



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



\* 5 3 0 9 8 3 9 5 0 7 \*  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

# MODELIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO TROPOSFÉRICO

MEMORIA  
que para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas  
presenta

FEDERICO VELÁZQUEZ DE CASTRO GONZÁLEZ

DIRECTOR: PROF. DR. FEDERICO LÓPEZ MATEOS

Madrid, 1997

## AGRADECIMIENTOS

En la génesis de este proyecto mi recuerdo va hacia el Dr. Fernando Pardos, de cuyas conversaciones fueron surgiendo nuevos caminos profesionales, algunos de los cuales conducirían hasta aquí.

El profesor D. Emiliano Hernández orientó los contenidos y le dio un hilo conductor a los mismos. Revisó mi trabajo cuantas veces se lo pedí y con él aprendí los instrumentos matemáticos necesarios para realizar los cálculos experimentales de esta tesis.

Los datos sobre los que he trabajado me fueron suministrados amablemente por los servicios de Medio Ambiente de las diferentes Administraciones locales. No obstante, en algunos casos la relación fue más personal y continuada y tuvimos ocasión de discutir resultados o de realizar un seguimiento sobre ellos. D. Francisco Moya, de la Red de Vigilancia de la contaminación atmosférica del Ayuntamiento de Madrid, así como D. Jose Luis Pisón y D<sup>a</sup> Cecilia Muñoz, de las Redes de Valencia y Barcelona, respectivamente, estuvieron eficiente y generosamente a mi disposición siempre que lo solicité.

Muchos profesionales han contribuido con sus sugerencias e información a la realización de este trabajo: los profesores D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> del Carmen Fernández, de la Universidad de Granada; D<sup>a</sup> Emilia Sánchez de la Blanca, de la Universidad Complutense de Madrid y D. Juan Garrido, de la Universidad de Extremadura. También D. Francisco Xavier Samarra, técnico de medio ambiente de la Generalitat de Cataluña; D. Javier Plaza, investigador del CIEMAT; D. Millán Millán, director del Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo; D. Josep Peñuelas, profesor de la Universidad Autónoma de Barcelona y D. Antonio Martorell, médico y académico.

La parte informática ha contado con el apoyo inestimable de D<sup>a</sup> Carmen Álvarez y D<sup>a</sup> Carmen Bravo, ambas del Centro de Cálculo de la U.C.M. En la maquetación y presentación final del trabajo ha sido también decisiva la contribución de D<sup>a</sup> Fátima Velázquez de Castro y D. José Luis García.

Finalmente, mi agradecimiento es muy especial hacia dos personas: en primer lugar mi director, D. Federico López Mateos de quien, en todos estos años he aprendido mucho más de lo que aquí pudiera quedar reflejado y que no sólo se ha ceñido a estilos y conceptos, que con su ayuda han mejorado sustancialmente, sino a la capacidad de organización, de ilusión y de claridad que, en el aspecto científico y humano, sabe transmitir a los que hemos tenido la suerte de trabajar con él.

Y a M<sup>a</sup> Luisa, mi esposa, que ha sido un decidido apoyo, cuando no excelente colaboradora, cercana siempre al desarrollo de este trabajo.

A todos, mi sincero agradecimiento.

*A la Vida  
por todas las posibilidades  
que me ha ofrecido.*

## ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>
II.1. <i>Precusores de los oxidantes fotoquímicos.....</i>	13
II.1.1. Óxidos de nitrógeno.....	13
II.1.2. Compuestos orgánicos volátiles.....	17
II.2. La contaminación fotoquímica.....	19
II.3. Influencia de la meteorología en los procesos fotoquímicos.....	31
II.4. Efectos de la contaminación por ozono.....	43
II.4.1. Sobre seres humanos y organismos animales.....	44
II.4.2. Sobre la vegetación.....	48
II.4.3. Sobre los materiales inertes.....	50
II.4.4 El efecto invernadero.....	51
II.5 Normativa sobre el ozono.....	52
II.6 Efectos económicos de la contaminación por ozono.....	53
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>58</b>
III.1. Las redes de medida de ozono troposférico.....	59
III.2 Técnicas de medida.....	63
III.2.1. Por absorción ultravioleta.....	65
III.3.2. Por quimiluminiscencia.....	73

III.3. Criterios de armonización.....	78
III.4. Criterios de modelización.....	79
III.5. Redes de medida y cálculos experimentales.....	82
III.5.1. Madrid.....	82
III.5.1.1. Espectros de ozono de las estaciones de medida.....	108
III.5.1.2. Identificación, estimación y predicción de los modelos de ozono.....	124
III.5.2. Comunidad Valenciana.....	214
III.5.3. Contaminación atmosférica de fondo, S. Pablo de los Montes.....	243
III.5.4. Barcelona.....	277
III.5.5. Puertollano.....	303
III.5.6. Castilla-León.....	309
III.5.7. Gijón.....	314
<b>IV. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>321</b>
IV.1. Evolución periódica de las concentraciones de ozono.....	322
IV.2. Modelización de las concentraciones de ozono.....	324
IV.3. Interacciones del ozono con otros productos atmosféricos.....	325
IV.4. Interpretación de los valores de ozono en los lugares de medida.....	334
IV.4.1. Madrid.....	334
IV.4.2. Comunidad Valenciana.....	336
IV.4.3. Barcelona.....	345

IV.4.4. Las estaciones de fondo. S. Pablo de los Montes.....	346
IV.4.5. Puertollano.....	348
IV.4.6 Castilla-León.....	350
IV.4.7. Gijón.....	351
IV.4.8. Distribución del ozono en el Hemisferio Norte.....	351
IV.5 Ozono rural y ozono urbano.....	352
IV.6. Tendencias.....	356
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>360</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>362</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>364</b>

## **ANEXOS**

<b>I. INTRODUCCIÓN A LA MODELIZACIÓN ESTOCÁSTICA.....</b>	<b>1</b>
I.1. Operadores.....	2
I.2. Modelos matemáticos.....	3
I.3. Funciones de autocorrelación.....	6
I.4. Error standard de las autocorrelaciones estimadas.....	9
I.5. Propiedades espectrales de los modelos estacionarios.....	9
I.6 Modelos lineales estacionarios.....	11
I.6.1. Procesos autorregresivos.....	12
I.6.2. Procesos de media móvil.....	16
I.6.3. Procesos autorregresivos de media móvil.....	18
I.7. Modelos lineales no estacionarios.....	20

I.8. Pronóstico.....	24
I.9. Identificación y estimación de modelos.....	26
I.10. Las funciones de transferencia.....	31
I.11. Función de correlación cruzada.....	32
<b>II. DATOS.....</b>	<b>35</b>
II.1. Madrid.....	37
II.2. Valencia.....	214
II.3. S. Pablo de los Montes.....	245
<b>III. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.....</b>	<b>251</b>
III.1. Madrid.....	253
III.2. S. Pablo de los Montes.....	353
<b>IV. TEMPERATURAS.....</b>	<b>371</b>

## **I. INTRODUCCIÓN**



Los grandes problemas relacionados con la contaminación atmosférica comienzan con la Revolución Industrial y, como tales, han venido afectando tanto a las áreas directamente influenciadas por la emisión de gases y partículas procedentes de las industrias como, más tarde, a las ciudades cuando se instala la calefacción por combustión y el transporte se realiza en vehículos con motor de explosión y combustión interna. Lo que al principio fueron considerados problemas locales y aislados, ha pasado a ser un problema global que, con unas connotaciones u otras, afectan al planeta Tierra.

Respecto a la contaminación atmosférica, comenzó pronto a estudiarse (Smith, 1852) el comportamiento e incidencia de los productos asociados a los procesos de combustión, como el dióxido de azufre, el monóxido y dióxido de carbono o las partículas en suspensión, así como su acción sinérgica (Rehfuess, 1989); la consecuencia de estos estudios unido a graves episodios de contaminación atmosférica, entre 1950 y 1960, ha llevado a un progresivo descenso de sus niveles, tanto por el empleo de combustibles más limpios como por el aumento de la eficacia de los procesos. Estos contaminantes, muy asociados a atmósferas urbanas e industriales, rara vez sobrepasan hoy, especialmente en los países occidentales, los valores estipulados por las normativas cada vez más exigentes.

Diferente es el caso de otros contaminantes cuyos estudios han comenzado recientemente y que no pueden considerarse todavía concluidos. Entre ellos se encuentran los productos de combustión incompleta (PICs), los radicales libres, algunos compuestos orgánicos y los oxidantes fotoquímicos. Dentro de este último grupo se encuentra el ozono, que ha sido estudiado en profundidad como protector frente a las fracciones B y C de la radiación ultravioleta en la alta atmósfera y cuya reducción se describe desde hace dos décadas (Molina y Rowland, 1974), adoptándose, en consecuencia, medidas reguladoras para proteger sus concentraciones estratosféricas (PNUMA, 1987). Menos estudiada ha sido la presencia de ozono en la troposfera en donde, a diferencia de la alta atmósfera, adquiere carácter contaminante cuya acción sobre el medio está relacionada con la naturaleza oxidante que presenta la molécula.

Esta contaminación generada con el concurso de la radiación solar ha sido denominada contaminación fotoquímica (smog fotoquímico en los países anglosajones) y conlleva la presencia en la atmósfera de varios productos secundarios, todos ellos también fuertemente oxidantes, siendo el ozono el que se toma como representativo. Su estudio ha tenido continuidad en algunas de las áreas más castigadas por este contaminante -como algunas zonas de la costa oeste de los Estados Unidos- sin embargo en Europa, y en especial su franja mediterránea, los estudios y medidas son mucho más recientes (Millán, 1989; Fernández, 1993), de forma que hasta 1990 las estaciones que medían ozono en España eran muy escasas y las series de datos disponibles, incompletas.

La contaminación fotoquímica es un proceso complejo en el que se han descrito más de 300 reacciones, se generan gran número de radicales y cuyo mecanismo completo no es aún suficientemente conocido. Además, los factores meteorológicos influyen de forma decisiva, tanto permitiendo la mayor o menor presencia de radiación solar, como en el transporte de masas de aire ricas en contaminantes primarios. Estos factores aumentan el interés por conocer la realidad de la contaminación por ozono en España ya que se reúnen las características industriales y urbanas propias de un país desarrollado con los altos niveles de insolación recibidos, que para un 25% del territorio alcanza o supera las 3.000 horas solares anuales y para un 55 % más, las 2.700 horas por año. Si a ello se une la longitud de costa de 3.904 Km., con el régimen de brisas que genera, podemos fundadamente suponer que existen condiciones objetivas para que nuestro país pueda ser uno de los más afectados por esta clase de contaminación.

Con la realización de este estudio se pretende contribuir a mejorar el conocimiento de la contaminación por ozono en España, en unos momentos en que la cobertura de medida es prácticamente completa en el ámbito nacional y la contaminación fotoquímica se considera seriamente en nuestro territorio. Sin embargo, pese a los importantes trabajos realizados y referenciados, resulta que estos versan sobre determinadas áreas peninsulares, echándose en falta estudios generales que modelicen, interpreten y contrasten los valores de las concentraciones de ozono que vienen registrando las redes de medida en su conjunto a lo largo de esta década.

Se espera que este trabajo contribuya a conocer mejor el perfil de este contaminante en el marco de nuestro país e invite, en su caso, a que se tomen las medidas que pudieran favorecer la reducción de sus concentraciones.

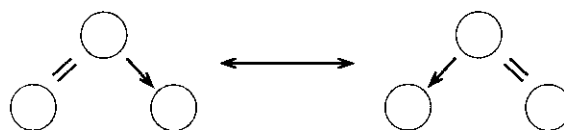
Los objetivos del trabajo son los siguientes:

1. Realizar un estudio global e integrado de un tipo de contaminación que, como se verá, afecta de manera importante a nuestro país.
2. Contribuir a mejorar el conocimiento de los efectos del ozono como contaminante y como indicador de la contaminación fotoquímica en la baja atmósfera .
3. Estudiar las concentraciones de ozono dentro de determinadas áreas de influencia, como son las urbanas, semiurbanas, rurales, industriales y costeras, describiendo los métodos específicos de medida de este contaminante y las características de las redes y estaciones que lo realizan.
4. Identificar el modelo matemático al que se ajustarán las series temporales de las concentraciones de ozono que ayude a comprender su comportamiento y que sea útil para la predicción de los valores futuros.
5. Realizar un tratamiento estadístico y comparativo que permita interpretar los valores disponibles en un marco espacio-temporal dado y que proporcione un perfil de la influencia de la contaminación fotoquímica en nuestro país.

## **II. ANTECEDENTES**

La existencia del ozono era supuesta desde 1781 al observar el físico holandés M. Van Marum (1750-1837) su olor típico en el aire cuando se producían descargas eléctricas. Su descubrimiento definitivo se realizaría en 1840 por C. F. Schönbein (1799-1868) en la electrolisis del agua y le dio el nombre de ozono por su olor (del griego ozō: oler). En 1858, Houzeau comprueba la existencia de ozono en la troposfera y en 1880 Chappuis realiza su primera detección espectroscópica. Cuando en 1881 Hartley encuentra la banda de absorción del ozono en torno a los 300 nm., sugiere que debe encontrarse de forma natural en la alta atmósfera en mayor proporción que en la superficie de la Tierra.

El ozono ha sido estudiado, también, por Marignac, Becquerel y Fremy; su fórmula fue establecida por Soret y se describió como una forma alotrópica del oxígeno, empíricamente  $O_3$  y estructuralmente triangular, en donde el átomo de oxígeno central está implicado en un doble enlace covalente y un enlace covalente dativo. La estructura puede describirse como un híbrido de resonancia entre dos formas canónicas idénticas:

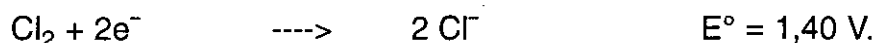
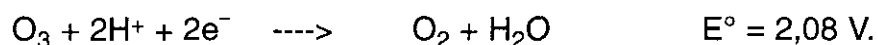


Estudios de microondas han mostrado que los átomos de oxígeno forman un ángulo de  $117^\circ$ , la distancia O-O es de  $1,28 \text{ \AA}$  (radio de Van der Waals =  $1,4 \text{ \AA}$ ) y el orden de enlace asignado es de  $(2+1) / 2$ . El ángulo formado es tal que los dos átomos exteriores están presionados uno contra otro, pero con sus superficies independientes. Este ángulo, es posiblemente, la causa de la facilidad con que el ozono se fragmenta en  $O_2$  y O y, por tanto, de sus propiedades oxidantes, a lo que también contribuye su estructura electrónica molecular.

El ozono es un gas de color azul a concentraciones elevadas y de olor fuerte y penetrante, con el umbral olfativo a  $0,02 \text{ ppm}$ . Su densidad es de  $1,66 \text{ g / cc}$  y sus puntos de fusión y de ebullición se sitúan, respectivamente, en  $-193^\circ \text{ C}$  y  $-112^\circ \text{ C}$ . Es poco soluble en agua ( $1,09 \text{ g / l}$  a  $0^\circ \text{ C}$ ), aunque su solubilidad es mayor que la del oxígeno. Es estable a temperaturas elevadas.

Su carácter fuertemente oxidante –el mayor después del flúor– es debido a su alta capacidad de cesión electrónica en donde uno sólo de los tres átomos de oxígeno interviene de modo activo, mientras que los otros dos se desprenden en estado molecular. Oxida en frío a casi todos los metales, especialmente al hierro, mercurio, plata y manganeso, que puede ser oxidado a pH de 6,5; desplaza al cloro, bromo y yodo de sus combinaciones con el hidrógeno y con los metales; oxida al máximo a los ácidos constituidos por azufre, fósforo y arsénico; en frío transforma el amoníaco en nitrito y

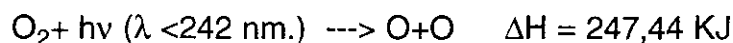
nitrate amónicos; destruye por oxidación las materias orgánicas como caucho o corcho. Su potencial redox en comparación con otros oxidantes, es el siguiente:



El ozono es absorbido por algunos compuestos orgánicos no saturados para dar productos de adicción (ozónidos) muy poco estables por ozonolisis. Estos procesos explicarán por qué los neumáticos de los automóviles en ciudades con un alto índice de contaminación fotoquímica (v.II.2) se dañan seriamente al destruir el ozono el doble enlace C=C de la goma (Laing, 1987).

El ozono existe en pequeñas cantidades junto al oxígeno producido por las plantas verdes en la fotosíntesis, aunque su fuente puntual la constituyen las descargas eléctricas en la atmósfera, desprendiéndolo también las reacciones químicas que liberan oxígeno en frío. No obstante, el origen natural más importante procede del generado en la estratosfera, tanto en procesos a escala regional como locales. En esta capa, el ozono suele distribuirse entre los 15 y 50 Km. de altura con un máximo sobre los 22 Km. (fig.1), aunque también presenta valores apreciables a los 25 Km. sobre el ecuador y a los 15 Km. sobre los polos.

El ozono se produce como consecuencia de la disociación del oxígeno molecular bajo la acción de la radiación ultravioleta solar de longitud de onda inferior a los 242 nm.:



El oxígeno atómico se recombina con oxígeno molecular en presencia de una tercera molécula ( $\text{O}_2$  ó  $\text{N}_2$ ) necesaria para disipar la energía liberada en la reacción:



Éstas son las reacciones básicas del ciclo de Chapman (1930) cuyo resultado final es :



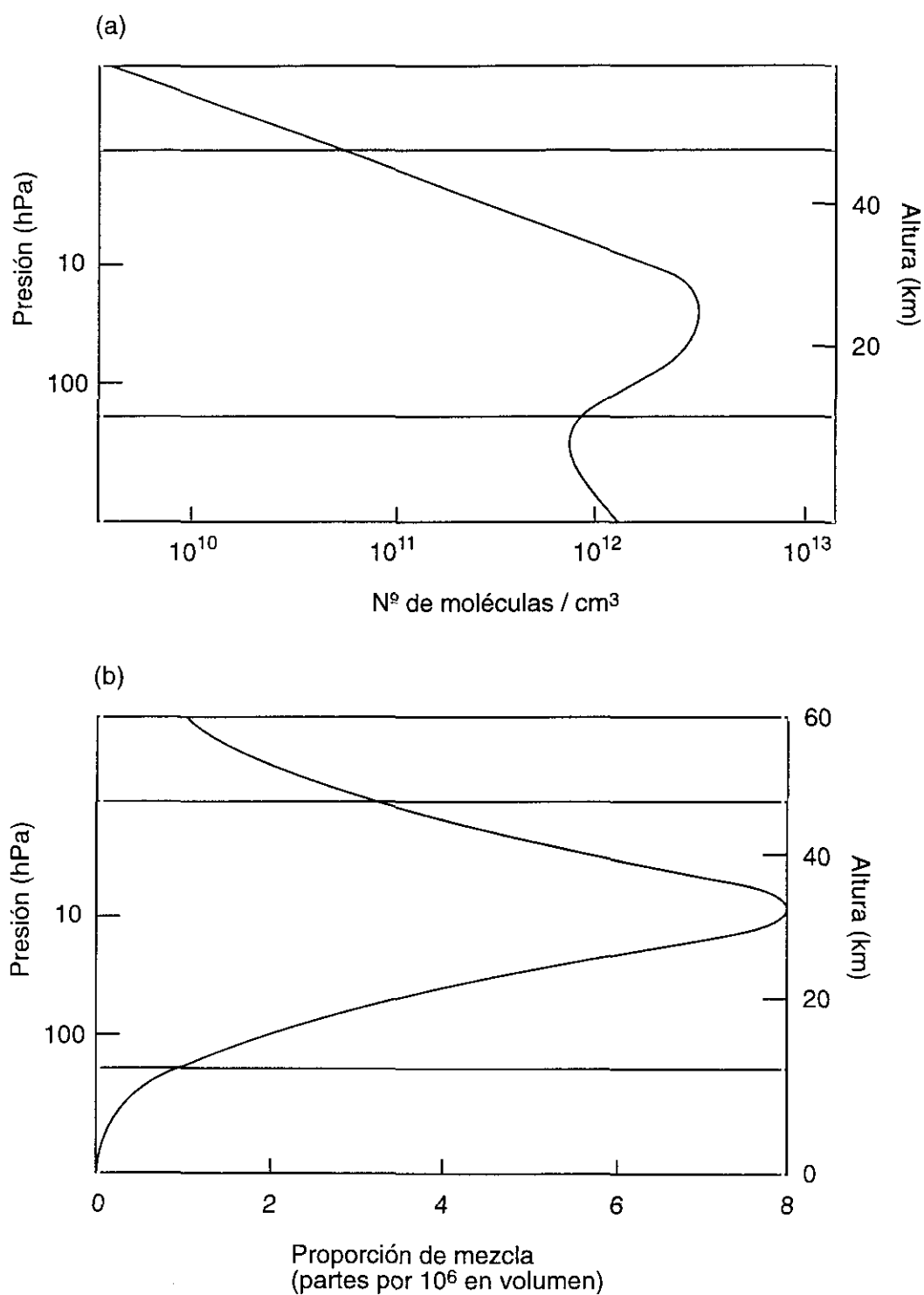
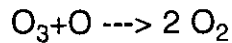
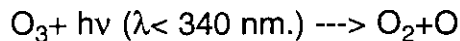


Figura 1. Distribución vertical del ozono en la atmósfera. En términos absolutos (a) y en relación con el resto de moléculas que constituyen el aire (b). (Gil, M., 1990)

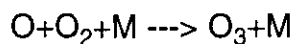
Simultáneamente, el ozono se destruye por dos mecanismos básicos. Por un lado reacciona con el propio oxígeno atómico para recuperar la forma estable:



y, sobre todo, es fotodisociado por la propia radiación ultravioleta, fundamentalmente entre 200 y 300 nm. (región de Hartley), pero también en el visible (región de Chappuis) y en una pequeña banda que se extiende desde el extremo menos energético de Hartley hasta, aproximadamente, 340 nm.:



Finalmente el oxígeno resultante se recombina para producir ozono:



A veces, en una relación de 1 / 2000 en la baja estratosfera, el oxígeno atómico reacciona con ozono para formar oxígeno molecular, resultando de ello una pérdida de ozono. Fuera de esta posibilidad, el ozono está siendo constantemente formado y destruido a razón de 300.000 Tm / día (ECSA, 1989) con el resultado final de la total absorción en la estratosfera de la radiación comprendida entre los 200 y 300 nm., protegiendo de este modo la vida sobre la Tierra. Las secciones eficaces expresan el área efectiva del núcleo de ozono en el proceso de absorción, y sus valores a diferentes temperaturas y longitudes de onda están expresados en la Tabla 1.

Hace 1.500 millones de años, siendo la concentración de oxígeno atmosférico del orden del 1% del actual, tuvo lugar la formación de la capa de ozono. Tal fenómeno permitió que la vida se desarrollase en la parte más superficial de las aguas, con lo que aumentó la fotosíntesis y con ella la cantidad de oxígeno disponible; la consecuencia más importante de este hecho fue que el metabolismo de los seres vivos se produjo desde la respiración y no sólo desde la fermentación, como había sucedido hasta entonces. Setecientos millones de años más tarde el nivel de oxígeno llegó al 7% de su proporción conocida en el aire y el ozono alcanzó los valores actuales.

Su distribución depende de las corrientes estratosféricas. Generado en la alta estratosfera de las regiones tropicales, los movimientos circulatorios lo llevan hasta las altas latitudes del hemisferio que se encuentra en la estación invernal. La evolución de la concentración de ozono presenta un marcado carácter cíclico con periodicidad anual, coincidiendo los valores máximos al comienzo de la primavera y los mínimos en otoño. Aunque se encuentra difundido en una franja muy amplia, ocuparía una capa de sólo 3 mm. de espesor si fuera comprimido (Fabry y Buisson, 1921).

A comienzos de siglo la concentración de ozono en la troposfera era de 10 ppb, concentración típica de una atmósfera limpia. Más recientemente, el nivel de fondo se ha estimado entre 20 a 50 ppb según la latitud y la estación (Logan et al., 1981; Liu et al., 1987). Para Europa, el nivel de fondo en verano se ha calculado en 45 ppb, si bien presenta un incremento anual del 1% (Feister et al., 1985), lo que desde

**Tabla 1. Secciones eficaces de absorción absoluta  $\sigma$  (cm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup>), Base e, para ozono a 253 - 330 nm desde 206 a 298°K.**

Longitud de onda (nm)	298°K	271°K	225°K	206°K
253	1,21 x 10 <sup>-17</sup>	1,10 x 10 <sup>-17</sup>	1,08 x 10 <sup>-17</sup>	1,09 x 10 <sup>-17</sup>
254	1,41 x 10 <sup>-17</sup>	1,37 x 10 <sup>-17</sup>	1,33 x 10 <sup>-17</sup>	1,31 x 10 <sup>-17</sup>
255	1,15 x 10 <sup>-17</sup>	1,06 x 10 <sup>-17</sup>	1,09 x 10 <sup>-17</sup>	1,08 x 10 <sup>-17</sup>
256	1,32 x 10 <sup>-17</sup>	1,34 x 10 <sup>-17</sup>	1,31 x 10 <sup>-17</sup>	1,29 x 10 <sup>-17</sup>
257	9,71 x 10 <sup>-18</sup>	9,90 x 10 <sup>-18</sup>	9,61 x 10 <sup>-18</sup>	9,60 x 10 <sup>-18</sup>
258	1,11 x 10 <sup>-17</sup>	1,11 x 10 <sup>-17</sup>	1,08 x 10 <sup>-17</sup>	1,02 x 10 <sup>-17</sup>
259	1,13 x 10 <sup>-17</sup>	1,10 x 10 <sup>-17</sup>	1,09 x 10 <sup>-17</sup>	1,07 x 10 <sup>-17</sup>
260	1,14 x 10 <sup>-17</sup>	1,11 x 10 <sup>-17</sup>	1,08 x 10 <sup>-17</sup>	1,04 x 10 <sup>-17</sup>
261	1,08 x 10 <sup>-17</sup>	1,05 x 10 <sup>-17</sup>	1,01 x 10 <sup>-17</sup>	1,00 x 10 <sup>-17</sup>
262	1,05 x 10 <sup>-17</sup>	1,06 x 10 <sup>-17</sup>	1,00 x 10 <sup>-17</sup>	9,68 x 10 <sup>-18</sup>
263	1,03 x 10 <sup>-17</sup>	9,98 x 10 <sup>-18</sup>	9,38 x 10 <sup>-18</sup>	9,31 x 10 <sup>-18</sup>
264	1,03 x 10 <sup>-17</sup>	9,81 x 10 <sup>-18</sup>	9,42 x 10 <sup>-18</sup>	9,26 x 10 <sup>-18</sup>
265	9,67 x 10 <sup>-18</sup>	9,29 x 10 <sup>-18</sup>	9,11 x 10 <sup>-18</sup>	9,10 x 10 <sup>-18</sup>
266	9,10 x 10 <sup>-18</sup>	9,07 x 10 <sup>-18</sup>	9,05 x 10 <sup>-18</sup>	9,06 x 10 <sup>-18</sup>
267	8,7 x 10 <sup>-18</sup>	8,54 x 10 <sup>-18</sup>	8,49 x 10 <sup>-18</sup>	8,39 x 10 <sup>-18</sup>
268	7,57 x 10 <sup>-18</sup>	8,18 x 10 <sup>-18</sup>	8,07 x 10 <sup>-18</sup>	8,02 x 10 <sup>-18</sup>
269	8,24 x 10 <sup>-18</sup>	7,85 x 10 <sup>-18</sup>	7,81 x 10 <sup>-18</sup>	7,79 x 10 <sup>-18</sup>
270	7,81 x 10 <sup>-18</sup>	7,76 x 10 <sup>-18</sup>	7,61 x 10 <sup>-18</sup>	7,58 x 10 <sup>-18</sup>
271	7,82 x 10 <sup>-18</sup>	7,26 x 10 <sup>-18</sup>	7,20 x 10 <sup>-18</sup>	7,21 x 10 <sup>-18</sup>
272	6,95 x 10 <sup>-18</sup>	6,91 x 10 <sup>-18</sup>	6,90 x 10 <sup>-18</sup>	6,83 x 10 <sup>-18</sup>
273	6,24 x 10 <sup>-18</sup>	6,30 x 10 <sup>-18</sup>	6,21 x 10 <sup>-18</sup>	6,12 x 10 <sup>-18</sup>
274	5,82 x 10 <sup>-18</sup>	5,85 x 10 <sup>-18</sup>	5,51 x 10 <sup>-18</sup>	5,43 x 10 <sup>-18</sup>
275	5,51 x 10 <sup>-18</sup>	5,31 x 10 <sup>-18</sup>	5,20 x 10 <sup>-18</sup>	5,13 x 10 <sup>-18</sup>
276	5,16 x 10 <sup>-18</sup>	5,17 x 10 <sup>-18</sup>	5,13 x 10 <sup>-18</sup>	5,01 x 10 <sup>-18</sup>
277	5,03 x 10 <sup>-18</sup>	4,84 x 10 <sup>-18</sup>	4,80 x 10 <sup>-18</sup>	4,71 x 10 <sup>-18</sup>
278	4,58 x 10 <sup>-18</sup>	4,42 x 10 <sup>-18</sup>	4,31 x 10 <sup>-18</sup>	4,30 x 10 <sup>-18</sup>
279	4,04 x 10 <sup>-18</sup>	4,08 x 10 <sup>-18</sup>	4,01 x 10 <sup>-18</sup>	3,99 x 10 <sup>-18</sup>
280	3,85 x 10 <sup>-18</sup>	3,81 x 10 <sup>-18</sup>	3,81 x 10 <sup>-18</sup>	3,78 x 10 <sup>-18</sup>
281	3,45 x 10 <sup>-18</sup>	3,46 x 10 <sup>-18</sup>	3,39 x 10 <sup>-18</sup>	3,40 x 10 <sup>-18</sup>
282	3,40 x 10 <sup>-18</sup>	3,20 x 10 <sup>-18</sup>	3,21 x 10 <sup>-18</sup>	3,16 x 10 <sup>-18</sup>
283	3,04 x 10 <sup>-18</sup>	3,00 x 10 <sup>-18</sup>	3,01 x 10 <sup>-18</sup>	2,94 x 10 <sup>-18</sup>
284	2,66 x 10 <sup>-18</sup>	2,61 x 10 <sup>-18</sup>	2,55 x 10 <sup>-18</sup>	2,56 x 10 <sup>-18</sup>
285	2,42 x 10 <sup>-18</sup>	2,34 x 10 <sup>-18</sup>	2,31 x 10 <sup>-18</sup>	2,30 x 10 <sup>-18</sup>
286	2,07 x 10 <sup>-18</sup>	2,19 x 10 <sup>-18</sup>	2,02 x 10 <sup>-18</sup>	1,98 x 10 <sup>-18</sup>
287	2,00 x 10 <sup>-18</sup>	1,94 x 10 <sup>-18</sup>	1,92 x 10 <sup>-18</sup>	1,90 x 10 <sup>-18</sup>
288	1,70 x 10 <sup>-18</sup>	1,51 x 10 <sup>-18</sup>	1,48 x 10 <sup>-18</sup>	1,46 x 10 <sup>-18</sup>
289	1,54 x 10 <sup>-18</sup>	1,50 x 10 <sup>-18</sup>	1,41 x 10 <sup>-18</sup>	1,40 x 10 <sup>-18</sup>
290	1,35 x 10 <sup>-18</sup>	1,31 x 10 <sup>-18</sup>	1,21 x 10 <sup>-18</sup>	1,20 x 10 <sup>-18</sup>
291	1,21 x 10 <sup>-18</sup>	1,19 x 10 <sup>-18</sup>	1,00 x 10 <sup>-18</sup>	9,98 x 10 <sup>-19</sup>
292	1,10 x 10 <sup>-18</sup>	1,5 x 10 <sup>-18</sup>	1,01 x 10 <sup>-18</sup>	9,99 x 10 <sup>-19</sup>
293	8,39 x 10 <sup>-19</sup>	8,96 x 10 <sup>-19</sup>	8,45 x 10 <sup>-19</sup>	8,20 x 10 <sup>-19</sup>
294	8,31 x 10 <sup>-19</sup>	8,30 x 10 <sup>-19</sup>	8,29 x 10 <sup>-19</sup>	8,21 x 10 <sup>-19</sup>
295	7,88 x 10 <sup>-19</sup>	7,79 x 10 <sup>-19</sup>	7,71 x 10 <sup>-19</sup>	7,70 x 10 <sup>-19</sup>
296	6,47 x 10 <sup>-19</sup>	6,40 x 10 <sup>-19</sup>	6,40 x 10 <sup>-19</sup>	6,38 x 10 <sup>-19</sup>
297	5,77 x 10 <sup>-19</sup>	5,70 x 10 <sup>-19</sup>	5,70 x 10 <sup>-19</sup>	5,60 x 10 <sup>-19</sup>
298	4,45 x 10 <sup>-19</sup>	4,18 x 10 <sup>-19</sup>	4,18 x 10 <sup>-19</sup>	4,04 x 10 <sup>-19</sup>
299	4,48 x 10 <sup>-19</sup>	4,15 x 10 <sup>-19</sup>	4,15 x 10 <sup>-19</sup>	4,03 x 10 <sup>-19</sup>
300	4,09 x 10 <sup>-19</sup>	3,96 x 10 <sup>-19</sup>	3,96 x 10 <sup>-19</sup>	3,85 x 10 <sup>-19</sup>
301	3,49 x 10 <sup>-19</sup>	3,31 x 10 <sup>-19</sup>	3,31 x 10 <sup>-19</sup>	3,20 x 10 <sup>-19</sup>
302	3,13 x 10 <sup>-19</sup>	2,96 x 10 <sup>-19</sup>	2,96 x 10 <sup>-19</sup>	2,91 x 10 <sup>-19</sup>
303	2,68 x 10 <sup>-19</sup>	2,60 x 10 <sup>-19</sup>	2,60 x 10 <sup>-19</sup>	2,48 x 10 <sup>-19</sup>
304	2,15 x 10 <sup>-19</sup>	2,28 x 10 <sup>-19</sup>	2,28 x 10 <sup>-19</sup>	2,08 x 10 <sup>-19</sup>
305	2,11 x 10 <sup>-19</sup>	1,99 x 10 <sup>-19</sup>	1,99 x 10 <sup>-19</sup>	1,91 x 10 <sup>-19</sup>
306	1,83 x 10 <sup>-19</sup>	1,79 x 10 <sup>-19</sup>	1,79 x 10 <sup>-19</sup>	1,73 x 10 <sup>-19</sup>



Tabla 1. (Cont.)

Longitud de onda (nm)	298°K	271°K	225°K	206°K
307	1,61 x 10 <sup>-19</sup>	1,55 x 10 <sup>-19</sup>	1,53 x 10 <sup>-19</sup>	1,49 x 10 <sup>-19</sup>
308	1,48 x 10 <sup>-19</sup>	1,51 x 10 <sup>-19</sup>	1,49 x 10 <sup>-19</sup>	1,51 x 10 <sup>-19</sup>
309	1,21 x 10 <sup>-19</sup>	1,23 x 10 <sup>-19</sup>	1,19 x 10 <sup>-19</sup>	1,12 x 10 <sup>-17</sup>
310	9,92 x 10 <sup>-20</sup>	9,81 x 10 <sup>-20</sup>	9,42 x 10 <sup>-20</sup>	9,89 x 10 <sup>-20</sup>
311	9,52 x 10 <sup>-20</sup>	9,48 x 10 <sup>-20</sup>	9,30 x 10 <sup>-20</sup>	9,10 x 10 <sup>-20</sup>
312	8,07 x 10 <sup>-20</sup>	7,41 x 10 <sup>-20</sup>	7,25 x 10 <sup>-20</sup>	6,92 x 10 <sup>-20</sup>
313	6,93 x 10 <sup>-20</sup>	6,73 x 10 <sup>-20</sup>	6,61 x 10 <sup>-20</sup>	6,54 x 10 <sup>-20</sup>
314	6,35 x 10 <sup>-20</sup>	5,14 x 10 <sup>-20</sup>	4,50 x 10 <sup>-20</sup>	3,96 x 10 <sup>-20</sup>
315	5,24 x 10 <sup>-20</sup>	5,01 x 10 <sup>-20</sup>	4,62 x 10 <sup>-20</sup>	4,54 x 10 <sup>-20</sup>
316	5,16 x 10 <sup>-20</sup>	4,98 x 10 <sup>-17</sup>	4,22 x 10 <sup>-20</sup>	4,19 x 10 <sup>-20</sup>
317	4,12 x 10 <sup>-20</sup>	3,86 x 10 <sup>-20</sup>	3,36 x 10 <sup>-20</sup>	2,98 x 10 <sup>-20</sup>
318	3,74 x 10 <sup>-20</sup>	3,41 x 10 <sup>-20</sup>	3,21 x 10 <sup>-20</sup>	2,79 x 10 <sup>-20</sup>
319	2,80 x 10 <sup>-20</sup>	2,51 x 10 <sup>-20</sup>	2,32 x 10 <sup>-20</sup>	2,11 x 10 <sup>-20</sup>
320	2,59 x 10 <sup>-20</sup>	2,49 x 10 <sup>-20</sup>	2,43 x 10 <sup>-20</sup>	2,40 x 10 <sup>-20</sup>
321	2,43 x 10 <sup>-20</sup>	2,26 x 10 <sup>-20</sup>	9,91 x 10 <sup>-21</sup>	8,96 x 10 <sup>-21</sup>
322	2,65 x 10 <sup>-20</sup>	2,13 x 10 <sup>-20</sup>	2,02 x 10 <sup>-20</sup>	1,98 x 10 <sup>-20</sup>
323	2,54 x 10 <sup>-20</sup>	1,92 x 10 <sup>-20</sup>	1,36 x 10 <sup>-20</sup>	1,38 x 10 <sup>-20</sup>
324	2,25 x 10 <sup>-20</sup>	1,86 x 10 <sup>-20</sup>	1,53 x 10 <sup>-20</sup>	1,38 x 10 <sup>-20</sup>
325	1,84 x 10 <sup>-20</sup>	1,61 x 10 <sup>-20</sup>	1,38 x 10 <sup>-20</sup>	1,04 x 10 <sup>-20</sup>
326	1,16 x 10 <sup>-20</sup>	1,11 x 10 <sup>-20</sup>	9,82 x 10 <sup>-21</sup>	9,63 x 10 <sup>-21</sup>
327	9,27 x 10 <sup>-21</sup>	7,94 x 10 <sup>-21</sup>	6,03 x 10 <sup>-21</sup>	5,93 x 10 <sup>-21</sup>
328	1,31 x 10 <sup>-20</sup>	1,29 x 10 <sup>-20</sup>	1,29 x 10 <sup>-20</sup>	1,30 x 10 <sup>-20</sup>
329	9,38 x 10 <sup>-21</sup>	6,86 x 10 <sup>-21</sup>	5,61 x 10 <sup>-21</sup>	4,64 x 10 <sup>-21</sup>
330	6,68 x 10 <sup>-21</sup>	6,01 x 10 <sup>-21</sup>	5,03 x 10 <sup>-21</sup>	4,10 x 10 <sup>-21</sup>
331	7,29 x 10 <sup>-21</sup>	6,94 x 10 <sup>-21</sup>	5,80 x 10 <sup>-21</sup>	5,39 x 10 <sup>-21</sup>
332	6,97 x 10 <sup>-21</sup>	4,84 x 10 <sup>-21</sup>	3,12 x 10 <sup>-21</sup>	2,50 x 10 <sup>-21</sup>
333	4,74 x 10 <sup>-21</sup>	3,63 x 10 <sup>-21</sup>	2,71 x 10 <sup>-21</sup>	1,77 x 10 <sup>-21</sup>
334	5,66 x 10 <sup>-21</sup>	5,62 x 10 <sup>-21</sup>	5,61 x 10 <sup>-21</sup>	5,60 x 10 <sup>-216</sup>
335	2,53 x 10 <sup>-21</sup>	2,21 x 10 <sup>-21</sup>	1,95 x 10 <sup>-21</sup>	1,60 x 10 <sup>-21</sup>
336	2,60 x 10 <sup>-21</sup>	2,11 x 10 <sup>-21</sup>	1,01 x 10 <sup>-21</sup>	7,33 x 10 <sup>-22</sup>
337	3,81 x 10 <sup>-21</sup>	3,61 x 10 <sup>-21</sup>	1,82 x 10 <sup>-21</sup>	1,78 x 10 <sup>-21</sup>
338	2,57 x 10 <sup>-218</sup>	2,47 x 10 <sup>-21</sup>	1,92 x 10 <sup>-21</sup>	1,33 x 10 <sup>-21</sup>
339	1,32 x 10 <sup>-21</sup>	9,84 x 10 <sup>-22</sup>	6,12 x 10 <sup>-22</sup>	4,99 x 10 <sup>-22</sup>
340	2,04 x 10 <sup>-21</sup>	1,13 x 10 <sup>-21</sup>	7,26 x 10 <sup>-22</sup>	6,81 x 10 <sup>-22</sup>
341	1,01 x 10 <sup>-21</sup>	8,64 x 10 <sup>-22</sup>	7,41 x 10 <sup>-22</sup>	7,30 x 10 <sup>-22</sup>
342	7,65 x 10 <sup>-22</sup>	6,21 x 10 <sup>-22</sup>	3,19 x 10 <sup>-22</sup>	2,25 x 10 <sup>-22</sup>
343	9,64 x 10 <sup>-22</sup>	7,01 x 10 <sup>-22</sup>	4,29 x 10 <sup>-22</sup>	1,43 x 10 <sup>-22</sup>
344	1,24 x 10 <sup>-21</sup>	1,02 x 10 <sup>-21</sup>	9,9 x 10 <sup>-23</sup>	9,0 x 10 <sup>-23</sup>
345	6,26 x 10 <sup>-22</sup>	5,74 x 10 <sup>-22</sup>	4,25 x 10 <sup>-22</sup>	3,01 x 10 <sup>-22</sup>
346	5,77 x 10 <sup>-22</sup>	1,21 x 10 <sup>-22</sup>	8,4 x 10 <sup>-23</sup>	5,9 x 10 <sup>-23</sup>
347	5,22 x 10 <sup>-22</sup>	5,01 x 10 <sup>-22</sup>	4,56 x 10 <sup>-22</sup>	4,49 x 10 <sup>-22</sup>
348	3,62 x 10 <sup>-22</sup>	3,64 x 10 <sup>-22</sup>	3,20 x 10 <sup>-22</sup>	2,73 x 10 <sup>-22</sup>
349	3,06 x 10 <sup>-22</sup>	1,09 x 10 <sup>-22</sup>	7,8 x 10 <sup>-23</sup>	5,2 x 10 <sup>-23</sup>
350	3,80 x 10 <sup>-22</sup>	9,21 x 10 <sup>-23</sup>	4,3 x 10 <sup>-23</sup>	2,0 x 10 <sup>-23</sup>
351	3,14 x 10 <sup>-22</sup>	9,48 x 10 <sup>-23</sup>	6,1 x 10 <sup>-23</sup>	5,6 x 10 <sup>-23</sup>
352	2,47 x 10 <sup>-22</sup>	2,36 x 10 <sup>-22</sup>	2,13 x 10 <sup>-22</sup>	2,17 x 10 <sup>-22</sup>
353	2,44 x 10 <sup>-22</sup>	1,02 x 10 <sup>-22</sup>	6,9 x 10 <sup>-23</sup>	5,2 x 10 <sup>-23</sup>
354	1,34 x 10 <sup>-22</sup>	6,73 x 10 <sup>-23</sup>	1,1 x 10 <sup>-23</sup>	1,00 x 10 <sup>-23</sup>
355	1,00 x 10 <sup>-22</sup>	3,16 x 10 <sup>-23</sup>	6 x 10 <sup>-24</sup>	5,0 x 10 <sup>-24</sup>
356	7,6 x 10 <sup>-23</sup>	5,26 x 10 <sup>-23</sup>	2,6 x 10 <sup>-23</sup>	1,0 x 10 <sup>-23</sup>
357	1,35 x 10 <sup>-22</sup>	9,58 x 10 <sup>-23</sup>	3,2 x 10 <sup>-23</sup>	9 x 10 <sup>-24</sup>
358	1,03 x 10 <sup>-22</sup>	5,34 x 10 <sup>-23</sup>	6 x 10 <sup>-24</sup>	< 10 <sup>-24</sup>
359	5,4 x 10 <sup>-23</sup>	2,1 x 10 <sup>-24</sup>	< 10 <sup>-24</sup>	< 10 <sup>-24</sup>

(Davenport, J., 1982)

entonces ha hecho sospechar la existencia de una contribución antrópica a la formación del ozono. Esto ha sido consistente con otras medidas que llevadas a cabo en Europa occidental, ambas costas de Estados Unidos y Australia han ido mostrando valores cada vez más elevados alcanzando picos de 100 y 200 ppb en el aire contaminado de las grandes ciudades (Ström et al., 1994). En Cabo Arkona, estación remota situada sobre el Mar Báltico en latitudes medias del Hemisferio Norte, desde los años 50 las concentraciones de ozono en la baja atmósfera se han incrementado en una proporción media de 1-2% por año (Sandroni y Anfossi, 1994) en estrecha relación con las condiciones meteorológicas, dato concordante con otras previsiones para este hemisferio en donde el crecimiento anual se estima en 1,6% (Académie des Sciences, 1990). Por el contrario, en estaciones remotas del Hemisferio Sur, los niveles son más bajos que para latitudes comparables a las del Hemisferio Norte y no existen evidencias claras de que se observe una tendencia positiva, llegando incluso a observarse en la Antártida una tendencia negativa en los niveles de ozono troposférico durante la estación cálida (Sandroni y Anfossi, 1994). En las regiones tropicales el ozono es aportado, fundamentalmente, por reacciones fotoquímicas en relación con la quema de biomasa; los escasos datos disponibles para los trópicos muestran que el ozono troposférico es menos abundante que en latitudes medias y relativamente más abundante en el norte de los trópicos que en el sur. Al ser la vida media del ozono en verano relativamente corta, el transporte de ozono en rangos muy amplios estaría también limitado.

Para la obtención de ozono, en diferentes escalas, se han descrito varios métodos. Uno de los más clásicos parte de permanganato potásico y ácido sulfúrico:



Puede obtenerse también en reacción reversible a partir de oxígeno, bien a elevadas temperaturas (1.500° C), mediante descargas eléctricas silenciosas, mediante intensa radiación electromagnética o por irradiación con luz ultravioleta de alta frecuencia.

Por el contrario, en frío tiende a descomponerse para formar oxígeno. Esta descomposición es tanto más fácil cuanto más concentrado esté el ozono y tiene lugar cerca de los 100° C; por ello no es posible producirlo a elevadas concentraciones, ni tampoco almacenarlo, por lo que suele generarse en los puntos de consumo mediante instalaciones ozonificadoras. En ellas, el ozono sobrante se reduce a oxígeno molecular, bien en fase acuosa, mediante carbón activo, o en fase gaseosa, en contacto con catalizadores o por reducción térmica. La descomposición vía catalítica es la más utilizada: a temperaturas aproximadas de 50°C, el 100% de ozono se convierte en oxígeno.

Las aplicaciones del ozono han sido numerosas y son consecuencia de las reacciones de oxidación. Así, se ha utilizado para la depuración del aire en atmósferas confinadas y esterilización de las aguas, tanto potables como de procesos, residuales y usos recreativos. La principal ventaja del empleo del ozono en estos tratamientos es

que después de la ozonización, se descompone en oxígeno sin modificar el sabor, olor o aspecto, ni presentar efectos secundarios como ocurre con otros oxidantes (cloro). Se ha utilizado también en la industria alimentaria como desinfectante y en la síntesis de algunas esencias vegetales (vainilla, heliotropina). En la industria química se emplea en la decoloración de celulosas, papel y fibras textiles y, a veces, para el blanqueo de telas y almidón; también en procesos de oxidación básicos referentes a metales, fenoles, colorantes o cianuros. Ambientalmente, como oxidante de dioxinas, en la recuperación de suelos contaminados y en el control de olores en los depuradores de gases.

Las determinaciones de ozono se realizan con fotómetros, aplicando una luz monocromática cuya longitud de onda corresponde al máximo de absorción del cuerpo medido; el debilitamiento de la luz refleja su concentración. La medida de la concentración de ozono según estos criterios -tal como recogen algunas normativas europeas como la alemana (Deutsche Einheitsvesfarhen)- presenta el método fotométrico como el procedimiento cuantitativo más adecuado para la medida de esta concentración en líquidos y gases. La fórmula a aplicar es:

$$C = \frac{DO \cdot M \cdot 1000 \cdot (1 + 0,00367 \cdot t) \cdot 1013}{e \cdot \varepsilon \cdot p}$$

en donde:

C = Concentración de ozono en g / Nm<sup>3</sup> (0° C, 1013 mbar)

DO = densidad óptica medida.

M = masa molecular del ozono (g / mol)

e = espesor de la capa de la cubeta (cm)

ε = coeficiente de extinción molar (3024 cm<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> · l)

p = presión atmosférica tomada en el lugar de medida (mbar)

t = temperatura (°C)

Los aparatos que realizan esta medición deben cumplir dos condiciones: que la luz de medida sea monocromática de longitud de onda igual a 253,7 nm. y que exista una correlación precisa con la absorción óptica. Para ello se insertan filtros neutros de transparencia definida (5, 20, 50 y 65%) en el circuito de medida.

La destrucción del ozono en la baja atmósfera se produce por reacciones químicas en el aire o por deposición sobre las superficies. La velocidad de deposición depende de las condiciones atmosféricas, como temperatura o estabilidad, y de la naturaleza de la superficie. Así, la deposición sobre mares o lagos es muy baja, debido a la escasa solubilidad del ozono en agua. La deposición sobre superficies con vegetación depende de la absorción del ozono a través de los estomas de las hojas;

a este respecto, un eficiente sumidero para el ozono han demostrado ser los bosques caducifolios húmedos con presencia de rocío (Padro,1994) protegiendo al mismo tiempo las cubiertas vegetales. Se han medido flujos de ozono pequeños después de episodios de lluvia intensa (Leuning et al., 1979), así como se ha visto que los suelos inundados oponen una mayor resistencia a la acción del ozono que los suelos secos (Galbally y Roy, 1980). La explicación parece estar en la presencia de ciertas sales disueltas en estas superficies, sales que han sido investigadas en el rocío (Wesely et al.,1990) encontrando -en relación a la lluvia- mayores concentraciones de:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , así como pequeñas concentraciones de  $\text{H}^+$ .

La vida del ozono es, aproximadamente, 10 veces mayor en invierno que en verano, lo que permite que el ozono pueda ser transportado a largas distancias. Una vez en la troposfera limpia, en invierno y en latitudes medias, la vida del ozono puede ser superior a los 200 días (Liu et al., 1987). Este tiempo es mayor que el tiempo característico de transporte zonal, que es del orden de 30 días y, probablemente, mayor que el tiempo de transporte entre medias y más bajas latitudes en el Hemisferio Norte, que se supone inferior a 3 meses (Oort, 1983). La vida de este ozono de producción fotoquímica en invierno, en latitudes medias, es tan larga que el tiempo de vida final estaría probablemente gobernado por procesos de deposición superficial.

Si se asume una velocidad de deposición de  $1 \cdot 10^{-3}$  m/s sobre tierra y  $5 \cdot 10^{-4}$  m/s sobre los océanos (Colberk y Harrison, 1985) podría derivarse un tiempo de vida para latitudes medias de 150 días. Sin embargo, el ozono podría alcanzar las capas superiores de la troposfera mejor que su deposición, puesto que la velocidad de intercambio vertical en invierno es superior a  $10^{-3}$  m/s; en este caso, al menos el 50% del ozono sería transportado a largas distancias y, entre las diferentes rutas, el transporte hacia los trópicos podría ser un importante sumidero; a  $20^\circ$  de latitud y 500 mbar de presión, la vida media del ozono en invierno será como máximo de 35 días.

A nivel antrópico, el ozono está presente en la troposfera como contaminante secundario, esto es, no emitido directamente por ninguna fuente, sino producido a partir de compuestos precursores y radiación solar.

## **II.1. Precursores de los oxidantes fotoquímicos**

A comienzos de la década de los 50 (Haagen-Smit,1952) fueron identificados los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), especialmente los hidrocarburos, como los dos precursores químicos clave en la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos entre los que se encuentran el radical hidroperoxilo ( $\text{HO}_2$ ), radicales peroxilo orgánicos ( $\text{RO}_2$ ), peroxiacetilnitratos (PAN), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hidropéroxidos orgánicos ( $\text{ROOH}$ ) y el radical nitrato ( $\text{NO}_3$ ).

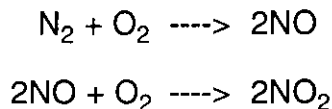
### **II.1.1. Óxidos de nitrógeno**

Se conocen ocho óxidos de nitrógeno diferentes, pero normalmente sólo dos tienen interés como contaminantes: el óxido nítrico (NO), gas incoloro, inodoro, no infla-

mable y tóxico; y, el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), gas pardo rojizo, tóxico y de olor asfixiante. La notación  $\text{NO}_x$  que se utilizará representa colectivamente a ambos óxidos, ya que los seis restantes se encuentran en equilibrio con los dos citados y en concentraciones tan extraordinariamente bajas que carecen de importancia.

Los  $\text{NO}_x$  proceden de una variedad de fuentes naturales entre las que destacan la emisión desde los suelos, fenómenos tormentosos y subsidencia atmosférica seguidas por emisiones desde el mar, oxidaciones amoniacales en la atmósfera y procesos volcánicos. Las emisiones de  $\text{NO}$  desde suelos se han estimado en un rango comprendido entre  $1 \cdot 10^9$  y  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  en verano, con un valor medio de  $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Williams et al., 1985). El valor medio de ozono producido desde este flujo de  $\text{NO}$  se estima, a su vez, en un rango entre  $0,5 \cdot 10^{11}$  y  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Entre las emisiones antrópicas, las principales fuentes son los procesos de combustión de materia carbonosa, tanto en fuentes estacionarias (calefacciones, centrales térmicas) como en fuentes móviles y en gran parte de los procesos industriales. En las ciudades su fuente principal es el tráfico a causa del calor derivado de la ignición. Al igual que en la industria, la mayor parte de los óxidos de nitrógeno se forman por la oxidación del nitrógeno atmosférico durante los procesos de combustión a temperaturas elevadas: el oxígeno y el nitrógeno del aire reaccionan para formar  $\text{NO}$ , oxidándose éste posteriormente a  $\text{NO}_2$ :



La forma habitual de emisión antrópica de  $\text{NO}_x$  a la atmósfera es como  $\text{NO}$ . El ciclo de estos productos se presenta en la fig. 2.

En las zonas rurales, los óxidos de nitrógeno pueden generarse también por la combustión de biomasa, siendo ésta una de las principales fuentes de emisión de estos productos a la atmósfera (Seiler y Crutzen, 1980).

Las variaciones estacionales de las fuentes naturales de  $\text{NO}_x$  son bastante diferentes de las fuentes antrópicas; así el 40% de las descargas eléctricas en el Hemisferio Norte sucede en verano frente a sólo el 5% en invierno (Turman y Edgar, 1982). Las emisiones biogénicas desde los suelos alcanzan también su máximo en verano ya que mantienen una fuerte dependencia de la temperatura del suelo (Williams et al., 1985). En cuanto a las emisiones antrópicas, si proceden de la combustión son independientes de la estación, aunque pueden ser algo más elevadas en invierno. Las que proceden de la combustión de biomasa se producen sobre todo en los trópicos y, especialmente, durante la estación seca. Dado que en el Hemisferio Norte la estación seca de los trópicos tiene lugar en invierno, puede concluirse que en esta estación y para nuestro hemisferio, las fuentes antrópicas dominan claramente las emisiones alcanzando una relación con respecto a las emisiones naturales que se ha calculado de 10:1 (Liu et al., 1987).

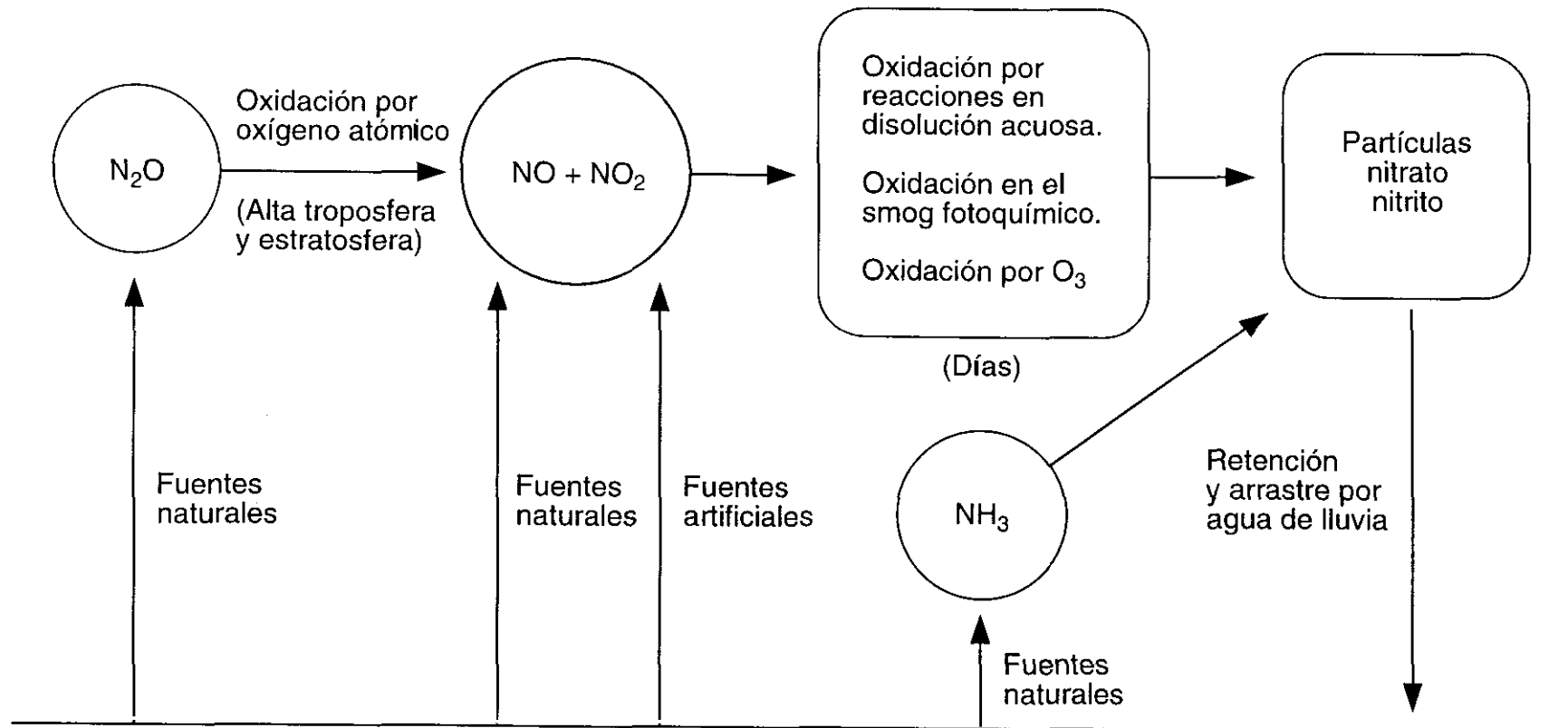


Figura 2. Ciclo del nitrógeno para los compuestos de nitrógeno de interés en contaminación atmosférica.

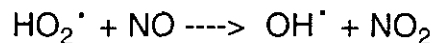
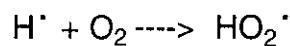
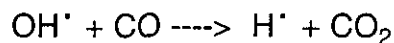
Si se distinguen las zonas urbanas de las rurales y remotas, se verá que en aquellas las concentraciones de óxidos de nitrógeno presentan un marcado ciclo diario: las mayores concentraciones se alcanzan durante las primeras horas de la mañana donde suelen superar las 10 ppb y llegar en ocasiones a las 100 ppb (Chameides et al., 1992); al final de la mañana y mediodía, la entrada de capas de aire superiores junto con el decrecimiento del tráfico conllevan una reducción sustancial de las concentraciones que volverán a aumentar a lo largo de la tarde aproximando su valor a las de la mañana.

Por el contrario, en el campo las concentraciones de NOx son mucho menores, aunque apreciables, puesto que pese al corto tiempo de residencia de estos productos en la atmósfera, suelen encontrarse valores de 1 ppb mostrando en intervalos cortos una gran variabilidad. Su origen parece ser antrópico, puesto que en sitios remotos, como en el mar, las concentraciones descienden al rango de 0,02 - 0,04 ppb (Gregory et al., 1990). Los mayores valores registrados en enclaves remotos terrestres, del orden de 0,08 ppb (Kaplan et al., 1988) pueden reflejar las emisiones biogénicas desde suelos. La evidente variación de las concentraciones desde medios urbanos a rurales y remotos confirma el origen mayoritariamente antrópico de los óxidos de nitrógeno.

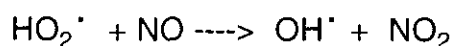
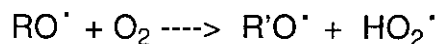
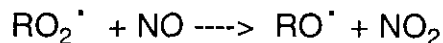
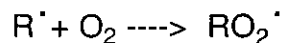
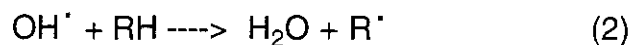
Los sumideros de los NOx varían temporalmente, encontrándose durante el día el principal sumidero de NO<sub>2</sub> en la reacción:



Los sumideros de NO se originan en los radicales OH los cuáles pueden reaccionar bien con el monóxido de carbono o con moléculas orgánicas. En el primer caso:



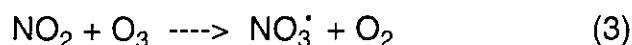
En el segundo:



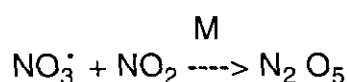
El NO<sub>2</sub>, a su vez se convierte en HNO<sub>3</sub> según la reacción (1). Teniendo en cuenta que la concentración de radicales OH en un día de verano sin nubosidad es de 3.10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>

en la capa límite atmosférica (WHO, 1978), el factor de conversión de  $\text{NO}_2$  en  $\text{HNO}_3$  es del 8% en hora diurna, predominando los procesos de deposición ácida en un amplio radio alrededor de las fuentes emisoras.

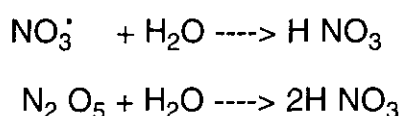
Durante la noche, la formación de ácido nítrico procede de:



lo que requiere bajas concentraciones de óxido nítrico por la alta afinidad de este producto hacia el radical  $\text{NO}_3^{\cdot}$  para formar  $\text{NO}_2$ . Debido a la rápida fotólisis del  $\text{NO}_3^{\cdot}$  sólo existen concentraciones apreciables de este radical ( 1 - 400 ppt) durante la noche. La reacción (3) es seguida por:



a lo que sigue, a su vez, la conversión de  $\text{NO}_3^{\cdot}$  y  $\text{N}_2 \text{O}_5$  a  $\text{HNO}_3$  sobre aerosoles o en fase gaseosa (Platt et al.,1984):



Las emisiones de  $\text{NO}_x$  en España alcanzaron el valor medio de  $3 \text{ Tm/Km}^2 \cdot \text{año}$ , con un rango comprendido entre 10 y  $40 \text{ Tm/Km}^2 \cdot \text{año}$  en las regiones más industrializadas (E.E.A., 1990).

### II.1.2. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Bajo este nombre suele agruparse un conjunto de compuestos orgánicos que debido a su baja presión de vapor están presentes en concentraciones importantes en las atmósferas contaminadas. Están constituidos por hidrocarburos y otros productos orgánicos que pueden llegar a constituir hasta 600 especies diferentes (Peñuelas,1993).

Su origen puede ser biogénico o antrópico. En el primer caso es emitido por vegetales y entre los productos más importantes que originan se encuentran el isopreno y los terpenos ( $\beta$ -cimeno,  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ - pineno). Las emisiones biogénicas suelen ser las más importantes si exceptuamos los núcleos urbanos y ciertas áreas industriales.

Entre las fuentes antrópicas destacan las emisiones de hidrocarburos. El origen de los hidrocarburos alifáticos son las combustiones de todos los tipos de carburantes así como la combustión de biomasa y otros diferentes tipos de residuos aunque, también, pueden ser emitidos desde pantanos, reino vegetal o desde el océano. De un origen más claramente antropogénico son los hidrocarburos aromáticos, especialmente los presentes en los aerosoles urbanos. Su formación se debe a la descomposición térmica de productos orgánicos, bien por combustión incompleta o por pirólisis.



lisis y pirosíntesis. Entre los hidrocarburos policíclicos detectados sobresalen por su importancia cuantitativa, y en este orden, el fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, benzofluorantenos, indeno(1,2,3-c,d)pireno y benzo(g,h,i)perileno (Méndez, 1996). El ciclo penta(c,d)pireno puede considerarse como el hidrocarburo de mayor actividad (Greenberg, 1989).

Contribuyen a su presencia atmosférica la evaporación de los depósitos de combustible, lo que también ocurre en procesos de transporte y distribución, así como la producción y consumo de pinturas, disolventes y barnices y la industria petroquímica. No todos los COVs se comportarán de igual manera en las reacciones fotoquímicas: su participación dependerá de su estructura química y su reactividad. Destacarán las olefinas, altamente reactivas en la formación de oxidantes, mientras que los hidrocarburos aromáticos presentarán una reactividad intermedia y muy baja los alifáticos.

Los hidrocarburos no metánicos (NMHC) suelen tomarse como los más representativos dentro de los COVs, tanto por ser los mejor conocidos, por ser contaminantes primarios entre los hidrocarburos y por reflejar mejor sus concentraciones las emisiones locales. Dado que la oxidación de hidrocarburos suele iniciarse mediante la reacción con radicales OH, puede definirse una relación de producción de ozono  $P_{O_3}(J)$  a partir de las especies de hidrocarburos J (Chameides et al., 1992) como:

$$P_{O_3}(J) = C_J C_{OH} K_{OH}(J) \varnothing(J)$$

en donde  $C_J$  es la concentración de hidrocarburos en ppb,  $C_{OH}$  corresponde a la densidad atmosférica de este radical,  $K_{OH}(J)$  es la constante de velocidad para la reacción entre especies J y OH; finalmente  $\varnothing(J)$  se define como el número de moléculas de ozono producidas por cada átomo de carbono de J especies oxidadas. Así, la importancia relativa de una u otra especie de hidrocarburos dependerá de las magnitudes relativas incorporadas al producto de las tres variables  $C_J$ ,  $K_{OH}$  y  $\varnothing$ . Por ese motivo, una especie que se encuentre en altas concentraciones no será necesariamente un precursor si no es reactivo con radicales OH y/o ineficaz en la producción de ozono; de la misma manera que especies en pequeña concentración pueden ser extremadamente reactivas. Tal es el caso del metano, el hidrocarburo más importante en la atmósfera, pero de importancia despreciable en la producción de ozono a causa de su baja reactividad. Alguno de los valores más típicos para  $K_{OH}$  se dan en la Tabla 2 cuyos valores se han calculado a 298°K; en ella puede apreciarse la variación en varios órdenes de magnitud entre unas y otras especies. La variabilidad de  $C_J$  y  $K_{OH}$  serán los factores dominantes que determinen la contribución de las diferentes especies de hidrocarburos en la producción de ozono.

Como las relaciones de destrucción de los NOx dependen fuertemente de las concentraciones de estos productos y de los hidrocarburos no metánicos (NMHCs), el incremento en la producción de ozono no es proporcional linealmente al incremento de los precursores, observándose de hecho en ciertas circunstancias (Lin et al., 1988) que la producción de ozono decrece con el incremento de las concentraciones de los precursores. Se ha definido así la eficiencia en la producción de ozono (Liu et

al., 1987) como el número de moléculas producidas de este compuesto por cada molécula de precursor consumida, lo que incluye además de los NO<sub>x</sub>, la composición de los NMHCs, la relación NMHCs / NO<sub>x</sub> y las concentraciones de fondo de hidrocarburos naturales, CO y metano. Generalmente la no linealidad media aumenta con la reactividad de la mezcla de hidrocarburos y la relación NMHCs / NO<sub>x</sub>. También su aumento se debe a la producción de ozono a través del incremento de RO<sub>2</sub> y HO<sub>2</sub>, a la reducción de las pérdidas de NO<sub>x</sub> por los menores niveles de OH y NO<sub>x</sub>, y por el aumento en la destrucción de ozono, lo que se atribuye principalmente a las reacciones de ozono con alquenos a niveles más altos de NO<sub>x</sub>. Las concentraciones de fondo de hidrocarburos naturales, CO y metano juegan un papel muy importante en la generación de no linealidad: cuando estos productos están ausentes y los NMHCs se equilibran con NO<sub>x</sub>, la eficiencia en la producción de ozono varía casi linealmente con los óxidos de nitrógeno en la mayoría de las situaciones.

Las emisiones de COVs en España alcanzaron el valor medio de 3,5 Tm/Km<sup>2</sup>·año, con valores superiores a las 10 Tm/Km<sup>2</sup>·año en las regiones más industrializadas (E.E.A., 1990).

## **II.2. La contaminación fotoquímica (smog fotoquímico)**

La contaminación fotoquímica se produce al reaccionar entre sí los óxidos de nitrógeno, los hidrocarburos y el oxígeno en presencia de la fracción ultravioleta de los rayos solares. La formación de los oxidantes se favorece en situaciones estacio-

**Tabla 2. Valores de K<sub>OH</sub> para varios hidrocarburos y CO.**

<b>Especies</b>	<b>K<sub>OH</sub> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup></b>	<b>K<sub>OH</sub> (especies)/ K<sub>OH</sub> (propeno)</b>
Isopreno	9,7 x 10 <sup>-11</sup>	3,9
Ciclohexeno	6,6 x 10 <sup>-11</sup>	2,6
Cis-2-buteno	6,2 x 10 <sup>-11</sup>	2,5
Propeno	2,5 x 10 <sup>-11</sup>	1,0
<i>m-y p</i> -xileno	2,4 x 10 <sup>-11</sup>	0,96
Tolueno	6,0 x 10 <sup>-12</sup>	0,24
Butano	2,5 x 10 <sup>-12</sup>	0,10
Etano	2,7 x 10 <sup>-13</sup>	0,011
Monóxido de carbono	2,4 x 10 <sup>-13</sup>	0,010
Metano	8 x 10 <sup>-15</sup>	0,00032

(Middleton et al., 1990)

narias de altas presiones (anticiclones) asociadas a una fuerte insolación y vientos débiles que dificultan la dispersión de los contaminantes primarios.

En síntesis, el proceso se inicia en las primeras horas de la mañana como consecuencia de la intensa emisión de hidrocarburos y NO derivada del comienzo de la actividad en las grandes ciudades. El óxido nítrico se oxida a dióxido de nitrógeno aumentando la concentración de este último en la atmósfera. Las concentraciones superiores de NO<sub>2</sub> unido a la radiación solar más intensa ponen en marcha el ciclo fotolítico de este producto, generando oxígeno atómico que al transformarse en ozono incrementa su concentración, así como la de radicales libres procedentes de hidrocarburos. Éstos al combinarse con cantidades apreciables de NO impiden que se complete dicho ciclo aumentando rápidamente la concentración de ozono.

A medida que la radiación solar es más fuerte se favorece la formación de oxidantes fotoquímicos. Cuando disminuyen las concentraciones de los precursores (NO<sub>x</sub> e hidrocarburos) cesa la formación de oxidantes y sus concentraciones disminuyen a lo largo del día (fig. 3). Las concentraciones de NO<sub>2</sub> presentan un máximo desplazado 3 horas del máximo correspondiente al NO.

La contaminación fotoquímica puede estudiarse más detalladamente en las tres fases que la constituyen: fase de inducción, fase activa y fase final.

**La fase de inducción** consiste en la formación de ozono por desplazamiento del ciclo fotolítico del NO<sub>2</sub>; comienza a partir del NO y de su rápida conversión en dióxido de nitrógeno según el mecanismo descrito en II.1.1., al tiempo que se inicia el consumo de hidrocarburos reactivos y la formación de aldehídos.

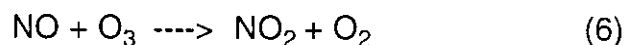
La reacción inicial supone la absorción de la radiación solar de longitud de onda inferior a los 400nm. por el dióxido de nitrógeno, descomponiéndose en NO y oxígeno atómico según:



El oxígeno atómico formado reacciona rápidamente con el oxígeno del aire para formar ozono:



En ausencia de COVs -especialmente hidrocarburos olefínicos y aromáticos- en la atmósfera, el ozono reacciona con el NO para formar de nuevo NO<sub>2</sub>, con lo que se cerraría el ciclo fotolítico de este producto, no siendo significativa la formación neta de ozono:



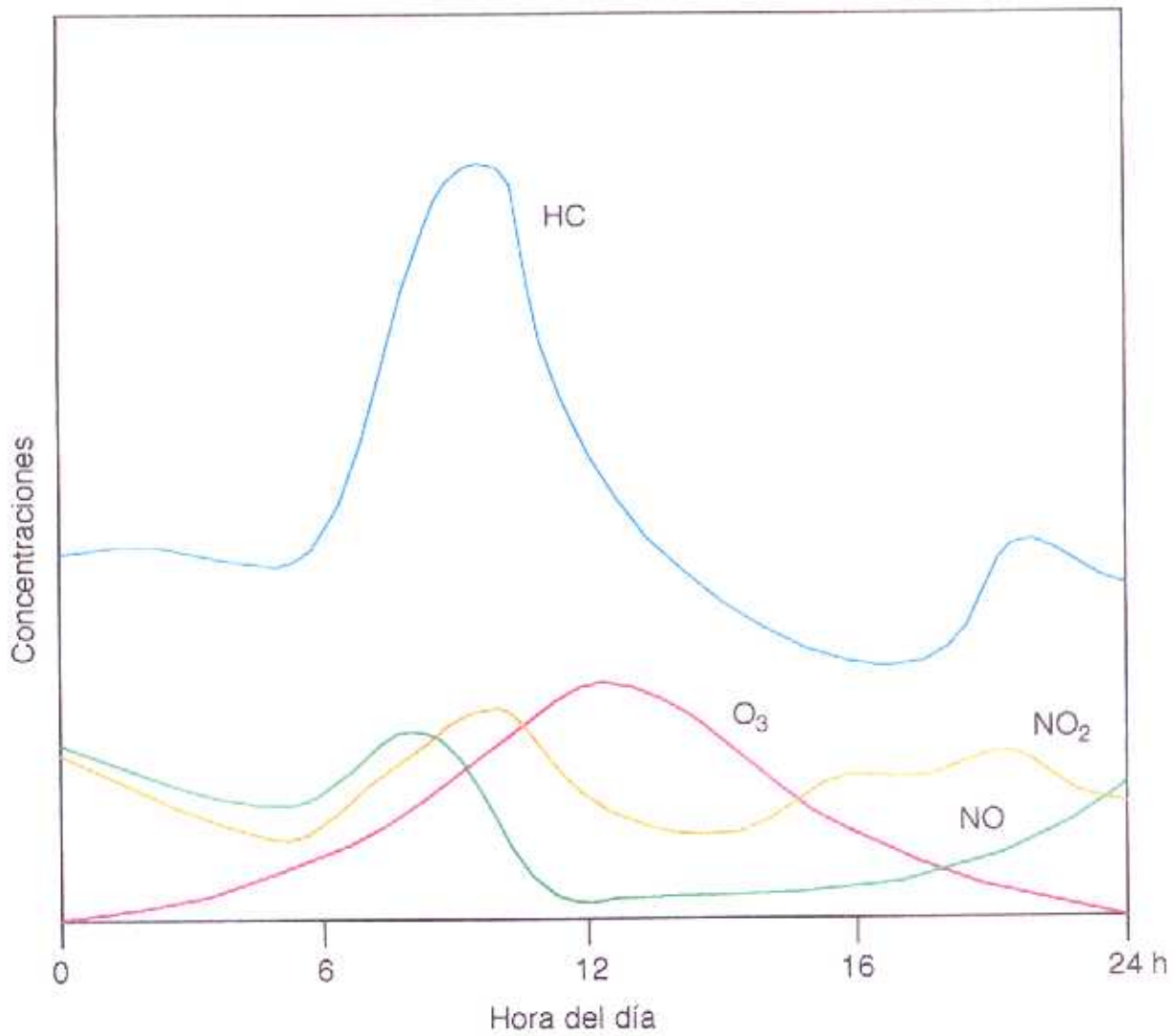


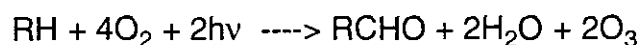
Figura 3. Variación de las concentraciones de contaminantes fotoquímicos en la atmósfera de las grandes áreas urbanas.

## La relación

$$[\text{NO}]_t [\text{O}_3]_t / [\text{NO}_2]_t$$

describe razonablemente bien las interrelaciones entre las concentraciones de óxido nítrico, dióxido de nitrógeno y ozono para atmósferas moderadas y altamente contaminadas (Calvert y Stockwell, 1983).

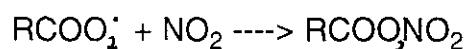
Sin embargo, en el aire urbano existe una amplia variedad de hidrocarburos que generan radicales oxigenados capaces de competir con el ozono para reaccionar con el óxido nítrico, consumiéndolo y favoreciendo la acumulación de ozono en la baja atmósfera. El mecanismo que lo explica (Seinfeld, 1986) se inicia con la reacción (2) y siguientes y cuyo resultado final es la formación de  $\text{NO}_2$ . Es seguida por las reacciones (4) y (5) con el neto final:



de tal manera que de una reacción inicial entre un hidrocarburo y un radical OH resultan dos moléculas de ozono y un compuesto carbonilo que, fotoquímicamente, produciría moléculas adicionales de ozono. Sin la presencia de hidrocarburos en la atmósfera la formación de ozono podría reducirse por un factor de 5 (Liu et al., 1987).

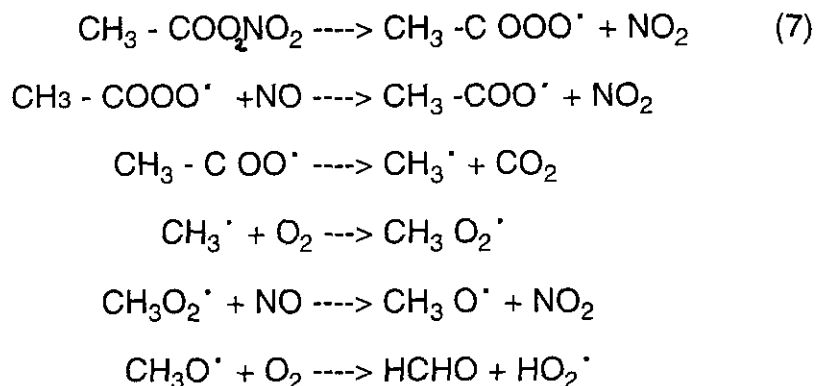
Las concentraciones máximas de ozono que se pueden alcanzar en atmósferas contaminadas dependerán no sólo de las concentraciones absolutas de COVs y  $\text{NO}_x$ , sino también de su cociente. Si éste es pequeño la formación de ozono se controla por la velocidad de reacción y el tipo de COV. Si el cociente es alto, el factor limitante será la baja concentración de  $\text{NO}_x$  y, por lo tanto, las diferencias entre COVs estarán menos marcadas (Dodge, 1984).

**La fase activa** se caracteriza por la acumulación de oxidantes, entre ellos el ozono, junto con la formación de radicales libres de gran actividad, al mismo tiempo que se produce un rápido consumo tanto de hidrocarburos como de  $\text{NO}_2$  (Hough y Derwent, 1987). Esto conlleva la acumulación de ozono que, al reaccionar con los hidrocarburos, genera dichos radicales que reaccionarán a su vez con otros radicales, con los contaminantes primarios y con los componentes del aire dando lugar a una mezcla compleja de productos oxidantes, siendo uno de los más importantes el nitrato de peroxiacetilo (PAN) que resulta a partir de los radicales de peroxiacilo, según la reacción:



El PAN es un producto oxidante y fitotóxico, reservorio de  $\text{NO}_x$  y de radicales libres y uno de los productos característicos de la contaminación fotoquímica. Se estima que el 40% de este producto se deposita a las 24 horas, actuando el resto de

reserva, especialmente de  $\text{NO}_2$  (Russel et al., 1985). Su descomposición se realiza por el siguiente mecanismo:



La velocidad de la reacción (7) es proporcional a la temperatura, de acuerdo con la ley de Arrhenius.

Además del ozono y PAN se forman otros productos, la mayor parte de los cuales interviene en reacciones fotoquímicas secundarias, siendo entre todos el ozono el más abundante. Esta razón unida a la relativa facilidad con que se miden las concentraciones de ozono en el aire, llevan a que se suela utilizar como índice de la contaminación fotoquímica.

En la formación de radicales los procesos dominantes son:

-Fotólisis de ozono para producir átomos de oxígeno  $\text{O} (^1\text{D})$  que reaccionarán con vapor de agua para producir radicales OH.

-Fotólisis del formaldehído para producir radicales hidroperóxido.

-Fotólisis de compuestos dicarbonilo, producidos por la degradación de los hidrocarburos aromáticos.

Cada uno de estos procesos se activa por la radiación solar, por lo que en todos los casos se sigue el mismo modelo diurno. Otras reacciones productoras de radicales como la de hidrocarburos con átomos de  $\text{O} (^3\text{P})$  aportan una contribución pequeña; en cuanto a la reacción del ozono con alquenos, suele ser sólo una importante fuente de radicales durante la noche. El descenso en las concentraciones de radicales está dirigido por la formación neta de ácido nítrico y la desaparición del peróxido de hidrógeno.

Se ha observado, también, que las concentraciones máximas a lo largo del smog fotoquímico de ozono y de radicales OH están correlacionadas, debido a que la fotólisis del ozono (y las siguientes reacciones entre  $\text{O} (^1\text{D})$  y vapor de agua) domina la producción de OH y a que la concentración de ozono alcanza su máximo en los

momentos del día en que la relación de fotólisis es mayor. A veces, un incremento en las concentraciones de OH precede a las de ozono debido a que las concentraciones de formaldehído alcanzan un máximo en las primeras horas del día y, en presencia de suficiente NO, el radical HO<sub>2</sub> es rápidamente convertido en OH.

El momento en que se alcanzan las concentraciones máximas de OH y HO<sub>2</sub> muestran también una correlación, ya que los radicales OH inician la degradación de los hidrocarburos siguiendo el mecanismo iniciado en la reacción (2) para producir radicales HO<sub>2</sub> con un perfil similar a la evolución del ozono y este radical.

Sin embargo, las concentraciones de ozono y de los PANs totales no están correlacionadas, lo que demuestra que los mecanismos que conducen a estas concentraciones están motivados por factores independientes. Para el ozono se basa en la conversión NO / NO<sub>2</sub> expresada en la reacción (6) e influida por las concentraciones de radicales peroxilo; en el caso de los PANs, su formación está relacionada con la producción de aldehídos y α-dicarbonilos cuya fotólisis produce los radicales peroxiacilo.

Durante la noche, la concentración de ozono disminuye por la formación de otros óxidos de nitrógeno (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) lo que contribuiría a la preparación de una nueva fase activa al día siguiente.

**La fase final** se produce cuando la deficiencia en NO e hidrocarburos produce la desaceleración en la formación de ozono. La disminución de NO<sub>2</sub> vendría dada por la formación de ácido nítrico / partículas de nitrato resultantes de reacciones homogéneas y heterogéneas y de su consiguiente deposición (Fernández et al., 1990).

El "smog fotoquímico" fue observado por primera vez en determinadas zonas de Los Ángeles (California, USA) en 1944. En 1952, tras producirse daños importantes en los cultivos de esta región, quedó demostrada la responsabilidad del ozono (Haagen Smit, 1952); desde entonces, y debido al denso tráfico y a la fuerte presencia de radiación solar, este smog oxidante ha sido habitual en este área (fig. 4) presentando, en ocasiones, concentraciones medias horarias de 200 a 350 ppb con picos, en los episodios de máxima intensidad, de 600 a 800 ppb (Bylin, 1990). Por ello, esta zona ha sido uno de los principales lugares de estudio de la contaminación fotoquímica (Hisham y Grosjean, 1991).

El proceso fotoquímico que se detalla presenta una alta complejidad por el elevado número de reacciones posibles, algunas de las cuales, con sus constantes, se presentan en la Tabla 3. Las reacciones inorgánicas recogidas son 54 (Hough, 1986) incluyendo los procesos finales de dispersión de HNO<sub>3</sub> hacia aerosoles de nitrato; el número de reacciones orgánicas varía en función de cada mecanismo, habiéndose descrito hasta 272 (Atkinson et al., 1982).

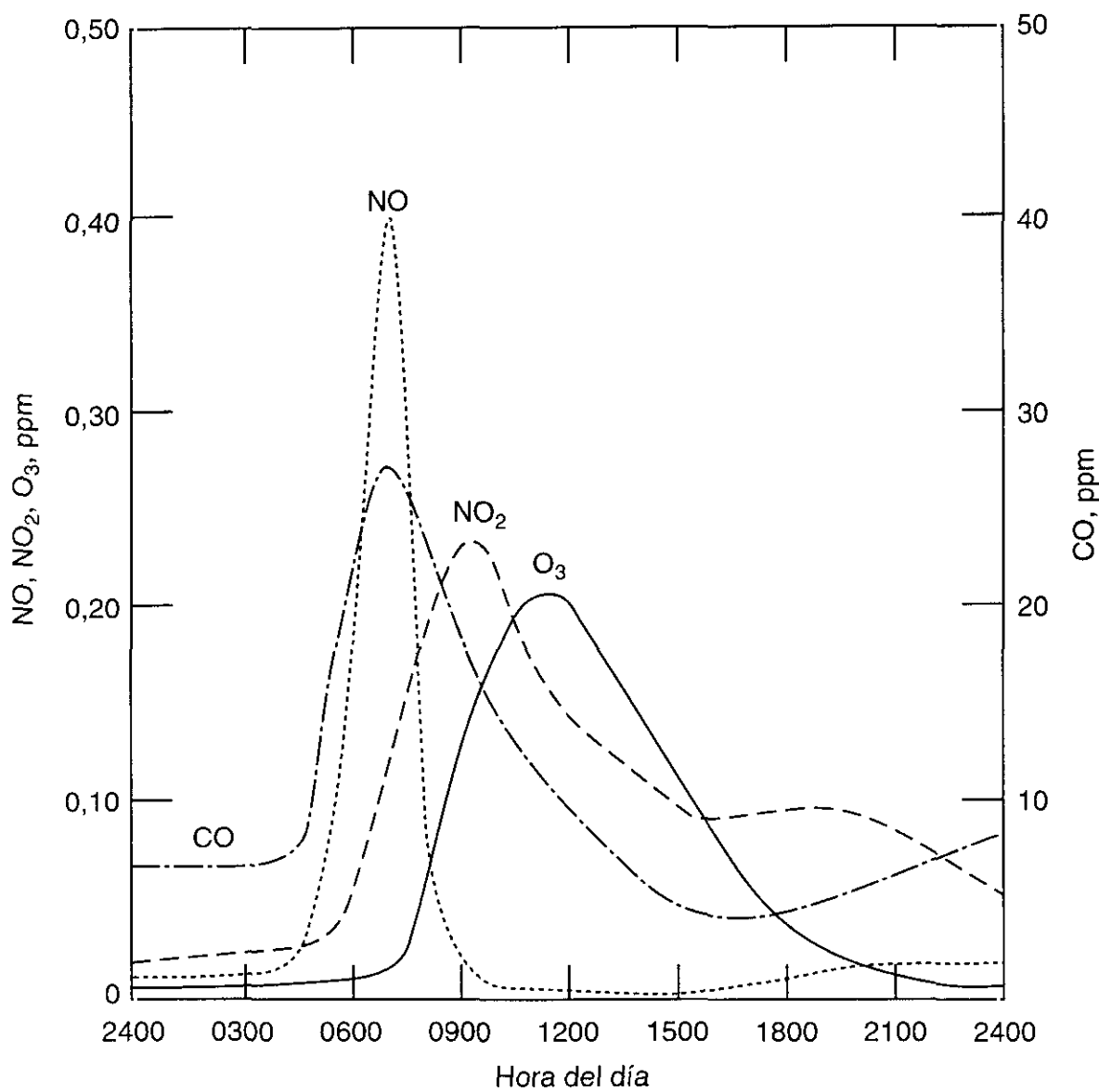


Figura 4. Concentraciones medias horarias de contaminantes en Los Ángeles (California) el 19 de Julio de 1965 (E.P.A., 1971)



Tabla 3. Mecanismo general para la contaminación fotoquímica del aire.

Principales reacciones en el sistema NO <sub>x</sub> /HO <sub>x</sub>	Constante de velocidad (1)	Energía de activación
1. NO <sub>2</sub> + hv → NO + O ( <sup>3</sup> P)	variable	
2. O ( <sup>3</sup> P) + O <sub>2</sub> + M → O <sub>3</sub> + M	3,9 x 10 <sup>-6</sup> exp (510/T)	-5,1 x 10 <sup>2</sup>
3. O <sub>3</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3,1 x 10 <sup>3</sup> exp (-1450/T)	1,5 x 10 <sup>3</sup>
4. NO <sub>2</sub> + O ( <sup>3</sup> P) → NO + O <sub>2</sub>	1,34 x 10 <sup>4</sup>	
5. NO <sub>2</sub> + O ( <sup>3</sup> P) → NO <sub>3</sub> <sup>·</sup>	3,6 x 10 <sup>3</sup>	
6. NO + O ( <sup>3</sup> P) → NO <sub>2</sub>	5,6 x 10 <sup>2</sup> exp (584/T)	
7. NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → NO <sub>3</sub> <sup>·</sup> + O <sub>2</sub>	1,8 x 10 <sup>2</sup> exp (-2450/T)	2,45 x 10 <sup>3</sup>
8. NO <sub>3</sub> <sup>·</sup> + NO → 2NO <sub>2</sub>	2,8 x 10 <sup>4</sup>	
9. NO <sub>3</sub> <sup>·</sup> + NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,19 x 10 <sup>2</sup> exp (861/T)	1108 x 10 <sup>4</sup>
10. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	7,44 x 10 <sup>15</sup> exp (-10317/T)	
11. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HONO <sub>2</sub>	-1,5 x 10 <sup>-5</sup>	
12. NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HONO <sup>·</sup>	2,2 x 10 <sup>-9</sup>	
13. HONO <sup>·</sup> + HONO <sup>·</sup> → NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1,4 x 10 <sup>-3</sup>	
14. O <sub>3</sub> + hv → O <sub>2</sub> + O ( <sup>1</sup> D)	variable	
15. O <sub>3</sub> + hv → O <sub>2</sub> + O ( <sup>3</sup> P)	variable	
16. O ( <sup>1</sup> D) + M → O ( <sup>3</sup> P) + M	3,0 x 10 <sup>4</sup> exp (107/T)	
17. O ( <sup>1</sup> D) + H <sub>2</sub> O → 2OH <sup>·</sup>	3,4 x 10 <sup>5</sup>	
18. HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + NO <sub>2</sub> → HONO <sup>·</sup> + O <sub>2</sub>	<10 <sup>-3</sup> k <sub>19</sub>	
19. HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + NO <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	58,2 exp (1006/T)	
20. HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + NO <sub>2</sub>	1,72 x 10 <sup>15</sup> exp (-10015/T)	-2,4 x 10 <sup>2</sup>
21. HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + NO → NO <sub>2</sub> + OH <sup>·</sup>	1,2 x 10 <sup>4</sup>	
22. OH <sup>·</sup> + NO → HONO <sup>·</sup>	1,7 x 10 <sup>4</sup>	
23. OH <sup>·</sup> + NO <sub>2</sub> → HONO <sub>2</sub>	(1,477 x 10 <sup>15</sup> )10 <sup>-11,6 T/(17,4 + T) x (280/T)<sup>1/2</sup></sup>	
24. HONO <sup>·</sup> + hv → OH <sup>·</sup> + NO	variable	
25. CO + OH <sup>·</sup> → CO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	4,4 x 10 <sup>2</sup>	
26. OH <sup>·</sup> + HONO <sup>·</sup> → H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	9,75 x 10 <sup>3</sup>	-1,2 x 10 <sup>3</sup>
27. HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3,7 x 10 <sup>3</sup>	
28. OH <sup>·</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	4,4 x 10 <sup>4</sup>	
29. OH <sup>·</sup> + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + O <sub>2</sub>	2,22 x 10 <sup>3</sup> exp (-1000/T)	9,7 x 10 <sup>2</sup>
30. HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + O <sub>3</sub> → OH <sup>·</sup> + 2O <sub>2</sub>	1,1 x 10 <sup>2</sup> exp (-1275/T)	5,8 x 10 <sup>2</sup>

(1) expresada en la forma de Arrhenius o con sus valores a 25°C. Unidad: ppm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>

Tabla 3. Continuación

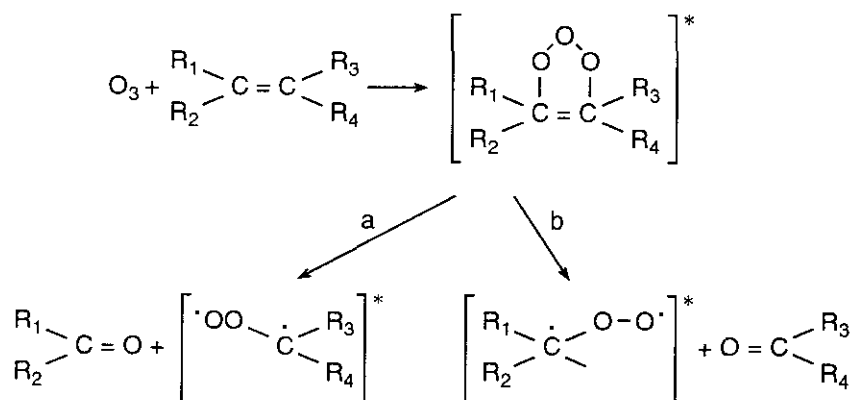
Principales reacciones en el sistema $\text{NO}_x/\text{HO}_x$	Constante de velocidad (1)
31. $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{HCO}^\cdot$	variable
32. $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	variable
33. $\text{HCHO} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{HCO}^\cdot$	$2,1 \times 10^4$
34. $\text{HCO}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$	$8,4 \times 10^3$
35. $\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{RO}_2^\cdot + \text{HCO}^\cdot$	variable
36. $\text{RCHO} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{RCO}_3^\cdot$	$2,1 \times 10^4$
37. $\text{OL} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2^\cdot$	$6,06 \times 10^3 \exp(544/T)$
38. $\text{OL} + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2^\cdot + \text{RCO}_3^\cdot$	$6,06 \times 10^3 \exp(-38/T)$
39. $\text{OL} + \text{O}_3 \rightarrow 0,5\delta\text{HCHO} + (1-0,5\delta)\text{RCHO}$ $+ 0,5\epsilon(\zeta + 0,5\eta)\text{RO}_2^\cdot$ $+ 0,25\epsilon(\zeta + \eta)\text{RO}_2^\cdot$ $+ 0,25\epsilon\zeta\text{OH}^\cdot$ $+ 0,25\epsilon\eta\text{RO}^\cdot$ $+ 0,25\epsilon\eta\text{HCO}^\cdot$	$9,01 \exp(-1900/T)$
40. $\text{ALK} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2^\cdot$	$2,6 \times 10^4 \exp(-560/T)$
41. $\text{ALK} + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2^\cdot + \text{OH}^\cdot$	$7,1 \times 10^4 \exp(-2900/T) + 1,3 \times 10^5 \exp(-2250/T)$
42. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2^\cdot$	$3,2 \times 10^3 \exp(385/T)$
43. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{RO}_2^\cdot + \text{HCO}^\cdot$	$8,1 \times 10^3 \exp(-565/T)$
44. $\text{RO}^\cdot \rightarrow \alpha\text{HO}_2^\cdot + (1 - \alpha)\text{RO}_2^\cdot + \beta\text{HCHO} + \gamma\text{RCHO}$	$2,0 \times 10^5$
45. $\text{NO} + \text{RO}^\cdot \rightarrow \text{RONO}$	$4,9 \times 10^4$
46. $\text{RONO} + h\nu \rightarrow \text{RO}^\cdot + \text{NO}$	variable
47. $\text{NO}_2 + \text{RO}^\cdot \rightarrow \text{RONO}_2^\cdot$	$1,55 \times 10^4$
48. $\text{NO}_2 + \text{RO}^\cdot \rightarrow \text{RCHO} + \text{HONO}$	$k_{47}/(k_{47} + k_{48}) = 0,92$ para $\text{R} = \text{CH}_3$
49. $\text{NO}_2 + \text{RO}_2^\cdot \rightarrow \text{RO}_2^\cdot + \text{NO}_2$	$5,5 \times 10^3$
50. $\text{NO}_2 + \text{RO}_2^\cdot \rightarrow \text{RCHO} + \text{HONO}_2$	5,5
51. $\text{RO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}_2^\cdot$	0,5 (est.)
52. $\text{NO} + \text{RO}_2^\cdot \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}^\cdot$	$1,2 \times 10^4$ (est.)
53. $\text{NO} + \text{RCO}_3^\cdot \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}_2^\cdot$	$3,8 \times 10^3$
54. $\text{NO}_2 + \text{RCO}_3^\cdot \rightarrow \text{PAN}$	$2,07 \times 10^3$
55. $\text{PAN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RCO}_3^\cdot$	$4,77 \times 10^{16} \exp(-12516/T)$

(1) expresada en la forma de Arrhenius o con sus valores a 25°C. Unidad:  $\text{ppm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  (Falls y Seinfeld. 1978)

Se han propuesto hasta 20 mecanismos para explicar la contaminación fotoquímica, entre los cuales se han considerado seis como los más precisos; corresponden a los que han sido descritos por Dodge (1977), Atkinson (1982), Killus y Whitten(1982), Demerjian(1982), Penns y Walton (1982) y McRae y Seinfeld(1983). Aunque se partió en todos de idénticas condiciones iniciales, se alcanzaban niveles de predicción muy diferentes para los máximos esperados de ozono. La revisión de estos mecanismos (Leone y Seinfeld, 1985) permitió detectar los eslabones responsables de estas discrepancias y en las que variaban considerablemente las constantes de velocidad o las secuencias de reacciones; reajustadas éstas, los valores finales resultaron más acordes.

Los mecanismos y las cinéticas de las reacciones del ozono con compuestos orgánicos en condiciones atmosféricas no se conocieron hasta 1970, investigándose extensamente desde entonces (Atkinson y Carter, 1984). Posteriormente se supo que la gran mayoría de productos orgánicos para los que se dispone de datos cinéticos y que reaccionan con el ozono de forma significativa -con velocidad de reacción suficientemente alta- contienen enlaces carbono-carbono insaturados en forma de doble o triple enlace; no obstante, algunos compuestos conteniendo nitrógeno, tales como aminas, hidracinas, diazocompuestos e hidrazonas y, posiblemente, algunos organometálicos también reaccionan con ozono a velocidades significativas, pero con diferentes mecanismos que con los compuestos insaturados. Algunas reacciones orgánicas de interés para la contaminación atmosférica se presentan a continuación.

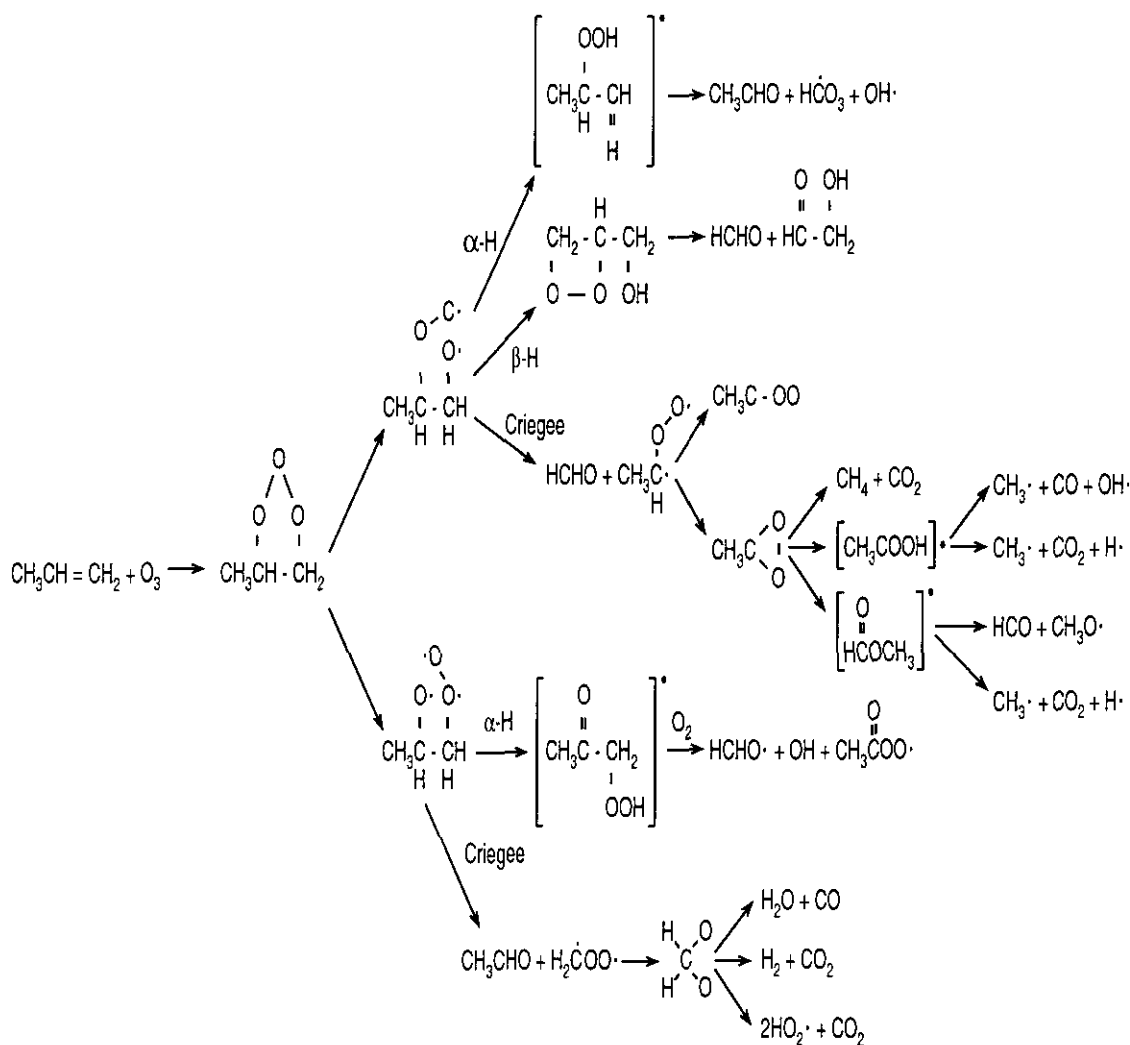
La reacción con alquenos se desarrolla por los siguientes mecanismos (Herrón et al.,1982):



en donde las constantes son de la forma  $K_a \approx K_b$ , lo que no ocurre para otras reacciones similares como con los haloalquenos, en donde  $K_a / K_b \approx 3,2$  (Zhang et al.,1983) ni con cicloalquenos (Niki et al., 1983).

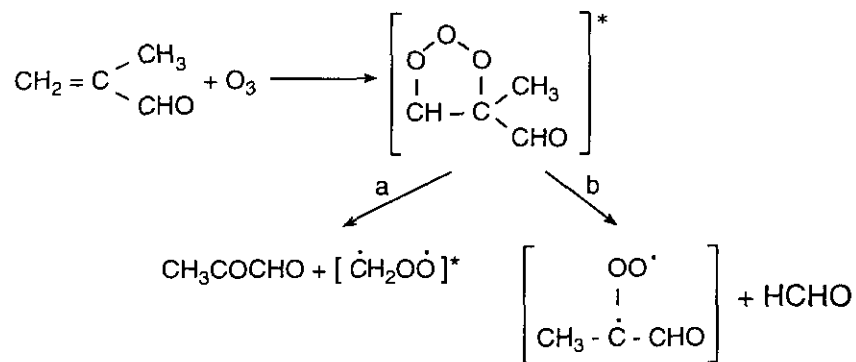
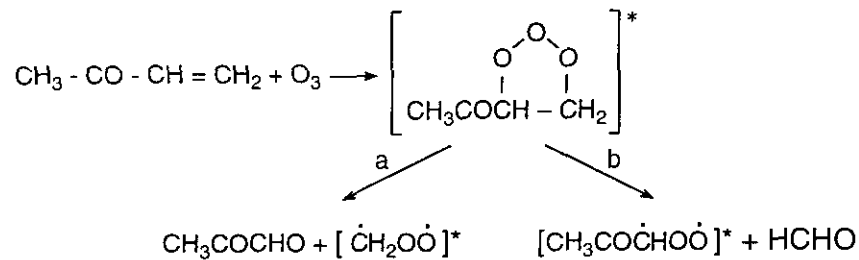
Las reacciones con propileno se han estudiado frecuentemente en las cámaras de smog como ejemplo del mecanismo general de reacción entre el ozono y las olefinas. El paso determinante es la formación inicial de un molozónido; la apertura del anillo dará

lugar a un rápido equilibrio entre las formas posibles del birradical oxiperoxi, pudiendo descomponerse el radical según el mecanismo de Criegee o bajo una  $\alpha$  o  $\beta$  eliminación de H (O'Neil y Blumstein, 1973), tal como se muestra a continuación:

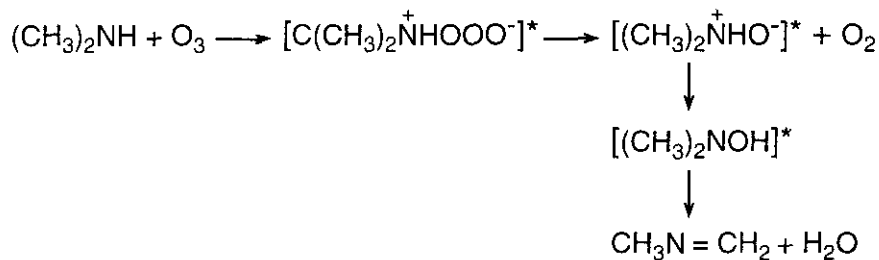
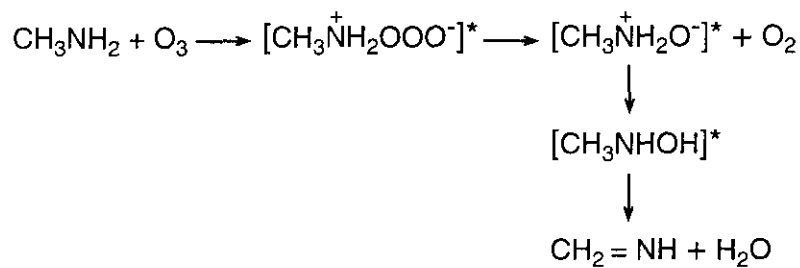


La velocidad de reacción cuando el ozono se adiciona a un doble enlace carbono-carbono se incrementa en función de la naturaleza, número y orientación de los sustituyentes que estén dispuestos sobre este enlace. Algunos como fenilo, metilo y otros grupos alquilo y acetilo tienden a aumentar la constante de velocidad a temperatura ambiente, mientras que otros como formilo, clorometilo, ciano, cloruro o fluoruro tienden a reducirla. En general, como era de esperar, los sustituyentes electrófilos tienden a disminuir la constante de velocidad, mientras que los sustituyentes donantes de electrones tienden a aumentarla. Este efecto es totalmente consistente con la naturaleza electrofílica del ozono en su reacción con dobles y triples enlaces carbono-carbono.

En el caso de compuestos orgánicos conteniendo oxígeno, como metilvinilcetona o metacroleína, los mecanismos de reacción serían los siguientes (Lloyd et al., 1983)

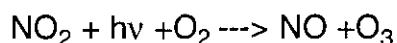
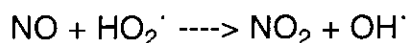
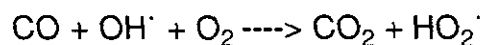


Los mecanismos de las reacciones con las aminas más sencillas son (Oltman, 1981):

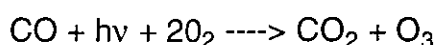


Entre las reacciones inorgánicas, debido a ser un contaminante habitual en las atmósferas urbanas e industriales, merece destacarse la relación  $\text{CO} / \text{O}_3$ , aunque

sea a menor escala que otros productos, el monóxido de carbono puede contribuir a la producción de ozono según las siguientes reacciones:



con el neto final:



### **II.3. Influencia de la meteorología en los procesos fotoquímicos**

Para los objetivos de este trabajo resulta imprescindible contar con los procesos físico-químicos desarrollados en los episodios de contaminación y, además, con las condiciones meteorológicas que juegan un papel fundamental en la distribución del ozono.

Se pueden considerar tres grandes apartados:

- el relacionado directamente con la producción / destrucción fotoquímica del ozono
- el asociado con el transporte del mismo o de los precursores / consumidores
- el asociado con los procesos de mezcla vertical turbulenta.

Es difícil aislar la influencia de cada uno de estos aspectos ya que suelen estar estrechamente conectados: así, por ejemplo, una fuerte insolación está generalmente asociada al desarrollo de ciclos convectivos, de la misma manera que el enfriamiento nocturno favorece la formación de una inversión desde tierra.

Desde el punto de vista de los elementos meteorológicos existe una correlación preferente entre los valores máximos de ozono diarios y los valores máximos de temperatura del aire, siendo poco significativa la correlación con la humedad y la velocidad del aire (Wackter y Bayly, 1987). La dependencia con la dirección es también elevada, si bien la relación se da principalmente con los procesos de transporte.

Las estaciones que miden ozono situadas en terreno llano o en el fondo de valles suelen mostrar un característico ciclo diario, con valores máximos registrados una o dos horas después del mediodía local y con mínimos antes de la salida de el sol. En estos emplazamientos la variación diurna del ozono parece estar relacionada con la mezcla convectiva de los estratos superiores, apareciendo las concentraciones máximas cuando el transporte neto desde arriba es más efectivo. Las condiciones nocturnas de máxima estabilidad conducen a mínimos de concentración en ausencia de otros agentes.

En las estaciones situadas en partes altas de montañas no suelen apreciarse grandes variaciones diarias y, en cualquier caso, resultan de pequeña amplitud. Estos

emplazamientos suelen estar barridos por las capas de aire altas, sin contacto directo con el suelo, en las que la concentración se mantiene más homogénea, en ausencia de procesos de producción o destrucción.

En emplazamientos costeros sometidos a circulaciones de brisa, con ciclo diurno, es posible encontrar un máximo secundario por la noche, cuando las masas de aire transportadas tierra adentro durante el día retornan envejecidas en el flujo de tierra.

Las nubes juegan un papel importante también en las concentraciones de ozono medidas en la troposfera, a escala regional y global (Lelieveld y Crutzen, 1991). El papel de las nubes se manifiesta en varios aspectos, no todos suficientemente descritos: por un lado, afectan a la distribución espacial de las especies químicas, que son transportadas verticalmente por las corrientes ascendentes y descendentes en el seno de la nube; las gotitas de lluvia absorben y reflejan radiación solar, con lo que alteran la intensidad y composición espectral de la misma; por último, introducen modificaciones en los procesos químicos por la fase líquida, derivando parte de la reactividad hacia procesos heterogéneos.

Algunas reacciones en fase acuosa / gas y en fase acuosa, con sus correspondientes constantes de reacción se presentan en las Tablas 4 y 5. Las especies citadas aparecen en la fig. 5 donde se expresa la variación temporal de las concentraciones normalizadas en fase gaseosa por sus valores iniciales en una simulación de 30 minutos en donde se las sitúa en el centro de la convección a 2 Km. de altura. El comportamiento de la mayor parte de los productos -incluidos los típicos de la contaminación fotoquímica- cuando se representa su concentración frente al tiempo, puede ser interpretado de la forma siguiente:

-Disminuyen durante el intervalo de crecimiento nuboso (0-4 minutos), con la excepción del ácido fórmico; es debido a la recogida y absorción de especies en las gotas. La disminución es más amplia para la mayor parte de las especies solubles ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en que la ley del equilibrio de Henry se alcanza en pocos minutos.

-Posteriormente aumentan ligeramente y se estabilizan durante la conversión de nube a agua (4 -13 minutos). Los procesos microfísicos de autoconversión y fusión de gotas actúan redistribuyendo especies entre las fases nubosa y lluviosa; con relación a la redistribución de especies químicas, estos procesos tienden a desplazar los intercambios gas / agua puesto que los coeficientes de transferencia de masa dependen del tamaño de la gota, sin embargo, las concentraciones gaseosas pronto se estabilizan. También el pequeño incremento entre 4 y 7 minutos parece estar relacionado con la velocidad vertical máxima observada (7m/s) y refleja un transporte vertical ascendente de especies con concentraciones más altas desde zonas más bajas.

- Las especies se reducen cuando el agua de lluvia alcanza su máximo (13 minutos) y comienza la precipitación (13-17 minutos). Con esta precipitación la atmósfera se enfría y se produce una corriente descendente de aire. La disminución general de las concentraciones gaseosas se debe, probablemente, a la entrada de partículas desde mayor altura y que fueron arrastradas por las nubes.

-Se incrementan cuando las nubes se disipan y tiene lugar la sedimentación (17-27 minutos). También la evaporación completa de las partículas de agua da lugar a un incremento en las concentraciones de aire. Finalmente, este incremento se debilita con el principio de una nueva célula convectiva después de 27 minutos.

Esta evolución general de cada especie química depende de su solubilidad y de las constantes de Henry calculadas para una temperatura media de 14° C. Las variaciones temporales son especialmente pronunciadas para las especies solubles citadas anteriormente.

**Tabla 4. Reacciones de equilibrio en fase gas/agua**

Reacciones	H
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^{-14} \exp(-6716 (1/T - 1/298))$
$\text{O}_3(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{aq})$	$1,1 \times 10^{-2} \exp(2300 (1/T - 1/298))$
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$7,4 \times 10^4 \exp(6615 (1/T - 1/298))$
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$2,2 \times 10^{-12} \exp(-3730 (1/T - 1/298))$
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}_{\text{(aq)}}$	$2,2 \times 10^2 \exp(5653 (1/T - 1/298))$
$\text{CH}_2\text{O}_{\text{(gas)}} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$6,3 \times 10^3 \exp(6425 (1/T - 1/298))$
$\text{HNO}_3(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq})$	$2,1 \times 10^5 \exp(8700 (1/T - 1/298))$
$\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	15,4
$\text{HO}_2^{\cdot}(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{HO}_2^{\cdot}(\text{aq})$	$2,0 \times 10^3 \exp(6600 (1/T - 1/298))$
$\text{HO}_2^{\cdot}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{O}_2^{\cdot-}(\text{aq}) + \text{H}^+$	$3,5 \times 10^{-5}$
$\text{OH}^{\cdot}(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{OH}^{\cdot}(\text{aq})$	$9,0 \times 10^3$
$\text{NO}_2(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{aq})$	$6,4 \times 10^{-3} \exp(2500 (1/T - 1/298))$
$\text{NO}_{\text{(gas)}} \rightleftharpoons \text{NO}_{\text{(aq)}}$	$1,9 \times 10^{-3} \exp(1480 (1/T - 1/298))$
$\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}(\text{aq})$	$2,0 \times 10^3 \exp(6600 (1/T - 1/298))$
$\text{HCO}_2\text{H}_{\text{(gas)}} \rightleftharpoons \text{HCO}_2\text{H}_{\text{(aq)}}$	$3,7 \times 10^3 \exp(5700 (1/T - 1/298))$
$\text{HCO}_2\text{H}_{\text{(aq)}} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$	$1,8 \times 10^{-4} \exp(-1510 (1/T - 1/298))$

Las constantes de la ley de Henry se expresan en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  y las constantes de disociación en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a 298° K.

(Levieveld y Crutzen, 1991)



Los procesos microfísicos que actúan dentro de una nube convectiva pueden jugar un papel no sólo como vía de eliminación de especies químicas, sino también como un eficiente mecanismo de almacenamiento.

La distribución del ozono y sus precursores ha sido medida en Europa mediante una red de 40 estaciones de superficie considerando el transporte desde la estratosfera, la producción y destrucción por vía fotoquímica -teniendo en cuenta las condiciones de nubosidad, dispersión de precursores y cantidad de vapor de agua presente- y deposición en el suelo. La distribución vertical del ozono se ha registrado en 7 estaciones mediante globos dirigidos, provistos de sondas electroquímicas y estaciones detectoras de superficie, tal como se muestran con sus abreviaturas en la fig. 6.

Las principales características de la variación estacional del ozono troposférico se muestran en la fig.7 y son el resultado de las medidas tomadas en las estaciones

**Tabla 5. Reacciones en fase acuosa**

Reacción	$K_v$
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH\cdot$	$9,2 \times 10^{-6}$
$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3,2 \times 10^{-5}$
$CH_2(OH)_2 + OH\cdot + O_2 \rightarrow HCO_2H + HO_2\cdot + H_2O$	$2,0 \times 10^9 \exp(-1500(1/T - 1/298))$
$HCO_2H + OH\cdot + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2\cdot + H_2O$	$1,6 \times 10^8 \exp(-1500(1/T - 1/298))$
$HCO_2^- + OH\cdot + O_2 \rightarrow O_2 + HO_2\cdot + OH^-$	$2,5 \times 10^9 \exp(-1500(1/T - 1/298))$
$O_3 + O_2^- + H_2O \rightarrow OH\cdot + OH^- + 2O_2$	$1,5 \times 10^9 \exp(-1500(1/T - 1/298))$
$HO_2\cdot + O_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^- + O_2$	$1,0 \times 10^8 \exp(-1500(1/T - 1/298))$
$H_2O_2 + OH\cdot \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	$2,7 \times 10^7 \exp(-1715(1/T - 1/298))$
$CH_3O_2\cdot + O_2^- + H_2O \rightarrow CH_3O_2H + OH^- + O_2$	$5,0 \times 10^7 \exp(-1610(1/T - 1/298))$
$CH_3O_2H + OH\cdot \rightarrow CH_3O_2\cdot + H_2O$	$2,7 \times 10^7 \exp(-1715(1/t - 1/298))$
$CH_3O_2H + OH\cdot \rightarrow CH_2(OH)_2 + OH\cdot$	$1,9 \times 10^7 \exp(-1860(1/T - 1/298))$

-Las constantes de velocidad de reacción están tomadas a 298° K.

-Los valores dados de constantes de velocidad de fotodisociación se toman en referencia al ecuador, en julio, a 700 mbar.

(Levieveld y Crutzen, 1991)

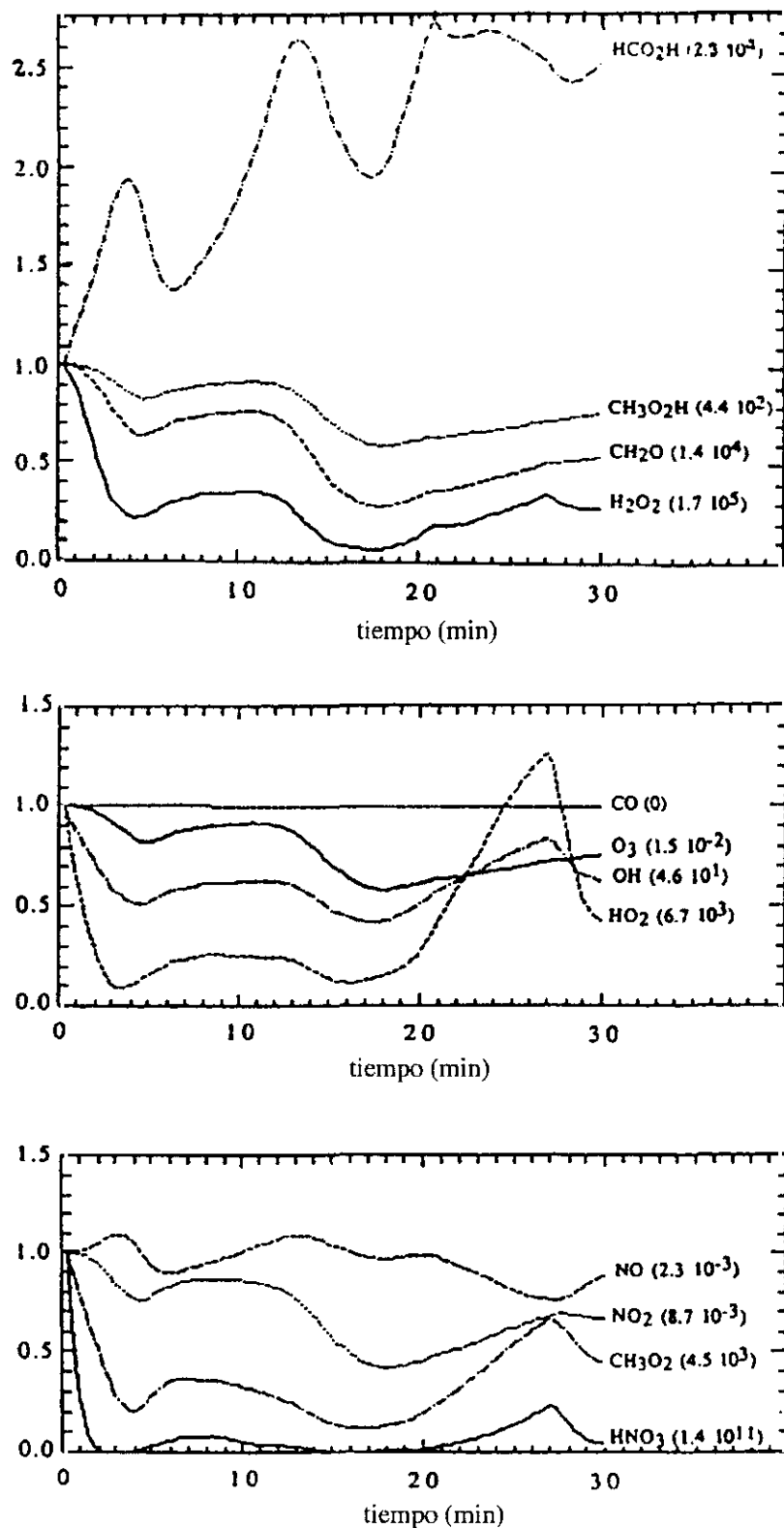


Figura 5: Evolución temporal de las concentraciones de especies fotoquímicas. (Grégoire, P.J. et al., 1994)

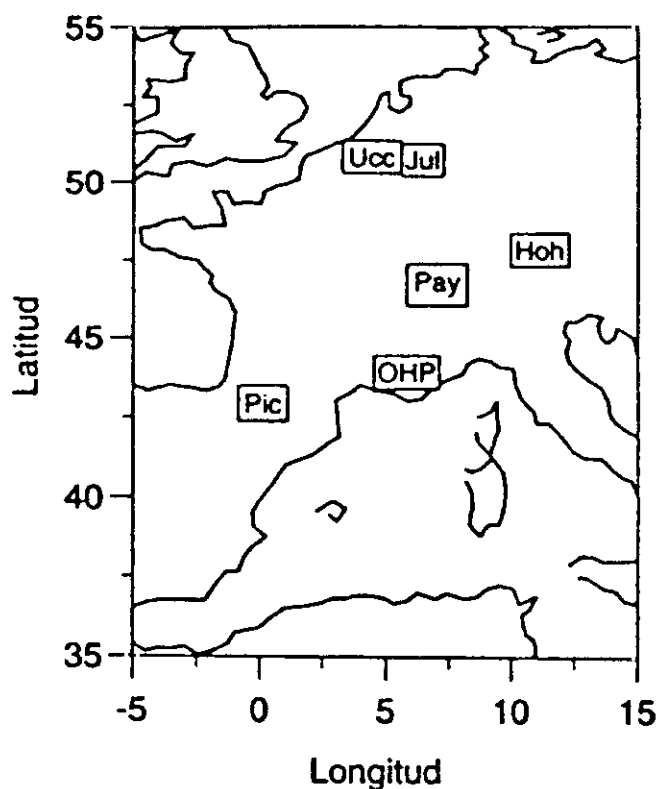


Figura 6. Estaciones de registro de ozono en Europa Occidental usando sondas electroquímicas.

anteriormente representadas y en donde la variable es la altura (Beekmann et al., 1994). Son las siguientes:

- Doble máximo en mayo y julio y un mínimo en diciembre en la media troposfera.
- Amplitud del 40% entre el máximo primavera / verano (62 ppb) y el mínimo de invierno (36 ppb) en el nivel de 500 hPa.
- Cambio en el máximo de ozono hacia abril / mayo en la troposfera superior (300 hPa).
- Máximo en julio (54 ppb) y un mínimo en diciembre / enero (33 ppb) en los niveles inferiores de la troposfera (850 hPa).

Estos resultados plantean varias cuestiones sobre si las mayores concentraciones de ozono en primavera / verano, las mayores concentraciones en latitudes más altas o los mayores valores registrados en alguna de las estaciones (Ho) tienen su origen en procesos dinámicos, en particular los cambios estratosfera / troposfera, o se deben, por el contrario, a una producción fotoquímica de ozono.

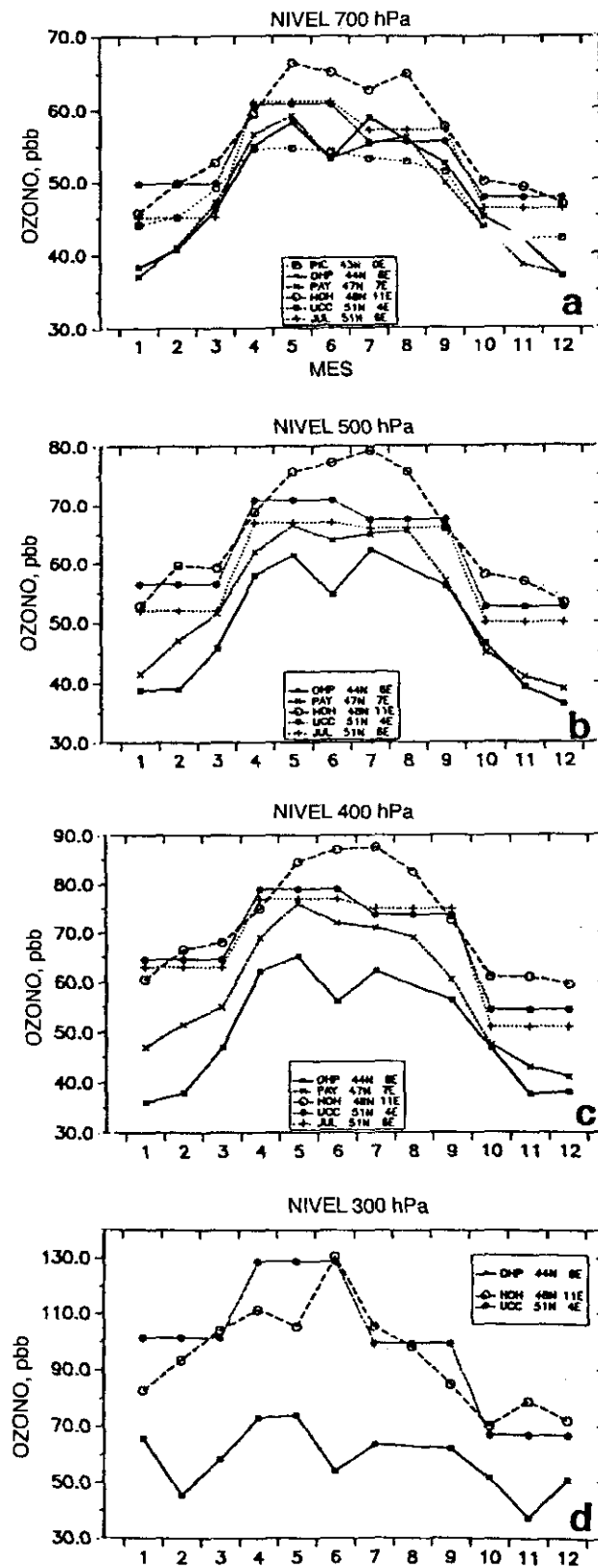


Figura 7. (a,b,c,d). Variación estacional del ozono atmosférico en las estaciones europeas (Beckman et al., 1994)

La variación estacional del gradiente vertical del ozono y la variabilidad del ozono en la media troposfera muestran que aquel es más positivo durante abril a julio ( $>2$  ppb / Km entre 850 y 400 hPa) y cercano a cero durante el intervalo noviembre - febrero. Esto es consistente con las fuentes más fuertes en el límite de la troposfera (zona de intercambio con la estratosfera) y los sumideros más fuertes en el suelo, mediante deposición, durante la primavera / verano que durante el período otoño / invierno.

Las medidas finales en todas las estaciones de esta red europea mostraron que las concentraciones de ozono en la troposfera libre se habían incrementado durante los últimos 20 años entre el 1,5-2% anual (Nedelec, 1991), lo que parece estar directamente relacionado con el aumento de las emisiones antrópicas de sus precursores, aun admitiendo la influencia -especialmente cuando empleamos series temporales cortas- de las variables dinámicas más relacionadas con las concentraciones de ozono.

En España, junto a las consideraciones anteriormente indicadas, hay que destacar la presencia de tres factores que pueden contribuir a aumentar las concentraciones atmosféricas de ozono. En primer lugar, la radiación solar que, como ya se ha visto (II-2) ocupa un lugar fundamental en el mecanismo de la contaminación fotoquímica y cuyos niveles en España son, en general, altos (fig. 8) a excepción de las regiones costeras del Atlántico y el Cantábrico, que deberán ser menos favorables a la formación de ozono. En segundo lugar, las elevadas temperaturas que, además de aumentar las velocidades de reacción incrementan las emisiones de COVs, tanto de origen natural como antrópico; en España, las temperaturas medias anuales más elevadas se dan en el sur y en el litoral mediterráneo (fig. 9), extendiéndose también durante el verano a las dos mesetas y el Valle del Ebro. Finalmente, el régimen de vientos, en donde además de los vientos sinópticos y de influjo continental deberán considerarse las brisas generadas desde la costa.

La difusión, transporte y ciclos químicos de estos contaminantes atmosféricos en el Sur de Europa y, en particular, en las regiones mediterráneas puede ser significativamente diferente de las observaciones realizadas en el Norte y Centro de Europa, debido a las características orográficas y climáticas. Buen ejemplo de ello es la Península Ibérica, en donde la región mediterránea juega un importante papel en los procesos de transporte.

Durante el período estival, los procesos meteorológicos que se desarrollan en la región mediterránea están dominados por dos grandes sistemas rectores situados a ambos extremos de la cuenca: el anticiclón de las Azores al Oeste y la baja Euroasiática al Este. Los sistemas depresionarios frontales procedentes del Atlántico siguen trayectorias que pasan fundamentalmente al Norte de los Alpes. Entre ambos centros rectores, se produce un flujo divergente hacia latitudes meridionales sobre la Gran Llanura Húngara y, más al sur, hacia el Norte de Africa vía el mar Adriático y Jónico y/o el mar Negro y el Egeo hacia la cuenca levantina. Sobre el Mediterráneo occidental predomina una zona de altas presiones relativas, favorecida por la subsistencia del anticiclón Atlántico no compensada sobre la Península Ibérica.

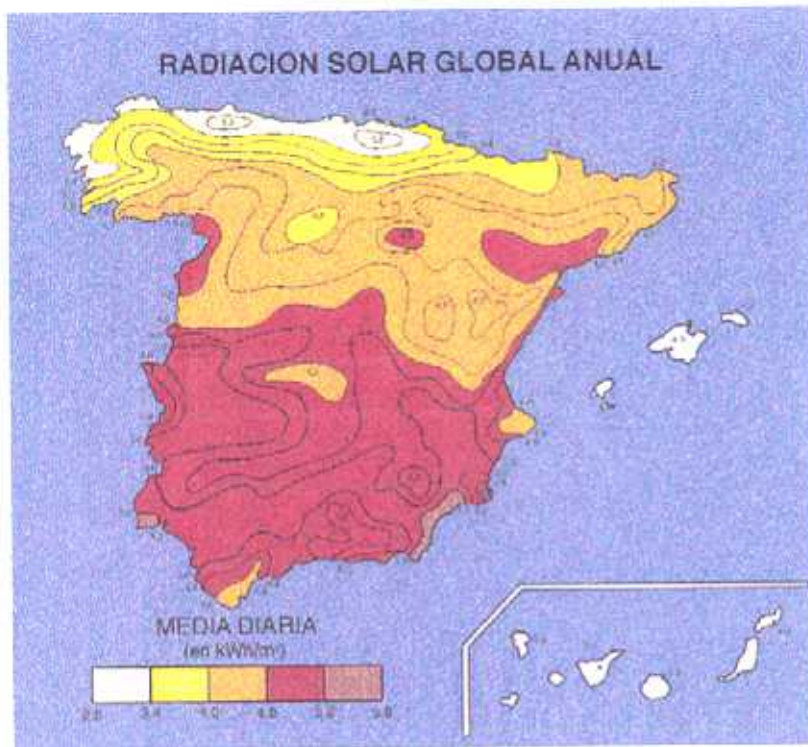


Figura 8. Niveles de radiación solar anual en España (I.M.N.)

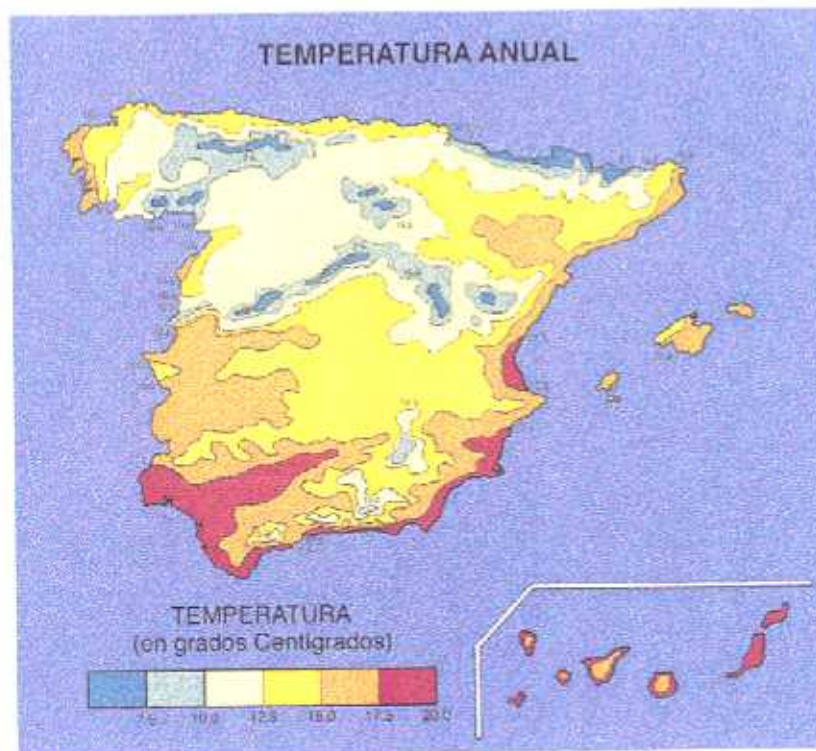


Figura 9. Niveles de temperatura anual en España (I.M.N.)

La climatología, la elevada insolación estival, las propiedades del suelo y la especial orografía que rodean la cuenca mediterránea, propician el desarrollo de intensos ciclos de brisa costera, flujos de montaña o combinación de ambos, dependiendo de la geometría específica de la costa. Las mismas condiciones favorecen la formación de extensas células convectivas (Fig. 10) de gran desarrollo vertical sobre las principales áreas terrestres siendo dos ejemplos representativos las bajas térmicas Ibéricas o de Anatolia (Kurita, 1985). Tales circulaciones, típicamente en el rango de la meso-escala, tienen un marcado período diurno, modificando sustancialmente la circulación general en la baja y media troposfera durante el día.

Las características de continentalidad del territorio Peninsular favorecen, en los días de intensa insolación estival, el desarrollo de una baja térmica (Fig. 11) que se convierte en el eje director de gran parte de las circulaciones a nivel mesoescalar en la Península Ibérica experimentando una oscilación diaria de reforzamiento diurno y relajación nocturna, con importantes implicaciones igualmente en el transporte de contaminantes a larga distancia. Su orografía, con una meseta central y cadenas montañosas dispuestas paralelas a la costa, y con valles que penetran hacia el interior, favorece el acoplamiento del sistema convectivo central y de las brisas de mar y de valle. Las medidas realizadas en la costa mediterránea española muestran que se produce brisa de mar en más del 60% de los días del año. (Millán et al., 1990).

El resultado de estos procesos es que las capas bajas costeras son arrastradas hacia el interior, elevándose con el frente de brisa hasta situarse en el nivel de retorno, a distintas alturas según el grado de desarrollo de la circulación. Asimismo, pue-

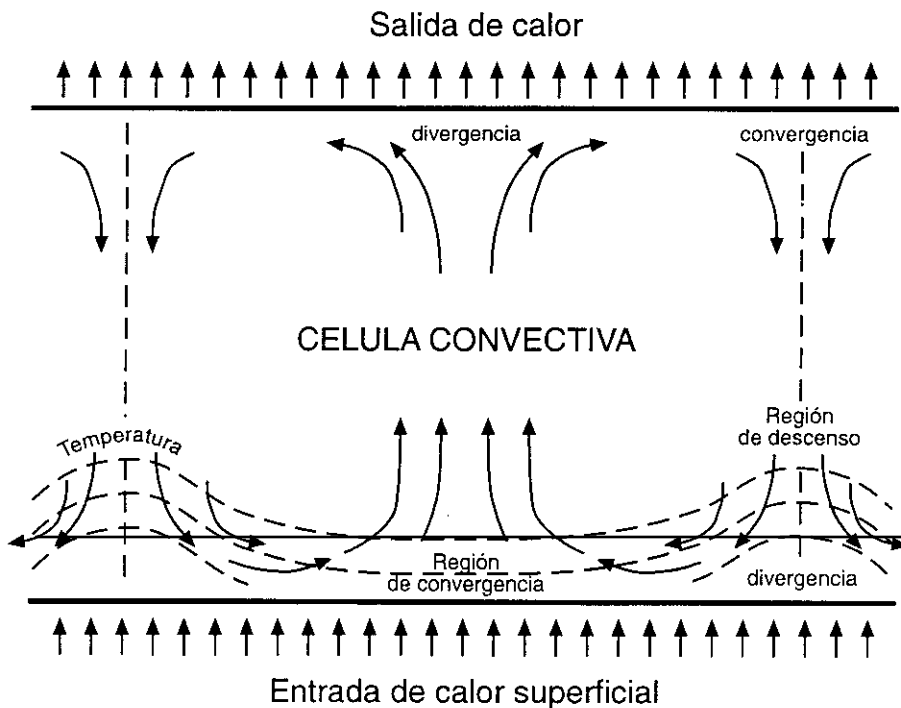
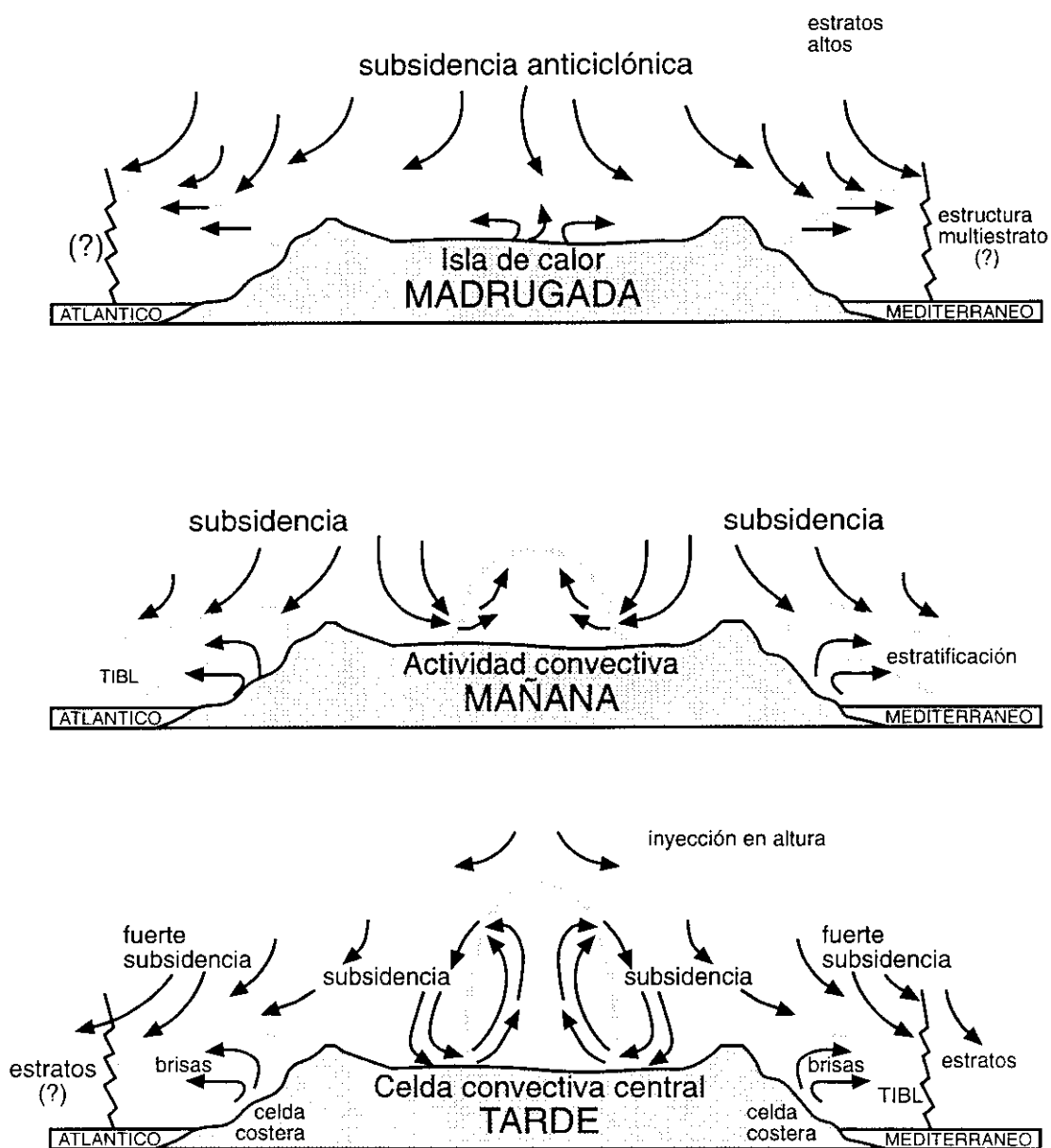


Figura 10. Formación de células convectivas.



Límite de celdas circulatorias y masas aéreas costeras

Figura 11. Sección trasversal esquemática de la Baja Térmica tal como se deduce de las observaciones meteorológicas y de la calidad del aire (Millán et al., 1993)



den llegar a penetrar por los valles hasta grandes distancias tierra adentro, (fig. 12), incorporándose entonces el flujo convectivo de la baja térmica interior, que puede inyectar las masas aéreas de niveles bajos a varios miles de metros de altitud, en unas alturas regidas ya por la circulación general.

Esta trayectoria la siguen los contaminantes emitidos en los centros industriales ubicados principalmente en la franja costera, que pueden desplazarse hasta más de 100 Kms. tierra adentro. Durante el recorrido se van produciendo las transformaciones fotoquímicas en la masa contaminada, incorporándose el efecto de las emisiones biogénicas encontradas en su desplazamiento. La conexión con la baja térmica peninsular puede inyectarlos directamente, junto con los oxidantes procedentes del área de Madrid, hasta alturas de 3 a 5 Km.

La formación de la baja térmica peninsular en verano bajo condiciones anticiclónicas debilita el proceso general de subsidencia sobre la Península, produciéndose la compensación dinámica sobre el Mediterráneo. Ello intensifica el proceso general

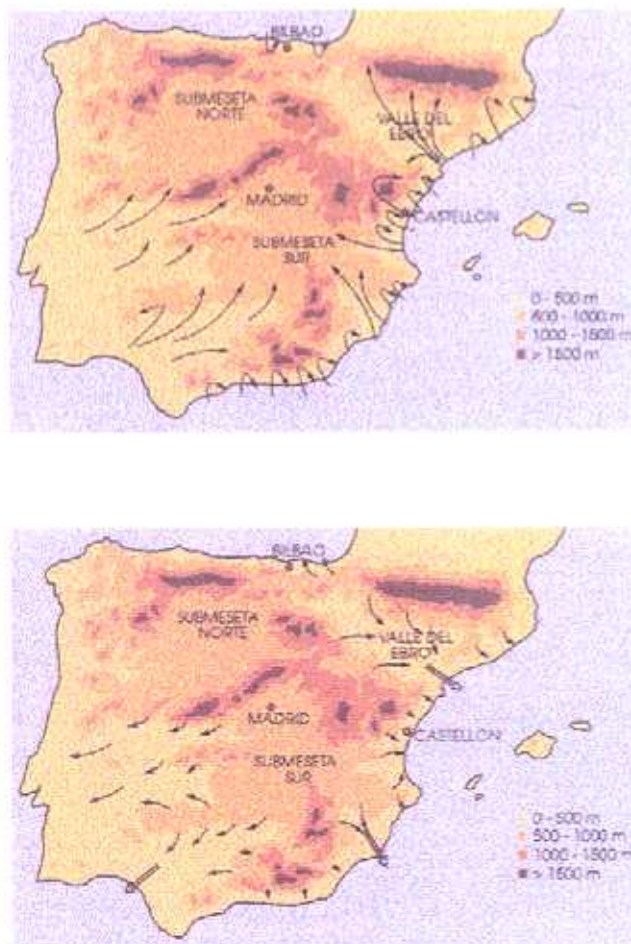


Figura 12. Estructura propuesta para las circulaciones dentro del sistema de la Baja Térmica Ibérica: Perspectiva horizontal.

de hundimiento sobre el mar (más frío) de los flujos de retorno de las células costeras, con lo que se refuerza la formación de estratos desacoplados en altura, separados entre sí por inversiones que se van intensificando a medida que se produce el proceso de hundimiento.

Los estratos generados sobre el mar constituyen verdaderas capas de reserva de contaminantes en altura, aisladas entre sí, que contienen las emisiones en superficie arrastradas tierra adentro por las brisas de mar. Experimentos con trazadores han mostrado que los tiempos de recirculación, desde la emisión inicial en el flujo de brisa hasta su regreso nuevamente en niveles bajos, procedentes del mar, son del orden de 2 a 3 días (Mantilla et al., 1996). Ello supone que las emisiones nuevas lo son en un aire envejecido, lo que añadido a la radiación solar constituye un gran reactor fotoquímico que opera a lo largo de las costas mediterráneas casi todos los días, desde la primavera al otoño.

En la cuenca mediterránea, en verano, la dinámica de los contaminantes atmosféricos está dominada por procesos que abarcan desde las escalas locales a la mesoescala beta, con marcados ciclos diurnos. Los procesos de convección a gran escala sobre algunas regiones y las ascendencias topográficas en otras, pueden inyectar contaminantes envejecidos a la troposfera media (hasta 5 Km.), donde son susceptibles de incorporarse a la dinámica a gran escala dentro de Europa Central y Meridional. En el caso de que los vientos en altura produzcan un transporte neto hacia el primer cuadrante se podrían explicar los elevados valores de ozono registrados en los Alpes en verano (v. II.4) (Stocwell et al., 1993).

#### **II.4. Efectos de la contaminación por ozono.**

Se tratarán los efectos que la contaminación por ozono produce sobre los seres humanos, animales, vegetación y materiales terrestres, así como su participación en el problema global del efecto invernadero.

En el primer punto se describirán los efectos derivados del carácter oxidante del ozono en humanos, tratándose también algunos estudios epidemiológicos realizados en zonas en donde la contaminación fotoquímica es habitual para pasar después a considerar el ozono en ambientes laborales y su acción dentro de los grupos de población más afectada.

La vegetación y los cultivos son muy sensibles a la acción de los oxidantes fotoquímicos y por ello, en el segundo punto, se describirán los mecanismos de actuación del ozono sobre las plantas y su interferencia en la fotosíntesis y los procesos metabólicos generales. Se referirán también algunos estudios previos realizados en zonas afectadas, incluyendo la zona mediterránea europea.

Posteriormente, se conocerá el ataque que el ozono realiza a los productos que contengan dobles enlaces y que afectarán a bienes tanto de valor industrial como cultural.

Se pretende demostrar el riesgo potencial que la contaminación por ozono supone para todos los organismos vivos y algunos materiales inertes. Los valores límite serán considerados también en este mismo capítulo.

#### **II.4.1. Sobre seres humanos y organismos animales.**

De forma similar a otros oxidantes fotoquímicos, el ozono produce irritación de los ojos, fosas nasales, garganta y bronquios, causando inflamación en las mucosas y conjuntiva.

La exposición a bajos niveles de gases oxidantes causa daño a los tejidos en el conducto de unión bronquio-alveolar. Las reacciones agudas producidas después de una exposición breve producen inflamación epitelial, edema intersticial, hipertrofia celular e influjo de los macrófagos. Si la exposición se prolonga se desarrollan daños progresivos a los tejidos epitelial e intersticial, así como hiperplasia epitelial, proliferación de fibroplastos y acumulación en la matriz intersticial. Después de una exposición continuada se produce la deposición de cantidades de membrana base y fibras de colágeno, además de un aumento en el número de fibroplastos intersticiales. Análisis morfométricos detallados en la región alveolar cercana tras la exposición crónica al ozono muestran cómo el volumen de las fibras de colágeno se incrementan significativamente (Crapo et al., 1992).

La mayor parte de los gases cuando se inhalan penetran hasta los alvéolos. Hay dudas sobre si el ozono puede penetrar a las partes más profundas del sistema respiratorio, atravesando las dobles capas de lípidos sin reaccionar, postulándose más bien reacciones anteriores cuyos productos serían los responsables de la toxicidad asociada a la exposición al ozono. Sea, pues, el ozono o sus derivados, se producen fuertes reacciones en los tejidos conduciendo a una broncoconstricción profunda e incremento de Raw (resistencia del aire). Mediante reacción con grupos sulfhidrilo o por la descomposición de ácidos grasos insaturados en la célula, pueden producirse radicales libres que podrían alcanzar a la peroxidación de lípidos en la superficie pulmonar con las subsiguientes perturbaciones en las membranas celulares y en el metabolismo y función de la célula.

La respuesta inflamatoria es habitual tras la exposición al ozono. Una elevada exposición (400 ppb durante 2 horas) induce una respuesta inflamatoria aguda en humanos, evidenciada por cambios celulares y bioquímicos asociados con la inflamación (Koren et al., 1989). A concentraciones de 120 ppb la respuesta esperada es tos, laxitud, cefaleas y dolores pectorales al inspirar profundamente.

La respuesta inflamatoria inducida por ozono procede del hecho de que los exudados inflamatorios contienen células y factores solubles que pueden iniciar cambios patológicos en el parénquima pulmonar. Neutrófilos y macrófagos son capaces de liberar mediadores, incluyendo enzimas proteolíticas e intermedios reactivos de oxígeno, que pueden dañar el epitelio pulmonar, impedir los mecanismos de defensa y, posiblemente, conducir a enfermedades pulmonares crónicas (Fantone y Ward, 1984). Dos de los signos de la inflamación son: el influjo de los leucocitos PMN (poli-

morfonucleares) hacia el lugar de la inflamación y el aumento de la permeabilidad vascular.

Uno de los casos en donde se hace más aguda la acción del ozono es cuando afecta a sujetos que practican actividades físicas al aire libre. Exposiciones a corto plazo (1 a 3 horas) a niveles de ozono de 120 a 400 ppb, produce efectos agudos en la función pulmonar (McDonnell et al., 1983) debidos a cambios restrictivos en las funciones expiratorias FEV<sub>1</sub> y FVC (volumen expiratorio forzado en 1 segundo y total respectivamente) que, a su vez, se atribuyen a pequeños incrementos en la resistencia específica del aire (SRaw) (Hazucha et al., 1989). Estudios realizados mediante lavado broncoalveolar en humanos (Koren et al., 1989) a niveles de 400 ppb de ozono con moderado ejercicio pueden inducir una prolongada respuesta inflamatoria de las pequeñas vías aéreas y aumento de la reactividad bronquial a la metacolina. Aunque la concentración citada supera el límite standard establecido para 1 hora (120 ppb), no será infrecuente encontrar concentraciones que se aproximen o la igualen.

Uno de los primeros estudios epidemiológicos se realizó en Los Ángeles (Hammer et al., 1974) donde se observaron diariamente los síntomas de un grupo de estudiantes a lo largo de su período de formación. Los síntomas diarios eran relacionados con los datos también diarios, que registraba una estación de medida cercana sobre contaminantes ambientales: irritación en los ojos, tos y molestias en el pecho se incrementaban coincidiendo con los máximos horarios de las concentraciones de oxidantes, observándose la misma tendencia con los dolores de cabeza. La media diaria para los niveles horarios de máximo nivel de oxidantes fotoquímicos -en donde el ozono representa hasta el 90% del total -fue de 90 ppb para este estudio mientras que niveles de oxidantes cuyos máximos horarios excedían las 200 ppb se alcanzaron el 10% de los días. La frecuencia en las molestias oculares se incrementó continuamente cuando los niveles horarios máximos de oxidantes fotoquímicos sobrepasaban las 150 ppb. La tos y las molestias en el pecho permanecían relativamente constantes hasta que se alcanzaban valores de 300-390 ppb, momento en que la frecuencia de ambos síntomas crecía gravemente. Desde esta fecha se han continuado realizando estudios epidemiológicos y clínicos (Ström et al., 1994) que confirma los daños agudos y crónicos de la contaminación por ozono sobre los seres humanos.

El medio ambiente laboral no está exento de la contaminación por ozono. Algunos trabajos y actividades industriales que conllevan exposición a este producto son, entre otras, la fabricación de peróxido de hidrógeno, el refino de aceites minerales, el blanqueo de celulosa, fibras textiles o azúcar, la esterilización de material quirúrgico, la purificación de aguas, procesos de soldadura eléctrica, fotocopiadoras, material plástico sometido a radiación UV en las industrias gráficas, equipos generadores de alto voltaje -como aparatos de rayos X- y material de polietileno en las industrias plásticas. Si en estas actividades no existe la ventilación adecuada, pueden superarse los niveles recomendados por la CEE (TLV = 100 ppbv), aunque lo recomendable es que las concentraciones ambientales no sobrepasen las 50 ppbv y se eviten las exposiciones intermitentes a elevadas concentraciones. Por encima de este límite, el

ozono y otros productos oxidantes producen irritaciones que, de persistir la exposición, darían lugar a bronquitis, enfisema y edema pulmonar (Peñuelas, 1993).

Como ocurre por la acción de otros contaminantes, existen grupos de riesgo en donde la acción del ozono aparece con mayor intensidad. Se han realizado estudios sobre los efectos de la contaminación fotoquímica en la función respiratoria en escuelas infantiles de Tokio (Kagawa y Toyama, 1975). El ozono estaba significativamente asociado con la SRaw en la mayoría de los niños, para niveles de ozono inferiores a 280 ppb. Las respuestas inflamatorias observadas en niños, si son repetidas –lo que resulta probable en algunas zonas más sensibles a la presencia de este contaminante– pueden conducir a daños crónicos en los tejidos según avance su edad contribuyendo, a medio plazo, al incremento de la morbilidad y mortalidad respiratoria en las zonas de mayor exposición. Otros estudios realizados también sobre niños pertenecientes a más de mil escuelas de regiones alpinas en Europa (Schmitzberger et al., 1993) muestran que la exposición a bajos niveles de ozono de forma crónica, así como una corta exposición a niveles más elevados (superiores a las 120 ppb) conducen a una disminución de la función pulmonar. Sorprenden estas conclusiones por cuanto que se esperaba una menor presencia de asma a mayores alturas, debido –entre otras causas– a la menor exposición a las partículas en suspensión típicas de los ambientes cerrados; sin embargo, los resultados mostraron un aumento de la frecuencia de esta enfermedad como consecuencia de la relación entre altos valores de ozono e hiperreactividad bronquial (Bates, 1989).

Si los sujetos padecen alguna enfermedad respiratoria la presencia de altas concentraciones de ozono puede acentuar su enfermedad, especialmente en sujetos asmáticos. Los días en los que se presentan estas concentraciones las admisiones hospitalarias aumentan, registrando, en algunos casos, incrementos cercanos al 10% con respecto a aquellos días en los que las concentraciones de ozono son bajas (Bates y Sitzo, 1989).

Los efectos sinérgicos también son importantes, especialmente con el dióxido de azufre. Así, concentraciones aceptables de este producto (100 ppb) que no causarían cambios en la función pulmonar, cuando se inhalan tras una exposición a ozono de 45 minutos a concentraciones también inferiores a las límite (120 ppb) provocan cambios significativos en la función pulmonar en adolescentes con asma, acentuando síntomas que no se detectaban tras la exposición a ambos gases por separado (Koenig et al., 1990).

Existen en la actualidad enfermedades que se consideran ligadas a los modos de vida de los países industrializados. Entre ellas se encuentra el asma, las alergias, la rinitis y el eczema que incrementan también su presencia en los últimos 50 años, relacionados con agentes desencadenantes exteriores como son los contaminantes ambientales.

Los estudios epidemiológicos van confirmando el papel que estos contaminantes tienen en las enfermedades respiratorias. Así, en España, el incremento de los casos de asma encontrados en Barcelona, dan una clara correlación entre las admisiones

hospitalarias debidas a esta enfermedad y la concentración atmosférica de óxidos de nitrógeno, precursores del ozono (Usetti et al., 1984). En Bilbao, se ha manifestado un incremento en el número de casos de asma bronquial –independiente de otras variables atmosféricas como temperatura o humedad relativa– cuando la concentración de contaminantes en el medio es alta. Los óxidos de nitrógeno, particularmente el  $\text{NO}_2$ , se relacionan fundamentalmente con el asma bronquial, tanto infantil como en adultos; el ozono se encuentra asociado con todas las fracciones de morbilidad aunque su efecto se manifiesta más en los adultos con asma, especialmente cuando la presencia de altas concentraciones de ozono se mantiene durante dos o más días (Garai, 1996).

La elucidación de los mecanismos mediante los cuales la exposición a contaminantes atmosféricos puede variar la frecuencia de las enfermedades alérgicas o aumentar su sintomatología, se ha conseguido a partir de experimentos *in vitro* y *in vivo*, en animales y en humanos. *In vivo* se ha demostrado (Molfino et al., 1991) que exposiciones de ozono de 120 ppb durante 1 hora incrementan la respuesta a los alérgenos inhalados, de tal modo que la dosis media de alérgeno que se necesita para producir una respuesta temprana tras respirar aire en presencia de ozono era, aproximadamente, la mitad de la dosis requerida en aire en ausencia de este contaminante. En pacientes asmáticos, la dosis de alérgeno necesaria para producir una caída del 20% de la  $\text{FEV}_1$  se reduce si existe exposición al ozono (Rusnak et al., 1994).

Por otra parte, los estudios realizados con animales muestran también las consecuencias de la acción del ozono en sus organismos. Las exposiciones a corto plazo en concentraciones elevadas afectan más a su salud que las exposiciones a largo plazo y con concentraciones más bajas, considerando dosis equivalentes (Lindvall, 1985). Los efectos agudos y crónicos han mostrado daño a los tejidos en los espacios aéreos periféricos, particularmente en la unión broncoalveolar, así como incrementos en la resistencia periférica y reactividad aérea. Aun a bajas concentraciones de ozono se provocan cambios en el epitelio bronquial, y exposiciones *in vitro* del cultivo de células epiteliales procedentes de tráquea de bovino mostraban cómo el ozono inducía un incremento de metabolitos (Mustafa y Tierney, 1978).

Los estudios realizados sobre especies concretas muestran que conejos que han inhalado concentraciones superiores a las 500 ppb de ozono durante 3,5 horas han desarrollado edema pulmonar y tolerancia. Para otros roedores –cobayas– los tejidos conectivos mostraron marcados efectos, entre ellos enfisema, después de una exposición a una concentración similar 6h / día, 5 días / semana, durante 62 semanas (Hugues, 1979). También se ha confirmado el debilitamiento de las defensas pulmonares antibacterianas tras la exposición de ratones a concentraciones de ozono de 500 ppb durante 1,3,7 y 14 días (Gilmour et al., 1991). También se han encontrado efectos perjudiciales en animales superiores: en perros, la hiperrespuesta inducida por ozono se asocia con un aumento en el número de neutrófilos encontrados en la biopsia de los epitelios aéreos (Fabri et al., 1984). Los monos de Rhesus expuestos a ozono en cortos intervalos de tiempo, mostraron la relación entre migración de granulocitos y daños al epitelio traqueobronquial (Hyde et al., 1992). Son, pues, las reac-

ciones inflamatorias agudas a bajas concentraciones y el edema pulmonar a concentraciones elevadas, los efectos resultantes más frecuentes de la exposición a ozono en animales.

En otros organismos, el efecto nocivo del ozono se produce por el ataque a los dobles enlaces conjugados y a los grupos sulfhidrilo afectando a membranas y enzimas, al tiempo que provoca mutaciones genéticas por inhibición de los mecanismos de reparación del ADN. Los aminoácidos cisteína, metionina y triptófano son sensibles al ataque por ozono en soluciones acuosas; los grupos sulfhidrilo de los dos primeros son oxidados a puentes disulfuro o residuos sulfonato, mientras que el anillo pirrólico del triptófano se abre. Estos daños son especialmente graves cuando uno o más de los aminoácidos afecta de manera crítica la estructura secundaria o terciaria de la proteína y forman parte del centro de reacción de un enzima. Los organismos aerobios han desarrollado sistemas protectores antioxidantes a lo largo de la evolución (glutation reductasa, superoxididismutasa, vitamina E,...), pero concentraciones que pueden considerarse ligeramente superiores a las hoy medidas pueden superar estos mecanismos defensivos.

#### **II.4.2 Sobre la vegetación.**

El ozono se encuentra entre los contaminantes atmosféricos más fitotóxicos, observándose que los episodios cortos a dosis altas o medias –frecuentes actualmente en Europa- son más peligrosos para las plantas que exposiciones a largo plazo y bajas dosis (v. Tiedeman et al., 1990) aunque en este último caso los procesos fisiológicos y metabólicos son afectados, pero sin causar daños visibles. En ambos casos, la acción del ozono reduce la fotosíntesis neta y puede aumentar también la senescencia prematura (Pell y Dann, 1991), deduciéndose de todo ello una reducción en el rendimiento de los cultivos. Significativas pérdidas en la productividad agrícola y forestal en las áreas rurales de todo el mundo se atribuyen hoy al ozono (Heck et al., 1984; Friedman et al., 1988).

El ozono entra en las hojas de las plantas a través de los estomas con una eficacia que depende del número y tamaño de los mismos, así como de las condiciones de humedad y de la diferencia de presión. Una vez que el ozono se encuentra en el interior de las hojas los radicales producidos alteran, de forma progresiva, la integridad de las células (Lee, 1968). Como el ozono reacciona, presumiblemente de forma instantánea, con los componentes de las paredes celulares y membranas plasmáticas, se forman especies de oxígeno reducidas tales como radicales superóxido, radicales hidroxilo y peróxido de hidrógeno, que pueden alcanzar a la activación genética y a la síntesis de proteínas. Este mecanismo comienza con el ataque de los radicales libres al núcleo celular demostrado antes de la aparición de síntomas por medio de la espectroscopía de resonancia spin-electrón (Melhorn et al., 1990). La exposición al ozono altera también la permeabilidad de la membrana plasmática de la planta, detectándose alteraciones en aquellas zonas en donde están presentes los lípidos (Heath, 1987). ATPasas asociadas con intercambios iónicos en la membrana pueden ser inactivadas por el ozono (Dominy y Heath, 1985). Estas actuaciones pueden interferir seriamente con las funciones celulares normales.

Uno de los primeros efectos sobre las plantas expuestas al ozono es la reducción de la fotosíntesis neta (Reich y Amudson, 1985). Estudios realizados sobre cultivos de patatas expuestos a niveles moderados de ozono (30-40 ppb) durante 4 días mostraron una disminución de la fotosíntesis que se recuperó a niveles cercanos a los de control después de la exposición (Dann y Pell, 1989). Conclusiones similares se encontraron en cultivos de avena en donde se fumigó ozono a mayores concentraciones (Myhre et al., 1988). La reducción en la fotosíntesis está a menudo asociada con la disminución de la cantidad de clorofila y con la cantidad y actividad enzimática de la proteína Rubisco (Lenherr et al., 1988), pero no con cambios en el sistema fotoquímico de transporte electrónico ni con la composición de las proteínas tilacoides (Nie et al., 1993). La proteína Rubisco juega un papel doble en los daños provocados por el ozono: se trata de un enzima clave en la fijación del dióxido de carbono durante la fotosíntesis y es también una proteína de la hoja que parece contribuir a los procesos prematuros de envejecimiento (Pell et al., 1992).

La exposición de las plantas al ozono provoca también cambios en la producción de la etilen-hormona, así como en el metabolismo de la poliamina, provocando incrementos en las actividades de varios enzimas fenilpropanoideos y flavonoideos (Kangasjärvi et al., 1994). Parece que el ozono reacciona con el etileno para producir radicales libres, solubles y altamente reactivos que peroxidan lípidos, proteínas y ácidos nucleicos dañando a las células y originando su envejecimiento. Las plantas son más vulnerables al ozono cuando producen etileno en respuesta a la sequía o a los patógenos, lo que suele ocurrir en verano, precisamente cuando también la concentración de ozono atmosférico es mayor.

En algunos estudios (California, USA), desde la década de los 50 se viene documentando la existencia de daños en las masas de *Pinus ponderosa* en las montañas de San Bernardino y Sierra Nevada, que desde la década siguiente fueron asociados a la presencia de agentes oxidantes demostrando que concentraciones de 50 a 60 ppb de ozono producen daños y detectándose también cambios morfológicos en líquenes epífitos (Sigal y Nash, 1983). Existen también evidencias de que las plagas parecen incrementarse en poblaciones de árboles sometidos a la influencia de la contaminación atmosférica (Treshow, 1980) y, en particular, el ozono y otros agentes oxidantes parecen aumentar la susceptibilidad del ataque de ciertos hongos en el pino (Taylor, 1980). Esto ha sido observado también en Quebec (Canadá) junto a zonas de Ontario, Vermont y Massachusetts en donde existen ataques por plagas que parecen estar favorecidos por la existencia de deposición ácida y ozono. Además, los pinos que suelen ser más afectados son los más tolerantes al fuego, por lo que se produce un aumento del combustible potencial que deriva en el riesgo de incendio. En comparación con otros problemas atmosféricos, el ozono está reconocido actualmente como el agente contaminante más dañino para los principales ecosistemas forestales norteamericanos (Pye, 1990).

En Europa, las observaciones sobre la región mediterránea confirman estas tendencias. Los estudios llevados a cabo en Grecia sobre *Pinus halepensis* (Velissariu et al., 1992) han puesto de manifiesto que los daños observados en esta especie son debidos al ozono, lo que ha venido confirmado por las prolongadas exposiciones a



este agente en condiciones ambientales controladas. El *pinus halepensis* es también la especie más afectada en las masas forestales francesas (Lebras y Angeletti, 1993) y en el este de la Península Iberica (Millán y Sanz, 1993). Concentraciones de 60 ppb, habituales en estas regiones, pueden disminuir los rendimientos de los cultivos, tanto de cereales como de leguminosas y hortalizas.

#### II.4.3. Sobre los materiales inertes.

Cualquier doble enlace es altamente sensible a las reacciones cruzadas iniciadas por el ozono. La rotura de las cadenas hidrocarbonadas da lugar a radicales peroxil que pueden ser posteriormente excitados fotoquímicamente para generar más radicales libres. Así se degradan polímeros naturales como el caucho, el algodón, la celulosa o el cuero junto a pinturas, elastómeros o plásticos. Sólo cuando los dobles enlaces están protegidos pueden resistir el ataque.

Uno de los casos observados de contaminación fotoquímica hace referencia a la disminución de la intensidad de los colorantes artísticos cuando se exponen a niveles significativos de ozono (Shaver et al., 1983), efecto que también se ha observado en presencia de dióxido de nitrógeno, ácido nítrico, formaldehído y PAN, entre otros productos. Estos niveles pueden encontrarse fácilmente en el interior de museos y salas de arte en donde las concentraciones resultan similares y, a veces, superiores a las concentraciones del exterior (Brimblecombe, 1990). En la Tabla 6 se presentan los cambios de color, medidos en unidades de  $\Delta E$ , de los más importantes colorantes bajo la exposición a los contaminantes atmosféricos.

Dicha magnitud se expresa como

$$\Delta E^2 = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2$$

en donde "L", "a" y "b" son los parámetros definidos por las normas internacionales (CIE 1976) para brillo (L) y cromacidad (a,b) mientras que  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  y  $\Delta b$  son las diferencias entre muestras expuestas y no expuestas de colorantes.

A excepción de tres productos, la mayor parte de los colorantes muestran cambios de color, en algunos casos muy apreciable, bajo atmósferas oxidantes y en función del tiempo de exposición. Con el aumento de la humedad relativa del aire se intensifica la acción sobre los colorantes debido a las reacciones de oxidación en fase heterogénea y a la aparición de nuevos productos. Si, como consecuencia de lo anterior, las salas de exposición no disponen de mecanismos adecuados de climatización, la concentración de oxidantes puede alcanzar el 60-100 % de las concentraciones exteriores y la decoloración, llega a ser perceptible a partir de los tres meses (Hisham y Grosjean, 1991)

**Tabla 6. Cambio de color (expresado en  $\Delta E$ ) por la exposición a contaminantes atmosféricos.**

compuesto	aire puro (control)	HCHO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	PAN	SO <sub>2</sub>	mezcla de oxidantes
Acridona(T)					1,2		
Alizarina(T)					2,0		
Curcumina(W)			8,4	7,7±0,7			24,1±1,1
Dispersador azul 3(W)			9,4	4,4±0,4			
Indigo(W)				1,8±0,4			62,7± 4,0
Indigo carmín(W)	0,8±0,1	3,2±3,5	11,2		1,8±1,1	1,2±0,2	32,6±1,2
Metil pirimidina(W)	5,1±0,1	5,2±0,9			13,1±1,3	6,7±2,1	36,5±4,5
Fenoxacina(W)	8,9±0,3	10,4±0,6	18,5	11,8±0,1	26,1±0,7	7,2±0,5	34,0±0,3
Yoduro potásico(W)	3,1±0,4	2,1±0,1			16,9±0,8		
Permanganato potásico(W)			0,2			0,9±0,2	21±1,0
Púrpura(W)	11,3	28,5;24,2			9,4		
Tioindigo violeta					1,1		

(Grosjean et al., 1994)

#### II.4.4. El efecto invernadero

La presencia en la baja atmósfera de moléculas capaces de absorber la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre ha dado lugar al fenómeno conocido como efecto invernadero, cuya principal consecuencia es el aumento gradual de la temperatura media de la Tierra, y, con ello, un importante impacto sobre el clima del planeta.

La absorción de radiación infrarroja por una molécula depende de las energías de sus vibraciones internas, siendo fuerte si las energías se acoplan. Debido a que las moléculas con tres o más átomos tienen muchos más tipos de vibraciones internas que las moléculas diatómicas, la absorción atmosférica natural de esta radiación está dominada por las moléculas triatómicas CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. La absorción se amplifica con moléculas poliatómicas presentes en menores cantidades como CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CCl<sub>3</sub>F y CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. La presencia creciente de ozono en la troposfera debido al progresivo aumento de sus concentraciones, ha colocado a este compuesto como responsable del 9% del efecto invernadero total, aun considerando su menor vida media en relación a otros productos, como el dióxido de carbono o el metano (IPCC, 1992).

El efecto combinado de la disminución de ozono estratosférico en el Hemisferio Sur –a consecuencia de la dirección de los vientos estratosféricos que transportan los clorofluorocarburos (CFCs) desde la zona de convergencia intertropical– y el aumento de ozono troposférico en el Hemisferio Norte, provocaría una disimetría en ambos

hemisferios, lo que también debe ser tenido en cuenta en los modelos climáticos por su evidente influencia en las futuras condiciones atmosféricas.

### **II.5. Normativa sobre el ozono**

Se han dictado dos directivas en la Comunidad Europea para regular las concentraciones de ozono troposférico: la de 1985 (85/203/CE) y la de 1992 (92/72/CE). Esta última es la que está en vigor y en ella se fijan los diferentes umbrales de protección, considerando que el ozono es un contaminante secundario. Será, por tanto, la que se tome como referencia a lo largo de este trabajo. El volumen se considera en condiciones de  $T=293^{\circ}\text{K}$  y  $P=101,3\text{KPa}$ . Son los siguientes:

#### UMBRAL DE PROTECCIÓN DE LA SALUD

8 horas.....110  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  (55 ppb)

#### UMBRAL DE PROTECCIÓN DE LA VEGETACIÓN

1 hora.....200  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  (100 ppb)

24 horas.....65  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  (32,5 ppb)

Se considera que la superación de este umbral conlleva riesgo para la vegetación, incluyéndose en ella bosques, ecosistemas naturales, cultivos y horticultura.

#### UMBRAL DE INFORMACIÓN A LA POBLACIÓN

1 hora.....180  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  (90 ppb)

Se considera que su superación produciría efectos negativos, limitados y transitorios, para la salud de grupos de población especialmente sensible en caso de una exposición de corta duración.

#### UMBRAL DE ALERTA A LA POBLACIÓN

1 hora.....360  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  (180 ppb)

Se considera que su superación produciría riesgo para la salud humana en caso de una exposición de corta duración.

Entre los objetivos de esta normativa destaca el conocimiento de los niveles de ozono en Europa y la localización de estaciones de medida con criterios de representatividad climatológica y geográfica. La Unión Europea elaborará y presentará antes de final de 1998 propuestas destinadas al control de la contaminación por ozono mediante la reducción de las emisiones de las sustancias precursoras.

La normativa que adapta en España esta legislación es el Real Decreto 1494 / 1995 del 8 de septiembre sobre contaminación atmosférica por ozono. Su objetivo ha sido establecer un sistema armonizado de vigilancia y de intercambio de información

entre las Administraciones públicas en relación con la contaminación atmosférica por ozono que permita medir de acuerdo con la U.E., informar a la población cuando se superen determinados umbrales, intercambiar información con la Comisión Europea y adquirir conocimientos que posibiliten establecer medidas para su reducción, lo que obliga a las diferentes Administraciones públicas a poner en funcionamiento estaciones de medición, tanto en emplazamientos representativos desde un punto de vista geográfico y climatológico como donde el riesgo de superación de los umbrales sea mayor. Igualmente, se dispondrán estaciones adicionales para el estudio de la formación, transporte y destrucción del ozono.

En las mismas estaciones, además del ozono, que debe medirse de modo continuo y según el método de absorción ultravioleta, se recomienda la determinación de sus precursores, en particular los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles.

Cuando se superen alguno de los valores umbrales de información o alerta a la población será necesario difundir dicha información, junto a la previsión de la evolución de las concentraciones, población afectada y precauciones que deberá tomar la misma. La información pasará a la Dirección General de Política Ambiental que a su vez informará a la Comisión Europea sobre las características determinadas en las estaciones de medida: el valor máximo, mediana, percentil 98 y percentil 99,9 de los valores horarios y de las medidas de 8 horas de todo el año y para cada una de las estaciones; y los datos relativos a los períodos en que se superó alguno de los umbrales citados.

Se presentan en esta normativa aspectos nuevos en relación con normativas anteriores sobre calidad del aire. Así, los umbrales de protección (frente a los valores límite), la obligación de informar a la población tras la superación de determinados umbrales o los mecanismos de intercambio de información, ahora más ágiles y completos.

Por otra parte, la Organización Mundial de la Salud (O.M.S.) ha recomendado como valores guía por encima de los cuales existe peligro para la salud humana, los comprendidos en el intervalo entre 150 a 200  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  (75-100 ppb) durante 1 hora. Para asegurar una mayor protección se ha recomendado también un valor guía de 100-120  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  (50-60 ppb) para un intervalo de 8 horas.

## **II.6. Efectos económicos de la contaminación por ozono.**

El hecho de que los umbrales de protección a la salud y a la vegetación sean traspasados con frecuencia está produciendo daños, tanto en seres humanos como en cultivos. Si bien los daños causados por la contaminación -en especial cuando se analizan efectos crónicos y no episódicos- no son siempre fáciles de cuantificar, la dificultad aumenta al intentar atribuir una porción a cada contaminante. Sin embargo, el hecho de que ya existan daños indiscutibles debidos a la contaminación por ozono y el que se hayan realizado estudios para pormenorizar estos daños puede permitir una aproximación al problema español.

En Estados Unidos se han llevado a cabo estudios de interés sobre pérdidas en la agricultura a causa del ozono (Tingey et al., 1994). Tomando como referencia algunos Estados en donde las condiciones climatológicas, las concentraciones medidas y los cultivos son similares a las nuestras, podría aplicarse en nuestro país una aproximación de los coeficientes de pérdidas. Estos porcentajes se presentan en la Tabla 7.

Para realizar el cálculo en España pueden elegirse los productos de mayor peso en la agricultura: cereales (maíz en particular), patata, naranja, uva, tomate, alfalfa, oleaginosas y judías verdes. Una vez cuantificadas las cosechas en términos reales y aplicando el coeficiente de rendimiento y precios promedio, se ha calculado que las pérdidas en la agricultura española por contaminación de ozono troposférico se elevarían a 375.009 millones de pesetas anuales (según Tabla 8).

De la misma forma, puede intentarse una aproximación a los costes repercutibles sobre la salud. Considerando que los daños que el ozono produce se centran en el aparato respiratorio, si se consideran los casos registrados de infección respiratoria aguda, neumonía (Tabla 9) y las estancias causadas por enfermedades del aparato respiratorio (Tabla 10), los costes oficiales para el año 1993 alcanzaron los 386.775 millones de pesetas (Tabla 11). El problema se mantiene en conocer cuál es la parte atribuible a la contaminación atmosférica por ozono.

Existen algunos estudios en los que se relaciona el ozono troposférico y la hospitalización por enfermedades respiratorias utilizando modelos de regresión no paramétrica (Schwartz, 1994); sobre ellos, se atribuye al ozono entre el 60 y el 80 % de esos costes (Fernández, J.A., 1996), si bien se considera que esa franja puede resultar elevada, y nos inclinamos por mantener el 30% (Peñuelas, 1993), con lo que la pérdida económica debida al ozono sobre la salud de humanos podría establecerse en 116.026,5 millones de pesetas para el año en que se refiere.

Tabla 7. Pérdidas en cultivos debidas al O<sub>3</sub> en diferentes estados de U.S.A.

Localización	Cultivo	% de Pérdidas
California	Alfalfa	11-28
California	Pimiento verde	12
California	Lechuga	0
California	Naranja	31
California	Fresa	0
California	Maíz	9
California	Maíz	28
California	Tomate	12
Indiana	Melón	21
Maryland	Judia verde	1
Maryland	Soja	20
Maryland	Tomate	16
Maryland	Trigo	8
New York	Judia verde	26
New York	Uva	16
New York	Tomate	33
Pennsylvania	Patata	14
Virginia	Pastos	32
Virginia	Pastos	20
Virginia	Pastos	21
Canadá, Ontario	Judia verde	24
Canadá, Ontario	Cebolla	38
Canadá, Ontario	Cacahuete	20
Canadá, Ontario	Patata	36
Canadá, Ontario	Tomate	30
Massachusetts	Judia verde	41
New Jersey	Patata	25

(U.S.E.P.A. y Tingey, D.T., 1994)

**Tabla 8. Pérdidas por contaminación de O<sub>3</sub> en cosechas ajustadas: España 1995**

Producto	Cosecha 1994/95 ajustada (TM)	% de Pérdidas de cosechas	Pérdidas (TM)	Precio/TM (ptas.)	Pérdidas ( millones ptas.)
Cereales	16.666.667	10	1.666.667	30.000	50.000
Maíz	3.194.444	28	894.444	27.200	24.329
Patata	4.705.882	15	705.882	80.000	56.471
Naranja	3.768.116	31	1.168.116	90.000	105.130
Uva	3.571.429	16	571.429	47.000	28.857
Tomate	3.488.372	14	488.372	70.000	34.186
Alfalfa	15.296.296	19	2.906.296	15.500	45.048
Oleaginosas	1.375.000	20	275.000	40.000	11.000
Judías verdes	322.366	24	77.368	274.000	21.988
<b>Total cultivos</b>	<b>52.388.574</b>	<b>16,7</b>	<b>8.753.574</b>	<b>-</b>	<b>375.009</b>

(Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, y Fdez, J.A., 1996)

**Tabla 9. Casos registrados de infección respiratoria aguda (IRA) y de neumonía**

Año	Infección Respiratoria	Neumonía
1984	7.594.558	59.321
1985	10.875.620	72.949
1986	12.916.088	75.707
1987	13.050.509	95.832
1988	14.656.481	131.128
1989	14.055.850	115.933
1990	14.620.350	124.702
1991	16.490.152	142.859
1992	17.158.407	148.391
1993	19.034.238	171.080

(I.N.E. 1994 e I.N.S, 1994)

**Tabla 10. Estancias causadas por enfermedades del aparato respiratorio.**

Intervalo de edad	Número de estancias
Menores de 1 año	97.652
De 1 a 4	130.138
De 5 a 14	112.683
De 15 a 24	150.916
De 25 a 34	124.334
De 35 a 44	104.135
De 45 a 54	177.065
De 55 a 64	427.275
De 65 a 74	670.363
Mayores de 75	709.986
<b>TOTAL</b>	<b>2.704.547</b>

(I.N.E. e I.N.S., 1994)

**Tabla 11. Costes totales derivados de enfermedades del aparato respiratorio (IRA). 1993.**

	Número	Pérdidas de jornadas de trabajo (días/caso)	Jornadas perdidas	Coste medio jornada (ptas.)	Coste total (millones ptas.)
Casos registrados por IRA	19.034.238	4	76.136.952	4.500	342.616
Casos registrados por NEUMONÍA	171.080	14	2.395.120	4.500	10.778
Estancias causadas por IRA	2.704.547	-	-	12.335 (*)	33.361
<b>TOTAL</b>	-	-	-	-	<b>386.755</b>

(\*) Se refiere a coste por estancia hospitalaria.

(I.N.E. e I.N.S., 1994)



### **III. PARTE EXPERIMENTAL**

Se inicia presentando las características de las redes y las estaciones de medida, con especial atención a aquellas sobre las que versa el presente trabajo, junto con los métodos propios de identificación de ozono. El período de estudio se ha situado entre los años 1991 y 1992, si bien, y en la medida en que nuevas redes y estaciones se fueron incorporando a la determinación de ozono, también han sido consideradas, lo que no sólo proporcionará un perfil más completo de la presencia de este contaminante en nuestro país sino que mostrará, además, la evolución y tendencia que presenta la concentración de ozono a lo largo de los últimos años.

Las localidades de estudio se han escogido de manera que aporten la máxima representatividad en la distribución de ozono. Así, se han tomado grandes núcleos urbanos (Madrid, Barcelona) en donde la emisión de precursores es elevada y en donde pueden distinguirse estaciones urbanas y semiurbanas; estaciones de influencia industrial (Puertollano); de carácter rural o de fondo (S. Pablo de los Montes, Castilla-León, Izaña); finalmente, estaciones que aun estando dentro de un medio rural o urbano, se encuentran cerca de las costas (Comunidad Valenciana, Gijón) e influenciadas, por tanto, por sus especiales condiciones meteorológicas.

### **III.1. Las redes de medida de ozono troposférico.**

El diseño de una red de medida de ozono debe realizarse de acuerdo con los objetivos marcados en las normativas 92 /72 /CE y el R.D. 1494 / 1995; ésto es, la determinación de las áreas de superación de los umbrales establecidos y la evaluación de la contaminación por ozono en todo el territorio. Debido a los procesos de formación de ozono descritos en el capítulo anterior, las máximas concentraciones no se suelen encontrar junto a las fuentes de precursores, que a elevadas concentraciones actúan como sumideros, sino a cierta distancia. Este hecho repercute directamente en el diseño de la red a nivel macroescalar, haciéndose necesario ubicar las estaciones a cierta distancia de emisiones locales como el tráfico o la industria. La elevada reactividad del ozono dificulta también su medida, lo que es necesario tener en consideración para el diseño microescalar de la red, sobre todo en aspectos relativos a la toma de muestra, limpieza de las líneas de aire, filtros, distancias, etc.

El trazado de una red de medida y vigilancia de la contaminación por ozono puede afrontarse considerando, por una parte, la estimación de la distribución espacio-temporal de las concentraciones de ozono y, por otra, la aplicación de los criterios de ubicación que determinen finalmente el número óptimo de estaciones para el cumplimiento de los objetivos expuestos.

Respecto al primer punto, debe comenzarse con la información geográfica y topográfica; tanto a nivel macro como de microescala, la presencia de accidentes orográficos asociados a factores meteorológicos pueden influir considerablemente en la representatividad de las medidas de ozono. La población y, en su caso, la agricultura

ra deben conocerse en cuanto a distribución y actividad, teniendo en cuenta que ambos sufren la acción del ozono, pero también la favorecen en el caso de ser emisores de precursores: por parte de la población, NOx procedentes del tráfico, industria y calefacciones; y, por parte de ciertas especies vegetales, COVs. La información meteorológica debe incluir flujos de mesoescala (brisas de mar o montaña, vientos de valle...) que expliquen las concentraciones de ozono en función de los procesos de transporte. Finalmente, las emisiones deben ser inventariadas informáticamente en secuencias temporales, con intervalos máximos horarios y, en muchos casos, pese a su complejidad, es interesante la elaboración de modelos previos que incluyan parametrización de las emisiones, meteorología, reacciones fotoquímicas y procesos de deposición, aplicados a cada área de medida en particular.

En cuanto a la situación de las estaciones, se han establecido categorías atendiendo al entorno en el que se encuentran ubicadas. Así, se consideran los siguientes tipos:

**Urbanas:** situadas en entornos urbanos de tipo residencial, comercial y/o del sector servicios y caracterizadas, frecuentemente, por tráfico intenso.

Se define como *tráfico intenso* aquel que es superior a los 10.000 vehículos/día sea en carreteras o en calles de cualquier anchura; *el tráfico moderado* está comprendido entre 2000 y 10.000 vehículos/día y *el tráfico ligero* es inferior a los 2000 vehículos /día. Esta caracterización será especialmente válida para aquellas estaciones orientadas en función del tráfico.

**Suburbanas:** situadas en áreas básicamente residenciales, a una distancia que oscila entre algunos a decenas de kilómetros de grandes aglomeraciones urbanas y en donde deben ser considerados los regímenes locales de vientos o la orografía propia.

**Industriales:** se trata de estaciones bajo la influencia directa de emisiones procedentes de actividades industriales o grandes centros de combustión. El alcance de estas zonas depende también de las condiciones locales de viento, de la orografía y de la magnitud de las emisiones.

**Rurales/Fondo:** estaciones ubicadas en emplazamientos suficientemente alejados de grandes focos de contaminación, sean industriales o urbanos. Miden concentraciones de fondo y son representativas de un área muy extensa.

No obstante la división anterior, habrá situaciones intermedias, de más difícil clasificación. Para las estaciones definidas como rurales o de fondo existen unos criterios que actualmente utiliza la red EMEP –European Monitoring Evaluation Program– (v. III.3.4.) para evaluar la contaminación atmosférica de fondo a nivel europeo y que se exponen en la Tabla 12 . Si se pretende que las estaciones sean representativas de un área extensa deben tenerse en cuenta los siguientes aspectos:

-No son adecuadas las localizaciones en valles y zonas en las que exista posibilidad de estancamiento de las masas de aire.

-No son adecuadas tampoco las cimas de montañas si se pretende conocer las concentraciones a nivel de suelo.

-No son recomendables las zonas costeras con ciclos de viento muy marcados por la brisa.

-La vegetación es un sumidero de ozono. Es importante, por lo tanto, evitar que la estación se encuentre apantallada por árboles.

A diferencia de las estaciones de fondo, que convenientemente situadas pueden medir concentraciones representativas de un área de hasta varias decenas de kilómetros, las estaciones urbanas son representativas únicamente de su entorno inmediato. Los NOx, que actúan como sumideros de ozono, dificultan las medidas netas, y las concentraciones medidas en una estación al borde de una vía de tráfico será representativa de un área cercana, en torno a los 100 m. Un procedimiento aconsejable a la hora de diseñar una red urbana es agrupar las zonas de características similares, que permita la clasificación de la ciudad en diferentes zonas. Los criterios utilizados por la Environmental Protection Agency (E.P.A.) y que son seguidos en gran parte por la CEE, se presentan en la Tabla 13.

**Tabla 12. Criterios referentes a la ubicación de estaciones rurales**

tipo de fuente	distancia mínima	comentarios
fuentes grandes (ciudades, centrales térmicas, autopistas muy transitadas)	50 Km	esta distancia depende de los regímenes de vientos y la magnitud de las emisiones
concentraciones pequeñas de calefacciones a carbón, fuel-oil o madera.	100 m	una sola fuente si la distancia es muy pequeña
carreteras pequeñas	100 m	en torno a 50 vehículos por día
carreteras grandes	500 m	hasta 500 vehículos por día
establos y utilización de abonos	2 km	dependiendo del número de animales y extensión del terreno abonado
pastos fertilizados para animales domésticos	500 m	dependiendo del número de animales y extensión del terreno abonado

(Red EMEP)

**Tabla 13. Criterios referentes a la ubicación de estaciones urbanas**

tipo de vía	distancia mínima	comentarios
autopistas, carreteras de circunvalación	1-2 Km	intensidad del tráfico mayor a 15.000 vehículos por día
calles urbanas con tráfico intenso	50-100 m	intensidad de tráfico mayor a 15.000 vehículos por día
calles urbanas con tráfico medio	25-50 m	entre 3.000 y 10.000 vehículos día
calles urbanas con tráfico bajo	5-10 m	menos de 3.000 vehículos día.

(U.S.E.P.A.)

Son interesantes, también, las medidas a gran altura para conocer el papel que juegan los niveles de ozono en las capas altas de la troposfera, lo que es de utilidad para la predicción y explicación de capas depósito de ozono y, en general, para interpretar los fenómenos que dan lugar a elevadas concentraciones. Dichas estaciones suelen ubicarse en la parte superior de los edificios altos o en torres de telecomunicaciones.

Las áreas suburbanas se han definido como zonas de marcado carácter residencial, con escasas emisiones locales y cuya exposición al ozono procede de las emisiones originadas en una aglomeración urbana. La distancia a que la gran ciudad puede influir sobre sus áreas suburbanas puede ser de varios a decenas de kilómetros dependiendo de las condiciones locales que influyen en la formación de ozono y en los procesos de transporte y deposición.

Las estaciones suburbanas deben estar ubicadas en zonas bien ventiladas, a doble distancia de la altura de los obstáculos (E.P.A.) y lejos de fuentes contaminantes. En cuanto a la vegetación, la distancia adecuada estará entre 10 y 20 m. (E.P.A.).

En cuanto a las estaciones industriales, no es tan interesante ubicarlas a pie de chimenea sino en el entorno periférico de la industria, a la debida distancia de las emisiones de los precursores.

La escala de la red de medida dependerá de los objetivos que se persigan. Se consideran redes nacionales aquellas que están diseñadas para una valoración glo-

bal y para las cuales las estaciones de fondo son las más importantes; las redes locales aportan unas medidas más restringidas y en ellas las estaciones urbanas juegan un importante papel. La red regional integra ambas perspectivas con una distribución adecuada de los tres tipos de estaciones: rurales, semiurbanas y de fondo. En cuanto a estaciones urbanas se han recomendado dos cuando la población supere los 200.000 mil habitantes (E.P.A.), si bien en grandes ciudades es conveniente dar cabida a un número mayor. Las estaciones suburbanas presentan a esta escala un interés más alto desde el punto de vista de protección a la vegetación, debido a ser los lugares en donde se presentan las mayores concentraciones de ozono y existir una considerable densidad de población.

Existen actualmente 202 estaciones automáticas de medida de ozono pertenecientes a los distintos niveles de la Administración española, y algunas a redes privadas, en relación, generalmente, con las centrales térmicas. Su distribución por el territorio nacional es muy heterogénea y puede apreciarse en la fig.13. El porcentaje de estaciones en función de cada una de sus clases se presenta en la fig.14, donde puede observarse un predominio de las estaciones urbanas y una deficiencia de las suburbanas y rurales; la explicación puede encontrarse en que la mayoría de los analizadores de ozono se han emplazado en estaciones de medida de otros contaminantes.

Corresponde a las Comunidades Autónomas las tareas de vigilancia de los niveles de ozono especificados en la Directiva 92 / 72, así como, en su caso, la obligación de aviso o alerta a la población.

### **III.2. Técnicas de medida**

Las medidas de las concentraciones de ozono en el Hemisferio Norte comenzaron en el siglo pasado y se utilizó principalmente el método Schönbein aplicado en sus diferentes versiones (Sandroni y Anfossi, 1994). Consistía en exponer una banda de papel impregnada con yoduro potásico y almidón para un tiempo constante (generalmente doce horas) al aire libre bajo un embudo invertido que lo protegía de la luz solar directa y de la lluvia; el ozono oxida el yoduro a yodo tal como lo prueba la intensificación del color violeta del almidón, cuya tonalidad sería tanto más intensa cuanto mayor fuera la cantidad de ozono presente en el aire. Después de la exposición, la banda de papel se introducía en agua destilada para extender el color y compararla inmediatamente con una escala standard definida para el ozono. La escala referencial de Schönbein tenía 10 unidades, correspondiendo el 0 al color blanco del papel y el 10 al color oscuro intenso, aunque también se usaron escalas alternativas (Lender: 0-14; Salleron: 0-21).

Este método no es cuantitativo, puesto que es sensible a otros factores, en particular a la humedad relativa, tiempo de exposición e interferencias químicas potenciadoras de la acción (otros productos oxidantes atmosféricos) o que la dis-



Figura 13. Estaciones de medida de ozono en España

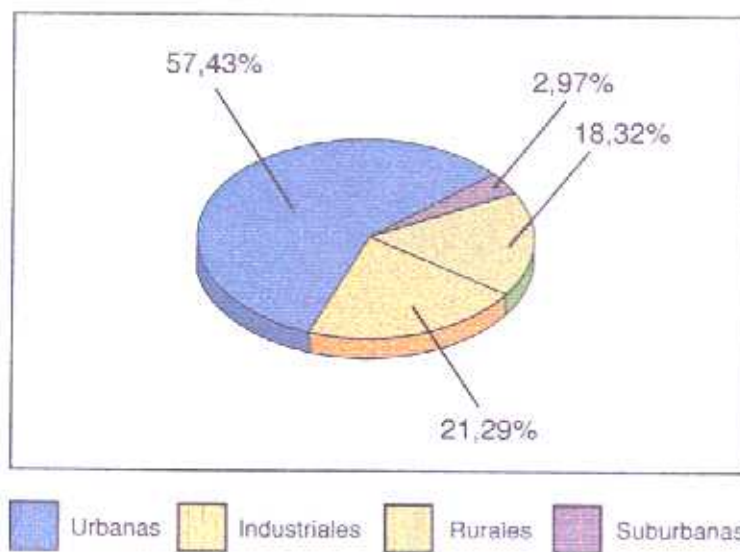


Figura 14. Tipología de estaciones a nivel nacional

minuyesen (dióxido de azufre). Por eso, el método fue progresivamente mejorado y algunos años después Houzeau logró su selectividad garantizando que el cambio de color fuera consecuencia únicamente de las concentraciones de ozono presentes en la atmósfera; así ven la luz los “papeles ozonométricos” y el método de Schöbein quedó definitivamente desplazado. Aunque su empleo fue común en varias ciudades europeas, merece destacarse por su continuidad Viena, en donde las medidas comenzaron en 1853 y se prolongaron hasta 1920, lo que permitió estudiar el comportamiento del ozono en diferentes situaciones meteorológicas. La concentración de ozono en el aire fue medida de manera cuantitativa en el observatorio de Montsouris (Paris) en 1876.

Otra línea de trabajo fue desarrollada por Levy (1878) cuyo método se basó en la oxidación del arsenito en solución acuosa. A pesar del progresivo desplazamiento de estos métodos por otros de mayor precisión y eficacia, su fundamento químico ha mantenido su validez y en determinados momentos se han realizado ensayos manteniendo la línea original: a partir del método de Levy y sus primeras medidas, Bojkov (1986) así como Voltz y Kley (1988) dedujeron que los actuales niveles de ozono en las latitudes medias del Hemisferio Norte son, aproximadamente, el doble de las medidas un siglo atrás.

### **III.2.1. Por absorción ultravioleta.**

La mayor parte de las determinaciones actuales se realizan por el método de absorción ultravioleta. Esta técnica se basa en la característica del ozono de absorber ciertos rangos de longitudes de onda en la fracción ultravioleta de la luz, concretamente alrededor de los 253 nm. El análisis se realiza dividiendo una muestra de gas filtrado en dos partes: una, pasa a través de un desozonizador catalítico que eliminará el ozono presente en la muestra de aire, yendo después hacia la celda de referencia; la otra parte, entra directamente en el sistema detector, formado por la celda de absorción y el detector, de tal manera que el gas de muestra y el gas de referencia se midan separadamente al mismo tiempo. Dentro del detector la luz ultravioleta de longitud de onda de 253,7 nm., producida por una lámpara de mercurio de baja presión, se dirige hacia la celda de medida, en donde el ozono absorberá la radiación. Esta absorbancia es medida, amplificada y registrada en forma de señal eléctrica. El gas de muestra y el gas de referencia fluyen hacia sus correspondientes celdas tras pasar por una válvula giratoria a la frecuencia de 1 Hz.

Los aparatos en los que se realizan las medidas tienen un peso aproximado de 20Kg., sus dimensiones son (550 x 430 x 221)mm. y su rango de aplicación comprende 0-0,1/0,2/0,5/1,0 ppm. Una distribución de los elementos de un analizador de ozono (modelo MCV 48 AUV), se representa en la fig. 15. Está constituido por un sistema óptico, un transportador neumático y un registrador electrónico.



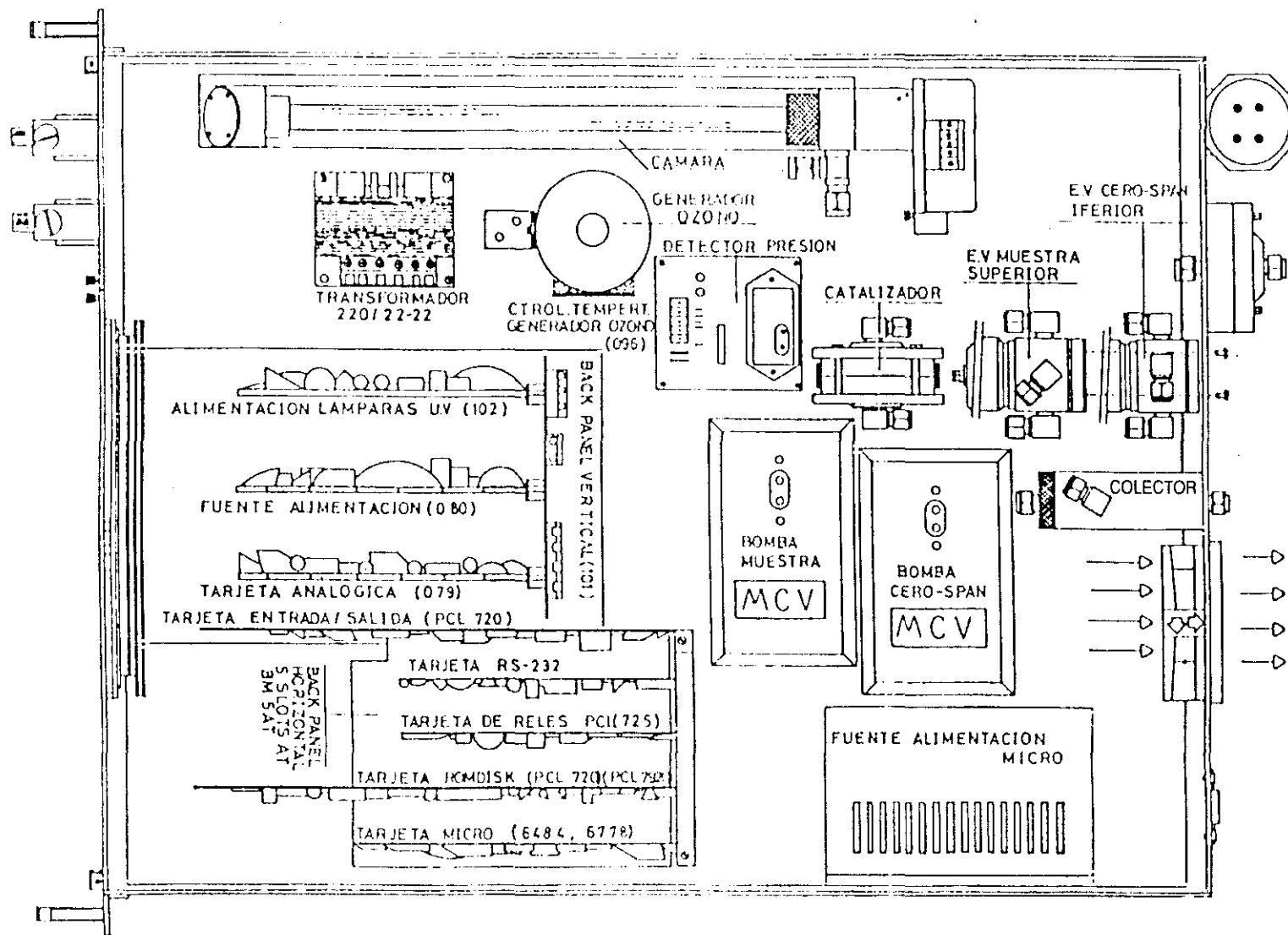


Figura 15. Distribución de los elementos de un analizador de ozono

Los principios operativos de la absorción de radiación por la molécula de ozono vienen definidos por la ley de Beer-Lambert expresada por la relación:

$$I = I_0 \cdot e^{-kIc} \quad (8)$$

en donde:

$I / I_0$  es la transmitancia de la muestra de ozono.

**C** = la concentración de ozono en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  a la temperatura y presión de la muestra en la cámara de absorción.

**I** = el camino óptico recorrido en m.

**K** = el coeficiente de absorción de ozono a 253,7 nm. =  $1,44 \cdot 10^{-5} \text{m}^2 / \mu\text{g}$

Despejando el valor de la concentración **C** en ppm y aplicando los factores de corrección de temperatura y presión según la ley de los gases perfectos, se obtiene:

$$C = 10^6 P_0 T \ln (I_0 / I) / (KIPT_0) \quad (9)$$

en donde:

**C** = la concentración de ozono en ppm.

**P**<sub>0</sub> = la presión normal (1 atm.)

**T** = la temperatura del gas de muestra (°K)

**K** = el coeficiente de absorción del ozono para una longitud de onda de 253,7 nm =  $1,44 \cdot 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \mu\text{g}^{-1}$ .

**I** = la longitud del camino seguido por el haz luminoso en m.

**P** = la presión del gas de muestra (atm.)

**T**<sub>0</sub> = la temperatura normal (273° K)

**I**<sub>0</sub> = la intensidad de luz UV durante la lectura de referencia (muestra libre de ozono)

**I** = la intensidad de la luz UV durante la lectura de muestra

De la expresión (9) se deduce que los parámetros a medir para realizar el cálculo de la concentración de ozono son : **P, T, I, I**<sub>0</sub>

El analizador de ozono tiene dos posibles funciones: la obtención de la concentración de ozono y el generador patrón de gas ozono. Cada analizador tiene tres fases de trabajo:

1-Análisis de la **MUESTRA**.-Se analiza en la cámara de absorción la concentración de ozono que contiene la muestra de aire. Para su lectura se hace pasar la muestra por el catalizador y se toma la lectura de la intensidad que alcanza el fototubo. El valor leído corresponde a la muestra sin ozono y se toma como referencia ( $I_0$ ). A continuación se hace pasar la muestra directamente a la cámara y en el fototubo se obtiene una lectura atenuada, proporcional a la cantidad de ozono ( $I$ ). Aplicando la fórmula (9) se obtiene la concentración de ozono de la muestra.

2-Ensayo en **BLANCO** (Fase CERO).- Consiste en el chequeo interno de la lámpara de emisión. Se obtiene la desviación producida en la intensidad luminosa, así como su estabilidad.

3-Fase de **SPAN**.- Se utiliza el analizador como generador patrón de gas ozono, de concentración programable. También se aprovecha esta fase para verificar el funcionamiento correcto del analizador en estabilidad y precisión.

El sistema óptico está formado, básicamente, por la cámara de absorción. Se trata de un recorrido óptico compuesto por la lámpara de emisión UV, ventanas ópticas, tubos de vidrio, espejos y fototubo, cuya disposición física se indica en la fig.16. Así, la radiación entra en el recorrido óptico a través de una ventana de cuarzo que dirige el haz a la entrada del primer tubo de cuarzo, mientras en el otro extremo del tubo se encuentra localizado un espejo que refleja el haz, desviándolo a otro espejo que tiene el segundo tubo de vidrio. De esta forma se cambia la dirección del haz en  $180^\circ$  y se encamina esta radiación por el segundo tubo de vidrio. El haz sigue su camino hacia el fotodetector a través de la ventana óptica de protección.

El fotodetector es un diodo de vacío de gran selectividad para captar la radiación de la lámpara de emisión, recogiendo esta radiación UV y transformándola en intensidad eléctrica. En cuanto a la cámara de absorción, está construida con materiales que no interfieran con las lecturas reales de ozono, por lo que todas las zonas interiores están recubiertas de teflón o son de vidrio. Los espejos tienen un recubrimiento que anula la posible interacción con las moléculas de ozono.

En cuanto al transportador neumático está formado por dos circuitos. El primero es el circuito de análisis y corresponde a la etapa compuesta por la salida de la electroválvula de muestra / calibración, la bifurcación muestra / referencia, el catalizador, la electroválvula de muestra / catalizador, la cámara de absorción, el rotámetro de medida del caudal, la bomba impulsora y la salida. Este circuito toma la muestra de aire que se quiere analizar y finalizado el análisis se devuelve al exterior. La muestra a analizar procede de la etapa muestra / calibración o directamente del exterior, o es un aire tratado internamente para calibración.

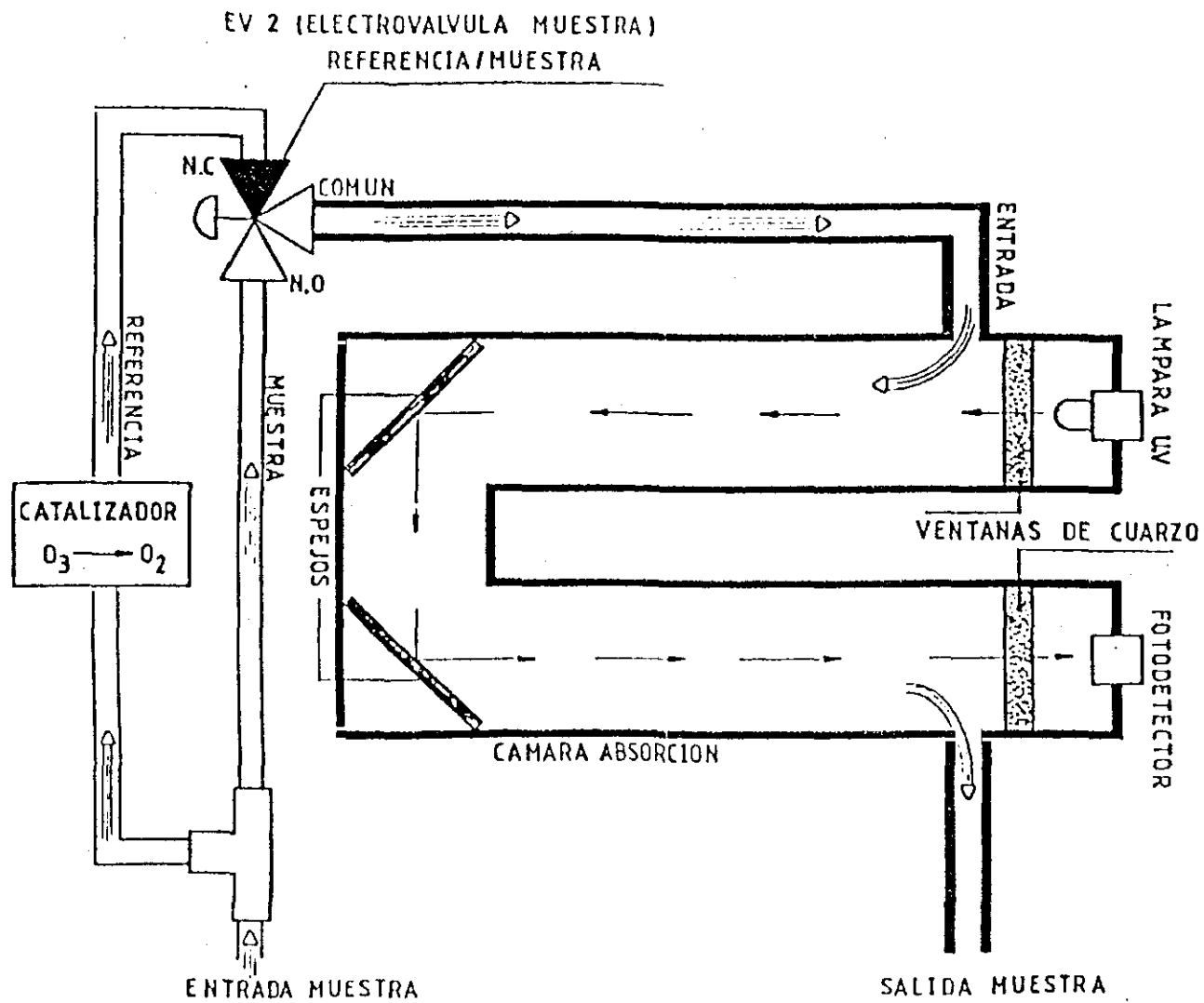


Figura 16. Sistema óptico della cámara de absorción.

El segundo circuito es el de muestra / calibración y está, a su vez, compuesto por dos partes diferenciadas: la entrada de aire de muestra, formada por la entrada del aire del exterior, el portafiltros de teflón para partículas y la electroválvula de muestra / calibración. A través de esta electroválvula se permite el paso del aire a la cámara de absorción para la medida del ozono. Por otra parte, un sistema de calibración compuesto por dos secciones que se complementan para la generación de los gases patrón, lo que sirve para la calibración propia y de otros equipos.

Las electroválvulas, las tuberías y algunos otros elementos están fabricados en teflón aprovechando la inercia y resistencia de este material. Las dos bombas son de doble membrana, capaces de suministrar, aproximadamente, un caudal de 5 litros / minuto. Una se utiliza en la etapa generadora de gas patrón como impulsora y, la otra, aspira el gas de la cámara de absorción y saca el aire analizado al exterior. Dentro del ciclo de muestra, la lectura se realiza por contraste de la medida de aire que pasa a través del catalizador de ozono a oxígeno y se lee directamente de la muestra. El catalizador descompone la molécula de ozono a oxígeno, proporcionando el nivel cero de ozono, lo que se aprovecha para la lectura de referencia. El catalizador tiene una vida útil de, aproximadamente, 6 meses. El esquema del sistema neumático descrito se presenta en la fig.17.

Finalmente, el registrador electrónico, modular y versátil, se divide en cuatro bloques. En primer lugar, los circuitos de alimentación y potencia que se realizan a través de tres fuentes de alimentación: una para los circuitos digitales, otra para las placas y el sistema fotodetector y otra para la alimentación de las lámparas ultravioleta. En segundo lugar, el sistema analógico centrado sobre una tarjeta principal que contiene los sistemas de control de temperatura de los equipos así como las etapas conversoras analógico-digital y digital-analógico. A continuación, el sistema de la unidad central de proceso formado por un conjunto de placas que forman un sistema computador de gran potencia y fiabilidad; finalmente, un conjunto de placas constituidas por un display, teclado y conjunto fotodetector basado en un amplificador de intensidad / frecuencia de gran precisión y alta impedancia de entrada .

Para el funcionamiento correcto del analizador es necesario realizar los ciclos de calibración -que consisten básicamente en un ciclo de cero y un ciclo de span- indicando en el primero al analizador en qué estado se encuentra de trabajo y en el segundo, el régimen de trabajo necesario como monitor y generador de ozono. La frecuencia con que se realicen estos ciclos de calibración serán indicativos de la validación de los datos obtenidos.

La calibración para el ciclo de cero sigue la expresión

$$\text{Cero (\%)} = \text{Cero nuevo (\%)} - \text{Cero anterior (\%)}$$

en donde cada uno de los tres términos representa, en su orden: el valor del cero, el valor del cero del ciclo del cero actual y el valor del cero realizado en el último ciclo del cero, todo ello en tanto por ciento.

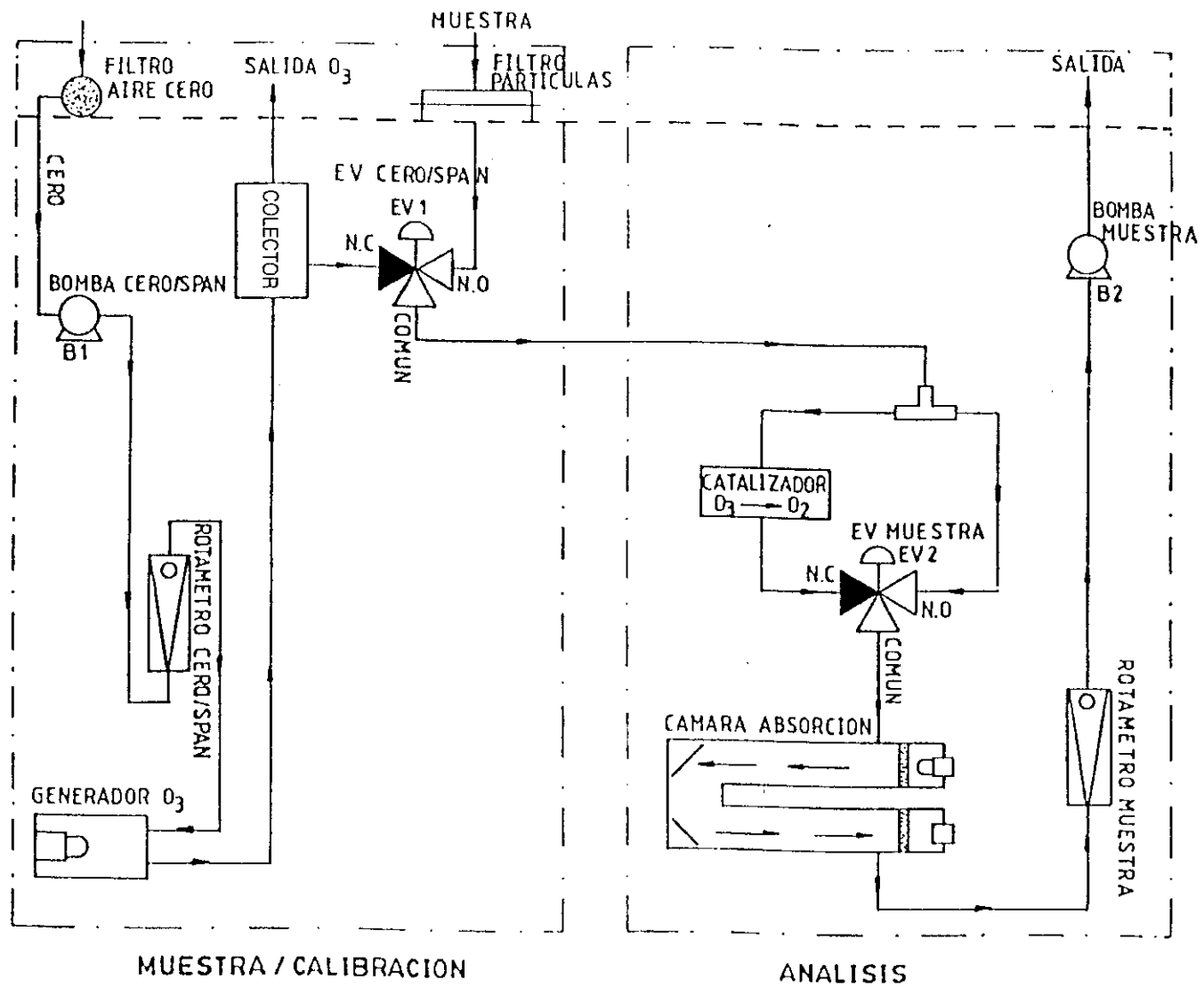


Figura 17. Esquema del sistema neumático.

La determinación de ozono en cada muestra se realiza con un primer paso de aire de la muestra a través del catalizador, con lo que se elimina todo el ozono y se deja pasar a los interferentes -exclusivamente- que también absorben la radiación UV a esa frecuencia. La cámara de absorción adquiere el nivel de absorbancia de los interferentes tomando este valor como referencia. Posteriormente pasa el aire directamente por la cámara de absorción y se mide en el nivel de absorción del ozono presente en la muestra (más los interferentes); el valor diferencial es el valor del ozono existente. Durante el ciclo de cero se anulan los interferentes.

La calibración Span consiste en la confirmación de los valores que genera, bien su estabilidad o su valor, respecto al valor preprogramado. La confirmación de este ciclo permite verificar el funcionamiento correcto del analizador y del generador. Para conocer la estabilidad de las lecturas lo que se calcula es el tanto por ciento de variación de la lectura actual frente a la programada o teórica. Para el cálculo del error cometido por la lectura de Span, se utiliza la expresión:

$$Sp\% = (Es80\% - Z\%) \cdot (F_0Esc\%) / (100 - C) / C$$

$$Error Span \% = Sp\% \cdot 100$$

en donde:

**Sp%** = Valor de Span afectado de error.

**Es80%** = Valor programado correspondiente al 80% del Fondo de escala.

**Z%** = Respuesta del analizador obtenida de la calibración de aire cero en % de la escala (valor que se obtiene del cero).

**F<sub>0</sub>Esc%** = Fondo de escala al que puede llegar el ionizador.

**C** = Concentración generada (lectura que se obtiene en ppb).

**Error Span%** = Error cometido en tanto por ciento.

Los valores superiores al  $\pm 2\%$  indican que existe error por parte del generador de aire cero o bien por el analizador.

Los períodos de calibración dependen, sobre todo, de la precisión de las medidas. Así, si se desea una precisión elevada, se recomienda una calibración cada 12 horas, lo que se puede realizar por varios procedimientos (manual, automático, control remoto). Si se realiza la calibración cada 12 horas, como contrapartida, se agotan antes los componentes activos del analizador, generador de aire cero, vida útil de las lámparas etc. Una calibración válida para la obtención de unos valores óptimos sería aquella que se realizara cada 24 ó 48 horas, ya que la deriva que se produce no es muy importante y los datos permanecen dentro de márgenes aceptables, alargándose la vida útil del equipo.

Los analizadores de ozono presentan también limitaciones, como es la presencia de óxidos de nitrógeno en la muestra, que puede favorecer su reacción con el ozono ambiente destruyéndolo y obteniendo así una medida errónea; por ello, debe conseguirse que el tiempo de residencia sea suficientemente corto como para evitar, en la medida de lo posible, este problema. Si se permite la entrada de otros contaminantes en la línea de trabajo se puede no sólo dispersar la luz, sino que pueden acumularse en la ventana óptica, originando la atenuación en la fuente de radiación de 253,7 nm. Para evitar este problema debe utilizarse un filtro de partículas a la entrada de la muestra. En la Tabla 14 se indican algunos compuestos químicos que interfieren en los analizadores de absorción ultravioleta y su respuesta expresada como tanto por ciento de concentración. Las especificaciones técnicas típicas de un analizador de ozono se recogen en la Tabla 15.

**Tabla 14. Compuestos químicos que interfieren en los analizadores de absorción UV**

Compuesto interferente (a 1ppm)	Respuesta (% de concentración)
Estireno	20
Trans-beta-metil estireno	>100
Benzaldehído	5
o-cresol	12
Nitro-cresol	100

### III.2.2. Por quimiluminiscencia

Esta técnica se basa en la reacción química del ozono con el etileno, produciendo luz en la región del visible. En este método, la muestra de aire antes de entrar al analizador atraviesa de forma continua y a velocidad constante un filtro de partículas. Después, fluye dentro de la cámara de reacción en donde se mezcla con exceso de etileno. El ozono y el etileno reaccionan instantáneamente para producir luz en la región del visible, con un máximo en la longitud de onda de 400 nm. La luz emitida es proporcional a la concentración de ozono en la muestra de aire y se mide por un tubo fotomultiplicador. El potencial resultante es amplificado, representado y calibrado en términos de concentraciones de ozono. El método es aplicable a concentraciones de ozono comprendidas entre  $2 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y  $10 \text{mg} / \text{m}^3$  en condiciones de referencia de  $25^\circ\text{C}$  y  $101,3 \text{KPa}$ . El etileno debe tener una pureza mínima del 99,5%. En la fig. 18 se muestra el esquema de un analizador de quimiluminiscencia y en la Tabla 16 se exponen las especificaciones típicas de estos analizadores.

Aunque la reacción quimiluminiscente de ozono con etileno no está sujeta a interferencias con ninguno de los contaminantes comunes en el aire, estos productos pue-



Tabla 15. Especificaciones típicas de un analizador de ozono

Especificaciones típicas (*)	O <sub>3</sub> (**)
Rango de medida	0,002 - 2µg/m <sup>3</sup>
Límite de detección inferior	2µg/m <sup>3</sup>
Salida	0 - 10 V a escala completa
Tiempo de retardo	20 s
Tiempo de subida	15 s
Tiempo de bajada	15 s
Tiempo de estabilización (1)	2 h
Precisión	1%
No linealidad	1%
Inestabilidad del cero	±2µg/m <sup>3</sup> por semana
Inestabilidad del span	<0,5% por semana
Repetibilidad	±2µg/m <sup>3</sup>
Influencia de la temperatura en el cero	0,1%/°C
Sensibilidad	0,2%/°C
Interferencias totales	<10 ppb
Tiempo de respuesta	<5 min
Período de operación desatendida	7 días
Caudal	0,5 - 2 l/min
Frecuencia cero	Semanalmente
Fondo de escala	Mensualmente
Rango de temperatura	0 - 45°C

(1) desde la puesta en marcha

(\*) Ver ISO 9169

(\*\*) Ver ISO/CD 13964

den acumularse en la línea de muestreo y, si no son retirados, pueden causar la destrucción de ozono. Si se les permite la entrada en la cámara de reacción del analizador no sólo dispersarán la luz emitida sino que también se acumularán en la ventana óptica causando la atenuación en la luz. Otra posible limitación podría proceder del contenido de humedad presente en el aire; la respuesta de algunos analizadores luminiscentes indican una cierta dependencia lineal con el contenido de agua en el aire, encontrándose que para una humedad relativa del 80% y 22°C, la respuesta de algunos analizadores son, aproximadamente, 10% mayores que con aire seco.

La calibración de estos analizadores se realiza por dos métodos; el primero mediante patrón UV primario, donde durante el proceso de calibración el analizador de ozono debe operar a la misma velocidad de flujo y temperatura que durante el proceso de medida normal. La calibración incluye medidas utilizando aire cero (libre de ozono, óxidos de nitrógeno y cualquier otro compuesto que pueda originar interferencias en el analizador) y, como mínimo, cuatro concentraciones de ozono (utilizando el generador de ozono) las cuales deberan ser suficientemente espaciadas como para cubrir el rango que esta siendo medido. Para todas las medidas el flujo de entrada al colector debe exceder, como mínimo, un 10% al flujo total requerido por los instrumentos unidos a aquél, incluido el exceso descargado a presión atmosférica.

**Tabla 16. Especificaciones típicas de un analizador de ozono quimiluminiscente (\*)**

Tiempo de subida	10 s
Tiempo de bajada	10 s
Tiempo de retardo	3 s
Límite de detección inferior	2 µg/m <sup>3</sup>
Salida	0 - 10 mg/m <sup>3</sup>
Período de operación desatendida	7 días
Rango	0 - 10 mg/m <sup>3</sup>
Reproducibilidad	4%
Velocidad de flujo de la muestra	0,5 l/min
Inestabilidad del span	5%/semana, <3% en 24 h en 200 mg/m <sup>3</sup>
Rango de temperatura	10 - 40°C
Tiempo de calentamiento	2 h
Inestabilidad del cero	Igual que para el span

(\*) Ver ISO/DIS 10313

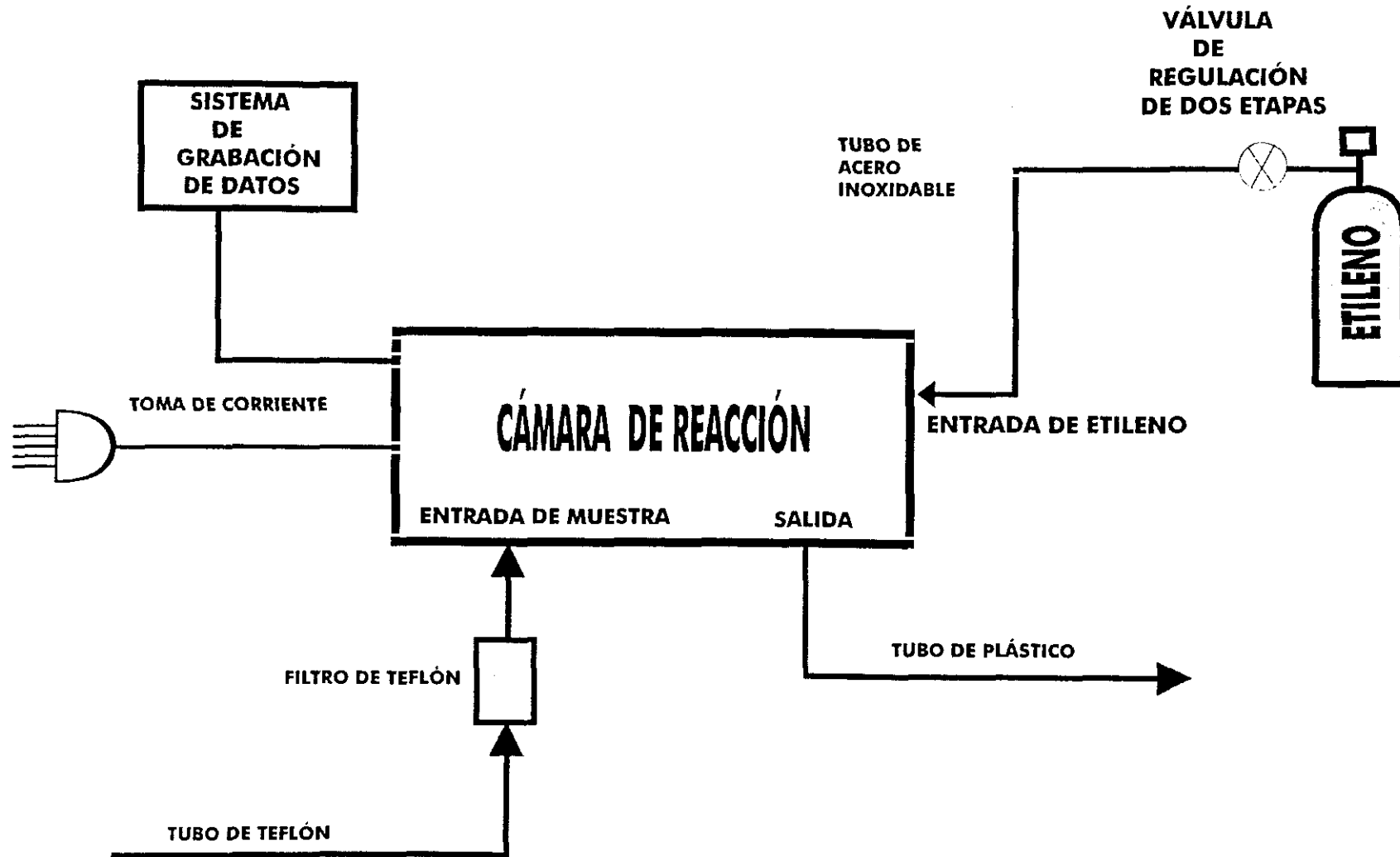


Figura 18. Analizador Quimiluminiscente

La calibración puede realizarse, también, mediante patrón transferido, lo que se aconseja siempre que el fotómetro UV de calibración primario no esté disponible junto al analizador quimiluminiscente.

La concentración de ozono en el colector en las condiciones de referencia (25°C y 101,3 KPa) se obtiene a partir de la ecuación:

$$C = -101,3 \cdot T \cdot \ln(I / I_0) / 298,1,44 \cdot 10^{-5} \cdot b \cdot P$$

en donde:

**C** = Concentración de ozono en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$

**b** = Camino óptico en m.

**I / I<sub>0</sub>** = Transmitancia de la muestra de ozono.

**P** = Presión en la celda fotométrica en KPa.

**T** = Temperatura en la celda fotométrica en °K.

**1,44.10<sup>-5</sup>** = Coeficiente de absorción del ozono en  $\text{m}^2 / \mu\text{g}$ .

En la Tabla 17 se comparan algunas de las características de los dos métodos de análisis descritos.

**Tabla 17. Tabla comparativa**

<b>MÉTODO</b>		
	Fotometría UV	Quimiluminiscente
Fundamento	Ley de Lambert-Beer $I/I_0 = \exp(-kIC)$ $\lambda = 253,7 \text{ nm}$	Reacción de ozono con etileno con producción de luz de $\lambda =$ 400 nm
Rango concentraciones	$2 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 2 \text{ mg}/\text{m}^3$	$2 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 10 \text{ mg}/\text{m}^3$
Sistema de calibración	Fotómetro UV primario	Fotómetro UV primario
Calibración multipunto	3 - 4 meses	3 meses
Revisión cero-span	1/semana	1/semana

### III.3. Criterios de armonización

El intercambio de información homogeneizada recogido en las Directivas 75/441/CE y 82/459/CE, y la armonización de datos y medidas en todos los países miembros, ha permitido definir los conceptos que se recogen a continuación:

*-Dato de muestreo:-* Corresponde a una medida del analizador; es, en definitiva, el dato definido como instantáneo o continuo de una estación.

*-Dato integrado:-* Es el valor medio obtenido a partir de los datos de muestreo o de otros datos integrados de menor período. Al dato resultante de la primera integración en la estación se le denomina "dato de estación". Cuando el dato integrado sea objeto de valores de la legislación o se utilice para la obtención de valores estadísticos de la misma se le denominará "dato básico". En las estaciones manuales, el dato de muestreo y el de estación deben coincidir.

*-Dato estadístico:-* Responde a los valores estadísticos (medias, medianas, percentiles, valores máximos...) obtenidos a partir de series temporales de datos integrados. Cuando se menciona un dato estadístico hay que considerar dos tiempos: el cubierto por el dato estadístico y el período cubierto por cada dato de la serie; así puede referirse una mediana anual (cobertura de la serie) o valores medios diarios (cobertura de un dato de la serie).

Serán excluidos de los datos analizados aquellos que lleven el código T (correspondientes a datos que no han sido sometidos a procesos de validación) o el código N (correspondientes a datos que han sido identificados como erróneos o dudosos durante el procedimiento de validación). Son válidos a la hora de obtener datos, tanto de mayor período de integración como estadísticos, los marcados con los códigos V y R y que corresponden a los determinados correctamente o, en su caso, a los reelaborados adecuadamente.

Los criterios para calcular los valores horarios y diarios a partir de datos con un tiempo de vida más corto son los siguientes;

*-Valores horarios:* al menos el 75% de datos válidos.

*-Valores diarios:* más del 50% de datos horarios válidos y no más del 25% de valores sucesivos de datos no aceptados.

Los datos válidos que se utilizan en el presente trabajo se exponen en la parte II del ANEXO.

*-Unidades.-* El ozono, al igual que otros contaminantes atmosféricos, expresa sus concentraciones en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  en condiciones de temperatura de 293° K y de 101,3 KPa de presión. El hecho de que exista la autorización internacional de esta unidad de medida y que, como consecuencia, casi todas las redes la utilicen habitualmente per-

mitirá, a efectos prácticos, introducirla en este trabajo acompañándola, en las medidas o referencias de mayor relieve, de la que es habitual en los estudios científicos y que ha venido empleándose hasta ahora (ppb ó ppm).

*-Tiempo.-* El tiempo se expresará en la unidad horaria normalizada GTM salvo algunos casos en los que se tomará la hora local y que se indicarán oportunamente.

*-Datos estadísticos.-* La mayor parte de los datos se presentan en términos de percentiles. Su cálculo se realiza así: el percentil x de una serie n-ésima de valores expresados por orden creciente corresponde al valor del k-ésimo calculado por medio de la siguiente fórmula:

$$K = q.N$$

siendo  $q = x/100$  y N el número de valores medidos realmente. El valor de  $q.N$  se redondea al número entero más próximo.

Para dar validez a los datos estadísticos anuales, la media y mediana deben calcularse con más del 50% de datos válidos, y los percentiles 98, 99.9 y máximo, con más del 75 % de datos válidos.

La proporción entre el número de datos válidos correspondientes a las dos estaciones del año considerado no podrá ser superior a 2. Dichas estaciones serán el invierno (de octubre a marzo, inclusive) y el verano (de abril a septiembre, inclusive). Hay que considerar que si un percentil 98, 99.9 o máximo están calculados con el 75% de lo datos, éstos cumplen automáticamente la condición de proporción entre verano e invierno.

Finalmente, para que las medidas puedan ser intercomparadas dentro del ámbito nacional y comunitario deben estar armonizados los métodos de medida, la frecuencia de calibración, la frecuencia de mantenimiento y el tiempo de promedio.

#### **III.4 Criterios de modelización.**

Se realizará la modelización estocástica de las series temporales de ozono de Madrid en los años 1991 y 1992, complementada con otras series parciales de Valencia y S. Pablo de los Montes (Red EMEP) con el fin de encontrar un posible modelo al que se ajuste el comportamiento del ozono troposférico medido.

Aunque en esas fechas las estaciones que medían ozono en nuestro país eran aún escasas y las series de datos no eran todavía representativas, se ha considerado importante partir de ellos, tanto para estudiar el comportamiento del ozono a comienzo de esta década como para contrastarlos con datos más recientes y completos de las mismas y de otras estaciones de medida. Así se podrá conocer la evolución de las concentraciones atmosféricas de ozono a lo largo de estos años y si los valores registrados han podido ser controlados por las normativas en vigor.

Las series temporales y los modelos dinámicos presentan importantes áreas de aplicación. Entre estos cabe destacar el conocimiento de la naturaleza del sistema al que los valores pertenecen, el pronóstico de valores futuros a partir de valores actuales conocidos, así como ejercicios de simulación que permitirán conocer el comportamiento de la serie en otras condiciones. También servirán para determinar la función de transferencia de un sistema, es decir, la determinación de un modelo dinámico de variables de entrada y de salida que muestre los efectos resultantes de un sistema sujeto a inercia a partir de una serie dada de variables de entrada (Box-Jenkins, 1976).

El empleo de un modelo matemático para describir la conducta de un fenómeno químico o físico es bien conocido. En particular, es posible obtener un modelo basado en leyes físicas o/y químicas que permita calcular los valores precisos de una variable dependiente del tiempo en cualquier instante. Un modelo así se denomina determinista, pero probablemente ningún fenómeno lo es del todo a causa de factores externos e imprevisibles; por ello, puede ajustarse mejor a la realidad un modelo que pueda ser empleado para calcular la probabilidad de un valor futuro que oscile entre dos límites especificados. Así se dispone de un modelo de probabilidad o modelo estocástico que es adecuado para las series temporales.

En la parte I del ANEXO se describen la terminología y los instrumentos matemáticos empleados para realizar la modelización, incluyendo las diferentes variables estadísticas; servirán como soporte de los cálculos y tratamientos que se realizarán a continuación. Se exponen, también, los diferentes modelos de interés práctico para la representación de las series temporales y entre los que se elegirá el más adecuado para los datos que se dispone, estudiando los diferentes casos y su capacidad para la realización de pronósticos.

Nuestro estudio está constituido por las siguientes partes:

- 1-Descripción preliminar de las series originales empleadas.
- 2-Análisis periódico. Representación espectral.
- 3-Extracción de la componente periódica. Modelización, describiendo el comportamiento de la serie en el tiempo. Capacidad predictiva del modelo.

En esta última parte del análisis se introducen las funciones de autocorrelación, que se aplican para comparar los coeficientes de correlación de una determinada serie temporal frente a determinado número de *lags* (retardos) de la propia serie. Los coeficientes de correlación son útiles para investigar la estacionalidad u otras periodicidades y son un paso preliminar para determinar un modelo paramétrico apropiado para los datos. En las gráficas que representan las autocorrelaciones, las alturas de las barras corresponden a los coeficientes estimados; cuanto mayor sea el tamaño de aquellas, más fuerte será la autocorrelación para un determinado *lag*. Están representadas con respecto a cero,  $\pm 2$  veces el mayor error standard para cada coeficiente. Estos límites son útiles para determinar el *lag* más allá del cual todas las correlaciones no son significativamente diferentes de cero.

Las funciones de autocorrelación parcial son útiles para estimar el número de términos que es necesario en un modelo autorregresivo para describir adecuadamente una serie temporal dada. La función representa cada coeficiente mediante una barra cuya altura es proporcional al valor de este coeficiente.

La representación de las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial expresan gráficamente la presencia de periodicidades, aunque los perfiles representados son diferentes según se trate de una u otra estación; el perfil es mucho más homogéneo y las periodicidades son más claras en aquellas estaciones que miden ozono desde el año 1992 al tener un registro más continuo y regular. Aún con esa particularidad, la tendencia se aprecia marcadamente en todos los casos .

La existencia de periodicidades irá siendo progresivamente reducida después de someter la serie a un proceso de diferenciación. El procedimiento de diferenciación simple se realiza restando los valores en el tiempo  $t$  de los valores en el tiempo  $t+1$ . Como resultado se obtienen unos datos de los que resultará una observación menor que la serie temporal original. La diferenciación simple se utiliza frecuentemente para estabilizar una serie temporal no estacionaria. En nuestro estudio se realizará una primera diferenciación regular de orden 1 y una segunda diferenciación estacional de orden 24, obteniéndose las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial para cada uno de los casos junto con el error standard estimado.

En resumen, se puede suponer cada serie constituida por tres componentes: una parte que representa el efecto determinista sobre la serie, debida a causas que actúan de forma periódica; una segunda componente, estocástica, debida a un modelo ARMA o ARIMA que, ausente de efectos periódicos y tendencia, puede considerarse estacionaria; finalmente, un ruido que, si ha sido bien extraída la componente anterior, deberá aproximarse a un ruido blanco, es decir, una serie de pulsos con media nula no correlacionados. El trabajo a realizar sobre la serie consistirá así en reconocer la primera componente para realizar la modelización y determinar finalmente el ruido.

El modelo ARIMA (Modelo Autorregresivo Integrado de Media Móvil) ha resultado útil en trabajos de estimación y pronóstico (Box y Jenkins, 1976) y permite modelizar una serie temporal discreta como función de una constante, términos autorregresivos y términos de media móvil, combinándose todos los factores multiplicativamente.

El software BMDP utiliza dos métodos para obtener los parámetros del modelo: CLS (estimación por mínimos cuadrados) y BACKCASTING (estimación por retroceso). El primero está basado sobre el método de máxima verosimilitud, para el cual necesitan realizarse aproximaciones sobre unos valores iniciales que son puestos a cero. En el segundo, los parámetros se obtienen prediciendo hacia atrás en el tiempo, utilizándose como estimación inicial los obtenidos con el método anterior.

Si la serie es suficientemente larga, basta el primer método y aunque el uso de ambos se justifica cuando los datos disponibles son escasos, el programa utiliza



ambos métodos por defecto. El método que presente un valor menor en la suma de cuadrados será el que se tome para construir la ecuación del modelo que se ajustará a la expresión general:

$$(1-\theta_1B) (1-\phi_1B^{24}) (1-B) (1-B^{24}) z_t = (1-\theta_1B) (1-\Theta_1B^{24}) a_t$$

con el orden:

$$(p,d,q) \times (P,D,Q)_{24}$$

Se realiza, finalmente, el mismo tratamiento con el empleo de las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial a los primeros 72 *lags* de los residuos. El objetivo de esta operación es el de comprobar la validez del modelo. Para ello, si las autocorrelaciones de los residuos son insignificantes, se ha encontrado un modelo que explicaría también la mayor parte de las autocorrelaciones en los datos originales y que se volvería a confirmar con las autocorrelaciones parciales de los residuos. Si el chequeo es satisfactorio, el modelo quedará validado y tendrá capacidad predictiva, lo que se comprobará para 92 casos posteriores.

En los datos estadísticos con los que se iniciará cada tratamiento, junto al número de datos de la serie a analizar, se acompaña el valor de la media de la serie, el error standard y el valor T. En la medida en que se va realizando el tratamiento diferencial se espera que la media vaya siendo más pequeña, aproximándose a cero, paralelamente a una reducción del error standard. El valor T o valor de Student muestra el carácter significativo del estudio expresando al inicio una relación proporcional entre su valor y el nivel de significación y dando después información sobre la evolución de la media, de manera que para valores superiores a 1,96 la media será distinta de cero y para valores inferiores puede considerarse que la media es nula y que el perfil de la serie se aproxima a ruido blanco.

### **III.5. Redes de medida y cálculos experimentales**

#### **III.5.1.Madrid.**

La red automática de control de la contaminación atmosférica gestionada por el Ayuntamiento de Madrid dispone de 24 estaciones ( fig.19.) aunque la estación central tiene capacidad para ampliar este número hasta 50. La presentación, el tratamiento y el proceso de datos se realiza acorde con la legislación comunitaria. De las estaciones citadas, sólo cinco han medido ozono en el intervalo en que se ha realizado este estudio.

Son las siguientes:

**Estación nº14** (1991 y 1992). Estación urbana situada en Pl. Fernández Ladreda (S). La zona en la que se encuentra ha sido considerada tradicionalmente como una de las que registra mayores índices de contaminación atmosférica. ASL (altitud sobre el nivel del mar): 605 m.

**Estación nº 19** (1991 y 1992). Estación urbana situada en Pº de Extremadura (W). Próxima a la carretera nacional V. ASL: 632 m.

**Estación nº 20** (1992). Estación urbana situada en Pl. Pablo Guernica en Moratalaz (E). Estación urbana en zona de carácter residencial con índices de contaminación general habitualmente bajos. ASL: 671 m.

**Estación nº 23** (1992). Estación urbana situada en Canillejas (NE). Cercana a una carretera nacional con intenso tráfico (N-II), zonas industriales y aeropuerto aunque a bastante distancia del centro del casco urbano. ASL: 637 m.

**Estación nº 24** (1992). Estación suburbana situada en Casa de Campo (W). Es la mayor área verde de Madrid, aunque sometida a una fuerte presión humana en sus límites e interior. ASL: 645 m.

La técnica de medida empleada es la de absorción ultravioleta.

Madrid, en el centro de la Península Ibérica, está definido por tres grandes fronteras naturales: el límite sudeste del Sistema Central, el flanco oeste del Sistema Ibérico y el valle del río Tajo. El máximo rango montañoso se encuentra en la Sierra de Guadarrama y presenta una altitud de 2.400 m; su distancia a la ciudad es de 40 Km. y presenta una orientación NW-SE. El área urbana está establecida sobre una base no homogénea de, aproximadamente, 700 m. de altura. El área metropolitana tiene una población de cinco millones de habitantes.

El aire urbano presenta problemas de contaminación crónica que empeora con la presencia de altas presiones en invierno. En estos casos, después de un par de días de estabilidad, las concentraciones de los contaminantes suelen alcanzar importantes niveles. Sus fuentes están en el tráfico, calefacciones y algunas pequeñas y medianas industrias y, pese a lo persistente de algunas situaciones, los niveles de alarma son inusuales; sin embargo, sí son frecuentes episodios de menor envergadura, aunque de evidente incidencia. En el pasado, la ciudad de Madrid ha padecido serios problemas de contaminación derivados del consumo de carbón en las calefacciones domésticas –ya reconvertidas muchas de ellas para gas y otros combustibles menos contaminantes– y hoy, los productos que dan valores superiores a los establecidos en las normativas son los óxidos de nitrógeno, por lo que tanto la atención de los organismos públicos como de los grupos de investigación se está dirigiendo hacia la presencia de con-

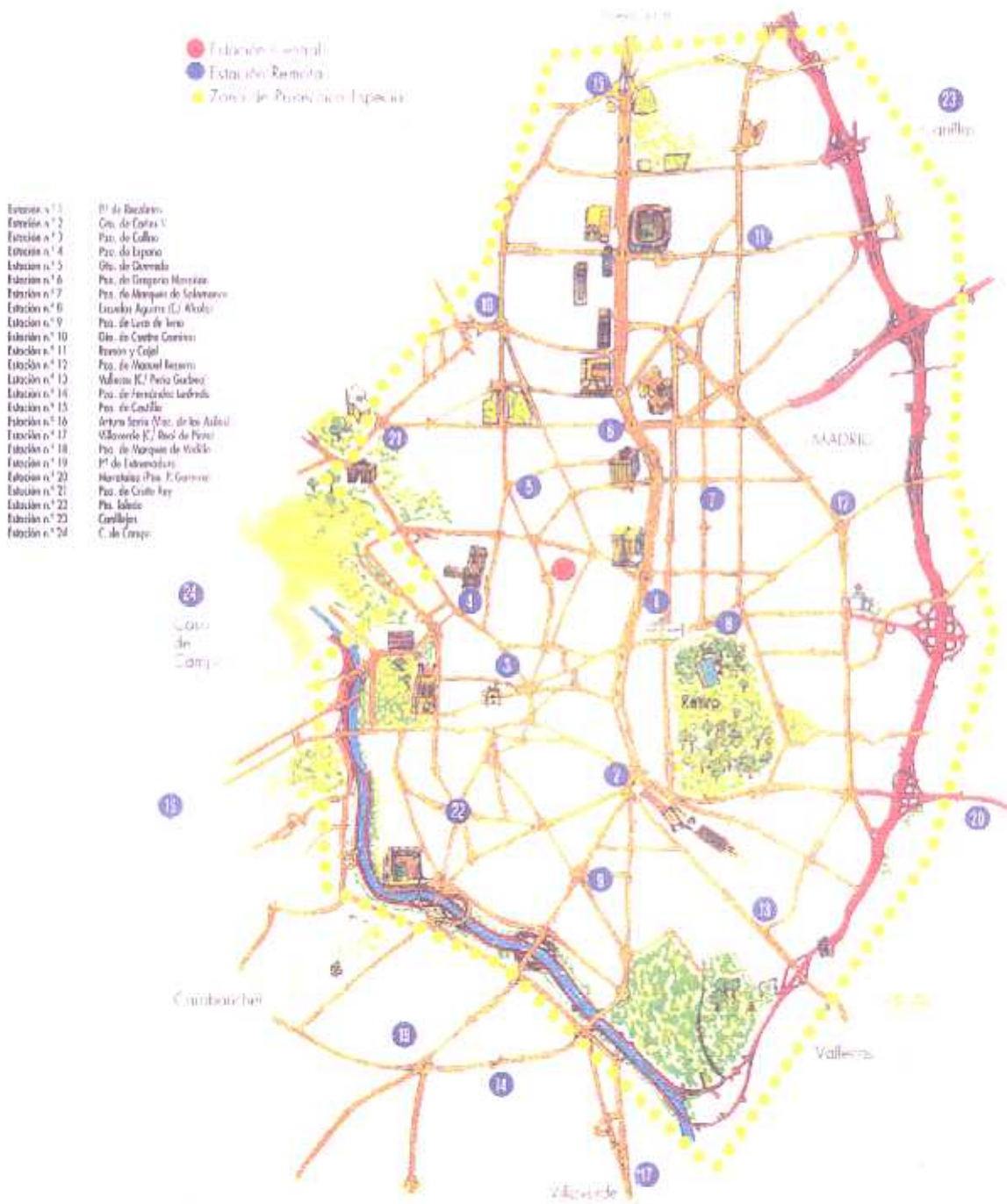


Figura19. Red de medida de la contaminación atmosférica de Madrid.

taminación fotoquímica en el área, utilizando para ello estaciones fijas y equipos móviles que emplean sondas electroquímicas (Mast - Brewer) previamente calibradas.

Los datos medios del ozono y otros contaminantes medidos en Madrid desde el año 1990 a 1996 se presentan en las Tablas 18 a 24.

En 1991 las medidas de ozono en la red automática de Madrid eran todavía muy irregulares. Para la gran mayoría de las redes arrancan en 1990, pero no llegan a cubrir satisfactoriamente el territorio nacional hasta 1995. Por ello, es interesante conocer el comportamiento del ozono en fechas en las que su relevancia ambiental no se consideraba aún muy significativa. En 1991, sólo la estación 14 de Madrid puede considerarse que mide regularmente ozono, mientras que la estación 19 aporta sólo información complementaria.

El número de valores perdidos (*missing values*) en la estación 14 en 1991 es de 301, lo que representa un 3,5%: su distribución es la siguiente: 2 en enero; 39 en febrero; 9 en marzo; 25 en mayo; 25 en junio; 28 en julio; 41 en agosto; 22 en septiembre; 38 en octubre; 12 en noviembre; 63 en diciembre. Al tratarse de valores horarios, la muestra puede considerarse muy representativa.

Por el contrario, la estación 19 no mide ozono en los 6 primeros meses de 1991; en el mes de julio mide 185 valores; en agosto, 91; en septiembre, 194; en octubre, 532; en noviembre 387 y en diciembre, 141. El número de valores perdidos en esos 6 meses es de 1530, lo que representa el 34,6%. Por tanto, el valor de estos datos será considerado como complementario.

En 1992 las medidas son más completas e integradas, debido a la presencia de mayor número de estaciones que registran ozono; y si bien las estaciones de medida del año 1991, aun no estando en el propio centro urbano estaban cercanas a vías de intenso tráfico (Pl. Elíptica y Pº de Extremadura, respectivamente), en este año se incorporan estaciones propias de zonas residenciales e, incluso, como la 24 -Casa de Campo- que puede ser considerada como estación suburbana. Se estudiarán, por tanto, cinco series temporales correspondientes a las estaciones 14, 19, 20, 23 y 24, estando constituidas las dos primeras por los datos horarios correspondientes a los años 1991 y 1992 y las tres últimas por los datos horarios correspondientes a 1992. Los valores perdidos en este último año fueron los siguientes:

Para la estación 14 (Pl, Fernández Ladreda): 312 valores distribuidos así: enero, 28; febrero, 29; marzo, 19; abril, 48; mayo, 50; junio, 28; julio, 30; septiembre, 13; octubre, 67. El porcentaje total de estos datos perdidos es el del 3,5%.

Estación 19 (Pº de Extremaura): 526 valores con la siguiente distribución: enero, 16; febrero, 101; marzo, 154; abril, 29; mayo, 27; junio, 48; julio, 28; agosto, 56; septiembre, 15; octubre, 11; noviembre, 24; diciembre, 17. El porcentaje total es del 5,9 %.

**Tabla 18. Valores medios mensuales de los contaminantes. 1990.**

Abreviaturas y fórmulas:

Unidades de medida:

PAR	.....	Partículas en suspensión	PAR, SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NOx	.....	µg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	.....	Dióxido de azufre	CO, CH <sub>4</sub> , TCH, HCNM	.....	mg/m <sup>3</sup>
CO	.....	Monóxido de carbono	TEMP	.....	°C
O <sub>3</sub>	.....	Ozono			
NO <sub>2</sub>	.....	Dióxido de nitrógeno			
NOx	.....	Óxidos de nitrógeno			
CH <sub>4</sub>	.....	Hidrocarburos (metano)			
TCH	.....	id. totales			
HCNM	.....	id. no metánicos			
TEMP	.....	Temperatura			

Mes	PAR	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NOx	CH <sub>4</sub>	THC	HCNM	TEMP
<b>ENE</b>	60	98	5,0	4	99	353	1,2	2,7	0,5	7,5
<b>FEB</b>	64	100	4,2	9	88	358	1,3	2,5	0,2	13,1
<b>MAR</b>	53	54	2,6	13	92	146	1,2	2,0	0,8	14,4
<b>ABR</b>	35	43	2,2	16	97	225	1,1	1,8	0,7	14,1
<b>MAY</b>	41	38	2,0	21	108	140	1,1	1,8	0,7	22,9
<b>JUN</b>	39	32	2,3	23	104	232	1,2	2,1	0,9	29,2
<b>JUL</b>	41	24	2,9	28	108	232	1,2	2,0	0,8	32,9
<b>AGO</b>	36	19	2,1	31	88	187	1,22	1,8	0,6	27,1
<b>SEP</b>	42	28	3,6	15	89	267	1,3	2,1	0,8	23,2
<b>OCT</b>	31	31	3,0	11	71	243	1,2	2,0	0,8	15,9
<b>NOV</b>	51	72	4,9	5	91	339	1,3	2,3	1,0	10,5
<b>DIC</b>	53	90	4,6	3	90	338	1,3	2,6	1,3	6,5
<b>AÑO</b>	<b>46</b>	<b>42</b>	<b>3,3</b>	<b>15</b>	<b>93</b>	<b>272</b>	<b>1,2</b>	<b>2,1</b>	<b>0,9</b>	<b>18,1</b>

Red Automática de Madrid

Tabla 19. Valores medios mensuales de los contaminantes. 1991.

Mes	PAR	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NOx	CH <sub>4</sub>	THC	HCNM	TEMP
ENE	49	83	4,2	4	85	288	1,3	2,3	1,0	6,0
FEB	42	70	3,5	7	88	253	1,0	1,6	0,6	6,9
MAR	37	45	2,8	10	76	200	1,1	1,6	0,5	11,9
ABR	35	33	2,7	24	89	204	1,1	1,5	0,4	13,6
MAY	32	22	2,0	36	81	154	1,0	1,4	0,4	17,9
JUN	36	21	2,4	29	83	178	0,9	1,3	0,4	24,4
JUL	37	20	2,4	24	86	185	1,1	1,6	0,5	27,7
AGO	36	18	2,1	23	70	159	1,1	1,6	0,5	28,5
SEP	36	24	2,8	16	77	197	1,0	1,7	0,7	23,2
OCT	36	38	3,2	10	76	223	1,2	2,0	0,8	13,7
NOV	39	66	3,4	9	71	243	1,2	2,1	0,9	10,4
DIC	52	100	4,5	5	87	348	1,3	2,4	1,1	8,2
<b>AÑO</b>	<b>39</b>	<b>45</b>	<b>3,0</b>	<b>16</b>	<b>81</b>	<b>219</b>	<b>1,1</b>	<b>1,7</b>	<b>0,6</b>	<b>16,0</b>

Red Automática de Madrid

Tabla 20. Valores medios mensuales de los contaminantes. 1992.

Mes	PAR	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NOx	CH <sub>4</sub>	THC	HCNM	TEMP
ENE	48	88	3,4	5	82	285	1,2	2,1	0,9	5,9
FEB	53	89	4,3	9	98	301	1,2	2,1	1,0	8,5
MAR	37	51	2,6	12	80	198	1,2	1,7	0,5	12,8
ABR	27	32	2,2	20	75	162	1,1	1,6	0,5	16,9
MAY	30	20	2,1	27	72	142	1,1	1,6	0,5	20,7
JUN	27	18	2,2	29	74	149	1,1	1,6	0,5	19,5
JUL	29	16	1,8	41	70	129	1,1	1,6	0,5	28,0
AGO	26	15	1,5	35	58	124	1,1	1,6	0,5	26,9
SEP	29	27	2,9	25	76	206	1,1	1,9	0,8	22,7
OCT	28	32	2,9	29	68	198	1,2	2,0	0,8	14,5
NOV	59	69	3,8	11	79	305	1,2	2,1	0,9	11,5
DIC	46	61	2,7	13	64	211	1,2	1,8	0,6	9,2
<b>AÑO</b>	<b>37</b>	<b>43</b>	<b>2,7</b>	<b>20</b>	<b>75</b>	<b>201</b>	<b>1,1</b>	<b>1,8</b>	<b>0,7</b>	<b>16,3</b>

Red Automática de Madrid

Tabla 21. Valores medios mensuales de los contaminantes. 1993.

Mes	PAR	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NOx	CH <sub>4</sub>	THC	HCNM	TEMP
ENE	81	100	4,4	7	99	392	1,3	2,2	0,9	6,5
FEB	42	56	2,2	22	68	207	1,2	1,7	0,5	8,9
MAR	41	47	2,2	27	74	200	1,2	1,6	0,4	12,1
ABR	34	28	1,7	41	68	156	1,1	1,5	0,4	14,0
MAY	33	20	1,9	39	67	149	1,2	1,5	0,3	17,7
JUN	34	18	1,9	44	66	140	1,1	1,5	0,4	23,2
JUL	39	17	1,7	47	66	139	1,0	1,4	0,4	27,2
AGO	38	14	1,2	36	57	115	1,0	1,3	0,3	26,9
SEP	35	18	1,8	21	64	162	1,1	1,4	0,3	20,1
OCT	30	24	2,1	16	57	162	1,1	1,5	0,4	12,6
NOV	47	52	2,9	9	76	253	1,2	1,8	0,6	9,6
DIC	57	61	3,4	9	78	288	1,3	1,9	0,6	7,8
<b>AÑO</b>	<b>43</b>	<b>38</b>	<b>2,3</b>	<b>26</b>	<b>70</b>	<b>197</b>	<b>1,1</b>	<b>1,6</b>	<b>0,5</b>	<b>15,5</b>

Red Automática de Madrid

Tabla 22. Valores medios mensuales de los contaminantes. 1994.

Mes	PAR	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NOx	CH <sub>4</sub>	THC	HCNM	TEMP
ENE	42	54	2,9	10	69	249	1,2	1,8	0,6	7,1
FEB	45	54	2,8	12	75	241	1,2	1,7	0,5	8,2
MAR	43	37	2,3	21	78	208	1,2	1,6	0,4	14,6
ABR	36	26	1,7	35	67	143	1,1	1,4	0,3	13,1
MAY	35	19	1,9	28	67	149	1,1	1,5	0,4	18,1
JUN	40	19	1,6	32	66	137	1,1	1,4	0,3	24,0
JUL	47	19	1,5	34	72	143	1,1	1,4	0,3	29,0
AGO	39	16	1,3	33	61	128	1,0	1,4	0,4	27,6
SEP	34	19	1,6	22	60	144	1,1	1,5	0,4	19,1
OCT	40	22	2,3	14	58	181	1,1	1,6	0,5	16,4
NOV	60	54	3,4	10	76	280	1,2	1,9	0,7	12,2
DIC	58	56	2,9	6	70	252	1,2	1,8	0,6	8,2
<b>AÑO</b>	<b>43</b>	<b>33</b>	<b>2,2</b>	<b>22</b>	<b>68</b>	<b>188</b>	<b>1,1</b>	<b>1,6</b>	<b>0,5</b>	<b>16,5</b>

Red Automática de Madrid

Tabla 23. Valores medios mensuales de los contaminantes. 1995.

Mes	PAR	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NOx	CH <sub>4</sub>	THC	HCNM	TEMP
ENE	45	55	2,5	11	72	240	1,3	1,7	0,4	8,1
FEB	44	41	2,2	14	68	203	1,2	1,6	0,4	10,0
MAR	39	32	1,6	23	67	157	1,1	1,5	0,4	12,8
ABR	37	20	1,5	30	68	147	1,1	1,4	0,3	15,8
MAY	33	12	1,2	35	57	110	1,1	1,3	0,2	20,3
JUN	38	13	1,2	34	59	112	1,0	1,3	0,3	23,8
JUL	37	13	1,1	37	63	120	1,1	1,4	0,3	28,0
AGO	34	10	0,8	39	53	94	1,1	1,3	0,2	26,7
SEP	32	14	1,3	26	58	136	1,1	1,4	0,3	19,6
OCT	39	18	1,8	15	69	195	1,2	1,6	0,4	18,7
NOV	40	31	2,0	10	66	210	1,2	1,7	0,5	12,9
DIC	39	34	1,9	11	60	181	1,2	1,6	0,4	9,6
<b>AÑO</b>	<b>38</b>	<b>24</b>	<b>1,5</b>	<b>24</b>	<b>63</b>	<b>159</b>	<b>1,1</b>	<b>1,5</b>	<b>0,4</b>	<b>17,2</b>

Red Automática de Madrid

Tabla 24. Valores medios mensuales de los contaminantes. 1996.

Mes	PAR	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NOx	CH <sub>4</sub>	THC	HCNM	TEMP
ENE	33	30	1,6	15	59	151	1,1	1,5	0,4	9,1
FEB	36	36	1,6	22	65	160	1,2	1,5	0,3	7,1
MAR	36	32	1,4	27	67	142	1,1	1,4	0,3	11,2
ABR	34	16	1,2	38	65	125	1,1	1,3	0,2	15,2
MAY	34	15	1,2	38	69	128	1,1	1,4	0,3	17,2
JUN	38	12	1,0	50	64	103	1,1	1,3	0,2	24,6
JUL	39	13	1,0	45	63	104	1,1	1,3	0,2	26,9
AGO	34	10	0,8	45	51	81	1,1	1,3	0,2	25,1
SEP	36	16	1,5	34	66	134	1,1	1,4	0,3	19,6
OCT	38	17	2,0	22	74	190	1,2	1,6	0,4	15,9
NOV	35	30	1,9	19	66	181	1,2	1,5	0,3	11,1
DIC	31	28	1,9	13	62	176	1,2	1,6	0,4	8,5
<b>AÑO</b>	<b>35</b>	<b>21</b>	<b>1,4</b>	<b>31</b>	<b>64</b>	<b>140</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>0,3</b>	<b>15,9</b>



Estación 20 (Moratalaz): 135 valores con la siguiente distribución: enero, 4; febrero, 25; marzo, 3; junio, 21; julio, 29; agosto, 2; septiembre, 1; octubre, 5; noviembre, 3; diciembre, 42. El porcentaje total es del 1,5%.

Estación 23 (Canillejas): 53 valores con la siguiente distribución: enero, 11; mayo, 3; junio, 7; octubre, 29; noviembre, 3. El porcentaje total es del 0,6%.

Estación 24 (Casa de Campo): 1.128 valores con la siguiente distribución: enero, 198; febrero, 278; marzo, 1; abril, 28; junio, 1; julio, 51; agosto, 33; septiembre, 23; octubre, 96; noviembre, 170; diciembre, 249. El porcentaje es del 12,8%.

El porcentaje de datos útiles puede considerarse satisfactorio al representar el 95,14% de la muestra. No obstante, los huecos correspondientes a los datos perdidos se han llenado, para poder realizar la modelización, promediando entre el valor anterior y posterior del mismo día, o en el caso de valores perdidos consecutivos, promediando para el mismo valor horario del día anterior y posterior.

Previamente a la descripción y modelización de las variables, se ha realizado un análisis estadístico sobre los datos de Madrid que ha sido incluido en la parte III del ANEXO, en el cual -y con objeto de conocer más adecuadamente las series- sobre los datos disponibles de 1992 se calcula la media, la desviación y el error standard, los valores máximos y mínimos y entre los parámetros de distribución estadística skewness y kurtosis, que informan sobre la simetría de la distribución, se ha tomado el primero. La representación se realiza en los histogramas que muestran, junto a una débil asimetría, la periodicidad en el comportamiento del ozono.

Sobre los datos anteriores se realiza la representación gráfica para los años 1990 - 1994 (figs. 20-24) para conocer el perfil de la evolución de los valores medios diarios. En las figuras 25 y 26 se detalla esta evolución temporal para cada uno de los meses del intervalo estudiado (1991-1992).

A continuación se realizará el análisis espectral univariante aplicando el software BMDP. Se comenzará aplicándolo a los datos de Madrid en cada una de las estaciones de medida, tratando posteriormente los de las demás localidades. En la información que se suministra al principio se podrá ver el número de casos leídos y en el resumen estadístico aparecen todos los valores aceptables; el número de estos se verá bajo el epígrafe *datos de la serie*. La *pendiente* indica el grado de tendencia lineal para cada variable en relación al tiempo. La *desviación standard* será útil para dar representatividad a la serie rechazándose aquellos datos cuyos valores sean 3 veces superiores a la media.

La anchura de banda indica la amplitud del intervalo de frecuencias en que han sido promediados los periodogramas para el cálculo de la estimación espectral. Se tomarán tres conjuntos de estimaciones, desde una anchura de banda más estrecha a otra más amplia que serán indicativas de la sensibilidad del espectro. El valor más estrecho se considera como límite, ya que por debajo se verían los valores con dificultad. Podría haberse tomado un número diferente de anchuras de banda, pero al tratarse de series largas se escogieron las tres referidas (frente a las dos habituales para números de casos iguales o inferiores a 64).

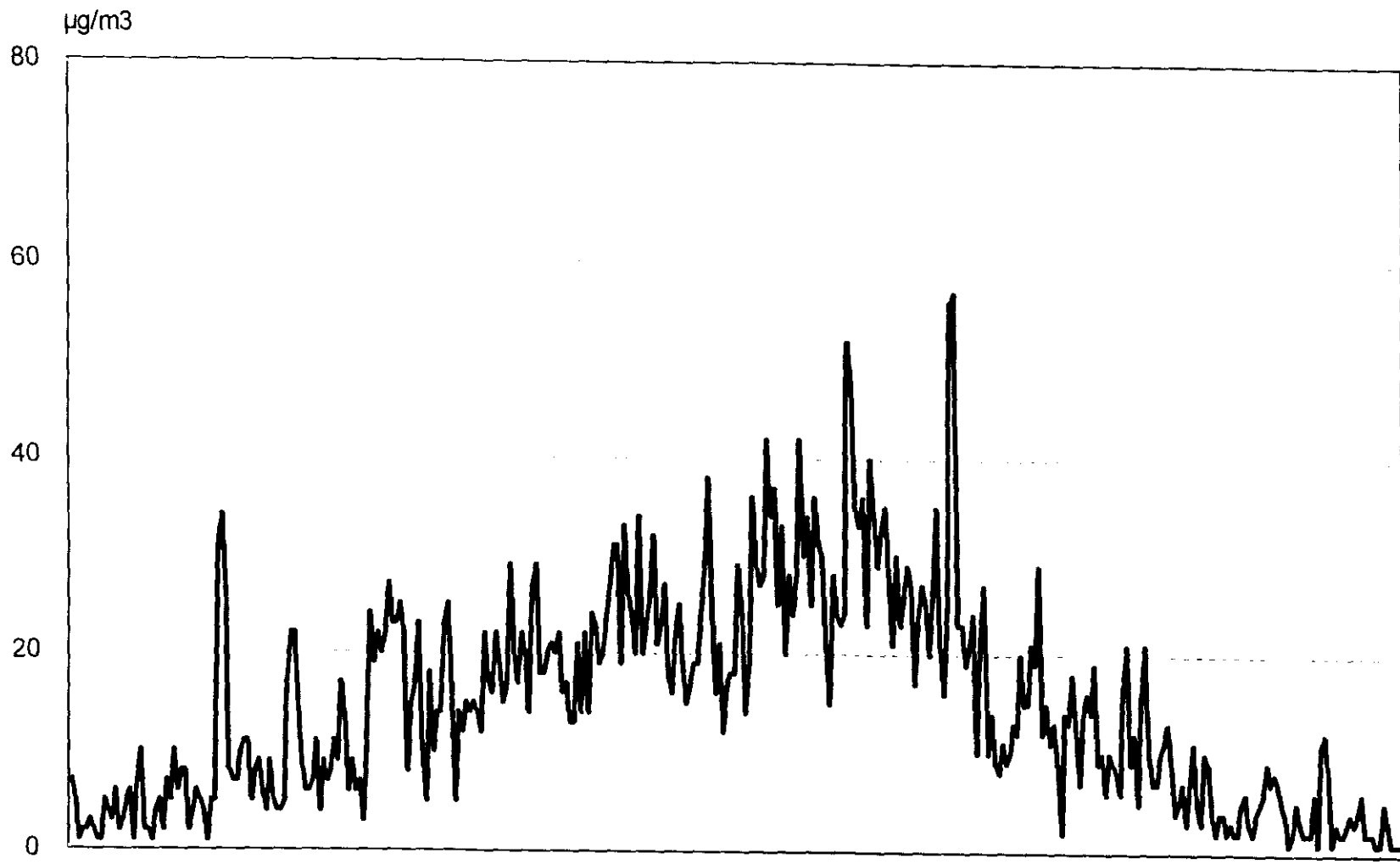


Figura 20. Valores medidos diarios de ozono (Madrid 1990).

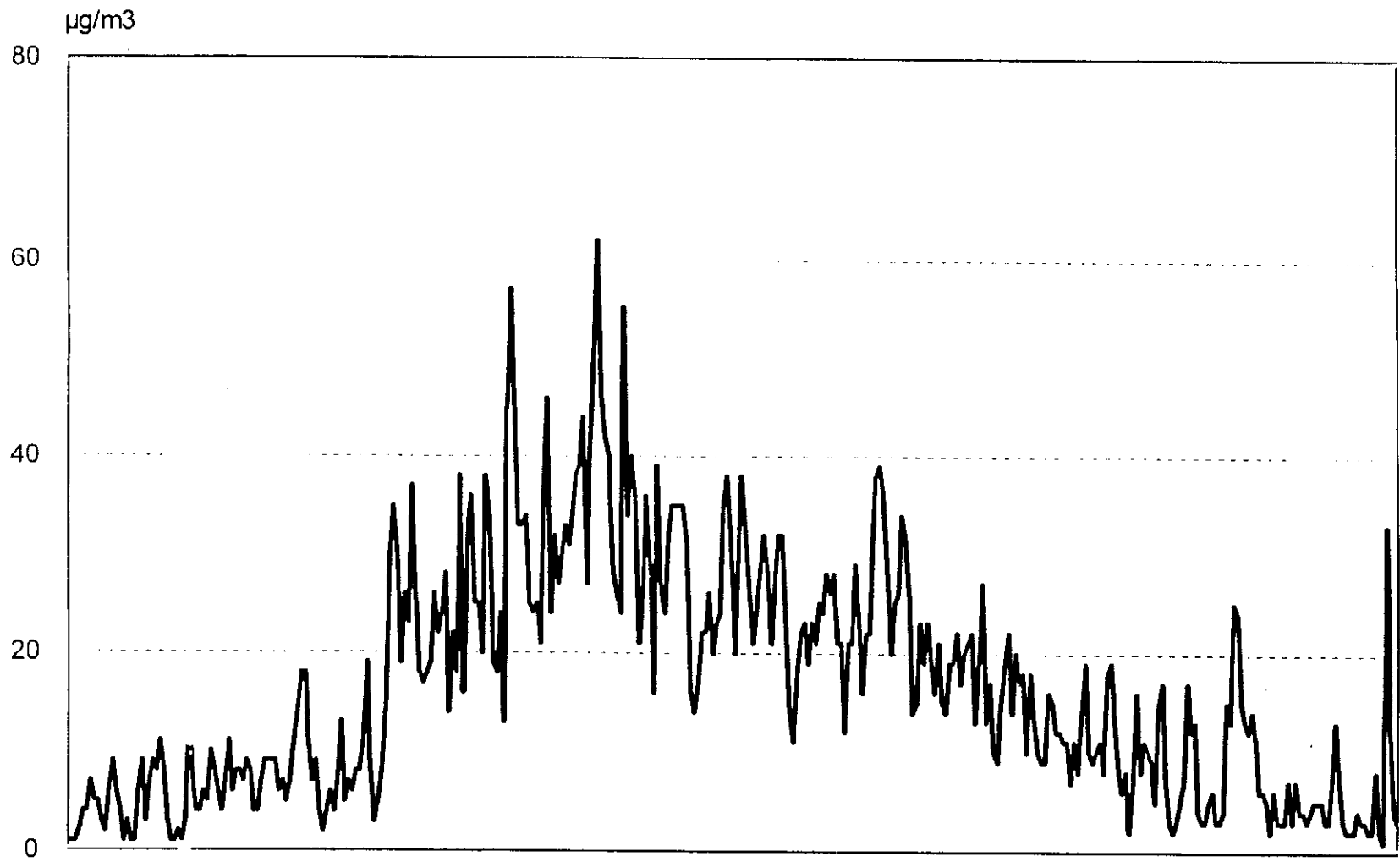


Figura 21. Valores medidos diarios de ozono (Madrid 1991).

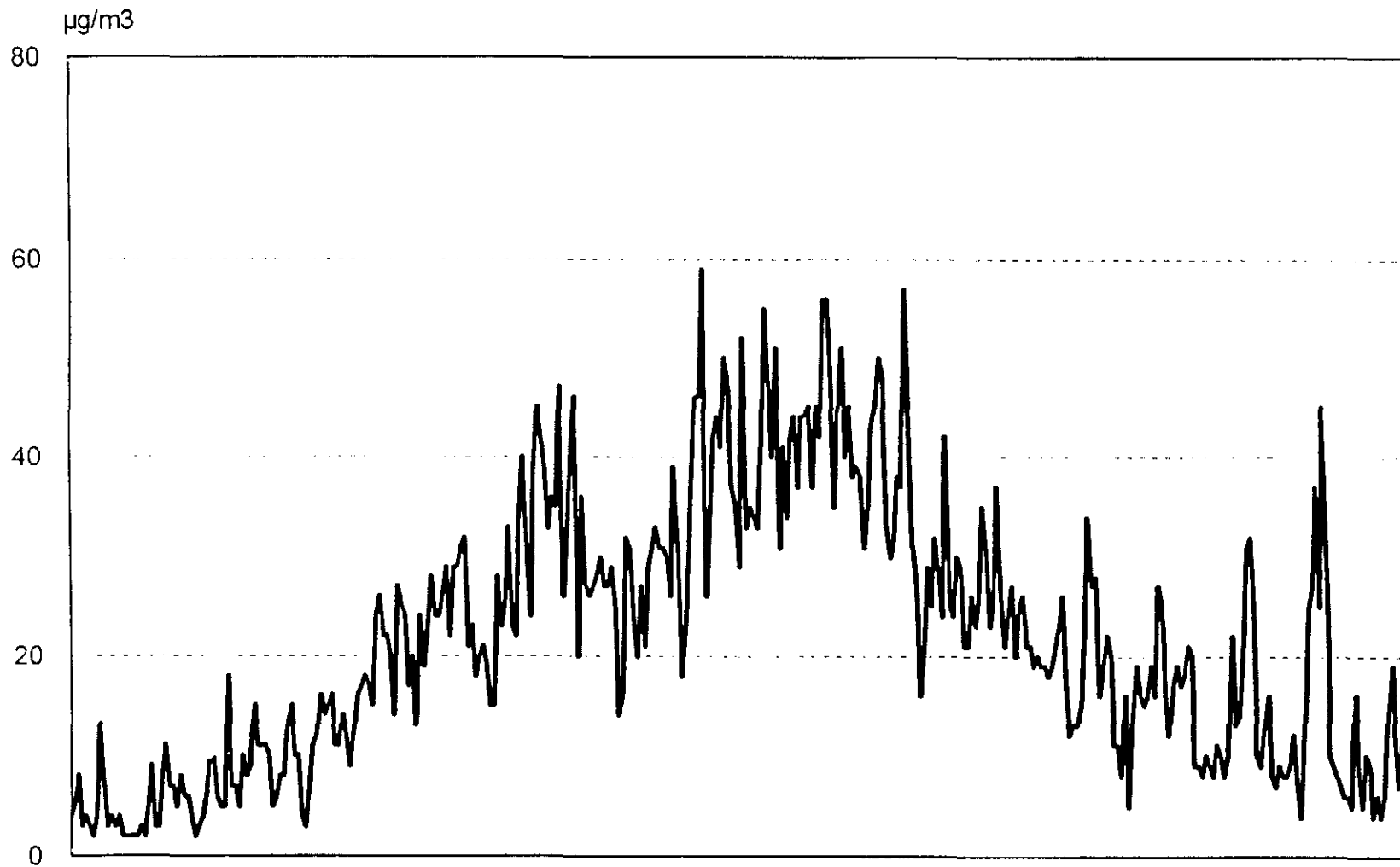


Figura 22. Valores medios diarios de ozono (Madrid 1992).

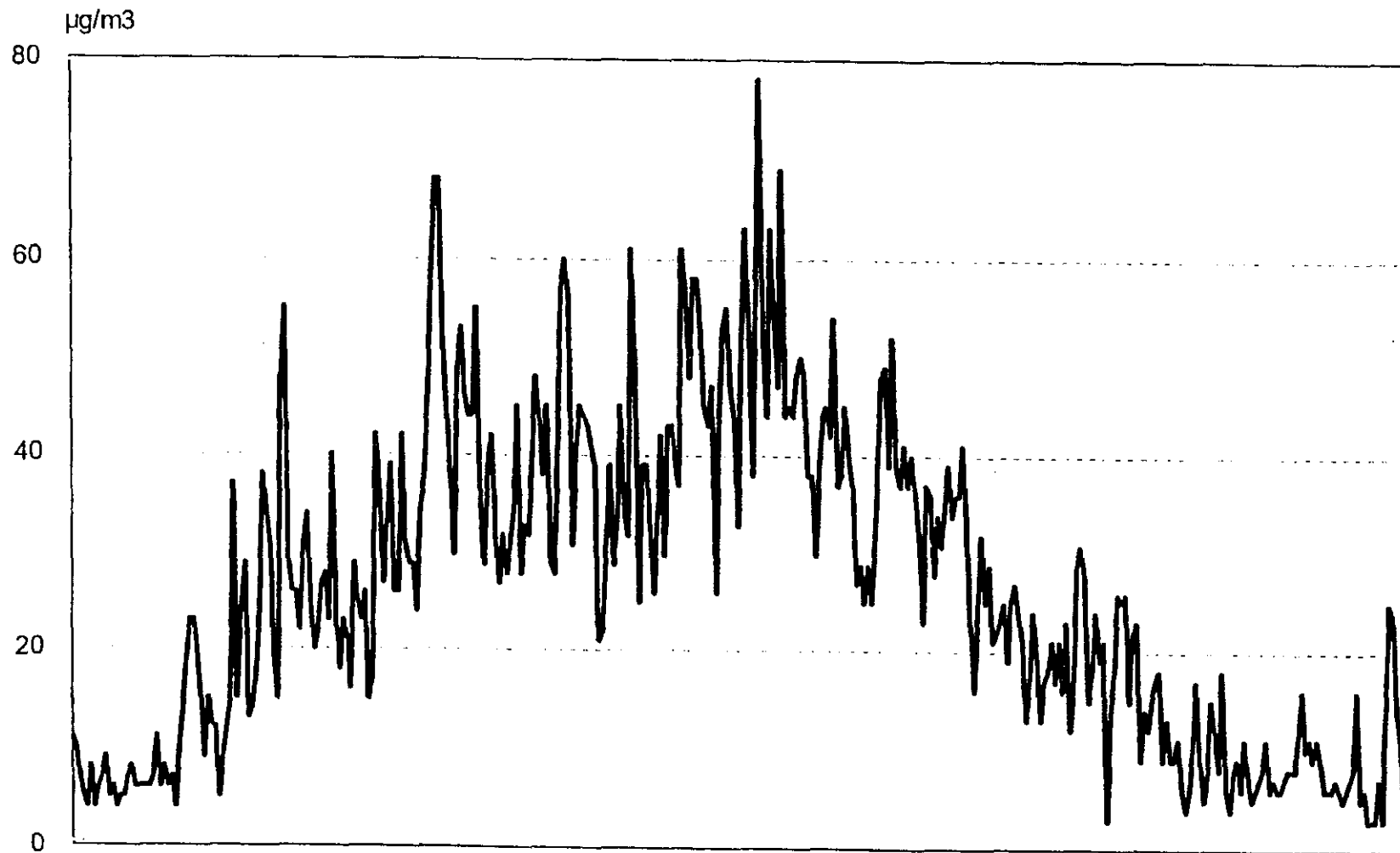


Figura 23. Valores medios diarios de ozono (Madrid 1993).

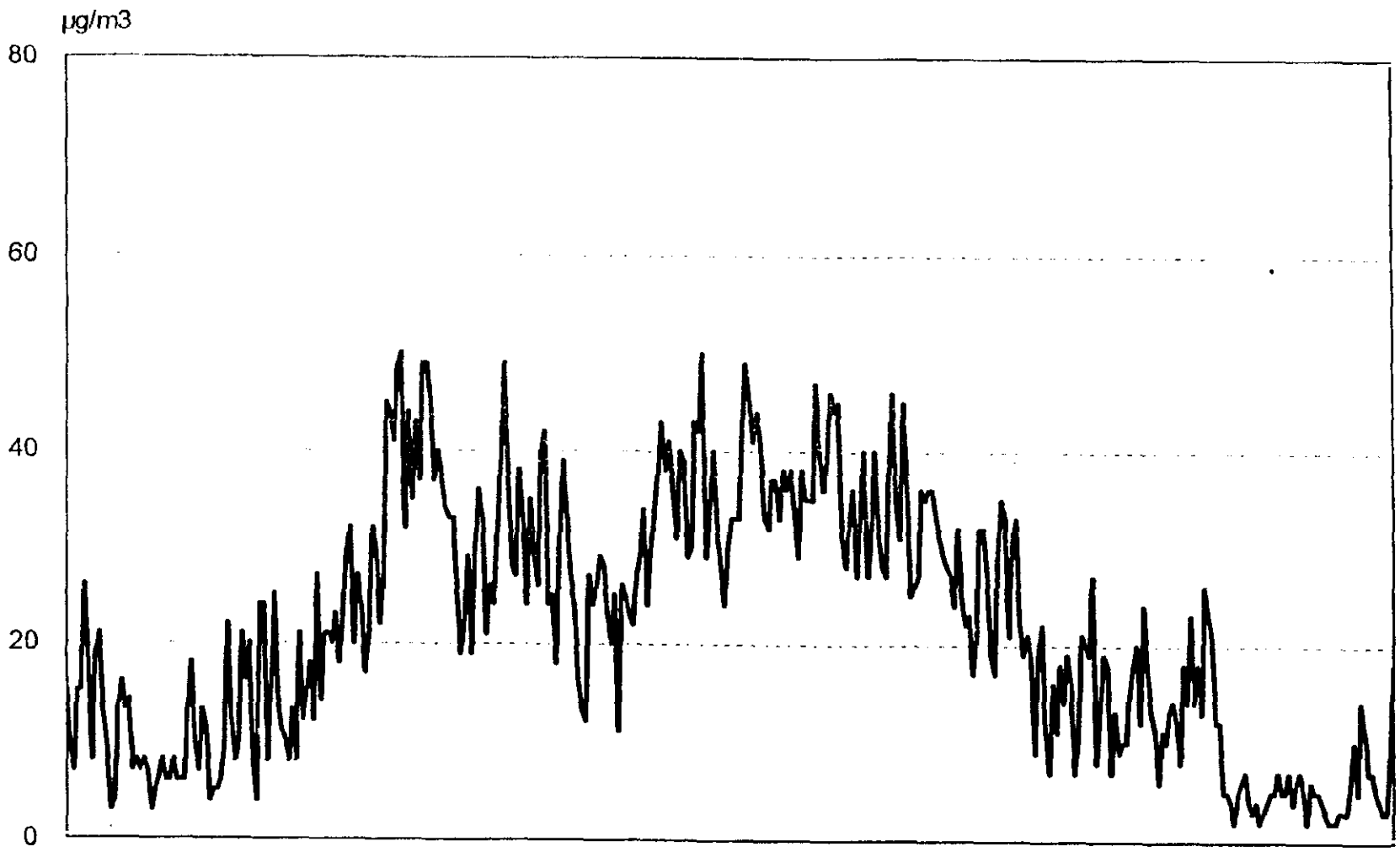


Figura 24. Valores medios diarios de ozono (Madrid 1994).

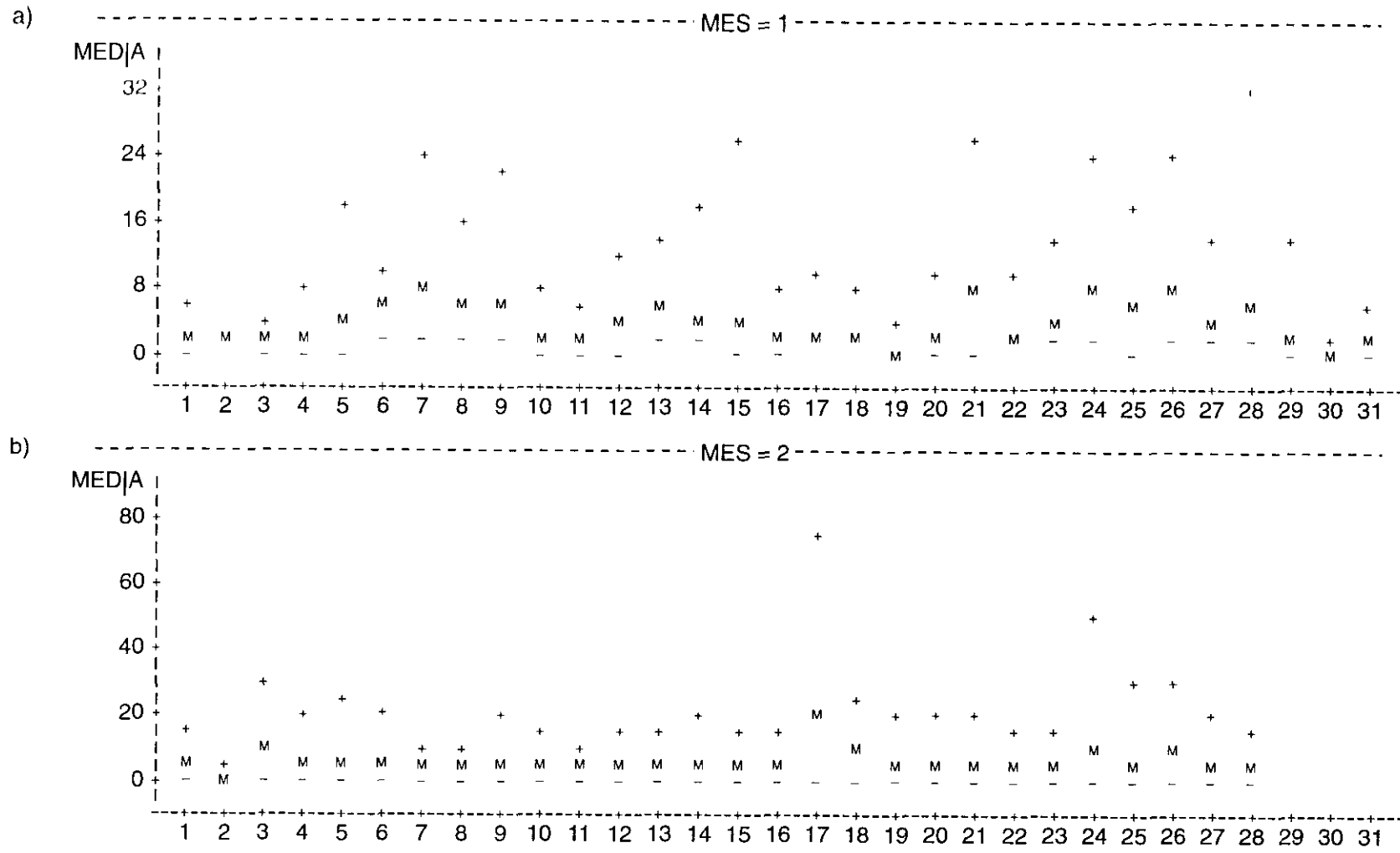


Figura 25 (a-l) Evolución mensual de las concentraciones de ozono. Madrid 1991 (concentraciones en µg/m³).

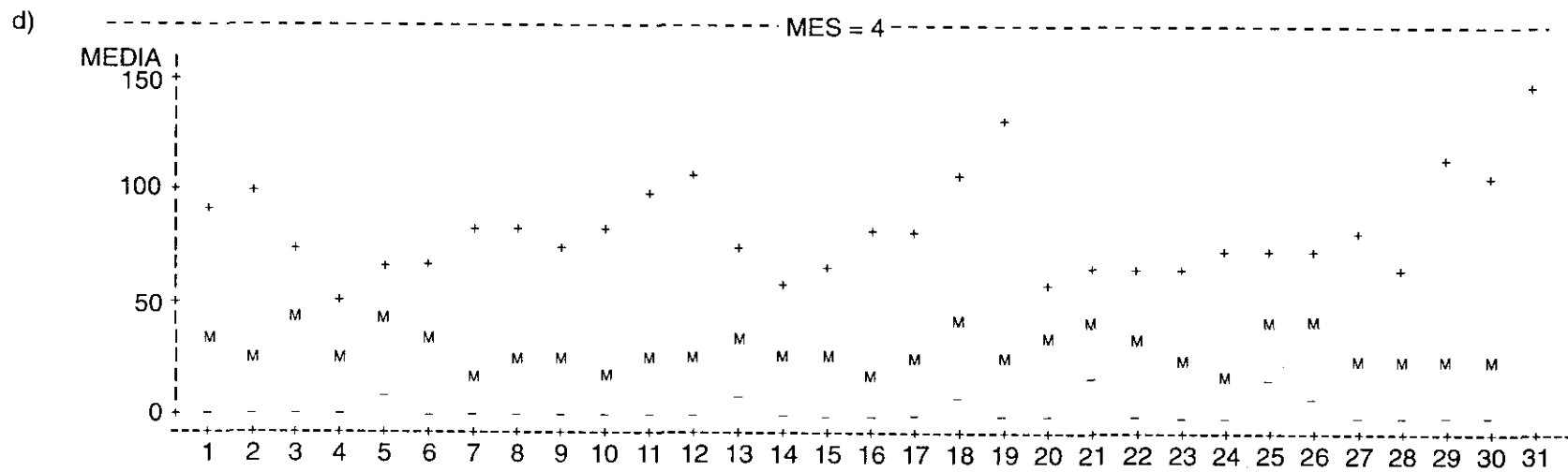
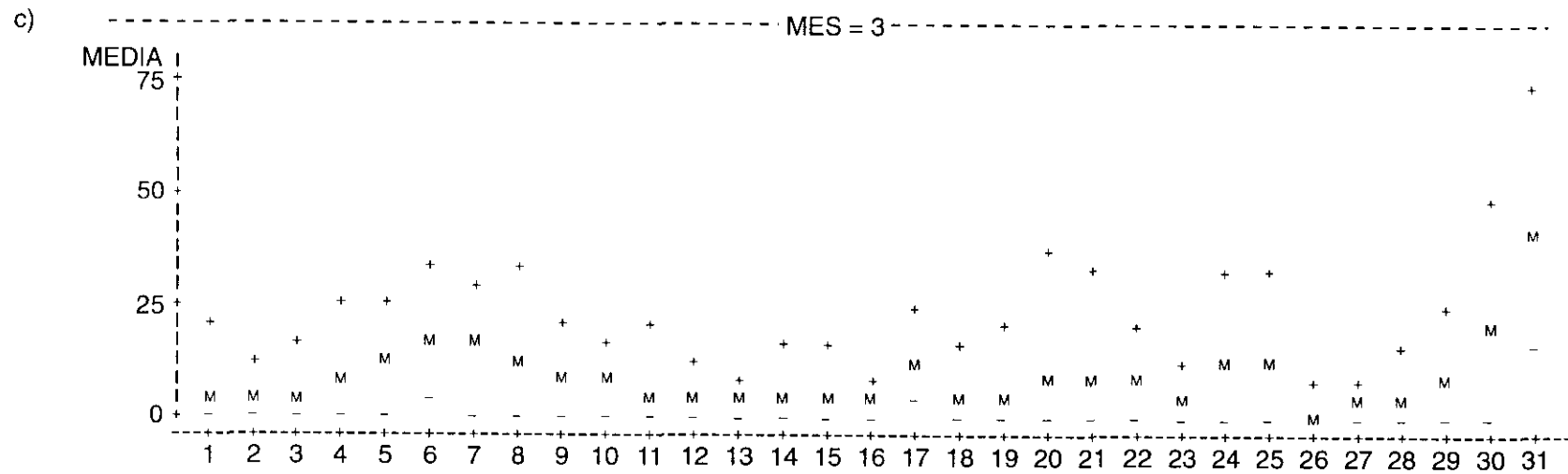


Figura 25 (cont.)



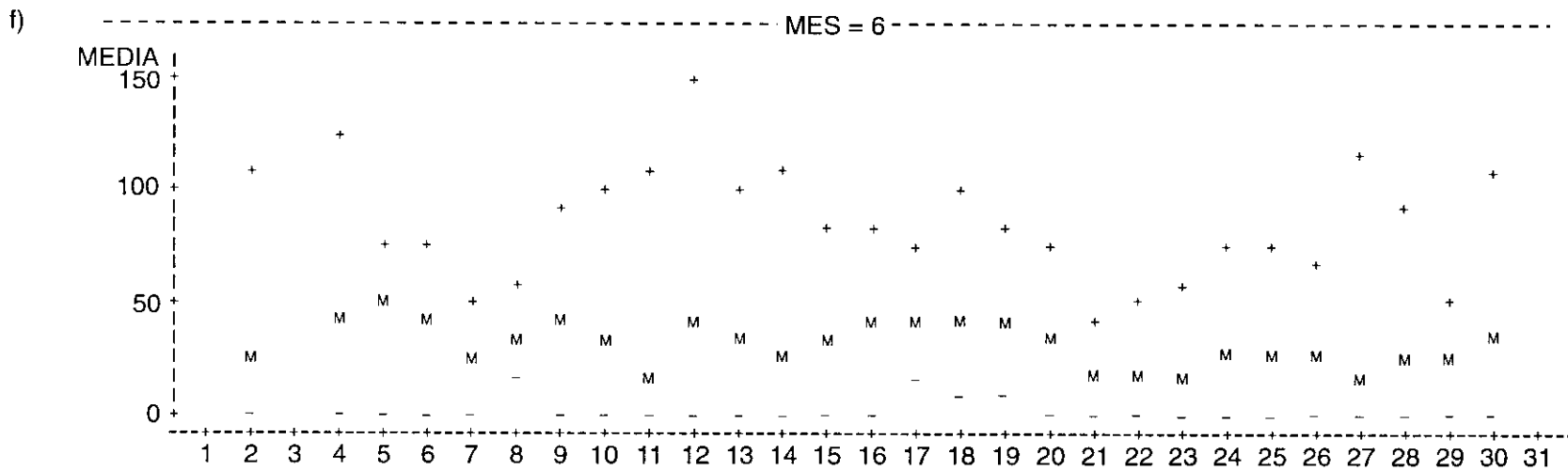
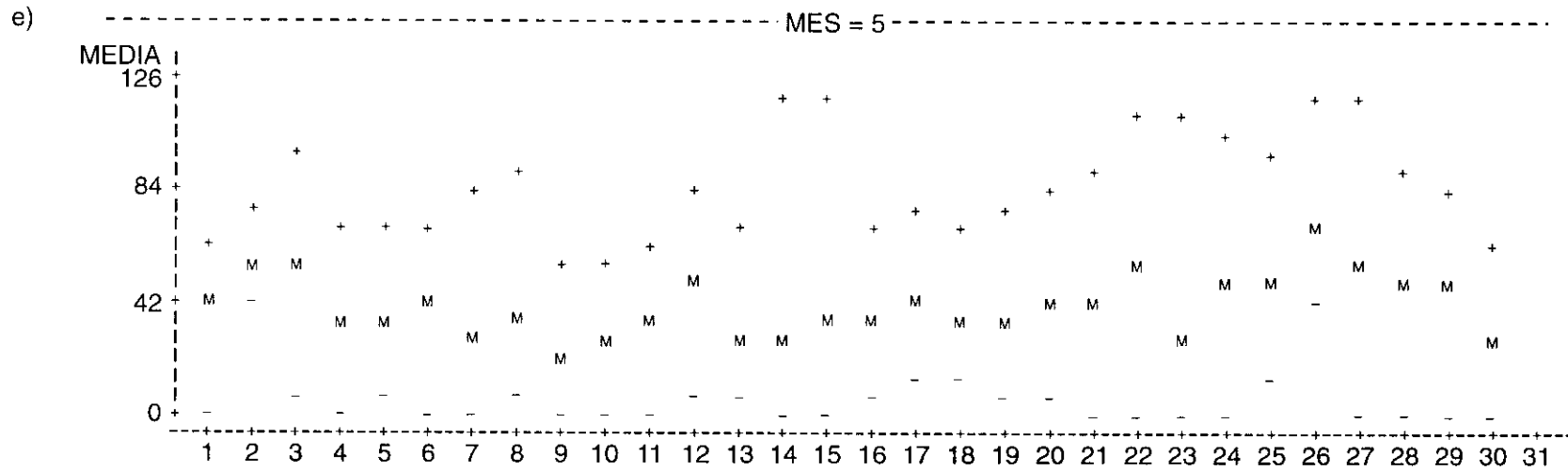


Figura 25 (cont.)

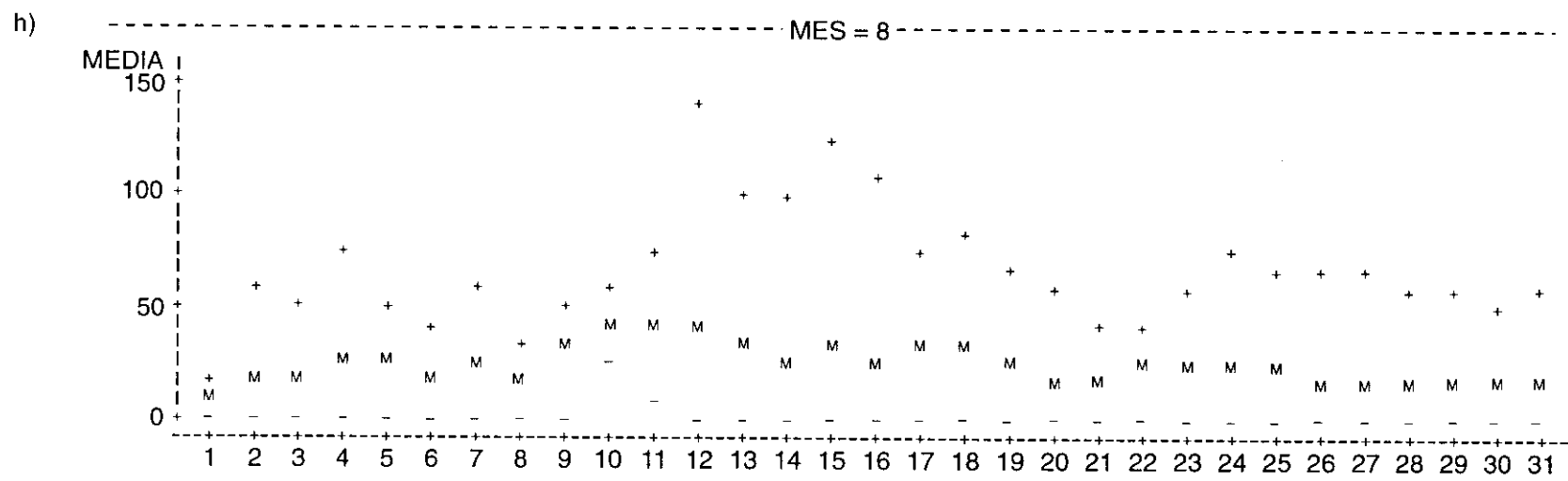
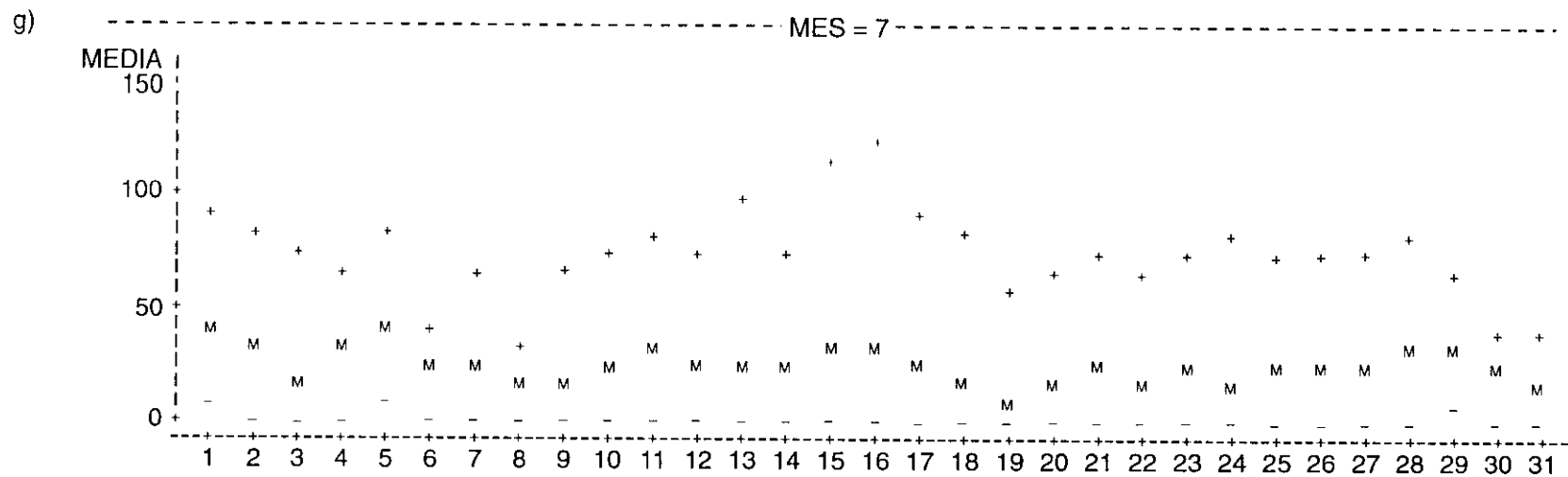


Figura 25 (cont.)

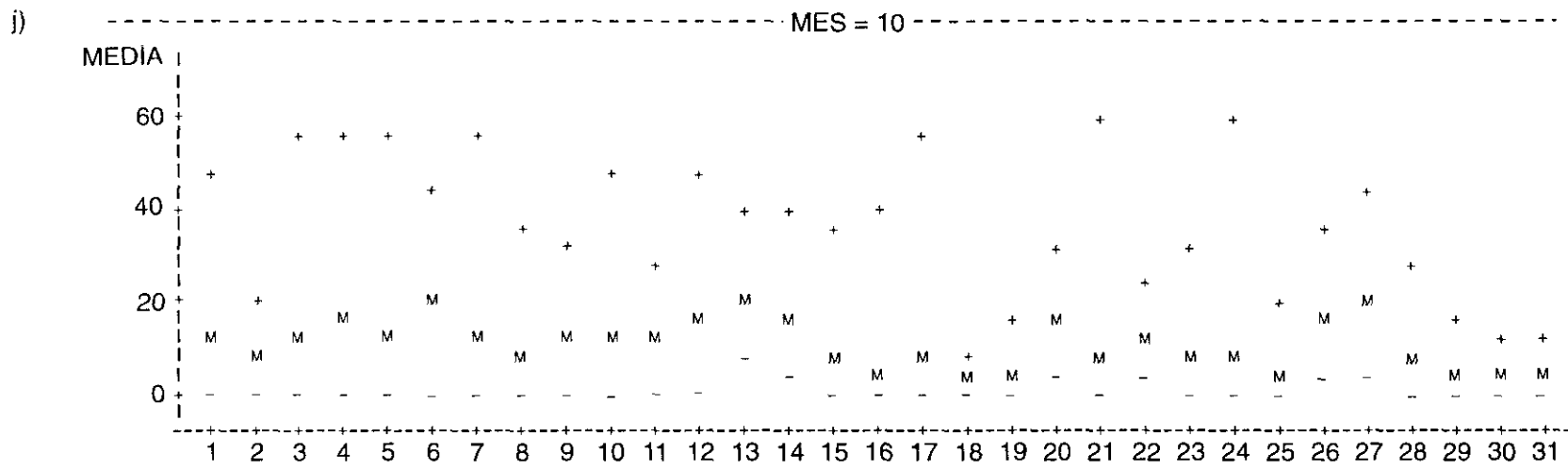
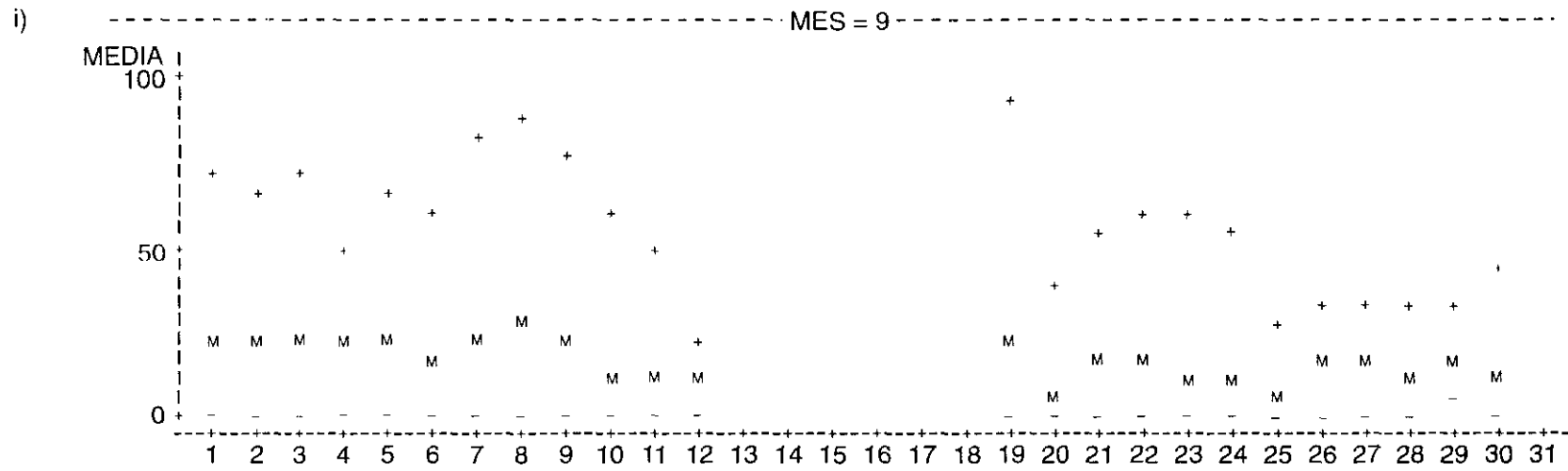


Figura 25 (cont.)

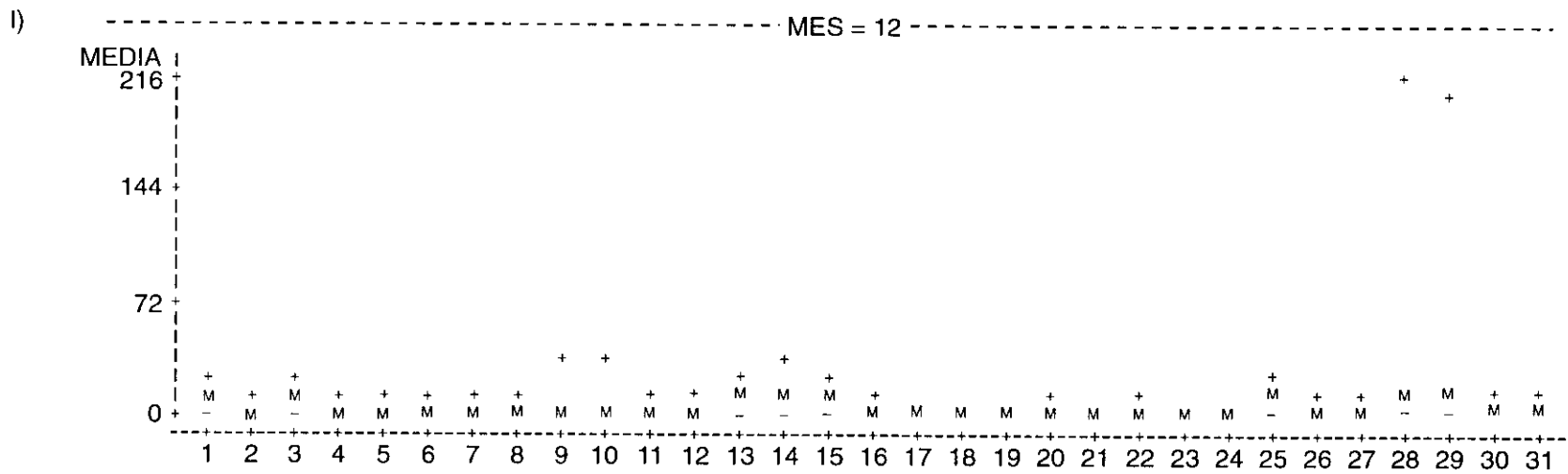
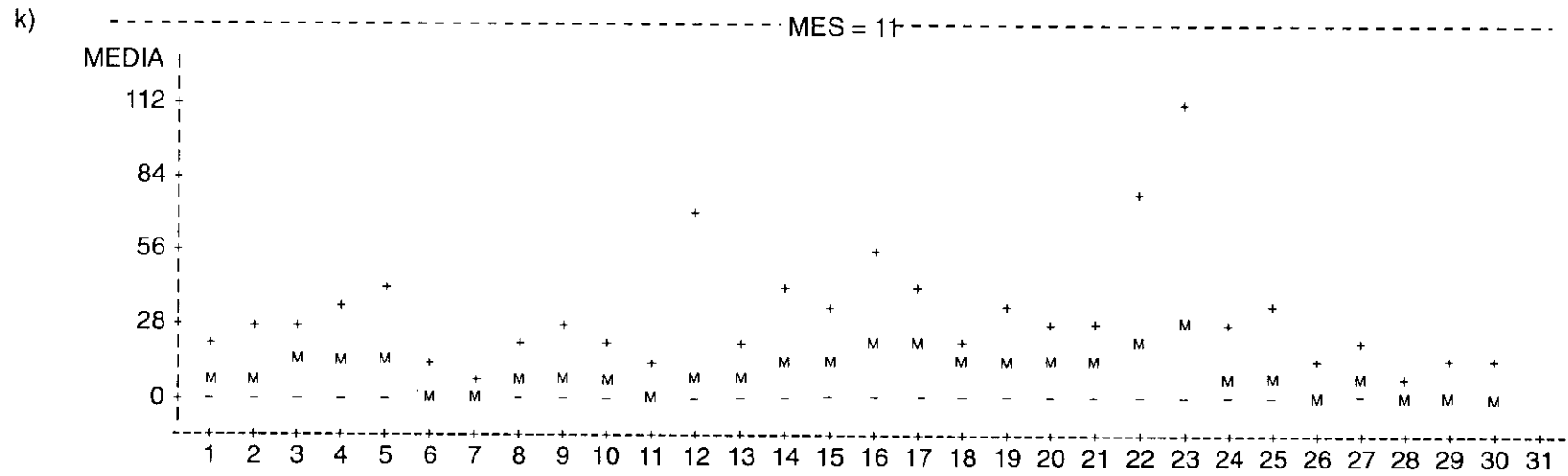


Figura 25 (cont.)

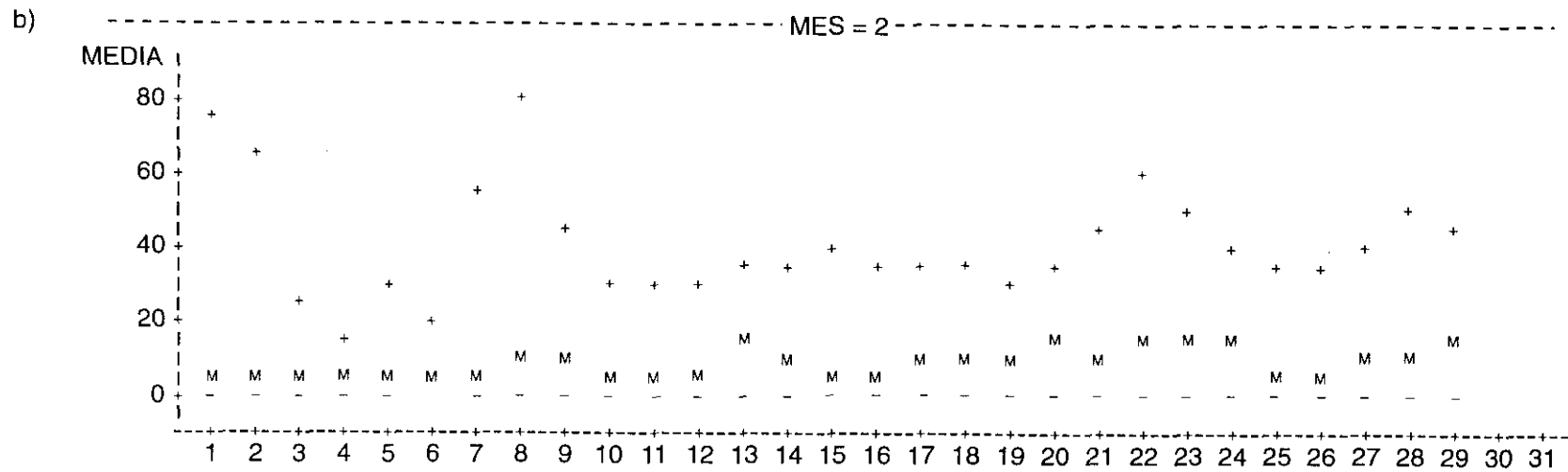
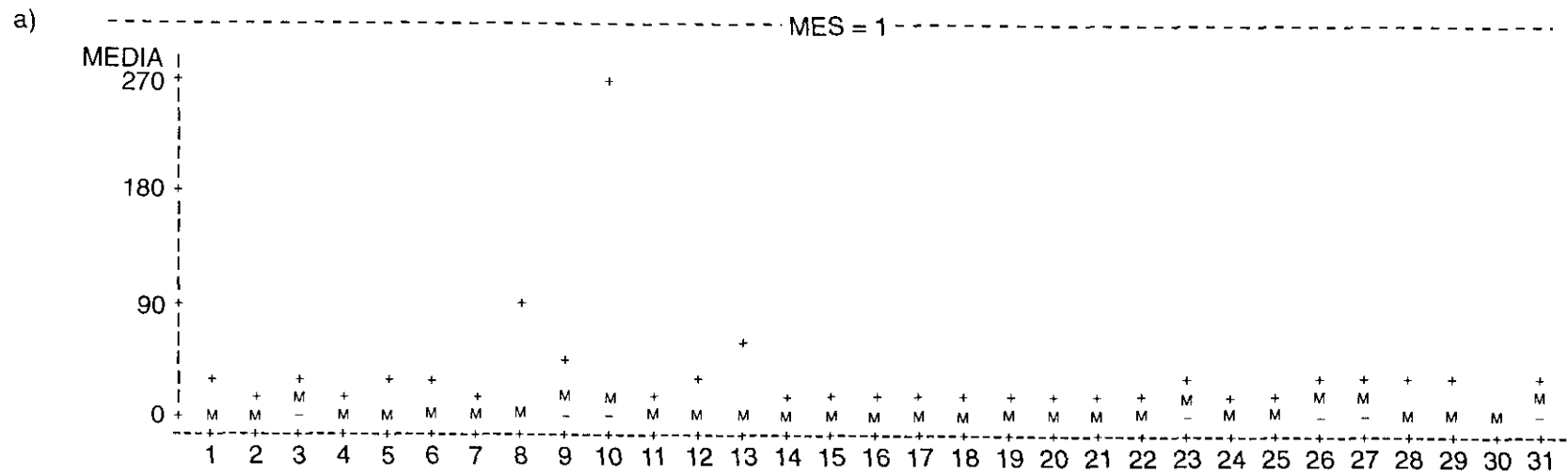


Figura 26 (a-l) Evolución mensual de las concentraciones de ozono, Madrid 1992 (concentraciones en µg/m³).

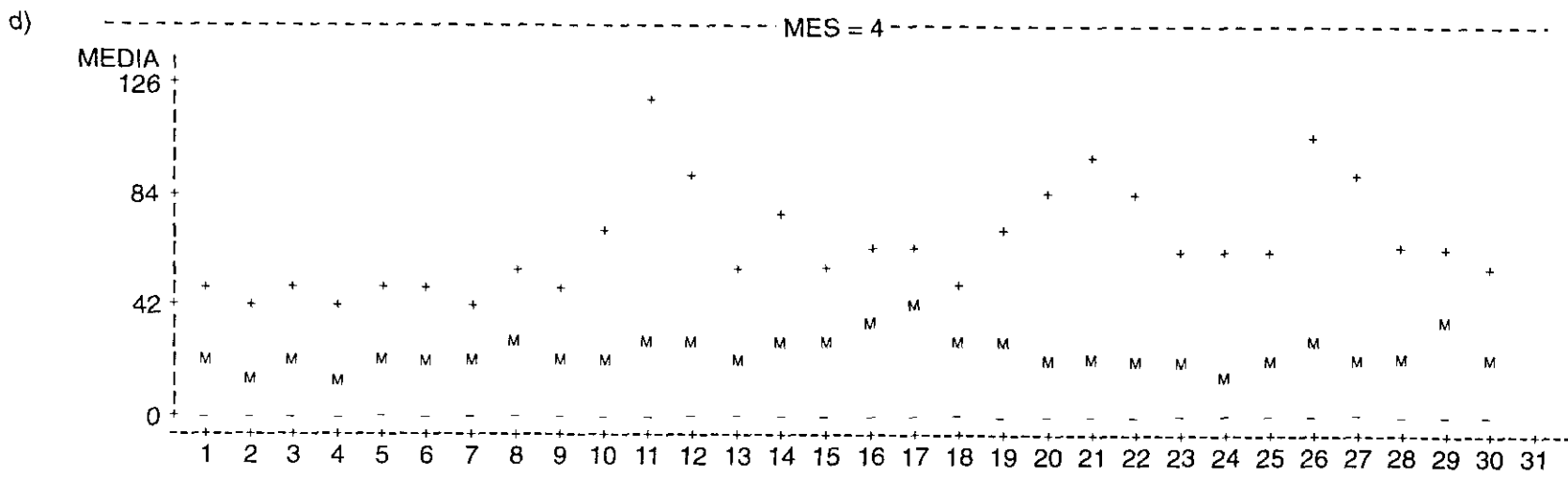
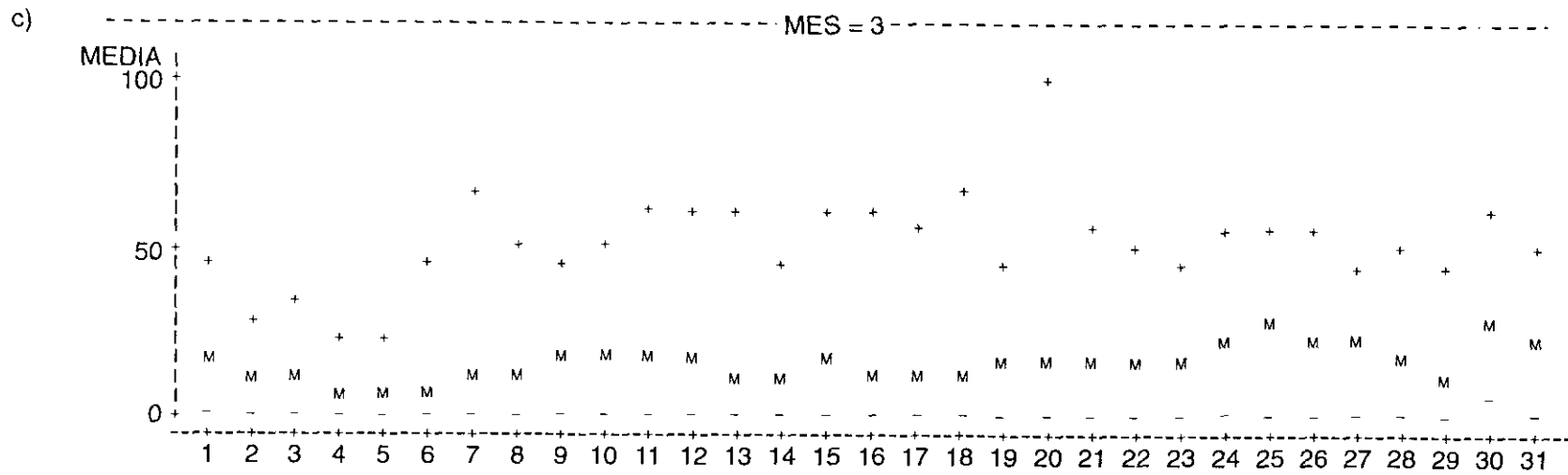


Figura 26 (cont.)

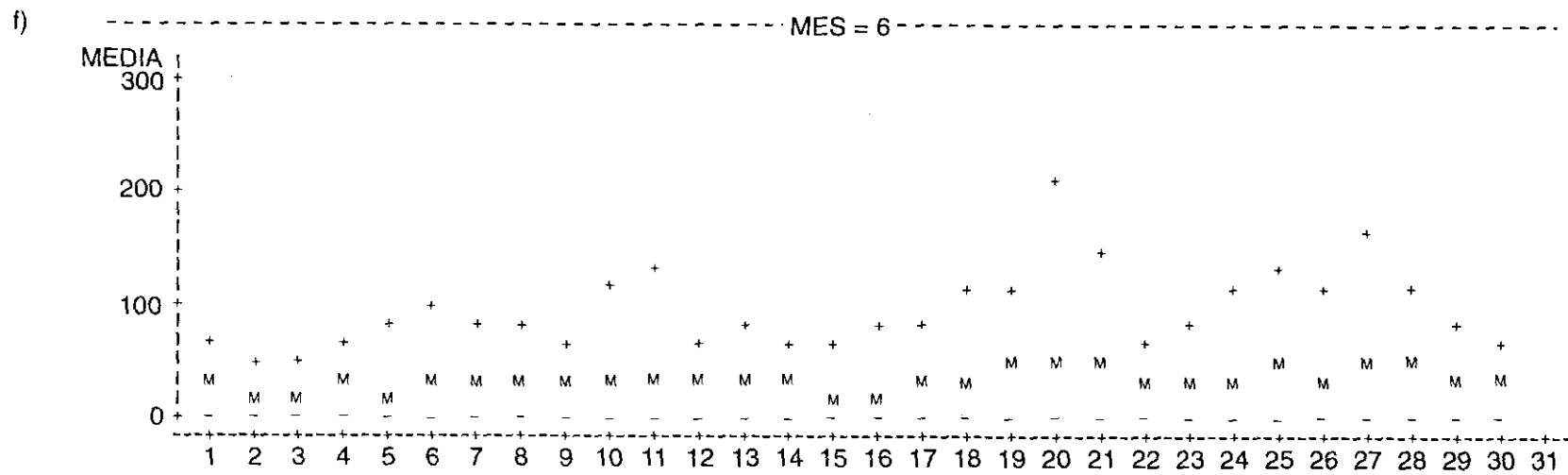
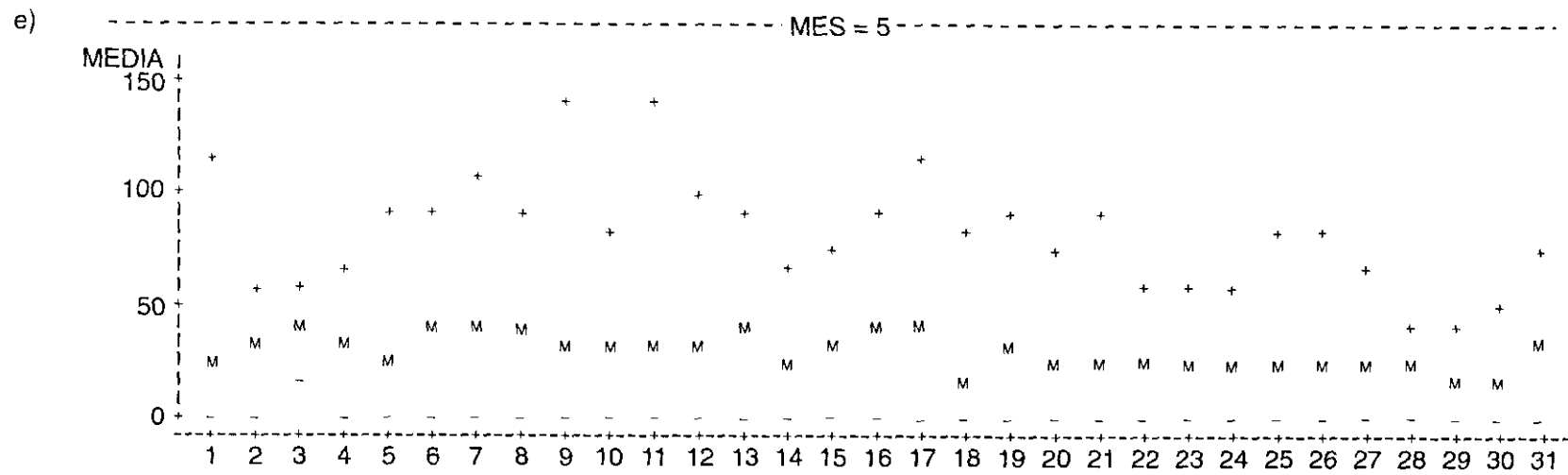


Figura 26 (cont.)

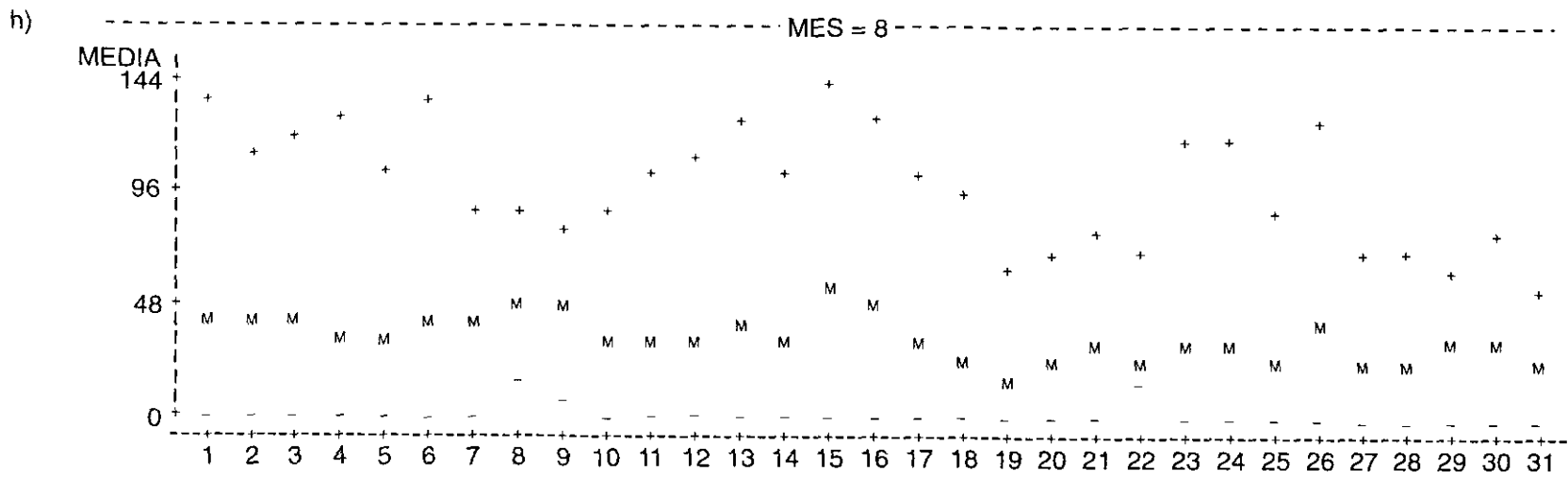
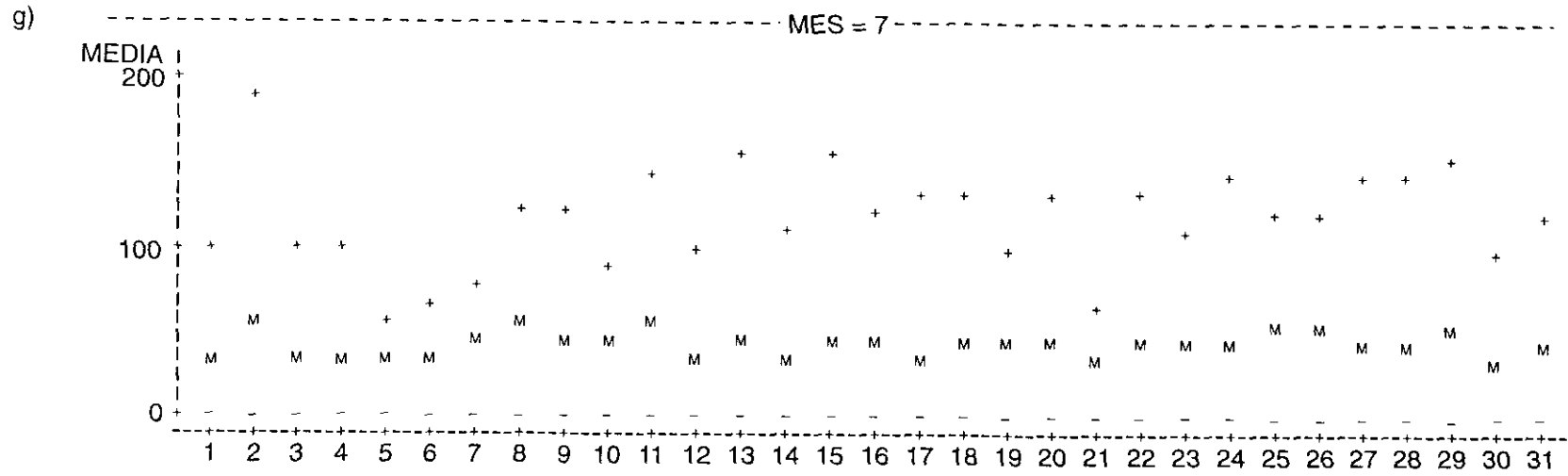


Figura 26 (cont.)



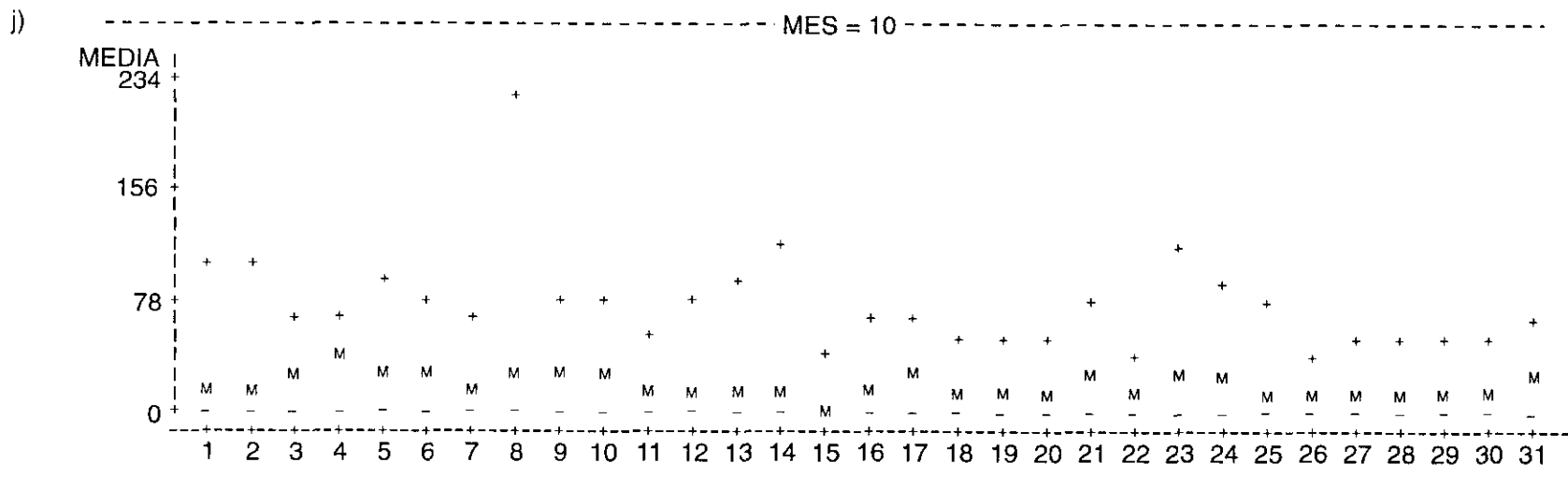
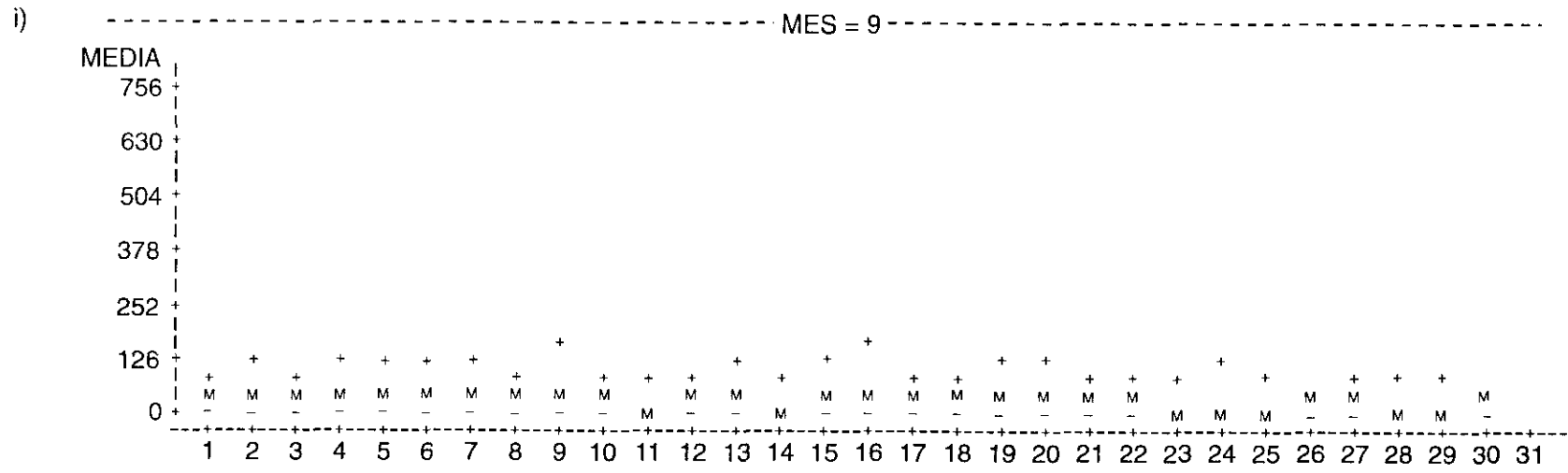


Figura 26 (cont.)

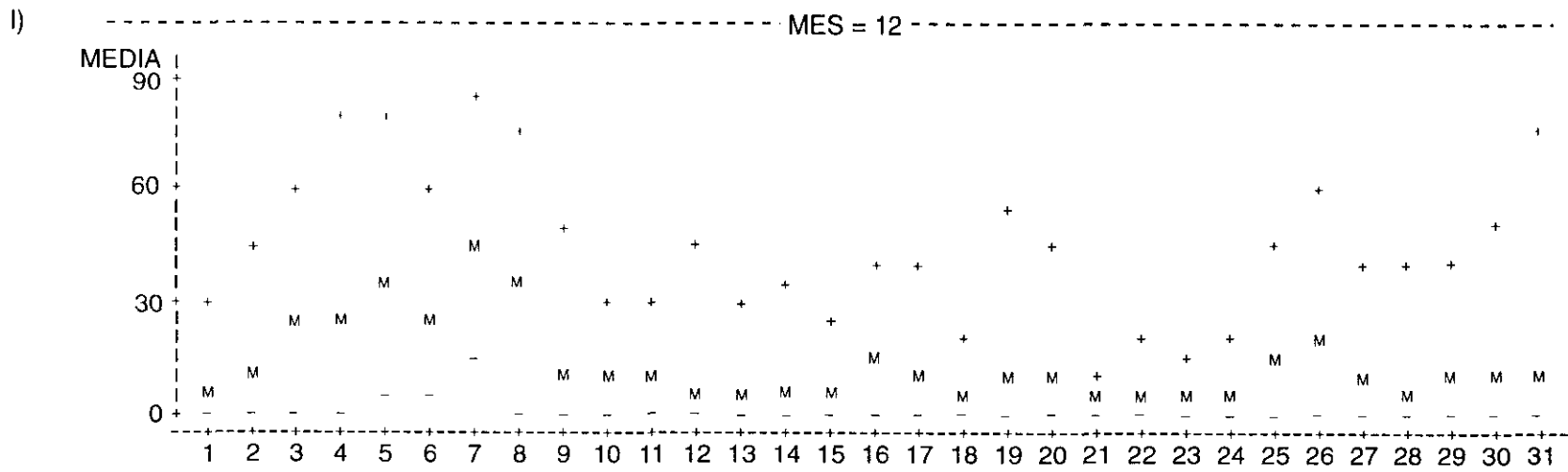
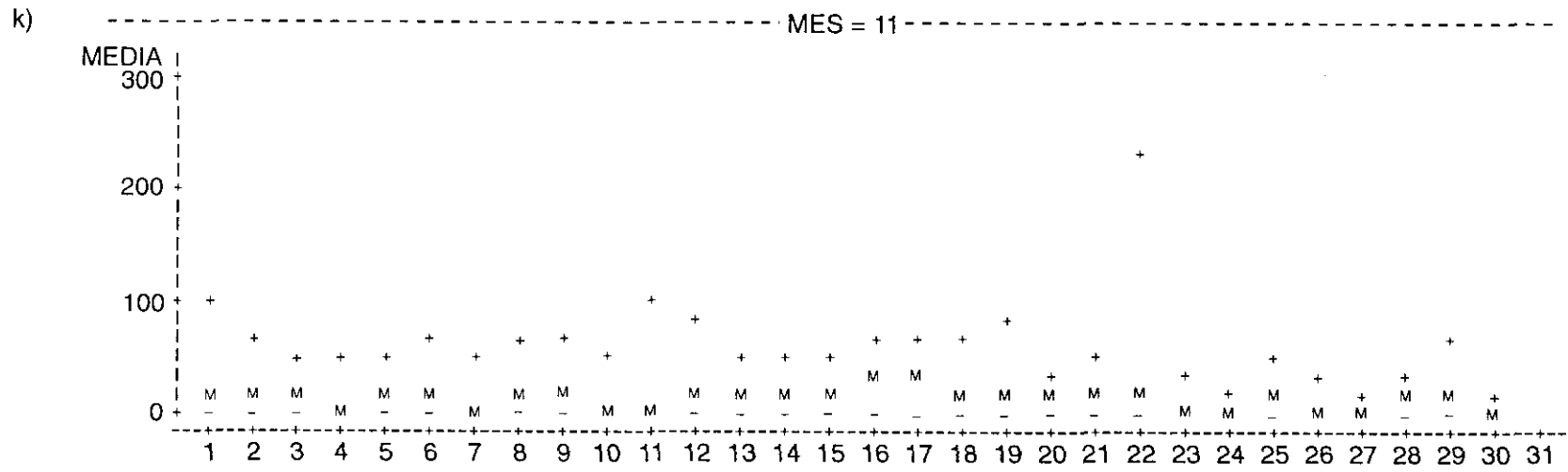


Figura 26 (cont.)

Los valores calculados se representan en el espectro, que suele interpretarse como una suma de ondas sinusoidales en un conjunto discreto de frecuencias equiespaciadas. En la tabla previa de valores, junto a la frecuencia ( $N$ ) se presentan los valores del período ( $T$ ) ( $N=1/T$ ) y la densidad espectral que aparecerá bajo el epígrafe de *variable ozono*. Esta magnitud a bajas frecuencias (valores próximos al 0.0) revela la contribución de variaciones sinusoidales lentas, de largos periodos, en la variación media de los datos; la densidad espectral a altas frecuencias (próxima al 0.5) muestra las contribuciones de variaciones sinusoidales rápidas, correspondientes a periodos relativamente cortos; la frecuencia más baja (0.0) correspondería a un período infinitamente largo. La representación del espectro se realizará en forma logarítmica (decimal) y servirá para observar posibles periodicidades en los datos.

La densidad espectral se estimará de nuevo utilizando una anchura de banda mayor, lo que significará que los periodogramas serán promediados en un intervalo más amplio de frecuencias para constituir la densidad espectral estimada. De este modo aumentará la estabilidad estadística de la estimación, reduciendo su varianza, aunque aportando menos detalle que las estimaciones anteriores de banda estrecha. Así, las representaciones en esta banda se muestran más detalladas, mientras que las realizadas en bandas más anchas, aunque suavizan alguno de los perfiles anteriores, suministran una descripción más fidedigna de las series temporales observadas.

III.5.1.1. Espectros de ozono de las estaciones de medida.

ESTACIÓN 14

Nº de datos de la serie: 17.088

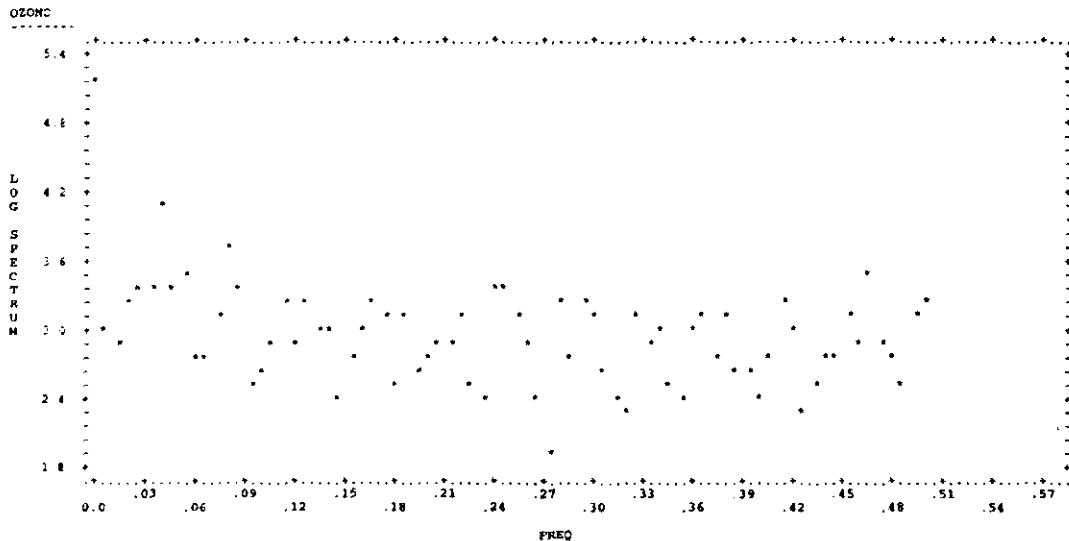
Media: 22,336

Pendiente: 0,0008

Desviación standard: 40,3884

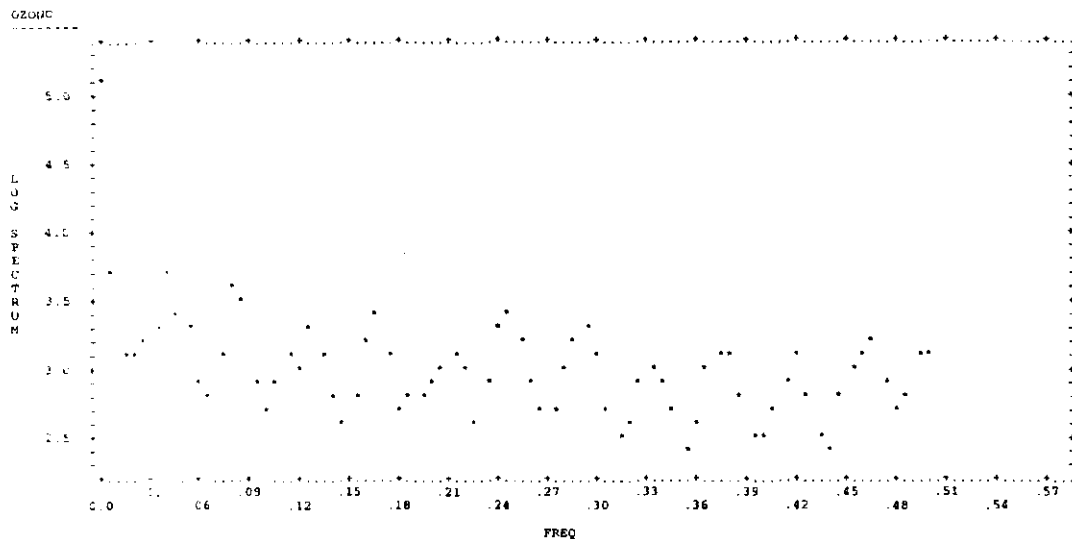
Anchura de banda: 0,0003

FREC	PERIOD	VAR.. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		1.347E+05	0,2533	3.947	1.250E+03
0,0067	150.0	1.038E+03	0,2600	3.846	6.966E+02
0,0133	75.00	7.777E+02	0,2667	3.750	2.841E+02
0,0200	50.00	1.617E+03	0,2733	3.659	8.187E+01
0,0267	37.50	2.403E+03	0,2800	3.571	1.591E+03
0,0333	30.00	2.097E+03	0,2867	3.488	5.379E+02
0,0400	25.00	1.061E+04	0,2933	3.409	1.934E+03
0,0467	21.43	2.157E+03	0,3000	3.333	1.483E+03
0,0533	18.75	2.839E+03	0,3067	3.261	4.472E+02
0,0600	16.67	6.037E+02	0,3133	3.191	2.344E+02
0,0667	15.00	5.232E+02	0,3200	3.125	1.894E+02
0,0733	13.64	1.240E+03	0,3267	3.061	1.201E+03
0,0800	12.50	4.780E+03	0,3333	3.000	7.633E+02
0,0867	11.54	2.229E+03	0,3400	2.941	1.118E+03
0,0933	10.71	3.100E+02	0,3467	2.885	3.470E+02
0,1000	10.00	3.996E+02	0,3533	2.830	2.263E+02
0,1067	9.375	7.756E+02	0,3600	2.778	1.039E+03
0,1133	8.824	1.655E+03	0,3667	2.727	1.323E+03
0,1200	8.333	8.118E+02	0,3733	2.679	5.703E+02
0,1267	7.895	1.741E+03	0,3800	2.632	1.257E+03
0,1333	7.500	1.051E+03	0,3867	2.586	3.878E+02
0,1400	7.143	9.131E+02	0,3933	2.542	4.922E+02
0,1467	6.818	2.250E+02	0,4000	2.500	2.504E+02
0,1533	6.522	5.315E+02	0,4067	2.459	6.003E+02
0,1600	6.250	9.338E+02	0,4133	2.419	1.935E+03
0,1667	6.000	1.828E+03	0,4200	2.381	9.669E+02
0,1733	5.769	1.307E+03	0,4267	2.344	1.841E+02
0,1800	5.556	3.154E+02	0,4333	2.308	2.942E+02
0,1867	5.357	1.156E+03	0,4400	2.273	5.317E+02
0,1933	5.172	3.815E+02	0,4467	2.239	5.687E+02
0,2000	5.000	5.567E+02	0,4533	2.206	1.281E+03
0,2067	4.839	8.441E+02	0,4600	2.174	6.963E+02
0,2133	4.688	7.352E+02	0,4667	2.143	2.785E+03
0,2200	4.545	1.247E+03	0,4733	2.113	8.010E+02
0,2267	4.412	3.647E+02	0,4800	2.083	5.080E+02
0,2333	4.286	2.366E+02	0,4867	2.055	3.357E+02
0,2400	4.167	2.317E+03	0,4933	2.027	1.185E+03
0,2467	4.054	2.382E+03	0,5000	2.000	1.802E+03



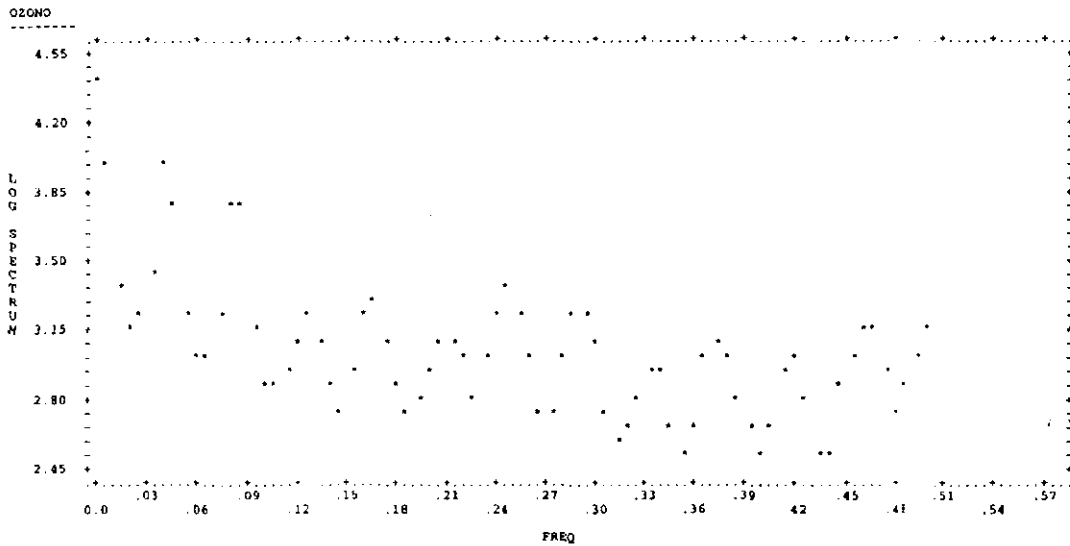
Anchura de banda: 0,0023

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		1.381E+05	0.2533	3.947	1.615E+03
0,0067	150.0	4.697E+03	0.2600	3.846	8.422E+02
0,0133	75.00	1.302E+03	0.2667	3.750	4.739E+02
0,0200	50.00	1.309E+03	0.2733	3.659	5.496E+02
0,0267	37.50	1.679E+03	0.2800	3.571	1.064E+03
0,0333	30.00	2.073E+03	0.2867	3.488	1.550E+03
0,0400	25.00	4.643E+03	0.2933	3.409	2.043E+03
0,0467	21.43	2.629E+03	0.3000	3.333	1.132E+03
0,0533	18.75	1.822E+03	0.3067	3.261	5.165E+02
0,0600	16.67	8.795E+02	0.3133	3.191	3.112E+02
0,0667	15.00	6.393E+02	0.3200	3.125	4.046E+02
0,0733	13.64	1.379E+03	0.3267	3.061	7.825E+02
0,0800	12.50	3.726E+03	0.3333	3.000	9.799E+02
0,0867	11.54	3.419E+03	0.3400	2.941	8.528E+02
0,0933	10.71	7.604E+02	0.3467	2.885	4.720E+02
0,1000	10.00	5.433E+02	0.3533	2.830	2.737E+02
0,1067	9.375	7.982E+02	0.3600	2.778	3.972E+02
0,1133	8.824	1.230E+03	0.3667	2.727	1.004E+03
0,1200	8.333	9.977E+02	0.3733	2.679	1.232E+03
0,1267	7.895	1.984E+03	0.3800	2.632	1.357E+03
0,1333	7.500	1.143E+03	0.3867	2.586	5.857E+02
0,1400	7.143	6.397E+02	0.3933	2.542	3.491E+02
0,1467	6.818	4.317E+02	0.4000	2.500	3.434E+02
0,1533	6.522	5.700E+02	0.4067	2.459	4.826E+02
0,1600	6.250	1.539E+03	0.4133	2.419	8.250E+02
0,1667	6.000	2.446E+03	0.4200	2.381	1.125E+03
0,1733	5.769	1.179E+03	0.4267	2.344	5.785E+02
0,1800	5.556	5.352E+02	0.4333	2.308	3.449E+02
0,1867	5.357	6.885E+02	0.4400	2.273	2.673E+02
0,1933	5.172	7.047E+02	0.4467	2.239	6.725E+02
0,2000	5.000	8.031E+02	0.4533	2.206	1.110E+03
0,2067	4.839	9.067E+02	0.4600	2.174	1.329E+03
0,2133	4.688	1.319E+03	0.4667	2.143	1.534E+03
0,2200	4.545	1.078E+03	0.4733	2.113	7.842E+02
0,2267	4.412	4.175E+02	0.4800	2.083	4.904E+02
0,2333	4.286	7.761E+02	0.4867	2.055	6.952E+02
0,2400	4.167	2.027E+03	0.4933	2.027	1.126E+03
0,2467	4.054	2.469E+03	0.5000	2.000	1.271E+03



Anchura de banda: 0,0195

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		2.584E+04	0.2533	3.947	1.723E+03
0,0067	150.0	9.676E+03	0.2600	3.846	1.090E+03
0,0133	75.00	2.214E+03	0.2667	3.750	5.742E+02
0,0200	50.00	1.326E+03	0.2733	3.659	5.361E+02
0,0267	37.50	1.745E+03	0.2800	3.571	1.032E+03
0,0333	30.00	2.852E+03	0.2867	3.486	1.712E+03
0,0400	25.00	9.694E+03	0.2933	3.409	1.794E+03
0,0467	21.43	6.360E+03	0.3000	3.333	1.131E+03
0,0533	18.75	1.672E+03	0.3067	3.261	5.739E+02
0,0600	16.67	1.057E+03	0.3133	3.191	4.076E+02
0,0667	15.00	9.645E+02	0.3200	3.125	4.689E+02
0,0733	13.64	1.720E+03	0.3267	3.061	6.482E+02
0,0800	12.50	6.341E+03	0.3333	3.000	9.272E+02
0,0867	11.54	5.995E+03	0.3400	2.941	9.073E+02
0,0933	10.71	1.364E+03	0.3467	2.885	4.860E+02
0,1000	10.00	6.978E+02	0.3533	2.830	3.113E+02
0,1067	9.375	7.881E+02	0.3600	2.776	4.514E+02
0,1133	8.824	9.408E+02	0.3667	2.727	9646E+02
0,1200	8.333	1.252E+03	0.3733	2.679	1.254E+03
0,1267	7.895	1.672E+03	0.3800	2.632	1.019E+03
0,1333	7.500	1.206E+03	0.3867	2.586	6.685E+02
0,1400	7.143	7.249E+02	0.3933	2.542	4.255E+02
0,1467	6.818	5.489E+02	0.4000	2.500	3.579E+02
0,1533	6.522	8.156E+02	0.4067	2.459	4.791E+02
0,1600	6.250	1.574E+03	0.4133	2.419	8.336E+02
0,1667	6.000	1.901E+03	0.4200	2.381	1.041E+03
0,1733	5.769	1.288E+03	0.4267	2.344	5.880E+02
0,1800	5.556	7.450E+02	0.4333	2.308	3.067E+02
0,1867	5.357	5.733E+02	0.4400	2.273	3.352E+02
0,1933	5.172	6.400E+02	0.4467	2.239	6.919E+02
0,2000	5.000	8.328E+02	0.4533	2.206	1.062E+03
0,2067	4.839	1.133E+03	0.4600	2.174	1.337E+03
0,2133	4.688	1.264E+03	0.4667	2.143	1.313E+03
0,2200	4.545	9.562E+02	0.4733	2.113	8.479E+02
0,2267	4.412	6.215E+02	0.4800	2.083	5.525E+02
0,2333	4.286	9.706E+02	0.4867	2.055	7.124E+02
0,2400	4.167	1.789E+03	0.4933	2.027	1.045E+03
0,2467	4.054	2.126E+03	0.5000	2.000	1.307E+03

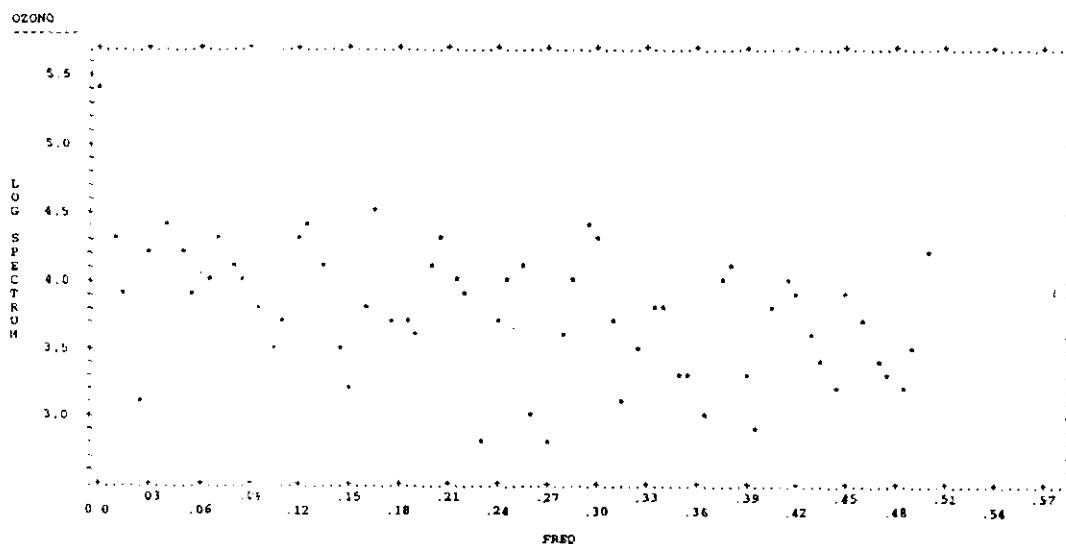


ESTACIÓN 19

Nº de datos de la serie: 12.471  
 Media: 35,0415  
 Pendiente: -0,0044  
 Desviación standard: 104, 1572

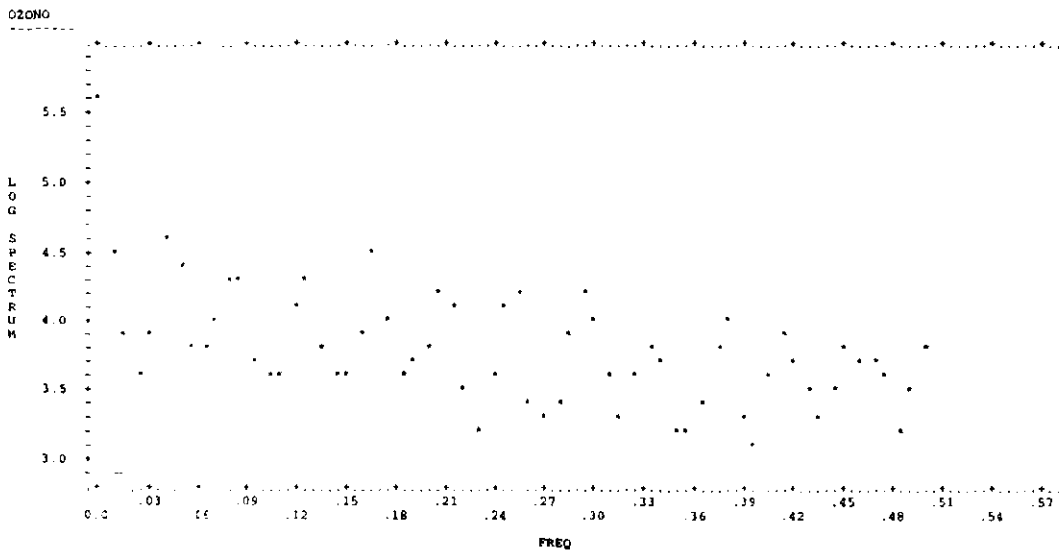
Anchura de banda: 0,0004

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		2.703E+05	0.2544	3.937	1.360E+04
0.0079	126.0	2.222E+04	0.2619	3.818	9.205E+02
0.0159	63.00	8.023E+03	0.2698	3.706	5.767E+02
0.0238	42.00	1.234E+03	0.2778	3.600	3.682E+03
0.0317	31.50	1.415E+04	0.2857	3.500	1.099E+04
0.0397	25.20	2.653E+04	0.2937	3.405	2.325E+04
0.0476	21.00	1.433E+04	0.3016	3.316	2.153E+04
0.0556	18.00	7.484E+03	0.3095	3.231	4.659E+03
0.0635	15.75	9.578E+03	0.3175	3.150	1.385E+03
0.0714	14.00	1.946E+04	0.3254	3.073	3.505E+03
0.0794	12.60	1.135E+04	0.3333	3.000	6.947E+03
0.0873	11.45	1.115E+04	0.3413	2.930	5.925E+03
0.0952	10.50	6.574E+03	0.3492	2.864	1.908E+03
0.1032	9.692	3.088E+03	0.3571	2.800	2.028E+03
0.1111	9.000	4.960E+03	0.3651	2.739	1.090E+03
0.1190	8.400	2.156E+04	0.3730	2.681	9.253E+03
0.1270	7.875	2.246E+04	0.3810	2.625	1.314E+04
0.1349	7.412	1.187E+04	0.3889	2.571	1.944E+03
0.1429	7.000	3.109E+03	0.3968	2.520	8.007E+02
0.1508	6.632	1.777E+03	0.4048	2.471	5.908E+03
0.1587	6.300	6.606E+03	0.4127	2.423	1.002E+04
0.1667	6.000	3.134E+04	0.4206	2.377	7.966E+03
0.1746	5.727	5.134E+03	0.4286	2.333	3.949E+03
0.1825	5.478	5.561E+03	0.4365	2.291	2.277E+03
0.1905	5.250	3.662E+03	0.4444	2.250	1.702E+03
0.1984	5.040	1.305E+04	0.4524	2.211	7.696E+03
0.2063	4.846	2.088E+04	0.4603	2.172	4.507E+03
0.2143	4.667	1.120E+04	0.4683	2.136	2.390E+03
0.2222	4.500	7.396E+03	0.4762	2.100	1.854E+03
0.2302	4.345	6.457E+02	0.4841	2.066	1.549E+03
0.2381	4.200	4.785E+03	0.4921	2.032	2.931E+03
0.2460	4.065	1.045E+04	0.5000	2.000	1.495E+04



Anchura de banda: 0,0028

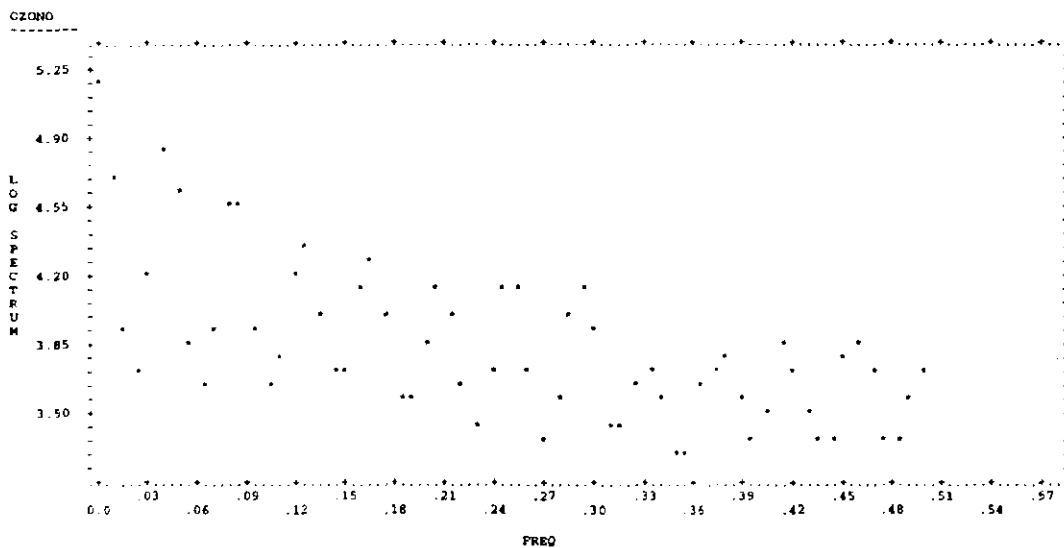
FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0.0000		4.172E+05	0.2544	3.937	1.435E+04
0.0079	126.0	2.848E+04	0.2619	3.818	2.705E+03
0.0159	63.00	7.274E+03	0.2698	3.706	1.916E+03
0.0238	42.00	4.019E+03	0.2778	3.600	2.793E+03
0.0317	31.50	8.567E+03	0.2857	3.500	8.331E+03
0.0397	28.20	4.381E+04	0.2937	3.405	1.437E+04
0.0476	21.00	2.461E+04	0.3016	3.316	8.951E+03
0.0556	18.00	5.683E+03	0.3095	3.231	3.679E+03
0.0635	15.75	6.289E+03	0.3175	3.150	2.158E+03
0.0714	14.00	9.882E+03	0.3254	3.073	3.707E+03
0.0794	12.60	1.994E+04	0.3333	3.000	5.809E+03
0.0873	11.45	2.146E+04	0.3413	2.930	5.259E+03
0.0952	10.50	4.929E+03	0.3492	2.864	1.756E+03
0.1032	9.692	3.783E+03	0.3571	2.800	1.581E+03
0.1111	9.000	3.745E+03	0.3651	2.739	2.789E+03
0.1190	8.400	1.364E+04	0.3730	2.681	5.821E+03
0.1270	7.875	1.806E+04	0.3810	2.625	1.112E+04
0.1349	7.412	6.287E+03	0.3889	2.571	1.983E+03
0.1429	7.000	4.405E+03	0.3968	2.520	1.125E+03
0.1508	6.632	4.381E+03	0.4048	2.471	4.206E+03
0.1587	6.300	7.173E+03	0.4127	2.423	7.922E+03
0.1667	6.000	3.027E+04	0.4206	2.377	5.428E+03
0.1746	5.727	9.724E+03	0.4286	2.333	3.172E+03
0.1825	5.478	3.703E+03	0.4365	2.291	1.986E+03
0.1905	5.250	4.960E+03	0.4444	2.250	3.319E+03
0.1984	5.040	6.665E+03	0.4524	2.211	6.978E+03
0.2063	4.846	1.598E+04	0.4603	2.172	5.375E+03
0.2143	4.667	1.248E+04	0.4683	2.136	5.136E+03
0.2222	4.500	3.320E+03	0.4762	2.100	3.553E+03
0.2302	4.345	1.467E+03	0.4841	2.066	1.773E+03
0.2381	4.200	3.861E+03	0.4921	2.032	2.878E+03
0.2460	4.065	1.181E+04	0.5000	2.000	7.041E+03





Anchura de banda: 0,0216

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		1.450E+05	0.2544	3.937	1.462E+04
0.0079	126.0	5.292E+04	0.2619	3.818	5.059E+03
0.0159	63.00	8.112E+03	0.2698	3.706	2.479E+03
0.0238	42.00	5.269E+03	0.2778	3.600	3.726E+03
0.0317	31.50	1.653E+04	0.2857	3.500	9.384E+03
0.0397	25.20	6.736E+04	0.2937	3.405	1.300E+04
0.0476	21.00	3.930E+04	0.3016	3.316	7.941E+03
0.0556	18.00	7.422E+03	0.3095	3.231	2.687E+03
0.0635	15.75	4.201E+03	0.3175	3.150	2.727E+03
0.0714	14.00	8.237E+03	0.3254	3.073	4.227E+03
0.0794	12.60	3.336E+04	0.3333	3.000	5.486E+03
0.0873	11.45	3.372E+04	0.3413	2.930	3.837E+03
0.0952	10.50	8.147E+03	0.3492	2.864	1.994E+03
0.1032	9.692	4.420E+03	0.3571	2.800	1.955E+03
0.1111	9.000	6.044E+03	0.3651	2.739	4.198E+03
0.1190	8.400	1.531E+04	0.3730	2.681	5.327E+03
0.1270	7.875	2.098E+04	0.3810	2.625	5.806E+03
0.1349	7.412	9.953E+03	0.3889	2.571	3.721E+03
0.1429	7.000	5.091E+03	0.3968	2.520	2.426E+03
0.1508	6.632	5.243E+03	0.4048	2.471	3.240E+03
0.1587	6.300	1.281E+04	0.4127	2.423	6.618E+03
0.1667	6.000	1.834E+04	0.4206	2.377	5.437E+03
0.1746	5.727	9.256E+03	0.4286	2.333	3.294E+03
0.1825	5.478	3.649E+03	0.4365	2.291	2.138E+03
0.1905	5.250	3.593E+03	0.4444	2.250	2.424E+03
0.1984	5.040	7.666E+03	0.4524	2.211	5.748E+03
0.2063	4.846	1.349E+04	0.4603	2.172	7.485E+03
0.2143	4.667	1.010E+04	0.4683	2.136	5.199E+03
0.2222	4.500	4.316E+03	0.4762	2.100	2.231E+03
0.2302	4.345	2.917E+03	0.4841	2.066	2.293E+03
0.2381	4.200	5.505E+03	0.4921	2.032	3.930E+03
0.2460	4.065	1.423E+04	0.5000	2.000	5.466E+03



ESTACIÓN 20

Nº de datos de la serie: 8.328

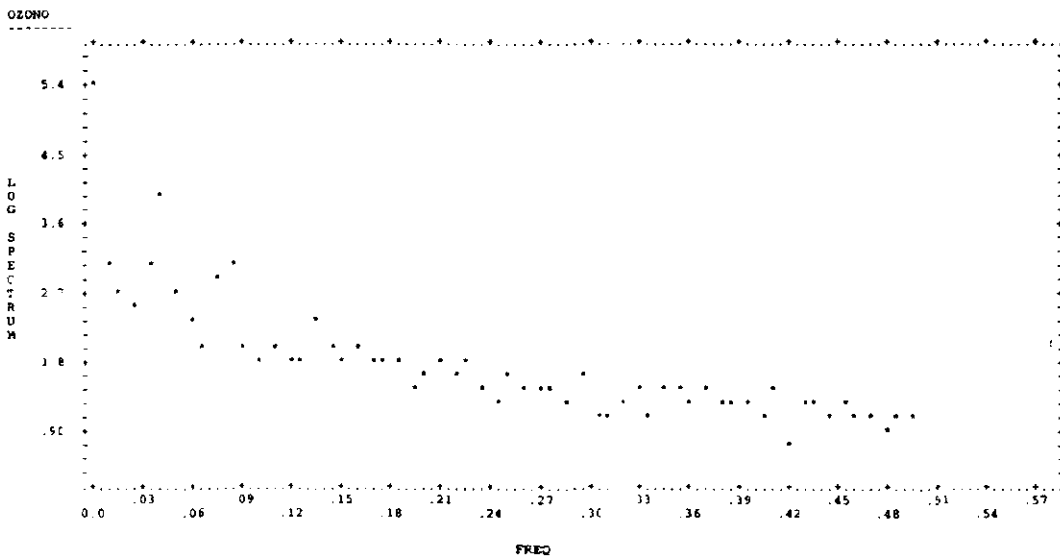
Media: 23,5510

Pendiente: 0,0018

Desviación standard: 20,7060

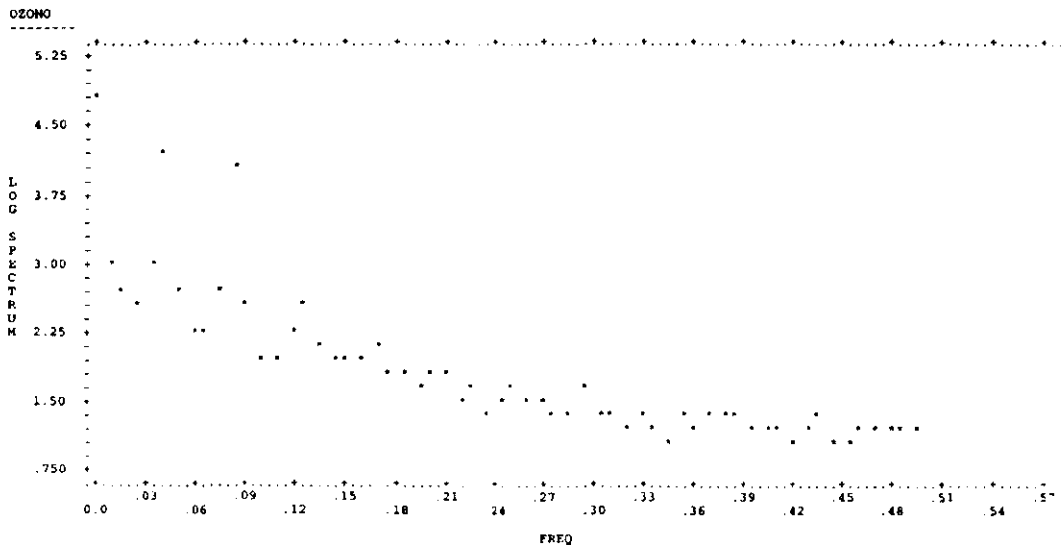
Anchura de banda: 0,0006

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0.0000		2.191E+05	0.2521	3.967	4.462E+01
0.0084	119.0	1.014E+03	0.2605	3.839	2.591E+01
0.0168	59.50	4.400E+02	0.2689	3.719	2.572E+01
0.0252	39.67	2.886E+02	0.2773	3.606	2.307E+01
0.0336	29.75	1.295E+03	0.2857	3.500	2.067E+01
0.0420	23.80	8.851E+03	0.2941	3.400	4.778E+01
0.0504	19.83	5.695E+02	0.3025	3.306	1.149E+01
0.0588	17.00	2.052E+02	0.3109	3.216	1.272E+01
0.0672	14.88	1.053E+02	0.3193	3.132	2.090E+01
0.0756	13.22	7.255E+02	0.3277	3.051	2.805E+01
0.0840	11.90	1.271E+03	0.3361	2.975	1.460E+01
0.0924	10.82	1.059E+02	0.3445	2.902	2.390E+01
0.1008	9.917	5.362E+01	0.3529	2.833	3.246E+01
0.1092	9.154	8.331E+01	0.3613	2.767	1.539E+01
0.1176	8.500	7.298E+01	0.3697	2.705	2.290E+01
0.1261	7.933	7.744E+01	0.3782	2.644	1.571E+01
0.1345	7.438	2.269E+02	0.3866	2.587	2.231E+01
0.1429	7.000	9.556E+01	0.3950	2.532	1.827E+01
0.1513	6.611	6.550E+01	0.4034	2.479	1.303E+01
0.1597	6.263	1.105E+02	0.4118	2.429	3.091E+01
0.1681	5.950	5.992E+01	0.4202	2.380	5.642E+00
0.1765	5.667	5.912E+01	0.4286	2.333	1.986E+01
0.1849	5.409	5.809E+01	0.4370	2.288	1.552E+01
0.1933	5.174	2.440E+01	0.4454	2.245	1.164E+01
0.2017	4.958	4.647E+01	0.4538	2.204	2.136E+01
0.2101	4.760	6.878E+01	0.4622	2.164	1.051E+01
0.2185	4.577	4.924E+01	0.4706	2.125	1.450E+01
0.2269	4.407	5.550E+01	0.4790	2.088	9.141E+00
0.2353	4.250	2.518E+01	0.4874	2.052	1.305E+01
0.2437	4.103	1.853E+01	0.4958	2.017	1.471E+01



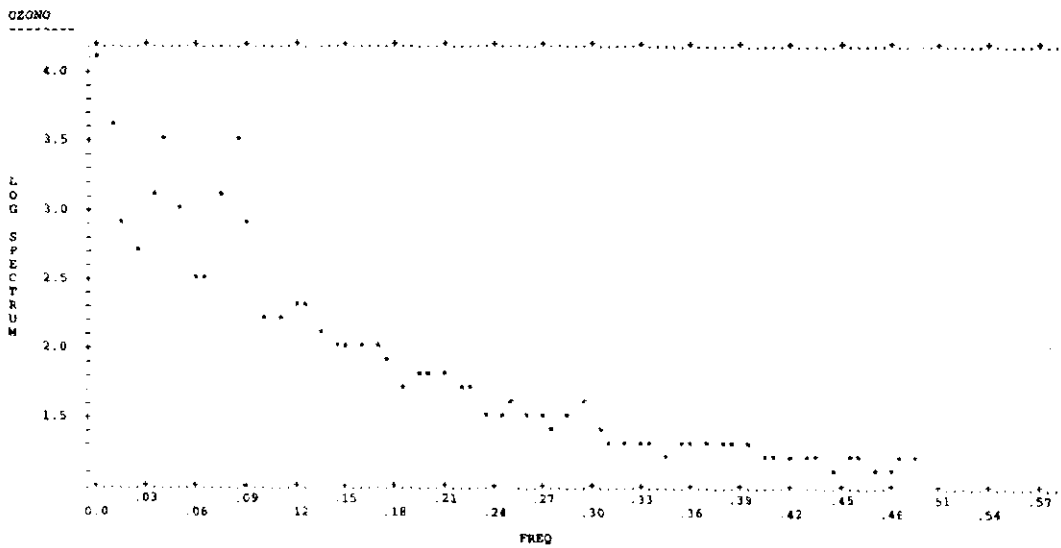
Anchura de banda: 0,0037

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0.0000		6.362E+04	0.2521	3.967	5.070E+01
0.0084	119.0	1.182E+03	0.2605	3.839	2.685E+01
0.0168	59.50	5.241E+02	0.2689	3.719	2.727E+01
0.0252	39.67	3.488E+02	0.2773	3.606	2.460E+01
0.0336	29.75	8.757E+02	0.2857	3.500	1.928E+01
0.0420	23.80	1.545E+04	0.2941	3.400	4.129E+01
0.0504	19.83	5.151E+02	0.3025	3.306	2.057E+01
0.0588	17.00	1.669E+02	0.3109	3.216	2.449E+01
0.0672	14.88	1.963E+02	0.3193	3.132	1.535E+01
0.0756	13.22	4.485E+02	0.3277	3.051	2.275E+01
0.0840	11.90	1.299E+04	0.3361	2.975	1.803E+01
0.0924	10.82	3.290E+02	0.3445	2.902	1.293E+01
0.1008	9.917	9.804E+01	0.3529	2.833	2.270E+01
0.1092	9.154	7.725E+01	0.3613	2.767	1.542E+01
0.1176	8.500	1.625E+02	0.3697	2.705	2.404E+01
0.1261	7.933	3.352E+02	0.3782	2.644	2.313E+01
0.1345	7.438	1.352E+02	0.3866	2.587	2.147E+01
0.1429	7.000	7.867E+01	0.3950	2.532	1.827E+01
0.1513	6.611	9.534E+01	0.4034	2.479	1.733E+01
0.1597	6.263	9.171E+01	0.4118	2.429	1.595E+01
0.1681	5.950	1.188E+02	0.4202	2.380	1.209E+01
0.1765	5.667	6.762E+01	0.4286	2.333	1.395E+01
0.1849	5.409	5.377E+01	0.4370	2.288	2.294E+01
0.1933	5.174	5.216E+01	0.4454	2.245	1.133E+01
0.2017	4.958	6.601E+01	0.4538	2.204	1.111E+01
0.2101	4.760	5.542E+01	0.4622	2.164	1.789E+01
0.2185	4.577	3.449E+01	0.4706	2.125	1.367E+01
0.2269	4.407	5.260E+01	0.4790	2.088	1.383E+01
0.2353	4.250	2.262E+01	0.4874	2.052	1.382E+01
0.2437	4.103	3.356E+01	0.4958	2.017	1.413E+01



Anchura de banda: 0,0246

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0.0000		1.219E+04	0.2521	3.967	4.104E+01
0.0084	119.0	3.980E+03	0.2605	3.839	3.452E+01
0.0168	59.50	8.792E+02	0.2689	3.719	2.925E+01
0.0252	39.67	5.262E+02	0.2773	3.606	2.480E+01
0.0336	29.75	1.382E+03	0.2857	3.500	3.441E+01
0.0420	23.80	3.371E+03	0.2941	3.400	4.106E+01
0.0504	19.83	1.118E+03	0.3025	3.306	2.439E+01
0.0588	17.00	2.899E+02	0.3109	3.216	2.217E+01
0.0672	14.88	2.631E+02	0.3193	3.132	2.062E+01
0.0756	13.22	1.275E+03	0.3277	3.051	2.069E+01
0.0840	11.90	3.171E+03	0.3361	2.975	1.978E+01
0.0924	10.82	7.132E+02	0.3445	2.902	1.740E+01
0.1008	9.917	1.522E+02	0.3529	2.833	1.867E+01
0.1092	9.154	1.488E+02	0.3613	2.767	1.999E+01
0.1176	8.500	1.875E+02	0.3697	2.705	2.210E+01
0.1261	7.933	2.065E+02	0.3782	2.644	1.937E+01
0.1345	7.438	1.328E+02	0.3866	2.587	1.838E+01
0.1429	7.000	9.849E+01	0.3950	2.532	1.987E+01
0.1513	6.611	9.797E+01	0.4034	2.479	1.642E+01
0.1597	6.263	9.991E+01	0.4118	2.429	1.570E+01
0.1681	5.950	1.114E+02	0.4202	2.380	1.576E+01
0.1765	5.667	7.483E+01	0.4286	2.333	1.537E+01
0.1849	5.409	5.461E+01	0.4370	2.288	1.482E+01
0.1933	5.174	5.869E+01	0.4454	2.245	1.283E+01
0.2017	4.958	6.160E+01	0.4538	2.204	1.419E+01
0.2101	4.760	6.949E+01	0.4622	2.164	1.540E+01
0.2185	4.577	4.837E+01	0.4706	2.125	1.368E+01
0.2269	4.407	4.475E+01	0.4790	2.088	1.375E+01
0.2353	4.250	3.433E+01	0.4874	2.052	1.538E+01
0.2437	4.103	3.484E+01	0.4958	2.017	1.470E+01



ESTACIÓN 23

Nº de datos de la serie: 8.304

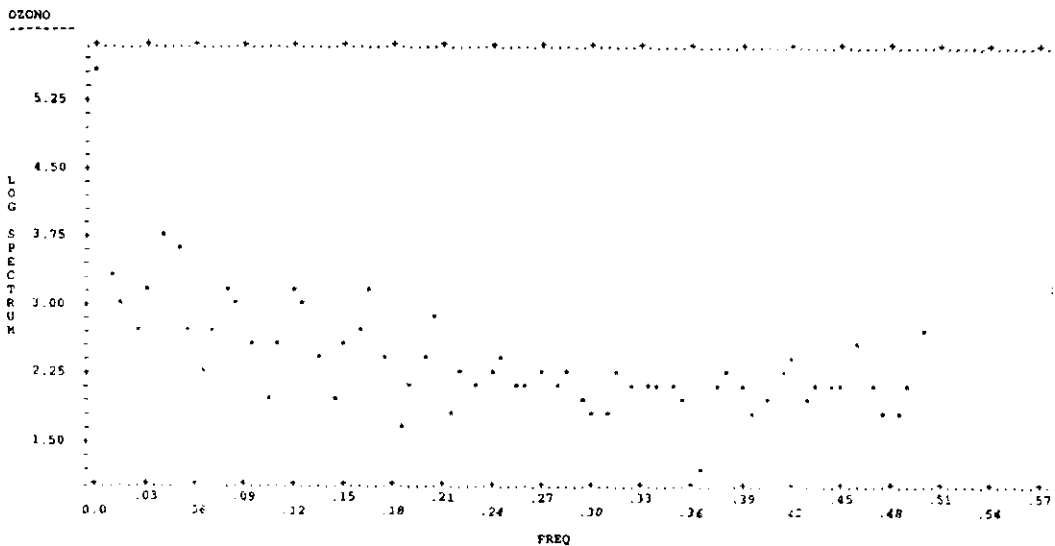
Media: 20,7813

Pendiente: 0,0002

Desviación standard: 29,6206

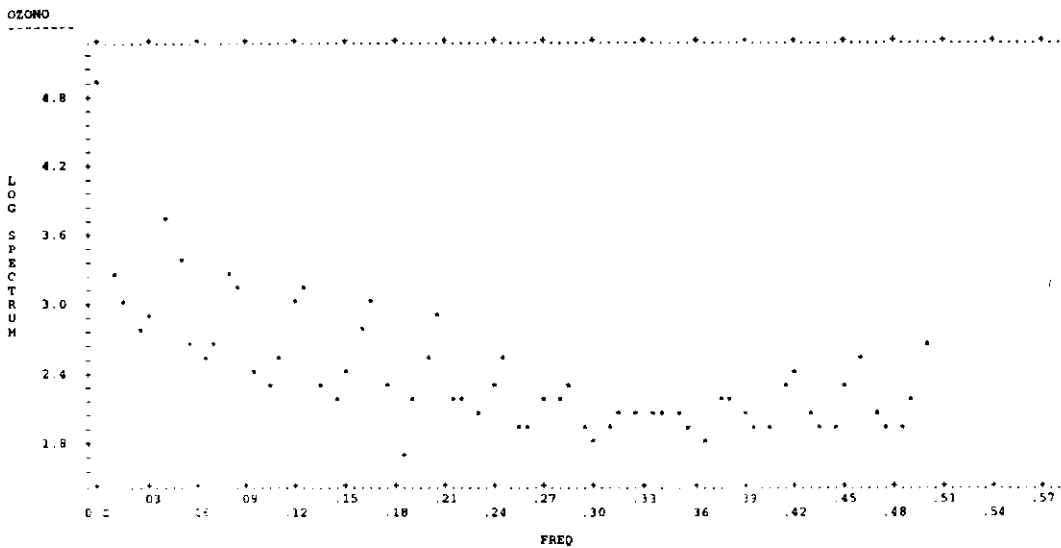
Anchura de banda: 0,0006

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		3,271E+05	0,2544	3,937	1,288E+02
0,0079	126,0	2,096E+03	0,2619	3,818	1,284E+02
0,0159	63,00	1,129E+03	0,2698	3,706	1,790E+02
0,0238	42,00	4,455E+02	0,2778	3,600	1,281E+02
0,0317	31,50	1,391E+03	0,2857	3,500	1,544E+02
0,0397	25,20	5,059E+03	0,2937	3,405	1,059E+02
0,0476	21,00	4,723E+03	0,3016	3,316	6,028E+01
0,0556	18,00	4,275E+02	0,3095	3,231	6,619E+01
0,0635	15,75	1,963E+02	0,3175	3,150	1,619E+02
0,0714	14,00	4,831E+02	0,3254	3,073	1,140E+02
0,0794	12,60	1,531E+03	0,3333	3,000	1,080E+02
0,0873	11,45	1,126E+03	0,3413	2,930	1,133E+02
0,0952	10,50	3,228E+02	0,3492	2,864	1,373E+02
0,1032	9,692	8,751E+01	0,3571	2,800	8,229E+01
0,1111	9,000	3,137E+02	0,3651	2,739	1,793E+01
0,1190	8,400	1,346E+03	0,3730	2,681	1,173E+02
0,1270	7,875	1,089E+03	0,3810	2,625	1,631E+02
0,1349	7,412	2,157E+02	0,3889	2,571	1,413E+02
0,1429	7,000	1,015E+02	0,3968	2,520	6,478E+01
0,1508	6,632	3,498E+02	0,4048	2,471	8,606E+01
0,1587	6,300	4,709E+02	0,4127	2,423	1,741E+02
0,1667	6,000	1,566E+03	0,4206	2,377	2,467E+02
0,1746	5,727	2,818E+02	0,4286	2,333	8,239E+01
0,1825	5,478	5,125E+01	0,4365	2,291	1,225E+02
0,1905	5,250	1,476E+02	0,4444	2,250	1,207E+02
0,1984	5,040	2,753E+02	0,4524	2,211	1,296E+02
0,2063	4,846	8,121E+02	0,4603	2,172	3,690E+02
0,2143	4,667	6,849E+01	0,4683	2,136	1,343E+02
0,2222	4,500	1,926E+02	0,4762	2,100	6,912E+01
0,2302	4,345	1,389E+02	0,4841	2,066	6,535E+01
0,2381	4,200	2,060E+02	0,4921	2,032	1,074E+02
0,2460	4,065	2,388E+02	0,5000	2,000	4,453E+02



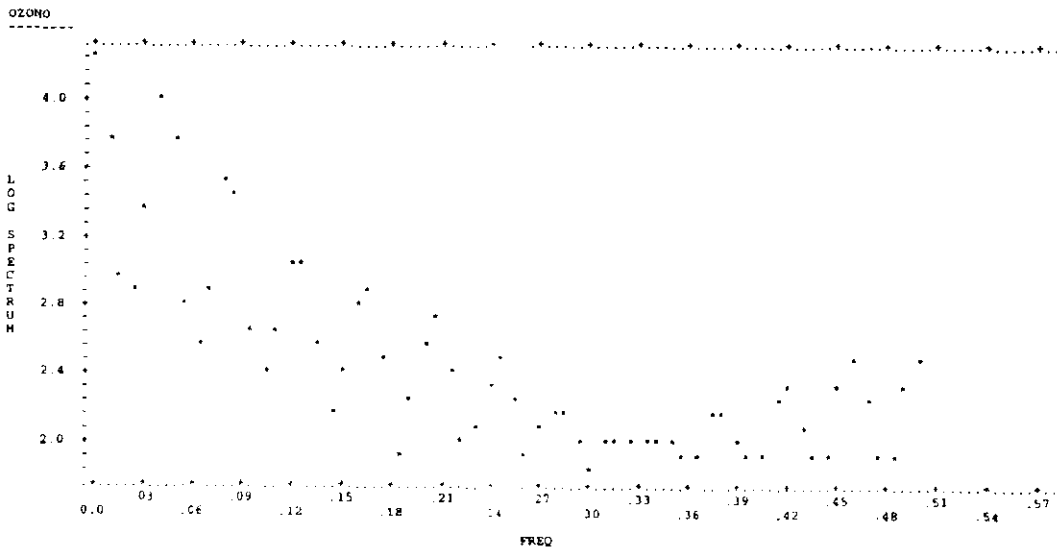
Anchura de banda: 0,0037

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		9.408E+04	0.2544	3.937	8.736E+01
0.0079	126.0	1.971E+03	0.2619	3.818	8.209E+01
0.0159	63.00	8.974E+02	0.2698	3.706	1.348E+02
0.0238	42.00	6.001E+02	0.2778	3.600	1.486E+02
0.0317	31.50	6.721E+02	0.2857	3.500	1.785E+02
0.0397	25.20	4.587E+03	0.2937	3.405	8.467E+01
0.0476	21.00	2.267E+03	0.3016	3.316	7.012E+01
0.0556	18.00	4.057E+02	0.3095	3.231	9.276E+01
0.0635	15.75	3.061E+02	0.3175	3.150	1.155E+02
0.0714	14.00	4.099E+02	0.3254	3.073	1.103E+02
0.0794	12.60	1.910E+03	0.3333	3.000	1.161E+02
0.0873	11.45	1.449E+03	0.3413	2.930	1.039E+02
0.0952	10.50	2.809E+02	0.3492	2.864	9.945E+01
0.1032	9.692	1.799E+02	0.3571	2.800	8.247E+01
0.1111	9.000	3.511E+02	0.3651	2.739	7.199E+01
0.1190	8.400	1.095E+03	0.3730	2.681	1.438E+02
0.1270	7.875	1.233E+03	0.3810	2.625	1.611E+02
0.1349	7.412	1.866E+02	0.3889	2.571	1.238E+02
0.1429	7.000	1.348E+02	0.3968	2.520	8.352E+01
0.1508	6.632	2.634E+02	0.4048	2.471	7.996E+01
0.1587	6.300	5.745E+02	0.4127	2.423	1.738E+02
0.1667	6.000	1.126E+03	0.4206	2.377	2.618E+02
0.1746	5.727	1.885E+02	0.4286	2.333	1.098E+02
0.1825	5.478	4.977E+01	0.4365	2.291	8.154E+01
0.1905	5.250	1.375E+02	0.4444	2.250	7.776E+01
0.1984	5.040	3.044E+02	0.4524	2.211	1.789E+02
0.2063	4.846	6.631E+02	0.4603	2.172	3.732E+02
0.2143	4.667	1.490E+02	0.4683	2.136	1.204E+02
0.2222	4.500	1.400E+02	0.4762	2.100	7.688E+01
0.2302	4.345	1.076E+02	0.4841	2.066	8.328E+01
0.2381	4.200	1.842E+02	0.4921	2.032	1.335E+02
0.2460	4.065	3.469E+02	0.5000	2.000	4.281E+02



Anchura de banda: 0,0247

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		1.801E+04	0.2544	3.937	1.595E+02
0.0079	126.0	6.286E+03	0.2619	3.818	8.363E+01
0.0159	63.00	8.774E+02	0.2698	3.706	1.134E+02
0.0238	42.00	7.292E+02	0.2778	3.600	1.423E+02
0.0317	31.50	2.201E+03	0.2857	3.500	1.580E+02
0.0397	25.20	1.015E+04	0.2937	3.405	1.056E+02
0.0476	21.00	6.088E+03	0.3016	3.316	7.585E+01
0.0556	18.00	6.130E+02	0.3095	3.231	9.833E+01
0.0635	15.75	3.825E+02	0.3175	3.150	1.078E+02
0.0714	14.00	7.199E+02	0.3254	3.073	1.070E+02
0.0794	12.60	3.255E+03	0.3333	3.000	1.085E+02
0.0873	11.45	2.984E+03	0.3413	2.930	1.048E+02
0.0952	10.50	4.559E+02	0.3492	2.864	9.621E+01
0.1032	9.692	2.422E+02	0.3571	2.800	8.935E+01
0.1111	9.000	4.289E+02	0.3651	2.739	9.061E+01
0.1190	8.400	1.063E+03	0.3730	2.681	1.390E+02
0.1270	7.875	1.116E+03	0.3810	2.625	1.537E+02
0.1349	7.412	3.540E+02	0.3889	2.571	1.092E+02
0.1429	7.000	1.486E+02	0.3968	2.520	8.272E+01
0.1508	6.632	2.508E+02	0.4048	2.471	8.920E+01
0.1587	6.300	6.182E+02	0.4127	2.423	1.845E+02
0.1667	6.000	7.848E+02	0.4206	2.377	2.260E+02
0.1746	5.727	3.074E+02	0.4286	2.333	1.284E+02
0.1825	5.478	8.943E+01	0.4365	2.291	7.828E+01
0.1905	5.250	1.612E+02	0.4444	2.250	8.289E+01
0.1984	5.040	3.568E+02	0.4524	2.211	2.043E+02
0.2063	4.846	5.141E+02	0.4603	2.172	2.957E+02
0.2143	4.667	2.514E+02	0.4683	2.136	1.636E+02
0.2222	4.500	9.476E+01	0.4762	2.100	8.047E+01
0.2302	4.345	1.231E+02	0.4841	2.066	8.120E+01
0.2381	4.200	2.071E+02	0.4921	2.032	1.938E+02
0.2460	4.065	2.828E+02	0.5000	2.000	3.246E+02



ESTACIÓN 24

Nº de datos de la serie: 8.304

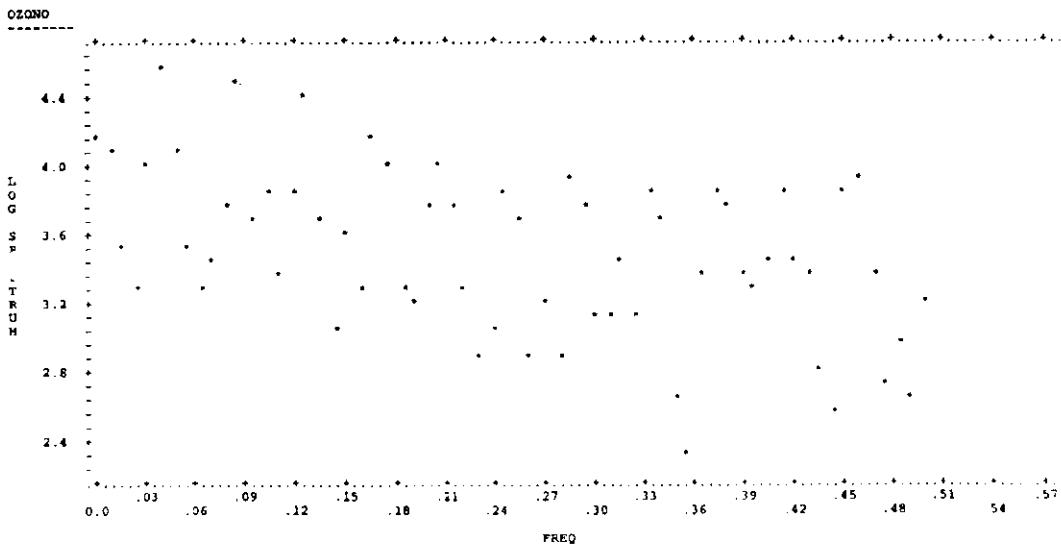
Media: 39,1945

Pendiente: -0,0003

Desviación standard: 84,8253

Anchura de banda: 0,0006

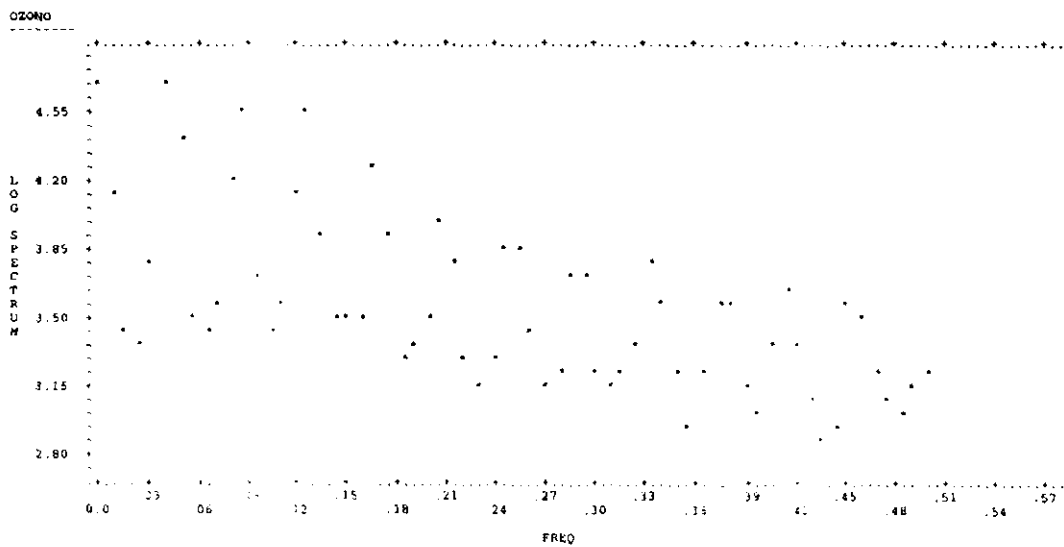
FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		1.527E+04	0.2544	3.937	4.383E+03
0.0079	126.0	1.179E+04	0.2619	3.818	7.245E+02
0.0159	63.00	3.221E+03	0.2698	3.706	1.513E+03
0.0238	42.00	2.046E+03	0.2778	3.600	8.208E+02
0.0317	31.50	1.085E+04	0.2857	3.500	8.403E+03
0.0397	25.20	3.600E+04	0.2937	3.405	5.929E+03
0.0476	21.00	1.274E+04	0.3016	3.316	1.382E+03
0.0556	18.00	3.173E+03	0.3095	3.231	1.329E+03
0.0635	15.75	1.754E+03	0.3175	3.150	2.689E+03
0.0714	14.00	2.679E+03	0.3254	3.073	1.434E+03
0.0794	12.60	5.391E+03	0.3333	3.000	7.199E+03
0.0873	11.45	3.122E+04	0.3413	2.930	5.246E+03
0.0952	10.50	5.162E+03	0.3492	2.864	4.105E+02
0.1032	9.692	6.511E+03	0.3571	2.800	2.105E+02
0.1111	9.000	2.194E+03	0.3651	2.739	2.130E+03
0.1190	8.400	7.474E+03	0.3730	2.681	6.739E+03
0.1270	7.875	2.451E+04	0.3810	2.625	6.155E+03
0.1349	7.412	4.537E+03	0.3889	2.571	2.135E+03
0.1429	7.000	1.132E+03	0.3968	2.520	1.849E+03
0.1508	6.632	3.633E+03	0.4048	2.471	2.591E+03
0.1587	6.300	1.878E+03	0.4127	2.423	6.871E+03
0.1667	6.000	1.508E+04	0.4206	2.377	2.999E+03
0.1746	5.727	9.251E+03	0.4286	2.333	2.506E+03
0.1825	5.478	1.775E+03	0.4365	2.291	6.271E+02
0.1905	5.250	1.593E+03	0.4444	2.250	3.574E+02
0.1984	5.040	6.109E+03	0.4524	2.211	6.925E+03
0.2063	4.846	1.068E+04	0.4603	2.172	7.669E+03
0.2143	4.667	6.002E+03	0.4683	2.136	2.194E+03
0.2222	4.500	1.772E+03	0.4762	2.100	5.691E+02
0.2302	4.345	7.325E+02	0.4841	2.066	9.959E+02
0.2381	4.200	1.184E+03	0.4921	2.032	4.347E+02
0.2460	4.065	7.002E+03	0.5000	2.000	1.448E+03





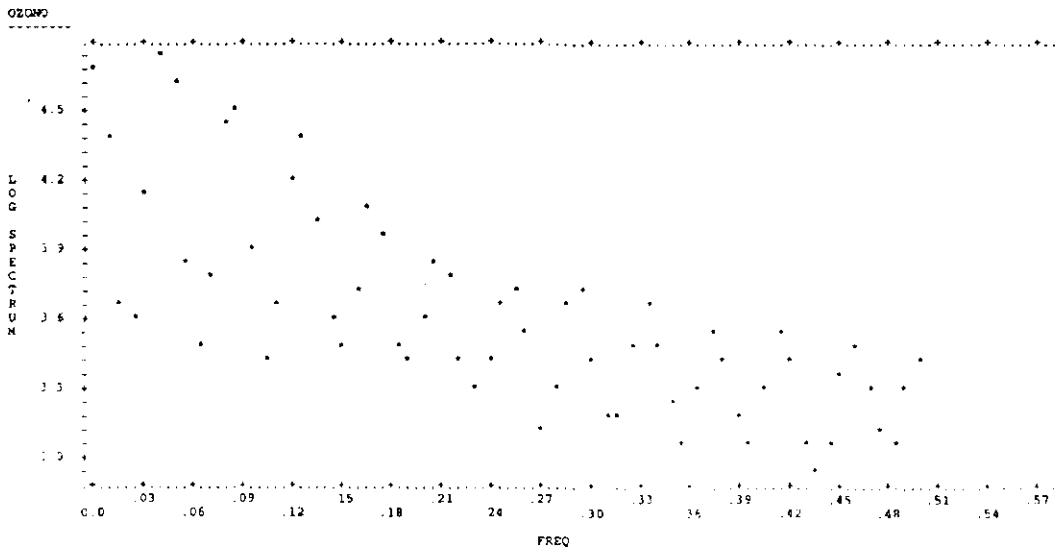
Anchura de banda: 0,0037

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0.0000		4.739E+04	0.2544	3.937	7.403E+03
0.0079	126.0	1.430E+04	0.2619	3.818	2.836E+03
0.0159	63.00	2.755E+03	0.2698	3.706	1.527E+03
0.0238	42.00	2.460E+03	0.2778	3.600	1.613E+03
0.0317	31.50	6.335E+03	0.2857	3.500	4.963E+03
0.0397	25.20	4.528E+04	0.2937	3.405	5.125E+03
0.0476	21.00	2.705E+04	0.3016	3.316	1.601E+03
0.0556	18.00	3.047E+03	0.3095	3.231	1.325E+03
0.0635	15.75	2.496E+03	0.3175	3.150	1.738E+03
0.0714	14.00	3.487E+03	0.3254	3.073	2.435E+03
0.0794	12.60	1.635E+04	0.3333	3.000	5.753E+03
0.0873	11.45	3.555E+04	0.3413	2.930	3.505E+03
0.0952	10.50	4.764E+03	0.3492	2.864	1.577E+03
0.1032	9.692	2.660E+03	0.3571	2.800	8.105E+02
0.1111	9.000	3.439E+03	0.3651	2.739	1.738E+03
0.1190	8.400	1.426E+04	0.3730	2.681	3.943E+03
0.1270	7.875	3.378E+04	0.3810	2.625	3.664E+03
0.1349	7.412	8.566E+03	0.3889	2.571	1.388E+03
0.1429	7.000	3.384E+03	0.3968	2.520	1.024E+03
0.1508	6.632	3.206E+03	0.4048	2.471	2.334E+03
0.1587	6.300	3.398E+03	0.4127	2.423	4.077E+03
0.1667	6.000	1.750E+04	0.4206	2.377	2.461E+03
0.1746	5.727	8.518E+03	0.4286	2.333	1.118E+03
0.1825	5.478	1.946E+03	0.4365	2.291	7.238E+02
0.1905	5.250	2.252E+03	0.4444	2.250	8.995E+02
0.1984	5.040	3.350E+03	0.4524	2.211	3.550E+03
0.2063	4.846	9.694E+03	0.4603	2.172	3.363E+03
0.2143	4.667	5.901E+03	0.4683	2.136	1.658E+03
0.2222	4.500	1.799E+03	0.4762	2.100	1.284E+03
0.2302	4.345	1.334E+03	0.4841	2.066	9.490E+02
0.2381	4.200	1.853E+03	0.4921	2.032	1.498E+03
0.2460	4.065	6.968E+03	0.5000	2.000	1.661E+03



Anchura de banda: 0,0247

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		4.913E+04	0.2544	3.937	5.334E+03
0.0079	126.0	2.428E+04	0.2619	3.818	3.240E+03
0.0159	63.00	4.559E+03	0.2698	3.706	1.357E+03
0.0238	42.00	3.951E+03	0.2778	3.600	2.001E+03
0.0317	31.50	1.469E+04	0.2857	3.500	4.808E+03
0.0397	25.20	5.474E+04	0.2937	3.405	5.084E+03
0.0476	21.00	3.895E+04	0.3016	3.316	2.795E+03
0.0556	18.00	6.731E+03	0.3095	3.231	1.535E+03
0.0635	15.75	2.899E+03	0.3175	3.150	1.453E+03
0.0714	14.00	5.899E+03	0.3254	3.073	3.027E+03
0.0794	12.60	2.923E+04	0.3333	3.000	4.681E+03
0.0873	11.45	3.373E+04	0.3413	2.930	3.137E+03
0.0952	10.50	8.163E+03	0.3492	2.864	1.764E+03
0.1032	9.692	2.504E+03	0.3571	2.800	1.185E+03
0.1111	9.000	4.406E+03	0.3651	2.739	2.106E+03
0.1190	8.400	1.535E+04	0.3730	2.681	3.395E+03
0.1270	7.875	2.279E+04	0.3810	2.625	2.752E+03
0.1349	7.412	1.023E+04	0.3889	2.571	1.527E+03
0.1429	7.000	3.874E+03	0.3968	2.520	1.214E+03
0.1508	6.632	2.902E+03	0.4048	2.471	1.969E+03
0.1587	6.300	5.287E+03	0.4127	2.423	3.321E+03
0.1667	6.000	1.152E+04	0.4206	2.377	2.584E+03
0.1746	5.727	9.588E+03	0.4286	2.333	1.203E+03
0.1825	5.478	3.226E+03	0.4365	2.291	9.330E+02
0.1905	5.250	2.470E+03	0.4444	2.250	1.161E+03
0.1984	5.040	3.857E+03	0.4524	2.211	2.373E+03
0.2063	4.846	7.309E+03	0.4603	2.172	3.032E+03
0.2143	4.667	6.072E+03	0.4683	2.136	2.058E+03
0.2222	4.500	2.698E+03	0.4762	2.100	1.237E+03
0.2302	4.345	1.956E+03	0.4841	2.066	1.177E+03
0.2381	4.200	2.724E+03	0.4921	2.032	1.981E+03
0.2460	4.065	4.707E+03	0.5000	2.000	2.534E+03





## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.889	+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.740	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.584	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	0.437	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
5	0.306	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
6	0.211	+I+XXXXX
7	0.157	+I+XXXX
8	0.140	+I+XXXX
9	0.147	+I+XXXX
10	0.164	+I+XXXX
11	0.179	+I+XXXX
12	0.183	+I+XXXX
13	0.174	+I+XXXX
14	0.153	+I+XXXX
15	0.134	+I+XX
16	0.123	+I+XX
17	0.134	+I+XX
18	0.178	+I+XXX
19	0.255	+I+XXXXX
20	0.359	+I+XXXXXXXX
21	0.474	+I+XXXXXXXXXXXX
22	0.579	+I+XXXXXXXXXXXXXXXX
23	0.659	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
24	0.692	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
25	0.654	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
26	0.565	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
27	0.454	+I+XXXXXXXXXXXX
28	0.341	+I+XXXXXXXX
29	0.241	+I+XXXXX
30	0.166	+I+XXX
31	0.125	+I+XX
32	0.119	+I+XX
33	0.133	+I+XX
34	0.155	+I+XXX
35	0.172	+I+XXX
36	0.177	+I+XXX
37	0.170	+I+XXX
38	0.151	+I+XXX
39	0.128	+I+XX
40	0.111	+I+XX
41	0.122	+I+XX
42	0.162	+I+XXX
43	0.229	+I+XXXXX
44	0.321	+I+XXXXXXXX
45	0.427	+I+XXXXXXXXXXXX
46	0.523	+I+XXXXXXXXXXXXXXXX
47	0.594	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
48	0.618	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
49	0.584	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
50	0.506	+I+XXXXXXXXXXXXXXXX
51	0.406	+I+XXXXXXXXXXXX
52	0.302	+I+XXXXXXXX
53	0.209	+ IX+XXX
54	0.142	+ IX+XX
55	0.106	+ IX+X
56	0.101	+ IX+X
57	0.115	+ IX+X
58	0.138	+ IX+X
59	0.155	+ IX+XX
60	0.163	+ IX+XX
61	0.157	+ IX+XX
62	0.139	+ IX+X
63	0.117	+ IX+X
64	0.101	+ IX+X
65	0.108	+ IX+X
66	0.144	+ IX+XX
67	0.209	+ IX+XXX
68	0.295	+ IX+XXXXX
69	0.394	+ IX+XXXXXXXX
70	0.487	+ IX+XXXXXXXXXXXX
71	0.556	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXX
72	0.583	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXX



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.170	+XXXX
2	0.033	+X
3	-0.041	X+
4	-0.080	XX+
5	-0.147	XXXX+
6	-0.193	XXXXX+
7	-0.169	XXXX+
8	-0.104	XXX+
9	-0.049	X+
10	0.012	+
11	0.051	+X
12	0.057	+X
13	0.050	+X
14	-0.004	+
15	-0.036	X+
16	-0.102	XXXX+
17	-0.147	XXXXX+
18	-0.151	XXXXX+
19	-0.121	XXXX+
20	-0.046	X+
21	0.041	+X
22	0.113	+XXX
23	0.211	+XXXXXX
24	0.324	+XXXXXXXX
25	0.226	+XXXXXX
26	0.098	+I+X
27	0.014	+I+
28	-0.064	X+I+
29	-0.109	XX+I+
30	-0.158	XXX+I+
31	-0.150	XXX+I+
32	-0.097	X+I+
33	-0.034	XI+
34	0.026	+IX
35	0.050	+IX
36	0.054	+IX
37	0.055	+IX
38	0.020	+I+
39	-0.032	XI+
40	-0.120	XX+I+
41	-0.134	XX+I+
42	-0.124	XX+I+
43	-0.109	XX+I+
44	-0.063	X+I+
45	0.041	+IX
46	0.117	+I+XX
47	0.207	+I+XXXX
48	0.264	+I+XXXXXXXX
49	0.199	+I+XXXX
50	0.098	+I+X
51	0.023	+IX
52	-0.057	XI+
53	-0.112	XX+I+
54	-0.140	XXX+I+
55	-0.139	XX+I+
56	-0.090	X+I+
57	-0.036	XI+
58	0.025	+IX
59	0.043	+IX
60	0.059	+IX
61	0.058	+IX
62	0.014	+I+
63	-0.027	XI+
64	-0.100	XX+I+
65	-0.134	XX+I+
66	-0.129	XX+I+
67	-0.095	X+I+
68	-0.058	XI+
69	0.027	+IX
70	0.107	+I+XX
71	0.192	+I+XXXX
72	0.251	+I+XXXXX



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
1	0.177	+XXXX
2	0.004	+
3	-0.049	X+
4	-0.087	XX+
5	-0.125	XXX+
6	-0.156	XXXX+
7	-0.125	XXX+
8	-0.087	XX+
9	-0.063	XX+
10	-0.030	X+
11	-0.021	X+
12	-0.030	X+
13	-0.033	X+
14	-0.076	XX+
15	-0.081	XX+
16	-0.131	XXX+
17	-0.166	XXXX+
18	-0.178	XXXX+
19	-0.188	XXXXX+
20	-0.167	XXXX-
21	-0.143	XXXX+
22	-0.125	XXX+
23	-0.045	X+
24	0.106	+XXX
25	0.055	+X
26	0.011	+
27	0.016	+
28	-0.004	+
29	0.006	+
30	-0.020	+
31	-0.029	X+
32	-0.021	X+
33	-0.013	+
34	0.001	+
35	-0.009	+
36	-0.014	+
37	0.007	-
38	0.011	-
39	0.007	+
40	-0.043	X+
41	-0.023	X+
42	-0.030	X+
43	-0.057	X+
44	-0.080	XX+
45	-0.055	X+
46	-0.055	X+
47	-0.008	+
48	0.047	+X
49	0.021	+X
50	0.003	+
51	0.016	-
52	0.003	-
53	0.001	+
54	0.001	+
55	-0.009	+
56	-0.001	+
57	-0.007	+
58	0.001	+
59	-0.014	+
60	-0.005	+
61	0.009	+
62	-0.004	+
63	0.010	+
64	-0.010	+
65	-0.013	+
66	-0.027	X+
67	-0.023	X+
68	-0.051	X+
69	-0.047	X+
70	-0.043	X+
71	-0.021	X+
72	0.030	+X









REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
1	0.756	+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	-0.058	X+
3	-0.009	+
4	0.013	+
5	-0.029	X+
6	-0.008	-
7	0.016	+
8	0.003	+
9	-0.009	+
10	0.010	+
11	-0.010	+
12	-0.009	+
13	-0.012	+
14	-0.009	+
15	0.020	+
16	-0.008	+
17	-0.018	+
18	-0.015	+
19	-0.029	X+
20	-0.033	X+
21	-0.071	XX+
22	-0.122	XXX+
23	-0.159	XXXX+
24	-0.186	XXXXX+
25	0.363	+XXXXXXXXXX
26	-0.052	X+
27	-0.005	+
28	0.011	-
29	-0.010	-
30	-0.013	+
31	0.023	+X
32	0.012	+
33	0.002	+
34	0.011	+
35	-0.010	+
36	-0.011	+
37	0.000	+
38	-0.003	+
39	0.000	+
40	-0.009	+
41	0.016	+
42	-0.013	+
43	-0.034	X+
44	-0.013	+
45	-0.036	X+
46	-0.088	XX+
47	-0.107	XXX-
48	-0.122	XXX-
49	0.236	-XXXXXX
50	-0.027	X+
51	-0.005	+
52	-0.007	+
53	0.001	+
54	-0.011	+
55	0.000	+
56	0.007	+
57	-0.013	+
58	0.015	+
59	-0.012	+
60	-0.007	+
61	-0.001	+
62	-0.019	+
63	0.010	+
64	0.000	+
65	0.004	+
66	-0.013	+
67	-0.031	X+
68	-0.030	X+
69	-0.026	X+
70	-0.061	XX+
71	-0.068	XX+
72	-0.069	XX+

Se estima un modelo ARIMA con los siguientes parámetros:

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN
1	OZONO	MA	1	24	0.1000
2	OZONO	AR	1	1	0.1000
3	OZONO	AR	2	24	0.1000

La estimación se realiza en primer lugar mediante el método de mínimos cuadrados ofreciendo la siguiente matriz de correlación de los parámetros estimados:

	1	2	3
1	1.000		
2	0.085	1.000	
3	0.408	-0.042	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9215	0.0031	298.75
2	OZONO	AR	1	1	0.8020	0.0046	174.03
3	OZONO	AR	2	24	0.1306	0.0083	15.65

Suma de los cuadrados = 1765730.75

Grados de libertad = 17036

Cuadrado de la media = 103.65

La estimación mediante método por retroceso nos da la siguiente matriz correlación y tabla de parámetros:

	1	2	3
1	1.000		
2	0.084	1.000	
3	0.408	-0.042	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9214	0.0031	297.74
2	OZONO	AR	1	1	0.8020	0.0046	174.03
3	OZONO	AR	2	24	0.1306	0.0083	15.65

Suma de los cuadrados = 1765659.625

Grados de libertad = 17036

Cuadrado de la media = 103.64

La ecuación del modelo es:

$$(1-0.8020 B)(1-0.1306 B^{24})(1-B^{24}) x_t = (1-0.9214 B^{24}) a_t$$

y el orden del modelo:

$$(1,0,0) \times (0,24,1)$$

Se realiza a continuación el tratamiento de los residuos con el cálculo y representación de las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial para comprobar la validez del modelo. Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie	=	17039
Media de la serie	=	0.0501
Error standard de la media	=	0.0780
Valor T de la media (frente a cero)	=	0.6422

### FUNCIONES DE AUTOCORRELACION

1- 12	.07	-.01	-.03	0.0	-.03	-.05	-.03	0.0	-.01	.01	.01	.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	79.	82.	97.	97.	109	161	181	181	183	184	186	187
13- 24	.01	-.02	0.0	0.0	-.01	-.01	-.01	.02	.05	.05	.06	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	188	193	193	193	197	200	201	209	246	282	343	344
25- 36	.08	.03	.01	0.0	0.0	-.02	-.02	0.0	.01	.02	.01	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	448	460	463	463	464	471	476	477	477	484	487	487
37- 48	.01	.01	.01	-.03	0.0	.01	0.0	-.01	.03	.03	.04	.03
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	490	493	494	511	511	513	513	515	529	546	577	588
49- 60	.03	.01	.01	-.01	-.01	-.01	-.01	0.0	0.0	.01	0.0	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	601	602	604	605	607	608	610	610	610	613	613	613
61- 72	.01	0.0	.01	-.01	-.01	0.0	.01	-.01	0.0	.01	.02	.02
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	617	617	617	618	620	620	621	622	622	624	630	637

REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.068	+XX
2	-0.014	+
3	-0.029	X+
4	-0.001	+
5	-0.027	X+
6	-0.055	X+
7	-0.034	X+
8	-0.005	+
9	-0.010	+
10	0.007	+
11	0.021	+
12	0.006	+
13	0.008	+
14	-0.017	+
15	0.003	+
16	-0.004	+
17	-0.014	+
18	-0.013	+
19	-0.008	+
20	0.023	+X
21	0.047	+X
22	0.046	+X
23	0.060	+XX
24	-0.004	+
25	0.078	+XX
26	0.027	+X
27	0.013	+
28	-0.005	-
29	0.004	-
30	-0.020	X+
31	-0.018	+
32	-0.003	+
33	0.007	-
34	0.020	+X
35	0.011	+
36	0.001	+
37	0.014	+
38	0.015	+
39	0.005	+
40	-0.032	X+
41	-0.004	+
42	0.010	+
43	-0.004	+
44	-0.010	+
45	0.028	+X
46	0.032	+X
47	0.042	+X
48	0.026	+X
49	0.027	+X
50	0.009	+
51	0.008	+
52	-0.008	+
53	-0.011	+
54	-0.007	+
55	-0.012	+
56	0.000	+
57	-0.003	-
58	0.013	-
59	-0.001	+
60	0.003	+
61	0.014	+
62	-0.001	+
63	0.006	+
64	-0.006	+
65	-0.010	+
66	-0.004	+
67	0.008	+
68	-0.008	+
69	0.004	+
70	0.010	+
71	0.018	+
72	0.020	+X





REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+
1	0.068	I
2	-0.018	+XX
3	-0.027	+
4	0.003	X+
5	-0.028	+
6	-0.052	X+
7	-0.028	X+
8	-0.004	+
9	-0.014	+
10	0.006	+
11	0.007	+
12	0.000	+
13	0.005	+
14	-0.019	+
15	0.005	+
16	-0.004	+
17	-0.014	+
18	-0.010	+
19	-0.007	+
20	0.021	+X
21	0.042	+X
22	0.040	+X
23	0.055	+X
24	-0.009	+
25	0.085	+XX
26	0.024	+X
27	0.021	+X
28	0.010	+
29	0.016	+
30	-0.012	+
31	-0.006	+
32	0.007	+
33	0.008	+
34	0.022	+X
35	0.010	+
36	-0.002	+
37	0.016	+
38	0.013	+
39	0.010	+
40	-0.027	X+
41	0.004	+
42	0.010	+
43	-0.009	-
44	-0.013	-
45	0.023	-X
46	0.015	+
47	0.031	+X
48	0.012	+
49	0.024	+X
50	0.001	+
51	0.012	+
52	-0.003	+
53	-0.001	+
54	-0.003	+
55	-0.008	+
56	0.004	+
57	-0.007	+
58	0.008	+
59	-0.009	+
60	-0.003	-
61	0.013	-
62	-0.005	-
63	0.009	-
64	-0.008	+
65	-0.004	+
66	-0.003	-
67	0.004	+
68	-0.017	+
69	0.000	+
70	-0.002	+
71	0.005	+
72	0.008	+

Tras haber comprobado satisfactoriamente el modelo, se realizan, a continuación los PRONÓSTICOS para los 96 casos siguientes:

período	PRONÓSTICO	ERR. ST.
17041	4.51176	10.19283
17042	7.97888	13.06596
17043	11.43977	14.61856
17044	14.96089	15.53542
17045	20.34029	16.09758
17046	23.00848	16.44902
17047	24.29040	16.67116
17048	23.57545	16.81249
17049	23.40057	16.90277
17050	22.01488	16.96058
17051	14.66633	16.99767
17052	14.08197	17.02147
17053	13.63430	17.03677
17054	15.90101	17.04660
17055	19.89349	17.05293
17056	25.65229	17.05699
17057	28.21084	17.05960
17058	30.60640	17.06129
17059	28.80438	17.06237
17060	21.28323	17.06306
17061	13.06877	17.06351
17062	11.30335	17.06380
17063	11.65987	17.06398
17064	12.36297	17.06410
17065	12.19244	17.20312
17066	14.60472	17.29194
17067	17.43901	17.34883
17068	20.31964	17.38533
17069	25.62374	17.40876
17070	28.14717	17.42382
17071	28.96570	17.43350
17072	27.75624	17.43972
17073	25.67004	17.44372
17074	21.75638	17.44629
17075	17.28890	17.44795
17076	16.46228	17.44901
17077	15.56192	17.44970
17078	17.75670	17.45014
17079	21.27089	17.45042
17080	27.19066	17.45060
17081	29.89763	17.45072
17082	32.30067	17.45079
17083	30.09739	17.45084
17084	22.21866	17.45087
17085	13.56173	17.45089
17086	12.20035	17.45091
17087	12.58877	17.45091
17088	13.63304	17.45092
17089	13.23343	17.48492
17090	15.50043	17.50676
17091	18.24685	17.52079
17092	21.03900	17.52980
17093	26.32936	17.53560
17094	28.83076	17.53933
17095	29.58628	17.54173
17096	28.31025	17.54327
17097	25.97288	17.54426
17098	21.72787	17.54490
17099	17.63552	17.54531
17100	16.77643	17.54558
17101	15.81630	17.54575
17102	18.00116	17.54585
17103	21.45246	17.54593
17104	27.39291	17.54597
17105	30.11899	17.54600
17106	32.52277	17.54602
17107	30.26693	17.54603
17108	22.34137	17.54604
17109	13.62655	17.54604
17110	12.31784	17.54605

período	PRONÓSTICO	ERR. ST.
17111	22.71035	17.54605
17112	23.79911	17.54605
17113	23.36954	17.57158
17114	25.61753	17.58799
17115	25.35245	17.59854
17116	22.13302	17.60531
17117	26.42157	17.60967
17118	28.92008	17.61248
17119	29.66736	17.61428
17120	28.38263	17.61544
17121	26.01246	17.61618
17122	21.72417	17.61666
17123	27.68080	17.61697
17124	16.81746	17.61717
17125	15.84953	17.61730
17126	18.03308	17.61738
17127	21.47618	17.61743
17128	27.41932	17.61747
17129	30.14789	17.61749
17130	32.55178	17.61750
17131	31.28906	17.61751
17132	21.35740	17.61752
17133	23.63502	17.61752
17134	22.33318	17.61753
17135	22.72622	17.61753
17136	13.82079	17.61753

ERROR STANDARD = 10.1928



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.871	+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.718	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.549	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	0.395	+I+XXXXXXXXXXXXXX
5	0.253	+I+XXXXXX
6	0.142	+I+XXX
7	0.066	+I+X
8	0.014	+I+
9	-0.006	+I+
10	-0.009	+I+
11	-0.002	+I+
12	0.001	+I+
13	0.000	+I+
14	-0.006	+I+
15	-0.007	+I+
16	0.008	+I+
17	0.054	+IX
18	0.127	+I+XX
19	0.225	+I+XXXXXX
20	0.350	+I+XXXXXXXXXX
21	0.482	+I+XXXXXXXXXXXXXX
22	0.617	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
23	0.717	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
24	0.771	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
25	0.715	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
26	0.611	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
27	0.477	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
28	0.348	+I+XXXXXXXXXXXXXX
29	0.225	+I+XXXXXX
30	0.127	+I+XX
31	0.056	+IX
32	0.012	+I+
33	-0.005	+I+
34	-0.003	+I+
35	0.005	+I+
36	0.008	+I+
37	0.008	+I+
38	0.006	+I+
39	0.003	+I+
40	0.017	+I+
41	0.057	+IX
42	0.122	+I+XX
43	0.211	+I+XXXXXX
44	0.326	+I+XXXXXXXXXXXXXX
45	0.451	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
46	0.576	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
47	0.668	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
48	0.717	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
49	0.670	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
50	0.577	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
51	0.454	+ IX+XXXXXXXXXXXXXX
52	0.331	+ IX+XXXXXX
53	0.216	+ IX+XXX
54	0.124	+ IX+X
55	0.059	+ IX+
56	0.019	+ I +
57	0.005	+ I +
58	0.008	+ I +
59	0.014	+ I +
60	0.016	+ I +
61	0.014	+ I +
62	0.009	+ I +
63	0.006	+ I +
64	0.016	+ I +
65	0.054	+ IX+
66	0.117	+ IX+X
67	0.202	+ IX+XXX
68	0.310	+ IX+XXXXXX
69	0.427	+ IX+XXXXXXXXXXXXXX
70	0.545	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
71	0.636	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
72	0.685	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX









REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
1	0.092	+XX
2	0.056	-X
3	-0.068	XX-
4	-0.044	X+
5	-0.105	XXX+
6	-0.115	XXX+
7	-0.069	XX-
8	-0.118	XXX+
9	-0.074	XX+
10	-0.054	X+
11	-0.025	X+
12	-0.038	X+
13	-0.042	X-
14	-0.080	XX+
15	-0.117	XXX+
16	-0.172	XXXX-
17	-0.155	XXXX+
18	-0.172	XXXX+
19	-0.222	XXXXXX+
20	-0.196	XXXXXX+
21	-0.254	XXXXXX+
22	-0.171	XXXX+
23	-0.153	XXXX+
24	0.184	-XXXXX
25	0.026	-X
26	0.028	+X
27	-0.021	X+
28	0.010	-
29	-0.008	-
30	-0.002	-
31	-0.010	+
32	-0.020	X+
33	-0.025	X+
34	-0.006	+
35	0.000	-
36	-0.010	-
37	-0.017	+
38	0.016	+
39	-0.011	+
40	-0.016	+
41	-0.006	+
42	-0.026	X+
43	-0.051	X-
44	-0.070	XX-
45	-0.091	XX+
46	-0.074	XX-
47	-0.080	XX+
48	0.092	-XX
49	0.012	-
50	0.007	-
51	-0.001	-
52	-0.007	-
53	-0.016	-
54	-0.007	-
55	-0.013	-
56	-0.013	-
57	-0.010	-
58	0.006	-
59	0.008	-
60	-0.004	-
61	-0.001	-
62	0.004	-
63	0.001	-
64	-0.020	X-
65	-0.013	-
66	-0.003	-
67	-0.020	X-
68	-0.024	X-
69	-0.057	X-
70	-0.066	XX-
71	-0.062	XX+
72	0.068	-XX



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.673	+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.449	+I+XXXXXXXXXXXX
3	0.297	+I+XXXXXX
4	0.194	+I+XXXX
5	0.119	+I+XX
6	0.066	+I+X
7	0.046	+IX
8	0.018	+I+
9	-0.002	+I+
10	-0.018	+I+
11	-0.018	+I+
12	-0.016	+I+
13	-0.014	+I+
14	-0.020	XI+
15	-0.025	XI+
16	-0.034	XI+
17	-0.033	XI+
18	-0.023	XI+
19	-0.031	XI+
20	-0.044	XI+
21	-0.078	X+I+
22	-0.131	XX+I+
23	-0.230	XXXXX+I+
24	-0.384	XXXXXXXXX+I+
25	-0.246	XXXXXX+I+
26	-0.161	XXX+I+
27	-0.108	XX-I+
28	-0.067	X-I-
29	-0.043	XI-
30	-0.030	XI+
31	-0.027	XI+
32	-0.021	XI+
33	-0.018	+I+
34	-0.011	+I+
35	-0.005	+I+
36	0.000	+I+
37	0.006	+I+
38	0.019	+I+
39	0.019	+I+
40	0.023	+IX
41	0.014	+I-
42	-0.001	+I+
43	-0.010	+I+
44	-0.018	+I+
45	-0.015	+I+
46	-0.023	XI+
47	-0.037	XI+
48	-0.051	XI+
49	-0.043	XI+
50	-0.038	XI+
51	-0.023	XI+
52	-0.016	+I+
53	-0.005	+I+
54	0.006	+I+
55	0.008	-I-
56	0.018	+I-
57	0.026	-IX
58	0.027	-IX
59	0.028	-IX
60	0.026	-IX
61	0.027	-IX
62	0.025	+IX
63	0.021	+IX
64	0.016	+I+
65	0.017	+I+
66	0.020	+I+
67	0.006	+I-
68	-0.007	+I+
69	-0.027	XI-
70	-0.040	XI-
71	-0.039	XI+
72	-0.033	XI+



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.673	+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	-0.008	+
3	-0.005	+
4	-0.003	+
5	-0.015	+
6	-0.011	+
7	0.021	+X
8	-0.028	X-
9	-0.007	+
10	-0.014	+
11	0.009	+
12	0.001	+
13	-0.002	+
14	-0.016	+
15	-0.008	+
16	-0.017	+
17	0.002	+
18	0.011	+
19	-0.028	X-
20	-0.024	X+
21	-0.060	XX+
22	-0.086	XX+
23	-0.164	XXXX+
24	-0.260	XXXXXXXX+
25	0.313	+XXXXXXXX
26	-0.014	+
27	-0.013	+
28	0.013	+
29	-0.021	X+
30	-0.015	+
31	0.004	+
32	-0.023	X+
33	-0.008	+
34	-0.004	+
35	0.016	+
36	0.004	+
37	0.003	+
38	0.008	+
39	-0.016	+
40	-0.002	+
41	-0.008	+
42	-0.006	+
43	-0.015	+
44	-0.010	+
45	-0.016	+
46	-0.056	X-
47	-0.116	XXX-
48	-0.159	XXXX-
49	0.206	+XXXXXX
50	-0.021	X+
51	0.008	+
52	0.009	+
53	-0.006	+
54	-0.002	+
55	-0.004	+
56	0.001	+
57	0.004	+
58	-0.009	+
59	0.029	+X
60	-0.002	+
61	0.018	+
62	0.014	+
63	-0.020	X-
64	0.002	+
65	0.006	+
66	0.001	+
67	-0.035	X+
68	-0.013	+
69	-0.030	X+
70	-0.043	X+
71	-0.076	XX+
72	-0.100	XX+

Se estima un modelo ARIMA con los siguientes parámetros:

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN
1	OZONO	MA	1	24	0.1000
2	OZONO	AR	1	1	0.1000

La estimación se realiza en primer lugar mediante el método de mínimos cuadrados ofreciendo la siguiente matriz de correlación de los parámetros estimados:

	1	2
1	1.000	
2	0.062	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.7894	0.0055	144.52
2	OZONO	AR	1	1	0.7223	0.0062	116.27

Suma de los cuadrados = 763533.56

Grados de libertad = 12444

Cuadrado de la media = 61.36

La estimación mediante método por retroceso nos da la siguiente matriz de correlación de los parámetros estimados y la descripción de los mismos:

	1	2
1	1.000	
2	0.059	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.8055	0.0052	154.89
2	OZONO	AR	1	1	0.7241	0.0062	117.08

Suma de los cuadrados = 754427.81  
 Grados de libertad = 12444  
 Cuadrado de la media = 60.63

La ecuación del modelo es:

$$(1-0.7241 B) (1-B^{24}) x_t = (1-0.8055 B^{24}) a_t$$

y el orden del modelo:

$$(1,0,0,) \times (0,24,1)$$



A continuación se calculan las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial para los residuos. Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie	=	12446
Media de la serie	=	-0.0524
Error standard de la media	=	0.0698
Valor T de la media (frente a cero)	=	-0.7508

### FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

1- 12	.01	.01	-.02	.01	-.01	-.03	.01	-.03	-.01	-.03	0.0	-.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	1.9	3.4	10.	13.	14.	24.	26.	35.	38.	50.	51.	51.
13- 24	0.0	-.01	-.01	-.03	-.01	.01	0.0	.02	.01	.06	.05	.09
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	51.	52.	52.	62.	63.	64.	64.	72.	73.	116	151	247
25- 36	.05	.03	-.01	.02	0.0	0.0	0.0	-.01	-.02	-.01	0.0	-.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	278	287	289	293	293	293	293	295	298	300	301	301
37- 48	-.01	.02	0.0	0.0	.01	.01	0.0	0.0	.01	.03	.02	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	302	310	310	310	310	312	312	312	315	326	332	332
49- 60	.03	0.0	-.01	0.0	0.0	0.0	0.0	.01	0.0	0.0	.01	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	340	340	340	340	340	340	340	341	341	341	342	343
61- 72	0.0	.02	.01	0.0	0.0	.03	.01	0.0	0.0	-.01	0.0	-.02
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	343	347	348	348	348	357	358	358	359	359	359	363

REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.012	+
2	0.011	+
3	-0.023	X+
4	0.014	+
5	-0.013	+
6	-0.028	X+
7	0.011	+
8	-0.027	X+
9	-0.015	+
10	-0.032	X+
11	-0.003	+
12	-0.008	+
13	0.001	+
14	-0.007	+
15	-0.007	+
16	-0.027	X+
17	-0.008	+
18	0.011	+
19	-0.003	+
20	0.025	-X
21	0.009	+
22	0.058	-X
23	0.054	-X
24	0.088	+XX
25	0.050	+X
26	0.026	+X
27	-0.013	+
28	0.019	+
29	0.002	+
30	-0.004	+
31	-0.004	+
32	-0.009	+
33	-0.016	+
34	-0.014	+
35	0.005	+
36	-0.007	+
37	-0.009	+
38	0.025	+X
39	-0.002	+
40	0.002	+
41	0.006	+
42	0.012	+
43	0.001	+
44	-0.003	+
45	0.014	+
46	0.031	+X
47	0.021	+X
48	0.000	+
49	0.025	+X
50	0.003	+
51	-0.006	+
52	0.003	+
53	-0.001	+
54	0.002	+
55	-0.003	+
56	0.005	+
57	-0.003	+
58	0.004	+
59	0.010	+
60	-0.004	+
61	-0.003	+
62	0.018	-
63	0.010	-
64	-0.004	-
65	0.001	-
66	0.027	+X
67	0.009	+
68	0.002	+
69	-0.004	+
70	-0.006	+
71	0.000	+
72	-0.018	+



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CCFR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
1	0.012	I
2	0.011	+
3	-0.023	X+
4	0.014	+
5	-0.012	+
6	-0.019	X+
7	0.012	+
8	-0.028	X+
9	-0.015	+
10	-0.030	X+
11	-0.014	+
12	-0.017	+
13	0.011	+
14	-0.018	+
15	-0.018	+
16	-0.019	X+
17	-0.038	+
18	0.010	+
19	-0.035	+
20	0.023	+X
21	0.018	+
22	0.035	+X
23	0.034	+X
24	0.085	+XX
25	0.050	+X
26	0.017	+X
27	-0.010	+
28	0.026	+X
29	0.019	+
30	0.015	+
31	0.014	+
32	0.010	+
33	-0.019	+
34	-0.013	+
35	0.019	+
36	-0.012	+
37	-0.017	+
38	0.031	+X
39	0.012	+
40	0.016	+
41	0.010	+
42	0.018	-
43	-0.013	-
44	-0.010	-
45	0.014	-
46	0.017	+
47	0.017	+
48	-0.014	+
49	0.013	+
50	-0.015	+
51	-0.018	+
52	0.013	+
53	-0.013	+
54	0.013	+
55	0.013	+
56	0.019	+
57	0.012	+
58	0.017	+
59	0.013	+
60	-0.016	+
61	-0.013	+
62	0.017	+
63	0.017	+
64	-0.019	+
65	0.012	+
66	0.014	+X
67	0.016	+
68	0.012	+
69	-0.016	+
70	-0.012	+
71	-0.015	+
72	-0.019	+

Comprobada la validez del modelo se calculan los pronósticos para los 96 casos siguientes:

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
12424	3.07748	7.84717
12425	6.37746	9.62819
12426	9.35083	10.52566
12427	12.90996	10.92811
12428	15.44198	11.14976
12429	18.89276	11.25861
12430	19.08117	11.31527
12431	21.06925	11.34486
12432	19.33858	11.36034
12433	14.12543	11.36848
12434	14.54524	11.37270
12435	13.30126	11.37493
12436	11.92707	11.37610
12437	11.45980	11.37671
12438	12.26270	11.37703
12439	13.17048	11.37720
12440	13.10144	11.37729
12441	15.16506	11.37733
12442	14.43588	11.37735
12443	11.48848	11.37737
12444	6.50469	11.37738
12445	6.93907	11.37738
12446	8.10615	11.37738
12447	7.86094	11.37738
12448	8.04535	11.47973
12449	9.97460	11.53302
12450	11.95544	11.56088
12451	14.79591	11.57544
12452	16.80756	11.58317
12453	19.88154	11.58707
12454	19.79712	11.58916
12455	21.58766	11.59026
12456	19.71396	11.59034
12457	14.39723	11.59134
12458	14.74205	11.59130
12459	13.44376	11.59136
12460	12.03026	11.59143
12461	11.53452	11.59148
12462	12.31680	11.59148
12463	13.20965	11.59147
12464	13.12980	11.59147
12465	15.18560	11.59147
12466	14.45075	11.59147
12467	11.49925	11.59147
12468	6.51249	11.59147
12469	6.94471	11.59147
12470	8.11024	11.59147
12471	7.86390	11.59147
12472	8.04749	11.69153
12473	9.97615	11.74373
12474	11.95656	11.77733
12475	14.79672	11.78804
12476	16.80815	11.79171
12477	19.88197	11.79663
12478	19.79743	11.79868
12479	21.58788	11.79976
12480	19.71412	11.80130
12481	14.39735	11.80161
12482	14.74213	11.80177
12483	13.44382	11.80185
12484	12.03030	11.80189
12485	11.53455	11.80191
12486	12.31682	11.80192
12487	13.20967	11.80193
12488	13.12981	11.80193
12489	15.18561	11.80194
12490	14.45075	11.80194
12491	11.49925	11.80194
12492	6.51249	11.80194
12493	6.94472	11.80194
12494	8.11024	11.80194

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
12495	7.86391	11.80094
12496	8.04749	11.89959
12497	9.97615	11.95053
12498	11.95656	11.97730
12499	14.79672	11.99132
12500	16.80815	11.99666
12501	19.88197	12.00251
12502	19.79743	12.00453
12503	21.58788	12.00558
12504	19.71412	12.00614
12505	14.39735	12.00643
12506	14.74213	12.00658
12507	13.44382	12.00666
12508	12.03030	12.00670
12509	11.53455	12.00672
12510	12.31682	12.00673
12511	13.20967	12.00674
12512	13.12981	12.00674
12513	15.18561	12.00675
12514	14.45075	12.00675
12515	11.49925	12.00675
12516	6.51249	12.00675
12517	6.94472	12.00675
12518	8.11024	12.00675
12519	7.86391	12.00675

ERROR STANDARD = 7.84717



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.896	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.743	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.579	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	0.425	+I+XXXXXXXXXXXXX
5	0.302	+I+XXXXXXXXX
6	0.222	+I+XXXXXX
7	0.191	+I+XXXXX
8	0.205	+I+XXXXX
9	0.246	+I+XXXXX
10	0.300	+I+XXXXXXXXX
11	0.340	+I+XXXXXXXXXX
12	0.353	+I+XXXXXXXXXX
13	0.337	+I+XXXXXXXXXX
14	0.292	+I+XXXXXXXXXX
15	0.232	+I+XXXXXX
16	0.180	+I+XXXX
17	0.156	+I+XXXX
18	0.172	+I+XXXX
19	0.234	+I+XXXXXX
20	0.333	+I+XXXXXXXXXX
21	0.451	+I+XXXXXXXXXXXXX
22	0.566	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXX
23	0.654	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
24	0.687	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
25	0.649	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
26	0.558	+IX+XXXXXXXXXXXXX
27	0.438	+IX+XXXXXXXXXX
28	0.312	+IX+XXXXXX
29	0.203	+IX+XXXX
30	0.137	+IX+X
31	0.115	+IX+X
32	0.133	+IX+X
33	0.180	+IX+XXXX
34	0.237	+IX+XXXXXX
35	0.282	+IX+XXXXXX
36	0.296	+IX+XXXXXX
37	0.282	+IX+XXXXXX
38	0.241	+IX+XXXXXX
39	0.186	+IX+XXXX
40	0.138	+IX+X
41	0.117	+IX+X
42	0.130	+IX+X
43	0.187	+IX+XXXX
44	0.279	+IX+XXXXXX
45	0.388	+IX+XXXXXXXXXX
46	0.491	+IX+XXXXXXXXXXXXX
47	0.567	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXX
48	0.596	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
49	0.563	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
50	0.484	+IX+XXXXXXXXXXXXX
51	0.383	+IX+XXXXXXXXXXXXX
52	0.275	+IX+XXXXXX
53	0.182	+IX+XXXX
54	0.122	+IX+X
55	0.105	+IX+X
56	0.128	+IX+X
57	0.179	+IX+XXXX
58	0.237	+IX+XXXXXX
59	0.280	+IX+XXXXXX
60	0.300	+IX+XXXXXX
61	0.288	+IX+XXXXXX
62	0.249	+IX+XXXXXX
63	0.194	+IX+XXXX
64	0.144	+IX+XX
65	0.120	+IX+X
66	0.129	+IX+X
67	0.180	+IX+XXXX
68	0.265	+IX+XXXXXX
69	0.366	+IX+XXXXXXXXXX
70	0.467	+IX+XXXXXXXXXXXXX
71	0.545	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
72	0.573	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX





## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.233	+I+XXXXX
2	0.055	+IX
3	-0.049	XI+
4	-0.147	XXX+I+
5	-0.209	XXXX+I+
6	-0.237	XXXXX+I+
7	-0.208	XXXXX+I+
8	-0.137	XX+I+
9	-0.060	XI+
10	0.069	+I+X
11	0.129	+I+XX
12	0.138	+I+XX
13	0.140	+I+XXX
14	0.075	+I+X
15	-0.041	XI+
16	-0.134	XX+I+
17	-0.196	XXXX+I+
18	-0.217	XXXX+I+
19	-0.179	XXX+I+
20	-0.092	X+I+
21	0.013	+I+
22	0.131	+I+XX
23	0.267	+I+XXXXXX
24	0.337	+I+XXXXXXXX
25	0.259	+I+XXXXXX
26	0.136	+I+XX
27	0.030	+IX
28	-0.085	X+I+
29	-0.203	XXXX+I+
30	-0.212	XXXX+I+
31	-0.188	XXXX+I+
32	-0.146	XXX+I+
33	-0.046	XI+
34	0.060	+IX
35	0.143	+I+XXX
36	0.141	+I+XXX
37	0.127	+I+XX
38	0.066	+I+X
39	-0.034	XI+
40	-0.126	XX+I+
41	-0.167	XXXX+I+
42	-0.209	XXXX+I+
43	-0.167	XXX+I+
44	-0.082	X+I+
45	0.028	+IX
46	0.130	+I+XX
47	0.228	+I+XXXXX
48	0.296	+I+XXXXXXXX
49	0.220	+I+XXXXXX
50	0.108	+I+XX
51	0.031	+IX
52	-0.070	X+I+
53	-0.160	XXX+I+
54	-0.207	XXXX+I+
55	-0.191	XXXX+I+
56	-0.136	XX+I+
57	-0.033	XI+
58	0.069	+I+X
59	0.116	+I+XX
60	0.147	+I+XXX
61	0.133	+I+XX
62	0.077	+I+X
63	-0.024	XI+
64	-0.121	XX+I+
65	-0.166	XXX+I+
66	-0.195	XXXX+I+
67	-0.165	XXX+I+
68	-0.082	X+I+
69	0.005	+I+
70	0.110	+I+XX
71	0.241	+I+XXXXXX
72	0.280	+I+XXXXXXXX



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	-1.0	-0.8	-0.6	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
1	0.233						I					
2	0.000						-I+XXXXX					
3	-0.065						+I+					
4	-0.129						X+I+					
5	-0.155						XX+I+					
6	-0.169						XXX+I+					
7	-0.149						XXX+I+					
8	-0.115						XX+I+					
9	-0.093						X+I+					
10	-0.007						-I+					
11	-0.003						+I+					
12	-0.010						+I+					
13	0.013						+I+					
14	-0.024						XI+					
15	-0.093						X+I+					
16	-0.124						XX+I+					
17	-0.151						XXX+I+					
18	-0.175						XXX+I+					
19	-0.173						XXX+I+					
20	-0.161						XXX+I+					
21	-0.147						XXX+I+					
22	-0.104						XX+I+					
23	0.000						-I+					
24	0.084						-I+X					
25	0.059						-IX					
26	0.038						-IX					
27	0.050						+IX					
28	0.035						+IX					
29	-0.024						XI+					
30	0.003						+I+					
31	-0.005						+I+					
32	-0.032						XI+					
33	-0.017						+I+					
34	-0.002						+I+					
35	0.024						+IX					
36	-0.009						+I+					
37	0.003						+I+					
38	-0.002						+I+					
39	-0.017						+I+					
40	-0.033						XI+					
41	-0.021						XI+					
42	-0.062						X+I+					
43	-0.054						XI+					
44	-0.053						XI+					
45	-0.043						XI+					
46	-0.041						XI+					
47	-0.012						+I+					
48	0.045						+IX					
49	-0.001						+I+					
50	-0.027						XI+					
51	0.007						+I+					
52	0.009						+I+					
53	-0.001						+I+					
54	-0.023						XI+					
55	-0.025						XI+					
56	-0.029						XI+					
57	-0.009						+I+					
58	-0.002						+I+					
59	-0.023						XI+					
60	0.000						+I+					
61	0.001						+I+					
62	0.009						+I+					
63	-0.004						+I+					
64	-0.020						XI+					
65	-0.012						+I+					
66	-0.031						XI+					
67	-0.037						XI+					
68	-0.036						XI+					
69	-0.056						XI+					
70	-0.050						XI+					
71	0.015						+I+					
72	0.031						+IX					







REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		I
1	0.778	+I-XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	-0.074	X+I+
3	0.009	+I+
4	0.021	+IX
5	0.034	+IX
6	-0.003	+I+
7	0.018	+I+
8	0.015	+I+
9	-0.009	+I+
10	0.020	+IX
11	-0.004	+I+
12	0.020	+IX
13	0.004	+I+
14	-0.015	+I+
15	-0.017	+I+
16	-0.021	XI+
17	-0.017	+I+
18	-0.012	+I+
19	-0.031	XI+
20	-0.043	XI+
21	-0.073	X+I+
22	-0.095	X+I+
23	-0.151	XXX+I+
24	-0.190	XXXX+I+
25	0.386	+I+XXXXXXXXXX
26	-0.072	X+I+
27	-0.037	XI+
28	-0.021	XI+
29	-0.008	+I+
30	0.015	+I+
31	-0.018	+I+
32	-0.013	+I+
33	-0.008	+I+
34	0.011	+I+
35	0.000	+I+
36	-0.029	XI+
37	0.001	+I+
38	-0.008	+I+
39	-0.003	+I+
40	-0.010	+I+
41	-0.008	+I+
42	-0.014	+I-
43	-0.008	+I-
44	-0.035	XI-
45	-0.049	XI-
46	-0.086	X+I-
47	-0.116	XX+I-
48	-0.092	X+I-
49	0.250	+I-XXXXX
50	-0.034	XI-
51	0.001	+I-
52	-0.027	XI-
53	-0.020	XI-
54	-0.003	+I-
55	-0.002	+I-
56	0.011	+I+
57	0.013	+I+
58	-0.011	+I+
59	0.018	+I+
60	0.003	+I+
61	0.001	+I-
62	-0.003	+I+
63	-0.014	+I+
64	-0.011	+I+
65	-0.027	XI+
66	-0.026	XI+
67	-0.021	XI+
68	-0.041	XI+
69	-0.043	XI+
70	-0.052	XI+
71	-0.077	X+I-
72	-0.073	X+I-



Se estima un modelo ARIMA definido por los siguientes parámetros:

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN
1	OZONO	MA	1	24	0.1000
2	OZONO	AR	1	1	0.1000
3	OZONO	AR	2	24	0.1000

La estimación se realiza en primer lugar mediante el método de mínimos cuadrados ofreciendo la siguiente matriz de correlación y relación de parámetros:

	1	2	3
1	1.000		
2	0.103	1.000	
3	0.342	-0.048	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9342	0.0039	237.84
2	OZONO	AR	1	1	0.8304	0.0062	134.35
3	OZONO	AR	2	24	0.7617E-01	0.0117	6.50

Suma de los cuadrados = 508472.62

Grados de libertad = 8274

Cuadrado de la media = 61.45

La estimación mediante método por retroceso nos da la siguiente matriz de correlación de los parámetros estimados y la descripción de los mismos:

	1	2	3
1	1.000		
2	0.110	1.000	
3	0.337	-0.048	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9383	0.0038	249.24
2	OZONO	AR	1	1	0.8313	0.0062	134.72
3	OZONO	AR	2	24	0.8036E-01	0.0117	6.88

Suma de los cuadrados = 506857.34

Grados de libertad = 8274

Cuadrado de la media = 61.2

La ecuación del modelo es:

$$(1-0.8313 B) (1-0.08036 B^{24}) (1-B^{24}) x_t = (1-0.9383 B^{24})a_t$$

y el orden del modelo:

$$(1,0,0) \times (1,24,1)$$

Calculamos las funciones de autocorrelación y de autocorrelación parcial para los residuos. Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie	=	8277
Media de la serie	=	0.0749
Error standard de la media	=	0.0860
Valor T de la media (frente a cero)	=	0.8712

### FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

1- 12	.08	-.02	-.04	-.04	-.02	-.02	-.02	0.0	-.02	.02	.02	.02
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	54.	59.	70.	86.	89.	94.	97.	97.	100	102	104	106
13- 24	.03	.02	0.0	0.0	-.01	-.01	0.0	.01	.02	.05	.08	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	115	119	119	119	120	121	121	122	126	145	196	196
25- 36	.07	.05	.04	.02	-.04	-.01	-.01	-.02	-.01	-.01	.03	.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	234	258	273	275	285	286	286	291	292	293	299	300
37- 48	0.0	0.0	0.0	0.0	.02	-.01	.01	.01	.03	.03	.01	.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	300	300	300	300	302	303	303	304	310	316	317	317
49- 60	0.0	0.0	.03	.03	.02	-.01	-.02	-.01	0.0	.01	-.01	.02
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	317	318	324	329	332	332	335	336	336	336	337	339
61- 72	.02	.02	.01	.01	.02	.01	.01	.01	-.01	0.0	.03	-.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	341	343	344	345	347	348	348	348	349	349	356	358

REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.081	+I+X
2	-0.023	XI+
3	-0.037	XI+
4	-0.043	XI+
5	-0.020	XI+
6	-0.025	XI+
7	-0.019	+I+
8	0.003	+I+
9	-0.020	+I+
10	0.016	+I+
11	0.016	+I+
12	0.015	+I+
13	0.033	+IX
14	0.021	+IX
15	0.001	+I+
16	0.000	+I+
17	-0.012	+I+
18	-0.008	+I+
19	0.004	+I+
20	0.013	+I+
21	0.022	+IX
22	0.047	+IX
23	0.078	+I+X
24	-0.001	+I+
25	0.068	+I+X
26	0.054	+IX
27	0.041	+IX
28	0.016	+I+
29	-0.036	XI+
30	-0.008	+I+
31	-0.007	+I+
32	-0.023	XI+
33	-0.014	+I+
34	-0.010	+I+
35	0.027	+IX
36	0.007	+I+
37	0.002	+I+
38	-0.004	+I+
39	-0.002	+I+
40	0.000	+I+
41	0.016	+I+
42	-0.010	+I+
43	0.005	+I+
44	0.011	+I+
45	0.027	+IX
46	0.027	+IX
47	0.010	+I+
48	0.006	+I+
49	0.002	+I+
50	-0.005	+I+
51	0.027	+IX
52	0.025	+IX
53	0.019	+I+
54	-0.008	+I+
55	-0.017	+I+
56	-0.011	+I+
57	0.005	+I+
58	0.005	+I+
59	-0.009	+I+
60	0.018	+I+
61	0.015	+I+
62	0.015	+I+
63	0.012	+I+
64	0.009	+I+
65	0.016	+I+
66	0.007	+I+
67	0.006	+I+
68	0.008	+I+
69	-0.009	+I+
70	-0.003	+I+
71	0.029	+IX
72	-0.012	+I+



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.081	+I-X
2	-0.029	XI+
3	-0.033	XI-
4	-0.039	XI-
5	-0.015	+I-
6	-0.025	XI-
7	-0.019	+I-
8	0.002	+I-
9	-0.024	XI+
10	0.016	+I+
11	0.010	+I+
12	0.011	+I+
13	0.030	+IX
14	0.018	+I-
15	0.002	+I-
16	0.005	+I+
17	-0.006	+I+
18	-0.004	+I+
19	0.008	+I+
20	0.014	+I+
21	0.021	+IX
22	0.046	+IX
23	0.074	+I-X
24	-0.009	+I+
25	0.079	+I-X
26	0.053	+IX
27	0.047	+IX
28	0.025	+IX
29	-0.020	XI+
30	0.011	+I+
31	0.002	+I+
32	-0.016	+I+
33	-0.015	+I+
34	-0.009	+I+
35	0.021	+IX
36	-0.010	+I+
37	-0.004	+I+
38	-0.013	+I+
39	-0.008	+I+
40	-0.004	+I+
41	0.010	+I+
42	-0.015	+I+
43	0.004	+I+
44	0.006	+I+
45	0.018	+I+
46	0.014	+I+
47	0.000	+I+
48	-0.010	+I+
49	-0.005	+I+
50	-0.012	+I+
51	0.024	+IX
52	0.021	+IX
53	0.012	+I-
54	-0.004	+I-
55	-0.006	+I-
56	-0.003	+I-
57	0.010	+I-
58	0.004	+I-
59	-0.006	+I-
60	0.020	+IX
61	0.012	+I+
62	0.013	+I+
63	0.011	+I+
64	0.010	+I+
65	0.017	+I+
66	0.003	+I-
67	0.006	+I-
68	0.005	+I-
69	-0.009	+I-
70	-0.003	+I-
71	0.024	+IX
72	-0.023	XI-

Comprobada la validez del modelo se realizan los pronósticos para los 96 casos siguientes:

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
8281	3.44713	7.85743
8282	6.15434	10.21804
8283	8.70039	11.57142
8284	9.68889	12.42089
8285	13.75689	12.97552
8286	15.83116	13.34537
8287	17.02297	13.59511
8288	19.30832	13.76505
8289	20.62890	13.88129
8290	17.36051	13.96106
8291	14.73876	14.01592
8292	14.82449	14.05372
8293	13.92222	14.07978
8294	15.71765	14.09776
8295	17.04882	14.11018
8296	18.55969	14.11875
8297	20.65663	14.12467
8298	21.69161	14.12876
8299	21.09114	14.13159
8300	16.45784	14.13354
8301	12.22278	14.13489
8302	10.12188	14.13583
8303	10.31237	14.13647
8304	10.07833	14.13692
8305	11.03021	14.18856
8306	12.84276	14.22414
8307	14.53517	14.24868
8308	14.72336	14.26562
8309	18.30655	14.27731
8310	20.01986	14.28538
8311	20.80198	14.29096
8312	22.85077	14.29482
8313	23.12453	14.29748
8314	18.82092	14.29932
8315	16.55065	14.30059
8316	16.36220	14.30147
8317	15.30092	14.30208
8318	17.26264	14.30250
8319	18.50511	14.30279
8320	19.96116	14.30299
8321	21.98620	14.30313
8322	22.63629	14.30322
8323	22.09320	14.30329
8324	17.52393	14.30334
8325	13.15156	14.30337
8326	11.01090	14.30339
8327	11.19040	14.30340
8328	10.91567	14.30341
8329	11.72921	14.31553
8330	13.45475	14.32389
8331	15.06600	14.32967
8332	15.17942	14.33366
8333	18.71496	14.33642
8334	20.39205	14.33833
8335	21.13524	14.33965
8336	23.16003	14.34056
8337	23.34553	14.34119
8338	18.95527	14.34162
8339	16.71039	14.34192
8340	16.49752	14.34213
8341	15.42148	14.34227
8342	17.39491	14.34237
8343	18.62889	14.34244
8344	20.07940	14.34249
8345	22.09771	14.34252
8346	22.71608	14.34254
8347	22.17695	14.34256
8348	17.61229	14.34257
8349	13.22842	14.34258

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
8350	11.08420	14.34258
8351	11.26249	14.34259
8352	10.98424	14.34259
8353	11.78645	14.35267
8354	13.50481	14.35964
8355	15.10939	14.36445
8356	15.21669	14.36777
8357	18.74829	14.37007
8358	20.42238	14.37165
8359	21.16237	14.37275
8360	23.18518	14.37351
8361	23.36353	14.37403
8362	18.96627	14.37440
8363	16.72339	14.37465
8364	16.50854	14.37482
8365	15.43129	14.37494
8366	17.40564	14.37502
8367	18.63892	14.37508
8368	20.08896	14.37512
8369	22.10672	14.37514
8370	22.72254	14.37516
8371	22.18372	14.37518
8372	17.61942	14.37519
8373	13.23463	14.37519
8374	11.09011	14.37519
8375	11.26830	14.37520
8376	10.98977	14.37520

ERROR STANDARD = 7.85743





## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
1	0.914	I
2	0.789	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.654	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	0.511	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
5	0.380	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
6	0.272	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
7	0.192	+I+XXXXXX
8	0.139	+I+XXXX
9	0.109	+I+XX
10	0.094	+I+X
11	0.086	+I+X
12	0.083	+I+X
13	0.082	+I+X
14	0.085	+I+X
15	0.097	+I+X
16	0.121	+I+XX
17	0.170	+I+XXX
18	0.244	+I+XXXX
19	0.342	+I+XXXXXX
20	0.451	+I+XXXXXXXX
21	0.564	+I+XXXXXXXXXX
22	0.671	+I+XXXXXXXXXXXX
23	0.749	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
24	0.779	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
25	0.750	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
26	0.673	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
27	0.567	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
28	0.449	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
29	0.336	+IX+XXXXXX
30	0.239	+IX+XXXX
31	0.166	+IX+XX
32	0.119	+IX+X
33	0.094	+IXX
34	0.084	+IXX
35	0.082	+IXX
36	0.081	+IXX
37	0.080	+IXX
38	0.083	+IXX
39	0.093	+IXX
40	0.118	+IX+X
41	0.164	+IX+XX
42	0.230	+IX+XXX
43	0.318	+IX+XXXX
44	0.423	+IX+XXXXXX
45	0.530	+IX+XXXXXXXX
46	0.624	+IX+XXXXXXXXXX
47	0.693	+IX+XXXXXXXXXXXX
48	0.720	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
49	0.697	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
50	0.630	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
51	0.537	+IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
52	0.429	+IX+XXXXXX
53	0.322	+IX+XXXX
54	0.228	+IX+XX
55	0.159	+IX+X
56	0.114	+IXX
57	0.092	+IXX
58	0.082	+IXX
59	0.080	+IXX
60	0.079	+IXX
61	0.081	+IXX
62	0.086	+IXX
63	0.095	+IXX
64	0.116	+IX+X
65	0.154	+IX+XX
66	0.216	+IXX+XX
67	0.302	+IXX+XXXX
68	0.400	+IXX+XXXXXX
69	0.499	+IXX+XXXXXXXX
70	0.588	+IXX+XXXXXXXXXX
71	0.655	+IXX+XXXXXXXXXXXX
72	0.684	+IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.231	+I+XXXXXX
2	0.050	+IX
3	0.053	+IX
4	-0.070	X+I+
5	-0.138	XX+I+
6	-0.162	XXX+I+
7	-0.158	XXX+I+
8	-0.128	XX+I+
9	-0.091	X+I+
10	-0.044	XI+
11	-0.025	XI+
12	-0.012	+I+
13	-0.027	XI+
14	-0.045	XI+
15	-0.076	X+I+
16	-0.139	XX+I+
17	-0.153	XXX+I+
18	-0.134	XX+I+
19	-0.068	X+I+
20	-0.025	XI+
21	0.039	+IX
22	0.168	+I+XXX
23	0.277	+I+XXXXXXXX
24	0.345	+I+XXXXXXXXXX
25	0.280	+I+XXXXXXXX
26	0.167	+I+XXX
27	0.069	+I+X
28	-0.025	XI+
29	-0.095	X+I+
30	-0.145	XXX+I+
31	-0.146	XXX+I+
32	-0.127	XX+I+
33	-0.090	X+I+
34	-0.043	XI+
35	-0.011	+I+
36	0.002	+I+
37	-0.021	XI+
38	-0.044	XI+
39	-0.086	X+I+
40	-0.122	XX+I+
41	-0.120	XX+I+
42	-0.125	XX+I+
43	-0.099	X+I+
44	-0.012	+I+
45	0.071	+I+X
46	0.151	+I+XXX
47	0.247	+I+XXXXXX
48	0.287	+I+XXXXXXXX
49	0.257	+I+XXXXXXXX
50	0.149	+I+XXX
51	0.089	+I+X
52	-0.002	+I+
53	-0.084	X+I+
54	-0.138	XX+I+
55	-0.144	XXX+I+
56	-0.129	XX+I+
57	-0.077	X+I+
58	-0.039	XI+
59	-0.014	+I+
60	-0.013	+I+
61	-0.014	+I+
62	-0.028	XI+
63	-0.069	X+I+
64	-0.098	X+I+
65	-0.140	XX+I+
66	-0.140	XX+I+
67	-0.069	X+I+
68	-0.008	+I+
69	0.058	+IX
70	0.128	+I+XX
71	0.222	+I+XXXXXX
72	0.306	+I+XXXXXXXX



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.231	+I+XXXXXX
2	-0.003	+I+
3	0.045	+IX
4	-0.097	X+I+
5	-0.109	XX+I+
6	-0.115	XXX+I+
7	-0.094	X+I+
8	-0.071	X+I+
9	-0.056	XI+
10	-0.036	XI+
11	-0.050	XI+
12	-0.051	XI+
13	-0.080	X+I+
14	-0.091	X+I+
15	-0.119	XX+I+
16	-0.179	XXX+I+
17	-0.187	XXXX+I+
18	-0.195	XXXX+I+
19	-0.165	XXXX+I+
20	-0.195	XXXX+I+
21	-0.196	XXXX+I+
22	-0.121	XX+I+
23	-0.029	XI+
24	0.079	+I+X
25	0.064	+I+X
26	0.035	+IX
27	0.020	+IX
28	0.010	+I+
29	0.007	+I+
30	-0.014	+I+
31	-0.011	+I+
32	-0.022	XI+
33	-0.021	XI+
34	-0.012	+I+
35	0.001	+I+
36	0.010	+I+
37	-0.009	+I+
38	-0.004	+I+
39	-0.020	+I+
40	-0.021	XI+
41	-0.011	+I+
42	-0.049	XI+
43	-0.077	X+I+
44	-0.057	XI+
45	-0.052	XI+
46	-0.053	XI+
47	-0.010	+I+
48	0.016	+I+
49	0.031	+IX
50	-0.018	+I+
51	0.025	+IX
52	0.011	+I+
53	0.008	+I+
54	-0.014	+I+
55	-0.013	+I+
56	-0.021	XI+
57	0.005	+I+
58	0.000	+I+
59	-0.003	+I+
60	-0.020	XI+
61	-0.005	+I+
62	0.013	+I+
63	0.006	+I+
64	0.011	+I+
65	-0.029	XI+
66	-0.048	XI+
67	-0.014	+I+
68	-0.021	XI+
69	-0.031	XI+
70	-0.057	XI+
71	-0.022	XI+
72	0.064	+I+X









REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.745	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	-0.062	X+I+
3	0.067	+I+X
4	-0.075	X+I+
5	0.006	+I+
6	0.024	+IX
7	0.015	+I+
8	0.004	+I+
9	-0.022	XI+
10	-0.003	+I+
11	-0.017	+I+
12	-0.002	+I+
13	-0.005	+I+
14	-0.005	+I+
15	-0.007	+I+
16	-0.032	XI+
17	0.008	+I+
18	0.010	+I+
19	-0.012	+I+
20	-0.096	X+I+
21	-0.078	X+I+
22	-0.038	XI+
23	-0.180	XXX+I+
24	-0.190	XXXX+I+
25	0.353	+I+XXXXXXXXXX
26	-0.050	XI+
27	-0.002	+I+
28	-0.038	XI+
29	0.007	+I+
30	0.012	+I+
31	0.007	+I+
32	-0.003	+I+
33	-0.018	+I+
34	0.013	+I+
35	-0.002	+I+
36	-0.006	+I+
37	-0.027	XI+
38	-0.002	+I+
39	0.005	+I+
40	0.000	+I+
41	0.026	+IX
42	-0.020	XI+
43	-0.028	XI+
44	-0.027	XI+
45	-0.037	XI+
46	-0.026	XI+
47	-0.126	XX+I+
48	-0.123	XX+I+
49	0.279	+I+XXXXXX
50	-0.049	XI+
51	-0.001	+I+
52	-0.053	XI+
53	0.000	+I+
54	-0.010	+I+
55	0.012	+I+
56	-0.003	+I+
57	0.015	+I+
58	-0.006	+I+
59	-0.007	+I+
60	-0.024	XI+
61	-0.003	+I+
62	0.019	+I+
63	-0.001	+I+
64	-0.028	XI+
65	-0.013	+I+
66	-0.011	+I+
67	-0.017	+I+
68	-0.035	XI+
69	-0.041	XI+
70	-0.029	XI+
71	-0.075	X+I+
72	-0.055	XI+

Se estima un modelo ARIMA con los siguientes parámetros:

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN
1	OZONO	MA	1	24	0.1000
2	OZONO	AR	1	1	0.1000
3	OZONO	AR	2	24	0.1000

La estimación se realiza, en primer lugar, mediante el método de mínimos cuadrados presentando la siguiente matriz de correlación y relación de parámetros:

	1	2	3
1	1.000		
2	0.079	1.000	
3	0.401	-0.056	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9199	0.0045	203.97
2	OZONO	AR	1	1	0.8126	0.0065	125.66
3	OZONO	AR	2	24	0.9801E-01	0.0120	8.15

Suma de los cuadrados = 629866.12

Grados de libertad = 8252

Cuadrado de la media = 76.33

La estimación por el método de retroceso presenta la siguiente matriz de correlación y relación de los parámetros:

	1	2	3
1	1.000		
2	0.079	1.000	
3	0.400	-0.057	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9208	0.0045	205.29
2	OZONO	AR	1	1	0.8126	0.0065	125.68
3	OZONO	AR	2	24	0.9873E-01	0.0120	8.22

Suma de los cuadrados = 629460.31

Grados de libertad = 8252

Cuadrado de la media = 76.28

La ecuación del modelo es:

$$(1-0.8126 B) (1-0.09873 B^{24}) (1-B^{24}) x_t = (1-0.9208 B^{24}) a_t$$

y el orden del modelo:

$$(1,0,0) \times (1,24,1)$$

Se realiza a continuación el cálculo de los coeficientes de autocorrelación y de autocorrelación parcial para comprobar el modelo. Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie	=	8255
Media de la serie	=	0.0817
Error standard de la media	=	0.0961
Valor T de la media (frente a cero)	=	0.8500

### FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

1- 12	.08	-.06	.04	-.03	-.05	-.03	-.02	0.0	-.01	0.0	-.01	-.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	49.	77.	90.	98.	118	123	126	126	127	127	128	128
13- 24	-.01	-.01	0.0	-.03	-.02	0.0	.04	.01	-.01	.07	.09	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	129	130	130	136	139	139	152	153	154	196	266	266
25- 36	.09	.07	.03	.01	0.0	-.01	-.01	-.01	-.02	-.01	.01	.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	336	375	380	381	381	382	383	383	385	385	386	387
37- 48	-.01	-.01	-.01	-.01	.02	.01	-.02	.02	.03	.03	.04	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	387	388	390	390	395	395	399	401	408	415	428	428
49- 60	.05	.02	.04	.03	0.0	-.01	-.01	-.02	0.0	0.0	0.0	-.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	448	452	468	473	474	474	475	477	477	477	477	478
61- 72	0.0	.01	.01	.02	-.01	-.02	.02	.02	0.0	-.01	0.0	.03
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	478	479	480	485	486	489	492	494	494	494	494	501

REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
1	0.077	I
2	-0.059	+I+X
3	0.040	XI+
4	-0.031	+IX
5	-0.049	XI+
6	-0.026	XI+
7	-0.016	+I+
8	-0.002	+I+
9	-0.012	+I+
10	-0.004	+I+
11	-0.010	+I+
12	-0.008	I+
13	-0.012	+I+
14	-0.009	+I+
15	0.004	+I+
16	-0.026	XI+
17	-0.020	XI+
18	0.003	+I+
19	0.039	+IX
20	0.012	+I+
21	-0.010	+I+
22	0.071	+I+X
23	0.092	+I+X
24	0.000	+I+
25	0.092	+I+X
26	0.069	+I+X
27	0.025	+IX
28	0.008	+I+
29	-0.001	+I+
30	-0.012	+I+
31	-0.009	+I+
32	-0.008	+I+
33	-0.015	+I+
34	-0.006	+I+
35	0.007	+I+
36	0.012	+I+
37	-0.006	+I+
38	-0.009	+I+
39	-0.014	+I+
40	-0.005	+I+
41	0.024	+IX
42	0.009	+I+
43	-0.020	+I+
44	0.016	+I+
45	0.030	+IX
46	0.029	+IX
47	0.040	+IX
48	-0.001	+I+
49	0.049	+IX
50	0.023	+IX
51	0.044	+IX
52	0.025	+IX
53	0.004	+I+
54	-0.010	+I+
55	-0.011	+I+
56	-0.015	+I+
57	0.003	+I+
58	-0.001	+I+
59	0.003	+I+
60	-0.011	+I+
61	0.002	+I+
62	0.011	+I+
63	0.011	+I+
64	0.024	+IX
65	-0.011	+I+
66	-0.016	+I+
67	0.020	+I+
68	0.015	+I+
69	0.002	+I+
70	-0.008	+I+
71	0.003	+I+
72	0.029	+IX



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
1	0.077	I
2	-0.065	+I+X
3	0.051	X+I+
4	-0.043	+IX
5	-0.037	XI+
6	-0.026	XI+
7	-0.014	+I+
8	0.000	+I+
9	-0.014	+I+
10	-0.004	+I+
11	-0.014	+I+
12	-0.008	+I+
13	-0.014	+I+
14	-0.009	+I+
15	0.003	+I+
16	-0.029	XI+
17	-0.017	+I+
18	-0.001	+I+
19	0.038	+IX
20	0.004	+I+
21	-0.010	+I+
22	0.069	+I+X
23	0.080	+I+X
24	-0.001	+I+
25	0.101	+I+XX
26	0.053	+IX
27	0.043	+IX
28	0.016	+I+
29	0.012	+I+
30	0.003	+I+
31	0.007	+I+
32	0.004	+I+
33	-0.008	+I+
34	0.002	+I+
35	0.013	+I+
36	0.019	+I+
37	-0.004	+I+
38	-0.004	+I+
39	-0.006	+I+
40	0.000	+I+
41	0.024	+IX
42	0.003	+I+
43	-0.018	+I+
44	0.007	+I+
45	0.008	+I+
46	0.021	+IX
47	0.027	+IX
48	-0.029	XI+
49	0.044	+IX
50	-0.001	+I+
51	0.045	+IX
52	0.014	+I+
53	0.009	+I+
54	-0.009	+I+
55	-0.003	+I+
56	-0.005	+I+
57	0.012	+I+
58	0.003	+I+
59	0.006	+I+
60	-0.012	+I+
61	0.003	+I+
62	0.014	+I+
63	0.014	+I+
64	0.021	+IX
65	-0.011	+I+
66	-0.015	+I+
67	0.015	+I+
68	0.010	+I+
69	-0.005	+I+
70	-0.020	XI+
71	-0.009	+I+
72	0.008	+I+



Comprobada la validez del modelo se realizan los pronósticos para los 96 casos siguientes:

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
8257	1.59241	8.75595
8258	5.63879	11.28246
8259	11.46912	12.67777
8260	12.47578	13.52046
8261	17.33211	14.04925
8262	17.95183	14.38779
8263	21.26241	14.60704
8264	18.36159	14.75004
8265	16.41682	14.84372
8266	13.49937	14.90525
8267	12.99389	14.94575
8268	11.88404	14.97243
8269	13.50056	14.99003
8270	16.70178	15.00163
8271	20.60421	15.00929
8272	24.39670	15.01435
8273	27.34390	15.01769
8274	31.27032	15.01989
8275	25.30261	15.02135
8276	16.27937	15.02231
8277	9.74211	15.02294
8278	9.51372	15.02336
8279	10.67946	15.02364
8280	9.63716	15.02382
8281	7.93314	15.11068
8282	11.12786	15.16776
8283	16.31964	15.20534
8284	16.89566	15.23010
8285	21.65879	15.24643
8286	20.31319	15.25721
8287	23.11235	15.26432
8288	20.94704	15.26901
8289	18.91241	15.27211
8290	15.46901	15.27416
8291	14.72029	15.27551
8292	13.34376	15.27640
8293	14.99221	15.27699
8294	17.91209	15.27738
8295	20.73330	15.27764
8296	23.54824	15.27781
8297	27.71803	15.27792
8298	30.99957	15.27799
8299	24.20846	15.27804
8300	16.23906	15.27807
8301	10.01939	15.27810
8302	9.94617	15.27811
8303	11.40844	15.27812
8304	10.34893	15.27812
8305	8.60506	15.30220
8306	11.70710	15.31808
8307	16.82884	15.32856
8308	17.35667	15.33547
8309	22.10597	15.34004
8310	20.56259	15.34305
8311	23.30821	15.34504
8312	21.21305	15.34635
8313	19.16752	15.34722
8314	15.67056	15.34779
8315	14.89649	15.34817
8316	13.49256	15.34842
8317	15.14329	15.34859
8318	18.03468	15.34870
8319	20.74856	15.34877
8320	23.46652	15.34882
8321	27.75662	15.34885
8322	30.97419	15.34887
8323	24.10153	15.34888
8324	16.23597	15.34889
8325	10.04749	15.34890
8326	9.98946	15.34890

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
8327	11.48088	15.34890
8328	10.41959	15.34890
8329	8.67172	15.36885
8330	11.76454	15.38200
8331	16.87932	15.39069
8332	17.40235	15.39641
8333	22.15026	15.40020
8334	20.58732	15.40269
8335	23.32764	15.40434
8336	21.23938	15.40543
8337	19.19277	15.40615
8338	15.69051	15.40663
8339	14.91393	15.40694
8340	13.50728	15.40715
8341	15.15823	15.40728
8342	18.04680	15.40737
8343	20.75009	15.40743
8344	23.45847	15.40747
8345	27.76045	15.40750
8346	30.97169	15.40751
8347	24.09098	15.40753
8348	16.23567	15.40753
8349	10.05026	15.40754
8350	9.99374	15.40754
8351	11.48804	15.40754
8352	10.42657	15.40755

ERROR STANDARD = 8.75595

ESTACIÓN 24

Los datos estadísticos de partida previos al análisis de la serie son los siguientes:

Nº de datos de la serie	=	8304
Media de la serie	=	29.0991
Error standard de la media	=	0.2925
Valor T de la media (frente a cero)	=	99.4872

FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

1- 12	.87	.71	.56	.44	.33	.23	.14	.08	.04	.02	.02	.02
ST.E.	.01	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02
13- 24	.02	.02	.04	.07	.12	.20	.29	.39	.49	.58	.65	.67
ST.E.	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.03	.03	.03	.03	.03
25- 36	.64	.57	.48	.38	.28	.19	.12	.07	.03	.02	0.0	0.0
ST.E.	.03	.03	.03	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04
37- 48	0.0	.01	.03	.07	.12	.19	.27	.37	.47	.55	.61	.63
ST.E.	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04
49- 60	.60	.54	.45	.35	.26	.18	.11	.06	.03	.01	-.01	-.01
ST.E.	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04
61- 72	-.01	0.0	.02	.05	.11	.18	.26	.35	.45	.53	.58	.61
ST.E.	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.04	.05	.05	.05

## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.869	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.710	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.563	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	0.443	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
5	0.330	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
6	0.228	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
7	0.142	+I+XXXX
8	0.081	+I+X
9	0.043	+IX
10	0.024	+IX
11	0.017	+I+
12	0.016	+I+
13	0.017	+I+
14	0.023	+IX
15	0.038	+IX
16	0.070	+I+X
17	0.124	+I+XX
18	0.198	+I+XXXX
19	0.288	+I+XXXXXXXX
20	0.388	+I+XXXXXXXXXXXX
21	0.490	+I+XXXXXXXXXXXXXXXX
22	0.582	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
23	0.648	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
24	0.673	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
25	0.641	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
26	0.570	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
27	0.476	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
28	0.375	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
29	0.276	+ IX+XXXXXX
30	0.190	+ IX+XXX
31	0.119	+ IX+X
32	0.067	+ IXX
33	0.035	+ IX+
34	0.016	+ I +
35	0.002	+ I +
36	0.000	+ I +
37	0.003	+ I +
38	0.014	+ I +
39	0.032	+ IX+
40	0.067	+ IXX
41	0.122	+ IX+X
42	0.191	+ IX+XXX
43	0.274	+ IX+XXXXXX
44	0.369	+ IX+XXXXXXXX
45	0.470	+ IX+XXXXXXXXXXXX
46	0.553	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXX
47	0.609	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
48	0.628	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
49	0.603	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
50	0.538	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
51	0.449	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
52	0.352	+ IX+XXXXXXXXXXXX
53	0.259	+ IX+XXXXXX
54	0.179	+ IX+XX
55	0.112	+ IX+X
56	0.063	+ IXX
57	0.028	+ IX+
58	0.008	+ I +
59	-0.006	+ I +
60	-0.010	+ I +
61	-0.009	+ I +
62	0.003	+ I +
63	0.022	+ IX+
64	0.054	+ IX+
65	0.108	+ IX+X
66	0.179	+ IX+XX
67	0.262	+ IX+XXXXXX
68	0.355	+ IX+XXXXXXXX
69	0.448	+ IX+XXXXXXXXXXXX
70	0.527	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXX
71	0.584	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
72	0.607	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.106	+I+XX
2	-0.046	XI+
3	-0.102	XX+I+
4	-0.024	XI+
5	-0.043	XI+
6	-0.062	X+I+
7	-0.095	X+I+
8	-0.089	X+I+
9	-0.073	X+I+
10	-0.045	XI+
11	-0.020	+I+
12	-0.012	+I+
13	-0.018	+I+
14	-0.033	XI+
15	-0.065	X+I+
16	-0.084	X+I+
17	-0.076	X+I+
18	-0.061	X+I+
19	-0.041	XI+
20	-0.006	+I+
21	0.040	+IX
22	0.099	+I+X
23	0.157	+I+XXX
24	0.214	+I+XXXX
25	0.152	+I+XXX
26	0.086	+I+X
27	0.027	+IX
28	-0.005	+I+
29	-0.050	XI+
30	-0.059	XI+
31	-0.073	X+I+
32	-0.074	X+I+
33	-0.049	XI+
34	-0.024	XI+
35	-0.042	XI+
36	-0.017	+I+
37	-0.033	XI+
38	-0.029	XI+
39	-0.062	X+I+
40	-0.078	X+I+
41	-0.052	XI+
42	-0.054	XI+
43	-0.048	XI+
44	-0.021	XI+
45	0.067	+I+X
46	0.104	+I+XX
47	0.139	+I+XX
48	0.171	+I+XXX
49	0.152	+I+XXX
50	0.091	+I+X
51	0.029	+IX
52	-0.013	+I+
53	-0.050	XI+
54	-0.049	XI+
55	-0.067	X+I+
56	-0.055	XI+
57	-0.058	XI+
58	-0.020	XI+
59	-0.039	XI+
60	-0.021	XI+
61	-0.040	XI+
62	-0.025	XI+
63	-0.053	XI+
64	-0.080	X+I+
65	-0.068	X+I+
66	-0.045	XI+
67	-0.040	XI+
68	0.000	+I+
69	0.056	+IX
70	0.080	+I+X
71	0.135	+I+XX
72	0.170	+I+XXX



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
1	0.106	I
2	-0.058	+I+XX
3	-0.092	XI+
4	-0.006	X+I+
5	-0.050	+I+
6	-0.065	XI+
7	-0.092	X+I+
8	-0.089	X+I+
9	-0.084	X+I+
10	-0.068	X+I+
11	-0.051	XI+
12	-0.051	XI+
13	-0.061	X+I+
14	-0.078	X+I+
15	-0.116	XX+I+
16	-0.143	XXX+I+
17	-0.151	XXX+I+
18	-0.163	XXX+I+
19	-0.173	XXX+I+
20	-0.171	XXX+I+
21	-0.160	XXX+I+
22	-0.127	XX+I+
23	-0.069	X+I+
24	0.027	+IX
25	0.019	+I+
26	0.024	+IX
27	0.022	+IX
28	0.019	+I+
29	-0.005	+I+
30	0.003	+I+
31	-0.007	+I+
32	-0.016	+I+
33	0.001	+I+
34	0.012	+I+
35	-0.021	XI+
36	0.007	+I+
37	-0.011	+I+
38	0.001	+I+
39	-0.021	XI+
40	-0.036	XI+
41	-0.014	+I+
42	-0.046	XI+
43	-0.071	X+I+
44	-0.092	X+I+
45	-0.054	XI+
46	-0.063	X+I+
47	-0.043	XI+
48	0.007	+I+
49	0.025	+IX
50	0.019	+I+
51	0.010	+I+
52	0.005	+I+
53	-0.011	+I+
54	0.006	+I+
55	-0.008	+I+
56	0.006	+I+
57	-0.008	+I+
58	0.021	+IX
59	-0.009	+I+
60	0.007	+I+
61	-0.009	+I+
62	0.015	+I+
63	0.000	+I+
64	-0.023	XI+
65	-0.014	+I+
66	-0.015	+I+
67	-0.044	XI+
68	-0.043	XI+
69	-0.038	XI+
70	-0.065	X+I+
71	-0.031	XI+
72	0.003	+I+











Se estima un modelo ARIMA con los siguientes parámetros:

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN
1	OZONO	MA	1	24	0.1000
2	OZONO	AR	1	1	0.1000

La estimación mediante el método de mínimos cuadrados nos presenta la siguiente matriz y la relación de parámetros:

	1	2
1	1.000	
2	0.130	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9329	0.0037	248.81
2	OZONO	AR	1	1	0.7444	0.0074	100.55

Suma de los cuadrados = 1167189.00

Grados de libertad = 8277

Cuadrado de la media = 141.02

La estimación mediante método por retroceso nos presenta la matriz de correlación y la relación de parámetros siguientes:

	1	2
1	1.000	
2	0.132	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	24	0.9341	0.0037	252.93
2	OZONO	AR	1	1	0.7449	0.0074	100.69

Suma de los cuadrados = 1166345.37

Grados de libertad = 8277

Cuadrado de la media = 140.91

La ecuación del modelo es:

$$(1-0.7449 B) (1-B^{24}) x_t = (1-0.9341 B^{24}) a_t$$

y el orden del modelo:

$$(1,0,0) \times (0,24,1)$$

Para comprobar el modelo se calculan las funciones de autocorrelación y de autocorrelación parcial para los residuos. Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie	=	8279
Media de la serie	=	0.1647
Error standard de la media	=	0.1304
Valor T de la media (frente a cero)	=	1.2626

### FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

1- 12	.08	-.06	-.09	.03	.02	.01	-.02	-.02	-.02	-.01	.02	.02
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	50.	80.	144	149	155	155	160	163	165	165	168	171
13- 24	.02	.01	-.01	-.02	-.01	0.0	.01	.03	.04	.05	.06	.06
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	175	175	176	178	179	179	180	186	197	217	242	268
25- 36	.05	.03	.02	.02	0.0	0.0	-.01	-.01	.01	.01	-.01	.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	287	295	298	301	301	301	302	302	303	304	305	306
37- 48	0.0	.01	-.01	-.01	.02	.01	0.0	0.0	.06	.05	.02	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	306	307	307	308	310	310	310	310	339	357	361	361
49- 60	.03	.02	.01	.01	-.01	.01	0.0	.01	0.0	.01	-.01	0.0
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	371	376	377	377	378	378	378	380	380	382	382	383
61- 72	-.01	.01	0.0	-.02	-.01	.01	.01	.02	.04	.01	.01	-.01
ST.E.	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01
L.-B. Q	383	384	384	387	387	388	389	392	407	408	409	409

REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.078	+I+X
2	-0.060	XI+
3	-0.088	X+I+
4	0.025	+IX
5	0.025	+IX
6	0.010	+I+
7	-0.024	XI+
8	-0.017	+I+
9	-0.016	+I+
10	-0.006	+I+
11	0.018	+I+
12	0.022	+IX
13	0.019	+I+
14	0.006	+I+
15	-0.009	+I+
16	-0.016	+I+
17	-0.011	+I+
18	0.001	+I+
19	0.013	+I+
20	0.025	+IX
21	0.037	+IX
22	0.049	+IX
23	0.055	+IX
24	0.056	+IX
25	0.047	+IX
26	0.030	+IX
27	0.019	+I+
28	0.021	+IX
29	-0.001	+I+
30	0.001	+I+
31	-0.008	+I+
32	-0.006	+I+
33	0.007	+I+
34	0.014	+I+
35	-0.010	+I+
36	0.011	+I+
37	0.000	+I+
38	0.008	+I+
39	-0.007	+I+
40	-0.010	+I+
41	0.015	+I+
42	0.007	+I+
43	0.002	+I+
44	0.004	+I+
45	0.059	+IX
46	0.046	+IX
47	0.024	+IX
48	-0.001	+I+
49	0.034	+IX
50	0.025	+IX
51	0.010	+I+
52	0.005	+I+
53	-0.007	+I+
54	0.008	+I+
55	-0.004	+I+
56	0.013	+I+
57	-0.005	+I+
58	0.015	+I+
59	-0.010	+I+
60	0.004	+I+
61	-0.011	+I+
62	0.010	+I+
63	-0.001	+I+
64	-0.017	+I+
65	-0.007	+I+
66	0.012	+I+
67	0.006	+I+
68	0.021	+IX
69	0.041	+IX
70	0.012	+I+
71	0.012	+I+
72	-0.007	+I+





REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.078	+I+X
2	-0.066	X+I+
3	-0.079	X+I+
4	0.035	+IX
5	0.010	+I+
6	0.004	+I+
7	-0.018	+I+
8	-0.011	+I+
9	-0.016	+I+
10	-0.009	+I+
11	0.017	+I+
12	0.017	+I+
13	0.019	+I+
14	0.009	+I+
15	-0.006	+I+
16	-0.013	+I+
17	-0.011	+I+
18	-0.001	+I+
19	0.011	+I+
20	0.025	+IX
21	0.038	+IX
22	0.050	+IX
23	0.055	+IX
24	0.057	+IX
25	0.050	+IX
26	0.036	+IX
27	0.027	+IX
28	0.030	+IX
29	0.005	+I+
30	0.010	+I+
31	-0.002	+I+
32	-0.004	+I+
33	0.008	+I+
34	0.010	+I+
35	-0.014	+I+
36	0.013	+I+
37	-0.004	+I+
38	0.006	+I+
39	-0.007	+I+
40	-0.010	+I+
41	0.015	+I+
42	-0.003	+I+
43	-0.005	+I+
44	-0.003	+I+
45	0.047	+IX
46	0.024	+IX
47	0.010	+I+
48	-0.004	+I+
49	0.028	+IX
50	0.010	+I+
51	0.002	+I+
52	0.009	+I+
53	-0.007	+I+
54	0.010	+I+
55	-0.006	+I+
56	0.013	+I+
57	-0.007	+I+
58	0.014	+I+
59	-0.012	+I+
60	0.004	+I+
61	-0.011	+I+
62	0.009	+I+
63	-0.004	+I+
64	-0.021	XI+
65	-0.006	+I+
66	0.003	+I+
67	-0.008	+I+
68	0.010	+I+
69	0.029	+IX
70	-0.005	+I+
71	0.005	+I+
72	-0.015	+I+

Comprobada la validez del modelo se realizan los pronósticos para los 96 casos siguientes:

PERÍODO	PRONOSTICO	ERR.ST.
8257	10.04154	11.90635
8258	14.91684	14.84679
8259	16.26322	16.25054
8260	17.34881	16.97951
8261	19.37800	17.37084
8262	21.18098	17.58424
8263	23.17582	17.70155
8264	23.74701	17.76631
8265	23.38217	17.80215
8266	23.27084	17.82200
8267	21.00734	17.83301
8268	15.40914	17.83912
8269	18.67047	17.84250
8270	19.71096	17.84438
8271	22.57435	17.84542
8272	23.30856	17.84600
8273	27.02566	17.84632
8274	28.75531	17.84650
8275	28.47405	17.84660
8276	26.00373	17.84665
8277	23.80565	17.84669
8278	20.56503	17.84670
8279	20.42890	17.84671
8280	20.36477	17.84672
8281	18.50747	17.86443
8282	21.22335	17.87425
8283	20.96112	17.87970
8284	20.84840	17.88272
8285	21.98495	17.88440
8286	23.12297	17.88533
8287	24.62246	17.88585
8288	24.82466	17.88614
8289	24.18493	17.88629
8290	23.86884	17.88638
8291	21.45281	17.88643
8292	15.74099	17.88646
8293	18.91767	17.88647
8294	19.89510	17.88648
8295	22.71152	17.88649
8296	23.41075	17.88649
8297	27.10178	17.88649
8298	28.81201	17.88649
8299	28.51629	17.88649
8300	26.03519	17.88649
8301	23.82909	17.88649
8302	20.58249	17.88649
8303	20.44191	17.88649
8304	20.37446	17.88649
8305	18.51469	17.90375
8306	21.22873	17.91332
8307	20.96512	17.91862
8308	20.85139	17.92157
8309	21.98717	17.92320
8310	23.12463	17.92411
8311	24.62369	17.92461
8312	24.82557	17.92489
8313	24.18562	17.92505
8314	23.86935	17.92513
8315	21.45319	17.92518
8316	15.74127	17.92521
8317	18.91788	17.92522
8318	19.89526	17.92523
8319	22.71164	17.92524
8320	23.41084	17.92524
8321	27.10185	17.92524
8322	28.81206	17.92524
8323	28.51632	17.92524
8324	26.03522	17.92524
8325	23.82911	17.92524
8326	20.58251	17.92524

---

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
8327	20.44192	17.92524
8328	20.37447	17.92524
8329	18.51469	17.94246
8330	21.22873	17.95201
8331	20.96513	17.95731
8332	20.85139	17.96024
8333	21.98717	17.96187
8334	23.12463	17.96278
8335	24.62369	17.96328
8336	24.82557	17.96356
8337	24.18562	17.96371
8338	23.86935	17.96380
8339	21.45319	17.96385
8340	15.74127	17.96387
8341	18.91788	17.96389
8342	19.89526	17.96390
8343	22.71164	17.96390
8344	23.41084	17.96391
8345	27.10185	17.96391
8346	28.81206	17.96391
8347	28.51632	17.96391
8348	26.03522	17.96391
8349	23.82911	17.96391
8350	20.58251	17.96391
8351	20.44192	17.96391
8352	20.37447	17.96391

ERROR STANDARD = 11.9064

### III.5.2 Comunidad Valenciana.

El estudio de esta zona comprende a la capital de Valencia y otros enclaves repartidos en la Comunidad.

Los datos recogidos en Valencia capital corresponden a cinco estaciones cuyas características se describen a continuación:

**Estación ARAGÓN** ( $0^{\circ} 21' 17''\text{W}$ ;  $39^{\circ} 28' 37''\text{N}$ ). Estación urbana situada en la Avda. Aragón. Corresponde a una zona residencial de tráfico intenso, siendo ésta la principal fuente contaminante. La distancia de la estación a las vías de tráfico es de 5 m.

**Estación LINARES** ( $0^{\circ} 23' 21''\text{W}$ ;  $39^{\circ} 28' 37''\text{N}$ ). Estación urbana situada en la calle del mismo nombre en la zona urbana de Olivereta. La zona está considerada como comercial-residencial y el tráfico alrededor de la estación es intenso. La distancia con las vías de tráfico es de 5 m. El nivel de contaminación global registrado en la estación puede considerarse elevado, siendo el tráfico la principal fuente contaminante.

**Estación NUEVO CENTRO** ( $0^{\circ} 23' 16' \text{W}$ ;  $39^{\circ} 28' 52' \text{N}$ ). Estación urbana situada en la Avda. Menéndez Pidal en una zona considerada comercial donde el tráfico alrededor de la estaciones es intenso. La distancia de la estación con las vías de tráfico es de 25 m. y el nivel de contaminación registrado es alto.

**Estación PISTA DE SILLA** ( $0^{\circ} 22' 32' \text{W}$ ;  $39^{\circ} 27' 33' \text{N}$ ). Estación urbana situada en la zona del Ensanche, zona considerada residencial con tráfico intenso alrededor de la estación. La distancia con las vías de tráfico es de 3 m. y el nivel global de contaminación registrado es medio. Como en las demás estaciones, el tráfico es la principal fuente contaminante.

Todas las estaciones son automáticas y están situadas a una altura (ASL) de 11 m. El ozono se registra mediante la técnica de absorción UV. La distribución de las estaciones sobre plano se muestra en la fig. 27.

Se han calculado los valores característicos registrados en Valencia en el período que se modeliza y se presentan en la Tabla 25. Los valores medios mensuales se presentan en la tabla 26. Debe advertirse que el valor de mayo de 1993 es inusualmente alto y ha sido atribuido a errores de medida en una de las estaciones por lo que no será tomado en los cálculos comparativos entre redes. En la Tabla 27 se presentan los valores medios calculados para los años 1994 y 1995 y en la figura 28 un resumen de las concentraciones medias de ozono tomadas en una de las estaciones que registra mayores niveles de este contaminante.

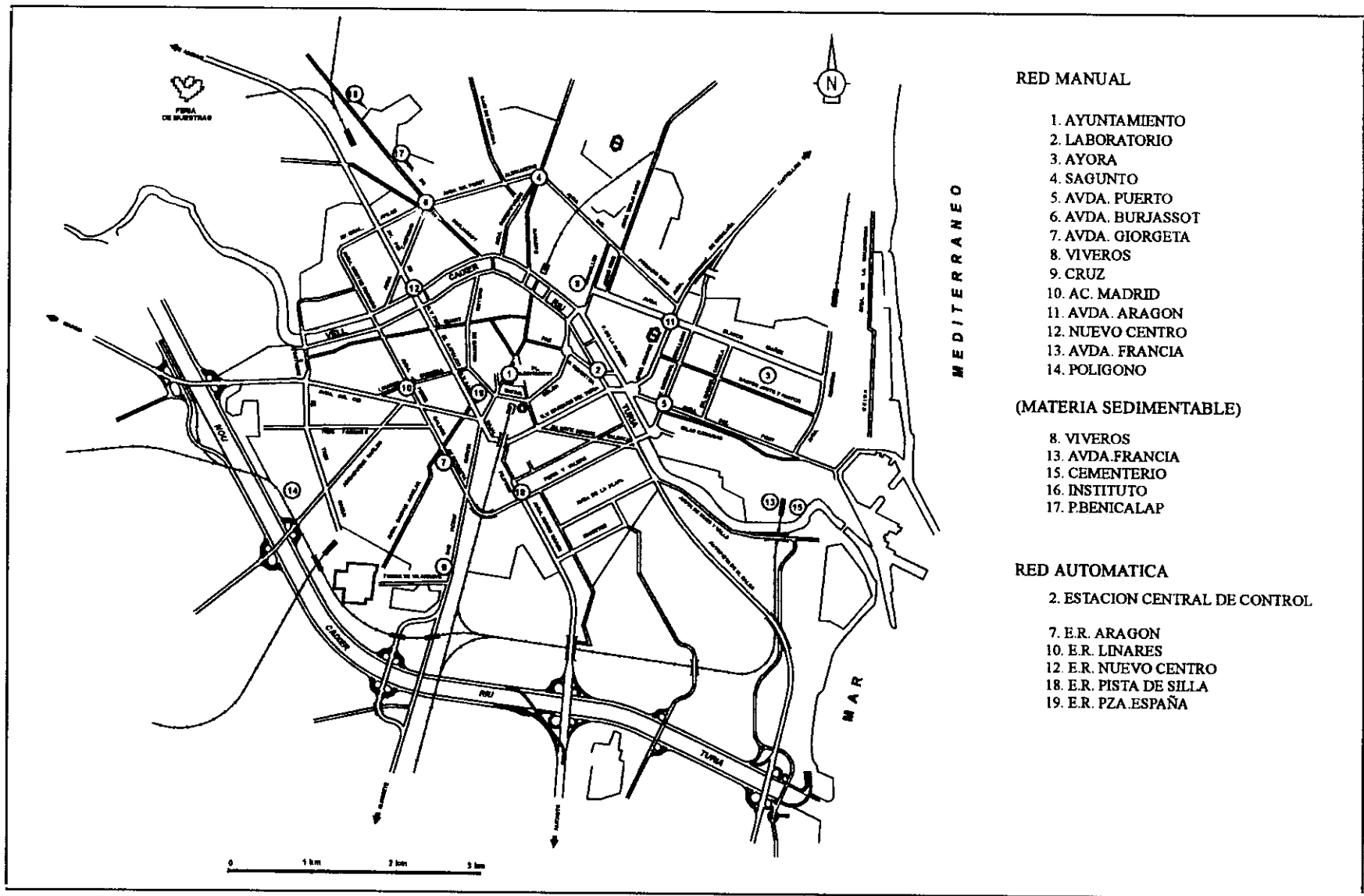


Figura 27. Red manual y automática de la ciudad de Valencia.

**Tabla 25. Valores medidos de ozono en Valencia.**

Mes y año	V. medio	V. máx.	Día	V. mín.	Día	Estación
10-1992	10,4	17,4	5	7,2	20	Aragón
11-1992	5,8	10,6	1	2,7	28	Aragón
12-1992	3,9	10,6	29	0,8	23	Aragón
01-1993	10,2	10,7	1	9,7	13	Aragón
02-1993	19,5	35,0	28	9,6	6	Aragón
03-1993	26,8	38,1	26	21,4	15	Aragón
10-1992	21,0	42,8	6	8,2	25	Linares
11-1992	10,1	20,0	1	6,4	30	Linares
12-1992	35,1	191,4	27	3,0	2	Linares
01-1993	45,1	75,1	12	20,8	29	Linares
03-1993	32,6	47,4	28	24,6	17	Linares
10-1992	31,9	60,6	5	17,8	13	NCentro
11-1992	19,0	38,9	1	13,0	30	NCentro
05-1993	47,2	84,5	5	28,1	11	NCentro
10-1992	28,2	42,8	6	15,2	13	Pista
11-1992	18,1	30,2	17	11,4	30	Pista
01-1993	23,5	57,7	18	7,0	16	Pista
02-1993	25,2	50,4	3	11,1	10	Pista
04-1993	173,9	282,3	10	95,8	29	Pista
05-1993	208,6	384,4	5	123,5	7	Pista

**Tabla 26. Valores medios mensuales en la Red de Valencia.**

10-1992	22,7
11-1992	13,25
12-1992	19,5
01-1993	26,27
02-1993	22,35
03-1993	29,7
05-1993	127,9

**Tabla 27. Valores medios de ozono en la ciudad de Valencia para el período 1994-1995 (en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ )**

LINARES	ARAGÓN	N. CENTRO	PL. ESPAÑA	PISTA DE SILLA
27,3	19,9	33,7	23,3	33,7

Dentro de la evolución general de las redes, Valencia no es un caso aislado encontrándose que entre 1991 y 1992, prácticamente, todas sus estaciones funcionaron de forma discontinua en lo que a medidas de ozono se refiere. Para dar una presentación más completa a los datos se tomarán los valores registrados en los tres últimos meses de 1992 y en los cinco primeros de 1993 resultando, en conjunto, una serie temporal de 1.492 valores. Los datos pueden consultarse en la parte II del ANEXO.

El menor tamaño del núcleo de medida, la proximidad de las estaciones, el registro de series incompletas y la búsqueda de un tratamiento más simplificado ha llevado a la consideración de promediar los datos y trabajar conjuntamente sobre ellos. El tratamiento sigue la misma metodología aplicada a los datos de las estaciones de Madrid que comienza con la descripción de la serie, con sucesivas modificaciones en la anchura de banda, y el análisis espectral para apreciar la presencia de periodicidad. Posteriormente, el cálculo de las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial confirmarán la periodicidad asociada a los ciclos diarios. Las sucesivas diferenciaciones la irán eliminando permitiendo modelizar la serie. Después de su estimación, se chequearán las series de residuos, obteniéndose las mismas funciones que demostrarán la adecuación del modelo. Finalmente, se realizará el cálculo de los pronósticos para las 96 medidas posteriores.



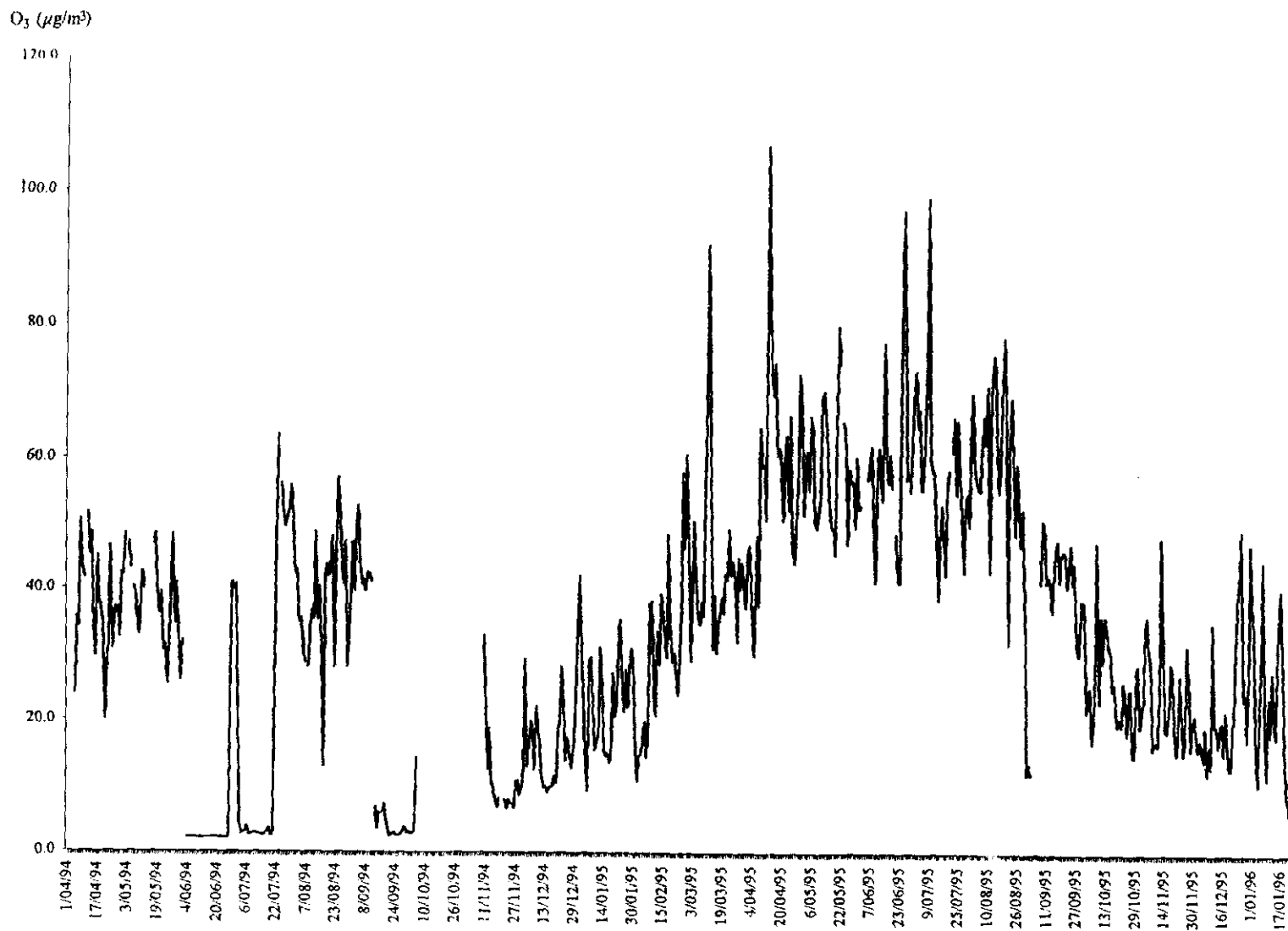


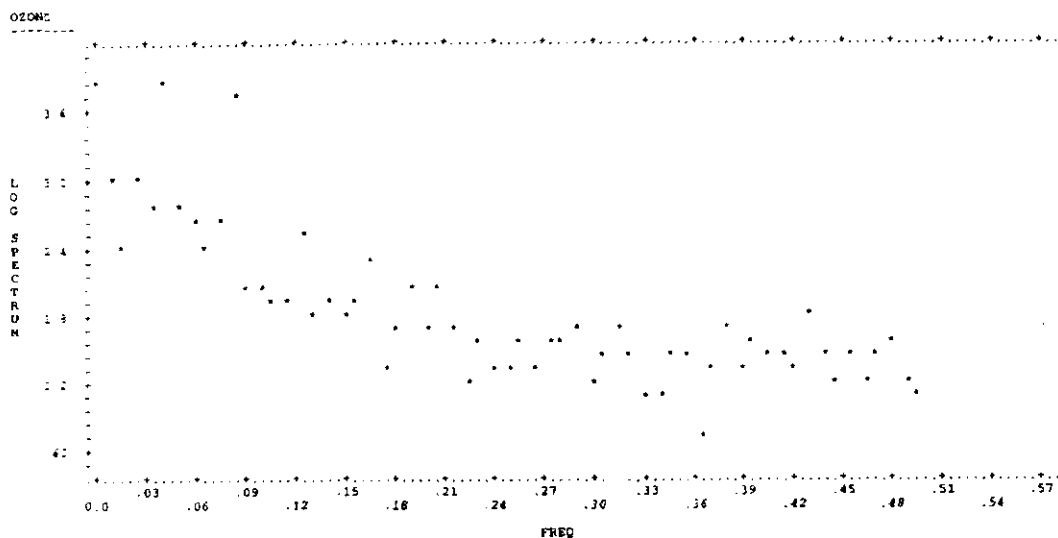
Fig.28. Resumen de concentraciones medias de ozono (P .Silla, Valencia, 1994-1996)

Para el cálculo del espectro, los datos estadísticos de partida son los siguientes:

Nº de datos de la serie: 1442 casos  
 Media: 23,2136  
 Pendiente: -0,0133  
 Desviación standard: 15,6512  
 Valores perdidos: 9

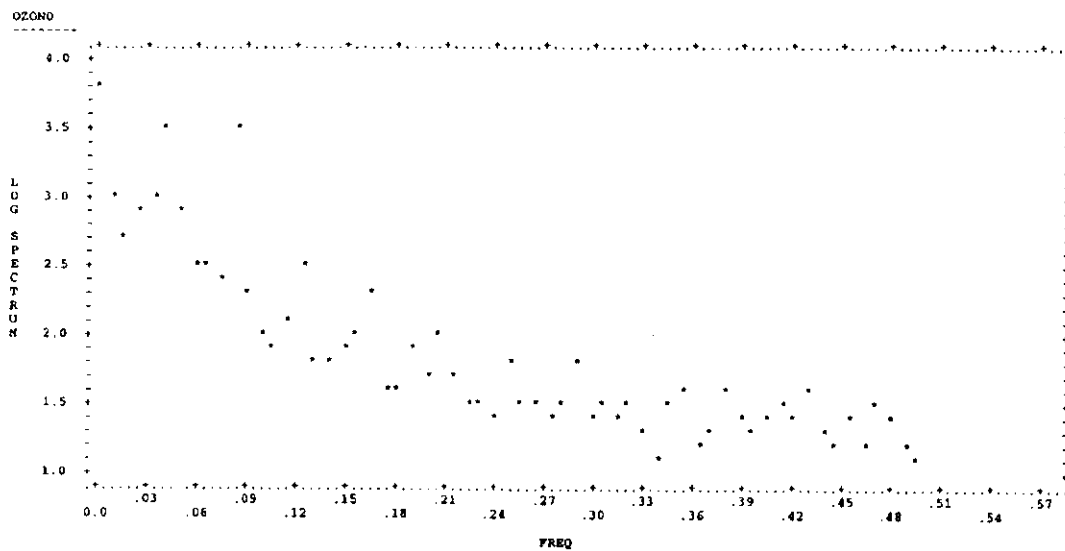
Anchura de banda 0,0034

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		6,465E+03	0,2562	2,903	
0,0083	121,0	9,331E+02	0,2645	3,781	3,162E+01
0,0165	60,50	2,533E+02	0,2727	3,667	1,869E+01
0,0248	40,33	9,656E+02	0,2810	3,559	3,740E+01
0,0331	30,25	6,342E+02	0,2893	3,457	3,882E+01
0,413	24,20	6,918E+03	0,2975	3,361	4,541E+01
0,0496	20,17	5,990E+02	0,3058	3,270	1,578E+01
0,0579	17,29	4,722E+02	0,3140	3,184	2,420E+01
0,0661	15,12	2,347E+02	0,3223	3,103	4,423E+01
0,0744	13,44	4,802E+02	0,3306	3,025	3,091E+01
0,0826	12,10	6,003E+03	0,3388	2,951	1,233E+01
0,0909	11,00	1,007E+02	0,3471	2,881	1,204E+01
0,0992	10,08	1,056E+02	0,3554	2,814	2,509E+01
0,1074	9,308	9,199E+01	0,3636	2,750	2,766E+01
0,1157	8,643	8,254E+01	0,3719	2,689	4,755E+00
0,1240	8,067	3,295E+02	0,3802	2,630	2,351E+01
0,1322	7,522	6,426E+01	0,3884	2,574	4,383E+01
0,1405	7,002	7,616E+01	0,3967	2,521	2,075E+01
0,1488	6,502	6,391E+01	0,4050	2,469	3,196E+01
0,1570	6,068	8,970E+01	0,4132	2,420	2,821E+01
0,1653	6,050	1,814E+02	0,4215	2,373	2,503E+01
0,1736	5,762	2,203E+01	0,4298	2,327	2,144E+01
0,1818	5,500	4,319E+01	0,4380	2,283	5,549E+01
0,1901	5,261	9,995E+01	0,4463	2,241	2,993E+01
0,1983	5,042	4,293E+01	0,4545	2,200	1,699E+01
0,2066	4,840	1,153E+02	0,4628	2,161	2,652E+01
0,2149	4,654	4,919E+01	0,4711	2,123	1,795E+01
0,2231	4,481	1,788E+01	0,4793	2,086	3,083E+01
0,2314	4,321	4,075E+01	0,4876	2,051	3,849E+01
0,2397	4,172	2,060E+01	0,4959	2,017	1,476E+01
0,2479	4,033	2,262E+01			



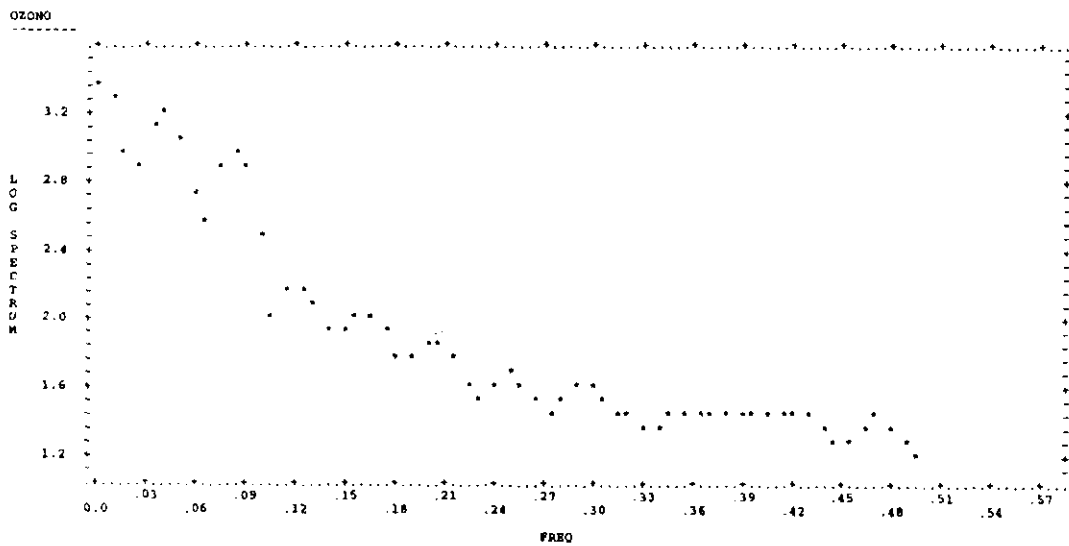
Anchura de banda 0,0117

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000			0,2562	3,903	
0,0083	121,0	5,697E+03	0,2645	3,781	3,324E+01
0,0165	60,50	9,649E+02	0,2727	3,667	2,948E+01
0,0248	40,33	4,467E+02	0,2810	3,559	2,294E+01
0,0331	30,25	8,790E+02	0,2893	3,457	3,050E+01
0,413	24,20	9,006E+02	0,2975	3,361	5,986E+01
0,0496	20,17	3,114E+03	0,3058	3,270	2,309E+01
0,0579	17,29	7,213E+02	0,3140	3,184	2,898E+01
0,0661	15,12	2,822E+02	0,3223	3,103	2,805E+01
0,0744	13,44	3,070E+02	0,3306	3,025	3,241E+01
0,0826	12,10	2,609E+02	0,3388	2,951	2,077E+01
0,0909	11,00	2,984E+03	0,3471	2,881	1,245E+01
0,0992	10,08	2,068E+02	0,3554	2,814	3,049E+01
0,1074	9,308	9,105E+01	0,3636	2,750	4,023E+01
0,1157	8,643	8,484E+01	0,3719	2,689	1,538E+01
0,1240	8,067	1,145E+02	0,3802	2,630	2,089E+01
0,1322	7,562	3,037E+02	0,3884	2,574	4,006E+01
0,1405	7,118	6,262E+01	0,3967	2,521	2,543E+01
0,1488	6,722	5,765E+01	0,4050	2,469	2,029E+01
0,1570	6,368	7,443E+01	0,4132	2,420	2,375E+01
0,1653	6,050	1,022E+02	0,4215	2,373	3,118E+01
0,1736	5,762	1,869E+02	0,4298	2,327	2,423E+01
0,1818	5,500	4,190E+01	0,4380	2,283	3,937E+01
0,1901	5,261	4,102E+01	0,4463	2,241	2,065E+01
0,1983	5,042	8,022E+01	0,4545	2,200	1,626E+01
0,2066	4,840	4,695E+01	0,4628	2,161	2,445E+01
0,2149	4,654	1,005E+02	0,4711	2,123	1,738E+01
0,2231	4,481	5,165E+01	0,4793	2,086	3,095E+01
0,2314	4,321	2,907E+01	0,4876	2,051	2,593E+01
0,2397	4,172	3,538E+01	0,4959	2,017	1,512E+01
0,2479	4,033	2,483E+01			
		6,190E+01			



Anchura de banda 0,0448

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000			0,2562	3,903	
0,0083	121,0	2,511E+03	0,2645	3,781	4,111E+01
0,0165	60,50	1,949E+03	0,2727	3,667	3,229E+01
0,0248	40,33	9,924E+02	0,2810	3,559	2,979E+01
0,0331	30,25	8,314E+02	0,2893	3,457	3,405E+01
0,413	24,20	1,302E+03	0,2975	3,361	4,044E+01
0,0496	20,17	1,508E+03	0,3058	3,270	3,940E+01
0,0579	17,29	1,130E+03	0,3140	3,184	3,293E+01
0,0661	15,12	5,294E+02	0,3223	3,103	2,995E+01
0,0744	13,44	3,656E+02	0,3306	3,025	2,823E+01
0,0826	12,10	7,400E+02	0,3388	2,951	2,390E+01
0,0909	11,00	9,733E+02	0,3471	2,881	2,267E+01
0,0992	10,08	7,379E+02	0,3554	2,814	2,636E+01
0,1074	9,308	2,767E+02	0,3636	2,750	2,810E+01
0,1157	8,643	1,079E+02	0,3719	2,689	2,610E+01
0,1240	8,067	1,355E+02	0,3802	2,630	2,624E+01
0,1322	7,562	1,475E+02	0,3884	2,574	2,913E+01
0,1405	7,118	1,160E+02	0,3967	2,521	2,893E+01
0,1488	6,722	7,680E+01	0,4050	2,469	2,590E+01
0,1570	6,368	7,954E+01	0,4132	2,420	2,604E+01
0,1653	6,050	1,056E+02	0,4215	2,373	2,786E+01
0,1736	5,762	1,064E+02	0,4298	2,327	2,969E+01
0,1818	5,500	8,016E+01	0,4380	2,283	2,780E+01
0,1901	5,261	5,896E+01	0,4463	2,241	2,366E+01
0,1983	5,042	5,814E+01	0,4545	2,200	2,062E+01
0,2066	4,840	6,618E+01	0,4628	2,161	2,078E+01
0,2149	4,654	6,646E+01	0,4711	2,123	2,379E+01
0,2231	4,481	5,590E+01	0,4793	2,086	2,534E+01
0,2314	4,321	3,945E+01	0,4876	2,051	2,348E+01
0,2397	4,172	3,251E+01	0,4959	2,017	1,840E+01
0,2479	4,033	3,936E+01			
		4,445E+01			





REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+
		I
1	0.826	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.657	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.487	+ IX+XXXXXXXXXXXXX
4	0.329	+ IX+XXXXXX
5	0.204	+ IX+XX
6	0.107	+ IX+X
7	0.053	+ IX
8	0.031	+ IX
9	0.045	+ IX
10	0.077	+ IX+
11	0.103	+ IX
12	0.109	+ IX
13	0.099	+ IX+
14	0.065	+ IX+
15	0.024	+ IX
16	-0.007	+ I
17	-0.012	+ I
18	0.011	+ I
19	0.082	+ IX+
20	0.171	+ IX+X
21	0.274	+ IX+XXXX
22	0.373	+ IX+XXXXXX
23	0.475	+ IX+XXXXXXXX
24	0.522	+ IX+XXXXXXXXXX
25	0.491	+ IX+XXXXXXXXXX
26	0.399	+ IX+XXXXXX
27	0.282	+ IX+XXXX
28	0.176	+ IX+X
29	0.082	+ IX+
30	0.028	+ IX
31	0.023	+ IX
32	0.032	+ IX
33	0.058	+ IX
34	0.099	+ IX+
35	0.119	+ IX
36	0.132	+ IX
37	0.129	+ IX
38	0.095	+ IX+
39	0.053	+ IX
40	0.023	+ IX
41	0.015	+ I
42	0.038	+ IX
43	0.079	+ IX+
44	0.158	+ IX+X
45	0.244	+ IX+XXXX
46	0.333	+ IX+XXXXXX
47	0.403	+ IX+XXXXXXXX
48	0.429	+ IX+XXXXXXXXXX
49	0.376	+ IX+XXXXXX
50	0.277	+ IX+XXXX
51	0.179	+ IX
52	0.078	+ IX
53	0.001	+ I
54	-0.054	+ XI
55	-0.057	+ XI
56	-0.038	+ XI
57	0.003	+ I
58	0.054	+ IX
59	0.088	+ IX+
60	0.102	+ IX+
61	0.101	+ IX+
62	0.072	+ IX
63	0.032	+ IX
64	0.004	+ I
65	-0.005	+ I
66	0.003	+ I
67	0.046	+ IX
68	0.113	+ IX+
69	0.192	+ IX+X
70	0.269	+ IX+XXXX
71	0.341	+ IX+XXXXXX
72	0.369	+ IX+XXXXXX



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	-0.016	+I+
2	0.004	+I+
3	-0.035	XI+
4	-0.095	X+I+
5	-0.078	X+I+
6	-0.128	XX+I+
7	-0.089	X+I+
8	-0.103	XX+I+
9	-0.053	XI+
10	0.019	+I+
11	0.056	+IX
12	0.050	+IX
13	0.068	+I+X
14	0.020	+I+
15	-0.030	XI+
16	-0.072	X+I+
17	-0.079	X+I+
18	-0.140	XX+I+
19	-0.051	XI+
20	-0.044	XI+
21	0.013	+I+
22	-0.009	+I+
23	0.158	+I+XXX
24	0.221	+I+XXXXXX
25	0.179	+I+XXX
26	0.070	+ IXX
27	-0.031	+XI +
28	-0.037	+XI +
29	-0.111	X+XI +
30	-0.143	XX+XI +
31	-0.039	+XI +
32	-0.050	+KI +
33	-0.041	+XI +
34	0.057	+ IX+
35	0.024	+ IX+
36	0.046	+ IX+
37	0.087	+ IXX
38	0.026	+ IX+
39	-0.035	+XI +
40	-0.064	XXI +
41	-0.088	XXI +
42	-0.053	+XI +
43	-0.108	X+XI +
44	-0.021	+XI +
45	-0.008	+ I +
46	0.056	+ IX+
47	0.123	+ IX+X
48	0.228	+ IX+XXXX
49	0.131	+ IX+X
50	-0.002	+ I +
51	0.009	+ I +
52	-0.071	XXI +
53	-0.062	XXI +
54	-0.148	XX+XI +
55	-0.067	XXI +
56	-0.060	+XI +
57	-0.032	+XI +
58	0.051	+ IX+
59	0.058	+ IX+
60	0.043	+ IX+
61	0.081	+ IXX
62	0.032	+ IX+
63	-0.035	+XI +
64	-0.052	+XI +
65	-0.052	+XI +
66	-0.098	XXI +
67	-0.068	XXI +
68	-0.037	+XI +
69	0.004	+ I +
70	0.016	+ I +
71	0.126	+ IX+X
72	0.203	+ IX+XXX





REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		I
1	-0.016	+I+
2	0.004	+I+
3	-0.035	XI+
4	-0.096	X+I+
5	-0.082	X+I+
6	-0.135	XX+I+
7	-0.108	XX+I+
8	-0.135	XX+I+
9	-0.103	XX+I+
10	-0.045	XI+
11	-0.009	+I+
12	-0.021	XI+
13	0.004	+I+
14	-0.032	XI+
15	-0.072	X+I+
16	-0.108	XX+I+
17	-0.111	XX+I+
18	-0.185	XXXX+I+
19	-0.119	XX+I+
20	-0.138	XX+I+
21	-0.114	XX+I+
22	-0.180	XXX+I+
23	-0.026	XI+
24	0.077	+I+X
25	0.107	+I+XX
26	0.040	+IX
27	-0.019	+I+
28	0.001	+I+
29	-0.048	XI+
30	-0.107	XX+I+
31	-0.003	+I+
32	-0.008	+I+
33	-0.037	XI+
34	0.022	+IX
35	-0.026	XI+
36	-0.042	XI+
37	0.020	+IX
38	-0.011	+I+
39	-0.040	XI+
40	-0.042	XI+
41	-0.040	XI+
42	0.001	+I+
43	-0.070	X+I+
44	-0.048	XI+
45	-0.064	X+I+
46	-0.025	XI+
47	-0.005	+I+
48	0.113	+I+XX
49	0.070	+I+X
50	-0.028	XI+
51	0.010	+I+
52	-0.013	+I+
53	0.033	+IX
54	-0.048	XI+
55	0.005	+I+
56	-0.011	+I+
57	-0.035	XI+
58	0.005	+I+
59	0.006	+I+
60	-0.022	XI+
61	0.021	+IX
62	0.004	+I+
63	-0.029	XI+
64	0.003	+I+
65	0.006	+I+
66	-0.027	XI+
67	-0.016	+I+
68	-0.038	XI+
69	-0.024	XI+
70	-0.064	X+I+
71	-0.009	+I+
72	0.048	+IX







REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.707	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.115	+I+XX
3	-0.002	+I+
4	-0.026	XI+
5	0.016	+I+
6	-0.025	XI+
7	-0.067	X+I+
8	-0.026	XI+
9	0.012	+I+
10	0.004	+I+
11	0.010	+I+
12	-0.014	+I+
13	-0.014	+I+
14	-0.013	+I+
15	-0.017	+I+
16	-0.041	XI+
17	-0.050	XI+
18	-0.059	XI+
19	0.026	+IX
20	-0.076	X+I+
21	-0.095	X+I+
22	-0.132	XX+I+
23	-0.061	X+I+
24	-0.255	XXXXX+I+
25	0.402	+I+XXXXXXXXXXXX
26	0.047	+IX
27	-0.052	XI+
28	0.012	+I+
29	0.005	+I+
30	0.032	+IX
31	0.017	+I+
32	-0.013	+I+
33	-0.005	+I+
34	0.001	+I+
35	-0.018	+I+
36	0.022	+IX
37	0.008	+I+
38	-0.018	+I+
39	0.000	+I+
40	-0.010	+I+
41	-0.006	+I+
42	0.019	+I+
43	-0.026	XI+
44	-0.032	XI+
45	-0.055	XI+
46	-0.057	XI+
47	-0.079	X+I+
48	-0.145	XXX+I+
49	0.214	+I+XXXXX
50	-0.010	+I+
51	-0.023	XI+
52	-0.019	+I+
53	-0.009	+I+
54	-0.065	X+I+
55	0.045	+IX
56	0.011	+I+
57	-0.053	XI+
58	0.025	+IX
59	-0.001	+I+
60	-0.022	XI+
61	-0.001	+I+
62	-0.053	XI+
63	0.016	+I+
64	0.029	+IX
65	-0.033	XI+
66	0.021	+IX
67	-0.007	+I+
68	-0.046	XI+
69	-0.032	XI+
70	-0.048	XI+
71	-0.034	XI+
72	-0.089	X+I+



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	-0.245	XXXXX+I+
2	-0.035	XI+
3	-0.032	XI+
4	-0.067	X+I+
5	0.000	+I+
6	0.016	+I+
7	-0.040	XI+
8	-0.047	XI+
9	-0.018	+I+
10	-0.023	XI+
11	0.013	+I+
12	-0.002	+I+
13	-0.004	+I+
14	-0.002	+I+
15	0.017	+I+
16	0.013	+I+
17	0.014	+I+
18	-0.067	X+I+
19	0.065	+I+X
20	0.018	+I+
21	0.041	+IX
22	-0.049	XI+
23	0.132	+I+XX
24	-0.501	XXXXXXXXXXXXX+I+
25	0.159	+ IX+XX
26	0.079	+ IXX
27	-0.030	+XI +
28	0.052	+ IX+
29	-0.048	+XI +
30	0.000	+ I +
31	0.053	+ IX+
32	0.038	+ IX+
33	0.000	+ I +
34	0.027	+ IX+
35	-0.037	+XI +
36	0.007	+ I +
37	0.013	+ I +
38	-0.000	+ I +
39	-0.010	+ I +
40	0.000	+ I +
41	-0.033	+XI +
42	0.086	+ IXX
43	-0.063	XXI +
44	0.018	+ I +
45	-0.015	+ I +
46	0.066	+ IXX
47	-0.023	+XI +
48	0.028	+ IX+
49	-0.023	+XI +
50	-0.065	XXI +
51	0.053	+ IX+
52	-0.026	+XI +
53	0.061	+ IXX
54	-0.061	XXI +
55	-0.037	+XI +
56	0.021	+ IX+
57	-0.020	+XI +
58	-0.005	+ I +
59	0.042	+ IX+
60	-0.024	+XI +
61	0.020	+ IX+
62	-0.021	+XI +
63	-0.011	+ I +
64	0.025	+ IX+
65	0.015	+ I +
66	-0.043	+XI +
67	0.038	+ IX+
68	-0.013	+ I +
69	0.006	+ I +
70	-0.031	+XI +
71	0.006	+ I +
72	-0.000	+ I +





REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	-0.245	XXXXX+I+
2	-0.101	XX+I+
3	-0.071	X+I+
4	-0.106	XX+I+
5	-0.057	XI+
6	-0.016	+I+
7	-0.058	XI+
8	-0.091	X+I+
9	-0.076	X+I+
10	-0.075	X+I+
11	-0.046	XI+
12	-0.046	XI+
13	-0.044	XI+
14	-0.040	XI+
15	-0.018	+I+
16	-0.010	+I+
17	-0.003	+I+
18	-0.084	X+I+
19	0.018	+I+
20	0.027	+IX
21	0.056	+IX
22	-0.026	XI+
23	0.150	+I+XXX
24	-0.476	XXXXXXXXXXXXX+I+
25	-0.094	X+I+
26	0.006	+I+
27	-0.057	XI+
28	-0.048	XI+
29	-0.070	X+I+
30	-0.051	XI+
31	-0.021	XI+
32	-0.028	XI+
33	-0.035	XI+
34	-0.014	+I+
35	-0.050	XI+
36	-0.036	XI+
37	-0.007	+I+
38	-0.029	XI+
39	-0.018	+I+
40	-0.020	+I+
41	-0.046	XI+
42	0.004	+I+
43	0.005	+I+
44	0.026	+IX
45	0.027	+IX
46	0.046	+IX
47	0.106	+I+XX
48	-0.250	XXXXX+I+
49	-0.018	+I+
50	-0.006	+I+
51	-0.009	+I+
52	-0.020	XI+
53	0.035	+IX
54	-0.075	X+I+
55	-0.040	XI+
56	0.021	+IX
57	-0.054	XI+
58	-0.028	XI+
59	-0.004	+I+
60	-0.024	XI+
61	0.029	+IX
62	-0.044	XI+
63	-0.055	XI+
64	0.010	+I+
65	-0.045	XI+
66	-0.014	+I+
67	0.019	+I+
68	0.004	+I+
69	0.021	+IX
70	0.005	+I+
71	0.056	+IX
72	-0.203	XXXXX+I+

Se estima un modelo ARIMA con los siguientes parámetros:

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN
1	OZONO	MA	1	24	0.1000
2	OZONO	AR	1	1	0.1000

La estimación se realiza, en primer lugar por el método de mínimos cuadrados dando la matriz de correlación y los parámetros siguientes:

	1	2
1	1.000	
2	-0.020	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	1	0.2293	0.0258	8.90
2	OZONO	MA	2	24	0.8129	0.0152	53.36

Suma de los cuadrados = 108458.64

Grados de libertad = 1424

Cuadrado de la media = 76.16

Utilizando el método por retroceso, la nueva matriz de correlación y la relación de parámetros son los siguientes:

	1	2
1	1.000	
2	-0.058	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	1	0.2115	0.0256	8.27
2	OZONO	MA	2	24	0.9258	0.0091	101.23

Suma de los cuadrados = 96814.27

Grados de libertad = 1424

Cuadrado de la media = 67.99

La ecuación del modelo es:

$$(1-B) (1-B^{24}) x_t = (1 - 0,2115 B) (1 - 0,9258 B^{24}) a_t$$

y el orden del modelo:

$$(0,1,1) \times (0,24,1)$$

Se calcula, a continuación, las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial para los residuos con objeto de comprobar el modelo. Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie	=	1426
Media de la serie	=	-0,0171
Error standard de la media	=	0,2183
Valor T de la media (frente a cero)	=	-0,0782

### FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

1- 12	.02	-.06	-.06	-.07	-.03	-.05	-.04	-.06	-.05	-.03	-.02	-.02
ST.E.	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03
L.-B. Q	.40	6.0	12.	20.	21.	25.	28.	34.	38.	39.	39.	40.
13- 24	0.0	-.01	-.01	-.02	-.02	-.05	.04	.02	.01	-.05	.04	.03
ST.E.	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03
L.-B. Q	40.	40.	41.	41.	42.	46.	48.	49.	49.	52.	55.	56.
25- 36	.10	.03	-.03	-.01	-.05	-.05	.04	.03	-.02	.02	-.03	-.01
ST.E.	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03
L.-B. Q	70.	72.	74.	74.	78.	82.	84.	85.	86.	86.	88.	88.
37- 48	.03	0.0	-.03	-.01	-.02	.05	-.02	.02	.01	.03	.02	.03
ST.E.	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03
L.-B. Q	89.	89.	91.	91.	91.	94.	95.	95.	95.	96.	97.	99.
49- 60	.02	-.05	0.0	-.03	0.0	-.07	-.01	0.0	-.02	.03	.01	-.01
ST.E.	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03
L.-B. Q	99.	103	103	105	105	112	112	112	112	113	113	114
61- 72	.03	0.0	-.01	.01	.03	0.0	.01	0.0	0.0	-.03	.01	0.0
ST.E.	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03	.03
L.-B. Q	115	115	115	115	116	116	116	116	116	118	118	118

REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.016	+I+
2	-0.063	X+I+
3	-0.065	X+I+
4	-0.074	X+I+
5	-0.030	XI+
6	-0.055	XI+
7	-0.044	XI+
8	-0.062	X+I+
9	-0.055	XI+
10	-0.027	XI+
11	-0.016	+I+
12	-0.023	XI+
13	0.004	+I+
14	-0.014	+I+
15	-0.014	+I+
16	-0.021	XI+
17	-0.019	+I+
18	-0.054	XI+
19	0.038	+IX
20	0.018	+I+
21	0.011	+I+
22	-0.046	XI+
23	0.045	+IX
24	0.029	+IX
25	0.099	+I+X
26	0.034	+IX
27	-0.034	XI+
28	-0.012	+I+
29	-0.050	XI+
30	-0.053	XI+
31	0.040	+IX
32	0.026	+IX
33	-0.016	+I+
34	0.023	+IX
35	-0.035	XI+
36	-0.014	+I+
37	0.025	+IX
38	-0.002	+I+
39	-0.029	XI+
40	-0.011	+I+
41	-0.015	+I+
42	0.046	+IX
43	-0.016	+I+
44	0.018	+I+
45	0.015	+I+
46	0.026	+IX
47	0.020	+I+
48	0.033	+IX
49	0.019	+I+
50	-0.049	XI+
51	-0.003	+I+
52	-0.035	XI+
53	0.003	+I+
54	-0.069	X+I+
55	-0.007	+I+
56	0.000	+I+
57	-0.016	+I+
58	0.027	+IX
59	0.006	+I+
60	-0.012	+I+
61	0.031	+IX
62	0.003	+I+
63	-0.010	+I+
64	0.007	+I+
65	0.026	+IX
66	0.005	+I+
67	0.007	+I+
68	0.002	+I+
69	0.001	+I+
70	-0.034	XI+
71	0.008	+I+
72	-0.004	+I+







Comprobada la validez del modelo se realizan los pronósticos para los 72 casos siguientes:

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
1418	11.42550	9.14710
1419	12.11747	11.64847
1420	12.34080	13.70053
1421	13.88902	15.48295
1422	13.64165	17.08038
1423	13.86341	18.54068
1424	11.00193	19.89408
1425	10.10707	21.16109
1426	11.09467	22.35641
1427	11.65766	23.49099
1428	17.12465	24.57324
1429	23.40297	25.60980
1430	28.85444	26.60600
1431	29.08642	27.56622
1432	34.36521	28.49411
1433	30.73196	29.39271
1434	23.16289	30.26465
1435	15.22898	31.11216
1436	11.69100	31.93719
1437	9.84817	32.74144
1438	11.05177	33.52639
1439	10.45833	34.29339
1440	9.79615	35.04360
1441	10.00780	35.77809
1442	11.36691	36.63792
1443	12.05888	37.44807
1444	12.28222	38.24107
1445	13.83043	39.01795
1446	13.58307	39.77966
1447	13.80482	40.52706
1448	10.94335	41.26092
1449	10.04848	41.98196
1450	11.03608	42.69082
1451	11.59907	43.38810
1452	17.06607	44.07435
1453	23.34438	44.75008
1454	28.79586	45.41575
1455	29.02784	46.07181
1456	34.30663	46.71865
1457	30.67337	47.35667
1458	23.10431	47.98619
1459	15.17040	48.60757
1460	11.63242	49.22111
1461	9.78959	49.82708
1462	10.99319	50.42578
1463	10.39975	51.01745
1464	9.73757	51.60234
1465	9.94922	52.18068
1466	11.30833	52.85658
1467	12.00030	53.50154
1468	12.22364	54.13882
1469	13.77185	54.76869
1470	13.52448	55.39140
1471	13.74624	56.00718
1472	10.88477	56.61626
1473	9.98990	57.21887
1474	10.97750	57.81519
1475	11.54049	58.40542
1476	17.00749	58.98975
1477	23.28580	59.56834
1478	28.73728	60.14137
1479	28.96926	60.70899
1480	34.24804	61.27136
1481	30.61479	61.82861
1482	23.04573	62.38088
1483	15.11182	62.92830
1484	11.57384	63.47100
1485	9.73100	64.00910
1486	10.93460	64.54272
1487	10.34116	65.07196
1488	9.67899	65.59693
1489	9.89063	66.11773

ERROR STANDARD = 9,14710

### III.5.3. La contaminación atmosférica de fondo. S. Pablo de los Montes.

Para efectuar medidas de diferentes compuestos después del transporte atmosférico a larga distancia, la Organización Meteorológica Mundial (W.M.O.) auspició la red BAPMoN (*Background Air Pollution Monitoring Network*). Las características del emplazamiento de las estaciones de esta red son muy restrictivas en relación con la influencia de focos contaminantes relativamente próximos (núcleos urbanos, industria, carreteras...). Existen dos tipos de estaciones de medida: las de niveles de inmisión a escala regional y las llamadas "base-line", de niveles de concentraciones de fondo de los contaminantes con importancia mundial.

Una de las estaciones de este último grupo recientemente incorporada a la red primitiva (constituida por Point Barrow, Mauna Loa y Cabo Matatula -ambas en territorio de los Estados Unidos- junto a la Antártida y Cape Grim -Australia-) ha sido la de Izaña en la isla de Tenerife. Las observaciones de carácter científico -cuando aún se conocía como observatorio- se remontan al período 1908-1916 en el que se estudiaba la extinción en la atmósfera de los rayos UV y la polarización de la luz en la atmósfera, además del trazado de la curva diaria de ionización en las capas altas de la atmósfera en relación con la radiación solar. El 26 de marzo de 1985 se constituyó la Estación Base bajo responsabilidad del Instituto Nacional de Meteorología y el Umweltbundesamt (Instituto Federal del Medio Ambiente de Alemania) estando hoy íntegramente bajo responsabilidad española (WM0 / TD nº 66). Con una influencia prácticamente nula de la contaminación local y a una altitud superior a la de inversión del alisio, proporciona datos de gran valor respecto a la contaminación atmosférica de fondo a nivel mundial.

La determinación del ozono troposférico se realiza mediante series largas desde 1984, estudiándose los fenómenos de transporte de largo recorrido, así como los procesos de creación fotoquímica de carácter local y de intercambio estratosfera-troposfera. La estación esta integrada también en el proyecto TOR (Tropospheric Ozone Research) / EUROTRAC coordinado por la W.M.O. desde Toronto (Canadá).

El segundo de los programas de estudio de la contaminación de fondo parte del año 1983, año en que entró en vigor el Convenio sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza a gran distancia (Convenio de Ginebra) auspiciado por la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (C.E.P.E.) y en el que participan la mayoría de los países europeos. Se trató del primer tratado multilateral de protección atmosférica y ha generado diversos protocolos como los del SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y COVs, que conducen a la reducción de emisiones, análisis de la calidad del aire y de sus efectos en bosques, aguas y materiales. En el marco de este convenio se creó el Programa de Cooperación para el control y evaluación de la transmisión a gran distancia de los contaminantes atmosféricos en Europa formando la red EMEP en cuyos órganos director y ejecutivo están representadas todas las partes del Convenio.

El objetivo principal de la red EMEP es el de proporcionar información a los gobiernos sobre las concentraciones y deposición de contaminantes atmosféricos, así como sobre la cantidad e importancia del transporte a gran distancia de los contaminantes y sus flujos a través de las fronteras de las diferentes naciones. En el intervalo temporal en el que se realiza este estudio, la coordinación del Programa EMEP tiene lugar en tres centros: Centro Meteorológico del Oeste, con sede en Oslo (Noruega), Centro Meteorológico del Este, con sede en Moscú (Rusia) y Centro Coordinador Químico con sede en el Norwegian Institute for Air Research (NILU) localizado en Lillestron (Noruega). Este último centro es el responsable de los métodos de muestreo y análisis, así como control de calidad, tratamiento y análisis de los datos.

En 1990 comenzó la 5ª fase de medida. España, a través de la Dirección General de Política Ambiental, contribuyó al Programa EMEP en ese año con cuatro estaciones: S. Pablo de los Montes (Toledo), La Cartuja (Granada), Roquetas (Tarragona) y Logroño (La Rioja). Posteriormente se incorporaron Noya (La Coruña) y Mahón (Baleares). El mantenimiento y la obtención de parámetros meteorológicos los realiza el Instituto Nacional de Meteorología, mientras que los análisis de muestras diarias tanto de aire como de precipitación los efectúa el Instituto de Salud Carlos III.

En este trabajo se consideran series temporales de la estación de **S. Pablo de los Montes**, estación localizada en el observatorio que el Instituto Geográfico posee en dicha localidad; sus coordenadas son: 4° 21' 00" W; 39° 33' 00" N. ASL = 957 m.

Las estaciones de la red EMEP operativas desde 1990 se muestran en la Tabla 28 y su representación en mapa se ve en las fig. 29, para España, y 30 para Europa.

Los análisis sobre S. Pablo de los Montes han comenzado con el cálculo de los valores medios de ozono para cada hora a lo largo de los meses que se estudian presentando estos valores en la Tabla 29. Se han calculado también los valores medios diarios diurnos y nocturnos considerándose comprendidos en la siguiente franja horaria:

	Diurno	Nocturno
Julio	5-19	19-5
Agosto	6-19	19-6
Septiembre	6-18	18-6
Octubre	7-17	17-7
Noviembre	7-16	16-7

Sus resultados se presentan en la tabla 30.

**Tabla 28. Relación de las estaciones de la red EMEP operativas en 1990**

<b>Austria</b>	<b>Irlanda</b>	3 Schauinsland
2 Illmitz	1 Valentia Observatory	4 Deuselbach
3 Achenkirch		5 Brotjackriegel
4 St. Koloman	<b>Islandia</b>	12 Bassum
	2 Irafoss	13 Rodenberg
<b>Bélgica</b>		14 Meinerzhagen
1 Offagne	<b>Italia</b>	15 Usingen
	4 Ispra	16 Bad Kreuznach
<b>Checoslovaquia</b>	5 Arabba	17 Ansbach
1 Svatouch		18 Rottenburg
2 Chopok	<b>Noruega</b>	19 Starnberg
3 Kosetice	1 Birkenes	20 Hof
	8 Skreádalen	
<b>Dinamarca</b>	15 Tustervatn	<b>Suecia</b>
3 Tange	30 Jergul	2 Rörvik
5 Keidsnor	39 Kårvatn	3 Velen
7 Faerøerne-Akraberg	41 Osen	5 Breckälén
	42 Spitzvergen, Zeppelinfjell	8 Hoburg
<b>España</b>		11 Vavihill
1 Toledo	<b>Polonia</b>	12 Aspvreten
2 La Cartuja	1 Suwalki	13 Estrange
3 Roquetas	2 Jarczew	
4 Logroño		<b>Suiza</b>
	<b>Portugal</b>	1 Jungfrauoch
<b>Finlandia</b>	1 Braganca	2 Payerne
4 Ähtari	3 V. do Castelo	
9 Utö	4 Monte Velho	<b>Unión de Repúblicas</b>
17 Virolathi II	5 Folla	<b>Socialistas Soviéticas</b>
22 Oulanka		1 Rayakosky
	<b>Reino Unido</b>	2 Syrve
<b>Francia</b>	2 Eskdalemuir	3 Nida
3 La Crouzille	4 Stoke Ferry	4 Vysokoe
5 La Hague	6 Lough Navar	5 Svityaz
8 Donon	7 Barcombe Mills	6 Rava-Russkaya
9 Revin	13 Yaner Wood	9 Lahemaa
10 Morvan	14 High Muffles	10 Rucava
11 Bonevaux	15 Strath Vaich	11 Vilsandy
12 Iraty	16 Glen Dye	12 Leovo
		13 Pinega
<b>Grecia</b>	<b>República Democrática de</b>	14 Pushkinskie Gory
1 Aliartos	<b>Alemania</b>	
	1 Arkona	<b>Yugoslavia</b>
<b>Holanda</b>	2 Neuglobsow	1 Masun
2 Witteveen		2 Puntijarka
8 Bilthoven	<b>República Federal de</b>	4 Zavizan
	<b>Alemania</b>	5 Kamenicki Vis
<b>Hungría</b>	1 Westerland	6 Ivan Sedlo
1 K-Pusztá	2 Langenbrügge	7 Lazaropole

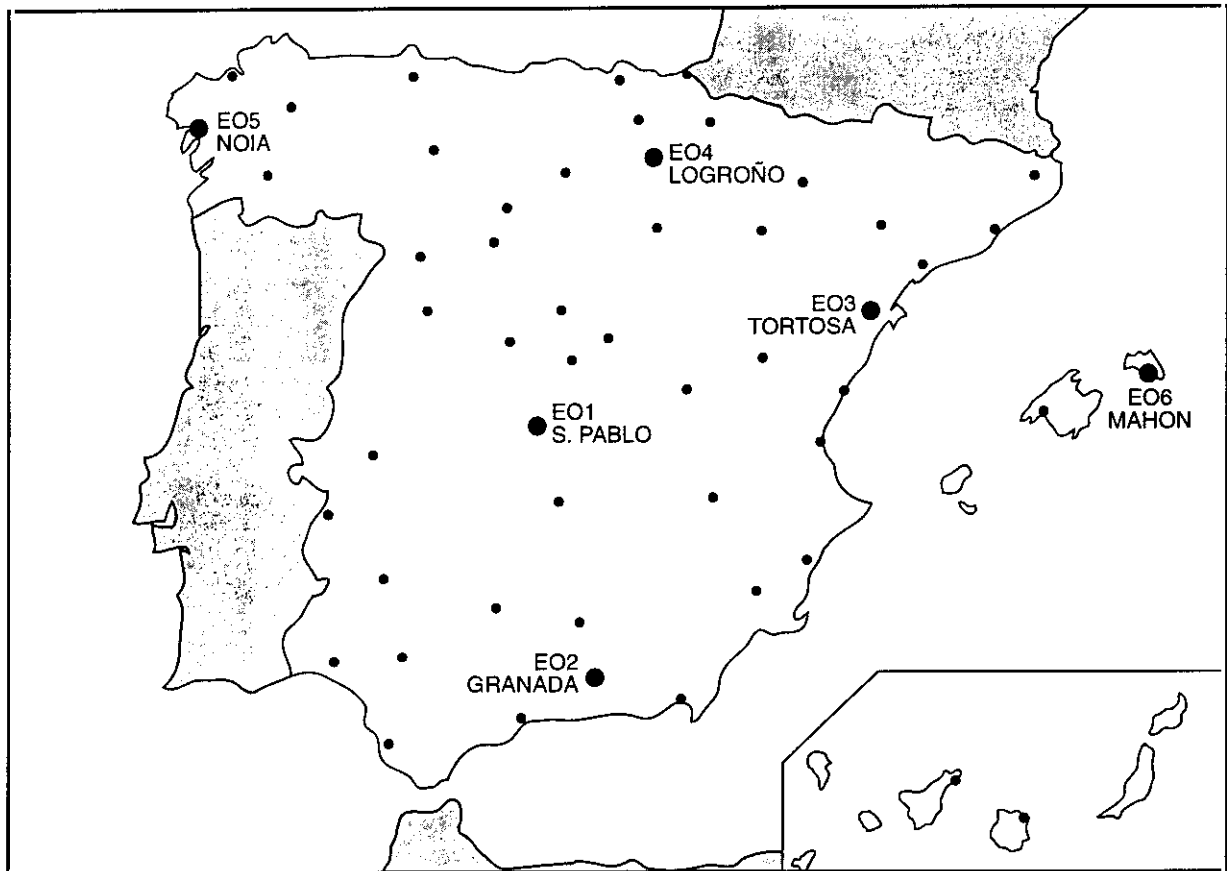


Figura 29. Red BAPMoN / EMEP para España.

La evolución diaria de las concentraciones de ozono en los meses que se estudian se representan en las figuras 31 a 35.

Los datos de la estación de fondo de S. Pablo de los Montes se presentan en la parte II del ANEXO. Dentro del período que se estudia se analizará una serie temporal correspondiente a los datos del segundo semestre de 1992. Los valores registrados, superiores a los valores medios de las estaciones urbanas, no tienen una relación directa con fuentes precursoras, por lo que resultará de interés conocer su comportamiento y observar las similitudes y diferencias con el ozono registrado en otros enclaves.

La serie está comprendida por 3.829 datos, realizándose sobre ella el análisis espectral, a diferentes anchuras de banda, para detectar la presencia de periodicidad, lo que se confirmará más tarde con el cálculo de las funciones de autocorrelación y autocorrelación parcial; se someterá la serie a diferentes diferenciaciones para poder estimar el modelo y realizar los subsiguientes pronósticos.

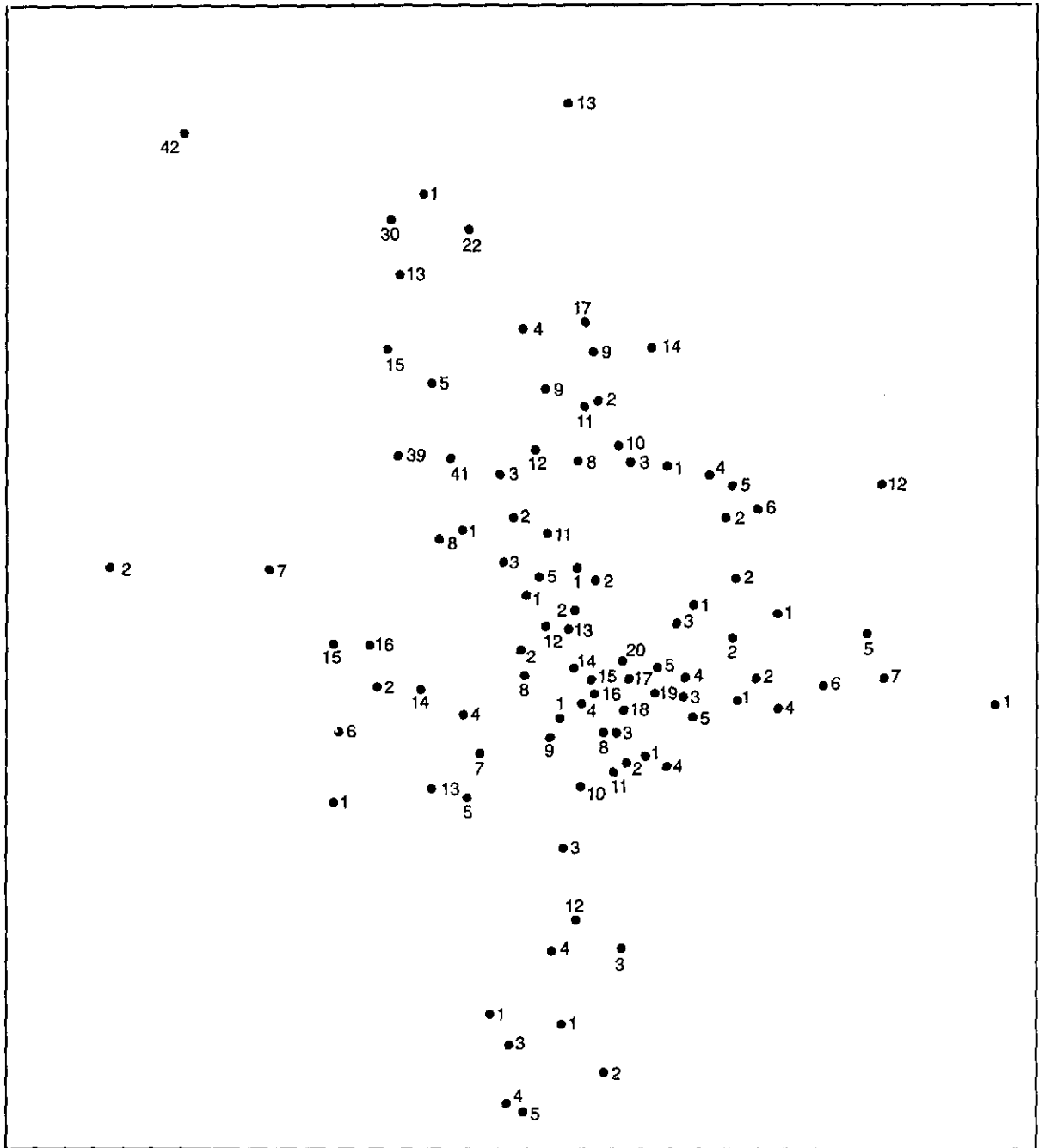


Figura 30. Situación de las estaciones operativas de la Red EMEP para Europa (1990).

**Tabla 29. Valores medios de ozono en S. Pablo de los Montes ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

Horas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Mes-año																								
JUL. 92	67,61	66,68	64,74	64,16	63,6	59,19	55,90	60,39	64	65,81	67,21	70,55	70,55	72,33	73,5	69,74	72,90	71,19	63,61	63,13	70,93	71,13	68,84	68,90
AGO. 92	49,7	49,9	49,17	48,4	48,53	47,6	45,17	51,1	49,3	50,27	51,35	49,58	48,84	49,52	48,74	49,06	49	50,19	49,84	50,2	50,13	50,2	50,4	49,2
SEP. 92	55,03	54,67	55,43	55,37	54,4	53,67	50,67	52,93	52,43	51,7	53,43	54,11	57,35	57,41	57,27	58,2	57,73	56,73	55,97	55,37	56,07	56,6	56,7	55,9
OCT. 92	43	43,13	43,16	43,19	42,87	42,77	41	43,93	45,48	45,03	45,74	46,77	46,87	46,39	48,29	47,93	47,64	46,58	46,16	44,81	43,68	43,68	44,03	43,1
NOV. 92	39,2	39,37	39,13	39,37	39,03	39,4	38,87	38,13	38,4	37,63	39,23	39,67	40,23	40,97	42,6	40,17	38,5	39,27	38,8	38,37	38,57	39,03	39,23	39,13

**Tabla 30. Valores medios diurnos y nocturnos en S. Pablo de los Montes ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

	Media total	Media días	Media noches
JULIO 92	67,0868	66,8907	67,3616
AGOSTO 92	49,3879	49,3753	49,403
SEPTBR. 92	55,2109	54,9888	55,4306
OCTBR. 92	44,7984	46,4	43,6544
NOVBR. 92	39,2625	39,6704	39,0178

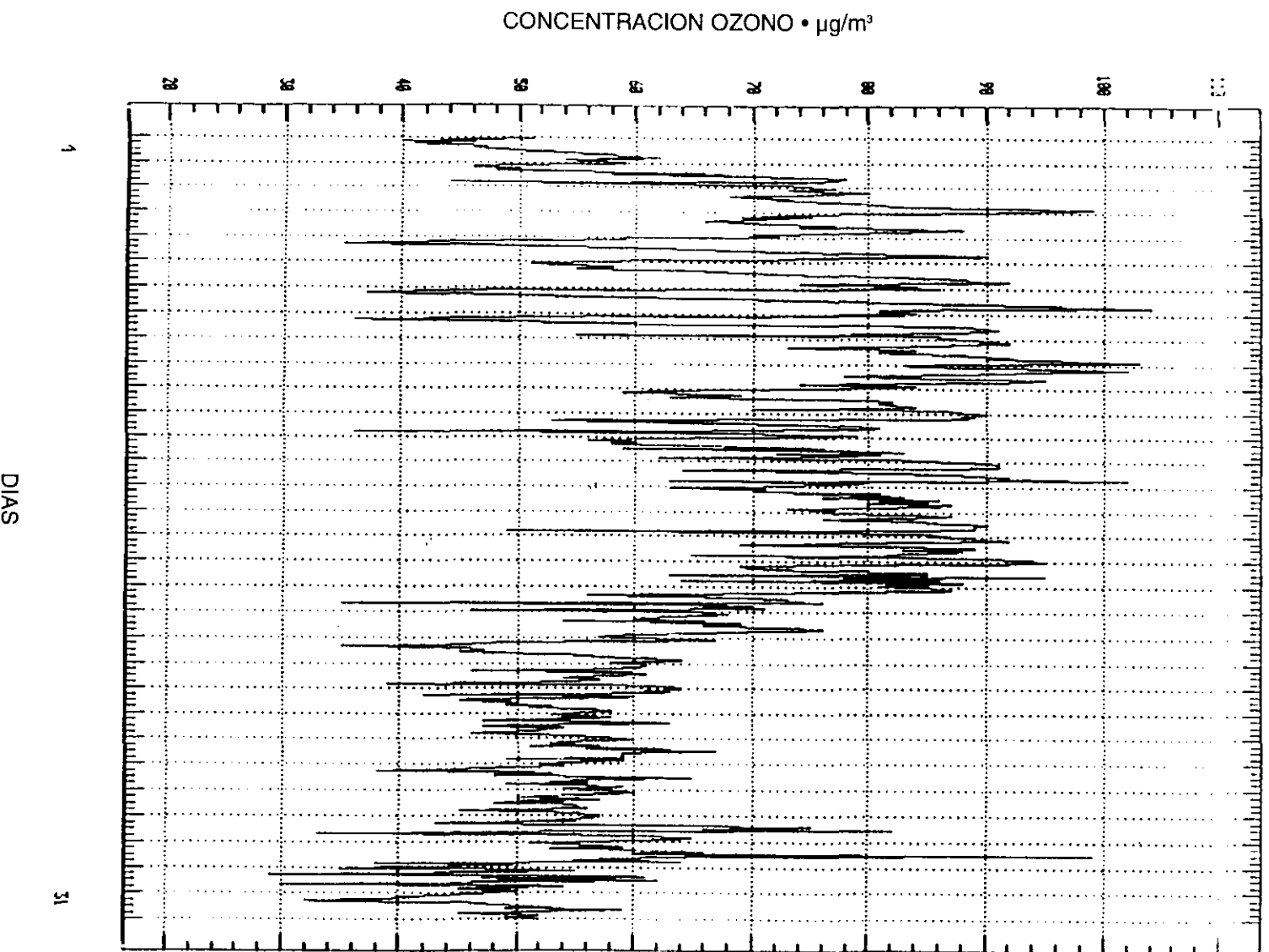


Figura 31. Evolución diaria de ozono en S. Pablo de los Montes (julio, 1992).



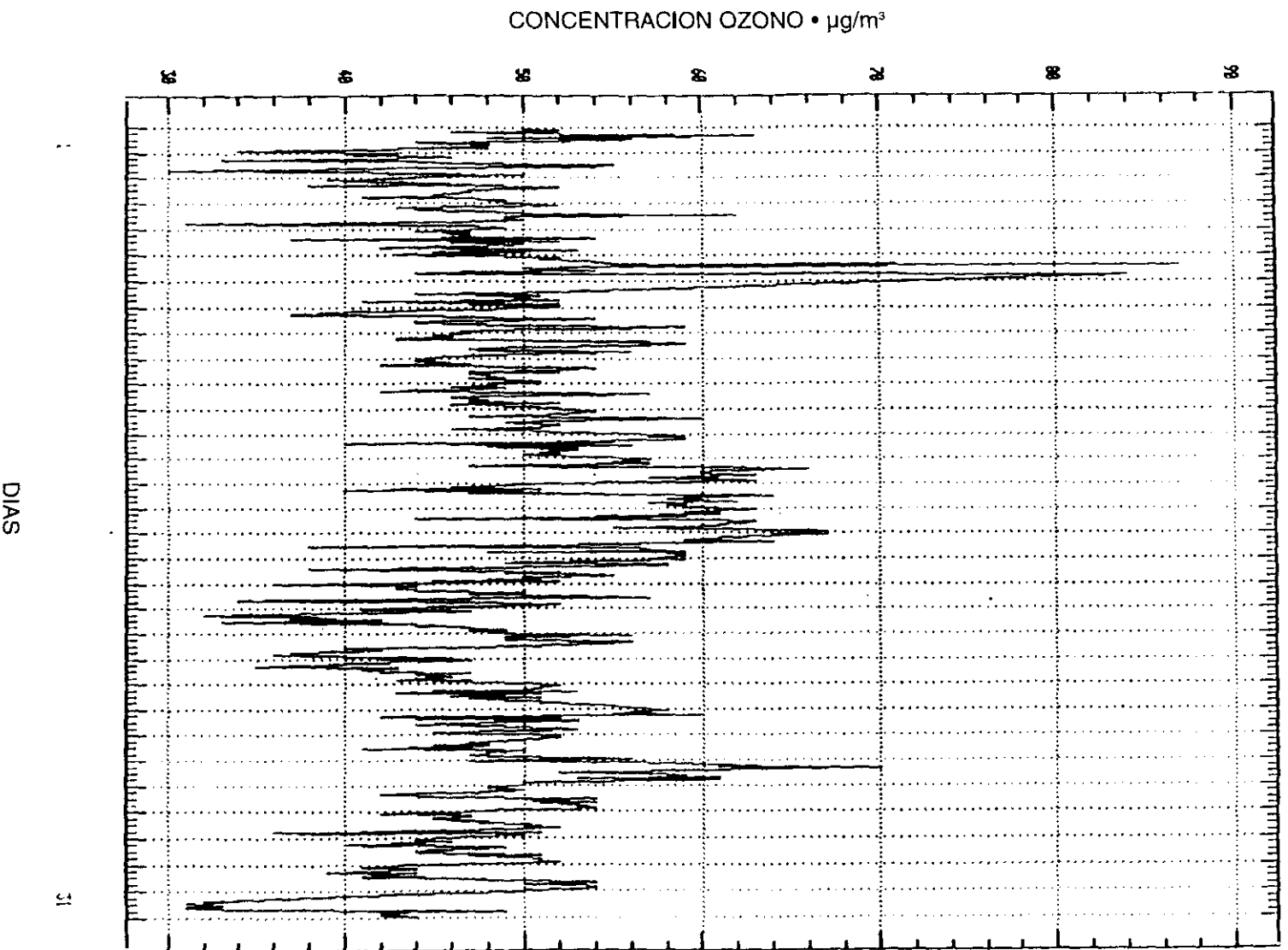


Figura 32. Evolución diaria de ozono en S. Pablo de los Montes (agosto, 1992).

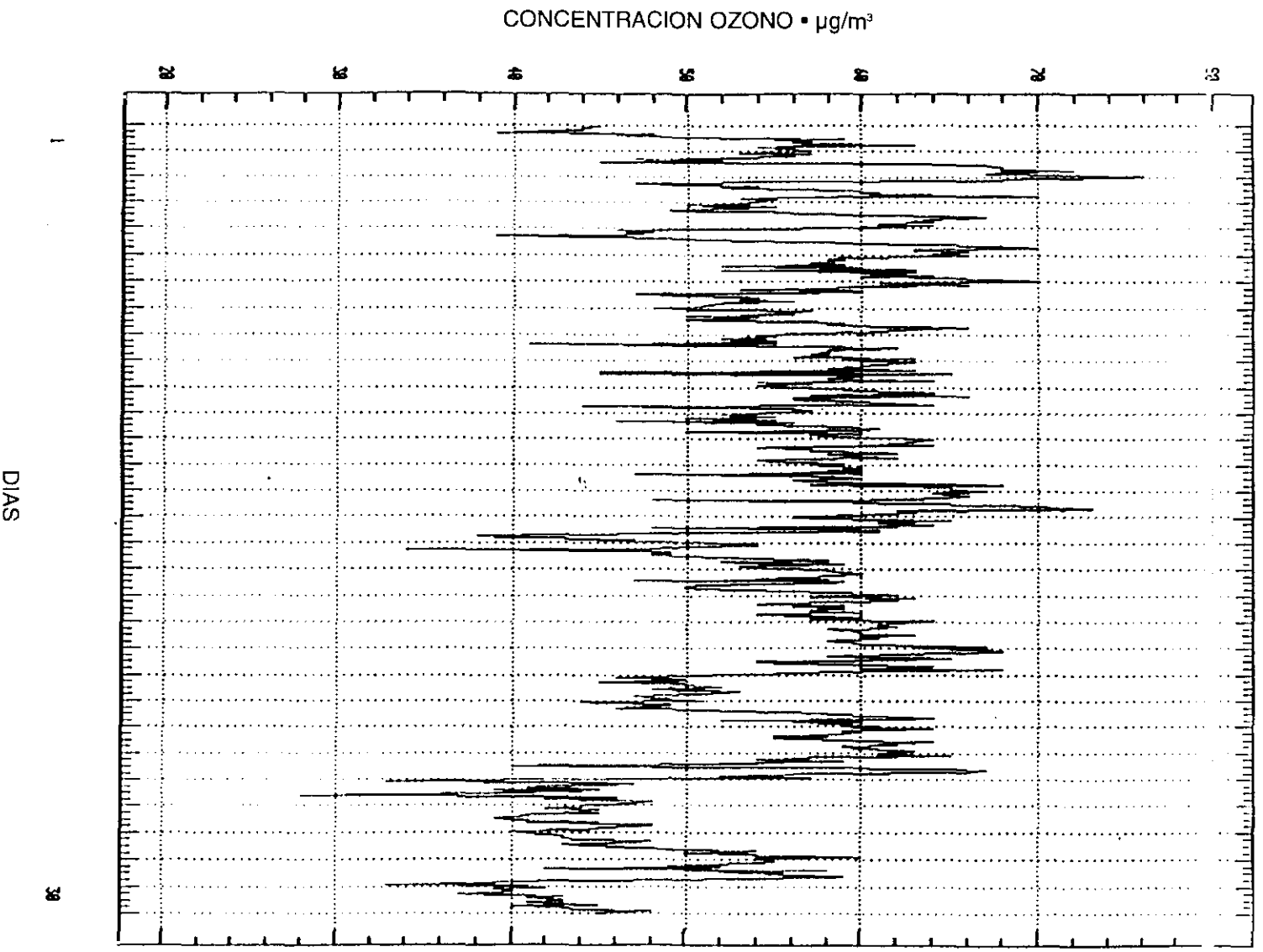


Figura 33. Evolución diaria de ozono en S. Pablo de los Montes (septiembre, 1992).

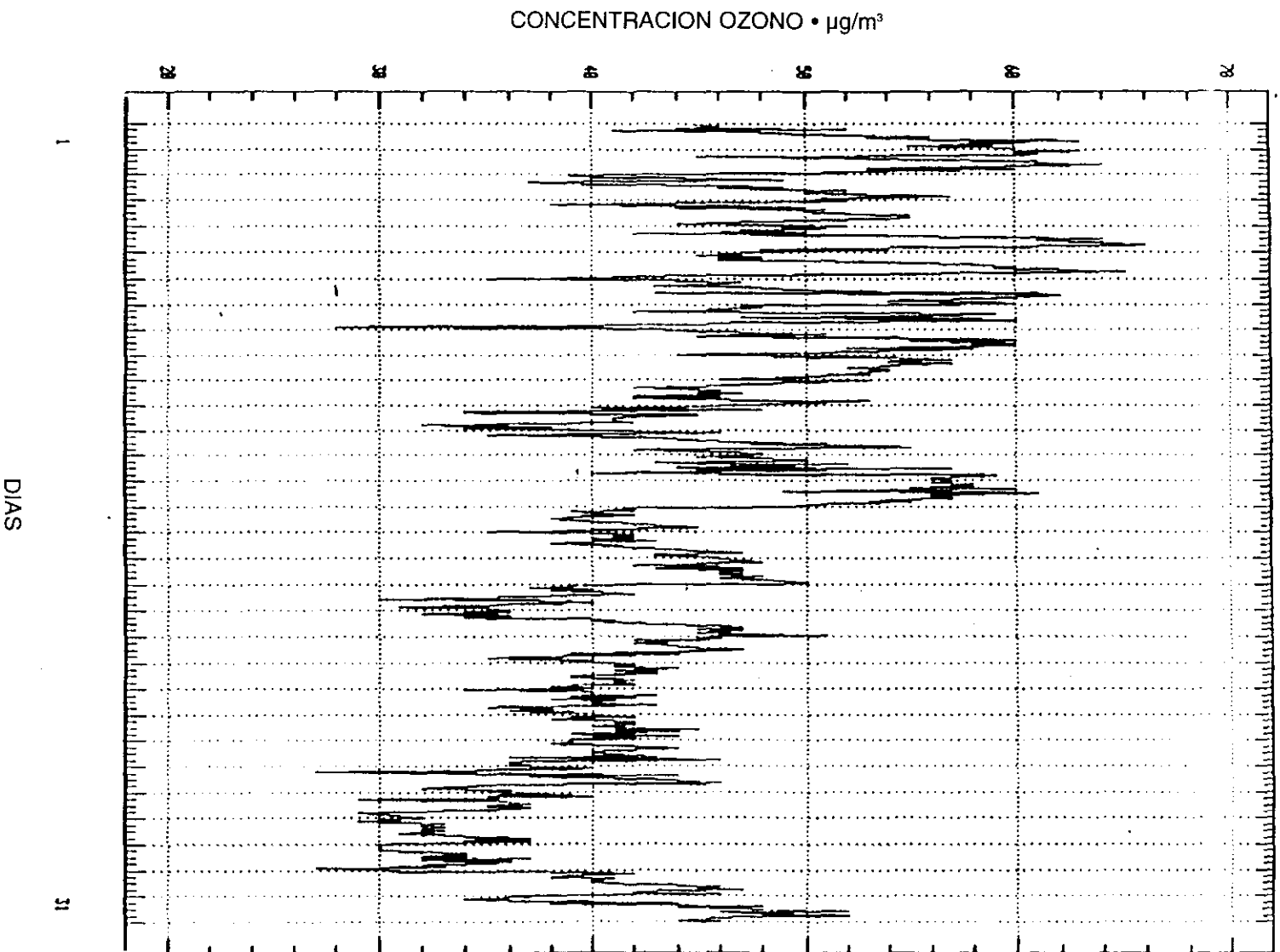


Figura 34. Evolución diaria de ozono en S. Pablo de los Montes (octubre, 1992).

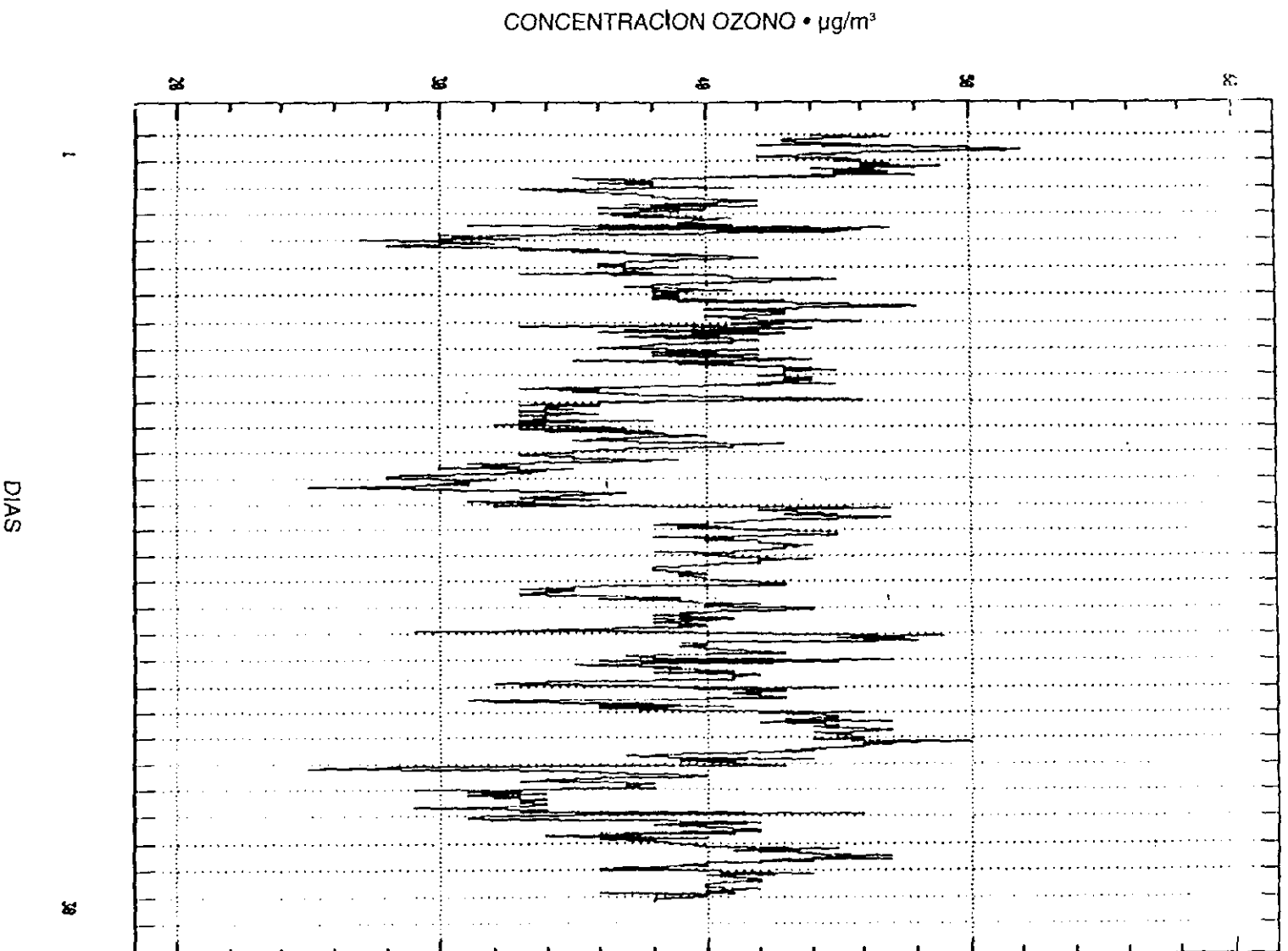


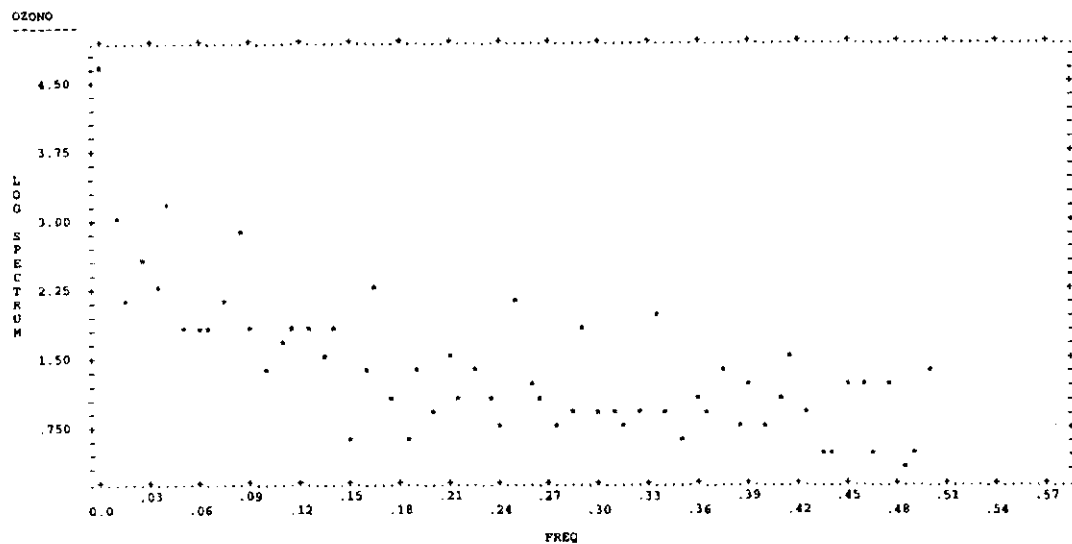
Figura 35. Evolución diaria de ozono en S. Pablo de los Montes (noviembre, 1992).

Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie: 3829  
 Media: 52,4661  
 Pendiente: -0,0094  
 Desviación standard: 14,7198  
 Valor mínimo: 25,00  
 Valor máximo: 107,00

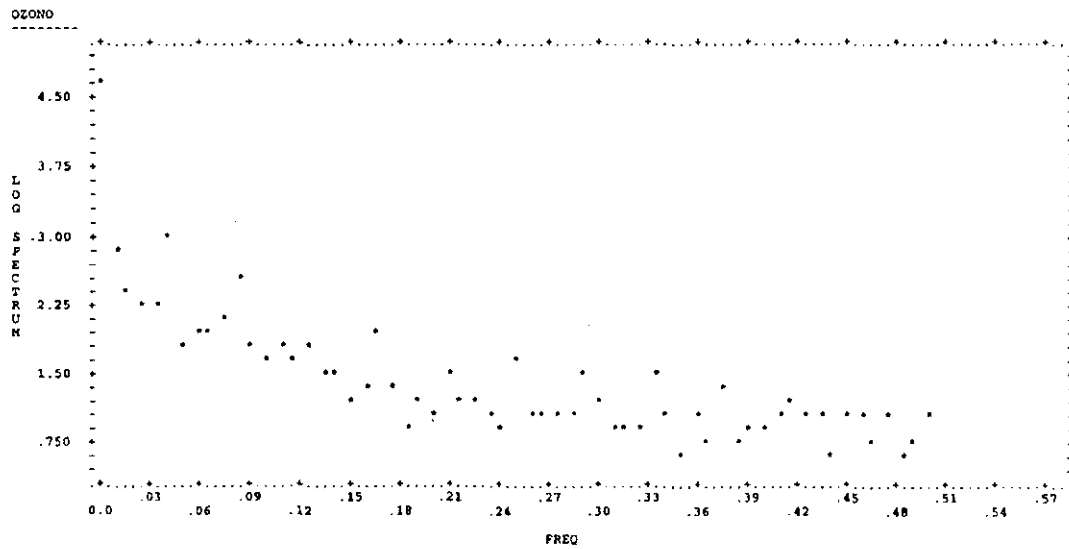
Anchura de banda = 0,0013

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		4,991E+04	0,2583	3,871	1,336E+01
0,0083	120,0	9,274E+02	0,2667	3,750	1,208E+01
0,0167	60,00	1,454E+02	0,2750	3,636	6,044E+00
0,0250	40,00	3,414E+02	0,2833	3,529	8,638E+00
0,0333	30,00	1,639E+02	0,2917	3,429	5,722E+01
0,0417	24,00	1,577E+03	0,3000	3,333	9,031E+00
0,0500	20,00	5,632E+01	0,3083	3,243	7,563E+00
0,0583	17,14	6,891E+01	0,3167	3,158	5,304E+00
0,0667	15,00	5,956E+01	0,3250	3,077	7,701E+00
0,0750	13,33	1,176E+02	0,3333	3,000	8,687E+01
0,0833	12,00	8,385E+02	0,3417	2,927	8,909E+00
0,0917	10,91	7,226E+01	0,3500	2,857	3,624E+00
0,1000	10,00	2,490E+01	0,3583	2,791	1,015E+01
0,1083	9,231	4,514E+01	0,3667	2,727	7,060E+00
0,1167	8,571	6,047E+01	0,3750	2,667	2,628E+01
0,1250	8,000	5,320E+01	0,3833	2,609	5,474E+00
0,1333	7,500	3,383E+01	0,3917	2,553	1,613E+01
0,1417	7,059	5,351E+01	0,4000	2,500	5,764E+00
0,1500	6,667	3,806E+01	0,4083	2,449	1,287E+01
0,1583	6,316	2,460E+01	0,4167	2,400	3,308E+01
0,1667	6,000	1,751E+02	0,4250	2,353	7,954E+00
0,1750	5,714	1,289E+01	0,4333	2,308	2,535E+00
0,1833	5,455	3,532E+00	0,4417	2,264	2,529E+00
0,1917	5,217	1,930E+01	0,4500	2,222	1,822E+01
0,2000	5,000	6,856E+00	0,4583	2,182	1,399E+01
0,2083	4,800	3,212E+01	0,4667	2,143	2,901E+00
0,2167	4,615	1,100E+01	0,4750	2,105	1,390E+01
0,2250	4,444	2,417E+01	0,4833	2,069	2,145E+00
0,2333	4,286	1,056E+01	0,4917	2,034	2,380E+00
0,2417	4,138	4,913E+00	0,5000	2,000	2,183E+01
0,2500	4,000	1,116E+02			



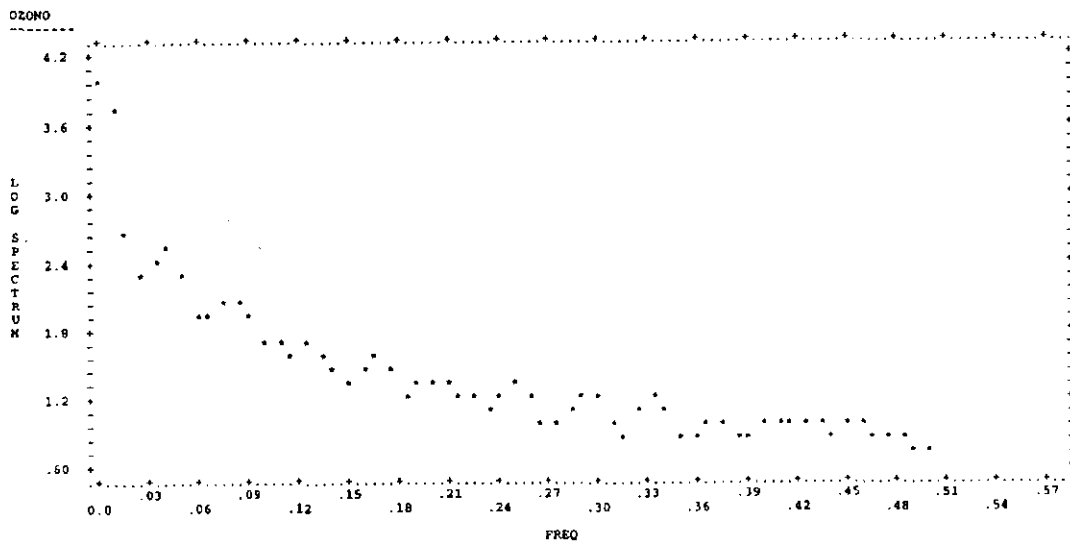
Anchura de banda = 0,0060

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		4,021E+04	0,2583	3,871	1,039E+01
0,0083	120,0	7,838E+02	0,2667	3,750	1,149E+01
0,0167	60,00	2,206E+02	0,2750	3,636	1,240E+01
0,0250	40,00	2,093E+02	0,2833	3,529	1,085E+01
0,0333	30,00	1,734E+02	0,2917	3,429	2,764E+01
0,0417	24,00	8,514E+02	0,3000	3,333	1,415E+01
0,0500	20,00	7,083E+01	0,3083	3,243	7,053E+00
0,0583	17,14	7,976E+01	0,3167	3,158	7,023E+00
0,0667	15,00	7,723E+01	0,3250	3,077	7,318E+00
0,0750	13,33	1,134E+02	0,3333	3,000	3,199E+01
0,0833	12,00	3,047E+02	0,3417	2,927	1,245E+01
0,0917	10,91	6,372E+01	0,3500	2,857	4,563E+00
0,1000	10,00	4,725E+01	0,3583	2,791	1,117E+01
0,1083	9,231	5,979E+01	0,3667	2,727	4,782E+00
0,1167	8,571	3,822E+01	0,3750	2,667	2,082E+01
0,1250	8,000	6,297E+01	0,3833	2,609	5,039E+00
0,1333	7,500	2,902E+01	0,3917	2,553	8,506E+00
0,1417	7,059	3,047E+01	0,4000	2,500	7,049E+00
0,1500	6,667	1,583E+01	0,4083	2,449	9,931E+00
0,1583	6,316	1,918E+01	0,4167	2,400	1,504E+01
0,1667	6,000	8,236E+01	0,4250	2,353	1,064E+01
0,1750	5,714	2,468E+01	0,4333	2,308	1,180E+01
0,1833	5,455	9,241E+00	0,4417	2,264	3,546E+00
0,1917	5,217	1,370E+01	0,4500	2,222	1,060E+01
0,2000	5,000	1,167E+01	0,4583	2,182	9,556E+00
0,2083	4,800	3,007E+01	0,4667	2,143	5,647E+00
0,2167	4,615	1,472E+01	0,4750	2,105	1,035E+01
0,2250	4,444	1,508E+01	0,4833	2,069	4,401E+00
0,2333	4,286	1,061E+01	0,4917	2,034	4,957E+00
0,2417	4,138	7,333E+00	0,5000	2,000	1,097E+01
0,2500	4,000	5,119E+01			



Anchura de banda = 0,0320

FREC	PERIOD	VAR. OZONO	FREC	PERIOD	VAR. OZONO
0,0000		1,022E+04	0,2583	3,871	1,660E+01
0,0083	120,0	5,211E+03	0,2667	3,750	9,922E+00
0,0167	60,00	4,525E+02	0,2750	3,636	9,542E+00
0,0250	40,00	1,972E+02	0,2833	3,529	1,293E+01
0,0333	30,00	2,559E+02	0,2917	3,429	1,730E+01
0,0417	24,00	3,214E+02	0,3000	3,333	1,532E+01
0,0500	20,00	1,968E+02	0,3083	3,243	9,671E+00
0,0583	17,14	8,801E+01	0,3167	3,158	7,705E+00
0,0667	15,00	8,580E+01	0,3250	3,077	1,078E+01
0,0750	13,33	1,042E+02	0,3333	3,000	1,494E+01
0,0833	12,00	1,149E+02	0,3417	2,927	1,214E+01
0,0917	10,91	7,887E+01	0,3500	2,857	7,808E+00
0,1000	10,00	5,067E+01	0,3583	2,791	7,279E+00
0,1083	9,231	4,570E+01	0,3667	2,727	8,461E+00
0,1167	8,571	4,042E+01	0,3750	2,667	9,699E+00
0,1250	8,000	4,274E+01	0,3833	2,609	7,493E+00
0,1333	7,500	3,724E+01	0,3917	2,553	6,894E+00
0,1417	7,059	2,673E+01	0,4000	2,500	8,081E+00
0,1500	6,667	2,176E+01	0,4083	2,449	8,855E+00
0,1583	6,316	2,600E+01	0,4167	2,400	9,790E+00
0,1667	6,000	3,237E+01	0,4250	2,353	1,002E+01
0,1750	5,714	2,444E+01	0,4333	2,308	9,115E+00
0,1833	5,455	1,666E+01	0,4417	2,264	7,660E+00
0,1917	5,217	1,911E+01	0,4500	2,222	8,153E+00
0,2000	5,000	2,029E+01	0,4583	2,182	8,389E+00
0,2083	4,800	2,060E+01	0,4667	2,143	7,375E+00
0,2167	4,615	1,819E+01	0,4750	2,105	7,252E+00
0,2250	4,444	1,425E+01	0,4833	2,069	6,321E+00
0,2333	4,286	1,095E+01	0,4917	2,034	5,492E+00
0,2417	4,138	1,521E+01	0,5000	2,000	5,721E+00
0,2500	4,000	2,245E+01			







## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.940	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.899	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.869	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	0.842	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
5	0.819	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
6	0.800	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
7	0.788	+ IX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
8	0.776	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
9	0.770	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
10	0.763	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
11	0.759	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
12	0.755	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
13	0.750	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
14	0.747	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
15	0.744	+ IXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
16	0.743	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
17	0.744	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
18	0.744	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
19	0.749	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
20	0.755	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
21	0.760	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
22	0.762	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
23	0.771	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
24	0.777	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
25	0.763	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
26	0.751	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
27	0.743	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
28	0.730	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
29	0.717	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
30	0.707	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
31	0.695	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
32	0.684	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
33	0.675	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
34	0.667	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
35	0.667	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
36	0.666	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
37	0.662	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
38	0.656	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
39	0.654	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
40	0.656	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
41	0.654	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
42	0.656	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
43	0.658	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
44	0.664	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
45	0.668	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
46	0.672	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
47	0.678	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
48	0.681	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
49	0.668	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
50	0.656	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
51	0.649	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
52	0.639	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
53	0.632	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
54	0.621	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
55	0.614	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
56	0.612	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
57	0.607	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
58	0.604	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
59	0.603	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
60	0.601	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
61	0.598	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
62	0.596	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
63	0.597	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
64	0.602	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
65	0.605	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
66	0.609	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
67	0.616	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
68	0.620	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
69	0.627	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
70	0.629	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
71	0.637	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
72	0.642	+ IXXX+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	-0.152	XXX+I+
2	-0.096	X+I+
3	-0.024	XI+
4	-0.037	XI+
5	-0.037	XI+
6	-0.055	XI+
7	0.003	+I+
8	-0.057	XI+
9	0.005	+I+
10	-0.021	XI+
11	-0.006	+I+
12	0.014	+I+
13	-0.014	+I+
14	-0.010	+I+
15	-0.007	+I+
16	-0.018	+I+
17	0.003	+I+
18	-0.031	XI+
19	-0.015	+I+
20	0.006	+I+
21	0.028	+IX
22	-0.065	X+I+
23	0.031	+IX
24	0.168	+I+XXX
25	-0.008	+I+
26	-0.049	XI+
27	0.049	+IX
28	0.000	+I+
29	-0.024	XI+
30	0.015	+I+
31	-0.006	+I+
32	-0.010	+I+
33	-0.023	XI+
34	-0.066	X+I+
35	0.008	+I+
36	0.033	+IX
37	0.008	+I+
38	-0.032	XI+
39	-0.029	XI+
40	0.022	+IX
41	-0.026	XI+
42	0.001	+I+
43	-0.031	XI+
44	0.016	+I+
45	-0.001	+I+
46	-0.021	XI+
47	0.029	+IX
48	0.139	+I+XX
49	-0.019	+I+
50	-0.035	XI+
51	0.024	+IX
52	-0.021	XI+
53	0.034	+IX
54	-0.024	XI+
55	-0.040	XI+
56	0.018	+I+
57	-0.015	+I+
58	-0.028	XI+
59	0.007	+I+
60	0.012	+I+
61	-0.017	+I+
62	-0.020	+I+
63	-0.028	XI+
64	0.008	+I+
65	-0.009	+I+
66	-0.020	+I+
67	0.030	+IX
68	-0.015	+I+
69	0.026	+IX
70	-0.040	XI+
71	0.011	+I+
72	0.130	+I+XX







## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.765	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.622	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
3	0.501	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
4	0.416	+I+XXXXXXXXXXXX
5	0.355	+ IX+XXXXXXXX
6	0.302	+ IX+XXXXXX
7	0.277	+ IX+XXXXX
8	0.249	+ IX+XXXX
9	0.244	+ IX+XXXX
10	0.228	+ IX+XXXX
11	0.202	+ IX+XXX
12	0.178	+ IX+XX
13	0.160	+ IX+XX
14	0.150	+ IX+XX
15	0.131	+ IX+X
16	0.109	+ IX+X
17	0.088	+ IXX
18	0.059	+ IX+
19	0.033	+ IX+
20	-0.006	+ I +
21	-0.053	+XI +
22	-0.124	X+XI +
23	-0.192	XXX+XI +
24	-0.312	XXXXXX+XI +
25	-0.205	XXXX+XI +
26	-0.142	XX+XI +
27	-0.088	XXI +
28	-0.062	XXI +
29	-0.052	+XI +
30	-0.030	+XI +
31	-0.039	+XI +
32	-0.055	+XI +
33	-0.076	XXI +
34	-0.086	XXI +
35	-0.073	XXI +
36	-0.065	XXI +
37	-0.066	XXI +
38	-0.081	XXI +
39	-0.087	XXI +
40	-0.086	XXI +
41	-0.100	X+XI +
42	-0.102	X+XI +
43	-0.119	X+XI +
44	-0.114	X+XI +
45	-0.122	X+XI +
46	-0.114	X+XI +
47	-0.123	X+XI +
48	-0.136	X+XI +
49	-0.144	XX+XI +
50	-0.132	X+XI +
51	-0.130	X+XI +
52	-0.129	X+XI +
53	-0.107	X+XI +
54	-0.120	X+XI +
55	-0.110	X+XI +
56	-0.090	XXI +
57	-0.081	XXI +
58	-0.079	XXI +
59	-0.087	XXI +
60	-0.096	XXI +
61	-0.094	XXI +
62	-0.085	XXI +
63	-0.074	XXI +
64	-0.059	+XI +
65	-0.049	+XI +
66	-0.048	+XI +
67	-0.029	+XI +
68	-0.035	+XI +
69	-0.024	+XI +
70	-0.026	+XI +
71	-0.013	+ I +
72	0.004	+ I +





REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	0.765	+I+XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
2	0.089	+I+X
3	0.000	+I+
4	0.029	+IX
5	0.028	+IX
6	0.008	+I+
7	0.050	+IX
8	0.008	+I+
9	0.056	+IX
10	0.005	+I+
11	-0.017	+I+
12	-0.001	+I+
13	0.009	+I+
14	0.017	+I+
15	-0.013	+I+
16	-0.019	+I+
17	-0.011	+I+
18	-0.035	XI+
19	-0.027	XI+
20	-0.054	XI+
21	-0.073	X+I+
22	-0.122	XX+I+
23	-0.101	XX+I+
24	-0.243	XXXXX+I+
25	0.383	+I+XXXXXXXXXXXXX
26	0.048	+IX
27	0.024	+IX
28	-0.013	+I+
29	-0.010	+I+
30	0.038	+IX
31	-0.008	+I+
32	-0.052	XI+
33	0.020	+I+
34	-0.012	+I+
35	0.024	+IX
36	0.001	+I+
37	-0.018	+I+
38	-0.021	XI+
39	-0.020	+I+
40	-0.025	XI+
41	-0.039	XI+
42	-0.023	XI+
43	-0.047	XI+
44	-0.012	+I+
45	-0.078	X+I+
46	-0.049	XI+
47	-0.084	X+I+
48	-0.175	XXX+I+
49	0.231	+I+XXXXXX
50	0.077	+I+X
51	0.006	+I+
52	-0.020	+I+
53	0.032	+IX
54	-0.031	XI+
55	0.020	+I+
56	-0.015	+I+
57	0.004	+I+
58	-0.016	+I+
59	0.009	+I+
60	-0.026	XI+
61	0.006	+I+
62	-0.004	+I+
63	0.005	+I+
64	0.014	+I+
65	-0.044	XI+
66	-0.035	XI+
67	0.004	+I+
68	-0.025	XI+
69	-0.013	+I+
70	-0.050	XI+
71	-0.024	XI+
72	-0.103	XX+I+



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	-0.196	XXXX+I+
2	-0.047	XI+
3	-0.076	X+I+
4	-0.049	XI+
5	-0.020	XI+
6	-0.057	XI+
7	0.006	+I+
8	-0.051	XI+
9	0.024	+IX
10	0.021	+IX
11	-0.004	+I+
12	-0.011	+I+
13	-0.018	+I+
14	0.019	+I+
15	0.006	+I+
16	-0.002	+I+
17	0.016	+I+
18	-0.004	+I+
19	0.024	+IX
20	0.020	+I+
21	0.050	+IX
22	-0.006	+I+
23	0.111	+I+XX
24	-0.482	XXXXXXXXXXXX+I+
25	0.093	+I+X
26	0.020	+IX
27	0.059	+IX
28	0.035	+IX
29	-0.028	XI+
30	0.066	+I+X
31	0.015	+I+
32	0.011	+I+
33	-0.022	XI+
34	-0.049	XI+
35	0.010	+I+
36	0.021	+IX
37	0.028	+IX
38	-0.020	+I+
39	-0.015	+I+
40	0.033	+IX
41	-0.027	XI+
42	0.032	+IX
43	-0.046	XI+
44	0.025	+IX
45	-0.032	XI+
46	0.037	+IX
47	0.008	+I+
48	-0.012	+I+
49	-0.041	XI+
50	0.021	+IX
51	0.001	+I+
52	-0.043	XI+
53	0.073	+I+X
54	-0.047	XI+
55	-0.021	XI+
56	0.024	+IX
57	0.013	+I+
58	0.020	+IX
59	0.005	+I+
60	-0.024	XI+
61	-0.016	+I+
62	-0.004	+I+
63	-0.006	+I+
64	0.008	+I+
65	0.020	+IX
66	-0.039	XI+
67	0.056	+IX
68	-0.038	XI+
69	0.027	+IX
70	-0.033	XI+
71	-0.007	+I+
72	0.003	+I+



REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN PARCIAL

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	-0.196	XXXXX+I+
2	-0.089	X+I+
3	-0.109	XX+I+
4	-0.098	X+I+
5	-0.071	X+I+
6	-0.106	XX+I+
7	-0.059	XI+
8	-0.101	XX+I+
9	-0.045	XI+
10	-0.022	XI+
11	-0.037	XI+
12	-0.046	XI+
13	-0.052	XI+
14	-0.020	XI+
15	-0.014	+I+
16	-0.022	XI+
17	0.002	+I+
18	-0.007	+I+
19	0.018	+I+
20	0.033	+IX
21	0.076	+I+X
22	0.047	+IX
23	0.172	+I+XXX
24	-0.436	XXXXXXXXXX+I+
25	-0.083	X+I+
26	-0.055	XI+
27	-0.017	+I+
28	-0.020	+I+
29	-0.066	X+I+
30	-0.021	XI+
31	0.022	+IX
32	-0.048	XI+
33	-0.015	+I+
34	-0.050	XI+
35	-0.026	XI+
36	-0.006	+I+
37	-0.004	+I+
38	-0.005	+I+
39	-0.001	+I+
40	0.013	+I+
41	-0.004	+I+
42	0.018	+I+
43	-0.019	+I+
44	0.045	+IX
45	0.015	+I+
46	0.046	+IX
47	0.129	+I+XX
48	-0.273	XXXXXX+I+
49	-0.107	XX+I+
50	-0.032	XI+
51	-0.006	+I+
52	-0.057	XI+
53	0.007	+I+
54	-0.045	XI+
55	-0.010	+I+
56	-0.027	XI+
57	-0.007	+I+
58	-0.032	XI+
59	0.004	+I+
60	-0.028	XI+
61	-0.017	+I+
62	-0.027	XI+
63	-0.034	XI+
64	0.024	+IX
65	0.013	+I+
66	-0.026	XI+
67	0.003	+I+
68	-0.011	+I+
69	0.027	+IX
70	-0.000	+I+
71	0.077	+I+X
72	-0.207	XXXXX+I+

Se propone un modelo ARIMA. La estimación mediante el método de mínimos cuadrados nos da las siguientes matriz de correlación y relación de parámetros

	1	2	3
1	1.000		
2	-0.042	1.000	
3	0.734	0.011	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	1	0.9163	0.0090	101.50
2	OZONO	MA	2	24	0.8884	0.0073	122.52
3	OZONO	AR	1	1	0.6904	0.0174	39.61

Suma de los cuadrados = 85792.87

Grados de libertad = 3800

Cuadrado de la media = 22.58

La estimación por el método por retroceso da la siguiente matriz de correlación y relación de los parámetros:

	1	2	3
1	1.000		
2	-0.010	1.000	
3	0.679	0.018	1.000

PARÁMETRO	VARIABLE	TIPO	FACTOR	ORDEN	ESTIMACIÓN	ERR. ST.	RELACIÓN-T
1	OZONO	MA	1	1	0.9419	0.0068	137.88
2	OZONO	MA	2	24	0.9468	0.0045	208.26
3	OZONO	AR	1	1	0.7200	0.0153	46.99

Suma de los cuadrados	=	82405,09
Grados de libertad	=	3800
Cuadrado de la media	=	21,68

Ecuación del modelo:

$$(1-B) (1- 0,7200 B) (1- B^{24}) x_t = (1-0,9419 B) (1-0,9468 B^{24}) a_t$$

Orden del modelo:

$$(1,1,1) \times (0,24,1)$$

La comprobación de los residuos se realiza a continuación. Los datos estadísticos son:

Nº de datos de la serie	=	3803
Media de la serie	=	0,0177
Error standard de la media	=	0,0755
Valor T de la media (frente a cero)	=	0,2345

### FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

1- 12	-.03	.02	.03	.01	.01	-.02	.02	-.04	.02	0.0	-.01	-.02
ST.E.	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02
L.-B. Q	4.1	5.0	9.7	10.	11.	13.	15.	20.	22.	22.	23.	25.
13- 24	-.02	.01	.01	-.01	.01	-.02	0.0	.02	.03	-.03	.04	.07
ST.E.	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02
L.-B. Q	26.	26.	27.	27.	27.	28.	29.	29.	33.	36.	43.	64.
25- 36	.01	-.01	.05	.01	-.01	.02	0.0	-.01	-.03	-.06	-.01	-.02
ST.E.	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02
L.-B. Q	64.	65.	75.	75.	76.	77.	77.	77.	80.	94.	94.	97.
37- 48	-.01	-.03	-.03	.02	-.03	0.0	-.03	.01	-.01	0.0	.02	.03
ST.E.	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02
L.-B. Q	97.	100	104	105	109	109	113	113	114	114	116	120
49- 60	-.03	-.02	.01	-.03	.03	-.03	-.04	.01	-.02	-.02	-.01	-.04
ST.E.	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02
L.-B. Q	123	124	125	128	132	135	143	144	145	148	148	156
61- 72	-.03	-.02	-.03	0.0	-.01	-.02	.04	-.01	.02	-.02	.01	.03
ST.E.	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.02
L.-B. Q	160	162	166	166	166	168	174	174	176	177	178	183



## REPRESENTACIÓN DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACIÓN

LAG	CORR.	
		-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
		+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
		I
1	-0.033	XI+
2	0.015	+I+
3	0.035	+IX
4	0.013	+I+
5	0.010	+I+
6	-0.024	XI+
7	0.024	+IX
8	-0.035	XI+
9	0.025	+IX
10	0.003	+I+
11	-0.008	+I+
12	-0.024	XI+
13	-0.019	+I+
14	0.009	+I+
15	0.007	+I+
16	-0.009	+I+
17	0.009	+I+
18	-0.018	+I+
19	0.003	+I+
20	0.015	+I+
21	0.033	+IX
22	-0.028	XI+
23	0.042	+IX
24	0.074	+I+X
25	0.006	+I+
26	-0.013	+I+
27	0.051	+IX
28	0.009	+I+
29	-0.012	+I+
30	0.018	+I+
31	-0.004	+I+
32	-0.010	+I+
33	-0.026	XI+
34	-0.060	XI+
35	-0.010	+I+
36	-0.024	XI+
37	-0.011	+I+
38	-0.028	XI+
39	-0.032	XI+
40	0.017	+I+
41	-0.032	XI+
42	-0.003	+I+
43	-0.031	XI+
44	0.011	+I+
45	-0.012	+I+
46	-0.004	+I+
47	0.022	+IX
48	0.033	+IX
49	-0.027	XI+
50	-0.021	XI+
51	0.009	+I+
52	-0.032	XI+
53	0.030	+IX
54	-0.030	XI+
55	-0.045	XI+
56	0.010	+I+
57	-0.020	+I+
58	-0.025	XI+
59	-0.014	+I+
60	-0.044	XI+
61	-0.035	XI+
62	-0.018	+I+
63	-0.032	XI+
64	0.003	+I+
65	-0.013	+I+
66	-0.022	XI+
67	0.038	+IX
68	-0.014	+I+
69	0.020	+I+
70	-0.020	+I+
71	0.013	+I+
72	0.034	+IX

La comprobación de la validez del modelo permite realizar el pronóstico para los 96 casos siguientes:

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
3782	40.79191	4.83563
3783	40.32579	6.12705
3784	39.68244	6.81774
3785	39.51389	7.23915
3786	38.94750	7.51931
3787	39.03921	7.71915
3788	38.24204	7.87078
3789	37.92024	7.99222
3790	38.25871	8.09413
3791	37.19801	8.18302
3792	38.59385	8.26303
3793	39.15816	8.33684
3794	39.89833	8.40625
3795	40.49535	8.47247
3796	42.27066	8.53632
3797	40.18173	8.59841
3798	38.87946	8.65912
3799	39.39025	8.71876
3800	38.60134	8.77752
3801	38.04208	8.83557
3802	38.19146	8.89299
3803	38.73831	8.94988
3804	39.25360	9.00629
3805	38.96395	9.06226
3806	38.58613	9.14976
3807	38.71780	9.22875
3808	38.50485	9.30180
3809	38.64619	9.37063
3810	38.30292	9.43641
3811	38.55527	9.49993
3812	37.87377	9.56176
3813	37.63524	9.62229
3814	38.03367	9.68181
3815	37.01614	9.74050
3816	38.44307	9.79852
3817	39.02975	9.85597
3818	39.78603	9.91291
3819	40.39466	9.96942
3820	42.17832	10.02552
3821	40.09540	10.08124
3822	38.79746	10.13662
3823	39.31137	10.19166
3824	38.52470	10.24639
3825	37.96705	10.30081
3826	38.11760	10.35493
3827	38.66529	10.40876
3828	39.18118	10.46231
3829	38.89197	10.51558
3830	38.51446	10.59741
3831	38.64636	10.67173
3832	38.43357	10.74081
3833	38.57503	10.80615
3834	38.23184	10.86880
3835	38.48425	10.92945
3836	37.80279	10.98863
3837	37.56429	11.04667
3838	37.96274	11.10382
3839	36.94523	11.16027
3840	38.37217	11.21614
3841	38.95886	11.27151
3842	39.71515	11.32647
3843	40.32378	11.38105
3844	42.10744	11.43529
3845	40.02452	11.48922
3846	38.72659	11.54286
3847	39.24050	11.59623
3848	38.45383	11.64932
3849	37.89618	11.70217
3850	38.04673	11.75476
3851	38.59441	11.80711
3852	39.11031	11.85923
3853	38.82110	11.91111

PERÍODO	PRONÓSTICO	ERR.ST.
3854	38.44359	11.98939
3855	38.57549	12.06082
3856	38.36269	12.12746
3857	38.50415	12.19068
3858	38.16096	12.25144
3859	38.41338	12.31039
3860	37.73191	12.36799
3861	37.49342	12.42456
3862	37.89187	12.48034
3863	36.87436	12.53547
3864	38.30129	12.59009
3865	38.88799	12.64428
3866	39.64428	12.69809
3867	40.25290	12.75158
3868	42.03657	12.80476
3869	39.95365	12.85768
3870	38.65571	12.91034
3871	39.16962	12.96276
3872	38.38295	13.01495
3873	37.82531	13.06692
3874	37.97586	13.11868
3875	38.52354	13.17022
3876	39.03944	13.22156
3877	38.75023	13.27269

ERROR STANDARD = 4,83563

La estimación de un modelo para las series temporales de ozono troposférico se ha realizado en 3 de los enclaves analizados en este trabajo. Si bien este estudio puede considerarse representativo tanto por la situación de las estaciones como por los resultados obtenidos, se han querido presentar otras localidades cuyos datos serán útiles para una interpretación global del comportamiento del ozono. Los lugares que se analizarán a continuación son: Barcelona, Puertollano, Castilla-León y Gijón.

#### III.5.4. Barcelona

El área metropolitana y provincial de Barcelona se caracteriza por la presencia de una elevada densidad de población repartida entre importantes zonas industriales y próxima al Mar Mediterráneo. En cuanto a la capital de Barcelona, las primeras estaciones de medida de ozono datan de 1984, si bien su red manual de medida fue reformada en julio de 1990 quedando reducida a 8 estaciones, de las que en 1991, 5 medían ozono: **Pl. Molina**, **Poble Nou**, **Hospitalet**, **Badalona** y **Moncada**. En 1992 se incorporaron **Sagrera** y **Viladecans** ( Fig. 36). La técnica de medida empleada fue la de quimiluminiscencia.

Las características de las estaciones son las siguientes:

**Pl. Molina (Sant Gervasi):** 02° 08' 54" E; 41° 24' 07" N. ASL= 75 m. Estación urbana. Entorno residencial. Distancia a los obstáculos más cercanos: 7 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 7 m.

**Poble Nou:** 02° 12' 20" E; 41° 24' 07" N. ASL= 4 m. Estación urbana. Entorno residencial con industria ligera. Tráfico moderado. Distancia a los obstáculos más cercanos: 15 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 7 m.

**Hospitalet:** 02° 06' 57" E; 41° 22' 12" N. ASL= 30 m. Estación urbana . Entorno residencial. Tráfico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 30 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 10 m.

**Badalona:** 02° 14'24"E; 41° 26'40"N. ASL=7 m. Estacion urbana. Entorno residencial con industria ligera. Trafico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 10 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 5 m.

**Moncada:** 02° 11'21"E; 41° 28'59"N. ASL=33 m. Estación urbana. Entorno de industria pesada. Tráfico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 2 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 15 m.

**Sagrera:** 02° 11'47"E; 41° 25'30" N. ASL=10 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 20 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 15 m.

**Viladecans:** 02° 01'20"E; 41° 19'09"N. ASL= 12 m. Estación urbana. Entorno residencial con industria ligera. Tráfico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 50 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 7 m.

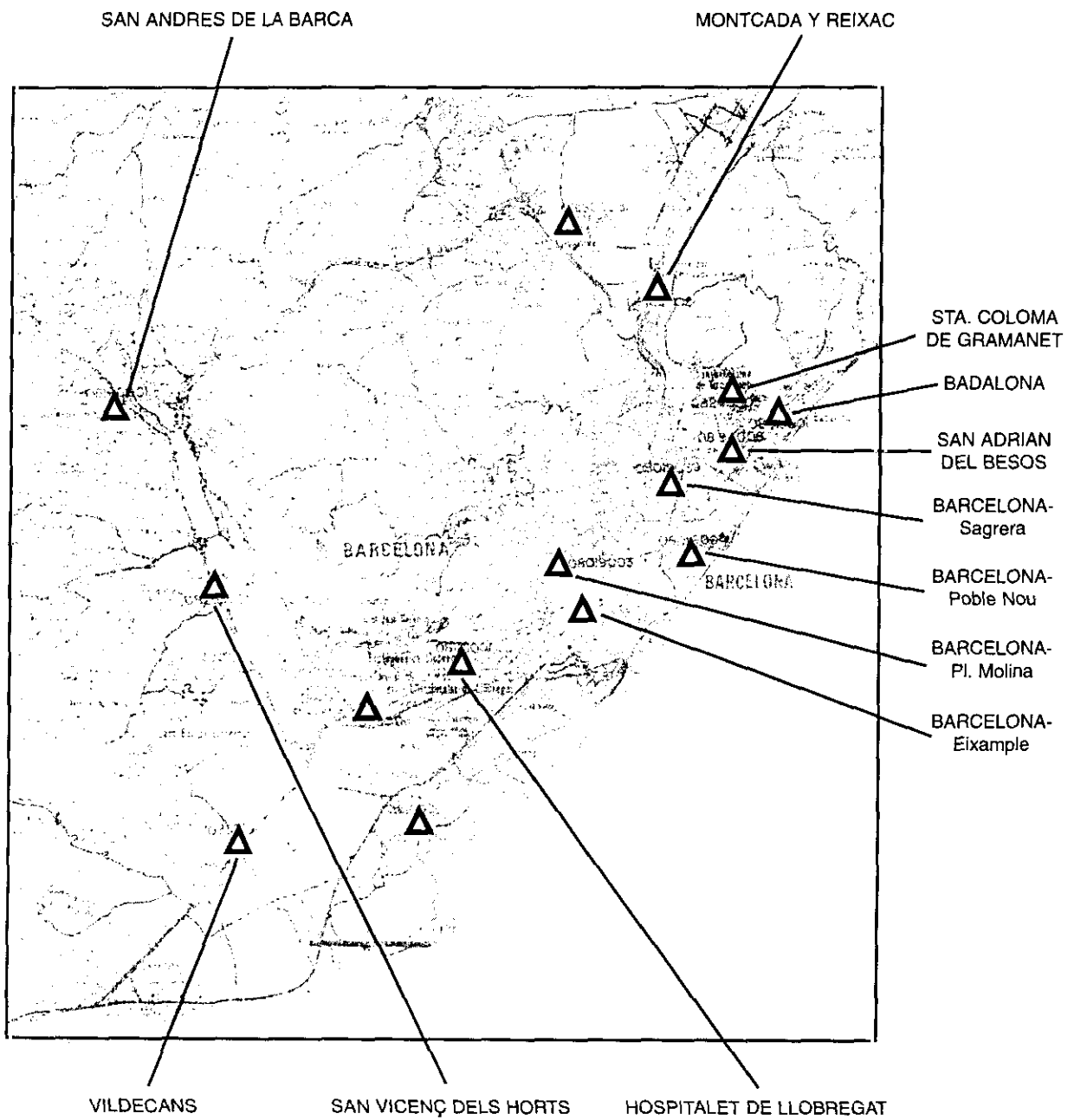


Figura 36. Red de vigilancia y previsión de la contaminación atmosférica de Barcelona.

La red automática de medida del área provincial de Barcelona dispone de 9 estaciones (fig. 37) que se numeran a continuación:

**Terrassa:** 02° 00' 55"; 41° 32' 19". ASL= 277 m. Estación urbana en zona residencial con concentración industrial ligera y tráfico intenso.

**Mollet del Vallés:** 02 ° 12' 48"; 41° 32' 19". ASL= 65 m. Estación urbana de las mismas características que la anterior estación.

**Vic:** 02° 15' 21"; 41° 55' 50". ASL= 484 m. Estación urbana en zona comercial y residencial. Tráfico moderado.

**Mataró:** 02° 26' 43"; 41° 32' 48". ASL= 28 m. Estación urbana en zona comercial y residencial. Tráfico intenso.

**Sabadell:** 02° 06' 38"; 41° 32' 48". ASL= 190 m. Estación urbana en zona comercial y residencial. Tráfico intenso.

**Granollers:** 02° 17' 28"; 41° 36' 28". ASL= 145 m. Estación urbana en zona residencial. Tráfico intenso.

**Villafranca del Penedés:** 01° 41' 52"; 41° 20' 37". ASL= 225 m. Estación urbana en zona comercial y residencial. Tráfico intenso.

**Manlleu:** 02° 16' 58"; 42° 00' 34". ASL= 460 m. Estación urbana en zona residencial. Tráfico ligero.

**Sta. Perpetua de Mogoda:** 02° 10' 50"; 41° 32' 10". ASL= 75 m. Estación urbana en zona residencial, comercial e industrial. Tráfico moderado.

Las tres últimas estaciones citadas miden ozono desde Enero de 1995.

El estudio comienza con el resumen estadístico para el año 1991 de las estaciones urbanas: en la Tabla 31 se expresan las medias máximas diarias señalando los cuatro valores máximos (en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ) para cada una de las estaciones; en la Tabla 32 se presenta el número de días con concentraciones horarias superiores a los  $175 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , bordeando así el umbral establecido para informar a la población ( $180 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , 90 ppb). La figura 38 muestra para el año 1991 los valores medios máximos y los correspondientes al percentil 98 de 1 hora, representando así los valores de la Tabla 31. Las Tablas 33 y 34 muestran, respectivamente, los valores máximos horarios para 1991 y la media de los valores máximos diarios. Finalmente, en la Tabla 35 se representan los valores medios mensuales.

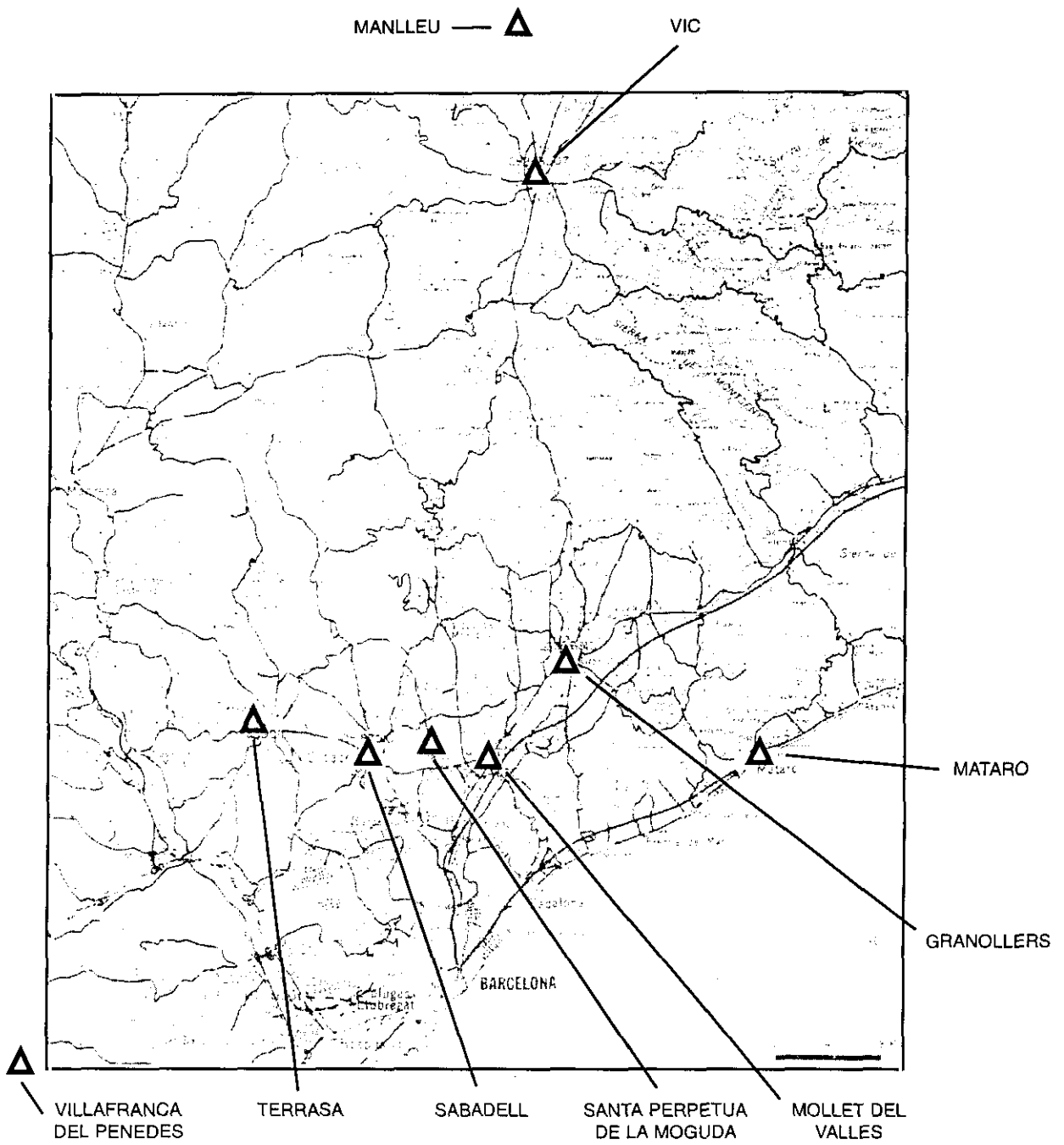


Figura 37. Red de vigilancia y previsión de la contaminación atmosférica en la provincia de Barcelona.

Tabla 31. Valores medios máximos diarios. Barcelona, 1991.

	Media máxima diaria	Máximos 1h				P98 1h
		1º	2º	3º	4º	
<b>Estación</b>						
Molina	67	152	151	140	140	99
Poble Nou	69	271	191	170	164	110
Hospitalet	80	191	187	183	182	119
Badalona	70	346	232	210	203	114
Montcada	60	160	155	150	137	97
<b>Resumen</b>	69	346	232	210	203	

Tabla 32. Días con concentraciones horarias > 175 µg/m³. 1991.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	AÑO
<b>Estación</b>													
Molina													
Poble Nou						1							1
Hospitalet								3					3
Badalona						1	1	1					3
Montcada													
<b>Resumen</b>						2	1	4					7



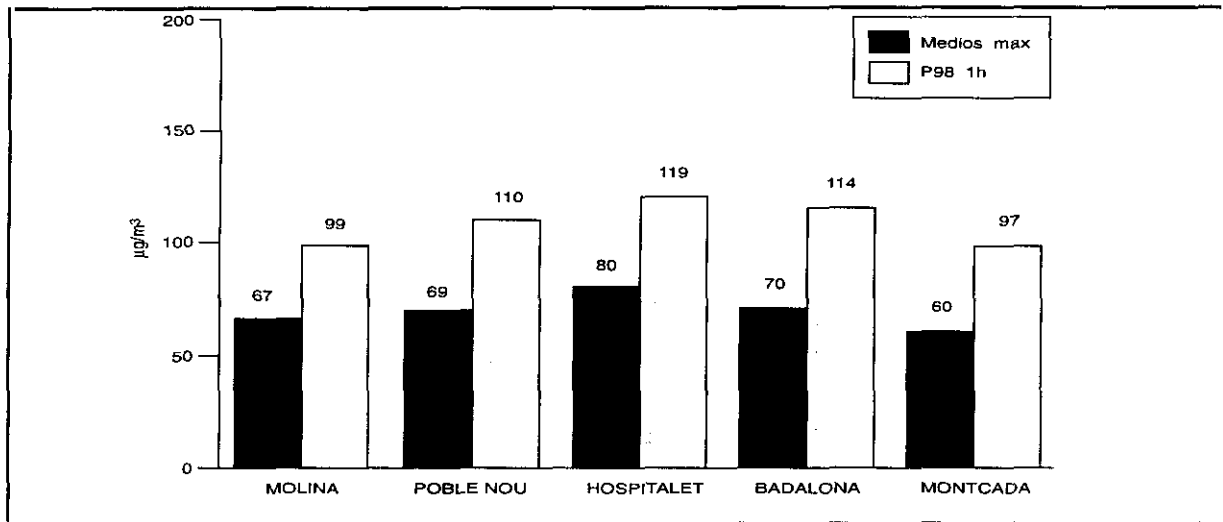


Figura 38. Valores medios máximos y percentil 98 (horario) de ozono.(1991)

Tabla 33. Valores máximos horarios. 1991.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC
<b>Estación</b>												
<b>Molina</b>		94	128	119	107	102	124	152	151	82	69	61
<b>Poble Nou</b>		92	125	142	170	271		133	119	95	91	151
<b>Hospitalet</b>	64	83	133	132	142	163	154	191	138	95	69	68
<b>Sant Adrià</b>											85	84
<b>Badalona</b>	41	60	105			346	187				90	86
<b>Montcada</b>	66	71	87	103	150	132	160	129	155	86		49
	<b>66</b>	<b>94</b>	<b>133</b>	<b>142</b>	<b>170</b>	<b>346</b>	<b>187</b>	<b>191</b>	<b>155</b>	<b>95</b>	<b>91</b>	<b>151</b>

Tabla 34. Media de valores máximos horarios diarios. 1991.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC
<b>Estación</b>												
<b>Molina</b>		56	68	78	80	67	84	103	84	51	40	35
<b>Poble Nou</b>		58	79	97	109	88		68	64	48	40	54
<b>Hospitalet</b>	41	60		100	113	94	105	124	94	61	42	36
<b>Sant Adrià</b>											47	44
<b>Badalona</b>	20	35	70			107	105				49	48
<b>Montcada</b>	26	36	55	77	92	85	74	68	75	54		18
<b>Media</b>	<b>29</b>	<b>49</b>	<b>68</b>	<b>88</b>	<b>99</b>	<b>88</b>	<b>92</b>	<b>91</b>	<b>79</b>	<b>54</b>	<b>44</b>	<b>39</b>

Tabla 35. Valores medios mensuales. 1991.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC
<b>Estación</b>												
<b>Molina</b>		29	34	41	42	37	41	57	39	26	21	18
<b>Poble Nou</b>		21	35	46	56	45		30	23	18	22	24
<b>Hospitalet</b>	14	25		53	64	54	51	67	44	24	18	14
<b>Sant Adriá</b>											23	22
<b>Badalona</b>	7	14	33			53	51				17	18
<b>Montcada</b>	7	12	18	35	39	37	27	25	23	14		5
<b>Media</b>	<b>9</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>44</b>	<b>50</b>	<b>45</b>	<b>43</b>	<b>45</b>	<b>32</b>	<b>21</b>	<b>20</b>	<b>17</b>

A continuación se realiza el resumen estadístico de 1992, en donde se ha incorporado a la red de medida una estación nueva (Viladecans). En la Tabla 36 se recoge la media de los valores máximos diarios, señalando los cuatro máximos más importantes; en la Tabla 37, el número de horas que han superado alguno de los valores de la normativa; en ese mismo sentido, la tabla 38 presenta específicamente el número de días que han superado los  $180 \mu\text{g} / \text{m}^3$ . En la Tabla 39 se disponen los valores máximos horarios por mes y por estación y en la Tabla 40, la media de valores máximos horarios diarios. Finalmente en la Tabla 41 se dan los valores medios mensuales. Todas las unidades se han dado en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$

Tabla 36. Media de valores máximos diarios. 1992.

	Media máximos diarios	Máximos 1h				P98
		1º	2º	3º	4º	
<b>Estación</b>						
<b>Molina*</b>	71	240	233	188	174	105
<b>Poble Nou</b>	73	210	210	188	182	115
<b>Sagrera*</b>	59	205	175	163	159	103
<b>Hospitalet</b>	66	230	208	175	168	108
<b>Badalona</b>	81	250	220	215	209	125
<b>Montcada</b>	56	156	153	152	150	96
<b>Viladecans*</b>	73	159	143	137	136	101

\* Medida por absorción ultravioleta (resto, quimiluminiscencia)

\* Medida por absorción ultravioleta (resto, quimiluminiscencia)

**Tabla 37. Superación de valores límites. 1992.**

Estación	N. Hor > 180	N. Hor > 200	N. Hor > 360	N. 8H > 110
Molina*	3	2	0	2
Poble Nou	4	2	0	2
Sagrera*	1	1	0	2
Hospitalet	2	2	0	2
Badalona	14	4	0	13
Montcada	0	0	0	1
Viladecans	0	0	0	1

**Tabla 38. Número de días con concentraciones horarias superiores a 180 µg/m³. 1992.**

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	AÑO
<b>Estación</b>													
Molina*							1						1
Poble Nou				1	1		1						3
Sagrera*							1						1
Hospitalet							1						1
Badalona					2		4		1	1			8
<b>Resumen</b>				1	3		8		1	1			

i  
**TABLA 39. Valores máximos horarios. 1992.**

Estación	en	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic
MOLINA *	52	92	116	130	170	140	240	124	170	-	-	-
POBLE NOU	123	107	142	182	210	150	210	142	-	135	76	101
SAGRERA *	-	-	-	-	228	159	-	154	144	105	35	42
HOSPITALET	64	81	146	151	167	-	-	147	175	117	58	44
S. ADRIÁ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BADALONA	67	95	170	160	198	169	250	179	215	187	88	64
MONTCADA	56	71	153	135	156	140	150	112	137	-	72	38
VILADECANS *	-	-	-	132	136	121	159	118	-	105	129	92
MAX	123	107	170	182	228	169	250	179	215	187	129	101

**TABLA 40. Medja de valores máximos horarios diarios. 1992.**

Estación	en	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic
MOLINA *	34	52	67	87	100	91	102	83	77	-	-	-
POBLE NOU	45	62	78	93	104	93	92	92	-	59	33	41
SAGRERA *	-	-	-	-	59	102	-	88	80	49	14	16
HOSPITALET	25	50	69	87	98	-	-	99	85	60	28	19
S. ADRIÁ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BADALONA	35	59	89	90	115	116	116	96	108	78	41	36
MONTCADA	18	43	66	79	88	78	88	76	63	-	15	9
VILADECANS *	-	-	-	83	99	89	81	67	-	67	57	46

TABLA 41. Valores medios mensuales. 1992.

Estación	en	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic
MOLINA *	17	22	30	44	48	50	44	44	35	-	-	-
POBLE NOU	21	19	31	42	50	49	32	40	-	22	10	20
SAGRERA *	-	-	-	-	22	53	-	42	27	16	6	7
HOSPITALET	9	20	30	45	53	-	-	55	41	30	10	8
S. ADRIÀ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BADALONA	10	19	35	40	57	58	48	47	48	26	11	14
MONTCADA	4	11	21	28	33	33	28	28	21	-	3	3
VILADECANS *	-	-	-	43	54	56	45	44	-	34	28	29
MEDIAS	10	16	24	33	42	42	37	38	30	20	10	12

A continuación se realiza el tratamiento estadístico de los valores registrados en 1992 en las estaciones del área provincial de Barcelona en las que, en esa fecha, se medía ozono. Están ubicadas en zonas industriales o suburbanas en donde las principales fuentes contaminantes son el tráfico y la industria.

En las Tablas 42 a 44 se presentan, en resumen, los valores máximos horarios de ozono, los valores máximos diarios y los valores medios mensuales, todos expresados en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ , medida empleada habitualmente en red.

En la fig. 39 (a, b y c) se representa gráficamente la evolución de las concentraciones de ozono desde marzo hasta diciembre de 1992 en todas las estaciones, obteniéndose así un perfil altamente significativo de la variación de sus valores obtenidos como percentiles (50 y 98) y como valores medios; la forma de las curvas muestra el comportamiento habitual del ozono, si bien los máximos reflejan los registros que ofrecen cada una de las estaciones y de las que se hablará posteriormente.

En la fig. 40 se muestran los promedios mensuales, en gráficos de barras, para cada una de las estaciones del área, desde mayo a diciembre de 1992.

La Tabla 45 muestra los valores de concentración máxima alcanzados por las estaciones, y los percentiles aplicados a los periodos horarios y ochohorarios de exposición, así como los valores umbrales de protección a la salud y vegetación. La distribución mensual de los valores máximos se expone en las tablas 46 a 50.

En las tablas que siguen (Tabla 51 a 55) se presentan los días del mes correspondiente en los que se alcanza o supera el valor medio de  $65 \mu\text{g} / \text{m}^3$  en 24 horas que, como se recordará, es el umbral de protección a la vegetación.

Finalmente, se resumen los valores medios de ozono (1992) para cada una de las estaciones medidos en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ , en la Tabla 56.

Para los años siguientes, 1993, 1994 y 1995, los valores medios mensuales de ozono, los valores máximos de ozono y los valores máximos horarios de ozono se presentan en las Tablas 57 a 59.

**Tabla 42. Valores máximos horarios de ozono. 1992.**

ESTACIÓN	en	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic	Val. Máx.	Fecha
TERRASSA				119	101	137	259	174	156	81	53	57	259	17/07/92
MOLLET DEL VALLÉS				136	145	100	143	143	125	66	57	68	145	09/05/92
VIC				172	226	188	275	253	189	127	84	84	275	18/07/92
MATARÓ				190	185	151	231	136	148	153	108	71	231	27/07/92
SABADELL				106	132	228	135	148	91	56	49	60	228	28/06/92
GRANOLLERS				135	161	148	181	159	124	85	45	59	181	18/07/92

**Tabla 43. Valores máximos diarios de ozono. 1992.**

ESTACIÓN	en	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic	Val. Máx.	Fecha
TERRASSA				75	49	91	74	82	57	37	33	43	91	15/06/92
MOLLET DEL VALLÉS				65	52	51	64	45	36	23	26	34	65	17/04/92
VIC				90	89	121	104	92	77	50	48	61	121	15/06/92
MATARÓ				90	91	102	95	79	63	55	40	47	102	15/06/92
SABADELL				54	44	72	39	42	38	25	20	37	72	15/06/92
GRANOLLERS				73	66	77	70	70	48	36	24	42	77	26/06/92

**Tabla 44. Valores medios mensuales. 1992.**

ESTACIÓN	en	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sep	oct	nov	dic	Percentil 50
TERRASSA				42	38	51	51	54	35	24	13	20	35
MOLLET DEL VALLÉS				27	33	30	34	30	21	14	15	17	24
VIC				50	68	65	70	68	55	35	28	33	56
MATARÓ				49	62	60	56	54	43	30	22	30	47
SABADELL				24	29	36	29	29	22	16	13	17	22
GRANOLLERS				39	46	49	42	42	30	22	14	19	32



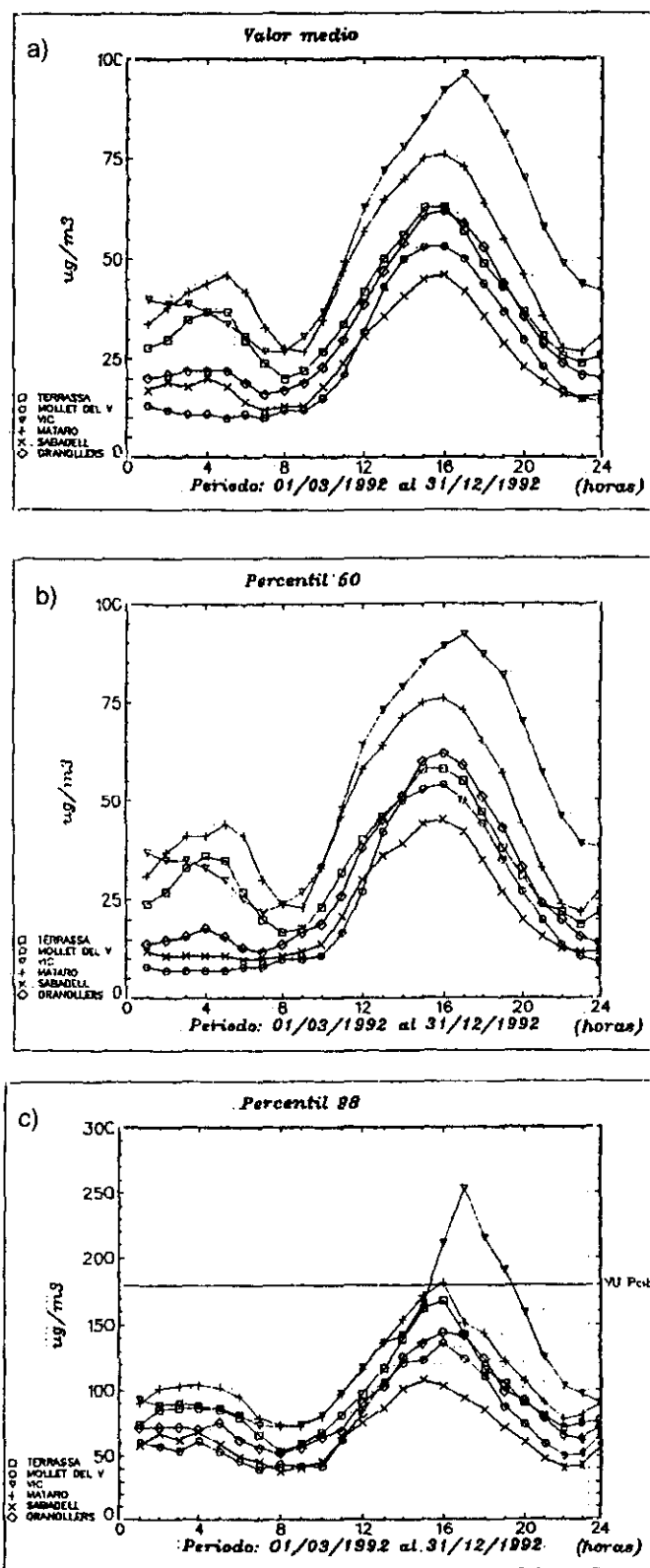


Figura 39. Representación (percentiles y valor medio) de las concentraciones de ozono (1992).

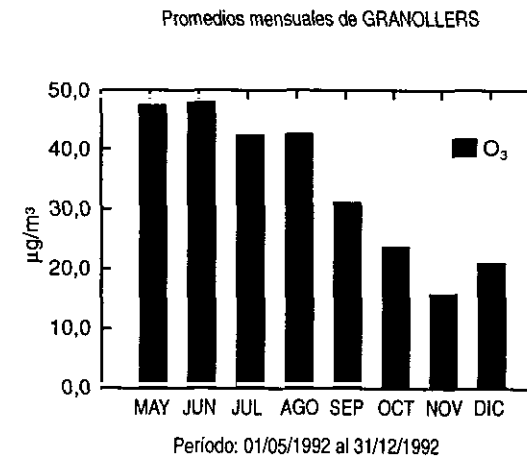
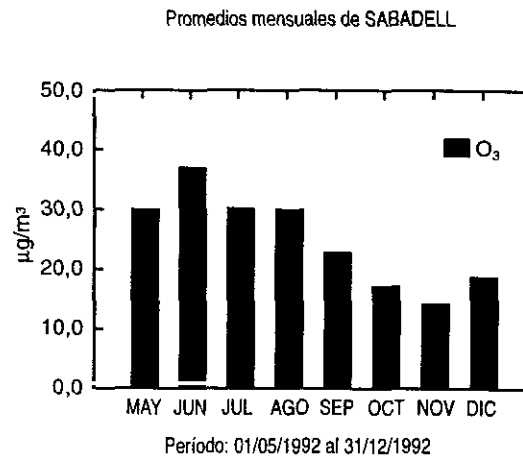
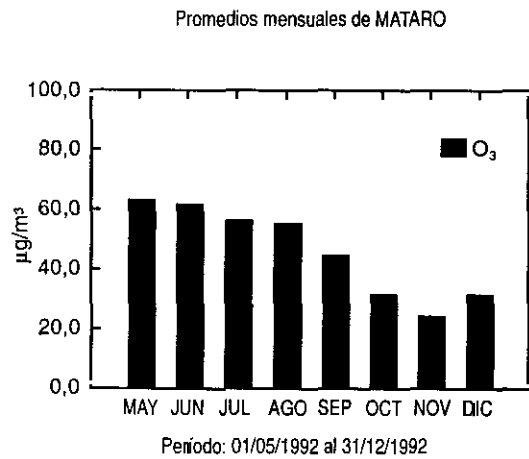
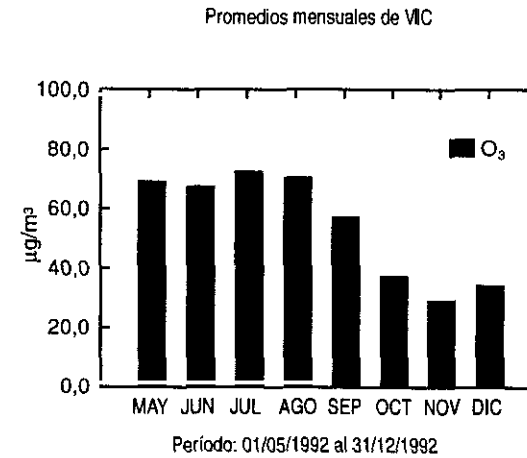
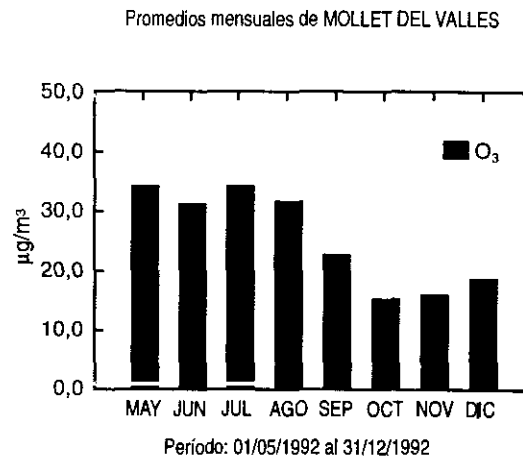
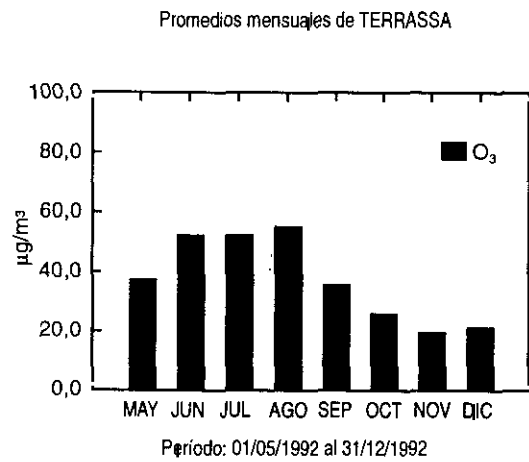


Figura 40. Evolución anual de ozono 1992.

**Tabla 45. Concentraciones máximas de ozono. 1992.**

estación	periodos								v. umbral		
	horarios				8-horarios				salud	vegetación	
	max	percentiles			max	percentiles			8H ≥110	1H ≥200	24H ≥65
		50	98	99,9		50	98	99,9			
TERRASSA	259	30	109	182	141	31	96	134	57	2	15
MOLLET V.	145	15	91	142	127	18	77	111	7	0	1
VIC	275	43	153	247	200	46	135	183	408	31	88
MATARÓ	231	41	122	195	185	43	108	149	121	5	39
SABADELL	228	17	79	133	105	19	66	95	0	2	1
GRANOLLERS	181	23	104	157	162	25	90	120	21	0	8

concentración del contaminante expresada en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$

Tabla 46. Estación de Vic: Concentraciones de ozono superiores a 180 µg / m<sup>3</sup>. 1h. 1992.

Meses	días	horas				
		16	17	18	19	20
Mayo	9	207				
	10	202	225			
	14	189	226	185		
	16	199				
	17	183	193			
Junio	28	187	188			
	29	180				
Julio	14		224	228	183	
	16		234			
	17	189	201	180		
	18	225	275	268	222	
	19		220	224	216	
	20	230	264	260	190	
	25	182	247	205		
	26	181	185	197	186	
	28	206	269	253	201	
	29		180			
31		221	193			
Agosto	7		186			
	19		253	188		209
	24			188		
	25			202	229	
	26	208	245	187		
28		180				
Septiembre	3			185		
	13				189	

Tabla 47. Estación de Mataró: Concentraciones de ozono superiores a 180 µg / m<sup>3</sup>. 1h. 1992.

Meses	días	horas					
		14	15	16	17	18	19
Abril	12	190					
Mayo	17	185					
Julio	18	192					
	20	184					
	25	187					
	26	227					
	27	195 221 231 209 199					
	28	184 208					

Tabla 48. Estación de Sabadell: Concentraciones de ozono superiores a 180 µg / m<sup>3</sup>. 1h. 1992.

Mes	dia	horas	
		04	10
Junio	28	208	228

Tabla 49. Estación de Granollers. Concentraciones de ozono superiores a  $180 \mu\text{g} / \text{m}^3$ . 1h. 1992.

Mes	dia	horas			
		14	15	16	17
Julio	18	181			

Tabla 50. Estación de Terrassa: Concentraciones de ozono superiores a  $180 \mu\text{g} / \text{m}^3$ . 1h. 1992.

Meses	dias	horas			
		14	15	16	17
Julio	17		186	259	187
	18		185		
	19			187	
	26		222		
	28	182			

Tabla 51. Superación del umbral de protección a la vegetación en Vic. 1992.

Mes	Días no consecutivos	Días consecutivos			
Marzo	31				
Abril	23	Del	1	al	2
		Del	16	al	17
		Del	26	al	30
Mayo	20 23 28	Del	1	al	18
Junio		Del	2	al	5
		Del	7	al	8
		Del	14	al	16
		Del	20	al	21
		Del	24	al	29
Julio	11	Del	14	al	15
		Del	17	al	21
		Del	23	al	31
Agosto	4 15 31	Del	1	al	2
		Del	7	al	10
		Del	18	al	28
Septiembre	1 7 13 16	Del	3	al	4

Tabla 52. Superación del umbral de protección a la vegetación en Mataró. 1992.

Mes	Días no consecutivos	Días consecutivos			
<b>Abril</b>	11 12 13 17				
<b>Mayo</b>	1	Del 5 Del 16	al al	10 19	
<b>Junio</b>	7 19	Del 14 Del 24	al al	16 29	
<b>Julio</b>	12	Del 25	al	30	
<b>Agosto</b>	2 4 13	Del 9	al	11	



**Tabla 53. Superación del umbral de protección a la vegetación en Granollers. 1992.**

<b>Mes</b>	<b>Días no consecutivos</b>	<b>Días consecutivos</b>
<b>Abril</b>		Del 16 al 17
<b>Mayo</b>	9 23	
<b>Junio</b>	26	
<b>Julio</b>	14 20	
<b>Agosto</b>	7	

**Tabla 54. Superación del umbral de protección a la vegetación en Sabadell y Mollet. 1992.**

<b>Sabadell</b>	
<b>Mes</b>	<b>Día</b>
<b>Junio</b>	6

<b>Mollet</b>	
<b>Mes</b>	<b>Día</b>
<b>Abril</b>	17

Tabla 55. Superación del umbral de protección a la vegetación en Terrassa. 1992.

Mes	Días no consecutivos	Días consecutivos
Abril	17	
Junio	24 28	Del 14 al 15
Julio		Del 17 al 18 Del 25 al 29
Agosto	2 7 9	

Tabla 56. Valores medios de ozono. 1992.

Vic _____	55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mataró _____	47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Terrassa _____	37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Granollers _____	32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mollet _____	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Sabadell _____	24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabla 57. Valores medios mensuales de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). 1993, 1994 y 1995.

1993

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Percentil 50
Terrassa	19	23	28	37	37	39	35	44	32	24	19	20	28
Mollet del vallés	17	21	24	27	28	26	26	32	22	19	15	17	21
Vic	30	42	50	59	61	71	65	75	57	42	32	32	50
Mataró	23	39	42	43	51	52	48	57	45	32	26	22	40
Sabadell	16	17	21	26	28	32	33	37	25	18	15	16	21
Granollers	17	25	28	31	35	37	36	37	29	22	17	17	27

1994

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Percentil 50
Terrassa	22	23	26	34	32	52	63	55	42	27	22	25	30
Mollet del vallés	18	19	21	31	27	39	35	34	30	19	15	15	23
Vic	34	41	48	68	68	84	94	75	61	38	28	27	55
Mataró	29	32	40	56	50	69	75	68	65	47	32	33	47
Sabadell	17	21	19	25	23	23	21	21	22	15	12	14	20
Granollers	23	28	31	50	46	52	56	49	44	31	19	22	36

1995

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Percentil 50
Terrassa	33	33	50	56	56	47	52	47	39	30	28		41
Mollet del vallés	18	20	34	37	37	44	43	40	27	22	22		28
Vic	34	37	59	65	71	60	65	65	52	37	29		54
Mataró	43	45	71	77	78	72	68	70	54	46	44		58
Sabadell	18	17	24	22	19	39	44	43	24	13	16		21
Granollers	26	27	47	48	50	51	59	56	41	30	30		41
Villafranca del Penedés	37	36	50	58	62	55	54	49	42	33	28		45
Manlleu	–	–	–	70	74	71	81	69	56	41	32		65
Sta. Perpetua	19	20	33	37	48	45	53	51	37	26	18		33

Tabla 58. Valores máximos diarios de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). 1993, 1994 y 1995.

1993

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Val. máx	Fecha
Terrassa	38	42	49	67	52	63	52	59	54	39	28	31	67	19/04/93
Mollet del vallés	23	35	49	39	39	48	50	52	37	33	20	27	52	23/08/93
Vic	42	61	79	81	80	94	94	101	86	69	41	52	101	21/08/93
Mataró	46	54	61	55	78	87	79	85	73	52	41	40	87	27/06/93
Sabadell	28	30	37	39	45	41	51	59	53	36	24	32	59	13/08/93
Granollers	30	42	49	53	55	49	66	50	46	42	26	3	66	04/07/93

1994

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Val. máx	Fecha
Terrassa	33	30	34	48	57	79	85	73	69	54	41	40	85	24/07/94
Mollet del vallés	28	29	32	52	42	65	52	53	48	32	23	23	65	25/06/94
Vic	59	68	65	90	88	109	115	95	84	52	60	42	115	16/07/94
Mataró	45	46	53	82	76	104	108	101	89	72	54	53	108	26/07/94
Sabadell	34	34	32	49	43	33	26	30	35	26	18	21	49	03/04/94
Granollers	43	49	48	74	70	75	83	73	69	58	34	34	83	05/07/94

1995

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Val. máx	Fecha
Terrassa	51	56	78	79	77	66	97	72	58	55	44	-	97	09/07/95
Mollet del vallés	27	48	104	67	60	77	81	73	49	38	39	-	104	12/03/95
Vic	61	65	114	85	101	82	81	90	68	57	52	-	114	12/03/95
Mataró	59	82	131	106	125	115	108	105	73	72	71	-	131	12/03/95
Sabadell	31	33	54	40	29	62	87	68	42	19	23	-	87	09/07/95
Granollers	44	56	120	76	78	95	118	94	68	71	54	-	120	12/03/95
Villafranca del Penedés	59	65	72	87	91	78	73	66	58	44	47	-	91	06/05/95
Manlleu	-	-	-	94	95	96	97	81	79	57	53	-	97	09/07/95
Sta. Perpetua	32	47	88	71	75	76	80	88	60	45	35	-	88	12/03/95

Tabla 59. Valores máximos horarios de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). 1993, 1994 y 1995.

1993

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Val. máx	Fecha
Terrassa	47	64	89	92	97	126	92	135	88	53	49	45	135	21/08/93
Mollet del vallés	53	66	87	121	110	96	118	94	84	54	40	44	121	07/04/93
Vic	71	183	148	170	161	233	213	197	192	88	79	73	233	18/06/93
Mataró	71	82	131	136	124	153	148	183	117	79	75	56	183	19/08/93
Sabadell	57	56	72	87	90	99	130	112	108	60	50	61	130	29/07/93
Granollers	66	73	79	99	87	113	120	112	88	62	45	42	120	05/07/93

1994

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Val. máx	Fecha
Terrassa	52	52	65	77	94	157	198	137	112	93	64	64	198	28/07/94
Mollet del vallés	43	50	63	98	92	163	165	117	109	87	46	49	165	16/07/94
Vic	73	106	154	209	168	261	265	217	159	112	88	69	265	16/07/94
Mataró	70	79	98	159	119	206	291	169	185	159	88	82	291	16/07/94
Sabadell	61	55	75	67	86	71	74	59	71	54	40	43	86	01/05/94
Granollers	58	83	99	143	143	139	185	120	145	106	62	62	185	16/07/94

1995

Estación	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Val. máx	Fecha
Terrassa	67	81	120	125	148	125	155	131	107	105	75	-	155	02/07/95
Mollet del vallés	56	75	120	132	143	139	146	147	104	85	61	-	147	11/08/95
Vic	88	97	159	158	208	174	180	183	148	113	85	-	208	8/05/95
Mataró	99	104	171	172	258	205	186	181	127	175	109	-	258	09/05/95
Sabadell	54	57	83	71	66	112	136	135	98	45	38	-	136	02/07/95
Granollers	65	94	138	122	147	158	151	163	120	113	80	-	163	12/08/95
Villafranca del Penedés	85	93	126	145	165	151	146	134	122	108	91	-	165	06/05/95
Manlleu	-	-	-	162	209	210	227	211	163	118	85	-	227	19/07/95
Sta. Perpetua	56	71	122	141	167	150	156	171	120	129	80	-	171	11/08/95

### III.5.5. Puertollano.

Es una zona que por su alta densidad industrial, especialmente de la industria petroquímica y con ello elevada emisión de precursores -NOx y COVs- puede resultar de interés para conocer las concentraciones de ozono registradas en su radio de influencia. Desde 1994, la red integrada de medida de la contaminación atmosférica, conocida como R.V.C.A.P., está midiendo valores de ozono. Las características de las estaciones de medida son las siguientes:

**C. Ancha:** 04° 06' 40"W; 38° 42' 00"N. ASL= 700 m. Estación urbana. Entorno de industria pesada. Tráfico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 7 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 2 m.

**C. Fútbol:** 04° 06' 05"W; 38° 40' 48"N. ASL= 670 m. Estación suburbana. Entorno de industria pesada. Tráfico intenso. Distancia a los obstáculos más cercanos: 30 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 75 m.

**Barriada 630:** 04° 06'40"W; 38° 02'10"N. ASL=680 m. Estación suburbana. Entorno de industria pesada. Tráfico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 20 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 50 m.

**Instituto 3:** 04°05'24"W; 38° 41'05"N. ASL=670 m. Estación urbana. Entorno de industria pesada. Tráfico ligero. Distancia a los obstáculos más cercanos: 20 m. Distancia a la vía de tráfico más cercana: 4 m.

Aunque la localidad podría estructurarse en, al menos, 4 zonas (Fig. 41), para el análisis de la calidad del aire, se pueden considerar de una forma más global dos zonas claramente diferenciadas: Área Norte, ubicada al Norte de la cadena montañosa que separa los valles de los ríos Titeafuera y Ojailén, y Área Sur, situada en la falda sur de los cerros de Sta. Ana y S. Sebastián, hacia el valle del río Ojailén, donde también se asienta el complejo petroquímico, las centrales térmicas y las explotaciones mineras.

En las Tablas 60 y 61 se expresan las concentraciones de ozono considerando períodos de exposición de 24 horas (entre mayo de 1994 y diciembre de 1995) y de 1 hora, en el mismo período, respectivamente. En la Tabla 62 se presentan los episodios más relevantes de ozono entre el 1 de abril de 1994 y el 31 de diciembre de 1995 en cada una de las estaciones. La evolución anual del ozono en 1995 y los episodios de superación del umbral de información en ese mismo año se muestran en las figuras 42 y 43. La correlación entre las concentraciones de ozono y dióxido de nitrógeno para tres de las estaciones se representan en las figuras 44, 45 y 46.

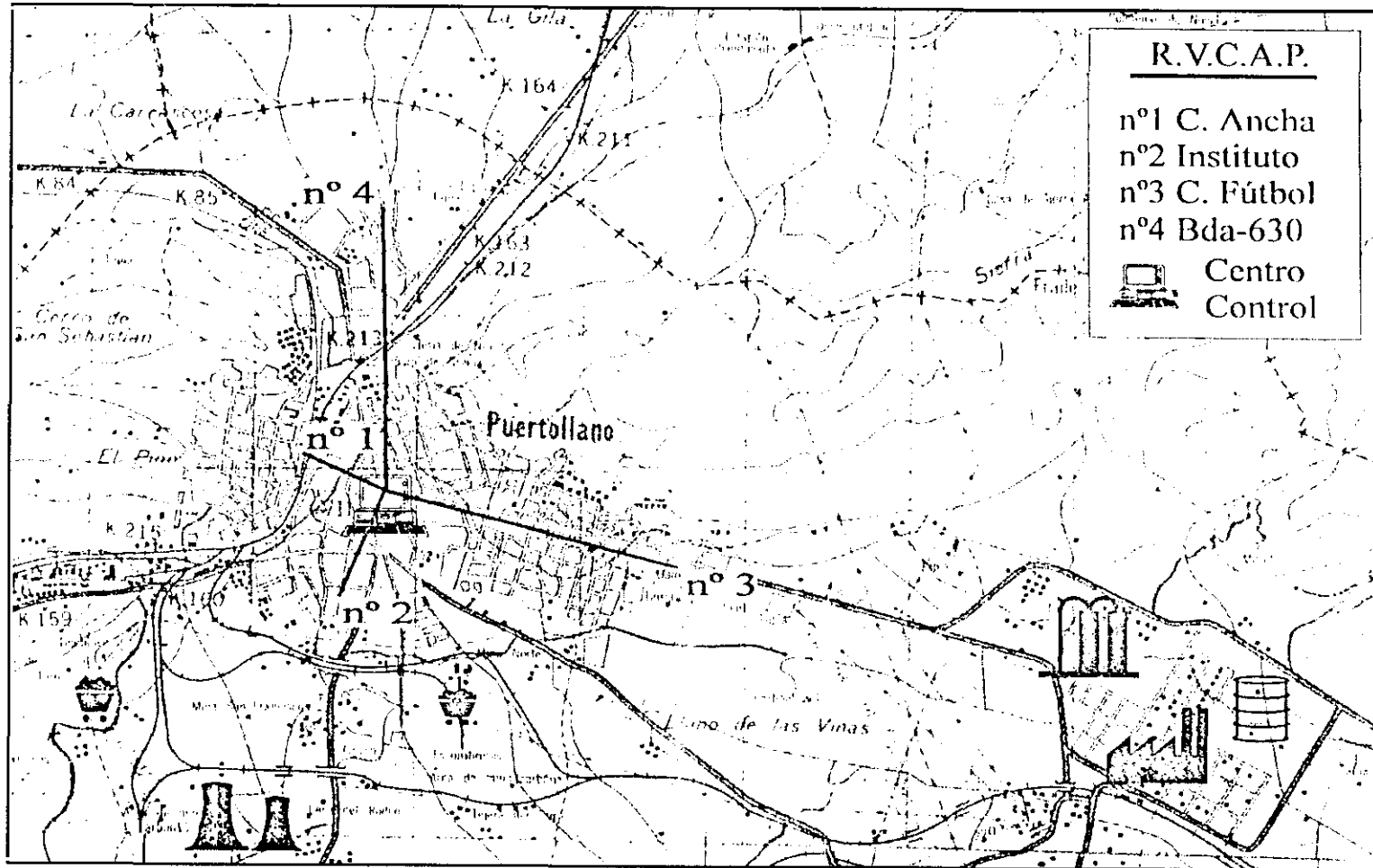


Figura 41. Situación de las estaciones de la Red de Puertollano.

**Tabla 60. Concentración de ozono en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , considerados períodos de exposición de 24 h. Puertollano, mayo 1994 - diciembre 1995.**

<b>Estadística</b>	<b>Area Norte Bdo. 630</b>	<b>Area Sur C.Fútbol</b>
Med. Arit. valores diarios	66,8	37,0
Percentil 10 valores diarios	34,3	10,6
Percentil 50 valores diarios	66,9	36,3
Percentil 98 valores diarios	108,5	79,2
Desv. Típica valores diarios	73,1	60,64
Máximo valor diario	117,8	161,6
% valores diarios $> 65 \mu\text{g}/\text{m}^3$	52,27	6,81
Nº Super. Umb. Prot Veget.	311	35

**Tabla 61. Concentración de ozono en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , considerados períodos de exposición de 1 h. Puertollano, mayo 1994 - diciembre 1995.**

<b>Estadística</b>	<b>Area Norte Bdo. 630</b>	<b>Area Sur C.Fútbol</b>
Med. Arit. valores horarios	66,9	38,1
Percentil 10 valores horarios	20,9	3,0
Percentil 50 valores horarios	66,5	35,4
Percentil 98 valores horarios	133,7	97,0
Desv. Típica valores horarios	105,36	84,39
Máximo valor horario	292,3	230,3
% valores horarios $> 110 \mu\text{g}/\text{m}^3$	4,95	0,69
% valores horarios $> 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0,27	0,06
Nº Super. Umb. Inf. Pobl.	38	8



Tabla 62. Episodios más relevantes de ozono en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Puertollano 01/04/94 al 31/12/95.

Fecha	Nº sup. U. Inform.	Nº Sup U. Salud	Nº Sup. U. Veget.	C. Ancha		C. Fútbol		B. 630	
				Med	Max	Med	Max	Med	Max
28/04/94	1	1	1	-	-	70	198	-	-
31/05/94	1	1	1	-	-	57	116	92	211
20/06/94	1	1	3	68	96	64	116	92	211
11/07/94	3	1	3	62,3	193	71	151	107	221
19/07/94	2	1	3	67	176	70	197	99	271
22/07/94	1	1	3	101	303	75	110	109	152
23/07/94	1	2	3	127	228	77	100	101	133
26/07/94	8	2	3	162	277	83	162	117	180
02/08/94	2	1	1	41	90	59	145	92	265
08/08/94	0	1	2	50	95	69	116	98	144
18/08/94	1	1	2	59	95	71	210	91	138
19/08/94	3	0	3	68	277	63	230	85	138
22/08/94	1	1	1	58	174	48	147	86	219
16/11/94	2	0	0	54	252	14	85	45	145
18/11/94	1	0	0	50	125	10	63	40	196
21/11/94	1	0	0	55	128	18	82	43	187
15/01/95	1	0	0	48,1	197	17,1	89,6	45,0	129
05/02/95	1	0	0	28,8	90,9	21,6	103	52,3	201
06/02/95	1	0	1	6,0	12,2	14,5	45,0	68,2	254
20/02/95	1	0	0	17,9	40,6	21,2	54,5	57,8	202
27/03/95	2	1	1	45,3	121	53,6	187	83,5	190
08/04/95	2	0	1	-	-	30,3	61,3	86,7	199
09/04/95	1	1	1	-	-	31,9	74,3	91,5	184
23/07/95	1	1	1	35,1	51,7	43,6	112	94,6	233
24/07/95	1	0	1	27,0	54,4	26,6	95,4	82,2	290
27/07/95	3	1	1	39,8	68,2	40,8	55,3	106	245
13/08/95	2	1	2	93,4	154	56,3	92,9	116	267
27/09/95	1	0	1	52,3	78,4	34,0	113	69,3	292
28/09/95	3	0	1	53,7	75,2	35,9	163	81,2	231
29/09/95	2	0	1	53,8	68,8	40,5	186	80,3	217
01/10/95	1	0	1	51,6	80,2	31,3	92,5	75,6	206
22/10/95	1	0	1	49,1	64,5	34,4	98,8	66	186
31/10/95	1	0	0	38,7	59,9	53,4	190	31,7	69
09/11/95	2	0	0	37,9	62,9	18,1	143	47	228

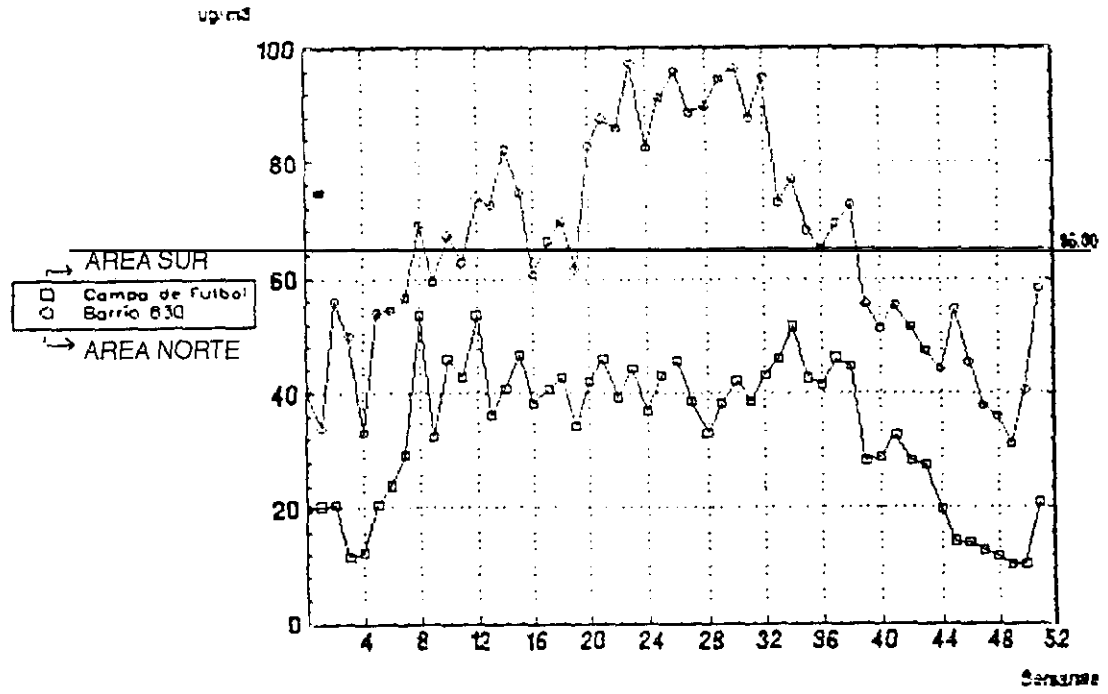


Figura 42. Evolución anual de ozono (Puertollano 1995)

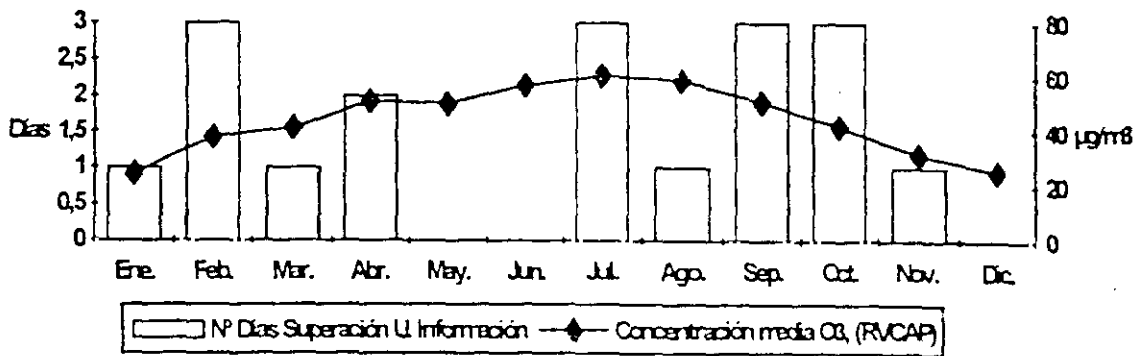


Figura 43. Episodios de superación del umbral de información (Puertollano 1995)

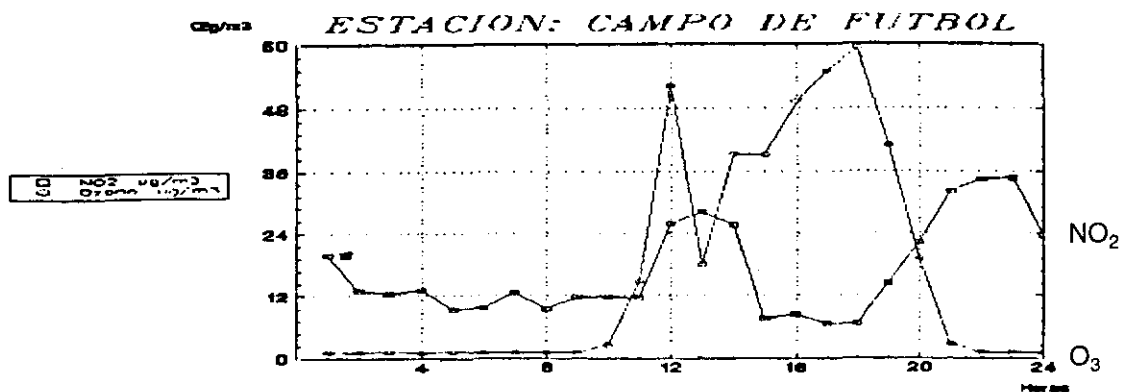


Figura 44. Evolución de las concentraciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>. (5-II-1995)

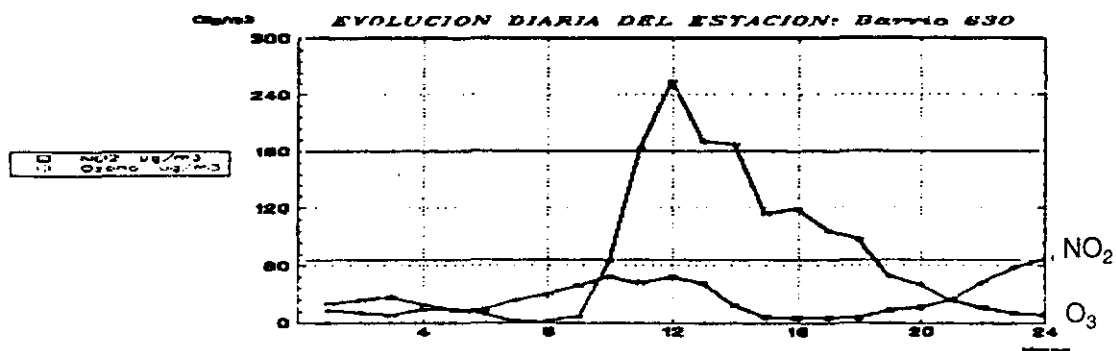


Figura 45. Evolución de las concentraciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>. (6-II-1995)

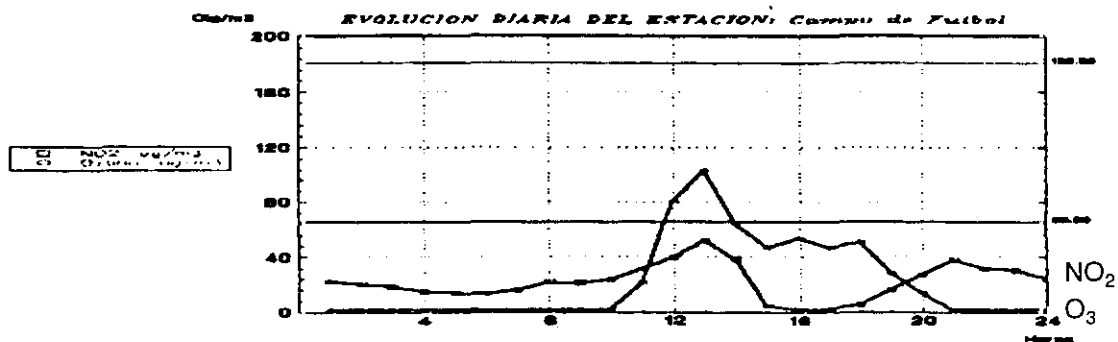


Figura 46. Evolución de las concentraciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>. (6-II-1995)

### III.5.6. Castilla-León

Se trata de la Comunidad Autónoma con mayor extensión territorial y menor densidad de población de España. Es, a su vez, una región eminentemente agrícola y con baja densidad industrial. Su altitud media supera los 800 m. sobre el nivel del mar, dando lugar a un clima continental con temperaturas extremas, tanto en invierno como en verano.

El número de estaciones que miden la contaminación atmosférica en la Comunidad hacen un total de 72 y el número de analizadores de ozono es de 41; su distribución se expone en la Tabla 63. Las características de la situación de las estaciones de la Red de Medida cumplen los requisitos del Anexo I del R. D. 1494 / 95 del 8 de septiembre sobre contaminación atmosférica del ozono. Además, se ha instalado y puesto en marcha recientemente una estación en Burgos cuyo objetivo fundamental es la medida de ozono. La calibración de los equipos se realiza semanalmente.

**Tabla 63. Estaciones de medida de la contaminación atmosférica de Castilla y León.**

	Número de estaciones	Numero de analizadores de O <sub>3</sub>
Castilla y León	29	26
Ayto. Valladolid	7	5
FASA Renault	4	2
C.T. Compostilla	8	2
C.T. La Robla	8	2
C.T. Anllares	8	2
C.T. Velilla	8	2
<b>Total</b>	<b>72</b>	<b>41</b>

La descripción de las estaciones es la siguiente:

**Aranda de Duero:** 03° 40' 00"W; 41° 40' 00"N. ASL= 865 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico moderado.

**Avila:** 04° 44' 00"W; 40° 39' 50"N. ASL= 1150 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico moderado.

**Burgos 2:** 03° 40' 00"W; 42° 20' 00"N. ASL= 929 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico ligero.

**Burgos 3:** 03° 40' 00"W; 42° 20' 00"N. ASL= 929 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico moderado.

**Burgos 4:** 03° 35' 00"W; 42° 20' 00"N. ASL= 935 m. Estación rural. Tráfico muy ligero.

**Guardo:** 04° 49' 00"W; 42° 46' 00"N. ASL= 1120 m. Estación industrial. Entorno residencial-industrial. Tráfico moderado.

**La Robla:** 05° 37' 00"W; 42° 49' 20"N. ASL= 945 m. Estación industrial. Entorno residencial-industrial. Tráfico ligero.

**León 1:** 05° 35' 00"W; 42° 39' 00"N. ASL= 838 m. Estación urbana-industrial. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**León 2:** 05° 35' 00"W; 42° 39' 00"N. ASL= 838 m. Estación urbana-industrial. Entorno residencial. Tráfico moderado-intenso.

**León 3:** 05° 35' 00"W; 42° 39' 00"N. ASL= 838 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico moderado-intenso.

**Medina del Campo:** 04° 52'00"W; 41° 19'00"N. ASL= 721 m. Estación industrial. Entorno industrial. Tráfico ligero.

**Miranda de Ebro 1:** 02° 55' 00"W; 42° 41' 00"N. ASL= 471 m. Estación industrial. Entorno residencial-industrial. Tráfico moderado.

**-Miranda de Ebro 2:** 02° 55' 00"W; 42° 41' 00"N. ASL= 471 m. Estación urbana-industrial. Entorno residencial. Tráfico ligero.

**Miranda de Ebro 3:** 03° 55' 00"W; 42° 39' 00"N. ASL= 471 m. Estación urbana-industrial. Entorno industrial. Tráfico moderado-intenso.

**Palencia 2:** 04° 32' 00"W; 42° 01' 00"N. ASL= 839 m. Estación urbana. Entorno residencial .

**Ponferrada 1:** 06° 36' 00"W; 42° 33' 00"N. ASL= 541 m. Estación urbana-industrial. Entorno de servicios. Tráfico moderado.

**Ponferrada 2:** 06° 36' 00"W; 42° 33' 00"N. ASL = 541 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Ponferrada 3:** 06° 36' 00"W; 42° 33' 00"N. ASL = 541 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Salamanca 2:** 05° 39' 00"W; 40° 58' 00"N. ASL = 797 m. Estación urbana-industrial. Entorno residencial. Tráfico ligero.

**Salamanca 3:** 05° 39' 00"W; 40° 58' 00"N. ASL= 797 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Salamanca 4:** 05° 39' 00"W; 40° 58' 00"N. ASL= 797 m.

**Segovia:** 04° 07' 00"W; 40° 57' 00"N. ASL= 980 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Valladolid 1:** 04° 43' 49"W; 41° 38' 37"N. ASL= 680 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Valladolid 2:** 04° 44' 23"W; 41° 38' 08"N. ASL= 685 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Valladolid 4:** 04° 42' 52"W; 41° 39' 22"N. ASL= 690 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Valladolid 6:** 04° 44' 09"W; 41° 39' 17"N. ASL=680 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico intenso.

**Valladolid 7:** 04° 41' 42"W; 41° 40' 32"N. ASL= 695 m. Estación industrial-de fondo. Entorno industrial. Tráfico ligero.

**Velilla del Río Carrión:** 04° 51' 00"W; 42° 49' 00"N. ASL= 1124 m. Estación industrial. Entorno residencial. Tráfico ligero.

**Venta de Baños:** 04° 30' 00"W; 41° 56' 00"N. ASL= 720 m. Estación industrial. Entorno residencial-industrial. Tráfico ligero.

**Zamora:** 05° 45' 00"W; 41° 31' 10"N. ASL= 720 m. Estación urbana. Entorno residencial. Tráfico moderado.

Los datos estadísticos de ozono en la red para 1994 y 1995 junto con el número de veces que se superaron los tres primeros umbrales se presentan en las tablas 64 y 65.

Tabla 64. Datos Estadísticos de ozono en la red de medida de la contaminación atmosférica de Castilla y León. 1994.

	1h. P50	1h. P98	1h. P99,9	1h. max	1h. %val	8h. P50	8h. P98	8h. P99,9	8h. max	8h. % val	Nº superaciones umbral prot. salud	Nº superaciones umbral prot vegetación	Nº superaciones umbral de información
Aranda de Duero	50	115	145	160	76	51	107	129	143	76	6	91	1
Burgos 1	58	128	158	164	96	58	120	142	150	96	29	150	0
Burgos 2	54	106	130	142	93	54	99	120	126	93	5	104	0
Miranda de E. 1	52	135	216	324	88	52	124	175	246	87	28	104	5
Miranda de E. 2	58	142	178	210	77	60	116	140	144	76	19	119	0
León 1	37	114	160	178	98	37	104	138	151	99	12	33	0
Ponferrada 2	41	146	174	180	95	43	132	157	166	94	39	82	0
Venta de Baños	61	161	182	210	92	63	146	169	174	92	92	178	2
Palencia	44	95	119	133	95	45	87	104	112	95	0	37	0
Salamanca 2	56	103	126	140	78	58	96	114	118	79	1	83	0
Segovia	-	-	-	189	45	-	-	-	-	-	20	54	0
Medina del Campo	64	140	170	180	99	65	131	160	168	100	84	194	1
Valladolid 1	10	41	63	262	96	11	37	54	118	96	1	0	1
Valladolid 2	14	52	67	114	99	16	46	58	61	99	0	5	0
Valladolid 6	8	55	77	259	95	10	50	63	91	94	0	0	1
Valladolid 7	42	112	139	147	89	43	103	122	128	88	5	49	0

Tabla 65. Datos Estadísticos de ozono en la red de medida de la contaminación atmosférica de Castilla y León. 1995.

	Media 1h.	Media 8h.	Mediana 1h.	Mediana 8h.	Percentil 98 1h.	Percentil 98 8h.	Percentil 99,9 (1h.)	Percentil 99,9 (8h.)	Valor máximo (1h.)	Valor máximo (8h.)	Nº datos válidos	Nº superaciones umbral prot. salud	Nº superaciones umbral plot. vegetación	Nº superaciones umbral de información
Aranda de Duero	46	46	42	43	101	96	118	111	124	117	8213	4	17	0
Burgos 1	54	54	53	54	113	103	135	128	143	131	3302	7	13	0
Burgos 3	43	43	42	42	97	90	116	105	119	110	4662	1	12	0
Guardo	64	64	55	53	148	142	166	160	173	163	4795	52	3	0
La Robla	58	58	51	51	140	133	179	173	177	168	4502	42	11	0
León 1	36	36	32	34	96	89	144	126	158	141	8445	9	10	0
León 2	27	27	26	26	51	47	102	95	119	104	7632	0	1	0
León 3	30	30	27	28	81	71	110	95	118	105	3087	0	0	0
Medina del Campo	63	63	61	60	132	123	152	143	158	146	8213	91	19	0
Miranda de E-1	51	51	47	48	134	123	172	157	210	174	7143	54	28	2
Miranda de E- 2	56	56	53	53	140	131	164	148	175	157	4153	41	15	0
Miranda del E-3	41	41	35	37	117	108	140	127	165	134	8398	31	16	0
Ponferrada 1	50	51	47	48	136	125	174	153	181	159	4728	34	6	0
Ponferrada 2	36	36	29	30	102	92	132	112	140	117	8638	9	17	0
Ponferrada 3	38	38	31	33	109	101	139	122	150	128	4854	10	11	0
Salamanca 2	57	57	54	55	115	106	139	126	149	138	8263	30	31	0
Salamanca 3	47	48	41	42	115	104	140	123	148	129	4764	11	8	0
Segovia	49	49	45	45	117	108	143	132	176	141	8333	25	17	0
Velilla del R.C.	66	66	64	64	125	118	151	144	170	146	8713	38	29	0
Venta de Baños	47	47	43	44	116	104	145	130	159	145	7837	26	19	0
Zamora	62	62	59	59	133	124	161	143	179	148	4921	51	8	0
												566	291	



### III.5.7. Gijón.

Se ha tomado este enclave por encontrarse dentro de un área urbana, con entorno industrial y costero no mediterráneo. Miden ozono cuatro estaciones urbanas de la red automática situadas en las siguientes coordenadas:

**ERO 1 (Avda, Constitución):** 05° 40' 18"W; 43° 31' 52"N.

**ERO 2 (Avda. Argentina):** 05° 42' 0"W ; 43° 32' 22"N.

**ERO 3 (Avda. H. Felgueroso):** 05° 39' 27"W; 43° 32' 11"N.

**ERO 4 (Avda. Castilla):** 05° 39' 0"W ;43° 32' 30"N.

y cuya situación en la ciudad puede observarse en la fig. 47.

Los valores medios tomados en cada una de las estaciones descritas junto con otros valores estadísticos se exponen en las Tablas 66 a 69 para el año 1994, y en las Tablas 70 a 73, para 1995. La dirección predominante de los vientos se presenta en la Tabla 74.



Tabla 66. Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO1. Gijón, 1994.

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	-	-	-	-	-	51	40	38	31	22	10	24	31
Conc. máxima	-	-	-	-	-	81	84	63	53	63	28	63	84
Conc. mínima	-	-	-	-	-	19	11	15	14	2	2	3	2
Nº Casos C > 65	-	-	-	-	-	6	2	0	0	0	0	0	8
Nº Casos C > 110	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0
(media 8 horas)													

Tabla 67 Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO2. Gijón, 1994.

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	-	-	-	-	-	45	31	29	24	15	6	17	24
Conc. máxima	-	-	-	-	-	87	70	49	50	49	29	39	87
Conc. mínima	-	-	-	-	-	15	11	6	9	1	1	1	1
Nº Casos C > 65	-	-	-	-	-	2	2	0	0	0	0	0	4
Nº Casos C > 110	-	-	-	-	-	1	0	0	0	0	0	0	1
(media 8 horas)													

**Tabla 68. Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO3. Gijón, 1994.**

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	-	-	-	-	-	27	27	21	22	15	7	22	20
Conc. máxima	-	-	-	-	-	68	55	47	45	56	18	63	68
Conc. mínima	-	-	-	-	-	10	6	5	11	3	2	2	2
Nº Casos C > 65	-	-	-	-	-	3	0	0	0	0	0	0	3
Nº Casos C > 110	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0
(media 8 horas)													

**Tabla 69. Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO4. Gijón, 1994.**

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	11	15	17	10	11	15	20	15	12	9	4	6	12
Conc. máxima	33	28	30	14	16	32	36	24	24	24	15	19	36
Conc. mínima	4	4	6	6	7	4	7	6	6	1	1	1	1
Nº Casos C > 65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nº Casos C > 110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(media 8 horas)													

Tabla 70. Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO1. Gijón, 1995.

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	34	19	39	53	39	34	34	37	21	18	33	18	36
Conc. máxima	65	56	69	79	67	76	60	65	50	39	60	35	79
Conc. mínima	4	6	14	24	10	6	14	20	7	2	18	2	2
Nº Casos C > 65	1	0	3	6	2	2	0	1	0	0	0	0	15
Nº Casos C > 110	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2
(media 8 horas)													

Tabla 71. Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO2. Gijón, 1995.

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	29	19	29	35	29	37	29	31	15	11	22	15	25
Conc. máxima	46	43	51	53	44	64	59	50	44	26	44	38	64
Conc. mínima	18	7	12	12	19	12	9	12	2	2	4	3	2
Nº Casos C > 65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nº Casos C > 110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(media 8 horas)													

**Tabla 72. Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO3. Gijón, 1995.**

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	46	27	27	30	23	39	22	29	21	11	29	13	26
Conc. máxima	82	91	47	49	45	77	44	61	52	27	52	33	91
Conc. mínima	32	8	9	13	10	8	8	13	3	2	20	2	2
Nº Casos C > 65	2	2	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	7
Nº Casos C > 110	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
(media 8 horas)													

**Tabla 73. Concentraciones de ozono (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estación ERO4. Gijón, 1995.**

Mes del año	E	F	M	A	M	J	JL	A	S	O	N	D	Año
Conc. media	14	15	25	39	56	64	46	42	19	9	36	20	32
Conc. máxima	38	36	49	61	91	111	94	98	54	18	38	63	111
Conc. mínima	6	5	8	16	20	4	17	18	2	2	35	2	2
Nº Casos C > 65	0	0	0	0	10	15	6	3	0	0	0	0	34
Nº Casos C > 110	0	0	0	0	6	6	0	2	0	0	0	2	16
(media 8 horas)													

Tabla 74. Dirección predominante de los vientos.

Enero	Sur (9%)
Febrero	Sureste (15%)
Marzo	Este (16%)
Abril	Este-Nordeste (16%)
Mayo	Este-Nordeste (14%)
Junio	Este-Nordeste (21%)
Julio	Este-Nordeste (23%)
Agosto	Nordeste (14%)
Septiembre	Este-Nordeste (22%)
Octubre	Noroeste (8%)
Noviembre	Suroeste (18%)
Diciembre	Este (8%)

Observatorio Meteorológico. Gijón, 1996.

## **IV. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS**



El análisis de los datos de los tres enclaves cuya modelización se ha realizado en el capítulo III, junto a los del resto de las localidades, ponen de manifiesto periodicidades e interacciones que dan al ozono troposférico un marcado comportamiento espacio-temporal.

Se considerará, en primer lugar, el carácter cíclico, observando su evolución diaria y estacional en función de los precursores y los componentes ambientales, analizando después las reacciones que tienen lugar con otros contaminantes atmosféricos -incluidos los propios precursores- y de los que dependerá la abundancia de ozono en cada área considerada. Posteriormente se discutirán los resultados de la modelización junto con la eliminación de estas periodicidades.

A continuación, se expondrán las medidas detalladas que han sido registradas en las áreas de estudio y se compararán entre sí. Desde ahí se observarán los diferentes comportamientos que presenta el ozono en relación con la distancia a las fuentes emisoras de contaminantes primarios, llegando a distinguir los valores típicos de ozono en áreas urbanas, suburbanas y rurales.

Finalmente, se analizarán las tendencias basándose en los datos actuales para conocer la evolución de las concentraciones de ozono troposférico a lo largo de esta década.

#### **IV.1. Evolución periódica de las concentraciones de ozono.**

Los factores determinantes en la evolución cíclica del ozono para un emplazamiento son: emisión de precursores, niveles de radiación solar y factores meteorológicos. Con ellos se configuran ciclos diarios en donde se aprecian dos máximos, que constituyen las periodicidades más comunes en el comportamiento diario del ozono.

Atmosféricamente, se denomina capa de mezcla a la capa adyacente al suelo en la que se desarrolla la vida y en donde se emiten la mayor parte de los contaminantes primarios. Durante la noche, la atmósfera es muy estable cerca del suelo y esta capa de mezcla es poco espesa, del orden de unas decenas de metros; está limitada, por arriba, por la inversión de la temperatura nocturna causada -especialmente en tiempo claro- por el enfriamiento del suelo debido a la difusión. Por la mañana, el sol comienza a calentar el suelo estableciéndose movimientos de convección vertical que se desarrollan a alturas cada vez mayores según avanza el sol en el horizonte; el equilibrio se alcanza a las 11 h. y dura hasta las 18 h.

La capa de mezcla puede alcanzar la inversión sinóptica sobre los 1.000 a 2.000 m. quedando, en este caso, aislada del resto de la atmósfera; en caso contrario, la capa de mezcla comunica con la atmósfera y se renueva. Cuando el sol comienza a descender sobre el horizonte la convección disminuye y según avanza la noche, la altura de la capa de mezcla alcanza, aproximadamente, los 100 m. de altura, despla-

zando por encima de ella una capa intermedia, totalmente aislada del suelo, cuya composición es idéntica a la de la capa de mezcla después del mediodía. Esta capa intermedia, eventualmente modificada por inyecciones industriales nocturnas en altura o por una fotoquímica matinal intensa, será llevada hasta el suelo a la siguiente mañana por la convección naciente. A este fenómeno deben atribuirse los picos matinales violentos y breves, de ozono.

La concentración de ozono entre las 10 y 13,30 h. no sigue de forma proporcional el nivel de radiación solar; este comportamiento aparentemente anómalo, se debe a la abundancia atmosférica de productos "sumidero" responsables también de que las concentraciones de ozono en los núcleos urbanos sea moderada (v. IV.3). No obstante, teniendo en cuenta que en las ciudades la principal fuente contaminante es el tráfico, las emisiones de los precursores, especialmente NO, se inician con el comienzo de la actividad urbana. A las dos horas de la emisión, aproximadamente, cuando la radiación solar comienza a ser apreciable se inicia, a su vez, la formación de ozono que se mantendrá al principio en los niveles señalados alcanzando más tarde su máximo tras la acumulación de precursores (NOx y COVs) y cuando la radiación solar es mayor, es decir, en un intervalo esperado entre las 14 y las 17 h. Las concentraciones de ozono, después, irán progresivamente disminuyendo según decrece la actividad solar, a lo que también contribuyen las reacciones con NO y los procesos de deposición seca (Chameides et al., 1992).

A lo largo del año la evolución de las concentraciones de ozono presenta también una marcada tendencia, alcanzando su máximo en los meses de verano proporcionalmente a los mayores niveles de radiación solar; se producen así curvas de perfiles semejantes a gaussianas, de pendiente creciente desde enero a los meses de verano y decreciente desde aquí hasta diciembre, como lo indican, entre otras, las figuras 20, 21 y 22 que muestran la representación anual de las concentraciones de ozono en la ciudad de Madrid para 1990, 1991 y 1992. En las dos últimas representaciones se aprecia mayor precisión debido a la mejora de los registros y a la incorporación de nuevas estaciones de medida en la red automática. Este perfil es similar al de la mayoría de las localidades en las que se ha medido ozono y la curva, a igualdad de otros factores es tanto más pronunciada cuanto mayor es la intensidad estacional de la radiación solar.

Es evidente la relación directa entre temperaturas y producción de ozono debido a que, según aumentan aquellas las reacciones trascurren a mayor velocidad, contribuyendo también al aumento de COVs en la atmósfera, tanto de origen natural como antropogénico. Esta relación se ha comprobado en Madrid para el año 1991 y el resultado puede observarse contrastando la fig. 21 donde se representa el perfil de la contaminación por ozono a lo largo del año, con la fig. 48 en donde se representa la evolución de las temperaturas a lo largo del mismo año. La forma de ambas gráficas es similar, coincidiendo su tendencia y sus valores máximos. Una recopilación detallada, mes a mes, de la evolución de las temperaturas está recogida en la parte IV del ANEXO.

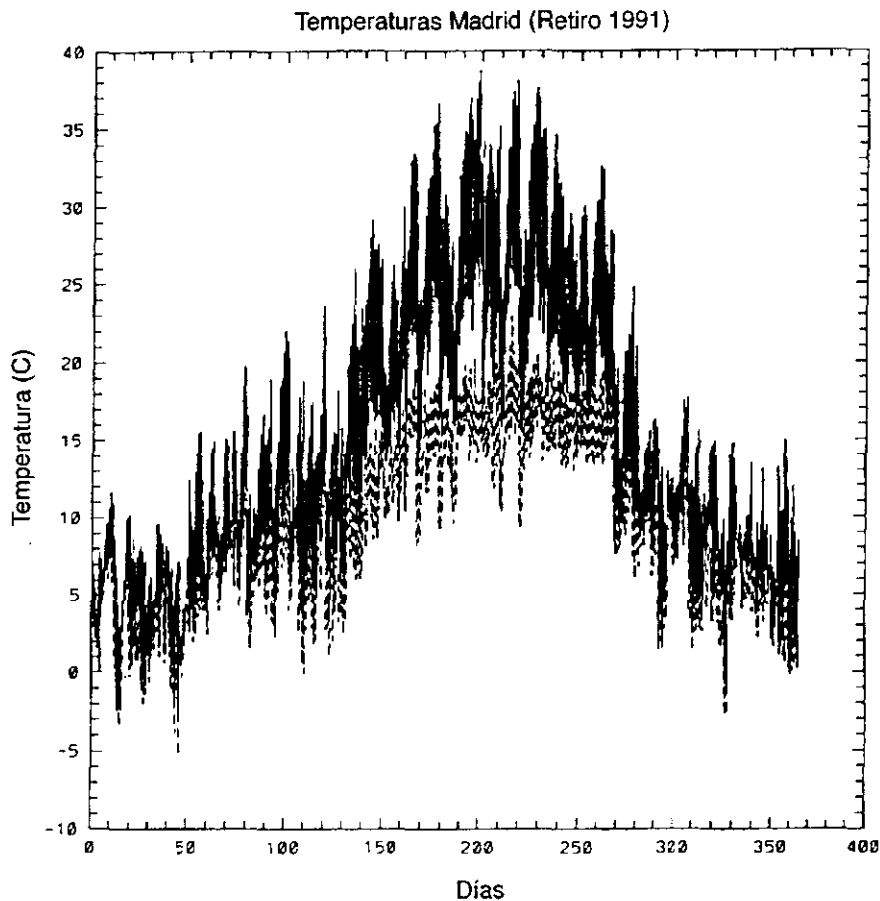


Fig. 48. Evolución de las temperaturas en Madrid (I.M.N.,1991).

#### **IV.2. Modelización de las concentraciones de ozono.**

El cálculo ha permitido partir de series con suficiente número de datos para que puedan ser consideradas representativas. En su análisis se ha encontrado, confirmando lo que se discutió en el punto anterior, una clara periodicidad expresada en las funciones de autocorrelación, que ha estado asociada a ciclos de 24 horas a excepción de la estación de S. Pablo de los Montes donde la relación con las fuentes precursoras no ha sido tan directa.

Se han propuesto dos diferencias para eliminar la periodicidad: de orden 1 y de orden 24. La aplicación de ambas a Madrid no ha conducido a una modelización satisfactoria por lo que sólo se ha utilizado en esta localidad la diferenciación de orden 24, manteniendo en los cálculos la primera como tratamiento informativo del comportamiento de la serie. En Valencia y S. Pablo se han aplicado ambas diferenciaciones sucesivamente.

La primera diferenciación de orden 1, ha reducido notablemente el valor de la media, aunque las funciones de autocorrelación han sido todavía apreciables, y más reducidas para las funciones de autocorrelación parcial a excepción del primer período de 24 horas. En la segunda diferenciación -definitiva- de orden 24, las autocorrelaciones han resultado más débiles, especialmente las autocorrelaciones parciales que han mostrado un perfil que, estadísticamente, puede considerarse aleatorio. Esta misma tendencia se ha expresado en los valores T de Student lo que ha confirmado la reducción de la media que puede considerarse nula una vez que han sido aplicadas las operaciones de diferenciación.

La identificación del modelo ARIMA para las series temporales de ozono aquí estudiadas ha resultado ser satisfactoria como se ha comprobado en el análisis de los residuos; los valores de las funciones de autocorrelación y de autocorrelación parcial para los mismos han dado valores de magnitud despreciable, lo que valida tanto el tratamiento realizado como el modelo estimado. Como consecuencia, el modelo posee capacidad predictiva.

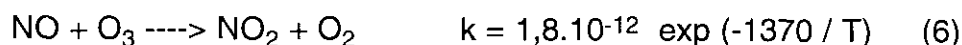
El modelo ha sido estimado con un número reducido y regular de parámetros mostrando coherencia con el principio de parsimonia.

Los modelos se han ajustado bien en todas las áreas geográficas estudiadas pudiendo ser así generalizados para el análisis de las series de ozono independientemente de la localidad de medida.

Los pronósticos se han realizado para intervalos posteriores de 72-96 valores y ha mostrado, en todos los casos, la representación de la curva típica diaria de ozono manteniendo el nivel medio de la serie temporal. En la medida que se ha dispuesto de mejores series de datos (como en S. Pablo de los Montes o en algunas estaciones de Madrid en 1992), los valores pronosticados han sido muy próximos a los valores reales concluyendo que, comprobada la adecuación del modelo, el factor que permitirá realizar predicciones válidas residirá en la regularidad de las series de datos disponibles.

### **IV.3. Interacciones del ozono con otros productos atmosféricos.**

El ozono es un oxidante energético que reacciona rápidamente con los reductores, tanto si son gaseosos (NO) como sólidos (biomasa). Con el NO se produce la reacción:



El período de semirreacción es del orden del minuto para las mezclas de composición inicial situadas en la gama de 10 ppb y del orden de la decena de segundos en la gama de 100 ppb (Topuance, 1988). Se trata, pues, de una reacción muy rápida que puede considerarse a menudo como instantánea a escala del medio ambiente. Se produce una perfecta regulación de un reactivo por otro: si el ozono está en

exceso, el NO es totalmente oxidado a NO<sub>2</sub> y queda un residuo de ozono; si, por el contrario el NO está en exceso, el ozono es totalmente consumido, se forma NO<sub>2</sub> y queda un resto de NO. Para el estudio de una situación espacio-temporal determinada pueden considerarse los aportes netos en el medio de NO y ozono -A<sub>NO</sub> y A<sub>O<sub>3</sub></sub>- expresados en concentraciones por unidad de tiempo y que son los que determinan las especies mayoritariamente observadas.

Si A<sub>NO</sub> > A<sub>O<sub>3</sub></sub>, se observarán sobre el lugar concentraciones apreciables de NO, NO<sub>2</sub> y muy bajas de ozono. Este caso suele darse por las noches en las estaciones estudiadas situadas en las llanuras y, en general, tanto de noche como de día en el centro de las ciudades y en la proximidad de fuentes intensas de emisión de NO, como son las estaciones cercanas a las autopistas.

Si A<sub>NO</sub> < A<sub>O<sub>3</sub></sub>, se observarán concentraciones elevadas de ozono, variables de NO<sub>2</sub> y muy bajas de NO. Este caso se observa en un penacho urbano sometido a una fuerte irradiación (A<sub>O<sub>3</sub></sub> grande por razones químicas) o en presencia de una fuerte convección, tanto de noche como de día (A<sub>O<sub>3</sub></sub> grande por aporte convectivo).

Estas dos relaciones permiten interpretar distintas situaciones y, especialmente, aquellas donde la producción fotoquímica de ozono resulta despreciable, como en las zonas en que no están bajo el influjo de núcleos urbanos, invierno o períodos de fuerte ventilación.

El comportamiento de los productos que intervienen en la reacción (6) y, en particular, la anticorrelación descrita entre ozono y NO puede observarse en todas las determinaciones realizadas a lo largo de este trabajo. Se ha tomado la fig.49 para representar el comportamiento de dichos productos; en este caso, en una situación episódica ocurrida en Madrid el 11 de Julio de 1990 y en donde las concentraciones de ozono superaron las 100 ppb (200 µg / m<sup>3</sup>). En determinaciones más recientes realizadas en una de las estaciones de medida de la ciudad de Valencia, durante el mes de enero de 1996, se han obtenido representaciones que muestran con claridad estas tendencias; así, en la fig.50, donde se consideran las concentraciones medias diarias de ozono y NO, aparecen picos pronunciados de signo inverso entre ambos productos que sólo se amortiguan cuando se registran en la atmósfera concentraciones apreciables de COVs.

Una tendencia similar, aunque más suavizada, resulta cuando se comparan los valores horarios que representan las concentraciones de ozono y NO<sub>2</sub> (Figura 51), lo que es consistente con la reacción (6) y con la siguiente:



La relación del ozono con los hidrocarburos puede observarse en las figuras 52, 53 y 54, advirtiéndose la evolución diaria de ambos componentes. En las primeras

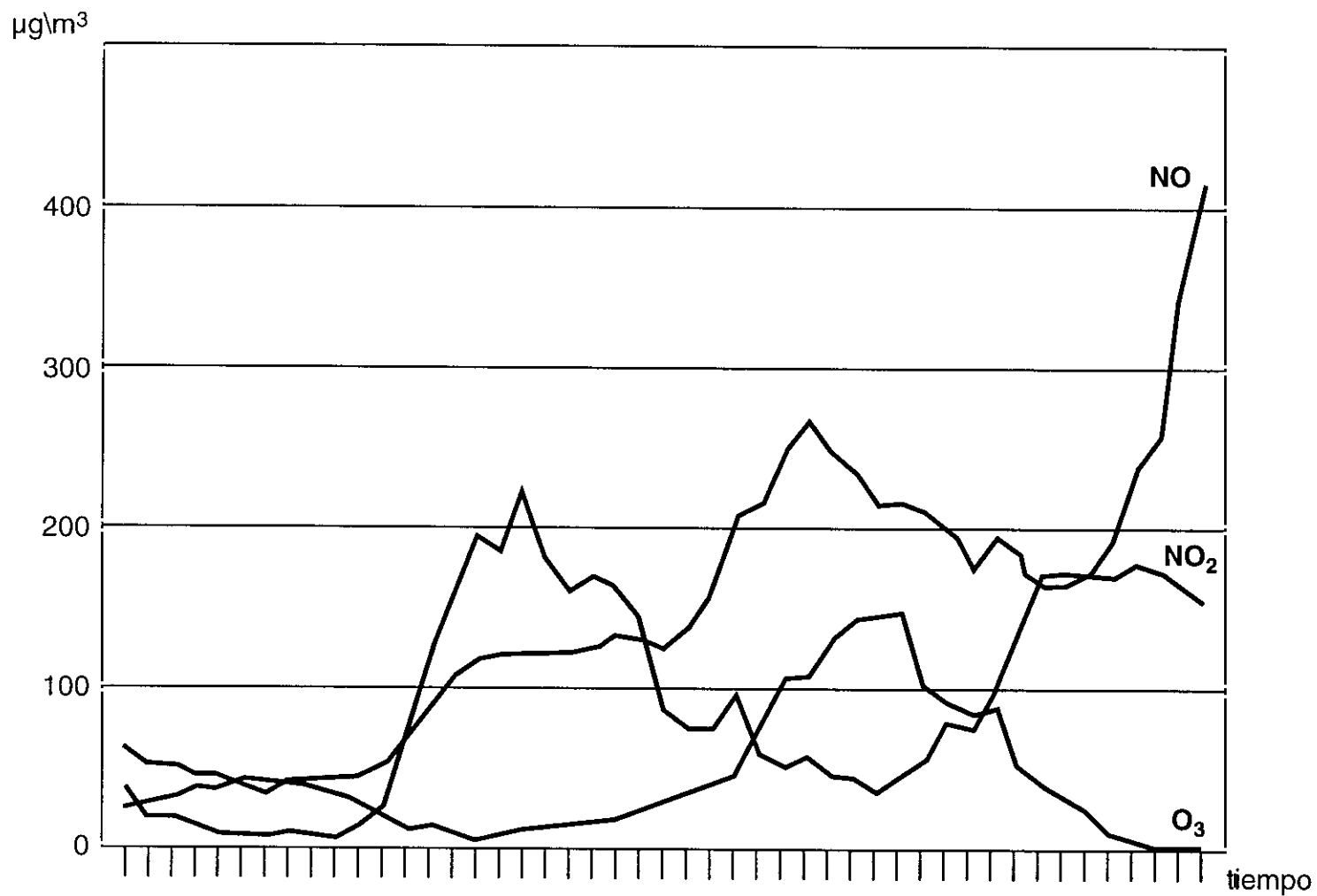


Figura49. Evolución de los valores semihorarios de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ . Madrid, 11 de julio de 1990.

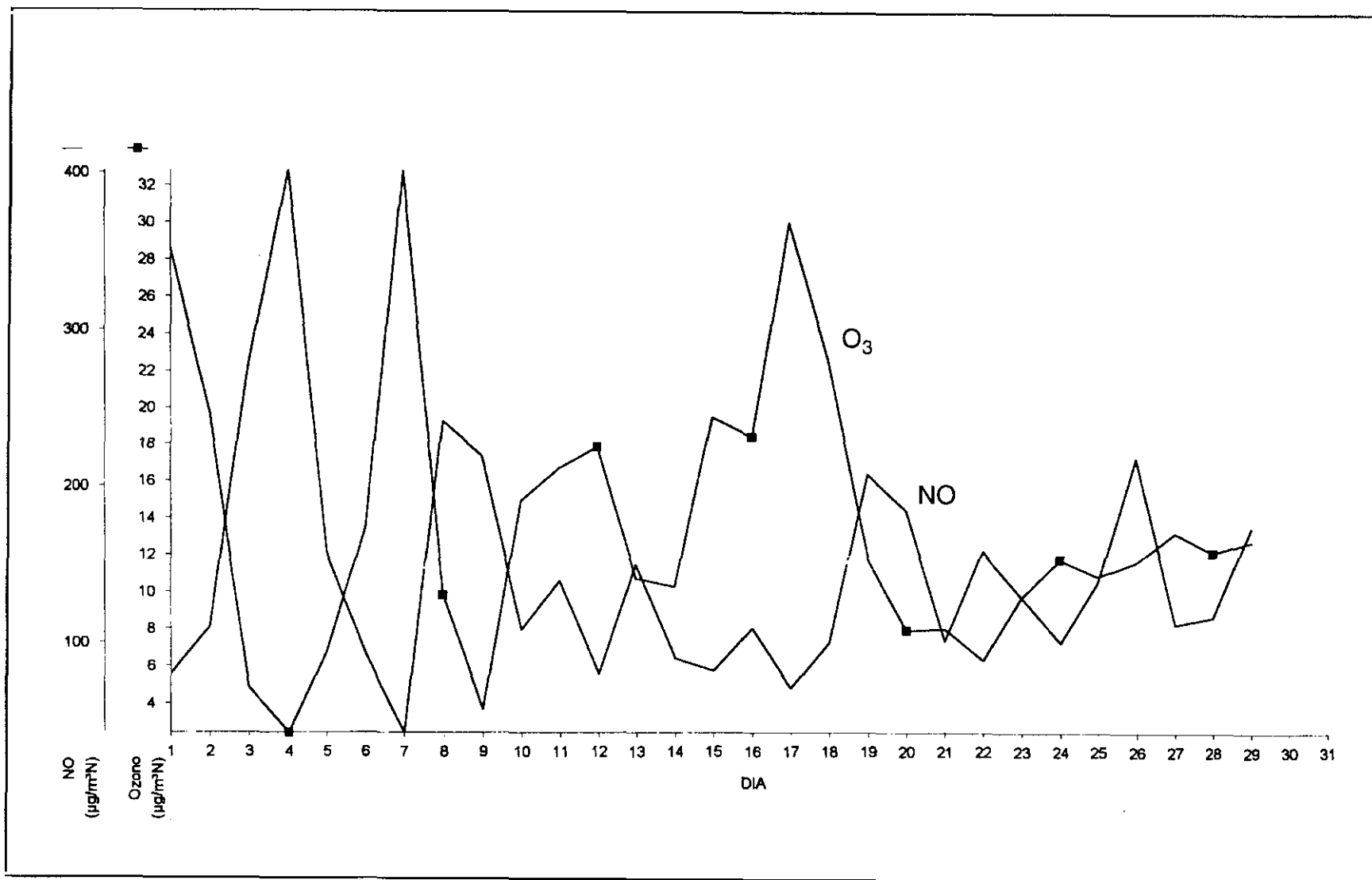


Figura 50. Concentraciones medias diarias de O<sub>3</sub> y NO. (Estación Plaza de España, Valencia, enero 1996).

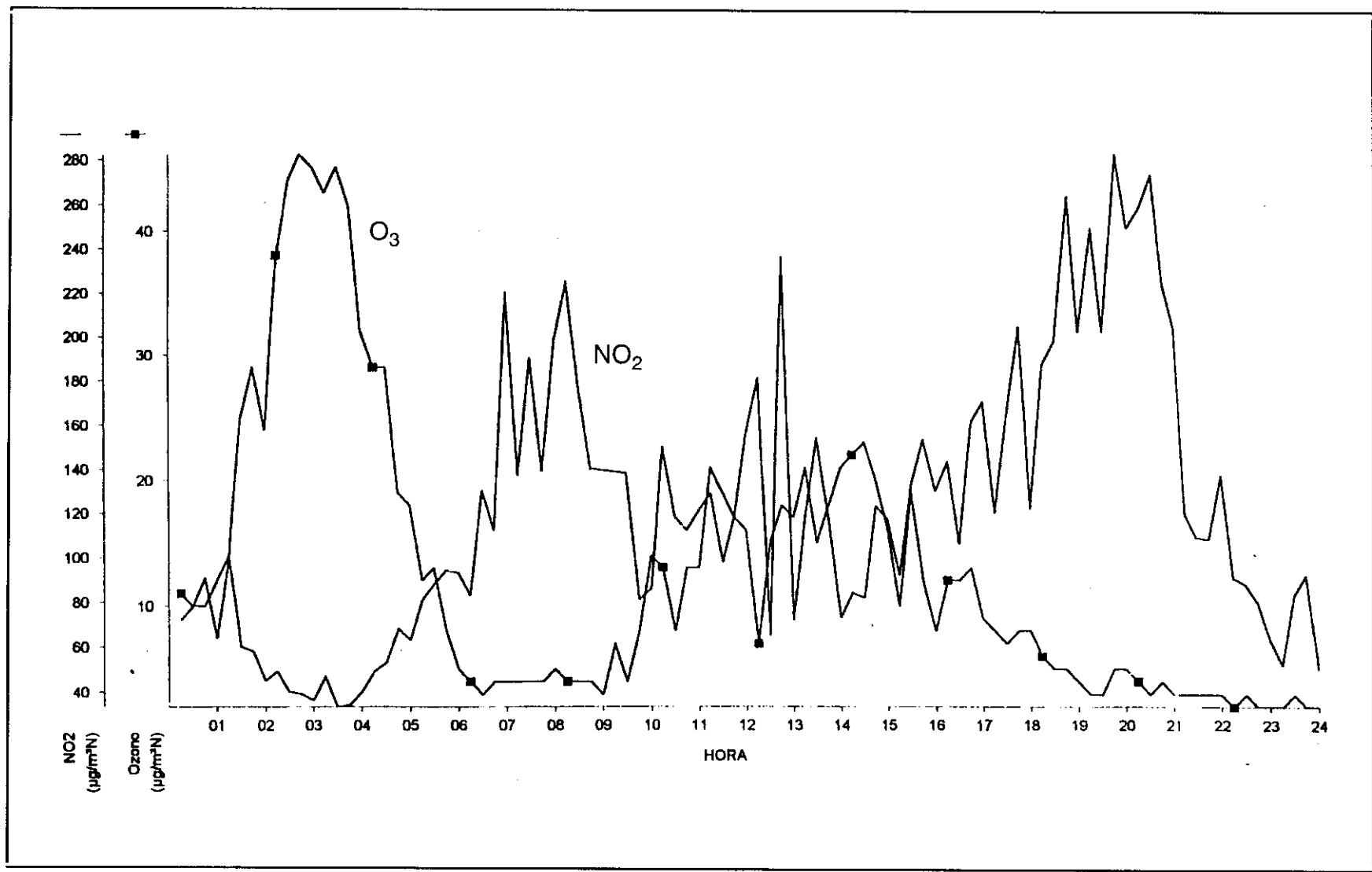


Figura 51. Concentraciones medias diarias de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>. (Estación Plaza de España, Valencia, enero 1996).



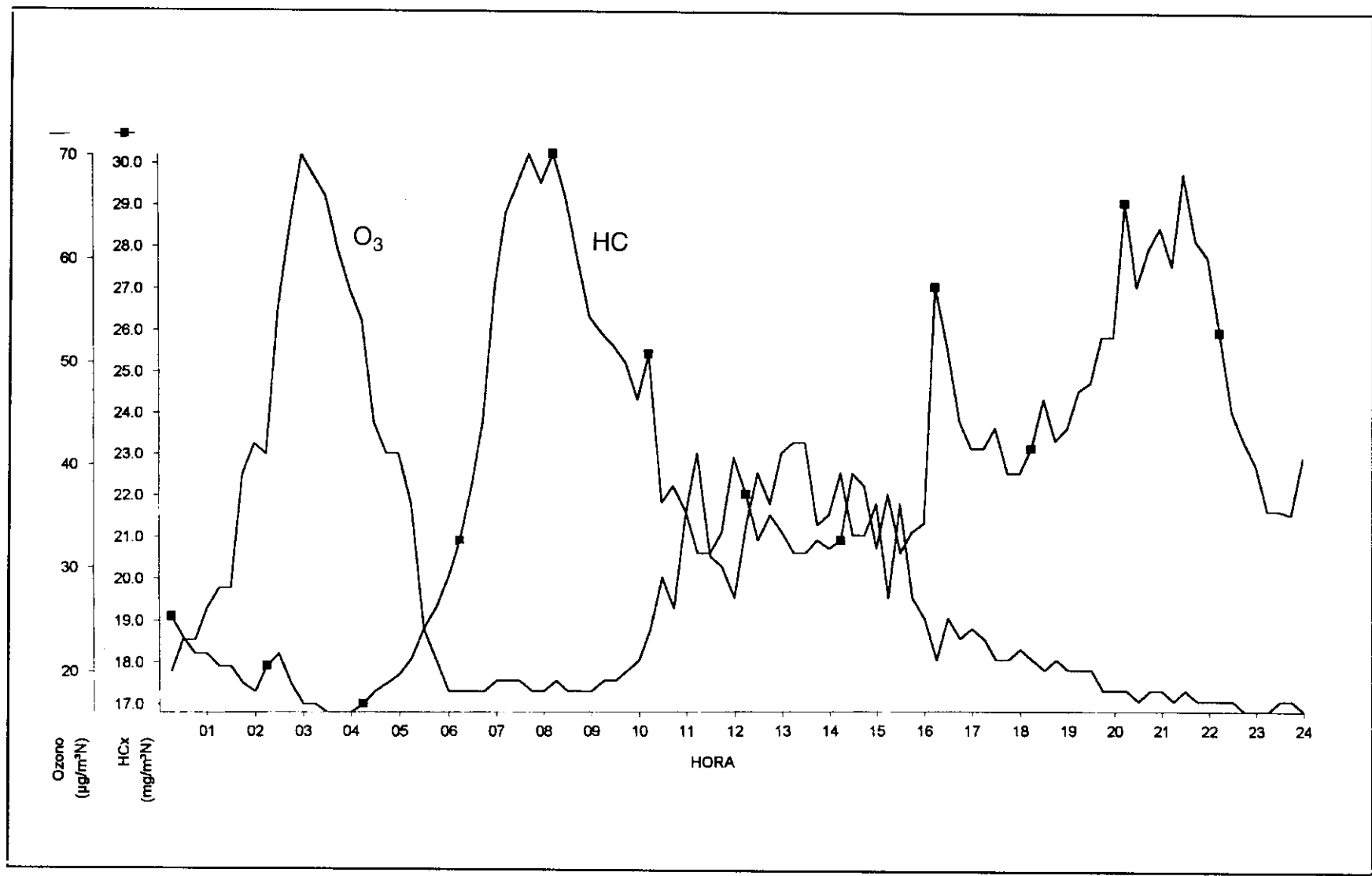


Figura 52. Concentraciones medias horarias de ozono e hidrocarburos. (Estación Aragón, Valencia, 29 Enero 1996)

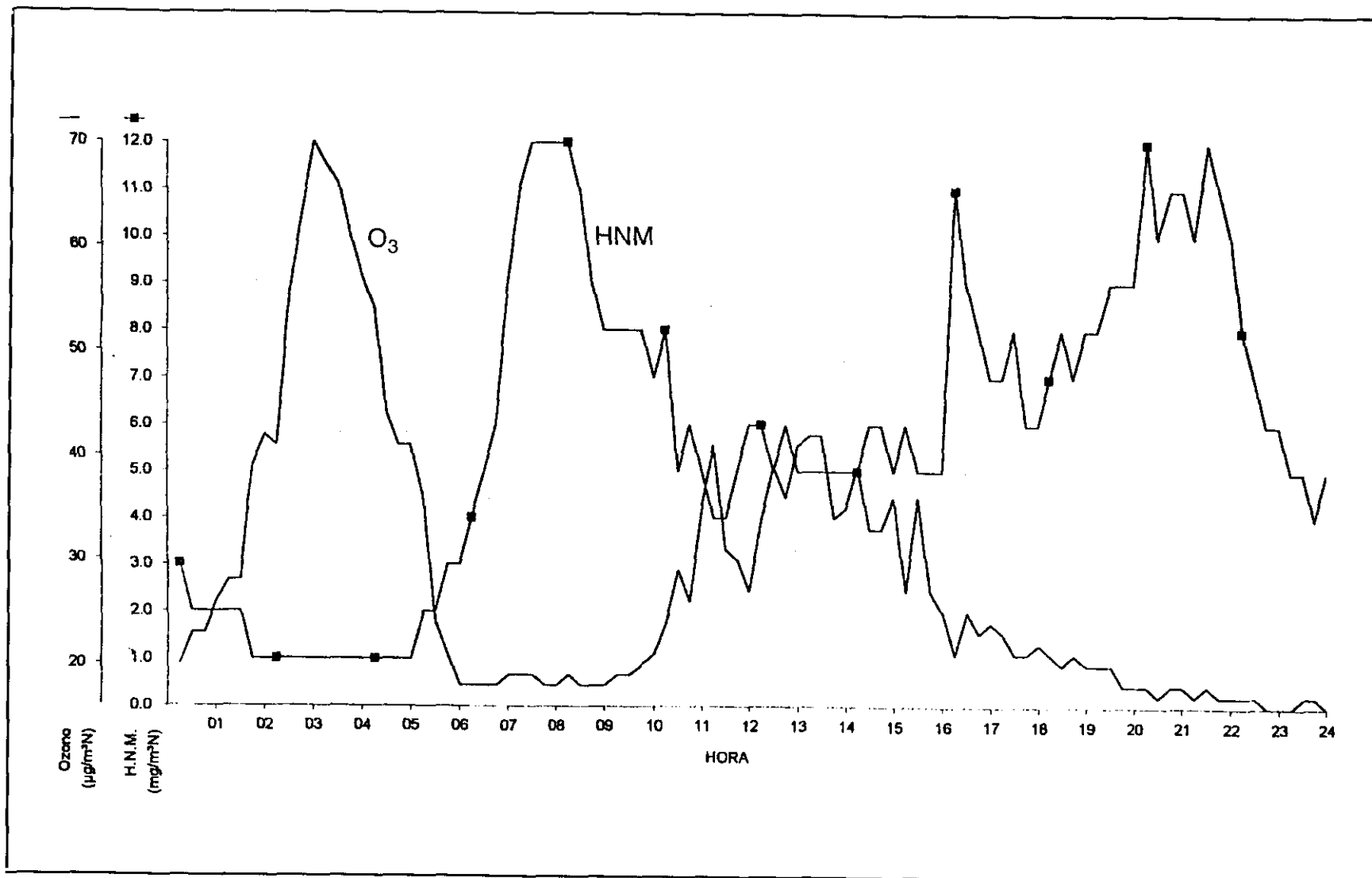


Figura 53. Concentraciones medias horarias de ozono e hidrocarburos no metánicos.  
(Estación Aragón, Valencia, 29 Enero 1996)

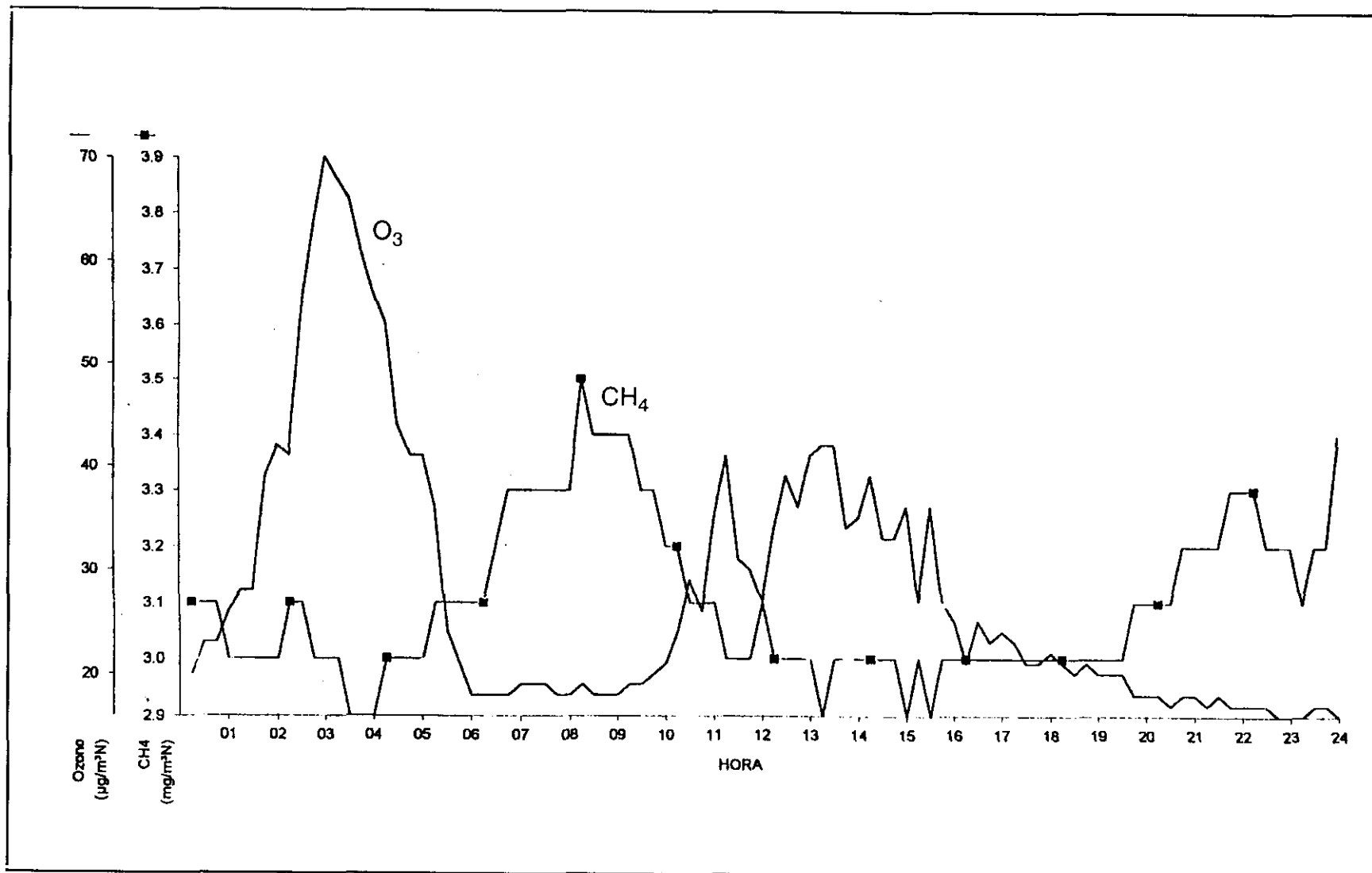
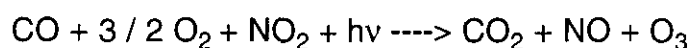


Figura 54. Concentraciones medias horarias de ozono y metano. (Estación Aragón, Valencia, 29 Enero 1996)

horas de la mañana la emisión de HC es intensa debido al tráfico urbano; en esos momentos la producción fotoquímica de ozono es aún escasa y la anticorrelación se muestra evidente. Más tarde, los COVs comienzan a reaccionar con el NO que ha sido emitido también desde el comienzo del día permitiendo así la acumulación de ozono, paralelamente a las horas de mayor radiación solar; esto conlleva el decrecimiento de las concentraciones de COVs presentes en la atmósfera urbana, por lo que en las horas situadas alrededor del mediodía las concentraciones de ozono y COVs se aproximan. Cuando los niveles de radiación solar caigan, también lo hará la formación de ozono y los COVs se acumularán, volviéndose a distanciar sus perfiles de evolución diaria. En todos los casos la anticorrelación se mantiene en niveles de concentración más moderada que para el óxido nítrico.

Un compuesto de importancia atmosférica en las grandes ciudades es el monóxido de carbono, gas tóxico que tiene su origen principal en las combustiones incompletas producidas en los motores de los automóviles y cuyas concentraciones suelen ser significativas en zonas y momentos de intenso tráfico adquiriendo una distribución parabólica alrededor de las vías donde se emite, como muestra la fig. 55 que ha sido tomada de fotografía infrarroja. El CO contribuye también a la generación de ozono según la reacción neta final:



Este mecanismo ha representado una fuente menor de ozono, en todas las observaciones realizadas a lo largo de este trabajo, en aquellos enclaves en donde ha sido posible comparar las concentraciones de ambos contaminantes.

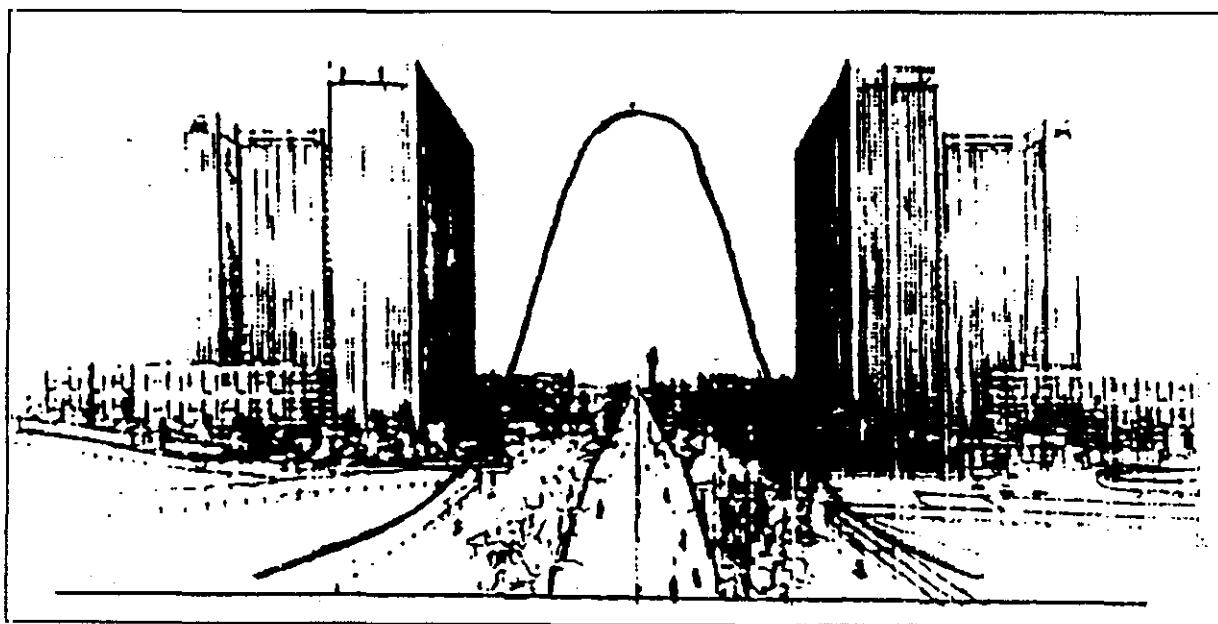


Figura 55. Distribución de las emisiones de CO desde una vía de tráfico.  
(Fuente: Ayto. de Madrid)

#### **IV.4. Interpretación de los valores de ozono en los lugares de medida.**

##### **IV.4.1. Madrid.**

La evolución anual del ozono en Madrid durante 1991 y 1992 puede observarse en las figuras 25 y 26, en donde se representan en cada uno de los meses los valores máximos, mínimos y medios. Si se exceptúan algunos valores aislados correspondientes a situaciones episódicas o a errores de los instrumentos de medida, los valores medios para 1991 se situarán por debajo de las 10 ppb ( $20 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) durante enero, febrero y marzo. Por debajo de 20 ppb ( $40 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) desde abril hasta septiembre y por debajo, de nuevo, de 10 ppb para el resto de los meses. El año 1992 presenta un perfil similar con valores más elevados que superan las 20 ppb durante el mes de julio. El registro de este año es también más preciso.

La interpretación de estos resultados muestra, en primer lugar, la escasa representatividad que los valores medios tienen para el estudio del comportamiento del ozono. Esto ha sido considerado también por la legislación (v.II.5.5) en donde más que los valores medios diarios se han considerado intervalos de 8 horas o valores horarios, ya que al ser el ozono troposférico resultante de la acción de la radiación solar sobre los productos precursores, se espera -en ausencia de otros factores meteorológicos- unos valores máximos asociados con los mayores valores de radiación solar, una vez considerado el desfase temporal con la emisión de los contaminantes primarios. Así, si concentraciones medias diarias de ozono indican un determinado grado de contaminación fotoquímica, altas concentraciones horarias son también indicadoras de los picos de esta contaminación, con los severos efectos sobre el medio ya descritos en el Cap II.

En segundo lugar, si se sigue la evolución de los valores de ozono en las mismas figuras se encontrará que ya en el mes de abril de 1991 se registran 14 valores diarios máximos que bordean o superan las 50 ppb ( $100 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ), tendencia que se mantiene en los meses siguientes alcanzándose picos de 62,5 ppb ( $125 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ); la evolución de los valores máximos decae exponencialmente desde el final del verano en adelante.

En el año 1992 se encuentran en el mes de febrero hasta 10 valores máximos que bordean las 25 ppb ( $50 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) que para el mes de abril ascienden a 26; en mayo, 18 valores se sitúan sobre las 50 ppb ( $100 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ), tendencia similar para el mes de junio (20 valores), aunque se alcanzan ya picos superiores a las 75 ppb ( $150 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) e incluso 100 ppb ( $200 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ), superando así el umbral de protección de la vegetación y, en este último caso, de protección a la salud; en julio y agosto la media de los valores máximos se sitúa de nuevo en los 50 ppb que para septiembre asciende a 60 ppb, volviendo a descender de forma progresiva hasta finales de año. La evolución anual y horaria se ajusta a las curvas típicas de evolución de las concentraciones de ozono en medios urbanos.

Las Tablas 18, 19 y 20, dentro del intervalo temporal que se estudia, informan también sobre esta evolución. Primeramente, ofrecen un perfil global moderado de las concentraciones de ozono, incluso en aquellos meses en que la radiación solar es mayor. Una vez más, la explicación a estos bajos valores debe encontrarse en la presencia atmosférica de compuestos reductores y, especialmente, óxidos de nitrógeno cuyas concentraciones impiden que en los núcleos urbanos -y en general en las cercanías de las fuentes emisoras de precursores- los valores registrados de ozono no sean tan elevados como cabría esperar. Por otra parte, el análisis detallado de los datos que ofrecen las figuras 25 y 26 revela la presencia puntual de elevados valores horarios que, por su trascendencia, deben considerarse separadamente. La evolución de los datos puede observarse, también, en la representación de los histogramas. (ver ANEXOIII).

La distribución de valores por estaciones tomada en 1992, en donde existe ya una mayor regularidad y cobertura, revela que los mayores valores medios de la red se dieron en las estaciones 20 (E), 14 (SW) y 24 (W). Los valores máximos diarios se registran en 183 ocasiones en la estación 24, seguida por la 20, en 124 ocasiones. Se recuerda (v.III.5.1) que la estación 14 está situada en una zona de intenso tráfico y de actividad industrial cercana; la estación 20 aun encontrándose en una zona residencial tiene en sus proximidades una autopista (N-III) y la estación 24 corresponde a una estación que a lo largo de este trabajo se ha considerado suburbana.

Los flujos de aire locales son producidos por los diferentes perfiles orográficos y están provocados por el calentamiento diurno y el enfriamiento nocturno que se producen en los relieves montañosos de mayor importancia. El comportamiento nocturno está dominado por los flujos de drenaje generales del NE, como corresponde a la orientación de la cuenca donde se asienta Madrid, mientras que los flujos diurnos típicos tienen una componente general del SE que rota durante el día de SE a SW; cuanto más calentamiento a causa de la radiación solar exista y más eficiente sea aquél, más fuertes serán, a su vez, los flujos locales.

Cuando estos vientos alcanzan el área metropolitana conducen los movimientos del penacho urbano en la zona. Así se han registrado con claridad (Pujadas et al., 1995) acumulaciones nocturnas de precursores (NO) hacia el S-SW de la ciudad siguiendo la dirección del flujo de drenaje y sin relación directa con las emisiones de tráfico. Al comienzo de este proceso el centro de la masa del penacho urbano gira hacia el SE de la ciudad, al mismo tiempo que las concentraciones de este producto en el resto de área irán creciendo progresivamente.

En ausencia de vientos regionales de origen sinóptico, siempre que se den situaciones anticiclónicas típicas, éste es el modelo de circulación de contaminantes más común en el área de Madrid. Después de varios días de condiciones estables es posible encontrar por la mañana las colas del penacho, o parte del mismo, alejándose de la ciudad. Si bien la dirección de los vientos tiene influencia en las determinaciones de ozono en las estaciones de la red, las mayores concentraciones registradas en la

estación 24 son, sobre todo, consecuencia de los mayores valores de ozono que se registran a cierta distancia de los núcleos precursores (v. IV.5).

En invierno, si la situación anticiclónica se produce después de un período de bajas presiones, con precipitaciones y con las montañas cubiertas de nieve, el estancamiento del penacho urbano sobre el área es el resultado típico, aunque no significa que se establezca una situación estática, ya que el aire puede moverse en direcciones diferentes, dependiendo de varios factores como son: la posición relativa del anticiclón, la distribución de nieve sobre las montañas próximas, etc. Aunque los flujos locales diurnos estén afectados por estas situaciones, el drenaje medio nocturno coincide con el típico flujo general NE.

Como resultado de la larga duración de estos períodos de inmovilidad, pueden considerarse varias situaciones de interés que influirán sobre el transporte de contaminantes:

-Algunas partes del penacho pueden moverse lejos (60-70 km.) del área metropolitana después de algunos días, ya que existen apreciables fenómenos de recirculación.

-El penacho urbano puede resultar dividido, presentando dos o más partes claramente diferenciadas.

-El penacho puede permanecer en una posición cuasi-estática sobre una extensa zona durante horas.

#### **IV.4.2.Comunidad Valenciana.**

Aunque la red automática de Valencia estaba poniéndose a punto en el intervalo del tiempo de experimentación, los datos presentados en las series de estudio poseen suficiente representatividad y destacan unos valores medios superiores a los correspondientes al mismo período para Madrid (Ver Tablas 25, 26 y 27). No existiendo diferencias de latitud que supusieran variación en la radiación solar y considerando, por el contrario, un menor volumen de tráfico, los valores medios superiores podrían explicarse por dos motivos.

1) las mayores emisiones de COVs procedentes, en especial, de las refinerías y otras industrias químicas y de disolventes.

2) los factores meteorológicos que afectan a la costa este española y que, como se verá, repercuten de manera indudable en los registros de ozono en superficie.

La evolución general de los valores de ozono es concordante con las tendencias consideradas, presentando un perfil creciente desde enero hasta los meses de verano y decreciente desde estos hacia los meses de invierno; algunas irregularidades en esta evolución hay que atribuirlos a errores de medida o a situaciones episódicas

como las que parecen registrarse en una de las estaciones (*Pista*). Comparando los valores entre éstas se observarán oscilaciones y diferencias que dan para aquella estación los valores mayores y sitúan los menores en la estación *Aragón* (Tabla 75); sin embargo, todas las estaciones se encuentran en zona urbana donde el tráfico es, en todos los casos, la principal fuente contaminante y en donde no existe demasiada distancia entre unas y otras (Ver fig. 27). Exceptuando los dos últimos valores de *Pista* que, sin duda, responden a un valor incompleto de la serie registrada, el resto de los datos que presenta cada estación están relacionados con la distancia a las vías urbanas y a la intensidad del tráfico.

Para un mejor conocimiento del comportamiento del ozono en la zona este de la Península y, en particular, en la región Valenciana, se tomarán a continuación datos registrados en otras localidades de este área.

Una de las estaciones de medida se encuentra en Morella, localidad de la provincia de Castellón, comarca del Maestrazgo, situada a 50 Km. hacia el interior. Los datos recogidos para cuatro situaciones dentro del intervalo temporal en que se realiza este estudio se representan en la figura 56, donde las concentraciones de ozono se han tomado como valores medios cada 15 minutos y donde puede, además, compararse el comportamiento del ozono con el del dióxido de azufre representado en la curva inferior. Los diagramas a) y d) se han tomado en condiciones neutras, mientras que los b) y c) están tomados bajo condiciones convectivas; la línea punteada indica el umbral de daños a la vegetación establecido por la normativa comunitaria (v.II.5).

**Tabla 75. Comparación entre estaciones de Valencia (valores medios en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).**

Mes y año	Aragón	Linares	NCentro	Pista
10-1992	10,4	21,0	31,9	28,2
11-1992	5,8	10,1	19,0	18,1
12-1992	3,9	35,1		
01-1993	10,2	45,1		23,5
02-1993	19,5			25,4
03-1993	26,8	32,6		
04-1993				173,9
05-1993			47,2	208,6



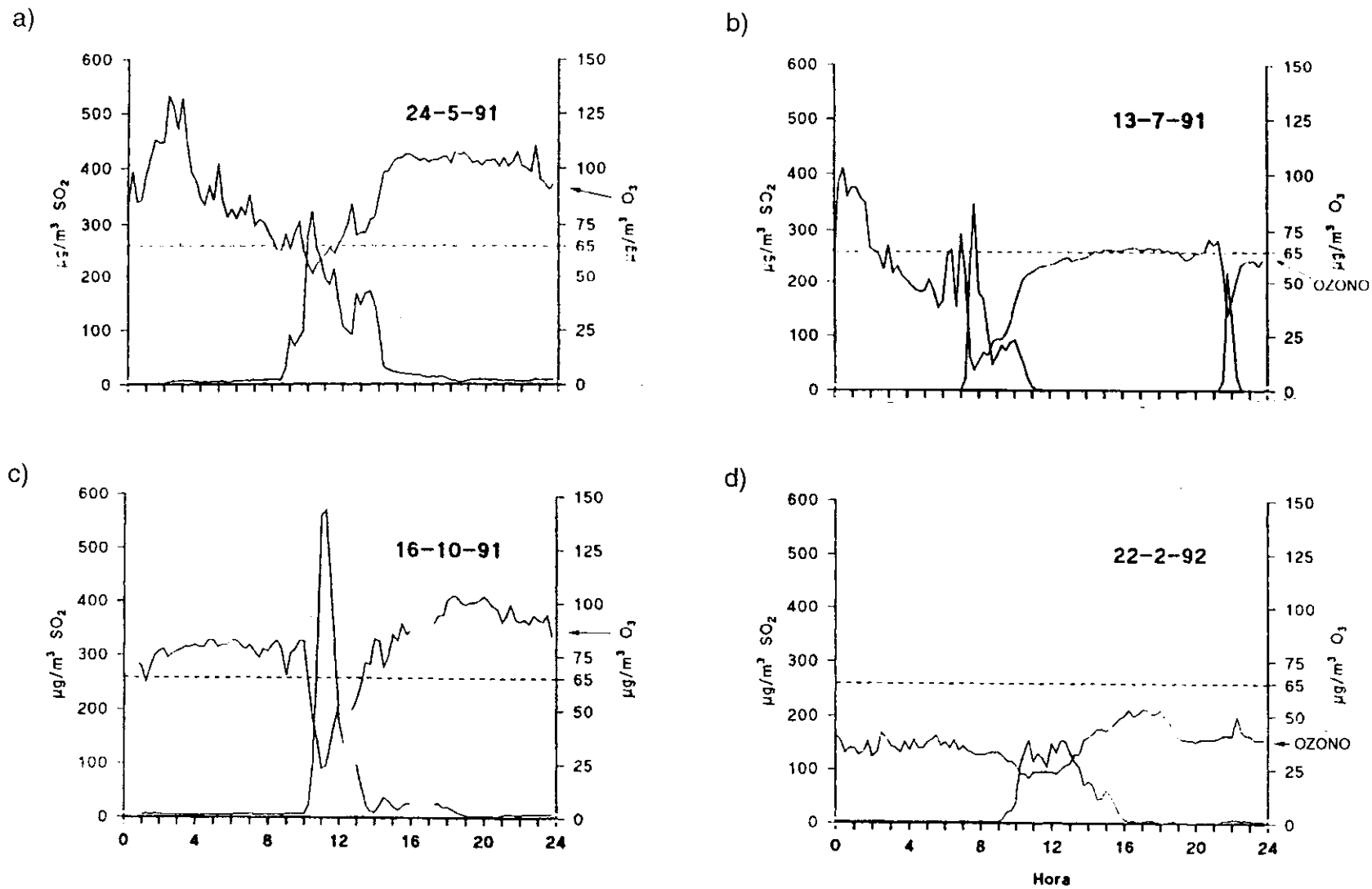


Figura 56. Registro de cuatro situaciones en la estación de Morella, 1991 y 1992  
(Millán y Sanz, 1993)

En las gráficas y en la serie general de valores registrados en esta estación se observa que los valores de ozono son bajos en febrero y alcanzan las mayores concentraciones atmosféricas en el mes de mayo. Esta tendencia también se corresponde con la registrada en la ciudad de Valencia y parecen confirmar que es el período abril-mayo cuando se alcanzan los valores más altos de ozono en la costa mediterránea (Sánchez B., 1991; Reinert et al., 1991). Los valores de mediodía indican la presencia de condiciones convectivas. Los impactos de dióxido de azufre coinciden con bajadas de ozono, lo que podría indicar que el NO emitido por la central térmica de Andorra (Teruel) consume ozono para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>.

En la figura 57 se representan los valores medios mensuales de ozono para 1991 y 1992 en Morella. Se confirman las tendencias comentadas en cuanto a evolución de las concentraciones de ozono y la superación del umbral de daños a la vegetación durante, aproximadamente, siete meses; será, por tanto, aconsejable revisar los estudios realizados sobre la vegetación en el área éste de la Península. Como se mostrará más adelante, daños atribuidos a plagas o a contaminantes procedentes de la lluvia ácida pueden actuar sinérgicamente con la presencia de fotooxidantes en el medio, haciendo más agresivas las infecciones de los vegetales.

Para explicar la influencia que los valores meteorológicos tienen en las concentraciones más elevadas de ozono a lo largo de la Costa Este se ha propuesto un modelo de formación de estratos atmosféricos y recirculación de contaminantes en las zonas costeras (Millán et al., 1990). Según el mismo, durante el día las brisas marinas hacen entrar los contaminantes tierra adentro y los inyectan en altura al llegar a la zona de convergencia; la altura de la inyección depende del alcance, el grado de desarrollo de las brisas y de la profundidad alcanzada en la zona de convergencia (fig. 58-1,2,3). Durante el transporte, y debido a la presencia de precursores, continuará la formación de ozono.

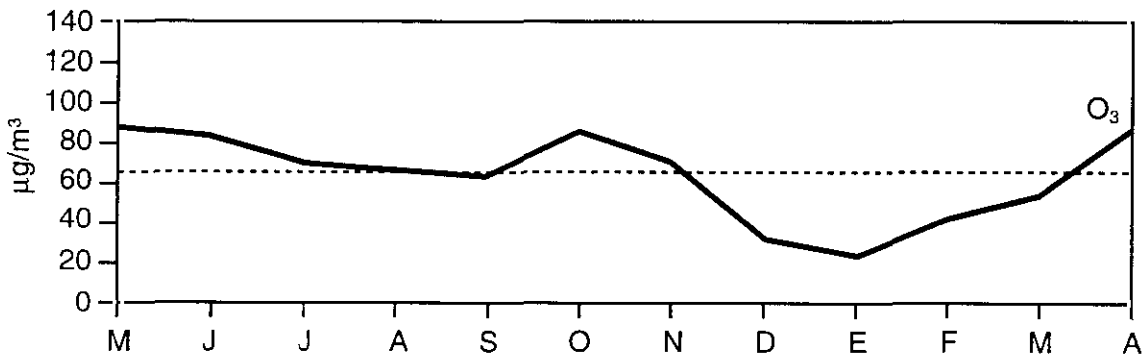


Figura 57. Valores medios mensuales 1991-1992. Estación de Morella (Castellón) (Millán y Sanz, 1993)

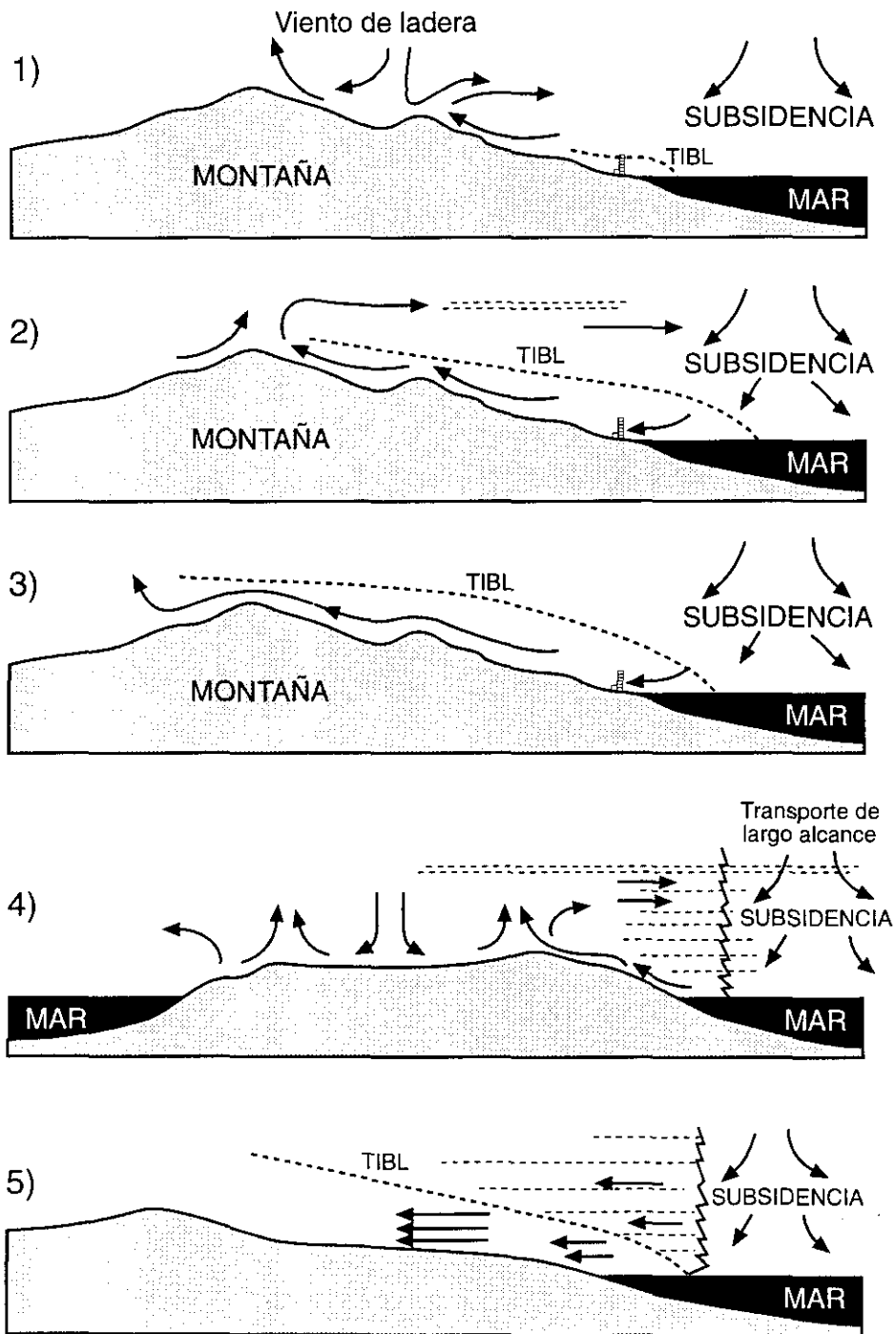


Figura 58. Recorrido de los contaminantes desde la costa hacia el interior. (según Millán et al., 1993).

Una vez en los flujos de retorno de la brisa del mar, los contaminantes primarios y secundarios son transportados hacia él (zona fría) donde se hunden, desarrollando inversiones de subsidencia débiles que separan los estratos que llegan a diferentes alturas y tiempos ( Fig. 58-4). Cuando estos ciclos se repiten durante varios días, la atmósfera desarrolla una estructura multicapa y de espesor comprendido entre varios cientos de metros hasta 2,5 Km. sobre la zona de subsidencia, en este caso sobre el mar Mediterráneo, incrementándose las concentraciones de los contaminantes.

Durante el día, y al mismo tiempo, los estratos más bajos procedentes de la acumulación de los días anteriores, son arrastrados hacia tierra como parte de la brisa del mar, lo que mantiene la continuidad del flujo. Cerca de la costa, sin embargo, existe un gradiente de temperaturas importante (de 3º a 5º C en los primeros kilómetros de mar) que da lugar a la formación de una capa límite convectiva que mezcla los estratos conforme entran hacia tierra (Fig.58-5). A través de este mecanismo alguno de los contaminantes emitidos en la zona costera durante un período de brisa pueden retornar, aparentemente como originados en el mar, con la brisa de varios días más tarde. Las concentraciones máximas se detectarán en zonas suburbanas o rurales tierra adentro.

Antes del intervalo temporal de estudio se habían realizado otros trabajos . En la figura 59 se representan valores medidos durante el período 19-29 de julio de 1989 (MECAPIP, 1989) en tres determinados enclaves de la Comunidad Valenciana. La localidad de Cirat está situada a 41 Km. de la costa y a 430 m., aproximadamente, de altitud, por lo que parece quedar dentro de las áreas más bajas de las capas de reserva y las concentraciones de ozono no bajan de 35 ppb ( $70 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) durante la noche; durante el día se produce un incremento simultáneo de estas concentraciones entre las 7 y las 8h, que puede asociarse con la fumigación de ozono procedente de estas mismas capas de reserva y no con procesos fotoquímicos (Varey, 1986).

Las concentraciones alcanzan, aproximadamente, los mismos valores en las tres localidades entre las 9,30 y las 10 horas, período en el cual se produce un máximo de la actividad convectiva y el comienzo de la brisa marina. Después de este período, las concentraciones en la costa permanecen casi constantes . En la localidad central -Cirat- las concentraciones continúan aumentando, lo que parece indicar la producción de ozono con precursores emitidos cerca de la costa, mientras que la localidad situada tierra adentro -Mora, 78 Km.- muestra un segundo incremento a las 14 h. asociado a la llegada de la brisa. El efecto de ésta puede observarse también en la figura 60 en donde se registran las concentraciones de ozono y PAN en la localidad de Mora; sus distribuciones muestran un incremento asociado a la llegada del frente de brisa después de las 14 horas.

En Castellón esta tendencia ya era medida desde 1987 (Fig. 61) relacionándose el comienzo y duración de la brisa del mar con el aumento y persistencia de las concentraciones de ozono en la costa Este española. El registro de vientos señala claramente las transiciones entre los vientos de drenaje (de valle, terral o gravitacionales) nocturnos y la brisa de mar diurna.

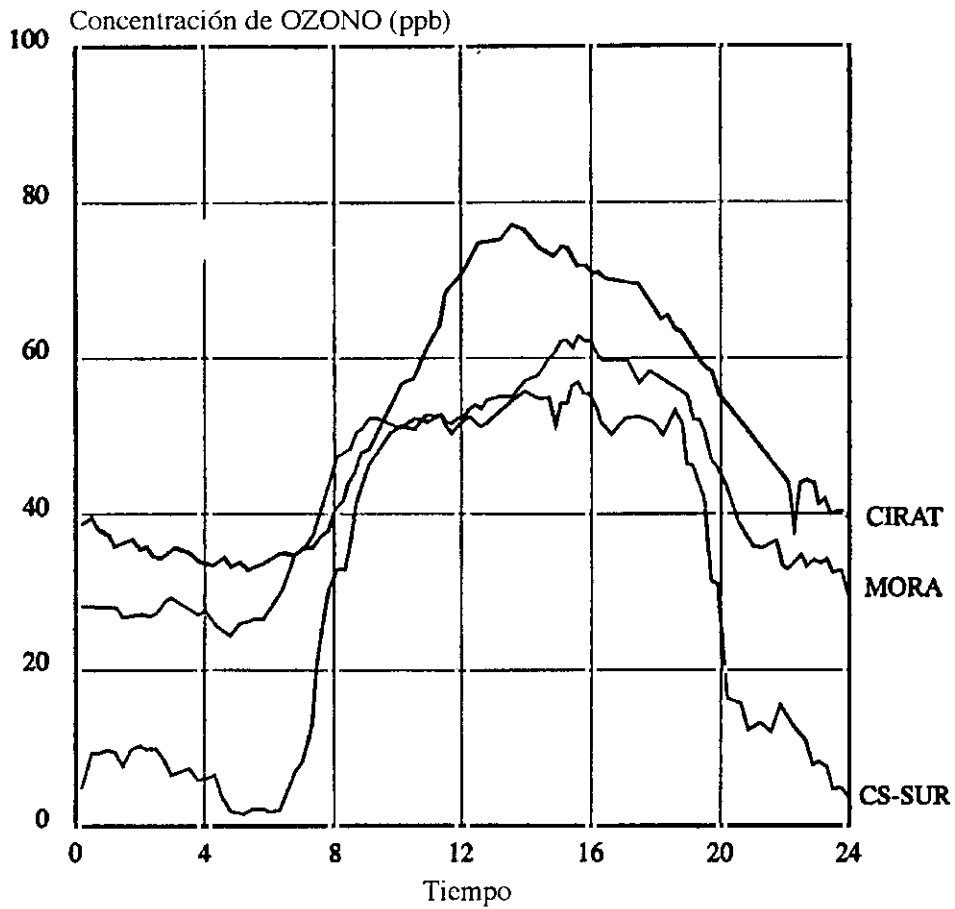


Figura59. Medida de las concentraciones de ozono para las tres estaciones mencionadas.(CE, MECAPIP Project, 1989).

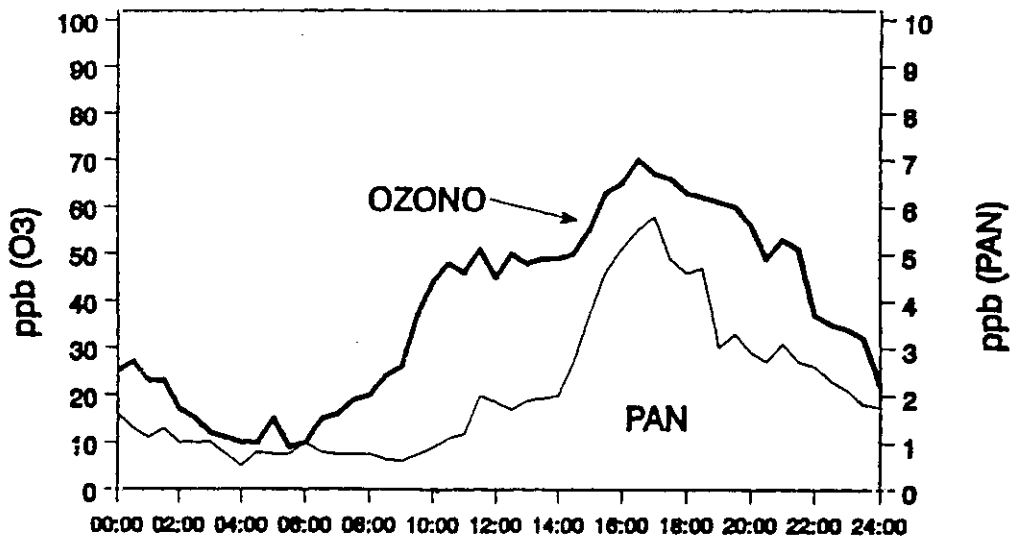


Figura 60. Concentraciones de ozono y PAN en Mora. (20 de julio de 1990; la hora referida es hora local) (Millán y Artiñano, 1992)

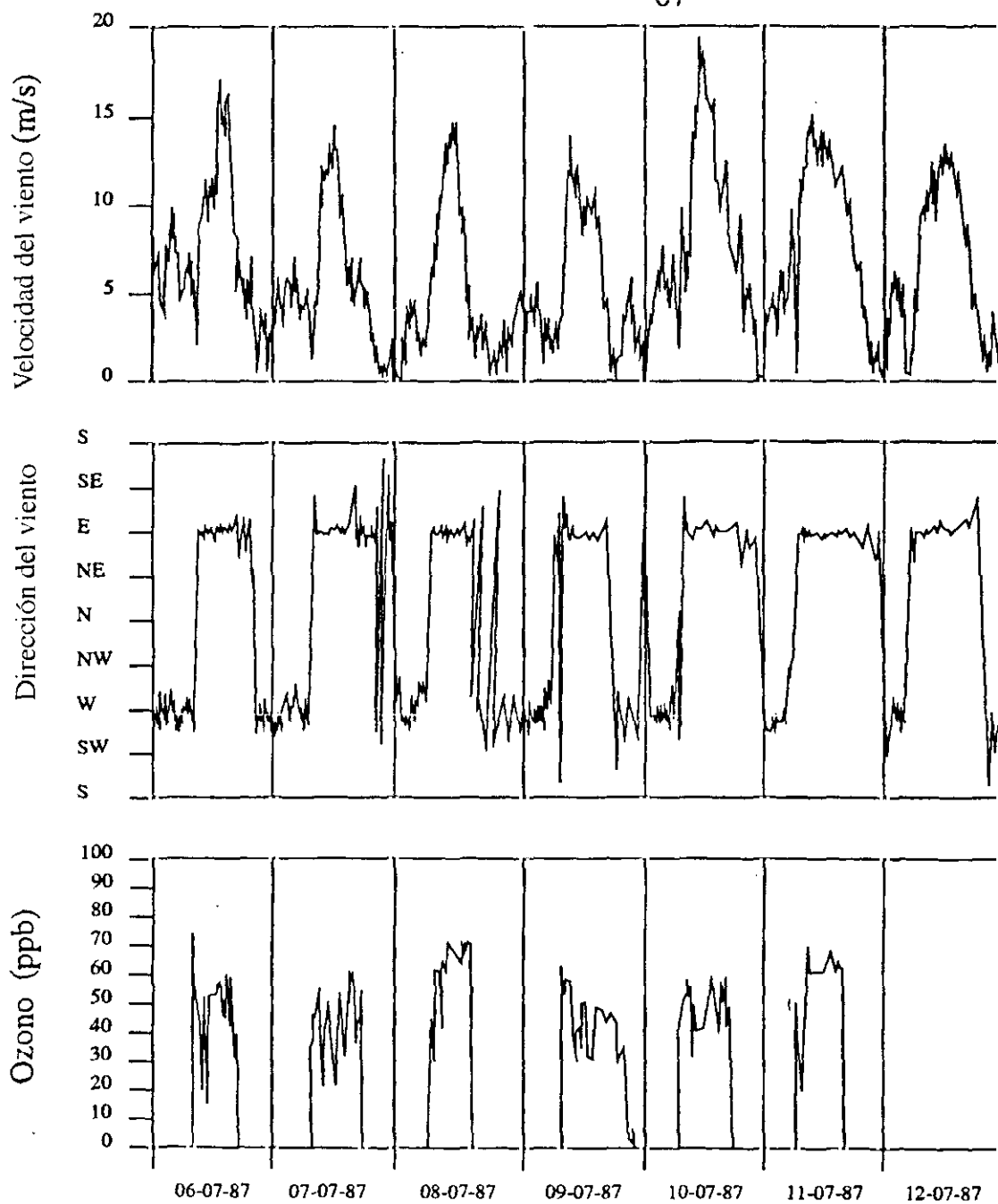


Figura 61. Relación observada entre las concentraciones de ozono y la brisa del mar en Castellón, 6-11 de julio, 1987 (Millán y Artiñano, 1992).

Todas estas medidas son concordantes con el análisis de datos realizado y demuestran la importancia de los factores meteorológicos en las mayores concentraciones registradas a lo largo de la costa Este mediterránea, de tal modo que la mayor parte del ozono procede de capas depósito situadas por encima de las condiciones de inversión, en lugar de un origen exclusivamente fotoquímico.

Los óxidos de nitrógeno proceden del tráfico y las emisiones industriales en toda el área mediterránea y regiones circundantes; los COVs pueden proceder del complejo de refinerías que se extiende desde el Golfo de Génova en Italia, sur de Francia y costa Este española (Tarragona, Castellón, Cartagena) junto con el venteo de gas natural de los pozos argelinos y el tráfico en las zonas costeras mediterráneas. Finalmente, la radiación solar es muy intensa durante los meses de verano sobre toda la región y está favorecida, en particular, sobre la zona de subsidencia atmosférica que existe entre el afloramiento de agua fría en el Golfo de León.

Como productos intermedios y finales de este proceso aparecen compuestos foto-oxidantes, provocando que en la costa mediterránea y durante períodos de varios meses puedan generar concentraciones de ozono de 2 a 3 veces superiores a los niveles considerados en las directivas como perjudiciales a la vegetación. En efecto, daños generales sobre las masas forestales de *pinus halepensis* han sido encontrados en elevaciones medias y bajas (Millán y Sanz, 1993); los síntomas visibles que presenta esta especie son muy similares a los observados en California en los años 70 y similares también a los observados en los bosques mediterráneos griegos cuya causa, en todos los casos, se atribuye a agentes fotooxidantes y, en particular, al ozono (Gimeno et al., 1992; Velissariou et al., 1992). Los daños se extienden también a *pinus nigra* en donde se han observado daños foliares, bandeado y ápices necróticos (zona de Campello y Maestrazgo) y *pinus sylvestris*, con daños foliares y defoliación acusada (zona de Corachar, Frades y Cuenca de Mijares).

En Cataluña se han observado también daños sobre *p. halepensis* cuya causa parece ser el ozono (Sánchez et al., 1992). Los cultivos también han sido afectados, especialmente los cultivos de tabaco en donde parece muy probable la existencia de efectos sinérgicos entre las virosis y el ozono.

Más generalizados son los daños a los cultivos de sandía a lo largo de toda la Comunidad Valenciana y Delta del Ebro (Reinert et al., 1991), que han sido producidos específicamente por el ozono. La aparición de plagas muy virulentas en grandes extensiones de cultivos de esta Comunidad no pueden todavía ser relacionadas con la presencia de agentes fotooxidantes, pero en la actualidad no parecen explicarse por las vías convencionales de forma totalmente satisfactoria (Porcuna, 1992).

### IV.4.3. Barcelona

Para la capital, los valores medios para los años 1991 y 1992 han sido  $35,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $26,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente (v. III.3.4). Mayores han sido los valores de ozono en el área provincial dando un valor medio de  $36,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  destacando Vic y Mataró con valores medios en 1992 de  $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .(Tabla 56).

Las estaciones de Vic y Mataró son las más afectadas por la presencia de ozono, tanto en el registro de valores medios (Tabla 44) como de valores máximos (Tabla 43). Destaca la estación de Vic con 408 situaciones en las que se supera el valor ochohorario; le sigue Mataró, con 121 situaciones y el resto, situado en el Vallés, presentan un índice de contaminación fotoquímica más bajo, siendo la estación de Terrassa la más destacable. En general, se ha detectado la superación de los valores de riesgo establecidos en cinco de las seis estaciones.

Con excepción de los valores de Mollet, las estaciones han medido concentraciones horarias de ozono elevadas durante el período de abril a septiembre, aunque sin llegar al valor de alerta; por meses, junio y julio agrupan el mayor número de situaciones que superan el umbral de información a la población, con 44 y 12 horas al mes, respectivamente; mayo y agosto, con 10 y 11 horas por mes son los meses intermedios, creciendo y decreciendo, en cuanto a concentraciones de ozono ; abril y septiembre, con 1 y 2 horas / mes presentan una incidencia mucho menor y con ellos terminan las concentraciones más significativas.

En cuanto a la evolución horaria desde el primer trimestre de 1992, se ha observado un comportamiento cíclico diurno-nocturno similar al resto de los contaminantes, pero desfasado en la franja horaria. Las concentraciones más significativas comienzan a partir de las 13 horas, coincidiendo con el aumento de la radiación solar; la franja de máximos se localiza entre las 15 y las 18 horas, detectándose el mayor valor entre las 16 y 17 horas.

En el comportamiento de máximos por estaciones destaca Vic (Tabla 46) con un total de 57 horas desde mayo a septiembre distribuidas así: 9 en mayo, 3 en junio, 32 en julio, 11 en agosto y 2 en septiembre, seguida de la estación de Mataró (Tabla 47) con un total de 13 horas correspondiendo 1 en abril, 1 en mayo y 11 en Julio. Las zonas de menor incidencia (Tablas 48 a 50) son: Terrassa con 7 horas en el mes de junio, Sabadell con 2 horas en junio y Granollers con 1 hora en julio.

Por períodos, es la segunda quincena del mes de julio en la que se alcanzan los valores de ozono más elevados en la mayoría de las estaciones de la red. Se destaca como valor máximo el medido el 18 de julio en la estación de Vic ( $275 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

El mes de junio fue el de mayor incidencia para la vegetación (Tablas 51 a 55), registrándose un total de 34 situaciones con valores diarios superiores al umbral,



seguido de julio con 33, mayo y agosto con 30, abril con 18, septiembre con 6 y marzo con 1.

De forma esporádica, durante este año y en períodos simultáneos de tiempo, se han observado situaciones de gran estabilidad en la concentración nocturna de este oxidante, lo que ha generado concentraciones hasta un 50% más elevadas de lo habitual, localizando el máximo entre las 4-5 horas. Este efecto es más acusado en las estaciones de Vic, Mataró y Terrassa. El origen de este incremento en las concentraciones nocturnas se debe a las condiciones de estabilidad atmosférica en los días anteriores a la observación, a excepción de Mataró en donde el porcentaje de calma nunca supera el 10% -el menor de la red- por lo que el ozono presente en estas circunstancias puede deberse a un efecto de transporte.

La comparación de los valores medios de los tres grandes enclaves urbanos (Madrid, Valencia y Barcelona) que ha sido reflejado en las correspondientes Tablas del capítulo III presenta mayores concentraciones de ozono troposférico en las ciudades mediterráneas en relación con Madrid. Esta tendencia que comparten, en menor medida, los demás núcleos urbanos se ha venido explicando por el carácter fuertemente reductor de las atmósferas urbanas que actúan como sumideros de los oxidantes atmosféricos y demuestran una correlación no lineal con los productos precursores.

Por los factores meteorológicos, asociados con los frentes de brisa y recirculación de contaminantes, los valores registrados de ozono son mayores en Valencia y Barcelona que en Madrid. Las diferencias que aquellas ciudades presentan no son muy significativas, encontrándose valores superiores en Barcelona por la influencia de sus zonas industriales. No obstante, al margen de las zonas urbanas, en áreas donde el relieve facilita el paso de los contaminantes se encuentran valores elevados, como ocurre en el Delta del Ebro y en algunas áreas estudiadas de Gerona, además de la Comunidad Valenciana.

Destaca especialmente en el área de Barcelona la presencia de enclaves como Vic o Mataró en donde es común encontrar altos valores de ozono con un carácter que puede considerarse peligroso por lo reiterativo de sus registros y a lo que contribuye la fuerte influencia de fuentes de precursores, dentro y fuera de sus propios enclaves, y condiciones meteorológicas desfavorables.

#### **IV.4.4. Las estaciones de fondo.**

Los datos correspondientes al segundo semestre de 1992 en S. Pablo de los Montes (Toledo) han sido tratados y modelizados en el Cap.III. En la tabla 29 se han presentado los valores medios horarios y en su análisis, igual que antes se observó en la modelización, se aprecian perfiles mantenidos en su conjunto que evolucionan con suaves descensos hacia las 7 h. alcanzando su valor mínimo diario, aumentando posteriormente para dar los valores máximos entre las 13 y las 17 horas, que no

son tan pronunciados como cuando la representación de ozono se realiza cerca de las fuentes precursoras. Cuando las concentraciones decaen, lo que sucede en los meses de menor radiación solar, los valores horarios están más próximos que en los meses de mayor actividad solar.

En la tabla 30 se consideran los valores medios de días y de noches. Si bien la primera columna mantiene una evolución decreciente y responde al comportamiento esperado en la variación anual de las concentraciones de ozono, las otras columnas han sido añadidas para comparar los valores similares registrados en presencia y en ausencia de la radiación solar que incluso, en algunos momentos, muestran ligeros aumentos en la media de los valores nocturnos y que es consistente con los valores medidos entre las 21 y 22 horas cuyas concentraciones se encuentran muy cercanas a los valores máximos de cada jornada (ver Tabla 29).

La interpretación de los registros anteriores viene explicado por el propio carácter rural y aislado de estas estaciones. Las concentraciones se miden con mayor homogeneidad expresando así medidas de fondo, aunque en ningún modo ajenas al perfil de evolución general de la contaminación fotoquímica, lo que se confirma observando la evolución de los ciclos diarios y, sobre todo, anuales.

En ausencia de otros factores meteorológicos, la llegada de masas de aire con diferentes concentraciones de ozono desplazadas temporalmente respecto a sus focos emisores explica los máximos nocturnos anteriormente citados. Los datos de la estación están influenciados por los vientos de componente oeste que corresponden a los de circulación general para la Península y Baleares. (Hernández et al. 1996).

Los valores medios que se registran en esta estación ( $42,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) son los más elevados de todo nuestro estudio junto con los registrados en zonas rurales de Castilla-León. Esta tendencia es consistente con las medidas en otras estaciones de fondo, como la de Izaña, uno de cuyos perfiles anuales se muestra en la figura 62. Los vientos procedentes del área mediterránea tras la subsidencia anticiclónica sobre el mar influyen fuertemente en los vientos sobre el estrecho de Gibraltar. Las capas de reserva formadas durante el día se mueven a lo largo de este flujo pudiendo alcanzar el Atlántico después de varios ciclos de reentrada y estratificación durante el día seguido de transporte nocturno a lo largo de la costa. Para el momento en que el sistema altamente estratificado alcanza Gibraltar, parte de los contaminantes pueden encontrarse por encima de los alisios y por encima, o en el nivel de subsidencia, del anticiclón atlántico. Estos procesos pueden verse favorecidos por una inyección orográfica en niveles superiores debido a las vertientes meridionales de Sierra Nevada en el sur de España. Este transporte podría explicar los niveles elevados de ozono registrados en la estación de Izaña, no siempre atribuibles a intrusiones estratosféricas.

Las débiles concentraciones de contaminantes primarios que se registran en estas estaciones, se ponen de manifiesto por las medidas de COVs. Así, en fechas

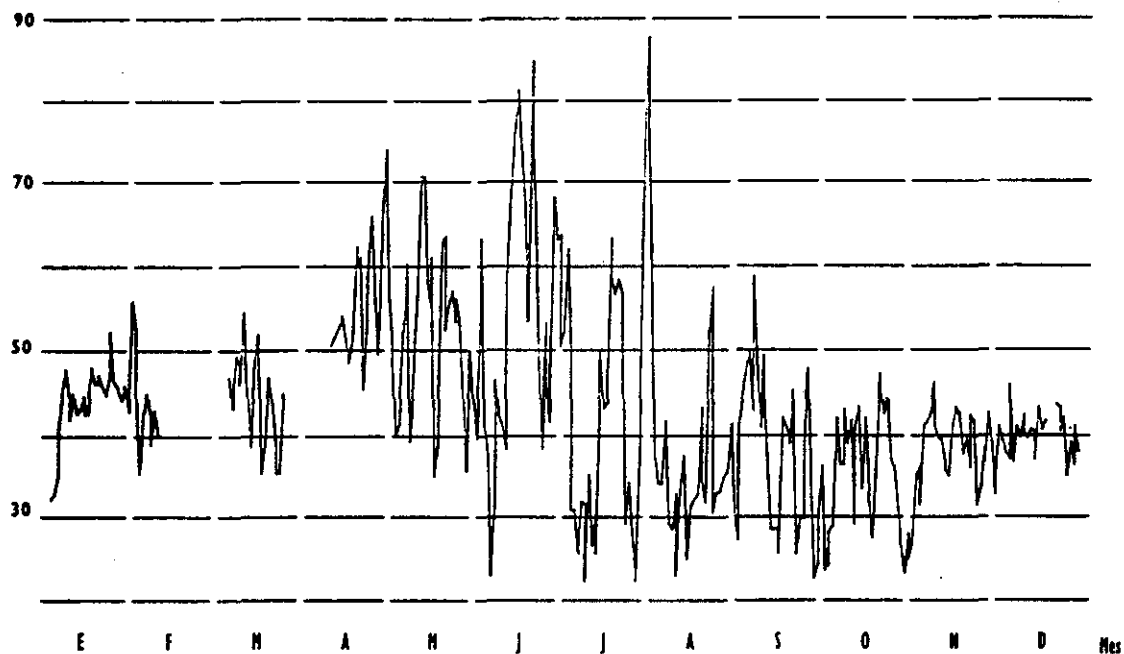


Figura 62. Evolución en la concentración de ozono en ppb. (Izaña 1990).

recientes, en la Pl. de Legazpi (Madrid) se han registrado concentraciones de  $200 \text{ ng} / \text{m}^3$ ; en la Ciudad Universitaria, entre  $70,7$  a  $85,6 \text{ ng} / \text{m}^3$ ; en S. Pablo, las concentraciones de estos productos oscilaron entre  $13,4$  a  $18,7 \text{ ng} / \text{m}^3$  (Méndez, 1996). Esta tendencia decreciente de los COVs según nos alejemos de sus fuentes emisoras (Mazurek y Simoneit, 1984) es compartida por el resto de los precursores, alejando así su influencia sobre las estaciones de fondo.

#### IV.4.5. Puertollano.

Esta localidad se ha tomado por su carácter industrial y por el interés en seguir la evolución del ozono generado dentro de este área. Al no existir datos para el período 1991-1992, se han estudiado los datos recogidos a partir de 1994.

Según se expresa en las tablas 60 y 61, las medidas de ozono son sustancialmente diferentes para el Área Norte y el Área Sur, siendo las concentraciones significativamente superiores en el Área Norte, tras la barrera montañosa que aísla Puertollano y su valle industrial (ver también fig.41). En esta figura, y con la misma tendencia que en las demás estaciones, puede observarse también cómo las concentraciones de este contaminante se incrementan a partir de la primavera alcanzando en el verano los máximos valores en relación directa con los niveles de radiación solar. No obstante esta tendencia general, Puertollano presenta características propias como consecuencia de su proximidad a una industria pesada y de su especial geografía y orografía.

Aunque la concentración de fondo de ozono se reduce en otoño y en invierno -lo que repercute fundamentalmente en la no trasgresión del umbral de protección a la vegetación durante estas estaciones- los episodios puntuales de elevada concentración se reproducen a lo largo de todo el año, registrándose situaciones de peligro para la población, incluso en meses en los que los niveles de radiación solar son mínimos (ver Tabla 47). Así, en el período comprendido entre abril de 1994 y diciembre de 1995, se detectan 34 días en los que se producen situaciones que superan el umbral de información a la población, siendo 57 el total de las trasgresiones de este límite. La distribución anual de la superación de estos umbrales no es coincidente con los niveles mensuales de ozono, como puede verse en la figura 43. La existencia de episodios de alarma por contaminación de ozono troposférico durante los meses con baja radiación solar en los que la concentración de fondo disminuye y existe una menor contribución de ozono de origen transfronterizo, sólo se explica por una importante contribución del ozono de síntesis local en los niveles de este contaminante en Puertollano.

Las Figuras 44, 45 y 46 muestran la correlación existente entre las concentraciones de ozono y las de  $\text{NO}_2$ , lo que apoya la hipótesis del origen local y antropogénico de este contaminante en los episodios invernales, resultando así de los precursores -tanto  $\text{NO}_x$  como  $\text{COVs}$ - emitidos por las industrias de la zona y de las condiciones meteorológicas y geográficas propias. Entre las primeras, característica común es la uniformidad: cielo despejado, ausencia total de viento e inversión térmica.

El Área Norte ha sido citado como el lugar donde se detectan niveles más elevados de ozono. En el período que ahora se estudia, 52 de cada 100 días se superó el umbral de protección a la vegetación, cifra que desciende al 11% en el Área Sur. Tomando el valor medio de 1 hora, el umbral de información a la población de Puertollano se rebasó 34 días a lo largo de este período; de ellas, 26 ocasiones fueron medidas en el Área Norte.

Las circunstancias anteriores permiten ratificar la existencia en Puertollano de una importante contribución de ozono de síntesis local y origen antropogénico al total medido en la zona ya que, de lo contrario, dada su proximidad geográfica, las diferencias entre estaciones no serían tan acusadas. Debido a los mecanismos de la contaminación fotoquímica el aumento de las concentraciones de los óxidos de nitrógeno conduce a una disminución inicial del ozono debido a su reacción con el  $\text{NO}$ ; el resultado es que en las zonas con grandes emisiones de  $\text{NO}_x$  -como la que aquí se considera- las concentraciones de ozono son menores que en las áreas periféricas a sotavento. Las mayores medidas registradas en el Área Norte, según se ha observado a lo largo de 1995, son consecuencia de la alta estabilidad atmosférica, combinando las inversiones térmicas con cielos despejados que permiten la presencia de radiación solar abundante; tras deshacerse la inversión térmica, los vientos locales del Valle de Ojailén con dirección hacia las montañas que circundan Puertollano, arrastran el ozono sintetizado en las inmediaciones del complejo industrial concentrándolo en el Área Norte de esta ciudad.

#### IV.4.6. Castilla-León

Esta zona ha sido elegida por su baja densidad de población y por su carácter predominantemente agrícola. Al igual que en Puertollano, no hay datos suficientes del período 1991-1992 por lo que el estudio ha partido de 1994.

Según los datos recogidos a lo largo de 1994, el umbral de información a la población se superó en 5 localidades y en 11 ocasiones: Venta de Baños (2 veces), Medina del Campo (1 vez), Miranda de Ebro (5 veces), Aranda de Duero (1 vez) y en Valladolid (2 veces en dos estaciones distintas de la red). En 1995 sólo hubo 3 superaciones, aunque fueron varias las estaciones que estuvieron al límite de alcanzarlo, y de las 21 estaciones que midieron ozono en períodos significativos de tiempo a lo largo de este año, tan sólo 2 no tuvieron superaciones del umbral de protección de la salud como puede verse en las Tablas 64 y 65. De ellas también se constata que la contaminación por ozono tiene una incidencia mayor en estaciones situadas en zonas rurales o semirurales que en estaciones típicamente urbanas o influenciadas por la contaminación de poblaciones grandes.

En 1995 (Tabla 65) las superaciones del umbral de protección de la salud han sido en total 566, con una duración de menos de 24 horas en su mayoría, aunque en algunas ocasiones (Guardo) han llegado a durar 2 días. Los valores más altos registrados se encuentran entre el 15 de junio y el 15 de agosto, aunque en otros meses, como marzo, acontecen importantes episodios de contaminación. En la mayoría de las estaciones de Castilla-León los valores medios diarios no bajan de  $40 \mu\text{g} / \text{m}^3\text{N}$  en ninguna época del año.

Conocida la baja actividad industrial de la región, e incluso las bajas emisiones de precursores desde estas fuentes, todo parece apuntar a las vías de tráfico y a las propias fuentes naturales. Las primeras, y entre ellas la N-620, registran tráfico intenso especialmente en los meses de verano; entre las segundas, los COVs emitidos desde zonas de pinares -frecuentes en la Comunidad- y otras clases de vegetación.

Un aspecto destacable de la evolución de la concentración diaria de ozono es el incremento que se produce en horas nocturnas, característica que a veces comparten las grandes ciudades. La evolución diaria es muy típica: dos picos de ozono, el primero -habitualmente el mayor- sobre las 15 h. y el otro de madrugada en torno a las 3h. en pleno verano y a las 0 h. a partir de septiembre. La importancia relativa de este incremento de la contaminación por ozono nocturno es mayor en invierno, encontrando frecuentemente la concentración máxima diaria por la noche debido, probablemente, a las concentraciones relativamente altas de contaminantes primarios durante el día que impiden la formación de ozono, aunque los factores meteorológicos -entre los que destacan la formación de capas de reserva y el desplazamiento de éstas hacia el interior- deben de ser también considerados.

#### **IV.4.7. Gijón.**

El análisis de los valores registrados en los años que se estudian muestra un incremento, de 1994 a 1995, en todas las estaciones, así como un mayor número de días en los que se ha superado alguno de los umbrales.

Sin embargo, lo más destacado son los valores en sí que equivalen en magnitud a los registrados en las grandes ciudades mediterráneas. Las causas pueden encontrarse en la presencia de fuentes emisoras de contaminantes primarios, como corresponde a una zona industrial dentro, además, de uno de los tramos "Y" de la autopista Oviedo-Gijón. En cambio, los niveles de radiación solar no son equiparables a los mediterráneos, al contabilizar 1.067,6 horas solares en 1996 (I.M.N.). La explicación estará en parte asociada a factores meteorológicos; así, la dirección predominante de los vientos expuesta en la Tabla 74 confirma la llegada de precursores, especialmente en los meses de verano, añadido al propio ozono generado en el entorno urbano. A esto debe de unirse la recirculación de contaminantes, factor típico de las zonas costeras.

#### **IV. 4.8. Distribución de ozono en el Hemisferio Norte.**

Los efectos de las concentraciones de ozono en España no son muy distintos a los de otras regiones europeas. La zona mediterránea de Francia, representada por la región Bouches-du-Rhône en Provence (ver fig. 63) alcanzó, en 1994, valores de ozono superiores al umbral de protección de la vegetación entre 100 y 200 días por año; superiores al umbral de protección de la salud entre 40 y 100 días por año y superiores al umbral de información a la población entre 15 y 40 días por año, comprendidos estos últimos entre junio y septiembre (M.D'Environment, 1995). Las altas concentraciones de ozono vienen favorecidas por el régimen de brisas alterno tierra / mar, con vientos débiles del sector norte o noroeste durante la noche (1-3 m/s), inversión de temperaturas y brisa del mar durante el día.

La observación de estas tendencias en los últimos años muestran hasta qué punto las condiciones meteorológicas desempeñan un papel decisivo en la evolución de las concentraciones atmosféricas de ozono, ya que si bien en 1993 la contaminación fotoquímica descendió por encontrar condiciones meteorológicas menos favorables -y entre ellas el nivel de radiación solar recibido- en 1994 el umbral de información a la población fue alcanzado el 50 % de los días de los meses de julio y agosto, en este caso con condiciones meteorológicas favorables.

La combinación del largo período de vida del ozono, especialmente en invierno (v. cap. II), y las emisiones antropogénicas crecientes tienen importantes implicaciones para la distribución del ozono en invierno en el Hemisferio Norte. Una de las más importantes es que esta acumulación continua explicaría los valores máximos de primavera observados sobre estaciones remotas como Mauna Loa, Hawaii (Oltman, 1981; Logan, 1985) relativizando así modelos anteriores (Fabian y Pruchniewick, 1977) en donde dicho máximo era atribuido sólo a intrusiones de ozono estratosférico. Ambos factores deben ser igualmente considerados.

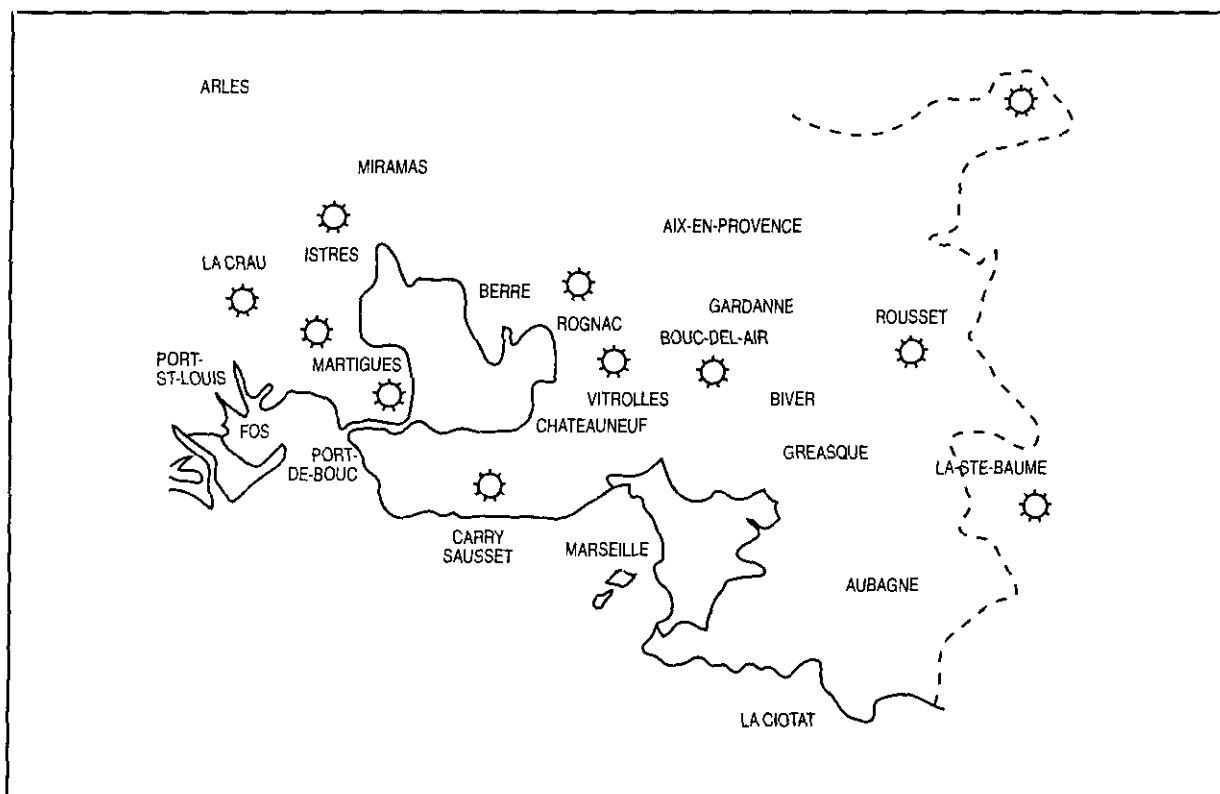


Figura 63. Red de vigilancia del ozono en la región de Bouches-du-Rhône.

#### IV.5. Ozono rural y ozono urbano.

Previamente a este trabajo y dentro del intervalo temporal en que se ha realizado, entre noviembre de 1991 y diciembre de 1992, se registraron medidas de ozono en seis enclaves del área de Madrid, tres de ellos rurales y tres de periferia urbana (Plaza et al., 1994). Las áreas rurales consideradas distan 30 km., aproximadamente, del centro urbano y están localizadas en Villanueva (620 m. ASL, W.), Hoyo de Manzanares (1050 m. ASL, NW.) y S. Martín (515 m. ASL, SE.). Las tres estaciones urbanas están integradas en la red de medida de Madrid y corresponden a Casa de Campo (W), Moratalaz (E) y Avda Aragón (NE). Los valores medios horarios (Tabla 76) ponen de manifiesto las diferencias entre las medidas atmosféricas urbanas y rurales, especialmente en las concentraciones de NO y ozono. Moratalaz y Avda Aragón, aunque lejos del centro urbano, se encuentran cerca de vías de intenso tráfico y experimentan, por tanto, altos valores de NO; la estación de Casa de Campo registra los más altos niveles de NO<sub>2</sub> y Villanueva, los mayores valores de ozono y NO<sub>2</sub> de los tres enclaves rurales. En todos los casos, las concentraciones de ozono en las estaciones rurales han sido superiores a las concentraciones urbanas.

El enclave de Hoyo es uno de los lugares de mayor interés para analizar la variación estacional en las concentraciones de ozono debido a la casi nula influencia de las emisiones de NO y la altitud en que esta posición se encuentra. La evolución media dia-

ria de sus concentraciones (enero-julio de 1992) se ve en la Fig. 64, apreciándose el perfil de julio muy pronunciado y en el máximo de mediodía la importante contribución que supone la formación y el transporte de ozono desde el área metropolitana.

De entre las condiciones meteorológicas, el régimen de vientos juega un papel esencial en la distribución del ozono. Dentro del área provincial de Madrid, en la noche, el drenaje es apreciable en las proximidades de los ríos que cruzan la zona, registrándose un flujo medio desde el nordeste; durante el día, el sol comienza a calentar por el este fortaleciendo progresivamente esta inclinación (principalmente la orientación hacia el sur) de modo que los vientos giren llegando a ser sudeste, sur y finalmente sudoeste al final de la tarde. Esta rotación en el sentido de las agujas del reloj se observa claramente en verano cuando la duración del día es suficientemente larga para que se combinen el efecto de Coriolis y la topografía. Esta evolución de los vientos contribuye a explicar el registro de los diferentes contaminantes urbanos -y entre ellos el ozono- en las estaciones de medida.

En otro estudio desarrollado también en la Comunidad de Madrid durante 1992 (Fernández et al., 1993) se caracterizaba el nivel de precursores en el centro de Madrid y el de contaminantes secundarios en Loeches, localidad situada hacia el este, a 30 Km. de distancia de la capital. En cada una de las cuatro campañas realizadas, coincidiendo con cada una de las estaciones se midieron NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PAN y COVs (ver Tabla77) resultando unas concentraciones de NOx mucho más elevadas en Madrid ciudad, registrándose valores de NO más de 10 veces superiores -aun

**Tabla 76. Valores medios horarios (en ppb) en el área de Madrid. 1992.**

Lugares de medida	50 percentil			98 percentil		
	O <sub>3</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NO	NO <sub>2</sub>
Hoyo	40	0	0	70	2	17
Villanueva	32	0	4	77	15	26
San Martín	20	0	5	66	42	24
Casa de Campo	12	4	22	46	177	95
Moratalaz	8	47	30	39	496	72
Avda. Aragón	4	43	31	46	854	79

(Plaza et al., 1994)



## HOYO

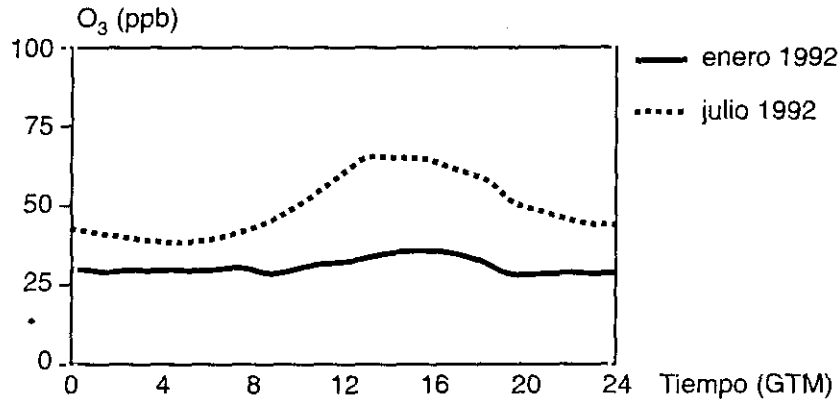
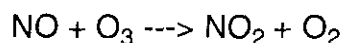


Figura 64. Evolución de las concentraciones de ozono (Plaza et al. 1994)

mayores en la campaña de invierno en donde tuvo lugar un episodio de contaminación- y de  $\text{NO}_2$  de 3 a 4 veces superiores, debido a su formación a partir del  $\text{NO}$  emitido en el centro urbano, lo que se confirma, también, por las relaciones  $\text{NO} / \text{NO}_2$  superiores a 1 en medio urbano e inferiores a 1 en el medio rural. En cuanto a las concentraciones de ozono, en todos los casos los valores medidos en Loeches superan los valores medidos en Madrid.

Este comportamiento del ozono se ha confirmado también en nuestro trabajo como puede observarse en los datos presentados en todas las redes y estaciones; en ellos se aprecian valores más elevados en la periferia urbana en relación al centro y en las estaciones rurales en relación a las urbanas. Tal es el caso de S. Pablo de los Montes y las estaciones rurales de la Comunidad de Castilla León, que han registrado, globalmente los mayores valores medidos de ozono. Dentro de cada área, en Madrid ha destacado la estación de Casa de Campo sobre las situadas en el núcleo propiamente urbano; en la Comunidad Valenciana, los valores del interior sobre la capital; en Barcelona, los valores del área provincial sobre los del área metropolitana; y en Puertollano, los valores registrados en estaciones situadas a cierta distancia de las fuentes emisoras. Ésta es una de las características más significativas del ozono diferenciándose de la evolución de otros contaminantes cuya presencia va decreciendo según nos alejamos de las fuentes emisoras.

La explicación se encuentra en la atmósfera fuertemente reductora que existe en la ciudad, uno de cuyos productos principales es el óxido nítrico. Como se ha visto al comienzo de este capítulo, cerca de las fuentes precursoras las concentraciones de  $\text{NO}$  son muy elevadas y reaccionan con el ozono presente según la reacción (6):



haciendo que las concentraciones de ozono sean en general moderadamente bajas.

La producción de ozono, además, supone un sumidero para los hidrocarburos, que son oxidados a aldehídos y cetonas, pero no para los óxidos de nitrógeno ni para los radicales OH, ya que estas especies son regeneradas a lo largo del ciclo fotoquímico. Las reacciones son tanto más rápidas cuanto más radicales OH estén presentes en la atmósfera. La vía de los aldehídos es muy importante puesto que su fotólisis es una fuente neta de radicales H, HO<sub>2</sub> y posteriormente OH, al mismo tiempo que una vía de autocatálisis en el proceso de degradación de los hidrocarburos y formación asociada de ozono. Esta observación contribuirá a explicar por qué el ozono no aparece, en general, inmediatamente en el lugar de emisión de los contaminantes primarios sino después de un tiempo de reacción que iría de varias docenas de minutos a una hora, y con vientos de algunos metros por segundo llegarían desde 10 km. hasta varias decenas de kilómetros con respecto a la fuente primaria.

En áreas donde exista un flujo de emisiones constante de NO<sub>x</sub>, una fuente emisora concentrada produce significativamente menos ozono total que una fuente difu-

**Tabla 77. Medida estacional de concentraciones de contaminantes (en µg/m<sup>3</sup>) en las áreas de Madrid y Loeches.**

1-Madrid				
	Primavera	Verano	Otoño	Invierno
NO	134	114	198	604
NO <sub>2</sub>	69	77	30	162
O <sub>3</sub>	—	32	22	9
2-Loeches				
	Primavera	Verano	Otoño	Invierno
NO	10	9	17	38
NO <sub>2</sub>	14	23	25	38
O <sub>3</sub>	58	73	42	18

(Fernández et al., 1993)

sa a niveles de NOx muy bajos. Esto puede contribuir a explicar la similitud de valores urbanos y rurales en algunas áreas y cómo los procesos de transporte tienden a incrementar la producción de ozono.

Los aspectos meteorológicos juegan un importante papel, como antes se ha mencionado, ya que los vientos, según su dirección predominante y la topografía del enclave, pueden dirigir las masas de aire hacia el exterior de las ciudades y en ese recorrido los precursores, más aislados de la atmósfera urbana, comienzan un ciclo fotoquímico cuyo resultado será una mayor presencia de oxidantes secundarios al no encontrar ahora un ambiente reductor tan acusado. También pueden influir fenómenos de subsidencia, una vez que las masas de aire ricas en precursores evolucionan desde el mediodía formando ozono, aldehídos o peróxido de hidrógeno entre otros productos típicos de la contaminación fotoquímica. Estos productos se mantienen toda la noche en capas intermedias, aisladas del suelo, que con la radiación del día siguiente retoman su actividad permitiendo que las masas de aire muy concentradas en ozono pasen al suelo por el desarrollo de la capa de mezcla, lo que se amplifica cuando la subsidencia está asociada a régimen de brisas.

Ciudades como Madrid, Barcelona, Valencia o Valladolid darán -con excepción de situaciones episódicas o de brisas de retorno en zonas mediterráneas- valores moderados de ozono y, habitualmente, inferiores a los que se registran en puntos rurales de sus provincias e incluso de la periferia urbana y, desde luego, de los valores que se registran en las estaciones de fondo. Este comportamiento singular debe obligar a plantear estrategias diferentes para el conocimiento y control de la distribución del ozono troposférico, especialmente en aquellas áreas sensibles en donde se registran valores elevados y se observan ya daños atribuibles a la acción de los oxidantes atmosféricos.

#### **IV.6. Tendencias.**

Se trata, en este punto, de contrastar los valores obtenidos en 1991-1992 con los actuales para examinar si durante estos años las concentraciones de ozono han experimentado reducciones o incrementos.

La evolución de los valores medios en Madrid desde 1990 a 1996 (Tablas 18 a 24) muestran una tendencia creciente multiplicando por dos en 1996 ( $31 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) el valor medio calculado para 1990 ( $15 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ) aunque este incremento no ha sido lineal, debido a la caída de 1994, el perfil general confirma el sentido de la tendencia.

Los valores de la concentración de ozono en el área provincial de Barcelona se incrementan desde 1993 a 1995, tal como se expone en la Tabla 57 en donde se comparan los valores medios mensuales. La misma evolución se contempla en los

valores máximos diarios (Tabla 58); los valores máximos horarios oscilan, aumentando de 1993 a 1994 y reduciéndose ligeramente desde este año a 1995 (Tabla 59).

Como se observa en las Tablas 78 a 80, en 1993 dos estaciones superaron el umbral de protección de la salud ( $110 \mu\text{g} / \text{m}^3$  como valor medio en 8 horas): Vic, en 286 ocasiones y Mataró en 22. El umbral de protección de la vegetación ( $200 \mu\text{g} / \text{m}^3$  como valor medio en una hora y  $65 \mu\text{g} / \text{m}^3$  como valor medio en 24 horas) se superó, respectivamente, en 4 y 92 ocasiones en Vic y en 20 ocasiones para el valor diario en Mataró. Este último valor se superó en una ocasión en Terrassa y Granollers. En 1994 los valores por encima de los umbrales establecidos aumentan en todas las ciudades, excepto en Sabadell y Mollet del Vallés que siguen sin registrar ninguno. El umbral de protección de la salud es superado por 61 registros en Terrassa, 660 en Vic, 249 en Mataró y 40 en Granollers. El umbral de protección de la vegetación para medidas en 24 horas se sobrepasa en 29 veces en Terrassa, 1 en Mollet del Vallés, 136 en Vic, 83 en Mataró y 20 en Granollers. Finalmente, en 1995 el umbral de protección de la salud se sobrepasa en todas las estaciones de la red un número variable de veces que oscila entre las 6 en Sabadell a las 506 de Manlleu, estación que se incorpora este año a la red. Similares tendencias se observan en el umbral de protección de la vegetación en donde las medidas que superan su valor se incrementan y se generalizan.

En Valencia se ha observado también un ligero incremento pasando las concentraciones medias de  $22,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el período 1992-1993 a  $27,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el período 1994-1995 (Tabla 27). En otras localidades de nuestro trabajo (Puertollano, Castilla-León y Gijón) se han estudiado directamente los intervalos más recientes encontrándose valores elevados y superaciones frecuentes de los umbrales establecidos.

Tal como se recoge en la normativa 92/72/CE, los países deben informar de las incidencias ambientales acontecidas dentro de cada uno de los Estados miembros. Así en España, el resumen realizado en 1995 indica la superación durante el verano del umbral de información a la población en 14 localidades de las que 10 son catalanas: Badalona, Hospitalet, Mataró, Montcada, Reus, Sant Adrià, Sant Celoni, Sarrià de Ter, Veciana y Vic; además de Gijón (Asturias), La Línea de la Concepción (Cádiz), Miranda de Ebro (Castilla-León) y Zaragoza. Este dictamen que involucra a casi toda la Península, y en donde no se han considerado los umbrales de protección de la salud y de protección de la vegetación -mucho más frecuentemente superados- pone de manifiesto la intensidad de este problema ambiental en España y otras regiones europeas: el umbral de  $180 \mu\text{g} / \text{m}^3$  fue superado 1.316 veces en Francia en 1994 (frente a 357 en 1993) y en Europa el número de superaciones en este mismo año fue de 3.500 (OCDE, 1995).

En valores absolutos, la comparación de los datos actuales con los que se tomaron en 1991-1992 muestran incrementos, produciéndose oscilaciones en función de variables meteorológicas, pero observándose -y a esto ha contribuido la mayor cobertura y fiabilidad de las redes de medida- que los valores, en términos genera-

Tabla 78. Relación con la legislación en el área provincial de Barcelona, 1993.

Estación	Períodos horarios				Períodos 8-horarios				P. salud	P. vegetación		(% ) datos válidos		
	máx.	P50	P98	P99,9	máx.	P50	P98	P99,9		8h>110	1h>200	24h >65	1h	8h
Terrasa	135	25	74	104	97	26	66	90	0	0	1	97,0	97,7	98,1
Mollet del Vallés	121	17	70	97	86	18	60	78	0	0	0	96,9	97,2	97,3
Vic	233	41	131	191	161	43	118	154	286	4	92	98,8	99,0	99,2
Mataró	183	36	99	150	140	37	88	121	22	0	20	90,6	91,1	91,5
Sabadell	130	17	73	99	98	19	64	91	0	0	0	84,0	85,7	86,0
Granollers	120	22	75	105	96	23	66	87	0	0	1	91,1	92,0	92,9
(1)	(2)		(3)		(4)		(5)	(6)	(7)					

- (1) Máximo valor de la concentración media horaria en el período  
(2) Percentiles calculados sobre las concentraciones medias horarias  
(3) Máximo valor de concentración media 8 horaria móvil en el período  
(4) Percentiles calculados sobre los valores medios 8 horarios móviles  
(5) Número de concentraciones medias 8 horarias móviles que han alcanzado los 110  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   
(6) Número de concentraciones medias horarias que han alcanzado los 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   
(7) Número de concentraciones medias diarias que han alcanzado los 65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabla 79. Relación con la legislación en el área provincial de Barcelona, 1994.

Estación	Períodos horarios				Períodos 8-horarios				P. salud	P. vegetación		(% ) datos válidos		
	máx.	P50	P98	P99,9	máx.	P50	P98	P99,9		8h>110	1h>200	24h >65	1h	8h
Terrasa	198	29	107	152	134	29	95	125	61	0	29	99,2	99,7	99,7
Mollet del Vallés	165	18	84	123	109	19	76	105	0	0	1	98,6	99,0	98,9
Vic	265	45	156	229	198	48	143	187	660	33	136	96,6	97,4	97,8
Mataró	291	43	127	183	187	45	116	160	249	5	83	97,1	97,7	98,1
Sabadell	86	17	52	71	71	17	44	57	0	0	0	97,2	97,8	98,1
Granollers	185	29	106	139	131	31	94	119	40	0	20	94,8	95,9	96,4
(1)	(2)		(3)		(4)		(5)	(6)	(7)					

- (1) Máximo valor de la concentración media horaria en el período  
(2) Percentiles calculados sobre las concentraciones medias horarias  
(3) Máximo valor de concentración media 8 horaria móvil en el período  
(4) Percentiles calculados sobre los valores medios 8 horarios móviles  
(5) Número de concentraciones medias 8 horarias móviles que han alcanzado los 110  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   
(6) Número de concentraciones medias horarias que han alcanzado los 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   
(7) Número de concentraciones medias diarias que han alcanzado los 65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabla 80. Relación con la legislación en el área provincial de Barcelona, 1995.

Estación	Períodos horarios				Períodos 8-horarios				P. salud	P. vegetación		(% datos válidos)		
	máx.	P50	P98	P99,9	máx.	P50	P98	P99,9	8h>110	1h>200	24h >65	1h	8h	24h
Terrasa	155	38	104	138	138	39	91	125	26	0	24	97,3	97,9	97,9
Mollet del Vallés	147	21	104	140	139	24	90	123	22	0	9	99,5	99,8	100,0
Vic	208	43	134	178	166	47	118	148	311	1	78	97,4	98,0	98,2
Mataró	258	55	141	192	185	56	128	169	472	7	126	95,6	96,3	96,7
Sabadell	136	19	87	124	121	20	76	106	6	0	4	97,4	98,4	98,5
Granollers	163	34	117	149	146	37	105	132	116	0	31	99,4	99,7	99,7
Villafranca del Penedés	165	39	115	145	146	41	102	125	91	0	36	99,5	99,6	99,7
Manlleu	227	51	157	210	182	55	141	174	506	13	107	63,2	63,5	63,8
Sta. Perpetua	171	19	118	156	152	26	105	131	109	0	17	97,2	98,0	98,5
(1)	(2)		(3)		(4)		(5)	(6)	(7)					

- (1) Máximo valor de la concentración media horaria en el período  
(2) Percentiles calculados sobre las concentraciones medias horarias  
(3) Máximo valor de concentración media 8 horaria móvil en el período  
(4) Percentiles calculados sobre los valores medios 8 horarios móviles  
(5) Número de concentraciones medias 8 horarias móviles que han alcanzado los 110  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   
(6) Número de concentraciones medias horarias que han alcanzado los 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   
(7) Número de concentraciones medias diarias que han alcanzado los 65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

les, aumentan, mostrando así un escaso avance en cuanto a las estrategias de reducción y control. A ello también ha contribuido la falta de una directriz científico-técnica sobre la mejor estrategia para reducir las concentraciones de ozono en la troposfera (Chock y Heuss, 1987; Friedman et al., 1988; Seinfeld, 1989).

La necesidad de nuevas estrategias responde, también, a la evolución de la concentración de los oxidantes atmosféricos dentro del área mediterránea: de 10 ppb en 1950 se ha pasado a 40 ppb (Millán y Sanz, 1994) en los datos actuales con una medida prevista para el año 2010 de 60 ppb, lo que supondría un incremento del 50% sobre las concentraciones actuales. En este sentido, las directivas de la Unión Europea basadas sobre modelos de dispersión de contaminantes en climas nórdicos, deberían ser modificadas al no poderse aplicar satisfactoriamente a la cuenca mediterránea. En España, además de en la Comunidad Valenciana, se han detectado claros indicios de contaminación fotoquímica en una franja amplia que comprende Cataluña junto a los Pirineos centrales y orientales, así como la franja oriental de Andalucía, especialmente la provincia de Almería. Además de estas regiones españolas, otras de Grecia, Francia e Italia se encuentran entre las más afectadas por este tipo de contaminación.

## **V. CONCLUSIONES**

1- El ozono es, en la actualidad, uno de los contaminantes más agresivos de la Troposfera en los países mediterráneos, debido a las industrias, al tráfico en sus ciudades y carreteras y a los altos niveles de radiación solar recibidos.

La tendencia creciente de sus concentraciones en nuestro país en los últimos años, la aparición de episodios peligrosos en meses en que la radiación solar no es aún muy intensa y la detección de concentraciones elevadas en todo el territorio obligan a considerar la contaminación por ozono, y otros oxidantes fotoquímicos, como de las que más atención precisan.

No todas las zonas del territorio español registran los mismos niveles de ozono. Existe una desviación espacio-temporal con respecto a los núcleos precursores por la interferencia con otros productos, en especial el NO, y los efectos atmosféricos, en particular, los regímenes de vientos. Por ello, las zonas periféricas a sotavento de las emisiones y los núcleos rurales pueden registrar mayores concentraciones de ozono que dentro de las ciudades o en los núcleos industriales; también, junto a las zonas periféricas urbanas, la costa Este es otro de los puntos de mayor incidencia de este contaminante debido al régimen de brisas del Mediterráneo.

2- La superación frecuente de los umbrales de protección a la vegetación, de protección a la salud y, en algunos casos, de información a la población se está traduciendo en pérdidas económicas cuantificables a la agricultura y plantas silvestres, a la vez que afecta a los grupos de población humana más sensibles.

3- Se han identificado y modelizado las series temporales de concentraciones de ozono correspondientes a Madrid, entre los años 1991 y 1992, así como algunas series temporales correspondientes a Valencia y S. Pablo de los Montes dentro de este mismo intervalo.

El análisis estadístico de los valores muestra una distribución asimétrica con marcada periodicidad. El tratamiento realizado, siguiendo la metodología de Box-Jenkins, permitió identificar el modelo al que estas series temporales se ajustaban, resultando un modelo autorregresivo integrado de media móvil (ARIMA), lo que además de servir para conocer la naturaleza de las series permite realizar predicciones sobre los valores futuros.

El modelo predictivo puede considerarse satisfactorio, dependiendo de la bondad de los datos modelizados. Las series de mayor regularidad y con gran proporción de datos válidos son las que permiten mejores predicciones. La responsabilidad de las discrepancias se debe más a la calidad de los datos que a la fiabilidad del modelo matemático.



## **VI. RECOMENDACIONES**

1- Las tendencias crecientes de las concentraciones de ozono sobre nuestro país aconsejan realizar estudios epidemiológicos que abarquen a los seres humanos y a la vegetación, e incluso los daños al patrimonio artístico.

El Ministerio de Medio Ambiente debe considerar esta contaminación como prioritaria y proponer estrategias de reducción que, evidentemente, deberán centrarse sobre las emisiones de precursores.

Se propone la reducción de la contaminación emitida por los vehículos mediante el uso obligatorio de catalizadores, el uso de generadores de energías más limpias, la instalación de mecanismos adecuados de depuración de NOx y la sustitución de algunos componentes de las industrias que utilizan compuestos orgánicos volátiles.

2- Se recomienda mejorar las vías de información a la población ya que, aunque la legislación marca con exactitud las concentraciones a la que debe producirse, esta no siempre se realiza adecuadamente para los grupos de población afectados y para la población, en general.

3- Se recomienda, finalmente, revisar la normativa vigente sobre la contaminación fotoquímica y por ozono. Los valores propuestos por la W.H.O. (v. II.5) o las normativas más restrictivas de otros Estados europeos pueden ser consideradas como directriz de trabajo.

## **VII. BIBLIOGRAFÍA**

ACADÉMIE DES SCIENCES: L' effect de serre et ses consequences climatiques. Evaluation Scientifique. *Rapport 25*, 1990.

ATKINSON, R.; LLOYD, A.C.; WINGES, L. An updated chemical mechanism for hydrocarbons /NOx/ SO<sub>2</sub> photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atmos. Environ.* 16: 1341-1355, 1982.

ATKINSON, R.; CARTER, W.P.L. Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* 84: 437-470, 1984.

BARTLETT, M.S. On the theoretical specification of sampling properties of autocorrelated time series. *Jour. Royal Stat. Soc.*, B 8, 27, 1946.

BATES, D.V. Ozone - myth and reality. *Environ. Res.* 50: 230-237, 1989.

BATES, D.V.; SIZTO, R. The Ontario Air Pollution Study: Identification of the causative agent. *Environ. Health Perspect.* 79: 69-72. 1989.

BEEKMANN, M.; ANCELLET, G.; MEGIE, G. Climatology of tropospheric ozone in southern Europe and its relation to potential vorticity. *J. Geophys. Research.* 99 D 6: 12.841 - 12.853, 1994.

BIRNBAUM, A. On the foundations of statistical inference. *Jour. Amer. Stat. Assoc.* 57: 269, 1962.

BOJKOV, R.D. Surface ozone during the second half of the nineteenth century. *J. Climat. Appl. Met.* 25: 343-352, 1986.

BOX, G.E.P.; JENKINS, G.M. Discrete models for feedback and feedforward control. *The future of statistics*, ed. D.G. Watts, 201, Academic Press, New York. 1968.

BOX, G.E.P.; JENKINS, G.M. Some recent avances in forecasting and control I., *Applied Stat.*, 17, 91, 1968.

BOX, G.E.P.; JENKINS, G.M. Discrete models for forecasting and control. *Encyclopedia of Linguistics, Information and Control*, 162, Pergamon Press. 1969.

BOX, G.E.P.; JENKINS, G.M. Time series analysis forecasting and control. *Holden-Day*, San Francisco. 1976.

BRIMBLECOMBE, P. The composition of museum atmospheres. *Atmos. Environ.*, 24 B: 1-8. 1990

BYLIN, G. The significance of air pollutants in allergy and asthma. *National Environmental Protection Agency*. Report 3810, Solna. 1990.

CALVERT, J.G.; STOCKWELL, W.R. Deviations from the O<sub>3</sub> - NO - NO<sub>2</sub> photostationary state in tropospheric chemistry. *Can. J. Chem.* 61: 983. 1983.

C. E. Meso-meteorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula. *IV Program in Climatology and Environment*. 1989.

CHAMEIDES, W.L.; FEHSENFELD, F.; RODGERS, M.O.; CARDELINO, C.; MARTINEZ, J.; PARRISH, D.; LONNEMAN, W.; LAWSON, D.R.; RASMUSSEN, R. A.; ZIMMERMAN, P.; GREENBERG, J.; MIDDLETON, P.; WANG, T. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *J. Geophys. Research.* 97: 6037-6055. 1992.

CHAPMAN, S. On ozone and atomic oxygen in the upper troposphere. *Phil. Mag.* 10: 369. 1930.

CHOCK, D.P.; HEUSS, J.M. Urban ozone and its precursors. *Environ, Sci. Technol.* 21: 1146-1153, 1987.

COLBECK, I.; HARRISON, R.M. Dry desition of ozone: some measurements of deposition velocity and of vertical profiles to 100 meters. *Atmos. Environ.* 19: 1807-1818. 1985.

CRAPO, J.; MILLER, F.J.; MOSSMAN, B.; PRYOR, W.A.; KILEY, J.P. Enviromental lung diseases. Relationships between acute inflammatory responses to air pollutants and chronic lung disease. *Am. Rev. Respir. Dis.* 145: 1506-1512. 1992.

DANN, M.S.; PELL, E. J. Decline of activity and quantity of ribulose bisphosphate carboxylase / oxygenase and net photosynthesis in ozone-treated potato foliage. *Plant Physiologie* 91: 427-432. 1989.

DAVENPORT, J. Environmental simulations experiments on marine and estuarine animals. *Adv. Mar. Biol.*, 19: 133-156. 1982.

DODGE, M.C. Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships. *U.S. Environmental Protection Agency*, Report, EPA-600 / 3 -77 - 001a: 881-889. 1977.

DODGE, M.C. Combined effects of organic reactivity and NMHC / NO<sub>x</sub> ratio on photochemical oxidant formation -a modelling study. *Atmospheric Environment* 18: 1657-1665. 1984.

DOMINY, P.J.; HEATH, R.L. Inhibition of the K<sup>+</sup> stimulated ATPase of the plasmalemma of pinto bean leaves by ozone. *Plant Physiology* 77: 43-45. 1985.

- ECSA (European Chlorinated Solvent Association) - Solvent digest. 3-11. 1989.
- E.E.A. (Environmental European Agency) CORINAIR, report 1, final draft, 1990.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Report AP-84. 1971
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (Environmental Criteria and Assesment Office). Air quality criteria for ozone and other photochemical oxidants. *Washington, D.C.; U.S. Government Printing Office.* (EPA / 600 / 84-4 / 020). 1986.
- FABBRI, L.M.; AIZAWA, H.; ALPERT, S.E. Airway hyperresponsiveness and changes in cell counts in bronchoalveolar lavage after ozone exposure in dogs. *Am. Rev. Respir. Dis.* 129: 288-291. 1984.
- FABRY, C.; BUISSON, H. *Journal de Physique*, 3: 196. 1921.
- FABIAN, P.; PRUCHNIEWICZ, P.G. Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variations. *J. Geophys. Res.*, 82: 2063-2073. 1977.
- FALLS, A.H.; SEINFELD, J.H. Continued development of a kinetic mechanisms for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, 12: 1398-1406. 1978.
- FANTONE, J.C.; WARD, P.A. III. Mechanisms of lung parenchimal injury. *Am. Rev. Respir. Dis.*. 130: 484-491. 1984.
- FEISTER, U.; WARMBT, W. Long term surface ozone increase at Arkona en *Atmospheric Ozone, Zerefos et Ghazi edit., D. Reidel Pub. Co.*: 782-787. 1985.
- FERNÁNDEZ, J.A. Efectos económicos de la contaminación por ozono troposférico. *II Seminario de calidad del Aire en España.* 1996.
- FERNÁNDEZ, R.; De la SERNA, J.; ESTEBAN, M.; DIEZ, P.; GARCÍA, J. Dry and wet deposition of nitrogen containing species. In field measurements and interpretation of the species derived from NO<sub>x</sub> and VOC emissions in Europe. *Ed by Beilke, M. Millan and G. Angetti* :89-94. 1990.
- FERNÁNDEZ, R. Smog fotoquímico: importancia y efectos sanitarios. *I Jornadas municipales sobre medio ambiente urbano.* Madrid. 1993.
- FERNÁNDEZ, R.; DíEZ, P.; DíAZ, E.; BOMBOÍ, M.T.; GARCÍA DOS SANTOS,S.; ROMERO, R. Formación del smog fotoquímico en la Comunidad de Madrid. *Ingeniería Municipal, VIII, 72* :22-25. 1993.
- FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N. Atmospheric Chemistry: fundamental and experimental techniques. *John Wiley and sons, N.Y.*1986.

FISHER, R.A. Statistical methods and scientific inference. Oliver and Boyd. Edinburgh. 1956.

FRIEDMAN, R.M.; MILFORD, J.; RAPOPORT, R.; SZABO, N.; HARRISON, R.; VAN ALLER, S.V.; NIBLOCK, R.W.; ANDELIN, J. Urban ozone and the clean air act: problems and proposals for change. *Office and Technology Assessment, United States Congress*. Washington, D.C. 1988.

GALBALLY, I.E.; ROY, C.R. Destruction of ozone at the earth's surface. *Quart. J.R. Meteorol. Soc.*, 106: 599-620. 1980.

GARAI, I. Programa piloto de vigilancia epidemiológica activa para la medición del impacto en salud de la contaminación atmosférica. *III Jornadas de Sanidad Ambiental*. 1996.

GIL, M. Introducción al ozono estratosférico: origen, evolución y dinámica estratosférica. *Memoria de la Real Academia de Ciencias y Artes*, nº 884. Vol. L, nº2: 33-49. Barcelona, 1990.

GILMOUR, M.I.; HMIELESKI, R.R.; STAFFORD, E.A.; JAKAB, G.J. Suppression and recovery of the alveolar macrophage phagocytic system during continuous exposure to 0.5 ppm ozone. *Exp. Lung. Res.* 17: 547-558. 1991.

GIMENO, B.; VELISSARIOU, D.; BARNES, J.D.; INCLAN, R.; PEÑA, J.M.; DAVISON, A.W. Efectos del ozono sobre acículas de *Pinus halepensis* en Grecia y España. *Ecología*. 1992.

GREENBERG, A. Phenomenological study of benzo (a) pyrene and cyclopentano (cd) pyrene decay in ambient air using winter / summer comparisons. *Atmosf. Environ.* 21: 2797-2799. 1989.

GREGORY, G.L. et al. An intercomparison of airborne nitrogen dioxide instruments. *J. Geophys. Res.* 95: 10.103 -10.128. 1990.

GREGOIRE, P.J.; CHAUMERLIAC, N.; NICKERSON, E.C. "Impact of cloud dynamics on tropospheric chemistry: advances in modeling the interactions between microphysical and chemical processes". *J. Atmos. Chem.* 18: 247-266. 1994.

GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; WILLIAMS, E.L. Fading of colorants by atmospheric pollutants; reflectance spectroscopy studies. *The science of the total environment* 151: 213-226. 1994.

HAAGEN-SMIT, A.J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind. Eng. Chem.* 44: 1342-1346. 1952.

HAMMER, D.I.; HASSELBLAD, V.; PORTNOY, B; WEHRLE, P.F. Los Angeles student nurse study. *Arch. Environ. Health* 28: 255-260. 1974.

HAZUCHA, M.J.; BATES, D.V.; BROMBERG, P.A. Mechanism of action of ozone on the human lung. *J. Appl. Physiol.* 67, 1535-1541. 1989.

HEATH, R.L. The biochemistry of ozone attack on the plasma membrane of the plant cells. In *Recent Advances in Phytochemistry. Phytochemical effects of environmental compounds*, 21 (eds J. A. Saunders, L. Kosak-Channing, E.E. Conn: 29-54. *Plenum Press*. New York, N.Y 1987.

HECK, W.W.; CURE, W.W.; RAWLINGS, J.O.; ZARAGOZA, L.J.; HEAGLE, A.S.; HEGGESTAD, H.E.; KOHUT, R.J.; KRESS, L.W.; TEMPLE, P.J. Assessing impacts of ozone on agricultural crops, II. Crop yield functions and alternative exposure statistics. *J. Air. Pollut. Control Assoc.* 34: 810-817. 1984.

HERNÁNDEZ, E.; RÚA, A.; MÉNDEZ, R.; GIMENO, L. Finding regions of influence on SO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> daily concentrations measurements at four sites in Spain. *Ann. Geophysic.*, 14: 853-863. 1996.

HERRON, J.T.; MARTÍNEZ, R.I.; HUIE, R.E. Kinetics and energetics of the Criegee intermediate in the gas phase. I. The Criegee intermediate in ozone-alkene reactions. II. The Criegee intermediate in the photooxidation of formaldehyde, in alkyldioxy disproportionation and O + oxoalkane addition reactions. *Int. J. Chem. Kinet.*, 14: 201- 225. 1982.

HISHAM, W.M.; GROSJEAN, D. Sulfur dioxide, hydrogen sulfide, total reduced sulfur, chlorinated hydrocarbons and photochemical oxidants in southern California museums. *Atmos. Environ.*, 25 A: 1497-1505. 1991.

HOUGH. A.M. The production of photochemical pollution in southern England and the effects of vehicle exhaust emission control strategies. *AERE Rep- R12069. p. 129. Her Majesty's stationery Office*. London. 1986.

HOUGH, A.M.; DERWENT, R.G. The impact of motor vehicle control technologies on future photochemical ozone formation in the United Kingdom. *Environ. Pollut.* 44: 109-118. 1987 a.

HUGHES, D. The toxicity of ozone. *Occupational Hyg Monograph* n°3. London, Science ReViews. 1979.

HYDE, D.M.; HUBBARD, W.C.; WONG, V.; WU, R. PINKERTON, K.; PLOPPER, C.G. Ozone -induced acute tracheobronchial epithelial injury: relationship to granulocyte emigration in the lung. *Am. J. Respir. Cell. Mol. Biol.* 6 (5): 481-497. 1992.



- I.P.C.C. (International Panel Climatic Change). Climatic change, a scientific assessment. *O.M.M.- PNUMA*. 1992.
- JEFFREYS, H. Theory of probability. 3rd. ed., *Clarendon Press*, Oxford. 1961.
- JENKINS, G.M.; WATTS, D.G. Spectral analysis and its applications. *Holden - Day*, San Francisco. 1968.
- KAGAWA, J.; TOYAMA, T. Photochemical air pollution. *Arch Environ Health*, 30: 117-122. 1975.
- KANGASJÄRVI, J.; TALVINEN, J.; UTRIAINEN, M.; KARJALAINEN, R. Plant defence systems induced by ozone. *Plant, Cell and Environment* 17: 783-794. 1994.
- KAPLAN, W.A.; WOFSY, S.C.; KELLER, M.; Da COSTA, J.M. Emission of NO and deposition of O<sub>3</sub> in a tropical forest system. *J. Geophys. Res*, 93: 1389-1395. 1988.
- KILLUS, J.P.; WHITTEN, G.Z. Effects of photochemical kinetic mechanism on oxidant model predictions. *U.S. Environmental Protection Agency Report*. July 1983.
- KOENING, J.Q.; COVERT, D.S.; HANLEY, Q.S.; VAN BELLE, G.; PIERSON, N.E. Prior exposure to ozone potentiates subsequent response to sulfur dioxide in adolescent asthmatic subjects. *Am. Rev. Respir. Dis.* 141: 377-380. 1990.
- KOREN, H.S.; DEVLIN, R.B.; GRAHAM, D.E.; MANN, R.; Mc GEE, M.P.; HORSTMAN, D.H.; KOZUMBO, W.J.; BECKER, S.; HOUSE, D.H.; Mc DONNELL. W.; BROMBERG, P.A. Ozone - induced inflammation in the lower airways of human subjects. *Am. Rev. Respir. Dis.* 139: 407-415. 1989.
- KURITA, H.; SASKI, K.; MUROGA, H.; VEDA, H.; WAKAMATU, S. Long range transport of air pollution under light gradient wind conditions. *J. of climate and applied meteorology* 24: 425-434. 1985.
- LAING, M. Oxygen and the octet rule. *Spectrum* 25: 9-11. 1987.
- LEBRAS, G.; ANGELETTI, G. Air quality: Analysis , sources, transport, transformation and deposition of pollutants. (Over-view of research and results within the 4th Environmental R & D Programme 1986-1990). *CE Report EUR 15016, DG XII / E-1*, Brussels, Belgium. 1993.
- LEE, T.T. Effect of ozone on swelling of tobacco mitochondria" *Plant Physiology* 43., 133-139. 1968.

- LEHNHERR, B.; MACHLER, F.; GRANMJEAN, A.; FUHRER, A.J. The regulation of photosynthesis in leaves of field -grown spring wheat cv. Albis at different levels of ozone in ambient air. *Plant Physiology* 88: 1115-1119. 1988.
- LELIEVELD, J.; CRUTZEN, P.J. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *J. Atmos. Chem.* 12: 229-267. 1991.
- LEONE, J.A.; SEINFELD, J.H. Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.* (19), 3: 437, 464. 1985.
- LEUNING, R.; NEUMANN, H.H.; THURTELL, G.W. Ozone uptake by corn (*Zea mays* L.) : a general approach. *Agric. For. Met.*, 20: 115-135. 1979.
- LEVY, A. Sur la recherche de l' ozone dans l' air atmosphérique. *C.R. Acad. Sciences, Paris*, LXXXVI: 1263-1265. 1878 b.
- LIN, X.; TRAINER, M.; LIU, S.C. On the non linearity of the tropospheric ozone production. *J. Geophys. Res.* 93: 15.879 - 15.888. 1988.
- LINDVALL, T. Health effects of nitrogen oxides and oxidants. *Scand J. Work Environ Health.* 11 (suppl 3): 10-28. 1985.
- LIU, S.C.; TRAINER, M.; FEHSENFELD, F.G.; PARRISH, D.D.; WILLIAMS, E.J.; FAHEY, D.W.; HÜBLER, G.; MURPHY, P.C. Ozone production in the rural troposphere and the implications for the regional and global ozone distributions. *J. Geophys. Res.*, 92: 4191-4207. 1987.
- LLOYD, A.C.; ATKINSON, R.; LUKMANN, F.W.; NITTA, B. Modeling potential impacts from natural hydrocarbons - I. Development and testing of a chemical mechanism for the NO<sub>x</sub> - Air photooxidations of isoprene and  $\alpha$ -Pinene under ambient conditions. *Atmos. Environ.*, 17: 1931. 1983.
- LOGAN, J.A.; PRATHER, M.J.; WOFSEY, S.C.; Mc ELROY, M.B. Tropospheric chemistry: a global perspective. *J. Geophys. Res.*, 86: 7210-7254. 1981.
- MANTILLA, E.; MILLÁN, M.; SALVADOR, R.; OLLER, G. Influencia de la meteorología en la formación, transporte y dispersión del ozono troposférico. *II Seminario de Calidad del aire en España*. Puertollano, 1996.
- MAZUREK, A.M.; SIMONEIT, B.R.T. Characterization of biogenic and petroleum -derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. *In Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air*. Keith, L.H. ed. Ann Arbor Science. Cap. 22: 353-370. 1984.

Mc DONNELL, W.F.; HORSTMAN, D.H.; HAZUCHA, M.J.; SEAL, E. Jr.; HAAK, E.D.; SALAAM, S.A.; HOUSE, D.E.; Pulmonary effects of ozone exposure during exercise: dose-response characteristics. *J. Appl. Physiol.*, 54: 1345-1352. 1983.

Mc RAE, G.J.; SEINFELD, J.H. Development of a second generation mathematical model for urban pollution.II. Model performance evaluation. *Atmos. Environ.* 17: 501-523. 1983.

MEHLHORN, H.; TABNER, B.; WELLBURN, A.R. Electron spin resonance evidence for the formation of free radicals in plants exposed to ozone. *Phys. Plant.* 79: 377-383. 1990.

MÉNDEZ, F.J. Análisis de contaminantes orgánicos en el aerosol de la ciudad de Madrid. *III Jornadas de Sanidad Ambiental*, 1996.

MIDDLETON, P.; STOCKWELL, W.R.; CARTER, W.P.L. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmos. Environ.*, 24 (A): 1107-1134. 1990.

MILLÁN, M. Contaminación del aire: caracterización de procesos atmosféricos en la Península Ibérica. *Estratos* 14: 44 -49. Madrid 1989.

MILLÁN, M.; ARTIÑANO, B.; MARTÍN, M. Ciclos meso-meteorológicos de contaminación atmosférica en el Mediterráneo Occidental. *RETEMA* 16: 41-46. 1990

MILLÁN, M.; SANZ, M.J. La contaminación atmosférica en la Comunidad Valenciana: estado de conocimiento sobre los problemas en el Maestrazgo y Els Ports de Castellón. *Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (C.E.A.M.)*. 1993.

MILLÁN, M.; SANZ, M.J. Seminarios sobre contaminación fotoquímica. *Universidad Internacional Menéndez y Pelayo*, octubre 1994.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN. *Anuario* 1994.

MINISTÈRE de L' ENVIRONNEMENT. La directive européenne sur l' ozone et l'information du public en temps réel. France 1995.

MOLFINO, N.A.; WRIGHT, S.C.; KATZ, I.; TARLO, S.; SILVERMAN, F.; Mc LEAN, P.A.; SZALAI, J.P.; RAIZENNE, M.; SLUTSKY, A.S.; ZAMEL, N. Effect of low concentrations of ozone on inhaled allergen responses in asthmatic subjects. *Lancet*, 338: 199-203. 1991.

MOLINA, M.J.; ROWLAND, F.S. Stratospheric sinks for chlorofluorometanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249: 810. 1974.

MUSTAFA, M.G.; TIERNEY, D.F. Biochemical and metabolic changes in the lung with oxygen, ozone and nitrogen dioxide toxicity. *Am. Rev. Respir. Dis.* 118: 1061-90. 1978.

MYHRE, A.; FORBERG, E. AARNES, H.; NIELSEN, S. Reduction of net photosynthesis in oats after treatments with low concentrations of ozone. *Environmental Pollution*, 53: 265-271. 1988.

NEDELEC, P. Mise au point d'un analyseur d'oxides d'azote à haute sensibilité, application à l'étude de l'ozone et de ses précurseurs dans la troposphère. *Ph. D. thesis, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France.* 1991.

NIE, G.Y.; TOMASEVIC, M.; BAKER, N.R. Effects of ozone on the photosynthetic apparatus and leaf proteins during leaf development in wheat. *Plant, Cell and Environment* 16: 643-651. 1993.

NIKI, H.; MAKER, P.D.; SAVAGE, C.M.; BREITENBACH, L.P. Atmospheric ozone-olefin reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 312 A. 1983.

OCDE. Motor vehicles' pollution. *Report.* 1995.

OLTMANS, S.J. Surface ozone measurements in clean air. *J. Geophys Res.*, 86: 1174-1180. 1981.

O'NEAL, H.E.; BLUMSTEIN, C. A new mechanism for gas phase ozone-olefin reactions. *Int. J. Chem. Kinet.*, 5: 397. 1973.

OORT, A.H. Global atmospheric circulation statistics, 1958-1973. *NOAA Prof. Pap. 4, NOAA, Dep. of Commer., Rockville, Md.* 1983.

PADRO, J. Observed characteristics of the dry deposition velocity of O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> above a wet deciduous forest. *The science of the total environment* 146 / 147: 395-400. 1994.

PELL, E.J.; DANN, M.S. Multiple stress-induced foliar senescence and implications for whole-plant longevity. In response of plants to multiple stresses (eds. H.A. Mooney, W.E. Winner and E.J. Pell): 189-204. *Academic Press, San Diego, C.A.* 1991.

PELL, E.J.; ECKARDT, N.; ENYEDI, A.J. Timing of ozone stress and resulting status of ribulose biphosphate carboxylase / oxygenase and associated net photosynthesis. *New Phytologist* 120: 397-405. 1992.

PENNER, J.E.; WALTON, J.J. Air quality model update. Lawrence Livermore laboratory Report UCID - 19300. *Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, Livermore, California.* 1982.

PEÑUELAS, J. "El aire de la vida". *Ariel*. Barcelona.1993.

PLATT, V.F.; WINNER, A.M.; BIERMANN, H.W.; ATKINSON, R.; PITTS, J.N., Jr. Measurement of nitrate radical concentrations in continental air. *Environ. Sci. Technol.* 18: 365-369. 1984.

PLAZA, J.; ARTIÑANO, B.; PUJADAS, M.; CRESPI, S.N.; CABAL, H. Analysis of ozone measurements in the Madrid airshed. *Pollution Control and Monitoring*: 339-346. 1994.

PNUMA. Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. *Final Act*. 1987.

PORCUNA, J.L. Reflexions sobre la sanitat vegetal. *Camp*. 6: 24. 1992.

PUJADAS, M.; ARTIÑANO, B.; PLAZA, J.; TERÉS, J. Dynamics of the urban plume in the greater Madrid area under episodic condition in winter. *Pollution Control and Monitoring*: 331-338. 1995.

PYE, J.M. Air pollution damage to U.S. Forest. *Journal of forestry* 88 (8): 17-21. 1990.

QUENOUILLE, M.H. Approximate tests of correlation in time series. *Jour. Royal Stat. Soc.*, B11: 68. 1949.

REHFUESS, K.E. Acidic deposition. Extent and impact on forest soil, nutrition, growth and disease phenomena in central Europe: a review. *Water, Air and Soil Pollution*, 48: 1-20. 1989.

REICH, P.B.; AMUDSON, R.G. Ambient levels of ozone reduce net photosynthesis in tree and crop species. *Science* 230: 566-570. 1985.

REINERT, R.A.; GILMENO, B.S.; SALLERAS, J.M.; BERMEJO, V.; OCHOA, M<sup>o</sup>.J.; TARRUEL, A. Ozone effects on water-melon plants at the Ebro Delta (Spain): symptomatology. *Agriculture, Ecosystem & Environment*, 38: 41-49. 1991.

RUSSELL, A.G.; Mc RAE, G.J.; CASS, G.R. The dynamics of nitric acid production and the fate of nitrogen oxides. *Atmos. Environ.*, 19: 893. (1985).

RUSZNAK, J.; DEVALIA, S.L.; DAVIES, R.J. The impact of pollution on allergic disease. *Allergy* 49: 21-27. 1994.

SÁNCHEZ, B. Evaluación de daños de ozono sobre plantas de sandía en el litoral mediterráneo. *CIEMAT*. 1991.

SÁNCHEZ, B.; VELISSARIOU, D.; BARNES, J.D.; INCLÁN, R.; PEÑA, J.M.; DAVISON, A. Daños visibles por ozono en acículas de '*pinus halepensis*' Mill. en Grecia y España. *Ecología*, 6: 131-134. 1992.

SANDRONI, S.; ANFOSSI, A. Historical data of surface ozone at tropical latitudes. *The Science of the total environment*, 148: 23-29. 1994.

SCHMITZBERGER, R.; RHOMBERG, K.; BÜCHELE, H.; PUCHEGGER, R.; SCHMITZBERGER-NATZMER, D.; KEMMLER, G.; PANOSCH, B. Effects of air pollution on the respiratory tract of children. *Pediatric Pulmonology* 15: 68-74. 1993.

SCHUSTER, A. On the investigation of hidden periodicities. *Terr. Mag.*, 3: 13. 1898.

SCHWARTZ, J. PM 10, ozone, and Hospital admissions for the elderly in Minneapolis-St. Paul, Minnesota. *Archives on environmental health*: 366-374. Sep. oct. 1994.

SCORER, R.S. Meteorology of air pollution: implications for the environment and its future. *Ellis Horwood*, N.Y. 1990.

SEILER, W.; CRUTZEN, P. Estimates of the gross and net flux of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Clim. Change*, 2: 207-247. 1980.

SEINFELD, J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. *John Wiley and sons*, N.Y. 1986.

SEINFELD, J.H. Ozone air quality models: a critical review. *J. Air. Pollut. Control Assoc.*, 38: 616-645. 1988.

SEINFELD, J.H. Urban air pollution: State of science. *Science*, 243: 745-752. 1989.

SHAVER, C.L.; CASS, G.R.; DRUZIK, J.R. Ozone and the deterioration of works of art. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 748-752. 1983.

SIGAL, L.L.; NASH, T.H. Lichen communities on conifers in southern California mountains: an ecological survey relative to oxidant air pollution. *Ecology*, 64 (6): 1343-1354. 1983.

SMITH, R.A. On the air and rain of Manchester. *Mem. Manchester Lit. Phil. Soc. Sci.* 2, 10: 207-217. 1852.

STOCKWELL, W.R.; SLADKOVIC, R.; SCHEEL, H.E.; SEILER, W. The effect of meteorology and ozone precursors on observed ozone concentrations in the German Alps. *Proceedings of the regional photochemical measurement and modelling studies*. Vol.1. San Diego. Nov. 1993.

- STRÖM, J.; ALFREDSSON, L.; MALMFORS, T.; SELROOS, O. Ozone: causation and aggravation of lung diseases. *Indoor Environ.* (3): 69-78. 1994.
- TAYLOR, O.C. Photochemical oxidant air pollution effects on mixed conifer forest ecosystem. *EPA 600/3-80-002, USEPA, Corvallis, Oregon*, (ed.). 1980.
- TINGEY, D.T.; OLSZYK, D.M.; HERSTROM, A.A.; LEE, E.H. Effects of ozone on crops. *Tropospheric Ozone*, Lewis Publishers: 178-183. 1994.
- TOUPANCE, G. L'ozone dans la basse troposphere: theorie et pratique. *Pollution Atmospherique* (117): 32-43.1988.
- TRESHOW, M. Interactions of air pollutants and plants diseases. (In : effects of air pollutants on mediterranean and temperate forest ecosystems). *USDA Forest Ser. Gen. Tech. Rep. PSW 43:253*. 1980.
- TURMAN, B.N.; EDGAR, B.C. Global lightning distribution at dawn and dusk. *J. Geophys. Res.*, 87: 1191-1206. 1982.
- USETTI, P.; ROCA, J.; AGUSTI, A.G.N.; MONTSERRAT, J.M.; RODRIGUES-ROISIN, R.; AUGUSTI-VIDAL, A. Another asthma outbreak in Barcelona: role of oxides of nitrogen. *Lancet*, 1 (8369): 156. 1984.
- VAN TIEDEMANN, A.; OSTLÄNDER, P.; FIRSCHING, K.H.; FEHRMANN, H. Ozone episodes in Southern lower Saxony (FRG) and their impact on the susceptibility of cereals to fungal pathogens. *Environmental Pollution* 67: 43-59. 1990.
- VAREY, R.H. Conventional and remote monitoring techniques, strategy and performance in regional and long range transport pollution. *S. Sandroni*, ed. Amsterdam. 1986.
- VELISSARIOU, D.; DAVISON, A.W.; BARNES, J.D.; PETRAMAN, T.; Mc LEAN, D.C.; HOLMES, C.D. Effects of air pollution 'Pinus halepensis' (Mill.): Pollution levels in Attica, Greece. *Atmos. Environ.* 36: 1-8. 1992.
- VOLZ, A.; KLEY, D. Evaluation of the montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*, 332: 240-242. 1988.
- WACKTER, D.J.; BAYLY, P.V. The effectiveness of emission controls on reducing ozone levels in Connecticut from 1976 through 1977. The scientific and technical issues facing post-1987, *Ozone Control Strategies* Hartford, Connecticut. Nov. 1987.

WALKER, G. On periodicity in series of related terms. *Proc. Royal Soc., A* 131: 518. 1931.

WESELEY, N.L.; SISTERTON, D.L.; JASTROW, J.D. Observations of the chemical properties of dew on vegetation that affect dry deposition of SO<sub>2</sub>. *J. Geophys. Res.*, 95: 7501-7514. 1990.

W.H.O. (World Health Organization). Photochemical oxidants. *Environ. Health Criteria*, nº7. Geneva. 1978.

W.H.O. (World Health Organization). Ozone and other photochemical oxidants. *Air quality guide lines for Europe, European Series*, 23: 315-326. 1987.

WILLIAMS, E.J.; PARRISH, D.D.; ALBRITTON, D.L.; FEHSENFELD, F.C. Measurements of NO<sub>x</sub> fluxes from soil: results of enclosure measurements. *Eos Trans. AGU*, 66: 819. 1985.

YAGLOM, A.M. The correlation theory of processes whose nth. difference constitute a stationary process. *Matem. sb.*, 37 (79): 141. 1955.

YULE, G.U. On a method of investigating periodicities in disturbed series, with special reference to Wölfer's sunspot numbers. *Phil. Trans., A* 226: 267. 1927.

ZHANG, J.; HATAKEYAMA, S.; AKIMOTO, H. Rate constants of the reaction of ozone with trans -1,2- dichloroethene and vinyl chloride in air. *Int. J. Chem. Kinet.* 15: 655. 1983.



**ABRIR ANEXOS**

