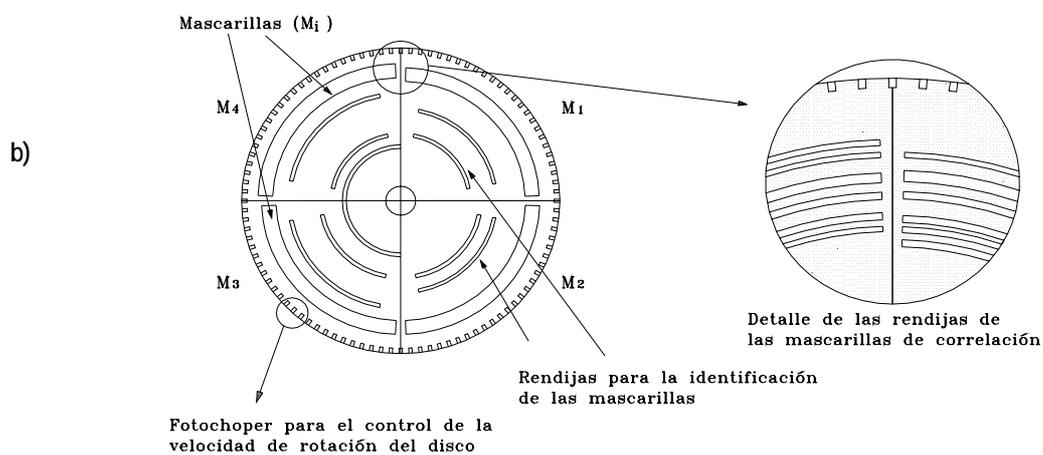
DISCO DE CORRELACIÓN PARA NO₂

Figura-4

Como puede observarse, la luz solar cenital es colectada mediante un telescopio tipo Cassegrain y dispersada en un policromador Ebert-Fastie. En el plano de salida de esta cavidad se presenta la región espectral de interés que se selecciona cambiando el ángulo de la red de difracción con el tornillomicrométrico, de este modo, para cada longitud de onda transmitida por el sistema se reproduce la imagen de la rendija (o rendijas) de entrada. En este punto, el espectro recibido ya está listo para ser correlacionado con las funciones simuladoras del espectro del gas de interés, operación que se realiza físicamente, esto es, sin necesidad de hacer cálculos. Para ello, estas funciones que reproducen las líneas de absorción del NO₂ son funciones sencillas, del tipo de las descritas en el apartado anterior, que están implementadas como conjuntos de ventanas transparentes separadas por espacios opacos constituyendo auténticas funciones de muestreo (*maskarillas de muestreo*). El modo de implementar las correspondientes correlaciones cruzadas en este modelo de COSPEC es uno de los detalles que marcan las diferencias entre ésta y las anteriores versiones del instrumento. En este equipo se abandonó el primitivo *sistema biestable* consistente en un conjunto oscilante de rendijas que, según su posición, permitía simular dos réplicas del espectro del gas (una reproducción de los picos y otra de los valles de absorción) y que con su balanceo posibilitaba la realización de la correlación del espectro de la luz incidente contra ambas funciones de simulación. A diferencia de éste, el nuevo sistema se basó en la utilización de cuatro mascarillas (dos de picos y dos de valles) grabadas como zonas transparentes y opacas sobre un disco rotatorio de cuarzo (*disco de correlación*), pasando a llamarse *sistema multiestable* (Millán, M.M. 1983). En el nuevo sistema se optimizó el diseño de las funciones de simulación de las bandas del gas mediante un riguroso cálculo (Millán, M.M., 1972; Millán, M.M., et al 1977) y se posibilitó que en cada ciclo de medida se realizasen las cuatro correlaciones. Después cada una de ellas, es decir, después de que el espectro ha sido "filtrado" por cada mascarilla, la luz transmitida es recogida con una lente colimadora que la lleva hasta un tubo fotomultiplicador (PMT), cuya salida en corriente es proporcional a la radiación recibida en cada momento, produciéndose un tren de cuatro pulsos de corriente (uno por mascarilla) por cada vuelta del disco. Esta señal pulsada es posteriormente procesada para obtener a la salida una tensión eléctrica analógica proporcional en cada instante a la concentración del gas linealmente integrada en el camino óptico de medida, es decir, proporcional a $c \cdot L$.

En la **figura 4b** se muestran esquemáticamente algunos detalles correspondientes al disco de correlación para la medida de NO₂ y en la **figura 5** se describe, para un caso general, el concepto del sistema multiestable basado en la correcta definición de las 4 mascarillas y en su uso sobre el disco de muestreo. En el COSPEC V el disco gira a 50 Hz.

El sistema óptico se completa con las celdillas de calibración. Se trata de dos cápsulas con ventanas de cuarzo cuyo contenido en gas y paso óptico son conocidos y diferentes para cada una. La interposición manual y transitoria de estas celdillas en el camino de la luz produce a la salida del COSPEC V señales proporcionales a los valores nominales de los respectivos productos $c \cdot L$, siendo éste el procedimiento de calibración durante las sesiones de medida.

El procesado y control de todas las señales eléctricas generadas en el equipo y la alimentación de todos los circuitos se realizan en su bloque electrónico, cuyo diseño analógico responde a una concepción modular. El sistema está constituido por ocho placas de circuito que se conectan sobre una placa base según la disposición mostrada en la **figura 4a**.

GENERACIÓN DE LA SEÑAL DE SALIDA V_{out} EN EL COSPEC V

Como se ha comentado anteriormente, el uso de la técnica de correlación de funciones en el COSPEC V permite **detectar** y **cuantificar** la presencia del gas de interés en la región atmosférica recorrida por la luz analizada, además de minimizar el efecto de las interferencias debidas a las extinciones producidas por causas ajenas al gas. Sin embargo, la inversión de la señales producidas por las distintas funciones de muestreo para finalmente obtener una salida proporcional al valor real de $c \cdot L$, no es en absoluto trivial.

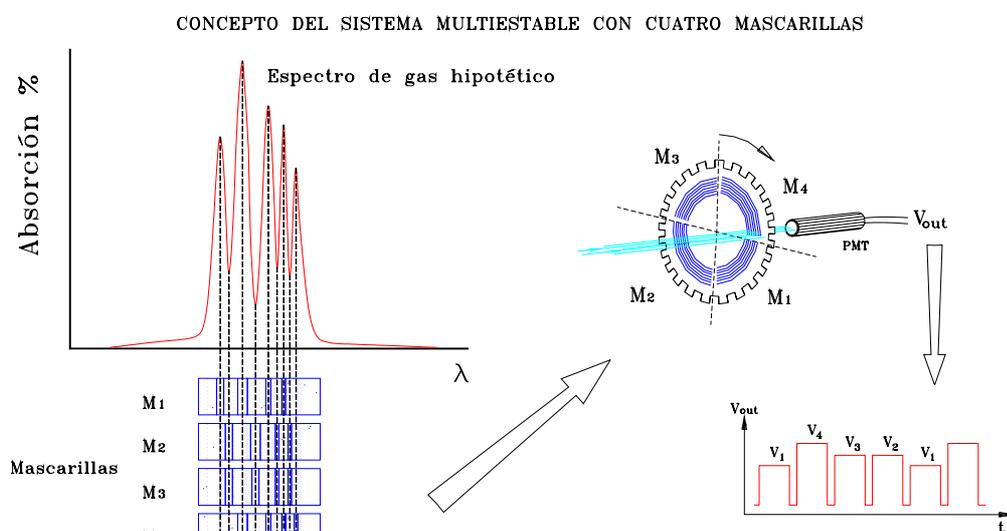


Figura-5

Considerando el caso planteado inicialmente en el que se utilizaban dos longitudes de onda (λ_1, λ_2) y asumiendo en la ecuación 3 valores *pequeños* del producto $c \cdot L$, pueden tomarse los dos primeros términos de la serie de Taylor correspondiente a la exponencial y la expresión que resulta es la siguiente:

$$1 - \frac{N_2(L)}{N_1(L)} \cong (k_2 - k_1) \cdot c \cdot L \propto c \cdot L \quad \text{Ec. 4}$$

En el caso concreto de la espectrometría de correlación implementada con estas máscaras, esta expresión se extiende simultáneamente a varias parejas de longitudes de onda, siempre que éstas cumplan los requisitos exigidos para admitir todas las simplificaciones realizadas. El efecto es el mismo que si se estuvieran realizando varias medidas de $c \cdot L$ y, por diseño, todas fueran utilizadas de un modo aditivo para aumentar la señal final. En este caso la expresión que resumiría este concepto es la siguiente:

$$1 - \frac{\sum N_2(L)}{\sum N_1(L)} \propto c \cdot L \quad \text{Ec. 5}$$

Las señales de este estilo admiten, lógicamente, una descripción más compleja, pero en la práctica el tratamiento es como el que se muestra en la Ec. 5. Esto significa que, a partir de la monitorización de la luz muestreada por ambas mascarillas (picos-valles) se obtiene, salvo constantes y tras una adecuada calibración, una señal igual al producto de la concentración media c del gas por la distancia L total sobre la que éste se distribuye. En otras palabras y considerando una configuración en la que se utilice radiación solar cenital, la señal que se obtiene es proporcional a la columna del gas de interés, con un comportamiento lineal en un rango amplio.

El instrumento COSPEC V implementa estos conceptos utilizando no sólo dos mascarillas sino cuatro, como las descritas anteriormente, y agrupadas formando dos parejas distintas [(picos-valles)_A, (picos-valles)_B]. Esto permite al equipo obtener dos señales como las descritas en la ecuación 5, proporcionales ambas a $c \cdot L$. De este modo, si el cómputo de la señal final se realiza utilizando adecuadamente estas dos señales, se puede llegar a minimizar o incluso cancelar el efecto de los cambios del fondo empleado, destacando sólo la contribución debida a las absorciones específicas del gas en cuestión.

El método utilizado en el COSPEC V para implementar estos conceptos es el siguiente: definidas las cuatro mascarillas M_i según corresponda al espectro de absorción del gas a detectar (en la **figura 5** se mostró un caso hipotético), los correspondientes voltajes v_i obtenidos se procesan hasta alcanzar un resultado como el siguiente:

$$V_{out} \propto \left[\left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) - k \left(1 - \frac{V_4}{V_3} \right) \right] \propto A - k \cdot B \quad \text{Ec.6}$$

donde

- $v_1 \propto$ Radiación muestreada por M_1 (máscara de picos de absorción)
- $v_2 \propto$ Radiación muestreada por M_2 (máscara de valles de absorción)
- $v_3 \propto$ Radiación muestreada por M_3 (máscara de valles de absorción)
- $v_4 \propto$ Radiación muestreada por M_4 (máscara de picos de absorción)

Lógicamente la implementación de esta expresión en un instrumento analógico como éste no fue sencilla y a continuación se describe el procedimiento diseñado para el COSPEC V.

Considerando que la señal primaria la constituyen los pulsos v_1, v_2, v_3 y v_4 , el primer paso consiste en normalizar todos ellos a v_1 , de tal modo que en realidad se trabaje con $V_i = v_i/v_1$, en lugar de hacerlo con v_i y para ello se recurre a utilizar una ganancia del PMT realimentada, el llamado Control Automático de Ganancia Primario (AGC 1º), que ajusta su valor en cada ciclo del disco de muestreo. La realimentación se produce continuamente de forma que la amplitud del pulso V_1 siempre mantenga un valor constante previamente seleccionado, aplicándoseles al resto de pulsos el factor de ganancia fijado en cada ciclo, por lo que el sistema realiza una auténtica normalización a v_1 . De este modo se llega a otro conjunto de señales ($V_1 = \text{cte}$, $V_2 = v_2/v_1$, $V_3 = v_3/v_1$, $V_4 = v_4/v_1$) que a su vez sufren un tratamiento posterior. El pulso normalizado V_3 se compara con un valor de referencia previamente establecido V_3' , que al igual que V_1 es seleccionable y fijo, y el factor de amplificación resultante se aplica al pulso V_4 convirtiéndolo en V_4' . Esta nueva realimentación se denomina Control Automático de Ganancia Secundario (AGC 2º).

Después de todo este proceso el tren de pulsos primarios v_i se ha convertido en V_1, V_2, V_3' y V_4' . A continuación se detectan V_2 y V_3' dentro de la onda, se separan, se invierten y se suman nuevamente para dar la onda de salida, $V_1, -V_2, -V_3'$ y V_4' . La integración de los pulsos permite que la salida sea de la forma deseada, es decir :

$$V_{out} \propto V_1 - V_2 - V_3' + V_4'$$

porque sustituyendo estas variables por su valor se comprueba que la expresión resultante es :

$$V_{out} \propto \left[\left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) - \frac{V_3'}{V_1} \left(1 - \frac{V_4}{V_3'} \right) \right] \quad \text{Ec.7}$$

donde llamando k al cociente constante V_3'/V_1 queda finalmente :

$$V_{out} \propto \left[\left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) - k \left(1 - \frac{V_4}{V_3} \right) \right]$$

que es precisamente la ecuación 6. Las expresiones contenidas en los paréntesis agrupan las contribuciones a V_{out} de las cuatro mascarillas en dos parejas de señales que suelen denominarse señales suplementarias **A** y **B** (Ecuación 6), estando disponibles como salidas independientes de V_{out} en el COSPEC V.

Considerando lo anterior, puede decirse que, la salida del COSPEC se describe como la suma de dos señales diferentes e inseparables: la señal correspondiente a un fondo radiativo en el que no existe absorción espectral detectable por parte del gas a medir (señal de NO GAS o **Línea de Base**) y la señal debida a la absorción específica detectable del gas (señal de GAS). Esto significa que las variaciones que se producen en la salida del COSPEC pueden

deberse de modo indistinto a cambios en alguna de esas dos componentes, de ahí la dificultad que existe para realizar una correcta interpretación de los datos (Millán, M.M. 1983).

En todo caso, la definición de las señales A y B se ha realizado para obtener una señal inequívoca en presencia de gas, puesto que los cambios que se producen en ambas señales en presencia de gas son de signo distinto, mientras que los cambios inducidos sobre A y B por otras circunstancias suelen ser del mismo signo y a través de la adecuada sustracción ponderada de ambas ($V_{out} \propto A - k B$) estos cambios no se reflejan sobre la señal de salida. Hay que tener en cuenta que, por definición, el factor constante k es seleccionable por el usuario y de la idoneidad de su valor depende en gran medida el comportamiento de la línea de base.

En condiciones óptimas de funcionamiento y considerando las distintas fuentes de incertidumbre, el límite de detección del COSPEC V suele estar entre las 5-10 ppm·m, pudiendo trabajar con un tiempo de respuesta de 1 segundo, cuestión crucial para su uso en movimiento.

ANEXO II**EL PROTOTIPO DICOSPEC**

Considerando la problemática asociada al instrumento COSPEC V comercial, el propio fabricante llegó a considerar la posibilidad de replantear la arquitectura del sistema e implementar nuevos diseños basados en el empleo de microprocesadores (*Barringer et al, 1977*), pero esa idea no llegó a cristalizar y nunca llegó al mercado ningún nuevo instrumento COSPEC con diseño digital. Posteriormente se realizó algún estudio serio sobre las vías de optimización del diseño óptico de este tipo de instrumentos (*Alonso, L. 1982*) sin que llegara a concretarse en un nuevo equipo.

En estas condiciones y considerando el interés que podría tener para la investigación que aquí se presenta, se planteó la conveniencia de abordar el desarrollo de un prototipo de COSPEC digital que fue denominado DICOSPEC (DIGital COSPEC) (*Pujadas, M. et al. 1995*). Éste sistema fue desarrollado en el CIEMAT y en definitiva es el resultado de replantear un profundo cambio en la electrónica de este sensor remoto como solución a algunos de los problemas de funcionamiento detectados.

1. Metodología de medida en el DICOSPEC

El planteamiento del DICOSPEC sólo pretendió modificar la concepción del bloque electrónico del sistema original sin abordar las posibles mejoras de su bloque óptico, algo que podría llevar a un cambio total de la filosofía de medida.

A continuación se presentan en forma resumida aquellas soluciones que intentan abordar algunos de los principales problemas del COSPEC V. Estos nuevos procedimientos se basan en la utilización de nuevos conceptos para el procesamiento de las señales producidas a la salida del PMT durante cada rotación del disco de muestreo.

i) Disco de muestreo

Las mascarillas M_i del disco de muestreo (ver figura 4 del Anexo I) se encuentran en el DICOSPEC separadas por amplias regiones opacas D (arcos de 30°) con un nuevo código apropiado de rendijas para poder reconocer el paso de estas regiones ante el haz luminoso. Para mejorar el rendimiento del sistema se ha disminuido la frecuencia de rotación del disco pasando de 50 Hz a 45 Hz.

ii) Corrección de la deriva térmica de la línea de base

El procesado de los pulsos obtenidos con el disco modificado se realiza del modo siguiente:

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad P_i = \left[\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m p_{ij} \right] - D$$

siendo d_i las señales obtenidas en la oscuridad (región opaca) y D el valor medio de la señal en la oscuridad en cada ciclo. A continuación, este valor es sustraído de los promedios de las señales p_i registradas con cada mascarilla M_i , obteniendo finalmente el valor de los pulsos P_i . Finalmente, estas señales son procesadas para obtener, como en el COSPEC V original, las dos señales básicas A y B

$$A = 1 - \frac{P_2}{P_1} \quad B = 1 - \frac{P_4}{P_3}$$

que en el DICOSPEC siguen cumpliendo el mismo papel de cara a la obtención de la señal final. El efecto térmico que podía afectar tanto a la electrónica analógica del COSPEC V como al PMT, repercutían en su línea de base, sin embargo, con la electrónica y el procedimiento implementados en el DICOSPEC, las posibles variaciones térmicas se dejan sentir fundamentalmente en el PMT y controlando su corriente de oscuridad pueden ser corregidas del modo expuesto.

iii) Línea de base

Para obtener Líneas de base estables y planas es preciso evitar el uso de un factor K constante. Para ello es preciso obtener datos de las señales suplementarias A y B en condiciones de ventilación óptima y con cielo despejado, de este modo puede irse obteniendo en continuo el factor K de ponderación que, en durante días posteriores puede mantener estabilizada la línea de base en un valor esencialmente 0. El procedimiento de calculo se resume a continuación.

Partiendo de la hipótesis de ausencia de gas (atmósfera limpia), el cálculo que se efectúa es el siguiente:

$$c.L \approx 0 \text{ ppm.m} \quad \forall t, V_{out} \approx 0 \quad A(t) = A_0(t); B(t) = B_0(t)$$

$$A_0 - K \cdot B_0 = 0 \quad K(t) \approx k_0 + k_1 t + k_2 t^2 + \dots + k_8 t^8$$

De este modo se obtiene un valor del factor de balance K dependiente del tiempo, lo que permite un mejor ajuste y mantenimiento de una Línea de Base muy próxima a cero. En el DICOSPEC se llegaron a implementar polinomios K(t) de orden 6 con muy buen rendimiento.

iv) Calibración

Aunque es difícil manejar valores de calibración absolutos, sí es posible conseguir respuestas constantes a las celdas de calibración a lo largo del día, aunque lógicamente la relación S/N no es independiente de las condiciones de iluminación. El procedimiento admite una doble vía de operación: obtener un muestreo discontinuo de las respuestas ante la introducción de las celdas de calibración en condiciones de ventilación óptima y, a ser posible, con cielos despejados, o realizar una medida continua con una de las dos celdas de gas introducidas. Para esta tarea se empleará típicamente la celda de concentración mayor, aunque ello dependerá del tipo de medidas que se deseen realizar. En este caso el objetivo es caracterizar experimentalmente la variación temporal de la señal de calibración para calcular la función de compensación necesaria para neutralizar el efecto. Esta función es posteriormente implementada en memoria. La función de compensación se obtiene del siguiente modo:

$$c.L = C_{cal} \text{ (ppm.m)} ; \quad A(t) = A_{cal}(t) ; \quad B(t) = B_{cal}(t)$$

$$\gamma(t) = \frac{C_{cal} \text{ (ppm.m)}}{A_{cal} - K(t) \cdot B_{cal}(t)} \quad \gamma(t) = s_0 + s_1 \cdot t + s_2 \cdot t^2 + \dots + s_8 \cdot t^8$$

v) Medidas

Una vez obtenidas ambas funciones K(t) y $\gamma(t)$ se pueden realizar medidas de forma rutinaria utilizando la siguiente expresión para la señal de salida del DICOSPEC:

$$V_{out} = \gamma(t) [A - K(t) \cdot B] \text{ ppm.m}$$

Todas las expresiones presentadas, junto con otras funciones que aquí no se mencionan, están implementadas en el programa informático del DICOSPEC de tal manera que el usuario sólo necesita introducir en el sistema una serie de datos de entrada como, por ejemplo, las parametrizaciones polinómicas de K y γ y la concentración nominal de la celda de gas utilizada durante la calibración, y el DICOSPEC presentará al menos durante las dos semanas siguientes "valores absolutos" de la concentración gaseosa integrada a lo largo de su línea de visión. Conviene chequear esta

salida utilizando las celdas de calibración en zonas de respuesta muy baja, de tal manera que cuando las lecturas comienzan a discrepar de los valores esperados más allá de lo asumible, es recomendable realizar una nueva calibración completa como la descrita.

2. Bloque electrónico

El DICOSPEC basa sus prestaciones en la potencia de su módulo digital y en la idoneidad de las soluciones adoptadas. A continuación se describe sintéticamente la estructura del bloque electrónico del prototipo :

El sistema se basa en el microprocesador Motorola 68000 (16 bits) y en el bus VME, de esta manera se dispone de un procesador potente y rápido y de una norma muy extendida, lo que permite diseñar un sistema modular fácilmente ampliable.

El bloque de detección y de preamplificación, aunque modificado, sigue siendo analógico, y lo mismo sucede con la generación de los pulsos de sincronismo para el control de la rotación del disco de muestreo y de su posición angular. En el nuevo diseño, el convertidor I/V está constituido por un amplificador operacional LT 1102 que posee efecto de campo de entrada y cuyo control de ganancia se realiza por conexiones externas, habiéndose elegido un factor de amplificación de 10. Como se observa en la Figura, la salida del amplificador es una de las entradas al módulo de INTERFASES.

Dentro del bloque digital del DICOSPEC, diseñado alrededor del chasis VME, podemos destacar el módulo comercial VME 101 que actúa como módulo maestro dentro del bus VME y cuya memoria PROM contiene los programas del servicio de interrupciones, de adquisición de datos y de cálculo. En consecuencia, dentro del módulo INTERFASES se realizan las tareas de conversión A/D, D/A y de control de las interrupciones.

Las amplitudes P_i de la señal de salida del PMT, producidas durante el giro del disco de muestreo son digitalizadas en este módulo por un convertidor A/D que trabaja a 25 KHz y leídas por el procesador M 68000. Las señales de sincronismo producidas por el conjunto de LEDs de control del disco proporcionan la información necesaria para identificar en cada momento a qué máscara corresponde cada pulso, es decir cuál es el valor de i en cada P_i . El convertidor A/D es el modelo SDM 862 de Bur-Brown. Se trata de un sistema de adquisición de datos que lleva integrados en una sola pastilla un multiplexor de 16 canales analógicos, un amplificador de señal, un circuito "sample and hold" y un convertidor de 12 bits. Sus salidas digitales triestado permiten acoplarlo con facilidad a cualquier microprocesador del mercado.

La introducción de parámetros y la presentación de resultados se realiza a través de un pequeño teclado (20 teclas) y una pantalla de cristal líquido (2 líneas de 40 caracteres). Ambos están controlados por un procesador auxiliar Motorola 6809 de 8 bits que realiza también la conversión de unidades de las distintas magnitudes que intervienen en los cálculos. El procesador va provisto de una memoria PROM 27128 de 16 Kb para programas y de una memoria RAM de 32 Kb para almacenar datos y parámetros de operación. También consta de un reloj calendario DS 1287 que, junto con la memoria RAM, utiliza una pequeña pila de litio que los mantiene activados cuando el equipo se apaga. Gracias a las funciones que se realizan a través del procesador auxiliar, el procesador central puede quedar libre de las tareas de entrada/salida de datos y dedicarse por completo al control del proceso. Desde el punto de vista del chasis VME, la memoria RAM es una memoria compartida por los dos procesadores. En su condición de maestro, el M 68000 tiene prioridad, de forma que ante cualquier petición de lectura/escritura de la memoria por parte del bus VME, primero bloquea el procesador auxiliar con una señal HALT, adjudicándose después el maestro el control del bus interno de módulo.

Con respecto a la salida de datos, el sistema cuenta con dos puertos serie RS 232 para comunicación con ordenador. A través de estas interfases, el DICOSPEC informa de cualquier parámetro que se desee archivar. Como información básica, el sistema envía fecha, hora, el valor promedio de los P_i , y la concentración gaseosa medida.

3. Bloque informático

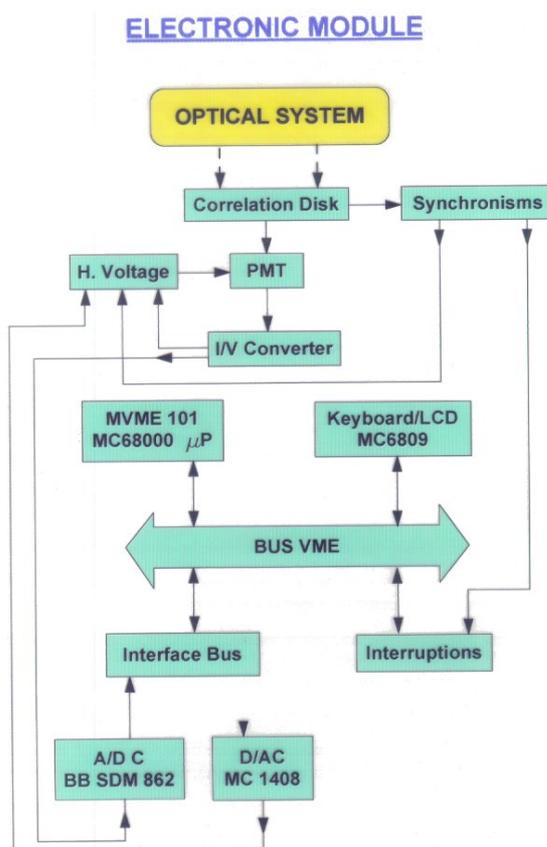
Para aprovechar eficazmente el potencial que plantea la arquitectura digital del DICOSPEC se ha creado un programa informático que permite controlar y procesar adecuadamente todas las señales que el sistema produce mediante las órdenes que gestionan las tareas de los microprocesadores. El programa preparado denominado DICOSOFT consta de numerosas funciones pero para resumir pueden agruparse en tres grandes bloques de subprogramas:

- Introducción manual de parámetros y presentación de resultados en display o en puerto serie.
- Adquisición y tratamiento de señales.
- Protocolos de comunicaciones.

El primer bloque es realizado por el procesador auxiliar M 6809, mientras que el segundo se canaliza a través del procesador principal M 68000. Debido al uso de dos procesadores es necesario el tercer bloque que permite la comunicación entre ambos micros.

El usuario puede dialogar con el equipo a través del teclado y del display de que dispone el sistema. El menú principal que se presenta permite tres opciones al usuario, a saber, **GAS**, **PARAMETROS** y **MEDIDAS**, que a su vez se desdoblán en funciones más concretas que no será expuestas.

A continuación se muestra en la siguiente figura el diagrama de bloque de la electrónica del DICOSPEC :



ANEXO III

MAPAS SINÓPTICOS DEL I.N.M.

