

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA

Ingeniería Técnica Forestal

---



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA



ESCUELA POLITECNICA  
SUPERIOR DE GANDIA

# “Niveles de ozono y riesgos para la vegetación en la Comunidad Valenciana”

**TRABAJO FINAL DE CARRERA**

Autor/es:

**Agustí Palomares Palacios**

Director/es:

**Javier Estornell Cremades (EPSG)**

**Vicent Calatayud Lorente (CEAM)**

**GANDIA, 2010**

Este trabajo no hubiera sido posible sin el esfuerzo de muchas personas. En primer lugar quiero agradecer a mis tutores el esfuerzo y el tiempo dedicado, en especial a Vicent Calatayud, que ha tenido la paciencia necesaria para entender, guiar y dirigir los primeros pasos de un neofito en la estadística y a Javier Estornell por su aportación, especialmente en la parte de SIG. También me gustaría dar las gracias al departamento de Efectos de los Contaminantes por los buenos consejos recibidos, en especial a Esperança, Carmen y Julia que han estado ahí en todo momento dispuestas a ayudar. A Eloi del departamento de Forestales, por proporcionar la cartografía básica así como por sus impagables consejos. Por otro lado quiero agradecer a los Agentes Medioambientales de la Comunidad Valenciana por cambiar amablemente algunos de los dosímetros

Desde la Fundación CEAM, se quiere agradecer a la "Dirección General para la Biodiversidad" del "Ministerio de Medio Ambiente" y a la Conselleria de Medi Ambient, Aigua i Habitatge y al Interreg III (proyecto VegetaPollOzone). La Fundación CEAM recibe el apoyo de la Generalitat Valenciana i de la Fundación Bancaja, y a los programas CONSOLIDER-INGENIO 2010 (GRACCIE, CSD2007-0067) y Prometeo.

Por último quiero agradecer a mi familia todo el apoyo que me han proporcionado siempre, a mis padres por estar ahí sin condiciones, y a mi pequeña "nueva" familia que sigue creciendo día a día.

# ÍNDICE

---

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. EL OZONO.....	1
1.1.1. La formación química del ozono.....	1
1.1.2. El ozono troposférico en el sur de Europa: el área mediterránea.....	3
1.1.3.- Ozono y cambio climático .....	5
1.2. EFECTOS DEL OZONO SOBRE LA VEGETACIÓN .....	8
1.3. MÉTODOS DE MEDIDAS DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO .....	13
1.3.1. Medidas con analizadores en continuo: La Red de Calidad del Aire de la Comunidad Valenciana .....	13
1.3.2. Medidas con dosimetría pasiva .....	17
1.3.2.1. Principios de la dosimetría pasiva.....	18
1.3.2.2. Ventajas y desventajas de los dosímetros pasivos .....	19
1.4. NIVELES NORMATIVOS PARA LA PROTECCIÓN DE LA SALUD HUMANA Y LA VEGETACIÓN.....	20
1.4.1. Regulación de los niveles de ozono troposférico en la legislación española y europea.....	20
1.4.2. Niveles críticos de ozono para la protección de la vegetación y la salud humana. Concepto de AOT40.....	21
1.4.3. Cálculo de la AOT40 a partir de dosimetría pasiva: necesidad de modelización.....	24
1.5. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS CONTAMINANTES BASADOS EN GEOESTADÍSTICA.....	27
1.5.1. Geoestadística.....	26
<b>2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO .....</b>	<b>33</b>
<b>3. MATERIAL Y MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
3.1. RED DE MUESTREO .....	34
3.2. DOSÍMETROS PASIVOS .....	37
3.2.1. Descripción de los dosímetros.....	37
3.2.2. Periodos de exposición, envío y manejo de los dosímetros pasivos.....	39
3.2.3. Análisis de los dosímetros.....	40

3.3. DATOS DE LAS REDES DE CALIDAD DEL AIRE .....	42
3.4. MODELIZACIÓN DE LOS VALORES HORARIOS Y CÁLCULO DE LA AOT40 .....	44
3.5. MODELIZACIÓN DE LA CURVA DIARIA DE OZONO .....	45
3.6. OBTENCIÓN Y CREACIÓN DE LAS CAPAS NECESARIAS UTILIZANDO HERRAMIENTAS SIG PARA LA MODELIZACIÓN DEL OZONO .....	55
3.6.1. CARTOGRAFÍA BASE .....	55
3.6.2. CÁLCULO DE UN MODELO DIGITAL DE ELEVACIONES .....	56
3.6.3. CÁLCULO DE HR .....	56
3.6.4. UNIÓN DE MDE Y CÁLCULO DEL LOGARITMO DE LA ALTURA .....	57
3.7. GEOESTADÍSTICA .....	57
3.7.1. MODELO DE SUPERFICIE CONTINUA PARA MEDIAS DE OZONO .....	57
3.7.2. FIABILIDAD DE LOS MODELOS.....	60
3.7.3. MODELO DE SUPERFICIE CONTINUA PARA LA AOT40 .....	60
3.7.4. FIABILIDAD DE LOS MODELOS PARA LA AOT40 .....	61
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>62</b>
4.1. NIVELES DE OZONO .....	62
4.1.1. Niveles de ozono en 2007 respecto a otros años .....	62
4.1.2. Niveles de ozono en el periodo abril-septiembre 2007: distribución temporal .....	63
4.1.3. Niveles de ozono en el periodo abril-septiembre 2007: valores promedio y máximos bisemanales .....	66
4.1.4. Correlación de los niveles de ozono con la altitud .....	68
4.1.5. Modelos de superficie continua para medias bisemanales creados por cokriging .....	71
4.1.6. Fiabilidad de los modelos .....	73
4.1.7. Relación de zonas con altas concentraciones de ozono con las figuras de protección.....	77
4.2. MODELIZACIÓN DE LA CURVA DIARIA DE OZONO .....	81
4.3. MODELIZACIÓN DE LA AOT40 .....	95
4.3.1. Modelo de superficie continua para la AOT40 .....	101
4.3.2. Fiabilidad del modelo .....	103
4.4. EXCEDENCIAS DE LOS NIVELES CRÍTICOS PARA LA PROTECCIÓN DE LA VEGETACIÓN EN EL ÁMBITO MEDITERRÁNEO .....	105
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>109</b>

Bibliografía .....	113
Apéndice I .....	I

# 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1.1. EL OZONO

El ozono es un contaminante del aire que está causando una grave preocupación en Europa en las últimas décadas, como se verá posteriormente sus niveles de fondo continúan aumentando pese a las estrategias de control internacionales. En este apartado veremos como se forma, sus ciclos en el área mediterránea y su relación con el cambio climático.

### 1.1.1. La formación química del ozono

El ozono es un gas incoloro altamente reactivo compuesto por moléculas de tres átomos de oxígeno ( $O_3$ ). Es de naturaleza inestable y por ello muy reactivo; por eso es un conocido oxidante fotoquímico. Al reaccionar, libera un átomo de oxígeno produciendo la oxidación.

Hay que diferenciar dos tipos de ozono en función de su localización en la atmósfera:

Por un lado, el ozono que se encuentra a la estratosfera (capa de la atmósfera situada entre 12 y 40 km de distancia de la biosfera) se genera de forma natural, siendo beneficioso para la vida en la tierra. Su carácter beneficioso radica en que en su formación absorbe la radiación ultravioleta, muy perjudicial para los seres vivos, actuando de esta manera como un filtro. Además, esta alta concentración de ozono en la estratosfera evita la pérdida de vapor de agua localizada en las capas bajas de la atmósfera. La presencia de clorofluorocarbonados (CFC) y los óxidos de nitrógeno ( $NO_2$ ), emitidos por los humanos en la baja atmósfera, son

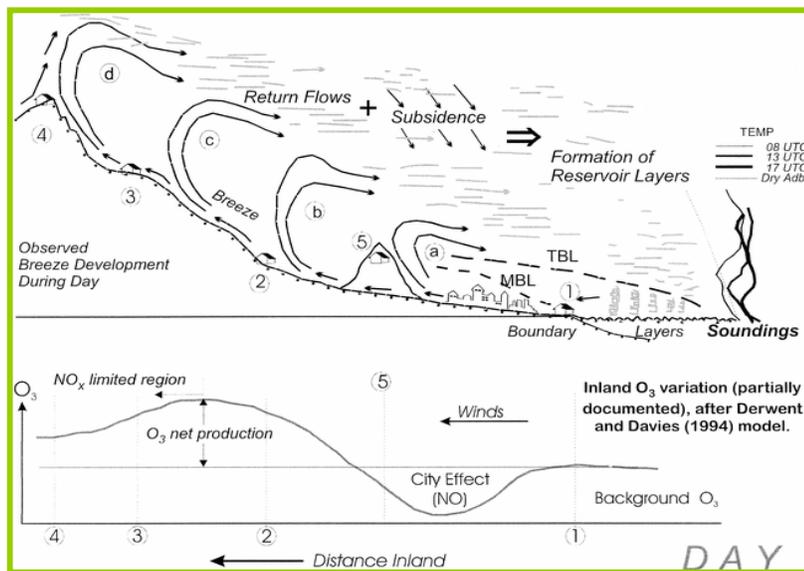
responsables de la destrucción de la capa de ozono (Sanz *et al.*, 2001).

Por otro lado se encuentra el ozono troposférico, objeto del presente estudio. Situado en la baja atmósfera, puede ser perjudicial para ciertos organismos y materiales por su poder oxidativo. El ozono es un contaminante secundario que no se emite directamente en la atmósfera por una fuente contaminante. Su formación se produce a partir de gases precursores como los óxidos de nitrógeno y vapores orgánicos volátiles, los primeros proceden principalmente de las actividades humanas y los segundos en parte son emitidos por las propias plantas. Para que se produzca la reacción química que produce el ozono es necesario que haya luz solar, por eso el ozono está considerado como un contaminante fotoquímico (Domènech, 1991; Chameides y Lodge, 1992; Innes *et al.*, 2001).

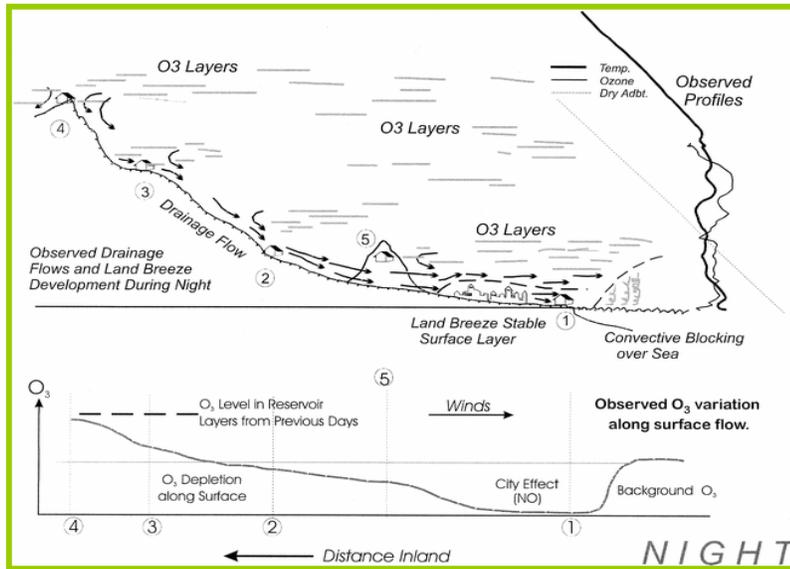
### **1.1.2. El ozono troposférico en el sur de Europa: el área mediterránea.**

La cuenca mediterránea, debido a sus características, es una zona propicia para la formación del ozono troposférico. Esta cuenca se caracteriza por tener un mar interior rodeado de altas montañas. En verano, el hecho de que el mar esté más frío que la tierra hace que se formen brisas de mar y de ladera que se combinan a lo largo del día. Las brisas pueden penetrar entre 60-100 Km tierra adentro, produciendo posteriormente un flujo de retorno a 1,5-2,5 Km de altura (dependiendo de las cadenas montañosas). Este flujo de aire hace que las emisiones producidas en la costa circulen a lo largo del día por un terreno con altas temperaturas dando lugar a una mezcla muy activa (Fig. 1.1).

Después retornan en altura y van bajando poco a poco adentrándose en el mar (Fig. 1.2). Al día siguiente vuelven a entrar tierra adentro con contaminantes envejecidos que reaccionan con los nuevos emitidos en la costa. Durante la noche mientras están dentro del mar se produce un traslado de estas masas de aire contaminado en dirección norte a sur, causado por la tendencia general de las masas de aire en esta zona del Mediterráneo. De esta forma, los contaminantes de la región del sur de Francia pueden entrar por la costa de la zona mediterránea meridional e ir bajando hacia el sur de la península ibérica (Millán *et al.*, 1997, 2002).

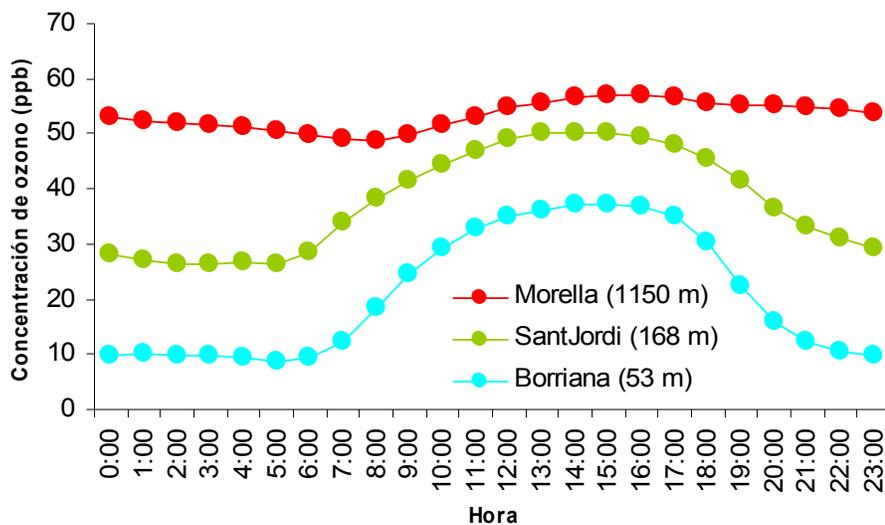


**Fig. 1.1:** Detalle del movimiento de las brisas y concentración de ozono durante el día en función de su posición con respecto a la mar (Millán *et al.*, 2002).



**Fig. 1.2:** Detalle del movimiento de las brisas y concentración de ozono durante la noche en función de su posición con respecto a la mar (Millán *et al.*, 2002).

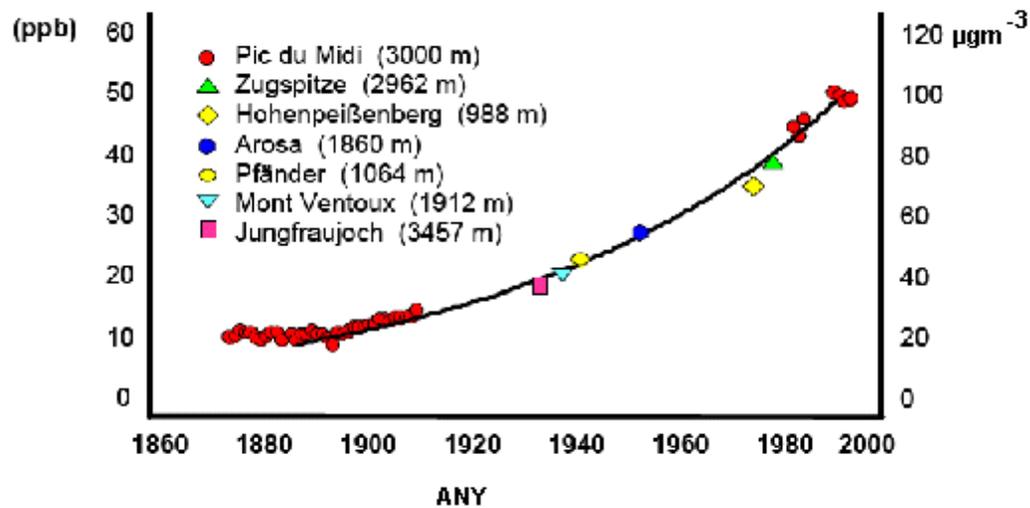
Dependiendo de la situación orográfica, el ozono presenta ciclos diarios específicos. En las llanuras costeras se observa un ciclo diario mucho más marcado, presentando las concentraciones más elevadas en las horas centrales del día (Fig. 1.3). Esto es debido a que el ozono es un contaminante secundario de distribución regional que va disminuyendo a nivel local por exceso de precursores en zonas urbanas o industriales. En cambio, en zonas de montaña costera (como por ejemplo el municipio de Morella) el ciclo diario es más estable presentando concentraciones de ozono bastante elevadas durante todo el día. Esto ocurre por qué en las zonas elevadas hay una mayor intensidad de radiación que favorece las reacciones fotoquímicas. Además se produce un mayor intercambio de gases con las capas altas de la troposfera donde el ozono puede acumularse y transportarse a gran distancia (Millán *et al.*, 2000).



**Fig. 1.3:** Media horaria de las concentraciones de ozono (durante el período abril- septiembre 2007) registrado en las cabinas de Red de Calidad del Aire de la Generalidad Valenciana de las localidades de Morella, Sant Jordi y Borriana.

### 1.1.3.- Ozono y cambio climático.

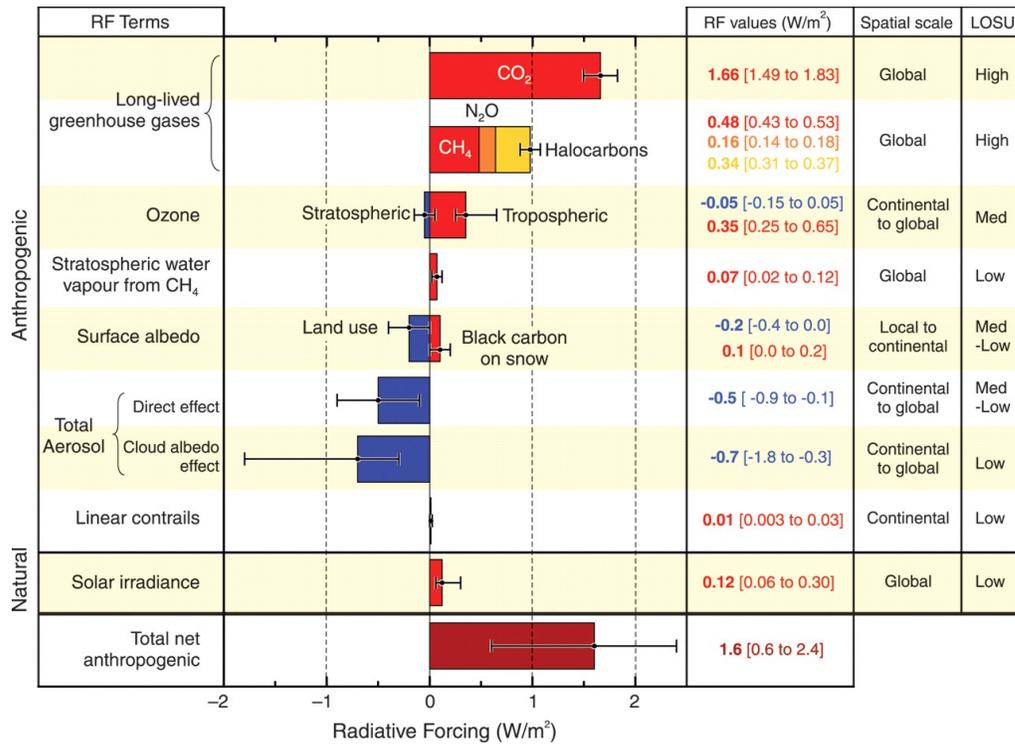
Las concentraciones de ozono de fondo hemisférico, aquellas registradas lejos de las emisiones antropogénicas de precursores de ozono, han aumentado hasta cinco veces desde finales del siglo XIX (Nolle *et al.*, 2005). Este incremento está relacionado con el aumento de la emisión de hidrocarburos y de óxidos de nitrógeno debido al incremento del uso de combustibles fósiles (Fig. 1.4). Aunque los esfuerzos internacionales para disminuir las concentraciones de ozono han conseguido que se reduzcan los picos máximos (disminuyendo un 36% los precursores del ozono (EEA, 2007), no han influido sobre las concentraciones de fondo (Coyle *et al.*, 2003), que continúa aumentando a un ritmo de 0,5-2% anual en algunas zonas del hemisferio norte (Vingarzan, 2004).



**Fig. 1.4:** Tendencia de las concentraciones de ozono troposférico en las montañas europeas entre 1870 y 1990 (Modificada de Marengo *et al.*, 1994).

Las predicciones del modelo del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), en el que se ha empleado diferentes escenarios, indican que los niveles de fondo de ozono aumentarán en todo el mundo (Vingarzan, 2004). El ozono, aparte de ser un contaminante tóxico, también es un gas de efecto invernadero que contribuye al forzamiento radiativo positivo (Bytnerowicz *et al.*, 2007; IPCC, 2007). El forzamiento radiativo es el cambio de flujo limpio de energía radiativa hacia la superficie de la Tierra medido en el borde superior de la troposfera (12.000 m sobre el nivel de la mar) como resultado de cambios internos en la composición de la atmósfera o de cambios en el aporte externo de energía solar; se expresa en  $\text{W m}^{-2}$ . El forzamiento radiativo positivo contribuye a calentar la superficie de la Tierra, mientras que el negativo favorece su enfriamiento. El forzamiento radiativo más importante es el producido por el  $\text{CO}_2$ , seguido por el del metano ( $\text{CH}_4$ ), los halocarbonos, el ozono troposférico y el dióxido de nitrógeno. Por otro lado, la disminución observada en la concentración del ozono

estratosférico ha generado un pequeño forzamiento radiativo negativo (favorable al enfriamiento de la superficie), esto se produce debido que los rayos ultravioleta destruyen el metano y se reduce así el efecto invernadero causado por dicho gas (Fig.1.5).

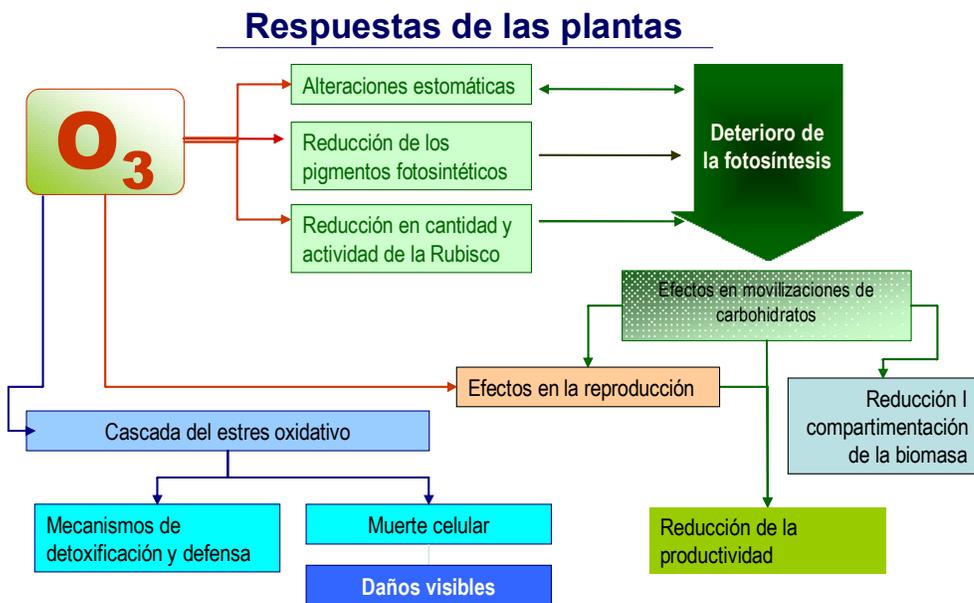


**Fig. 1.5:** Forzamientos radiativos asociados a los varios gases de efecto invernadero, en relación a la situación durante lo era preindustrial (IPCC, 2007).

Los cambios en el ozono troposférico se vinculan a la calidad del aire y al cambio climático. Hay estudios que demuestran la correlación que existe entre el aumento del ozono con la temperatura (Bytnerowicz *et al.*, 2007; Noyes *et al.*, 2009). Condiciones anómalas de calor y de estancamiento del aire se asocian con niveles excepcionalmente elevados de ozono en la superficie, como por ejemplo en el verano europeo de 2003 o al nordeste de los EEUU en el verano de 1988. Además, se prevé que el cambio climático afecte al ozono troposférico mediante cambios químicos y de transporte (IPCC, 2007).

## 1.2. EFECTOS DEL OZONO SOBRE LA VEGETACIÓN

En la actualidad se considera que el ozono es el contaminante más relevante para cultivos y vegetación natural como son los bosques (Krupa & Manning, 1988; Krupa *et al.*, 2000). Los efectos del ozono sobre las plantas han sido bien documentados en diferentes estudios realizados en condiciones controladas (Calatayud *et al.*, 2007; Calatayud *et al.*, 2010). Estos estudios se han realizado en cámaras de techo descubierta, OTC en sus siglas en inglés, donde se aumentan artificialmente los niveles de ozono. El ozono entra en la hoja a través de los estomas y produce una serie de efectos que van desde alteraciones fisiológicas a daños visibles o reducciones en el crecimiento de las plantas, cuando los mecanismos de defensa y reparación se ven superados. Sin ánimo de ser exhaustivos, mencionaremos aquí algunos de estos efectos, que sintetizamos también en la siguiente figura (Fig. 1.6).



43

**Fig. 1.6:** Esquema de las respuestas de las plantas frente al ozono.

Un buen número de estudios han demostrado que uno de los primeros efectos del ozono es una alteración en los procesos fotosintéticos: se produce una reducción en la asimilación de CO<sub>2</sub> (Reich, 1987), no necesariamente unida a la presencia de daños visibles en las hojas. Diversas evidencias apuntan a que la Rubisco, el enzima responsable de la fijación del carbono en la fase oscura de la fotosíntesis, se ve afectada por el ozono (Pell et al., 1992; Calatayud et al., enviado 2010). Posteriormente, se detectan alteraciones también en los pigmentos y una destrucción de la clorofila (Cano et al., 2007). El intercambio de gases se produce casi exclusivamente a través de los estomas; las hojas afectadas por el ozono ven reducido este intercambio (conductancia estomática), como es característico de las hojas viejas o senescentes. La eficiencia en el uso del agua de las hojas de plantas que han

crecido bajo niveles altos de ozono puede verse también reducida (p. ej., Calatayud et al., 2007). Estas alteraciones a nivel fisiológico son en parte semejantes a los procesos naturales de senescencia de las hojas, como también lo son en parte las alteraciones anatómicas.

En aquellas plantas sensibles, el ozono causa alteraciones anatómicas características, descritas a continuación, el estudio de las cuales puede ser útil en la validación de muestras de hojas recogidas en el campo presuntamente afectadas por este contaminante. Hay que tener en cuenta que el ozono, a diferencia de otros contaminantes como los fluoruros y del SO<sub>2</sub>, no se acumula en las hojas por lo que un análisis foliar no nos indica si una hoja ha estado afectada por el ozono o no, siendo los daños anatómicos producidos por este agente oxidante una de las maneras de confirmar los impactos de este contaminante. Cuando las plantas se exponen a niveles elevados de ozono, la zona más alterada suele ser el parénquima en empalizada (Wohlgemuth et al., 2002, Reig-Armiñana et al., 2004). Algunas de estas alteraciones son comunes a los procesos de senescencia: se produce una degeneración de los cloroplastos y el tonoplasto de las vacuolas se altera. Otras pueden ser interpretadas como una consecuencia del estrés oxidativo, como es el caso de la acumulación de sustancias pécticas a las paredes celulares, formando pequeñas gotas (Günthardt-Goerg et al., 1993; Günthardt-Goerg, 1996, Günthardt-Goerg et al., 1996, 1997, 2000, Reig-Armiñana et al., 2004; Bussotti et al. 2005). Finalmente, hay un grupo de alteraciones que son mecanismos de defensa, como es el caso de la acumulación de taninos u otras sustancias antioxidantes, o de calosa (García-Breijo et al., 2008), una sustancia que también se acumula como

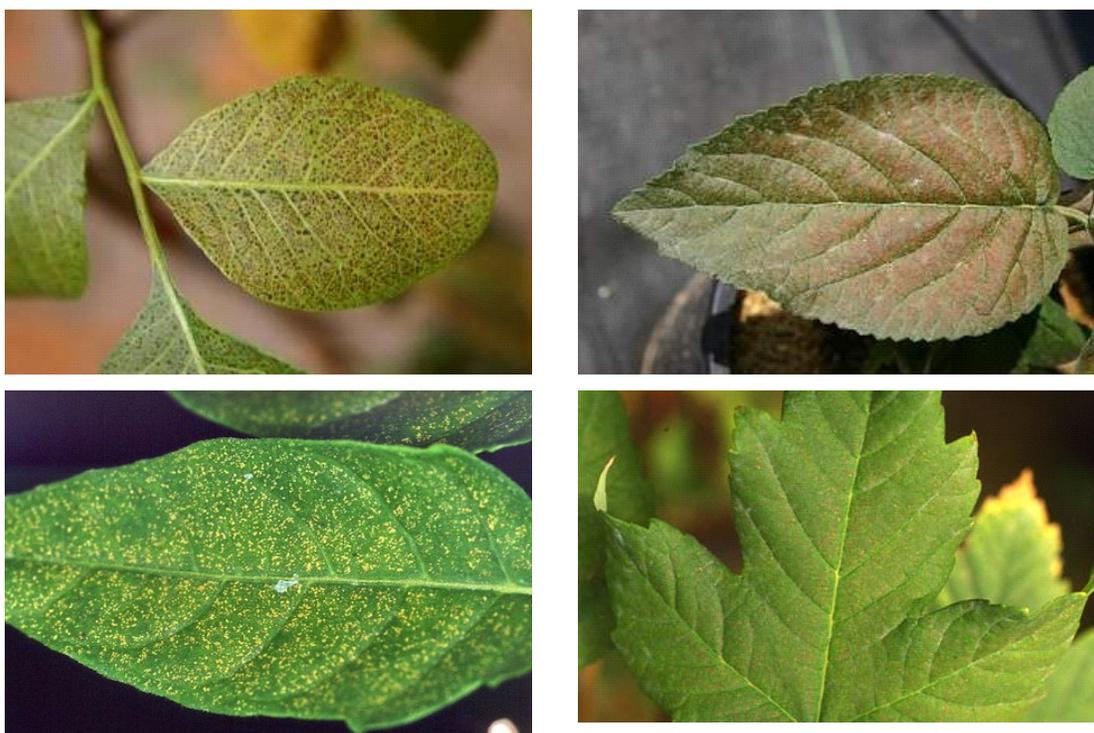
respuesta a daños mecánicos o afecciones por insectos o hongos. En un estadio más avanzado, las células del parénquima en empalizada se colapsan, aumentan los espacios intercelulares (Reig-Armiñana *et al.*, 2004), y los daños son visibles externamente (Fig. 1.7). Hay también alteraciones secundarias en el floema de los haces vasculares: la forma de las células de este tejido se modifica y se depositan sustancias que dificultan la circulación de la savia. En algunas plantas, las hojas afectadas por estos procesos caen antes de que en las plantas que crezcan en condiciones de bajos niveles de ozono.

El ozono también altera la partición de biomasa entre la parte aérea y las raíces, de forma que hay una reducción relativa de las raíces con respecto a la parte aérea de la planta (Calvo, 2003). En varias especies se ha descrito una disminución en el crecimiento. Estas reducciones en el crecimiento pueden producirse sin que haya daños visibles a las hojas.

Finalmente, en vegetación natural el estrés crónico producido por el ozono podría favorecer el ataque por diferentes patógenos sobre las plantas más sensibles. También puede favorecer la predominancia de los genotipos más resistentes de las diferentes especies, e incluso potenciar cambios en las comunidades a favor de las especies más resistentes.

A pesar de que no hay una relación clara entre la presencia de daños visibles en las hojas y reducciones en el crecimiento, los daños visibles representan una herramienta muy útil para detectar zonas de impacto del ozono en el campo y especies potencialmente vulnerables. Por este motivo, los daños visibles son la base del seguimiento que se lleva a cabo a nivel europeo de los efectos del ozono en los bosques ([www.icp-forests.org](http://www.icp-forests.org)). Hay unos

patrones generales en los daños causados por el ozono. Las hojas jóvenes están siempre menos afectadas. En plantas de hoja ancha, el ozono típicamente produce pequeñas punteadas necróticas ("stippling", de color amarillo, marrón o rojizo) que normalmente afectan solo al haz de la hoja, y no se presentan en el dorso excepto en casos de daño severo. Las *punteaduras* están relativamente mal delimitadas, al contrario que las manchas causadas por insectos o hongos. Los nervios permanecen verdes y no son atravesados por estas *punteaduras* (Fig. 1.7). Una documentación sobre los daños visibles en multitud de especies se puede consultar en [www.ozoneinjury.org](http://www.ozoneinjury.org), mantenida por la Fundación CEAM.



**Fig. 1.7:** Daños visibles producidos por ozono en *Pistacia terebinthus* L., *Viburnum lantana* L., *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle y *Acer pseudoplatanus* L., inducidos en fumigaciones realizadas en OTC (Benifaió, La Peira).

La observación al microscopio de estos síntomas visibles debería confirmar que los daños afectan principalmente al parénquima en

empalizada y no ser simplemente superficiales (p. ej., estar restringidos a la epidermis). En coníferas, los daños típicos del ozono son un moteado clorótico difuso que afecta las acículas más viejas.

### **1.3.- MÉTODOS DE MEDIDAS DE LAS CONCENTRACIONES DE OZONO.**

Las concentraciones de ozono se miden en las Redes de Calidad del Aire con analizadores en continuo. Estos dispositivos toman aire mediante una bomba y lo analizan proporcionando valores cada poco tiempo en series horarias. El método homologado para la medida de este contaminante con los analizadores es la absorción UV (directiva 2008/50/CE). Sin embargo, en zonas rurales y forestales hay una falta de estaciones de medida de contaminantes atmosféricos, ya que el establecimiento de estaciones de la calidad del aire es caro y requiere de conexión a la red eléctrica. En estas áreas los dosímetros pasivos representan una herramienta de gran utilidad para medir contaminantes, y en concreto como es el caso que nos ocupa el ozono (Sanz *et al.*, 2007).

#### **1.3.1. Medidas con analizadores en continuo: La Red de Calidad del Aire de la Comunidad Valenciana**

La Comunidad Valenciana cuenta con una Red de estaciones que permite realizar un seguimiento de los niveles de los más importantes contaminantes atmosféricos en las principales áreas urbanas e industriales, extendiéndose dicho control a la totalidad de la Comunidad Valenciana.

En relación a la explotación y los objetivos de dicha red, el “Decreto 161/2003, de 5 de septiembre, del Consell de la Generalitat, por el que se designa el organismo competente para la

evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en la Comunidad Valenciana y se crea la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica", establece una serie de directrices importantes a tener en cuenta por parte de la Conselleria de Medi Ambient, Territori i Habitatge.

Establece que la Dirección General de Calidad Ambiental, de la citada Conselleria es el órgano competente para:

- La gestión de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica (Fig. 1.8).
- Autorizar los métodos, aparatos, redes, laboratorios y estaciones de control de la contaminación atmosférica, ya sean de titularidad pública o privada, que pasarán a formar parte de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica.
- Asegurar la calidad de la medición realizada por los dispositivos autorizados, y especialmente los que formen parte de la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica, comprobando que respetan dicha calidad por medio de controles internos con arreglo, entre otros, a los requisitos de las normas europeas de garantía de calidad.
- Analizar los métodos de evaluación de calidad del aire.
- Coordinar y ordenar los programas estatales, comunitarios y autonómicos de garantía de calidad, así como los centros de análisis de la contaminación atmosférica, en el ámbito de la Comunidad Valenciana.
- La toma de datos y evaluación de las concentraciones de contaminantes regulados, en su ámbito territorial, así como la

delimitación y clasificación de las zonas y aglomeraciones en relación a la calidad del aire ambiente.

- Informar al público, en los términos que se establezca, del estado de la calidad del aire, directamente o a través de los Entes locales.



**Fig. 1.8:** *Cabina de la Red de Calidad del Aire de la Comunidad Valenciana*



También se establece que la Dirección General de Calidad Ambiental, en el ejercicio de sus competencias, podrá contar con el apoyo científico-técnico de instituciones de referencia para la vigilancia y control de la calidad del aire. Estas instituciones, en su caso, deberán desarrollar además, tareas de investigación y desarrollo tecnológico relacionadas con estas actividades. Es el caso de la Fundación CEAM, en la que se ha realizado el presente estudio.

La evaluación de la calidad del aire ambiente se realiza en base a la normativa derivada de la Directiva 96/62/CE, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire, plasmada en el marco normativo estatal en el Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación

con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono, y en el Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente. Esta normativa establece valores límite y umbrales de alerta para los parámetros mencionados, a excepción del ozono, para el cual se establecen valores objetivo, umbrales de información y de alerta, y también se regula en la normativa, la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire en relación a dichas sustancias.

De la misma manera, la existencia de dicha Red se justifica por la necesidad de ofrecer un mejor servicio informativo sobre la calidad del aire a la sociedad, el cual se ha visto plasmado en la Directiva 90/313/CE, derogada posteriormente por la Directiva 2003/4/CE relativa al acceso del público a la información medioambiental, y en la Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, en las cuales se incide en la elaboración de procedimientos para que el público tenga una mayor libertad de acceso a la información, logrando de esta forma una mejora en la protección ambiental a través de una transparencia en la gestión de la información.

También es un objetivo esencial de este control la prevención de posibles superaciones de los niveles límites establecidos para los contaminantes atmosféricos, así como la adopción de las medidas necesarias para evitar que estas superaciones se produzcan. En caso de que se produzcan superaciones de los niveles de alerta, también se debe garantizar una adecuada información a la población de las medidas que debe adoptar para proteger la salud de la población.

La Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica se encuentra incluida dentro de la Red Nacional de Vigilancia y Prevención de la Contaminación Atmosférica. Los datos recogidos por esta Red, a través del Ministerio de Medio Ambiente, son enviados a la Unión Europea de acuerdo con la legislación vigente.

### **1.3.2. Medidas con dosimetría pasiva**

La potencial incidencia negativa de los contaminantes en los ecosistemas naturales y el transporte de los mismos hacia áreas remotas es una realidad que no podemos obviar, por lo que necesitamos herramientas que nos permitan determinar cuáles son las concentraciones de estos contaminantes en áreas que por su importancia y peculiaridades requieren de protección, tal es el caso de Los Parques Nacionales y otras zonas que gozan de alguna figura de protección.

En general, estas zonas:

- Corresponden a zonas de dimensiones considerables situadas en áreas remotas donde no es posible disponer de electricidad o un lugar adecuado para la instalación de equipos sofisticados para la medición de contaminantes gaseosos.
- Son bastante heterogéneas, de compleja topografía, por lo que las concentraciones de los contaminantes en un solo punto, que es lo que un monitor en continuo nos suele permitir debido a lo anteriormente mencionado y a su elevado coste, no suelen representar adecuadamente todo el territorio (Millán *et al.*, 2000).

Debido a este generalizado problema, algunos grupos de investigación han venido utilizando los denominados dosímetros

pasivos como complemento de las medidas realizadas con analizadores en continuo (Redes de Calidad del Aire). Los primeros intentos para utilizar este tipo de dispositivos en áreas remotas se remontan a hace más de 100 años (Fox, 1873). En la actualidad, los dosímetros pasivos se utilizan para determinar la calidad del aire en lugares de trabajo, interior de edificios y zonas exteriores, incluyendo estudios a nivel regional.

Se han utilizado para gases como el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono, amoníaco, PCBs, sulfuro de hidrógeno, formaldehído, y volátiles orgánicos (VOCs). Han sido mucho más utilizados en problemas relacionados con la salud humana que con los efectos de los contaminantes en la vegetación, este último uso es relativamente más reciente.

En España, los dosímetros pasivos se vienen utilizando desde el año 2000 en 13 puntos de la Red de Salud Forestal (Red Intensiva de Nivel II) gestionada por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino , en Parques Nacionales y a nivel Europeo en la Red de Salud Forestal del ICP-Forests (Sanz *et al.*, 2007). Los dosímetros empleados en estos estudios son los mismos que se han utilizado en el presente trabajo, ya que son producidos por la Fundación CEAM.

### **1.3.2.1. Principios de la dosimetría pasiva.**

Existen diferentes tipos de dosímetros, pero todos ellos se basan en procesos de difusión de los gases según la ley de Fick. El flujo unidireccional de un gas a través de un gas b se rige por esta ley:

$$F1 = - Dab \frac{dc1}{dz}$$

Donde:

F1 = flujo de gas (mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)

Dab = coeficiente del gas a en el gas b (cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)

c1 = concentración del gas a en el gas b (mol cm<sup>-3</sup>)

Z = longitud de la difusión (cm)

Cuando se utilizan dosímetros pasivos, se deben tener en cuenta además las siguientes consideraciones:

- Linealidad de la reacción o respuesta con respecto a la concentración en el aire del compuesto a determinar (Zhou and Smith, 1997).
- Especificidad de la reacción del absorbente para el contaminante de interés (Koutrakis *et al.*, 1993).
- Efectos de la turbulencia del aire la eficiencia de captura del dispositivo (Koutrakis *et al.*, 1993).
- Correlación de los valores obtenidos por el dispositivo con los valores obtenidos por un muestreo en continuo (Mulik *et al.*, 1991; Manning *et al.*, 1996).

Estos cuatro puntos pueden influenciar la medida, pero todos ellos pueden ser minimizados con el diseño adecuado.

### **1.3.2.2. Ventajas y desventajas de los dosímetros pasivos.**

En la tabla 1.1 se detallan algunas de las ventajas y desventajas de los dosímetros pasivos frente a los analizadores en continuo.

**Tabla 1.1:** El (+) indica ventaja y el (-) indica desventaja (Fuente: Kruppa & Legge, 2000)

<b>Característica</b>	<b>Dosímetro pasivo</b>	<b>Analizador continuo</b>
Desde cuando se ha usado	1800	1950
Complejidad de su uso en campo	Bajo (+)	Alto (-)
Coste	Bajo (+)	Alto (-)
Horas de trabajo en campo requeridas	Bajo (+)	Alto (-)
Mantenimiento en campo	Bajo (+)	Alto (-)
Coste de análisis de laboratorio	Moderado-alto (-)	Ninguno-moderado (+/-)
Resolución temporal medidas	Bajo (+)	Alto
Requerimientos energéticos	Ninguno (+)	Necesario (-)
Especificidad de las medidas	Interferencias posibles (+/-)	Interferencias posibles (+/-)
Interferencias meteorológicas	Posibles (-)	Poco probables (+)
Límite de detección	Relativamente alto (-)	Relativamente bajo (+)
Detección de episodios cortos	Bajo (-)	Alto (+)
Costo de su uso a nivel regional	Bajo (+)	Alto (-)

## **1.4. NIVELES NORMATIVOS PARA LA PROTECCIÓN DE LA SALUD HUMANA Y LA VEGETACIÓN**

En este apartado se describirá el desarrollo legislativo realizado desde Europa y España en cuanto a niveles de ozono, definiremos el concepto de AOT40 y su cálculo.

### **1.4.1. Regulación de los niveles de ozono troposférico en la legislación española y europea**

Debido a que las masas de aire cargadas de contaminantes atmosféricos pueden viajar cientos de kilómetros, es necesario que las estrategias y el control de los contaminantes se hagan de forma integrada y con el mayor número de países implicados. En 1979 se realizó el Convenio sobre contaminación transfronteriza a larga

distancia (Convenio de Ginebra) dentro del marco de la Comisión Económica para Europa de Naciones Unidas (CEPR/ONU). Los objetivos y compromisos pasaban por limitar y reducir la contaminación atmosférica transfronteriza y revisar las políticas y estrategias por reducir los contaminantes. El Estado Español lo ratificó en 1982, actualmente lo componen 51 miembros, y se han desarrollado 8 protocolos internacionales para el control de emisiones de óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, metales pesados, compuestos orgánicos volátiles y contaminantes orgánicos persistentes. Para prevenir los efectos de los contaminantes, los citados protocolos especifican los niveles críticos. La carga o nivel crítico es el depósito o concentración umbral por encima del que aparecen efectos sobre receptores sensibles (agua, ecosistemas terrestres, materiales o salud humana).

El Protocolo de Gotemburgo es el relativo a la acidificación, la eutrofización y al ozono troposférico, y se estableció en 1999. En él se fijan los niveles máximos permitidos para cada país y para cuatro contaminantes precursores que están relacionados: óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles y el amoníaco. También se establecen los valores límites de emisión para determinadas fuentes contaminantes como centrales de combustión, centrales eléctricas o vehículos y se solicita la aplicación de las mejores tecnologías disponibles para reducir emisiones. En 2010 este protocolo se revisará, actualizando los criterios e incorporando las materias particuladas.

#### **1.4.2. Niveles críticos de ozono para la protección de la vegetación y la salud humana. Concepto de AOT40.**

Las redes de medida de la contaminación atmosférica han sido normalmente diseñadas para la protección de la salud humana y

se concentran en zonas urbanas o industriales. Los monitores aportan información muy valiosa (varias medidas por minuto), que resulta fundamental para la aplicación de la legislación vigente sobre el ozono (Directiva 2002/3/CE). En el Estado Español se publica en 2007 la Ley 34/2007 de Calidad del aire. Esta ley incorporó la directiva europea 2002/3/CE y establece las bases en materia de prevención, vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica para evitar y disminuir los daños a personas y medio ambiente. Se establecen valores de aviso ( $180 \mu\text{g m}^{-3}$ , media de 1 hora) y de alerta a la población ( $248 \mu\text{g m}^{-3}$ , media de 1 hora). Para la protección de la vegetación, el valor objetivo para 2010 es de  $\text{AOT}_{40} = 18000 \mu\text{g m}^{-3} \text{ h}$  y el establecido a largo plazo, para 2020 es  $\text{AOT}_{40} = 6000 \mu\text{g m}^{-3} \text{ h}$  (meses de mayo a julio durante 5 años).  $\text{AOT}_{40}$  se define como "Accumulated Threshold Over 40 ppb [=  $80 \mu\text{g m}^{-3}$ ] during day hours", es decir, es el valor acumulado de las excedencias horarias sobre 40 ppb de ozono desde las 8:00 a 20:00 CET.

La última directiva europea, 2008/50/CE sobre calidad del aire, integra la mayoría de la legislación previa existente sobre contaminación y principalmente refleja los niveles de este contaminante efectos nocivos a la salud humana (Tabla 1.2).

**Tabla. 1.2:** Valores límite de concentración de ozono troposférico para la protección de la vegetación y la salud humana en el Anexo VII de la Directiva 2008/50/CE de Calidad del aire.

---

**Valores para ozono troposférico- Directiva de Calidad del aire 2008/50/CE**

---

**Valores objetivo (a cumplir el 1 de enero de 2010)**

**Protección de la vegetación:** AOT40 acumulada en 3 meses (mayo-julio) debe estar por debajo de  $18.000 \mu\text{g m}^{-3} \text{ h}$  ( $9.000 \text{ ppb h}$ ) (media de 5 años)

**Protección de la salud humana:** La media diaria máxima de 8 h no podrá superar los  $120 \mu\text{g m}^{-3}$  (61 ppb) más de 25 días al año (media de 3 años)

**Objetivos a largo plazo**

**Protección de la Vegetación:** AOT40 acumulada durante 3 meses (mayo -julio) debe estar por bajo de  $6.000 \mu\text{g m}^{-3} \text{ h}$  ( $3.000 \text{ ppb h}$ )

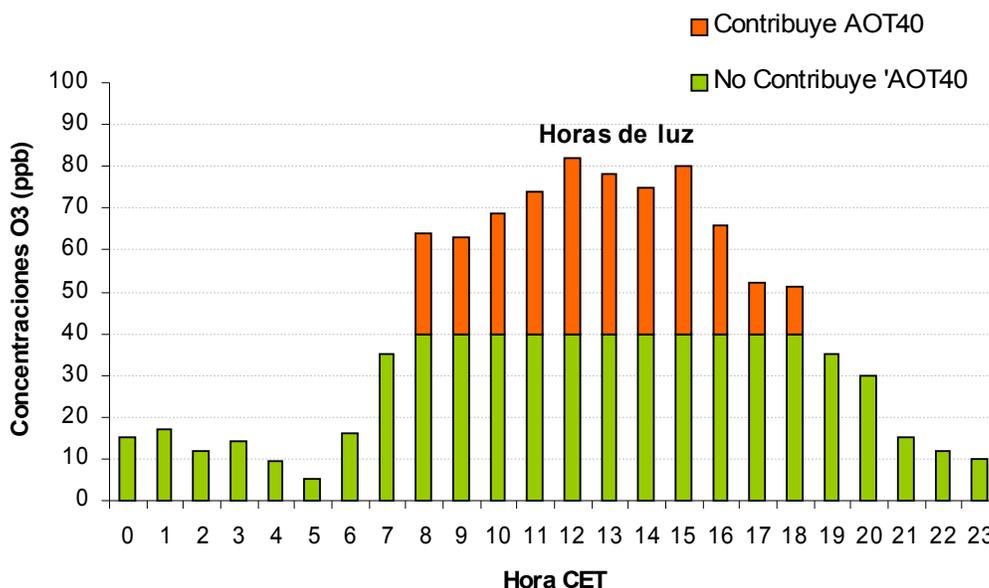
**Protección de la salud humana:** La media diaria máxima de 8 h no podrá superar los  $120 \mu\text{g m}^{-3}$  (61 ppb)

---

Por tanto, la métrica utilizada para la protección de la vegetación en las directivas europeas, la AOT40, no es una concentración media sino un valor acumulado para un periodo de crecimiento de la plantas. La AOT40 es el sumatorio de la diferencia entre las concentraciones horarias superiores a  $80 \mu\text{g m}^{-3}$  (40 ppb) entre las 8 y las 20 horas (hora de Europa central, CET) (Fig. 1.9). Es evidente que estas directivas están orientadas principalmente a la protección de los cultivos, de ahí que el cálculo de la AOT40 se centre en el periodo mayo-julio, y no para los bosques.

Por lo que respecta a los bosques, el nivel crítico para su protección se estableció en un valor de la AOT40=10,000 ppb h, considerando los 6 meses de abril a septiembre (Kärelampy & Skarby, 1996). Más recientemente, este valor se ha rebajado a 5,000 ppb h (Mapping Manual, 2004). Estos niveles protegerían a las especies forestales más sensibles de una pérdida de biomasa anual del 5%. La aproximación del Mapping Manual, 2004 a las horas que computan para el cálculo de la AOT40 es algo diferente a la de la

directiva europea y menos práctica: para la AOT40 se consideran las horas en las que la radiación global es mayor de  $50 \text{ W m}^{-2}$ , por lo que es necesario disponer de este tipo de medidas de radiación, lo que con frecuencia no ocurre.



**Fig. 1.9:** Ejemplo del cálculo de la acumulación de ozono sobre el umbral de 40 (AOT40) en ppb h en La Peira el 21 de Mayo de 2007. La AOT40 para ese día era de 313,5 ppb h, calculada sumando los valores por encima de 40 ppb durante 12 horas de luz.

### 1.4.3. Cálculo de la AOT40 a partir de dosimetría pasiva: necesidad de modelización

El hecho de que el nivel crítico del ozono para la protección de la vegetación utilice como métrica un valor acumulado, AOT40, basado en excedencias horarias sobre el nivel de 40 ppb plantea un problema cuando se usan dosímetros pasivos para estimar los impactos de este contaminante sobre la vegetación. Con los dosímetros se dispone únicamente de un valor promedio para el periodo de muestreo (típicamente de 2 semanas).

Para obtener estimaciones de AOT40 a partir de medidas con dosímetros pasivos algunos autores han propuesto utilizar el concepto de altitud relativa ( $h_r$ ). Esta variable se basa en utilizar la diferencia entre la altitud en cada punto en los que se ha medido niveles de ozono y la altitud más baja en un área determinada con centro cada punto medido (Loibl et al., 1994; Gerosa et al., 2007).

En un estudio sobre los niveles de ozono de Austria con una red de 104 puntos de medidas se observó que al utilizar la altitud relativa permitió caracterizar la forma de la curva diaria que presentaban las concentraciones de ozono (Loibl y Smith 1996). Estaciones con una  $h_r$  alta presentaron perfiles de ozono más planos que puntos situados en valles o planicies (Fig. 1.10), efecto producido por los vientos locales y circulación de las masas. Además, describieron un modelo empírico que caracterizaba las concentraciones horarias de ozono (en realidad lo hicieron para cada media hora) para cada punto en función de su altitud relativa y en base a las concentraciones medidas para un episodio de ozono de 9 días. El procedimiento implicaba realizar un ajuste de las concentraciones de ozono para cada una de las 48 periodos de 30 minutos del día respecto a la  $h_r$  de la localidad (Fig. 1.10, para cada media hora del día hay una línea que indica como varia la concentración de ozono en Austria dependiendo de la altitud relativa). Sin, entrar en profundidad en todos los aspectos metodológicos, que se desarrollarán más adelante en el apartado correspondiente, la función empírica que describió toda la superficie de la Fig. 1.10 fue la siguiente:

$$O_3(h_r, t) = a_1 + a_2 e^{-(t-a_3)^2 a_4} \ln \left( \frac{h_r}{100} + \frac{b_1 t^2 + b_2 t + b_3}{b_4 t^2 + b_5 t + 10,000} e^{-h_r t} \right)$$

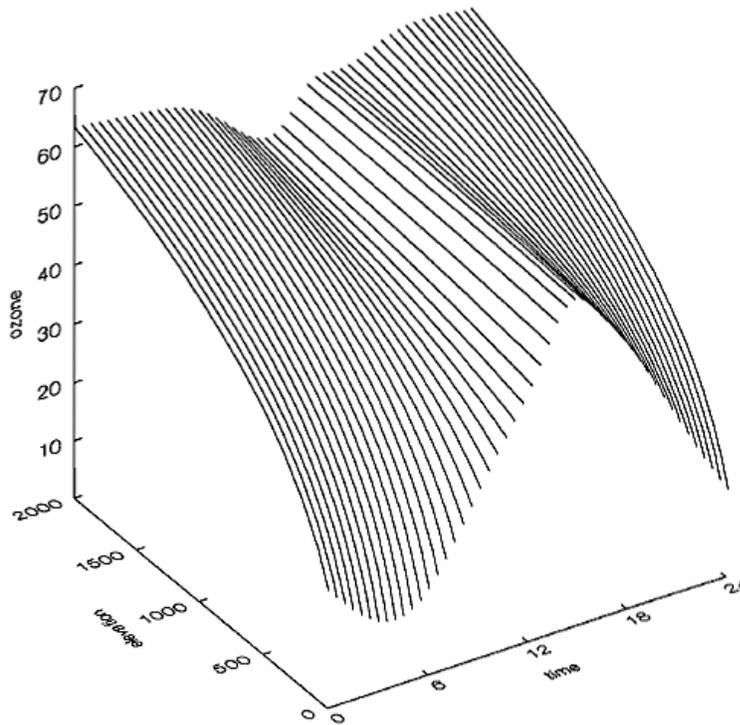
Donde:

$h_r$  es la altitud relativa en metros.

$t$  es la hora del día (0 a 24)

$a_1, a_2, a_3, a_4$  y  $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$  son coeficientes obtenidos por el ajuste.

Hay que tener en cuenta que este modelo, sin embargo, representa una curva diaria media para cada valor de  $h_r$  en todo el territorio, que puede estar sujeta a interferencias: la curva diaria de los puntos situados en áreas con una alta producción fotoquímica tenderán a subestimar los valores horarios reales a lo largo del día mientras que los puntos sometidos a concentraciones de óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  elevadas (que reacciona con el ozono consumiéndolo), tenderán a sobreestimar los niveles reales.



**Fig. 1.10:** Niveles de ozono modelizados en función de la hora del día (cada 30 minutos) y la altitud relativa ( $h_r$ ) para 104 estaciones de medida en Austria (Loibl et al., 1994). Obsérvese que para localidades de zonas planas o valles, con  $h_r$  bajas, los niveles de ozono de la noche son bajos respecto a los del día, mientras que en localidades montañosas, con  $h_r$  altos, los niveles de ozono de la noche se mantienen altos.

Posteriormente se comprobó que la función, utilizando la parametrización de Loibl et al. (1994), reproducía bien la curva

diaria en bosques italianos (Gerosa *et al.*, 2003) y en diversas zonas forestales del SW de Europa, incluyendo algunos puntos en España, para el periodo abril-septiembre (Gerosa *et al.*, 2007). Conociendo la curva diaria en función de la  $h_r$  fue posible obtener estimaciones de concentraciones de ozono horarias a partir de valores medios como los medidos por los dosímetros y posteriormente la AOT40. Para ello, Gerosa *et al.* (2007) asumieron que para cada punto de medida, el perfil de la curva era invariable todos los días en los periodos de 2 semanas que duraba cada medida con dosímetros. Si bien esta asunción no es real, se esperaba que las desviaciones entre el modelo y la realidad se compensaran durante todo el periodo abril-septiembre (el periodo válido para la AOT40), como se comprobó que ocurría.

## **1.5. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS CONTAMINANTES BASADOS EN GEOESTADÍSTICA**

Se han utilizado modelos para estimar la distribución de contaminantes basados en inventarios de emisiones, información meteorológica y condiciones para la formación del ozono, en algunas áreas de Europa (Simpson, 1991) y los Estados Unidos (Phillips *et al.*, 1997). Estos modelos son razonablemente precisos para terrenos relativamente llanos que tienen superficies forestales uniformes, sin embargo son menos fiables y más difíciles de calcular en terrenos montañosos.

Una alternativa a la obtención de los tradicionales modelos de emisiones es la utilización de los métodos de interpolación basados en geoestadística para investigar las tendencias en la distribución del ozono en sitios no cubiertos por los puntos de muestreo.

La geoestadística se define como la aplicación de la teoría de funciones aleatorias al reconocimiento y estimación de fenómenos naturales (Journel y Huijbregts, 1978), o simplemente, el estudio de las variables numéricas distribuidas en el espacio (Chauvet, 1994), siendo una herramienta útil para su estudio (Zhang, 1992). El punto de partida es asumir una intuición topo-probabilista (Matheron, 1970).

Los fenómenos distribuidos en el espacio, la distribución de un contaminante por ejemplo, presenta un carácter mixto, un comportamiento caótico o aleatorio a escala local, pero a la vez estructural a gran escala. Se puede entonces sugerir la idea de interpretar este fenómeno en términos de Función Aleatoria (FA), es decir, para cada punto  $x$  del espacio se le asocia una Variable Aleatoria (VA)  $Z(x)$ , para dos puntos diferentes  $x$  e  $y$ , se tendrán dos VAs  $Z(x)$  y  $Z(y)$  diferentes pero no independientes. Su grado de correlación reflejará la continuidad espacial de cualquier fenómeno en estudio, de modo que el éxito de esta técnica es la determinación de la función de correlación espacial de los datos (Zhang, 1992).

Estas herramientas suelen estar implementadas en los diferentes programas informáticos de Sistemas de Información Geográfica (SIG). Los sistemas de información geográfica modelan la realidad geográfica a partir de puntos, líneas y polígonos (modelo vectorial) y a partir de imágenes (modelo raster). El modelo vectorial es utilizado para la representación de variables con distribución geográfica de carácter discreto (pozos, árboles, lagos, edificios). El modelo raster es utilizado para representar variables con distribución continua (temperatura, presión atmosférica, alturas, ozono). Por

tanto, este modelo es el utilizado para determinar y calcular la distribución de ozono.

Los métodos de interpolación basados en geoestadística se basan en el cálculo de un semivariograma o variograma que se define como la función básica que describe la variabilidad espacial de un fenómeno de interés, describiendo el grado de similitud de los valores de los puntos a medida que estos se encuentran más alejados.

La función que describe un variograma es la siguiente:

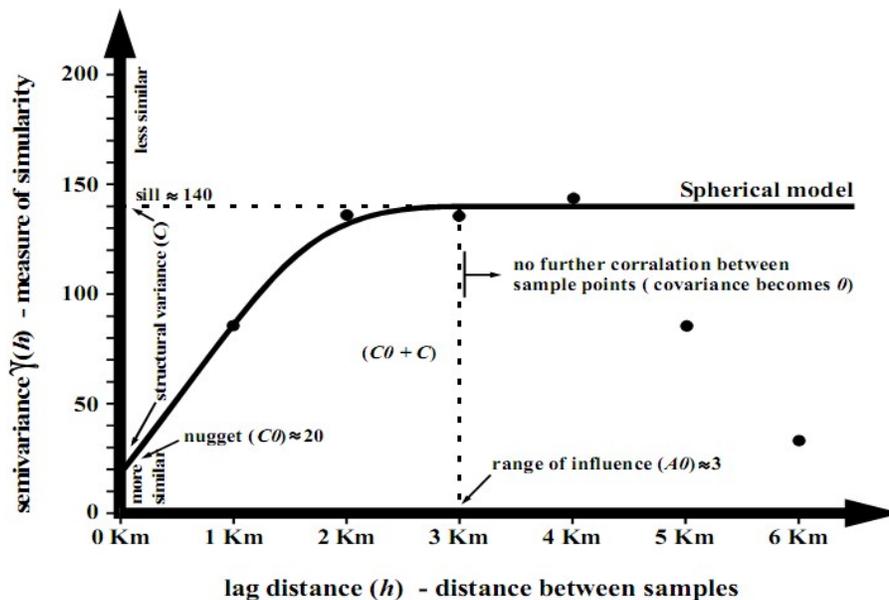
$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

Donde  $\gamma(h)$  es la semivarianza para todas las muestras localizadas en el espacio separado por el intervalo de la distancia  $h$ ;  $N(h)$  es el número total de pares de muestras separados por un intervalo de distancia  $h$ ;  $Z(x)$  es el valor de la muestra en una localización  $x$ ;  $Z(x+h)$  es el valor de la muestra a la distancia de intervalo  $h$  desde  $x$ . (Gallardo., 2006)

Si hay dependencias espaciales, la varianza entre dos puntos de medida normalmente aumenta al aumentar la distancia hasta un valor máximo llamado meseta (sill) (Fig. 1.11). La meseta es el valor de  $\gamma(h)$  para el cual con el aumento de  $h$  su valor permanece constante, se representa como  $(C_T = C + C_o)$ , puede obtenerse trazando una línea paralela a la abscisa y que se ajuste a los puntos de mayor valor del semivariograma y su valor se lee en la intersección de esta línea con la ordenada. Desde este punto, la semivarianza no aumenta, y se crea una región plana en los variogramas. La distancia desde el valor cero en el eje de las abscisas hasta la meseta se denomina alcance (range). Este parámetro se define como la distancia  $h$  para la cual las variables

$Z(x)$  y  $Z(x+h)$  son independientes y se representa por  $\alpha$ , es decir, la distancia para la cual los valores de la variable dejan de estar correlacionados, o lo que es lo mismo, la distancia para la cual el semivariograma alcanza su meseta. Dentro de esta distancia los puntos están correlacionados. Todos los puntos de muestreo contenidos en esta región deben ser considerados cuando se estiman puntos no muestreados (Babish., 2000).

El semivariograma por definición es nulo en el origen, pero en la práctica las funciones obtenidas pueden presentar discontinuidad en el origen. A esta discontinuidad se le llama efecto pepita (Nugget effect). Puede ser obtenido trazando una línea recta entre los primeros puntos del semivariograma empírico y extender ésta hasta que se intercepte con el eje Y. Si esta intersección ocurre por debajo de cero, el valor asumido por este efecto es cero, pues valores negativos de  $\gamma(0)$  no tienen significado. El efecto pepita se representa como  $C_0$ .



**Fig. 1.11:** Semivariograma donde se representa la semivarianza frente a la distancia, se pueden observar los conceptos de mesetal (*sill*), pepita (*nugget*) y alcance (*range*). (Babish, 2000)

Un variograma se construye variando el valor de  $h$ . Para cada valor de  $h$  se establecen pares de puntos a partir de los cuales se calcula la semivarianza  $\gamma(h)$ . Al incremento en el valor de  $h$  se le denomina "lag size", para cada incremento de  $h$  se calcula un valor de  $\gamma(h)$ . Se puede observar en la figura 1.11 los valores de  $h$  y los de  $\gamma(1)$ ,  $\gamma(2)$ ,  $\gamma(3)$ ,  $\gamma(4)$ ,  $\gamma(5)$  y  $\gamma(6)$  en el eje de ordenadas.

Existen diferentes modelos para ajustar las semivarianzas. El modelo esférico es el más utilizado y se basa en una expresión polinomial simple. En su forma, representada en la figura 1.11, hay un crecimiento casi lineal y a cierta distancia del origen se alcanza una estabilización, la meseta. La ecuación que describe el modelo es la siguiente:

$$\gamma(h) = \begin{cases} 1.5 \frac{h}{a} - 0.5 \left( \frac{h}{a} \right)^3 & \text{si } h < a \\ 1 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

Donde  $\gamma(h)$  es la semivarianza en el intervalo de distancia  $h$  y  $a$  es el rango ( $A_0$ ). Este modelo tiene un comportamiento lineal a distancias de separación pequeñas cerca del origen. El incremento se estabiliza al considerar distancias mayores y alcanza la meseta en la distancia  $a$ .

Cuando estudiamos dos o más variables que están correlacionadas entre sí, como es nuestro caso (ozono vs altura), se utiliza la técnica llamada cokriging. Es una técnica geostadística que permite estimar la distribución de un fenómeno basado en la distribución de otro, siempre que haya una fuerte correlación entre los dos (Cressie., 1993). Este método utiliza la correlación espacial de un conjunto de datos de una variable secundaria para estimar la

variable principal. Puede ser utilizado para reducir la varianza en la estimación de la variable principal cuando la densidad de puntos de muestreo es baja. Este procedimiento es un simple y eficiente algoritmo para incorporar una segunda variable  $Y(x)$  en la estimación de una variable primaria  $Z(x)$  (Deutsch y Journel, 1998). Si la variable secundaria  $Y(x)$  tiene un comportamiento lineal con la variable primaria  $Z(x)$ , es decir, si se cumple la relación:  $E\{Z(x)\} = a + bY(x)$  u otra relación polinomial con sentido físico, es posible incorporar ésta en el algoritmo de kriging.

En este estudio se ha utilizado la técnica de cokriging ya que disponemos de una variable principal con menos puntos de muestreo (concentraciones de ozono) y otra variable con alta distribución en el espacio (altura) de la que se ha buscado su correlación con la variable principal.

Estos métodos de interpolación fueron utilizados con resultados satisfactorios en la estimación del ozono en los siguientes trabajos: Bytnerowicz et al., (2002) modelaron la distribución del ozono en bosques de los Karpatos en Europa, Bytnerowicz et al., 2003 en Sierra Nevada en Estados Unidos, Vlachokostas\_et\_al., (2010) sobre campos de cultivo en Grecia y Lozano et al., (2009) utilizaron estas herramientas para modelar contaminantes ambientales, entre ellos el ozono, pero en este caso en el suelo urbano de la ciudad de Córdoba.

En nuestro territorio es la primera vez que se realiza un estudio tan extensivo lo que ha permitido conocer los patrones de distribución espacial y temporal de este contaminante en toda la Comunidad Valenciana. Cabe destacar que en la Comunidad Valenciana hay amplias zonas no cubiertas por las estaciones de la citada red de Calidad del Aire y los resultados de este proyecto aportan

información importante sobre la distribución de este contaminante por primera vez.

## **2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO**

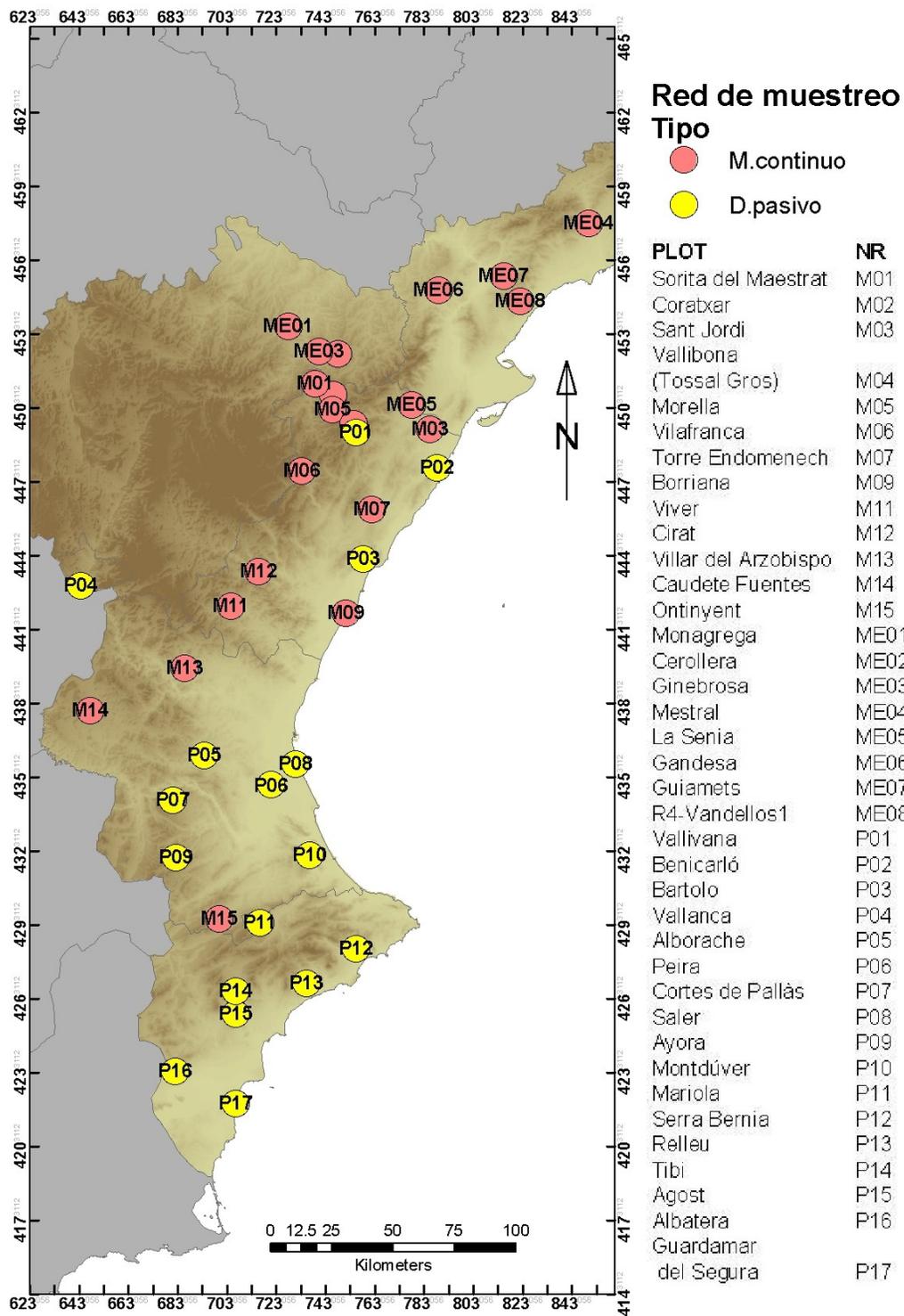
Los principales objetivos de este estudio son:

- Completar la red de calidad del aire con una red de dosímetros pasivos para caracterizar los patrones espaciales y temporales (estacionales) de los niveles de ozono en la Comunidad Valenciana completando los escasos puntos de medidas de este contaminante de la Red de Calidad del Aire. Las medidas se llevaron a cabo en el año 2007, dentro del proyecto europeo VegetPollOzone (LIFE+). Para instalar los dosímetros pasivos, se han utilizado los puntos de una red preexistente de torres meteorológicas gestionadas por la fundación CEAM ([www.ceam.es](http://www.ceam.es)).
- Obtener estimaciones de AOT40 a partir de medidas de dosimetría pasiva utilizando el modelo de Loibl y adaptar este modelo utilizando parámetros propios.
- Aplicar métodos de interpolación basados en geoestadística e implementados en los sistemas de información geográfica para producir mapas de distribución de ozono en Castellón, Valencia y Alicante en el periodo abril-septiembre de 2007.

## **3. MATERIAL Y MÉTODOS**

### **3.1.- RED DE MUESTREO**

La red de medidas de concentraciones de ozono estuvo formada por un total de 29 puntos: 22 puntos de medidas con monitores en continuo y 17 con dosímetros pasivos. Ocho de los monitores en continuo correspondieron a las provincias de Teruel y Tarragona, para completar la red. Dado que el objetivo fue detectar las excedencias de los niveles críticos en la vegetación, no se consideraron las estaciones urbanas y suburbanas. La red de muestreo formada por monitores en continuo y dosímetros pasivos se muestra en la siguiente tabla y Figura.



**Figura 3.1:** Red de muestreo, incluye dosímetros pasivos, (en amarillo), y monitores en continuo, (en rojo, datos de la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge de la Generalitat Valenciana.). En tres puntos se han solapado dosímetros pasivos junto a los monitores en continuo.

**Tabla 3.1:** Resumen de puntos de muestreo, coordenadas UTM, altitud, tipo de medidas de ozono (dosímetros pasivos y monitores en continuo)

Plot	Code	LatUTM m	LongUTM m	Alt m	Pasivos	Monitor
Agost	P15	706638	4257238	300	+	
Albatera	P16	682173	4233665	249	+	
Alborache	P05	693917	4362177	275	+	
Ayora	P09	682332	4320576	1025	+	
Bartolo	P03	758525	4441855	736	+	
Benicarló	P02	788417	4479107	15	+	
Borriana	M09	751430	4420011	37		+
Caudete Fuentes	M14	647529	4380406	794		+
Cirat	M12	715953	4436917	466		+
Coratxar	M02	746346	4508696	1200		+
Cortes de Pallàs	P07	681118	4343962	813	+	
Guardamar del Segura	P17	706795	4220820	4	+	
Mariola	P11	716684	4294175	1256	+	
Montdúver	P10	736794	4321553	843	+	
Morella	M05	745888	4502630	1153		+
Ontinyent	M15	700016	4295848	510		+
Peira	P06	721091	4350270	30	+	
Relleu	P13	735545	4269581	400	+	
Saler	P08	731060	4358679	10	+	
Sant Jordi	M03	785582	4494797	168		+
Serra Bernia	P12	755418	4283573	845	+	
Sorita del Maestrat	M01	739030	4513273	619		+
Tibi	P14	706634	4266325	800	+	
Torre Endomenech	M07	761798	4462213	259		+
Vallanca	P04	643697	4431111	1104	+	
Vallibona (Tossal Gros)	M04	754699	4497013	1235		+
Vallivana	P01	755725	4493358	756	+	
Vilafranca	M06	733401	4477747	1125		+
Villar del Arzobispo	M13	685867	4397677	430		+
Viver	M11	704806	4422876	616		+
Monagrega	ME01	728054	4536454	570		+
Cerollera	ME02	748086	4525453	830		+
Ginebrosa	ME03	740412	4526255	600		+
Mestral	ME04	850204	4578303	243		+
La Senia	ME05	778133	4504631	428		+
Gandesa	ME06	789155	4551104	368		+
Guiamets	ME07	815449	4557018	220		+
R4-Vandellos1	ME08	822185	4546808	737		+

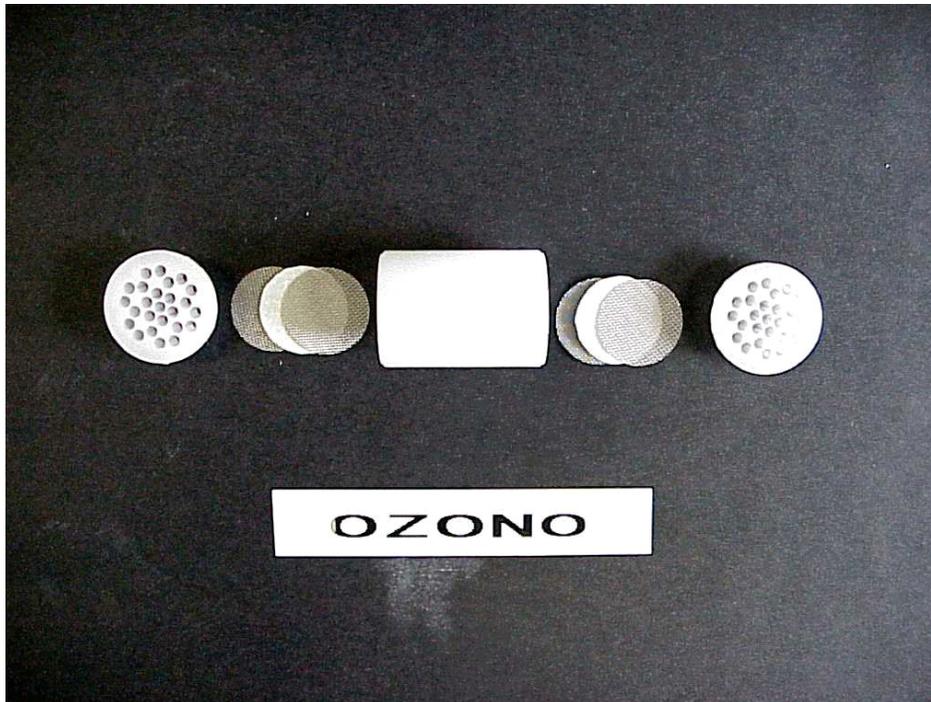
## **3.2.- DOSÍMETROS PASIVOS**

En este capítulo se describirá el sistema de medición con los dosímetros pasivos: materiales, forma de la carcasa y su ubicación en el campo. Reactivos usados, periodos de exposición bisemanales, envío y recepción. Por último se describirán los pasos necesarios para el análisis de los dosímetros.

### **3.2.1.- Descripción de los dosímetros**

Los dosímetros para la medición de los niveles de ozono constan de un cuerpo cilíndrico de polipropileno de 26 mm de largo por 15 mm de diámetro interno. Presentan dos cavidades en cada una de las cuales se coloca un filtro de fibra de vidrio impregnado con una disolución de nitrito y sales higroscópicas; estas últimas sirven para regular la humedad en el filtro. El nitrito reacciona con el ozono atmosférico produciendo nitrato, que es analizado por cromatografía iónica. Los filtros impregnados se sitúan entre dos mallas de acero inoxidable de fibra de vidrio. Ambas cavidades se encuentran cerradas con dos tapas de polipropileno provistas de perforaciones (Fig. 3.2). En el presente estudio se expusieron dos de estos cilindros por punto de muestreo y periodo de exposición, es decir, 4 filtros; sin embargo, para los análisis, los filtros se agruparon 2 a 2 (2 análisis por punto de muestreo y periodo de exposición).

Con el fin evitar el efecto del viento (que puede forzar la difusión) y que haya una correcta difusión del aire hasta los dosímetros, los dosímetros se alojan en una carcasa protectora. El par de dosímetros se montan en una abrazadera doble de polietileno, con un tornillo central de acero inoxidable que se enrosca a la carcasa (Fig. 3.3).



**Figura 3.2:** Dosímetro de ozono. A) Dosímetro de ozono desmontado. De izquierda a derecha: tapón de polipropileno con 24 perforaciones de 1,5 mm, malla de acero inoxidable (0,3 mm de paso de malla), filtro de fibra de vidrio impregnado con la solución captadora, cuerpo de polipropileno, y a continuación otra vez las partes mencionadas en orden inverso.



**Figura 3.3:** Dosímetros de ozono expuesto en una de las torres meteorológicas.

### **3.2.2. – Periodos de exposición, envío y manejo de los dosímetros pasivos**

El periodo de muestreo para los dosímetros pasivos fue bisemanal, esto es, cada 14 días se dispuso de una medida que representó la concentración media de ozono durante esas dos semanas en cada punto de muestreo de la red arriba descrita. Los muestreos comenzaron en mayo de 2007 (excepto para 7 localidades en las que se mide habitualmente y hay por tanto medidas desde principio de año) y finalizaron en abril de 2008. En el presente estudio, sin embargo, se consideraron los datos de abril-septiembre de 2007, ya que este periodo fue el de referencia en las redes de salud forestal (Sanz et al., 2007) y para el cálculo de la AOT40 según la legislación europea (EU, 2002). La exposición bisemanal es lo más habitual en los estudios sobre salud forestal, ya que esta periodicidad presenta la mejor relación entre coste y efectividad (Sanz et al., 2007). Además, es posible detectar episodios con concentraciones elevadas de ozono (con 4 semanas ya se pierde gran parte de esta información) y el coste es razonable. Para la estimación (modelización) de la AOT40, 2 semanas es un periodo adecuado, mientras que periodos más largos aumentan la incertidumbre de los resultados (Gerosa et al., 2007).

Los dosímetros se cambiaban cada 14 días por el personal de la Fundación CEAM o se enviaban por mensajería urgente a agentes medioambientales que se encargaban de cambiarlos. Estos dosímetros se enviaban dentro de una bolsa de polietileno transparente herméticamente cerrada para evitar posibles contaminaciones. En varios de estos envíos se incluyeron además blancos (dosímetros que no se exponían) para ver el posible efecto del transporte. Dado que los resultados de los blancos indicaron que

no había un efecto apreciable del transporte, estos datos se obviaron en el estudio.

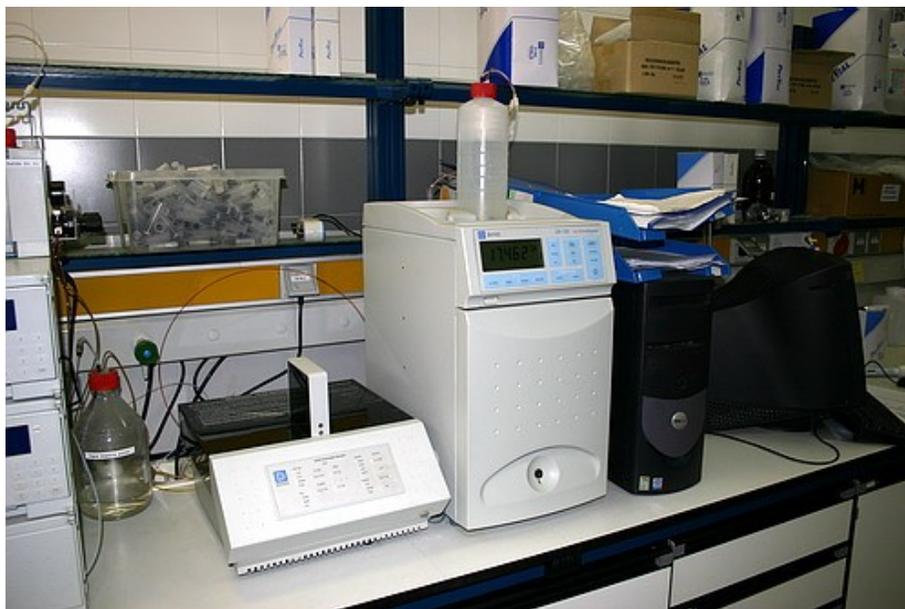
Ya en el campo, se utilizaron guantes para evitar tocarlos con las manos, si bien los dosímetros de ozono no suelen contaminarse (a diferencia de los de  $\text{NH}_3$ , que no se deben tocar nunca con las manos ya que nuestra piel emite amoníaco).

### **3.2.3. Análisis de los dosímetros**

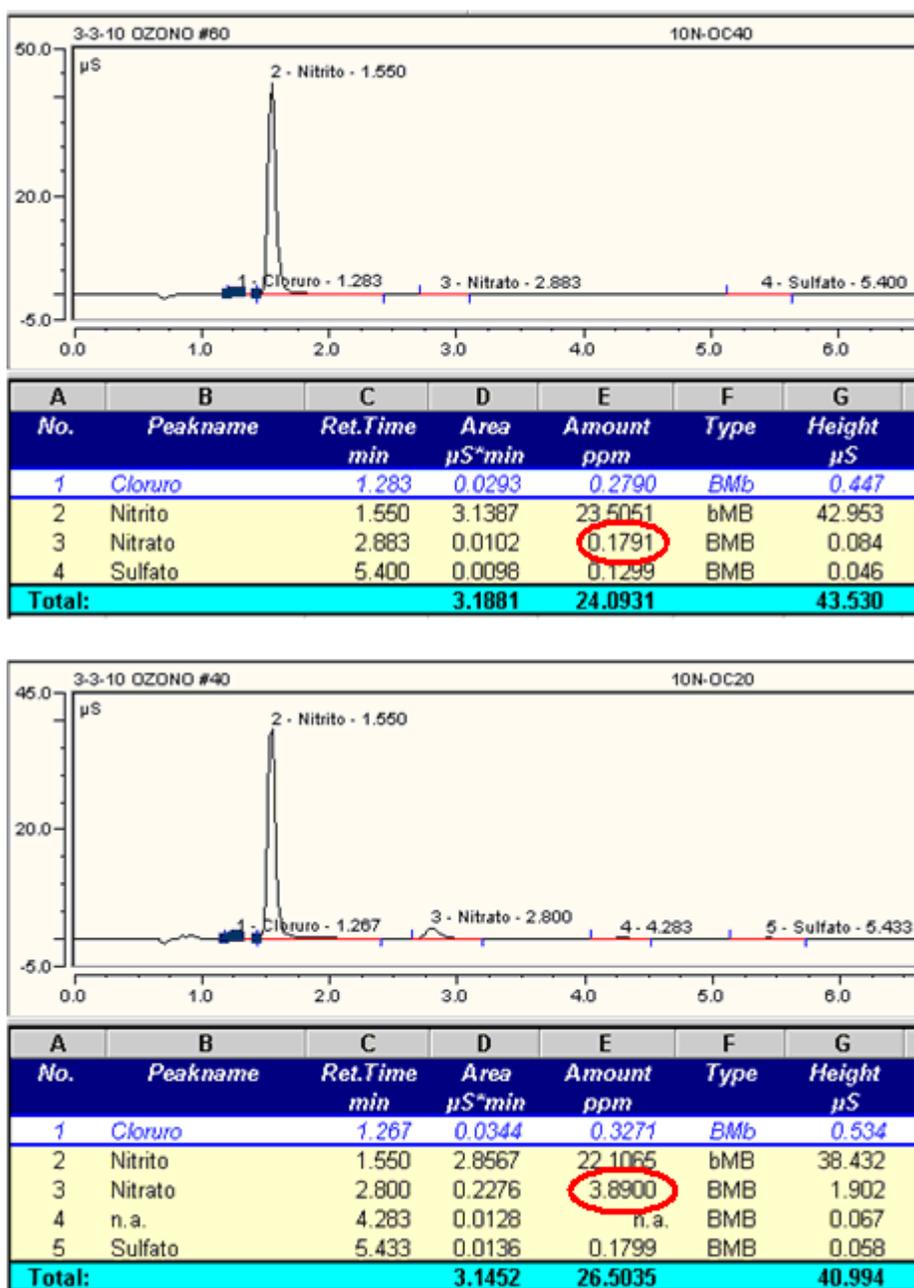
Tras sus dos semanas de exposición a los niveles ambientales de ozono, el contenido en nitrato de los filtros fue analizado por cromatografía iónica. La Cromatografía Iónica es una variante de la Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC). Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (p. ej., un conductímetro) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas (Fig. 3.5) donde la posición de los máximos nos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área nos indica que cantidad existente de dicho ión (carácter cuantitativo).

En el presente estudio, con los dosímetros de ozono, valores más altos de nitrato en los filtros correspondieron a mayores niveles ambientales de ozono ya que el nitrito con el que se impregnaron los filtros antes de su exposición reaccionó con el ozono para producir nitrato. Para extraer el nitrato de los filtros, éstos se introdujeron (2 a 2, ver punto 2.2) en un tubo con agua desionizada (obtenida mediante resinas y desionización, con el Milli-Q, Millipore)

y se agitaron. El contenido en nitrato del extracto se analizó por cromatografía iónica (Dionex LC20, Perkin-Elmer, con una columna Ionpack de 2 mm) (Fig. 3.4), utilizando agua desionizada con bicarbonato monosódico y carbonato bisódico (3,4 ml de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M y 3,6 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M por litro de agua) como eluyente.



**Figura 3.4:** Cromatógrafo iónico Dionex LC20 (Perkin-Elmer) utilizado para analizar el nitrato de los dosímetros pasivos.



**Figura 3.5:** Comparación de dos cromatogramas. Obsérvese que los niveles de nitrato en el cromatograma de arriba (blanco de control) son mucho más bajos que el nitrato de un filtro expuesto al ozono durante 2 semanas.

### 3.3. DATOS DE LAS REDES DE CALIDAD DEL AIRE

Los analizadores en continuo de ozono proporcionaron datos horarios de las concentraciones de este contaminante. Los datos de la Comunidad Valenciana se obtuvieron de la Conselleria de Medi

Ambient, Territori i Habitatge, mientras que las de las zonas limítrofes se obtuvieron de las correspondientes administraciones regionales. Como se ha señalado anteriormente, la mayoría de las cabinas de las Redes de Calidad del Aire están ubicadas en zonas urbanas y semiurbanas y, dado que el presente estudio está enfocado a conocer los niveles de este contaminante en zonas rurales y forestales, se han considerado únicamente los datos de las estaciones calificadas como "Rurales".

Aunque la cobertura de los datos relativos a las concentraciones de ozono fue en la mayoría de los casos mayor del 90%, en algunos casos fue necesario completar dichos datos (relleno de huecos o "gap-filling"). Para ello, siguiendo protocolos establecidos, si eran huecos de una sola hora se hacía un promedio con las horas anteriores, si solamente faltaban unas horas de un día, se procedió a calcular el promedio de esas horas en los días anterior y posterior al hueco. Si el hueco fue de más de un día, se compararon los datos de la estación con los de otras estaciones cercanas con patrones diarios semejantes, corrigiéndolos ligeramente si ha sido necesario.

Con la finalidad de poder comparar los datos de estos analizadores con las medias bisemanales de los dosímetros pasivos y poder realizar las representaciones bisemanales de los niveles de ozono se han calculado las medias bisemanales equivalentes a partir de los datos horarios.

Los datos de los analizadores también se han utilizado para comprobar si la AOT40 para el periodo abril-septiembre calculada en base a los datos horarios se correspondía con los valores estimados de AOT40 a partir de la modelización, tal y como veremos más adelante.

### **3.4. MODELIZACIÓN DE LOS VALORES HORARIOS Y CÁLCULO DE LA AOT40**

Como se ha explicado anteriormente, el hecho de que el nivel crítico del ozono para la protección de la vegetación utilice como métrica un valor acumulado, AOT40, basado en excedencias horarias sobre nivel de 40 ppb plantea un problema cuando se usan dosímetros pasivos para estimar los impactos de este contaminante sobre la vegetación. Con los dosímetros se dispone únicamente de un valor promedio para el periodo de muestreo (típicamente de 2 semanas).

Para solucionar este problema y estimar valores horarios de concentraciones de ozono a partir de valores promedio bisemanales, se ha aplicado la metodología propuesta por Gerosa et al. (2007) en base al modelo desarrollado por de Loibl et al. (1994) y Loibl & Smith (1996), con modificaciones propias.

Se siguieron estos dos pasos:

- Modelización de la curva diaria de concentraciones de ozono para el periodo abril-septiembre.
- A partir de esta curva diaria, calculo de la AOT40.

Para llevar a cabo estos objetivos, se aplicaron 3 métodos distintos (tabla 3.2). Las curvas diarias de ozono (periodo abril-septiembre) para 4 estaciones de la Red de Calidad del Aire se compararon con las curvas diarias a partir de valores horarios modelizados. Al final, se comparan los valores de AOT40 medidos y los de AOT40 estimados a partir de promedios bisemanales (calculados por nosotros en base a los valores horarios) para todas las estaciones de la Red de Calidad del Aire. Una vez decidido el método que estimaba mejor los valores de AOT40, se aplicó la misma

metodología para obtener estimaciones de AOT40 a partir de los valores de promedios bisemanales de ozono medidos con dosímetros pasivos.

### **3.5. MODELIZACIÓN DE LA CURVA DIARIA DE OZONO**

Para obtener estimaciones de la AOT40 a partir de datos bisemanales de concentraciones de ozono (Gerosa et al., 2007), hay que conocer previamente la forma de la curva diaria de concentraciones de ozono. Esta curva diaria se puede modelizar a partir de la altitud relativa (diferencia entre la altitud en cada punto en los que se ha medido los niveles de ozono y la altitud más baja en un área de 5 km con centro cada punto medido) del punto (Loibl et al., 1994). Como se expondrá más adelante, en el presente estudio se pretende comprobar si esta aproximación (Método 1) puede ser mejorada aplicando una parametrización propia y un método de ajuste diferente, adaptados específicamente para los datos de la Comunidad Valenciana (Métodos 2 y 3). Una vez modelizada la curva diaria, en un segundo paso se procederá al cálculo de la AOT40, siguiendo en parte la metodología propuesta por Gerosa et al. (2007).

Inicialmente describiremos la metodología y la parametrización llevada a cabo por Loibl et al. (1994) para las estaciones de Austria (Método 1). Tomado esta metodología como base, posteriormente se describirán las modificaciones aplicadas en los otros dos métodos (Métodos 2 y 3).

Los pasos llevados a cabo para modelizar las curvas diarias fueron los siguientes:

- **Paso 1:** Ajuste no lineal entre las concentraciones de ozono y la altitud relativa para las diferentes horas del día

- **Paso 2:** Modelización de la dependencia del tiempo de los parámetros  $a$  y  $b$ .
- **Paso 3:** Modelización de la curva diaria en función de la altitud relativa y tiempo
- **Paso 4:** Modelización de la curva diaria en función de la altitud relativa y tiempo para la Comunidad Valenciana

En la tabla 3.2 se resumen los métodos aplicados en los sucesivos pasos que se han realizado:

**Tabla 3.2:** Síntesis de los tres métodos utilizados para modelizar la curva diaria de ozono y posterior cálculo de la AOT40

	<b>Método 1</b>	<b>Método 2</b>	<b>Método 3</b>
<b>Paso 1</b> (ajuste conc. $O_3$ vs $h_r$ )	Se toman de Loibl et al. (1994)	Ajuste en base a datos estaciones CCVV	Ajuste en base a datos estaciones CCVV
<b>Paso 2</b> (Modelización dependencia de parámetros $a$ y $b$ vs. $T$ )	- Ecuaciones de Loibl. (1994): Eq.2 y Eq.3 - Valores de los parámetros tomados de Loibl et al. (1994)	- Ecuaciones de Loibl. (1994): Eq.2 y Eq.3 - Valores de los parámetros calculados para CCVV	- Ecuaciones de ajuste múltiplo de Lorentz: Eq. 5 y Eq. 6 - Valores de los parámetros calculados para CCVV
<b>Paso 3</b> (Modelización curva diaria)	Eq. 4	Eq. 4	Eq. 7
<b>Paso 4</b> (Aplicación a estaciones de la Comunidad Valenciana)	Ajustada a la media abril-septiembre	Ajustada a la media abril-septiembre	Ajustada a la media abril-septiembre

## Descripción del Método 1

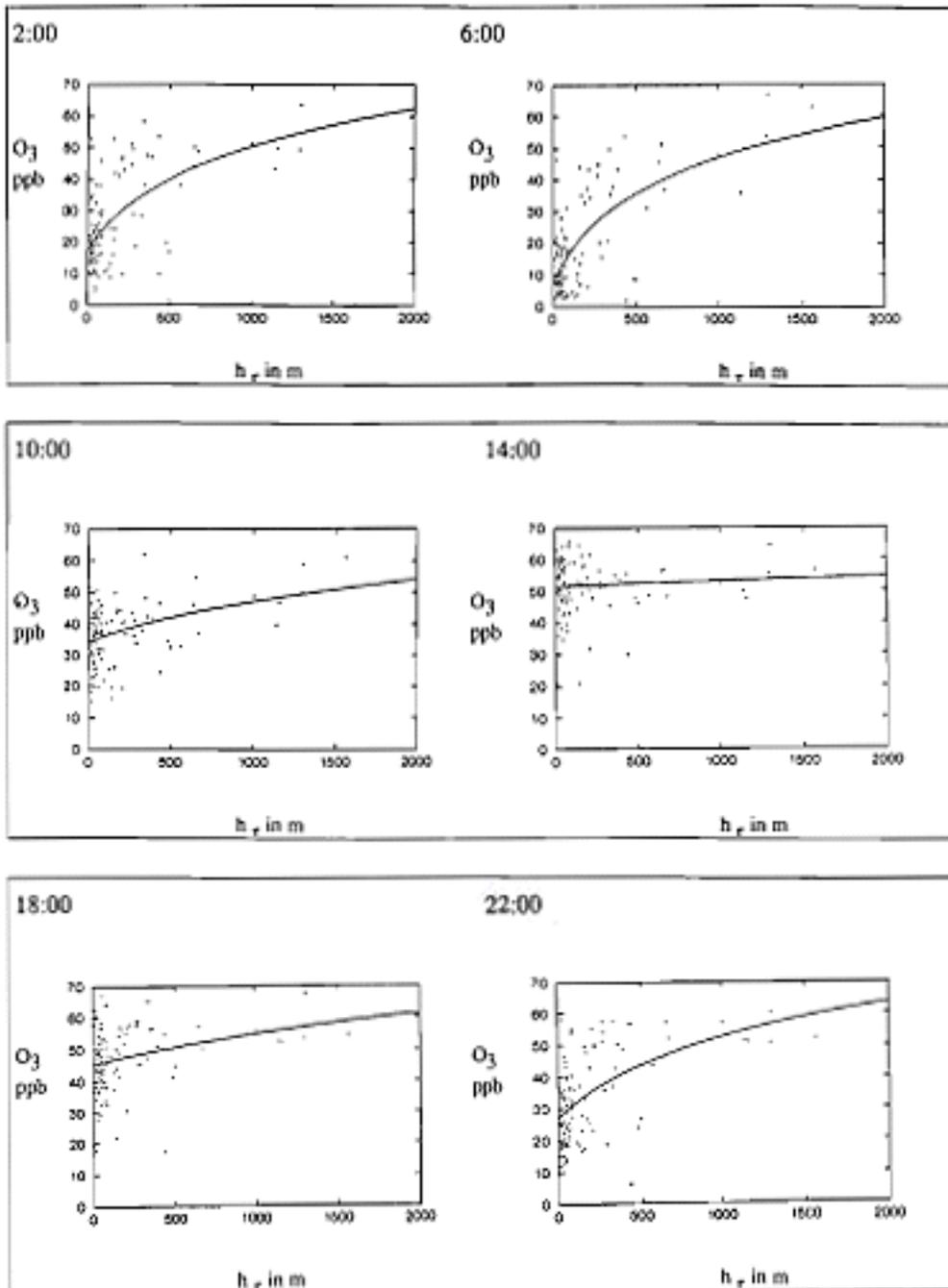
El método 1 supone asumir la parametrización desarrollada por Loibl et al. (1994) para Austria y aplicarla a las estaciones de la Comunidad Valenciana.

Para modelar la curva diaria de concentraciones de ozono se aplicó el siguiente modelo de dependencia entre la altitud relativa del punto,  $h_r(x,y)$ , y la concentración de ozono  $O(h_r(x,y))$  (Loibl et al., 1994):

$$O(h_r(x,y)) = a \ln\left(\frac{h_r(x,y)}{100} + b\right) \quad [\text{Eq.1}]$$

- **PASO 1: Ajuste no lineal entre las concentraciones de ozono y la altitud relativa para las diferentes horas del día**

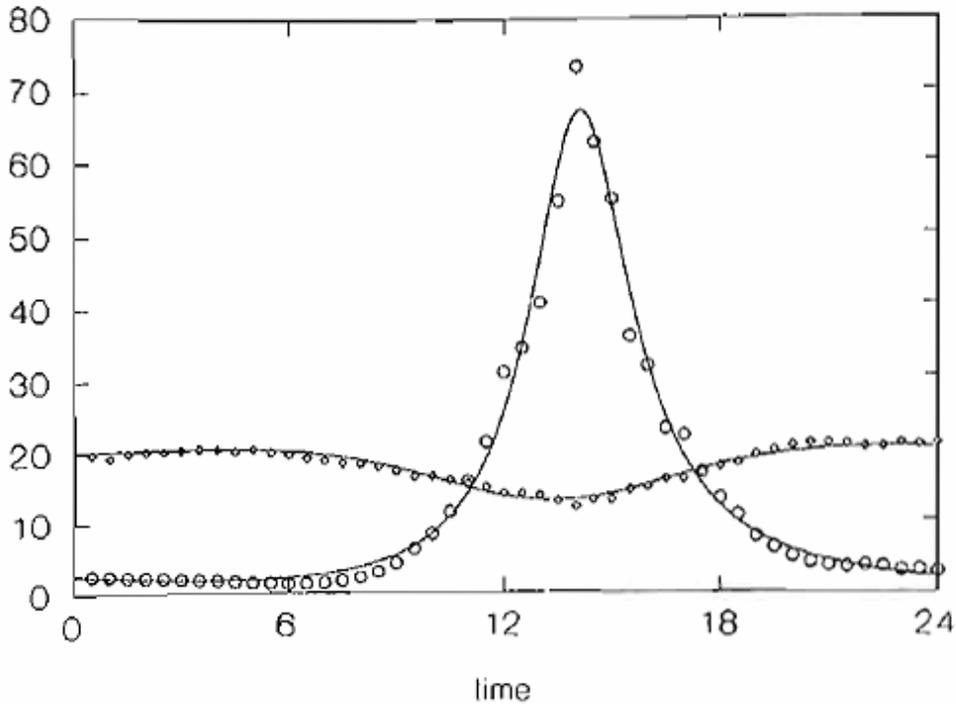
Aplicando un método de ajuste no lineal en base a la ecuación Eq.1, Loibl et al. (1994) calcularon los parámetros  $a$  y  $b$  para cada hora del día considerando todas las estaciones rurales de Austria. En la Figura 3.6 se muestra las funciones de dependencia de la altitud relativa para diferentes horas del día que se presentan en la publicación de Loibl et al. (1994). Se puede observar como hay una variación diaria de las concentraciones de ozono, con concentraciones más semejantes hacia el mediodía en todos los puntos independientemente de la  $h_r$  y grandes diferencias por la noche (valores más altos de los niveles de ozono en las localidades con  $h_r$  elevadas y valores muy bajos para estaciones en zonas planas, con  $h_r$  bajos).



**Figura 3.6:** funciones de dependencia de la altitud relativa para diferentes horas del día en base a toda la red de calidad del aire de Austria (Loibl et al., 1994)

- PASO 2: Modelización de la dependencia del tiempo de los parámetros  $a$  y  $b$**

Los valores de  $a$  y  $b$  calculados a partir de los anteriores ajustes logarítmicos con la ecuación Eq. 1 para cada media hora siguen en patrón de la Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Variación diaria de los parámetros  $a$  y  $b$  respecto al tiempo en base a toda la red de calidad del aire de Austria ( $a$  representado con círculos,  $b$  con rombos) (Loibl et al., 1994)

Como queda patente en la Figura 3.7, estimando los parámetros  $a$  y  $b$  cada media hora emerge un patrón. Este patrón refleja el hecho de que la dependencia de la altitud varía de forma continua a lo largo del día. Por tanto, es posible modelizar la dependencia del tiempo de ambos parámetros mediante las siguientes ecuaciones:

$$a(t) = a_1 + a_2 e^{-(t - a_3)^2 a_4} \quad [\text{Eq. 2}]$$

donde  $t$  es la hora del día.

La aproximación realizada para la base de datos de Austria produjo los parámetros  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$  que se aportan en la Tabla 4.5 para el Método 1.

Para modelizar la dependencia del tiempo del segundo parámetro,  $b(t)$ , se utilizó la siguiente ecuación:

$$b(t) = \frac{b_1 t^2 + b_2 t + b_3}{b_4 t^2 + b_5 t + 10000} e^{-b_6 t} \quad [\text{Eq. 3}]$$

donde  $t$  es de nuevo la hora del día.

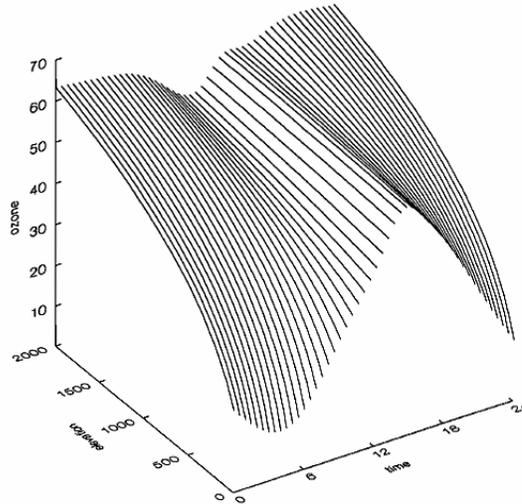
Los coeficientes resultantes para el ajuste realizado con los datos de Austria se aportan en la Tabla 4.5 para el Método 1.

- **PASO 3: Modelización de la curva diaria en función de la altitud relativa y tiempo**

Incluyendo las ecuaciones Eq.2 y Eq.3 en la ecuación Eq.1, se calculó el modelo general. La función resultante (Eq. 4) modeliza las concentraciones de ozono dependiendo de la altitud relativa  $h_r(x,y)$  y de la hora del día ( $t$ ):

$$O(h_r(x,y),t) = a_1 + a_2 e^{-t(t-a_3)^2 a_4} * \ln\left(\frac{hr(x,y)}{100} + \frac{b_1 t^2 + b_2 t + b_3}{b_4 t^2 + b_5 t + 10.000} e^{-b_6 t}\right) \quad [\text{Eq. 4}]$$

En la Figura 3.8 se representa esta función. Se puede observar la variación de las concentraciones de ozono frente a la altitud relativa y el tiempo.



**Figura 3.8:** Superficie de respuesta mostrando la variación de las concentraciones de ozono frente a la altitud relativa y el tiempo en base a toda la red de calidad del aire de Austria (Loibl et al., 1994)

- **PASO 4: Aplicación del Método 1 a la Comunidad Valenciana**

En este paso se representa la superficie de respuesta con el rango de  $h_r$  adecuado a la Comunidad Valenciana. Posteriormente se procede a comparar los resultados obtenidos mediante estimación con datos reales obtenidos mediante la Red de Calidad del Aire, concretamente en 4 estaciones, 2 a baja altitud y 2 en altura.

## Descripción del Método 2

Tomado como base la descripción del método 1, en este apartado expondremos únicamente las divergencias respecto al método 2. En este método, se utilizaron los datos de la red de calidad del aire de la Comunidad Valenciana y zonas adyacentes para realizar el ajuste no lineal entre las concentraciones de ozono y la altitud relativa a las diferentes horas del día (Paso 1). Dos de las estaciones (Sant Jordi y Vallibona), a baja y alta altitud, se han excluido de la modelización, con la finalidad de validar el modelo resultante. Con los resultados de este ajuste para la Comunidad Valenciana (paso 1) se modelizó la dependencia del tiempo de los

parámetros  $a$  y  $b$  usando las ecuaciones Eq. 2 y Eq. 3 de Loibl et al. (1994).

- **PASO 1: Ajuste no lineal entre las concentraciones de ozono y la altitud relativa para las diferentes horas del día**

Se aplicó un método de ajuste no lineal en base a la ecuación Eq.1 para cada hora del día (valor promedio de abril-septiembre). A partir de los 24 ajustes, uno para cada hora del día, se obtuvo los 24 valores de  $a$  y  $b$ .

- **PASO 2: Modelización de la dependencia del tiempo de los parámetros  $a$  y  $b$**

Los valores de  $a$  y  $b$  obtenidos en el paso 1 se representaron gráficamente y se obtuvo el mejor ajuste con las ecuaciones Eq.2 y Eq.3

- **PASOS 3 y 4: Modelización de la curva diaria en función de la altitud relativa y tiempo para la Comunidad Valenciana**

Se introducen las ecuaciones Eq.2 y Eq.3 en la ecuación Eq.1, calculándose el modelo general. La función resultante (Eq. 4) modeliza las concentraciones de ozono dependiendo de la altitud relativa  $h_r(x,y)$  y de la hora del día ( $t$ ). Posteriormente se compararon las curvas diarias obtenidas mediante estimación con las cuatro estaciones escogidas, estando dos de ellas, como se ha comentado anteriormente, fuera del proceso de modelización.

### **Descripción del Método 3**

El Método 3 fue idéntico al método 2 pero para el paso 2 (Modelización de la dependencia del tiempo de los parámetros  $a$  y  $b$ ) se utilizó un ajuste múltiplo con 5 funciones Lorentzianas. Como se verá en resultados, este ajuste reproduce mucho mejor que las

ecuaciones Eq.2 y Eq.3 la variación de ambos parámetros respecto a t.

- **PASO 1: Ajuste no lineal entre las concentraciones de ozono y la altitud relativa para las diferentes horas del día**

Idéntico al método 2

- **PASO 2: Modelización de la dependencia del tiempo de los parámetros a y b**

Como en el Método 2, se utilizaron los valores de a y b calculados a partir de los ajustes logarítmicos según la ecuación Eq. 1. La variación de a y b respecto al tiempo se representó previamente como se verá en el siguiente capítulo.

Sin embargo, a diferencia del Método 2 consideramos que la variación de a y b respecto a al tiempo (t) puede ser descrita mejor que con las Eq. 2 y 3 como el sumatorio de cinco funciones Lorentzianas. Se propuso el uso de las siguientes ecuaciones:

$$a(t) = y_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{(t - xc_i)^2 + w_i^2} \quad [\text{Eq. 5}]$$

$$b(t) = y'_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A'_i}{\pi} \frac{w'_i}{(t - xc'_i)^2 + w'_i{}^2} \quad [\text{Eq. 6}]$$

Donde  $y_0$  e  $y'_0$  son los valores en los que la función resultante de sumar las 5 curvas de Lorentz ( $i=1$  a  $5$ ) corta el eje de abscisas,  $A_i$  y  $A'_i$  son las áreas de las funciones,  $w_i$  y  $w'_i$  corresponden a la amplitud de las funciones y  $xc_i$  y  $xc'_i$  son parámetros referidos al centro de cada curva.

El procedimiento de ajuste para la variación diaria de a y b con 5 funciones lorentzianas se realizó con el programa informático Origin 6.1.

Y de manera análoga a lo descrito para el método 1, incluyendo las ecuaciones Eq.4 y Eq.5 en la ecuación Eq.1, se calculó el modelo general. La función resultante (Eq. 7) modeliza las concentraciones de ozono dependiendo de la altitud relativa  $h_r(x,y)$  y de la hora del día ( $t$ ) para el método 3:

$$O(h_r(x,y),t) = (y_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{(t - xc_i)^2 + w_i^2}) * \ln(\frac{hr(x,y)}{100} + y'_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A'_i}{\pi} \frac{w'_i}{(t - xc'_i)^2 + w'_i{}^2})$$

[Eq. 7]

- **PASOS 3 y 4: Modelización de la curva diaria en función de la altitud relativa y tiempo para la Comunidad Valenciana**

Se incluyen las ecuaciones Eq.5 y Eq.6 en la ecuación Eq.1, calculándose el modelo general. La función resultante (Eq. 7) modeliza las concentraciones de ozono dependiendo de la altitud relativa  $h_r(x,y)$  y de la hora del día ( $t$ ). Finalmente, al igual que en los métodos anteriores se procedió a la comparación de los datos estimados con los reales.

Para el cálculo de la AOT40 se han tenido en cuenta los valores horarios comprendidos entre las 8:00 y las 20:00 CET (=entre las 7:00 y las 19:00 UTC) y el periodo 1 Abril-30 Septiembre (Directiva EU 2008/50/CE). Para intentar evitar subestimar la AOT40 en el caso de pérdida de datos (p. ej., un periodo bisemanal sin medidas de ozono con los dosímetros), la AOT40 "bruta" se calculó sobre la base de los datos disponibles ponderando según la siguiente ecuación (Gerosa et al., 2007):

$$AOT40 = \frac{AOT40_{bruta}}{N_{dA}} N_{dT}$$

Donde:

$N_{dA}$  es el número de días en los que tenemos datos.

$N_{dt}$  es el número total de días del periodo de medida.

Para la aplicación de los métodos 2 y 3 anteriormente mencionados, se realizaron ajustes no lineales para cada hora del día entre la altitud relativa ( $h_r$ ) y las concentraciones de ozono. Para ello se ha utilizado el programa SPSS 15.0 para Windows (SPSS Inc., Chicago, USA). Para ajustar los parámetros  $a$  y  $b$  de las ecuaciones Eq.2, 3, 4 y 5, se utilizó el programa de ajuste de curvas Origin 6.1 (OriginLab Corp., Northampton, USA). Se ha llevado a cabo un ajuste no lineal basado en la suma de 5 funciones de Lorentz (*multipeak Lorentzian adjust*).

### **3.6. OBTENCIÓN Y CREACIÓN DE LAS CAPAS NECESARIAS UTILIZANDO HERRAMIENTAS SIG PARA LA MODELIZACIÓN DEL OZONO**

En este apartado se procede a detallar los procedimientos empleados para obtener las capas necesarias para la consecución del resultado final, es decir, los mapas con superficie continua con concentraciones de ozono.

#### **3.6.1. Cartografía base**

El primer paso fue georreferenciar todas las capas de partida: mapa de provincias, curvas de nivel, puntos de cota, mapa de usos del suelo y mapas con figuras de protección. En nuestro caso se utilizó el sistema de referencia European Datum 1950, coordenadas UTM zona 30N.

Para la representación de los puntos de muestreo se utilizó el programa ArcGis que permite representar datos puntuales en formato tabla a partir de las coordenadas guardadas en los campos de la misma. Los campos de la tabla fueron los siguientes:

nombre de la estación, coordenadas geográficas, altitud, distancia al mar, concentraciones de O<sub>3</sub> (medias, bisemanales).

### **3.6.2. Cálculo de un Modelo Digital de Elevaciones**

Para el cálculo de la  $h_r$  en la fórmula de Loibl y para el cálculo del mapa de concentración continua de ozono fue necesario calcular un Modelo Digital de Elevaciones (MDE). El cálculo del MDE se obtuvo a partir de la creación de un TIN, que se puede definir como Red Irregular Triangulada basada en triángulos formados por vértices o nodos según el método de triangulación de Delaunay. Cada punto tiene sus coordenadas X, Y y un valor Z, que en el caso del MDE son las altitudes. Estos puntos están conectados por nodos formando un conjunto de triángulos no superpuestos usados para representar una superficie. El cálculo de Z en un punto cualquiera del triángulo se obtiene por interpolación.

Para ello se usó la herramienta "CreateTIN" de la extensión 3DAnalyst de ArcGis. Como información de base para su cálculo se utilizó un fichero de curvas de nivel, un fichero de puntos de cota y un fichero de los límites administrativos de la Comunidad Valenciana, proporcionado por el departamento de Investigación Forestal de la Fundación CEAM.

### **3.6.3. Cálculo de $h_r$**

Para el cálculo de la AOT40 fue necesario obtener el valor de la altura relativa  $h_r$ . Para ello, a partir del MDE se creó un nuevo mapa en el que cada celda tuvo el valor de la elevación mínima en un vecindario con centro cada celda y distancia 5 km. A continuación, se restó al MDE el mapa de elevaciones mínimas obteniendo el mapa de valores de  $h_r$ .

#### **3.6.4. Unión de MDE y cálculo del logaritmo de la altura**

Al aumentar el número de puntos de muestreo a dos provincias vecinas fue necesario unir los MDE de estas zonas al MDE calculado en los pasos anteriores mediante la herramienta “mosaic” de ArcGis.

Este mapa se vectorizó a un fichero de puntos (shape) para su utilización como variable secundaria en el método de cokriging. La baja densidad de puntos de muestreo permitió modificar la resolución del MDE. La resolución utilizada fue 1 punto cada 4 km. Esta transformación permitió que los procesos de cálculo se obtuvieran de manera más rápida.

### **3.7. GEOESTADÍSTICA**

Para el cálculo del modelo de superficie continua de ozono se utilizó el método de interpolación conocido como cokriging. Este método se basa en el análisis de una variable secundaria con mayor número de datos para obtener un mapa continuo de la variable principal cuyo muestreo se ha realizado con menor densidad (concentraciones de ozono). Para ello, es necesario que ambas variables estén correlacionadas. En este estudio se realizaron pruebas con diferentes variables: distancia al mar, atitud relativa, la latitud y la altura como se expone en el siguiente punto.

Para el cálculo de las concentraciones de ozono se utilizó la extensión Geostatistical Analyst de ArcGis™ 9.2 de ESRI.

#### **3.7.1. Modelo de superficie continua para medias de ozono**

Como se ha comentado anteriormente el cálculo del cokriging se basa en la selección de una variable secundaria. Se hicieron varios

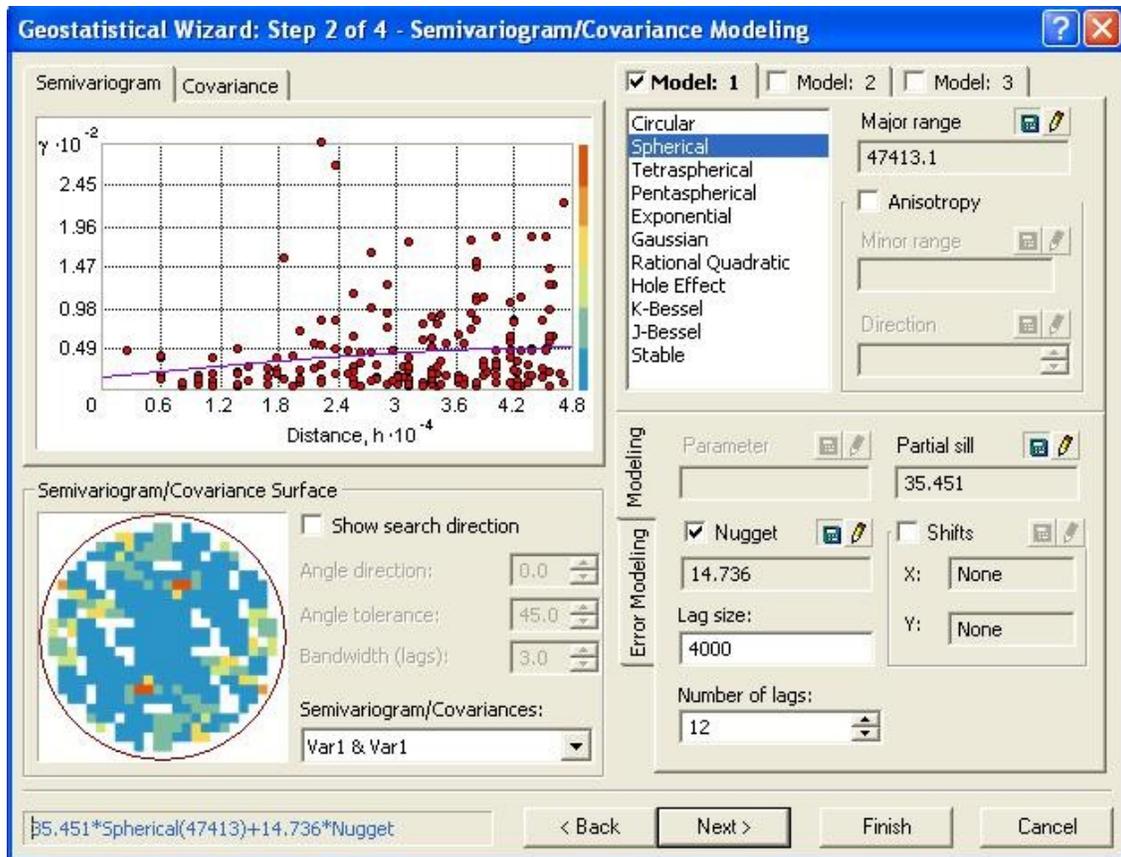
ensayos analizando diferentes variables (altura, latitud, distancia al mar y hr).

La elección de los parámetros para la realización del cokriging se ha realizado basándose en la literatura previa (Bytnerowicz et al., 2002; Bytnerowicz et al., 2003) y en las pruebas realizadas con nuestros propios datos.

Un factor importante fue seleccionar el intervalo de distancia  $h$  (*lag size*) debido a que nuestros datos estaban distribuidos de forma dispersa e irregular. Como ya se ha explicado en la introducción, por cada incremento de  $h$  se forman los pares de puntos a partir de los cuales se calcula el valor de la semivarianza. Utilizar un incremento de  $h$  demasiado grande podría perder correlaciones de rango corto, en cambio si se utilizara un valor de  $h$  pequeño, habría demasiados pares de puntos vacíos con lo cual no se podría conseguir medias representativas para algunos incrementos de "lag" (Babish., 2000). Se han hecho diferentes ensayos con distintos incrementos de  $h$  hasta conseguir variogramas que no tuvieran mucha dispersión y representaran suficientes pares de puntos.

Dentro de la extensión Geostatistical Analyst encontramos diferentes metodologías de cokriging. En este estudio se utilizó el simple cokriging adecuado cuando los datos no tienen una tendencia espacial subyacente, la variación espacial es estacionaria y una media conocida (Babish., 2000).

En la Figura 3.9 se muestra una captura de pantalla correspondiente a el cálculo del mapa del periodo abril-septiembre, aquí se puede observar la forma del semivariograma y los parámetros introducidos.



**Figura 3.9: Cálculo del semivariograma con el programa ArcGis**

Se ha elegido el modelo esférico, cuyo algoritmo se describió en la introducción por ser el más utilizado en los trabajos sobre la distribución de ozono (Bytnerowicz et al, 2002 y 2003). Además las pruebas realizadas con otros modelos no produjeron mejoras en la predicción.

Para analizar las superficies afectadas por concentraciones de ozono en diferentes figuras de protección (LIC's, ZEPA's, Parques Naturales, Microreservas de flora, Suelo forestal) las capas raster calculadas por cokriging fueron vectorizadas a una capa de polígonos.

### **3.7.2. Fiabilidad de los modelos**

La fiabilidad del modelo fue calculada mediante la técnica de validación cruzada (cross validation), consistente en eliminar un valor de la variable principal, calcular el semivariograma correspondiente y estimar el valor eliminado a partir de dicho semivariograma. Esto se realizó para todos los puntos obteniéndose una representación de los valores reales frente a los valores interpolados. A partir de estos resultados se analizó la presencia de errores altos y de áreas subestimadas o sobreestimadas. (isaaks and Srivrastava., 1989)

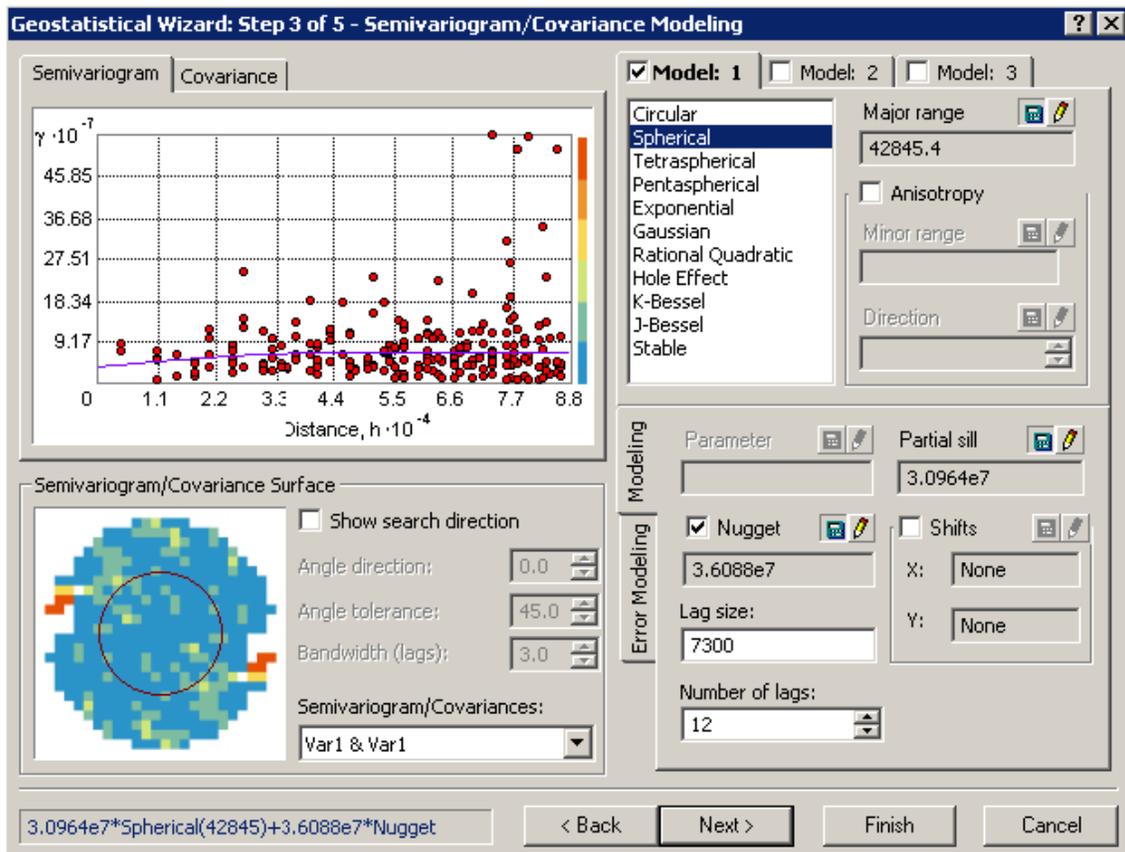
### **3.7.3. Modelo de superficie continua para la AOT40**

En este caso la interpolación de la AOT40 implicó una mayor dificultad ya que la correlación de los valores de AOT40 con la variable altura o  $h_r$  fue baja. Como se ha explicado anteriormente, esta métrica sólo tiene en cuenta los valores de ozono de las horas centrales del día. En esta franja horaria la diferencia entre los valores de puntos con baja y alta altitud fue menor en comparación a las diferencias de valores de ozono encontradas al considerar la media diaria.

Para el cálculo del modelo de superficie AOT40 se analizaron varios ensayos. Se realizaron diferentes aproximaciones utilizando el método de interpolación cokriging y kriging. La técnica del *disjuntive cokriging* fue la que menor error en la predicción mostró. Esta técnica realiza transformaciones en los datos y obtiene configuraciones de estos que si pueden ser explicados por el método kriging. El objetivo de este procedimiento es realizar transformaciones en los datos originales hasta encontrar homogeneidad en la información, utilizar la técnica de cokriging y

posteriormente realizar la transformación inversa. Un estudio más detallado en este sentido puede ser encontrado en Chica (1987), Deutsch y Journel (1998), Rivoirard (1991),

Se utilizó como covariable una capa de puntos cada 4 km que representaban valores de  $h_r$ . El tamaño de incremento de  $h$  escogido fue ligeramente superior a los mapas de medias situándose en 7300 (Fig. 3.9)



**Figura 3.9:** Cálculo del semivariograma con el programa ArcGis

#### 3.7.4. Fiabilidad de los modelos para la AOT40

La fiabilidad del modelo se ha comprobado de la misma manera que para los mapas de medias, mediante la técnica de validación cruzada (crossvalidation).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

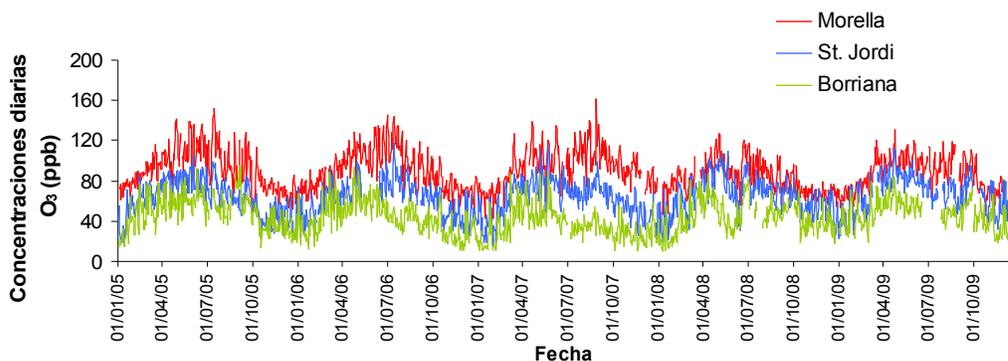
---

### 4.1. NIVELES DE OZONO

En el siguiente apartado daremos a conocer, centrándonos en el periodo abril-septiembre, los resultados obtenidos a partir de la red de muestreo, analizando su distribución temporal y los valores promedio y máximos bisemanales. La correlación existente entre las concentraciones de ozono y la altura ha permitido obtener mapas de superficie continua con concentraciones de ozono producidos mediante herramientas geoestadísticas.

#### 4.1.1. Niveles de ozono en 2007 respecto a otros años

En las siguientes gráficas se representan los niveles de ozono del año 2007 en el contexto de los años anteriores y posteriores (desde 2005 a 2009) para tres estaciones de la Red de Calidad del Aire de la Comunidad Valenciana a diferentes altitudes, de mayor a menor altitud: Morella, Borriana y Sant Jordi (Fig 4.1.). Puede observarse como hay un claro patrón estacional, el ozono disminuye cada año en invierno, cuando la actividad fotoquímica es menor, y aumenta en primavera y verano. Por lo que respecta al año, 2007, la figura 4.1. permite observar que los niveles de ozono medidos en ese año fueron semejantes a los años anteriores y, en el caso de Morella, algo más elevados que en los dos años posteriores.



**Figura 4.1:** Variación estacional en los años 2005 a 2009 de los niveles diarios de ozono en tres estaciones de la Red de Calidad del Aire de la Comunidad Valenciana. Morella es la estación a mayor altitud, seguida de St. Jordi y de Borriana.

#### 4.1.2. Niveles de ozono en el periodo abril-septiembre 2007: distribución temporal

Tal como se ha mostrado en la Fig. 4.1. los niveles de ozono presentan sus máximos en primavera y verano. A continuación, nos centraremos en ese periodo de máximos (abril-septiembre) del año 2007, que son el objeto del presente estudio. En ese periodo se realizaron las medidas con dosimetría pasiva complementarias de las medidas de la Red de Calidad del Aire para caracterizar espacialmente las concentraciones de ozono en la Comunidad Valenciana. Con la finalidad de poder comparar y representar ambos tipos de medidas conjuntamente, con los datos de la red de calidad del aire se han calculado valores bisemanales (14 días) a partir de los valores horarios.

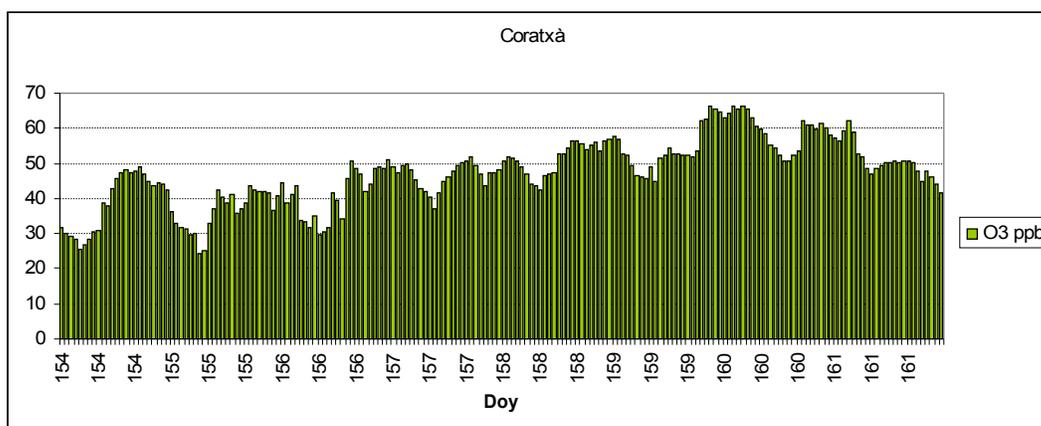
En el apéndice 1 se incluyen los gráficos con las concentraciones de ozono en forma bisemanal para todos los puntos, además de

mapas con las concentraciones puntuales para los periodos bisemanales.

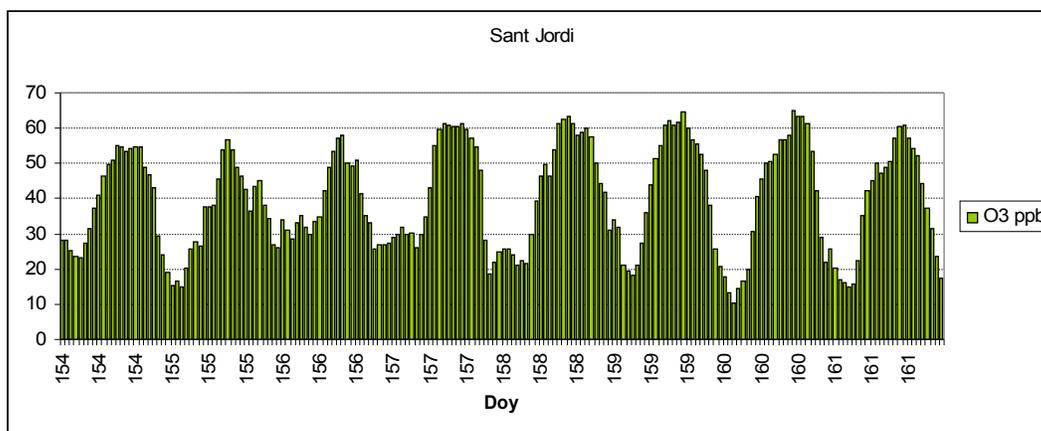
Por lo que respecta a los niveles de ozono medidos en los diferentes periodos, se detallan en la siguiente tabla (Tabla 4.1). El número del periodo se refiere al número de la semana contando desde principio de año, es decir la primera semana del año es la semana 1 y así sucesivamente. Considerando todas las localidades, se detecta que el periodo con niveles medios más elevados son las semanas 22-23 (30/05/2007 a 13/06/2007). Este periodo se caracterizó por presentar varios días con temperaturas muy elevadas. En las figuras 4.2.a y 4.2.b se puede observar como aumentan los valores de ozono en dos localidades. Cada día el pico central del día es un poco más elevado. Otros periodos con valores muy altos corresponden a los periodos 16 y 18 (abril-mayo), 30 y 34 (julio-agosto). Por el contrario, los niveles más bajos se midieron en el periodo 38, a finales de septiembre (19/09/2007 a 02/10/2007), seguido del periodo 36, también en septiembre, lo que se corresponde con un comienzo de bajada de las temperaturas. Cabe destacar una cierta heterogeneidad espacial; por ejemplo en algunas zonas de Castellón, los periodos 16 y 18 presentaron valores relativamente más altos, mientras que en otras zonas de la Comunidad Valenciana no se observan estos picos posiblemente relacionados con condiciones locales particularmente favorables para la formación de ozono (temperatura, recirculación de los contaminantes).

**Tabla 4.1:** Promedio y desviación estándar de las concentraciones de ozono en los diversos periodo bisemanales, considerando todas las estaciones.

PERIODO	Media (ppb)	Desvest (ppb)
(abril)14	38.80	8.24
(abril)16	43.33	12.20
(mayo)18	42.11	8.50
(mayo)20	39.36	9.40
(mayo-junio)22	44.14	10.26
(junio)24	39.40	7.55
(junio)26	38.77	10.66
(julio)28	37.67	7.85
(julio)30	40.07	8.69
(agosto)32	38.86	9.21
(agosto)34	41.74	9.55
(septiembre)36	33.24	11.35
(septiembre)38	30.80	10.13



**Figura 4.2.a:** Valores horarios de ozono, en el eje de las x el día del año, el valor 160 corresponde al 9 de junio.



**Figura 4.2.b:** Valores horarios de ozono, en el eje de las x el día del año, el valor 160 corresponde al 9 de junio.

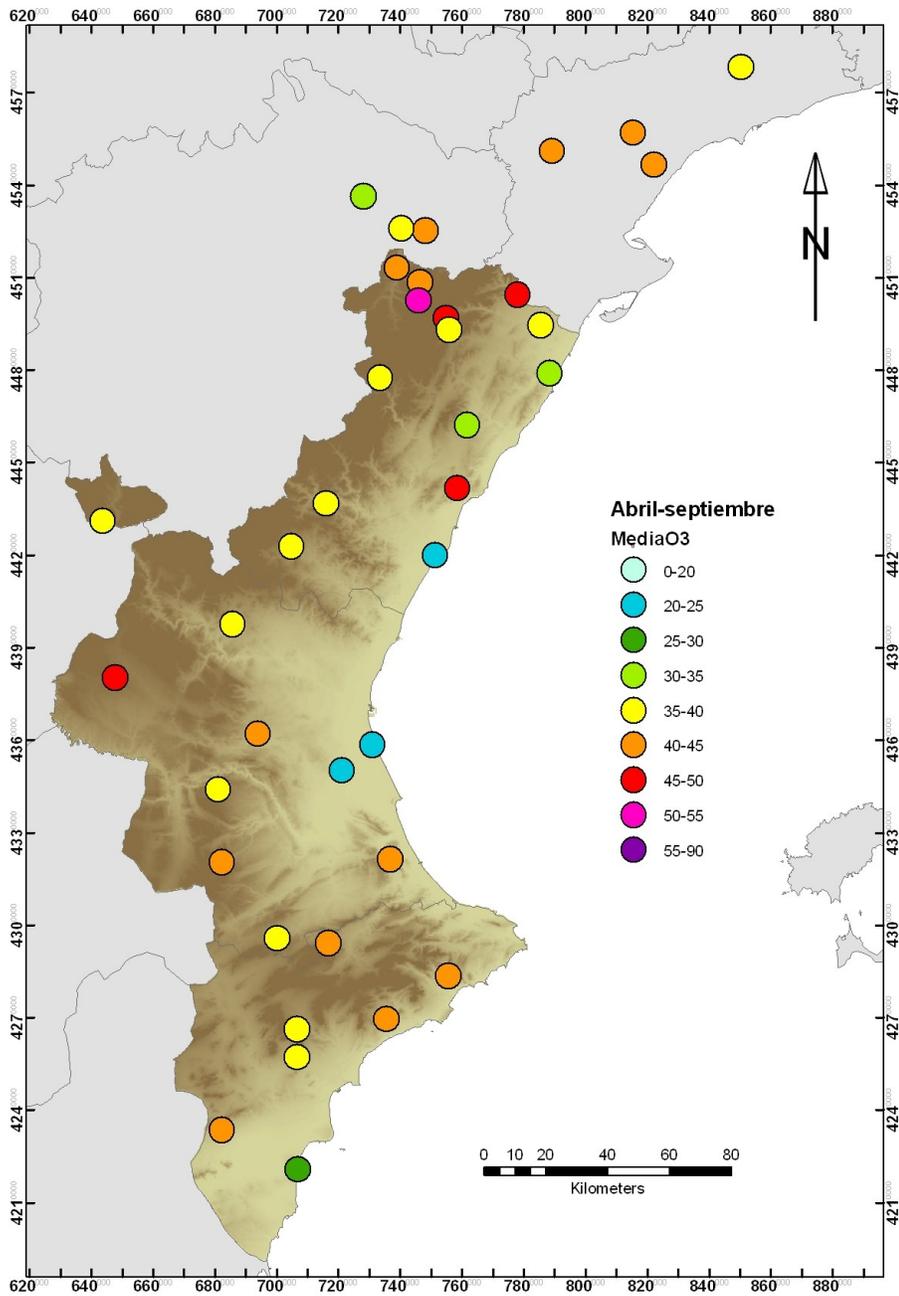
### 4.1.3. Niveles de ozono en el periodo abril-septiembre 2007: valores promedio y máximos bisemanales

En la tabla 4.2 se observan los niveles promedios y máximos bisemanales para el periodo abril-septiembre de 2007.

**Tabla 4.2:** Niveles promedio de ozono para el periodo abril-septiembre de 2007 y nivel máximo bisemanal medido. Se incluyen medidas con analizadores en continuo (Redes de Calidad del Aire) y con dosímetros pasivos.

<b>PUNTO</b>	<b>Media (ppb)</b>	<b>Máxima (ppb)</b>
Agost	39.50	54.66
Albatera	43.49	68.15
Alborache	43.33	75.09
Ayora	44.12	58.50
Bartola	47.30	71.85
Benicarló	30.48	39.33
Borriana	20.61	29.29
Caudete Fuentes	45.87	54.33
Cirat	36.40	43.50
Coratxar	42.45	53.78
Cortes de Pallàs	39.30	50.07
Guardamar del Segura	27.10	31.69
Mariola	44.70	64.63
Montduver	42.44	63.01
Morella	51.40	62.04
Ontinyent	39.06	46.44
Peira	24.76	30.38
Relleu	40.12	57.28
Saler	24.61	33.16
Sant Jordi	37.08	42.21
Serra Bernia	44.27	59.16
Sorita del Maestrat	40.11	44.93
Tibi	37.50	47.38
Torre Endomenech	32.50	41.10
Vallanca	39.55	49.25
Vallibona (Tossal Gros)	48.73	65.65
Vallivana	39.42	64.77
Vilafranca	39.46	44.34
Villar del Arzobispo	36.54	41.20
Viver	36.14	43.00
Monagrega	32.43	45.49
Cebollera	43.87	66.17
Ginebrosa	38.87	43.07
Mestral	38.30	45.63
La Senia	45.88	59.82
Gandesa	41.15	48.83
Guiamets	40.98	46.75
R4-Vandellos1	44.40	51.76

La distribución espacial de estos valores promedios para los puntos de medida se representa en la figura 4.3.

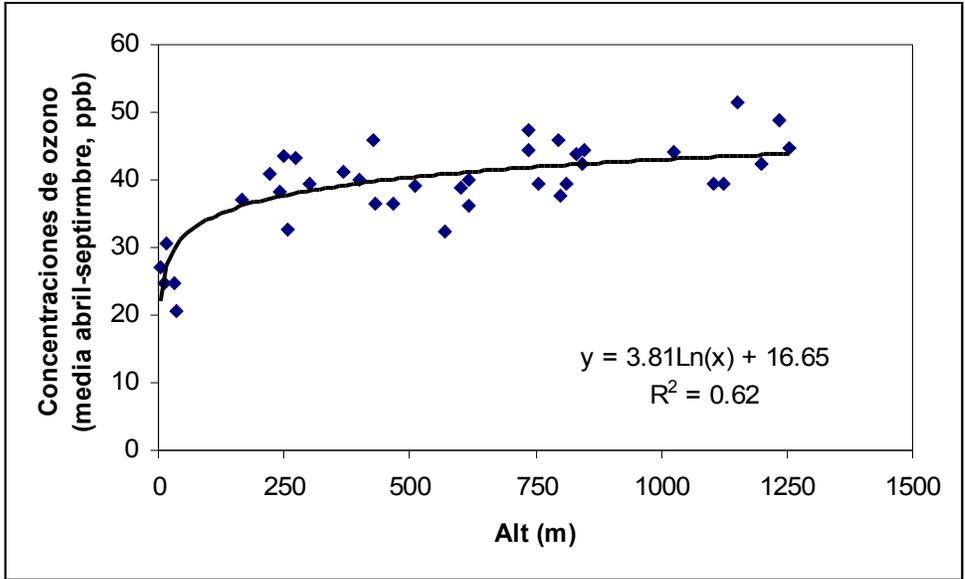


**Figura 4.3:** Valores promedio para el periodo abril-septiembre de 2007

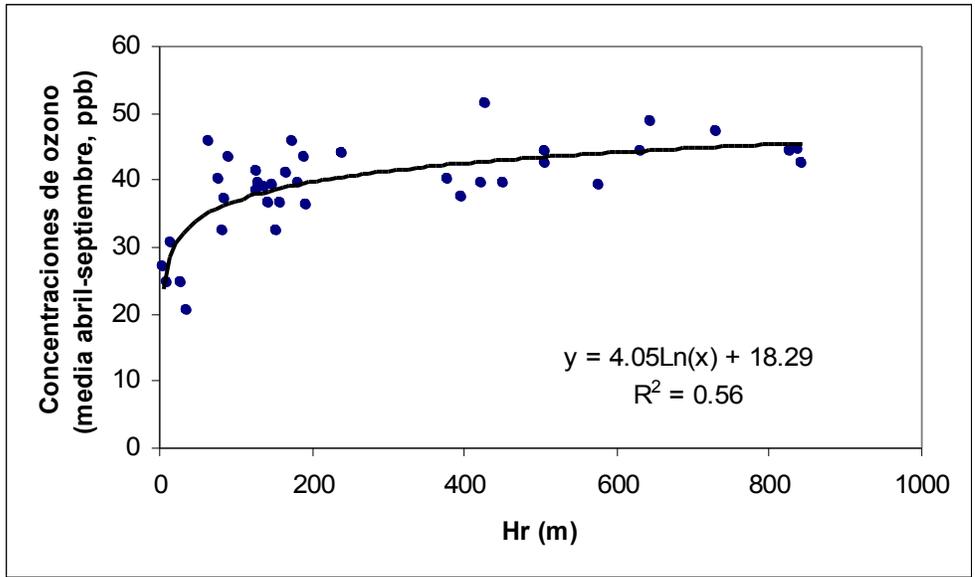
Las localidades de baja altitud, normalmente cercanas al mar como Borriana, El Saler, Guardamar del Segura o Benicarló, fueron las que presentaron valores promedio más bajos, mientras que los valores más altos correspondieron a zonas elevadas del interior como Morella, Vallibona o Caudete de las Fuentes. Sin embargo se encontró alguna excepción como el caso del Monte Bartolo, donde se midieron también valores elevados posiblemente relacionados con una influencia local de la Plana de Castelló. Los valores máximos bisemanales medidos en el periodo abril-septiembre fueron igualmente más bajos en las citadas localidades costeras. Las localidades anteriormente citadas con promedios abril-septiembre más elevados presentaron también los valores máximos bisemanales entre los más altos, si bien localidades como Albaterra o Alborache, pese a presentar valores promedio abril-septiembre intermedios, destacan por presentar un episodio bisemanal entre los más altos.

#### **4.1.4. Correlación de los niveles de ozono con la altitud**

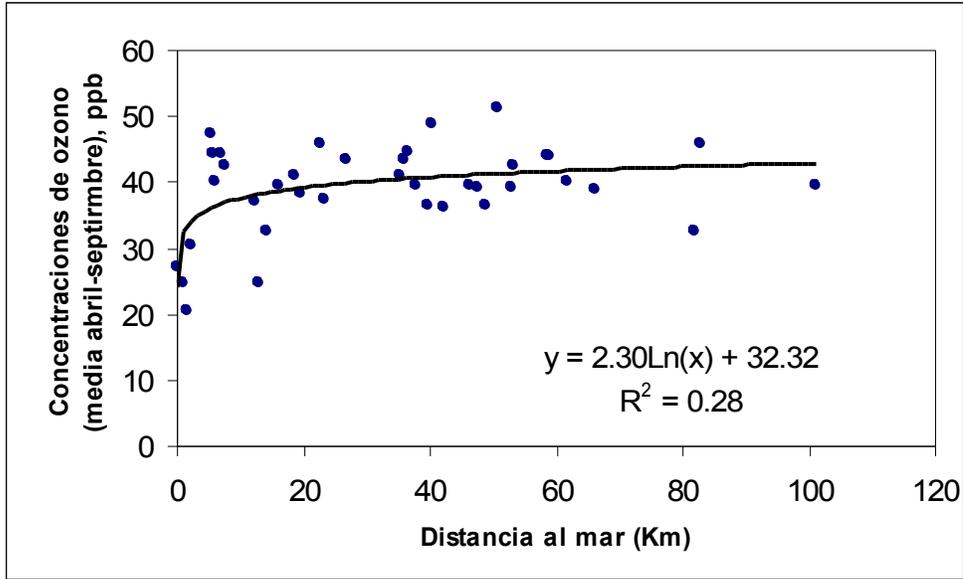
En las figuras 4.4, 4.5, 4.6 se representa la relación existente entre la altitud, la distancia al mar y la *hr* y las concentraciones de ozono medias en el periodo abril-septiembre. Las concentraciones medias de ozono aumentaron con la altitud y con la *hr*. La variable altura fue la que mostró una mayor correlación con la concentración de ozono ( $R^2=0.62$ ). La existencia de cierta correlación entre estas dos variables permitieron utilizar la técnica geostadística de cokriging para estimar la distribución de las concentraciones de ozono en este periodo en toda la Comunidad Valenciana a partir de la red de medidas.



**Figura 4.4:** Correlación entre las concentraciones medias de ozono (periodo abril-septiembre) y la altitud de todas las localidades consideradas en este estudio.



**Figura 4.5:** Correlación entre las concentraciones medias de ozono (periodo abril-septiembre) y la hr de todas las localidades consideradas en este estudio.

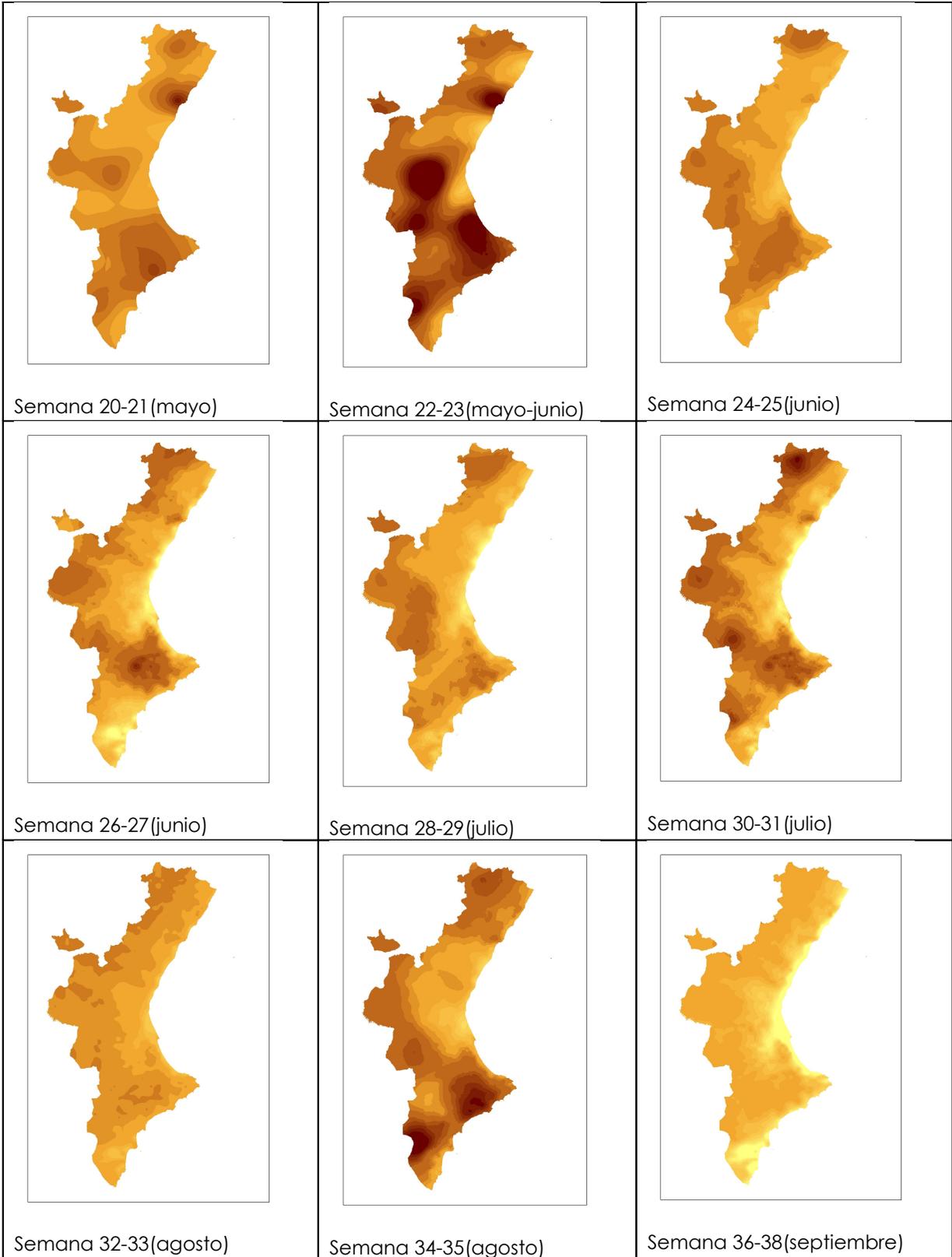


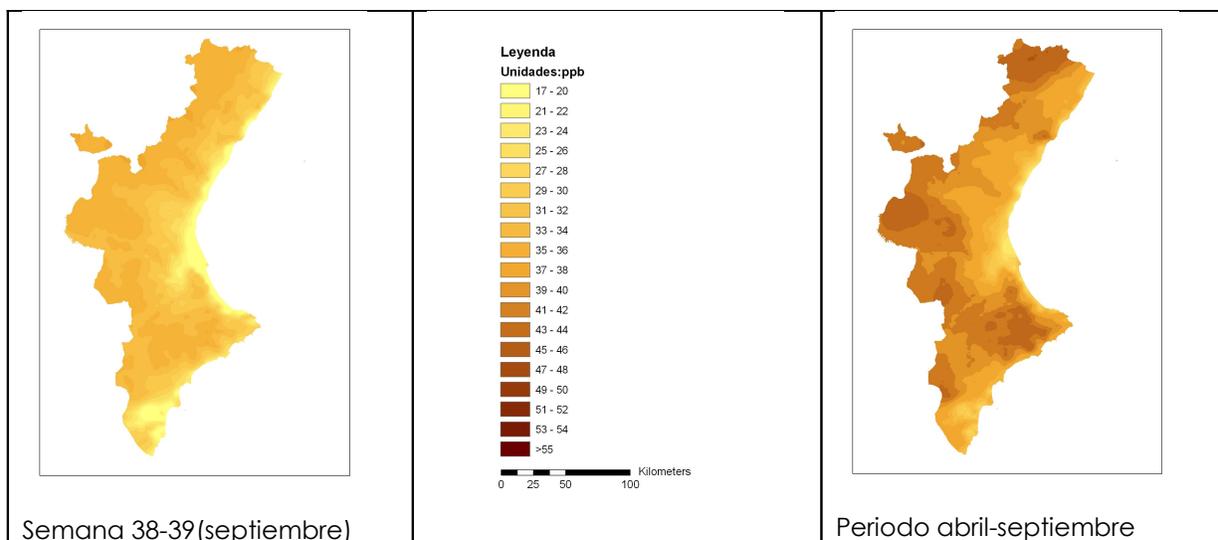
**Figura 4.6:** Correlación entre las concentraciones medias de ozono (periodo abril-septiembre) y la distancia al mar de todas las localidades consideradas en este estudio.

#### **4.1.5. Modelos de superficie continúa para medias bisemanales creados por cokriging**

Se han creado 10 modelos con la distribución de concentraciones de ozono a partir de medias bisemanales y un modelo adicional con los promedios de abril-septiembre (Fig. 4.7). La comparación de los modelos y la organización temporal de los mismos ayuda a analizar los cambios temporales en la concentración de ozono.

Los mapas bisemanales muestran que las mayores concentraciones de ozono se dan en zonas rurales con mayor altitud y las menores concentraciones se observan en las llanuras litorales. Los periodos con valores más elevados se producen en la semana 22, 30 y 34 (mayo, junio, agosto). Estos modelos temporales muestran la gran variabilidad espacio-temporal de las concentraciones de ozono. El mapa de síntesis del periodo abril-septiembre muestra una zona de máximos en els Ports-Alt Maestrat, zonas del interior del Valle del Turia (p. ej. Caudete de las Fuentes) y valores también relativamente elevados en las montañas del sur de Valencia y Norte de Alacant. Se trata de zonas rurales elevadas que reciben los aportes de precursores desde las zonas urbanas que se encuentran en la llanura. Cada zona está relacionada con las tres grandes concentraciones urbanas, las ciudades de Castelló, Valencia y Alacant.





**Figura 4.7:** Mapas de medias bisemanales y media de todo el periodo donde se muestra la variación espacial y temporal de las concentraciones de ozono.

#### 4.1.6. Fiabilidad de los modelos

En la tabla 4.3 se observa el error, error estándar y error estandarizado procedente de la validación cruzada realizada por el geostatistical analyst, en este proceso el programa va quitando los puntos uno a uno y posteriormente los compara con el valor estimado.

No obstante la consistencia del modelo se podría aumentar, ampliando la densidad de la red de muestreo. Aunque se ha aumentado la Red de Calidad del Aire con 17 dosímetros pasivos dando una buena cobertura, sería interesante para futuros estudios completar esta red.

**Tabla 4.3:** Tabla procedente de la validación cruzada realizada por el geostatistical analyst.

Plot	Medido	Predicho	StdError	Error	Stdd_Error
Vallanca	39.55	41.51	6.12	1.96	0.32
Caudete Fuentes	45.87	40.76	6.04	-5.11	-0.84
Cortes de Pallàs	39.30	42.25	5.89	2.95	0.50
Albatera	43.49	36.98	6.02	-6.51	-1.08
Ayora	44.12	40.46	5.95	-3.66	-0.62
Villar del Arzobispo	36.54	39.16	6.05	2.61	0.43
Alborache	43.33	36.69	5.94	-6.64	-1.12
Ontinyent	39.06	41.31	5.81	2.25	0.39
Viver	36.14	38.83	5.88	2.69	0.46
Tibi	37.50	41.38	5.48	3.88	0.71
Agost	39.50	37.25	5.49	-2.25	-0.41
Guardamar del Segura	27.10	30.63	6.11	3.53	0.58
Cirat	36.40	38.78	5.84	2.38	0.41
Mariola	44.70	40.93	5.81	-3.77	-0.65
Peira	24.76	31.06	5.71	6.30	1.10
Monagrega	32.43	39.62	5.79	7.19	1.24
Saler	24.61	21.30	5.74	-3.31	-0.58
Vilafranca	39.46	42.26	6.00	2.81	0.47
Relleu	40.12	38.58	5.91	-1.53	-0.26
Montduver	42.44	37.57	6.05	-4.87	-0.81
Sorita del Maestrat	40.11	42.13	5.15	2.02	0.39
Ginebrosa	38.87	40.16	5.17	1.29	0.25
Morella	51.40	42.83	5.02	-8.57	-1.71
Coratxar	42.45	45.93	4.96	3.47	0.70
Cerollera	43.87	40.52	5.29	-3.35	-0.63
Borriana	20.61	30.88	5.97	10.27	1.72
Vallibona (Tossal Gros)	48.73	43.55	4.94	-5.18	-1.05
Serra Bernia	44.27	37.87	6.00	-6.40	-1.07
Vallivana	39.42	44.88	5.05	5.46	1.08
Bartolo	47.30	35.84	5.84	-11.47	-1.96
Torre Endomenech	32.50	39.91	5.89	7.41	1.26
La Senia?	45.88	39.44	5.62	-6.44	-1.15
Sant Jordi	37.08	37.76	5.51	0.68	0.12
Benicarló	30.48	31.05	5.82	0.57	0.10
Gandesa	41.15	39.10	6.04	-2.05	-0.34
Guiamets	40.98	39.47	5.58	-1.51	-0.27
R4-Vandellos1	44.40	39.63	5.71	-4.77	-0.84
Mestral	38.30	37.59	6.08	-0.71	-0.12
Promedios	39.06	38.58	5.72	-0.48	-0.09

Se ha utilizado la misma metodología para la creación de todos los modelos de concentración de ozono. Debido a la variación espacial y temporal de las concentraciones de ozono, los

variogramas y consecuentemente los parámetros para la predicción del error fueron diferentes para cada periodo. La metodología aplicada ha sido consistente para todos los modelos presentados. Como ejemplo se muestra cómo se ha calculado el mapa para el periodo abril septiembre.

1. Se ha aplicado una transformación logarítmica para la variable secundaria que es la altura.

2. El incremento de  $h$  escogido fue 4000 m

3. El efecto pepita 14,736

4. El alcance 47413 m

5. Modelo aplicado esférico

Los errores de predicción (ppb) de la superficie resultante fueron:

- Media del error: -0.4836

- Root Mean Square (media cuadrática del error): 4.894

- Average Standard error (error medio estándar): 5.728

- Mean standardized (error medio estandarizado): -0.0859

- Root Mean Square standardized (media cuadrática estandarizada): 0.86

- Diferencia entre RMS y el error medio estándar: -0.834

Para considerar que un modelo es válido la media del error debe estar lo más próxima a 0, el error medio estandarizado también debe aproximarse a 0, la media cuadrática del error debe ser lo más baja posible, la diferencia entre el error medio estándar y la media cuadrática del error debe ser lo menor posible y la media cuadrática estandarizada debe estar lo más próxima a uno.

La elección del mejor modelo en base a los citados estadísticos no proporcionó una respuesta clara sobre cual era el método que

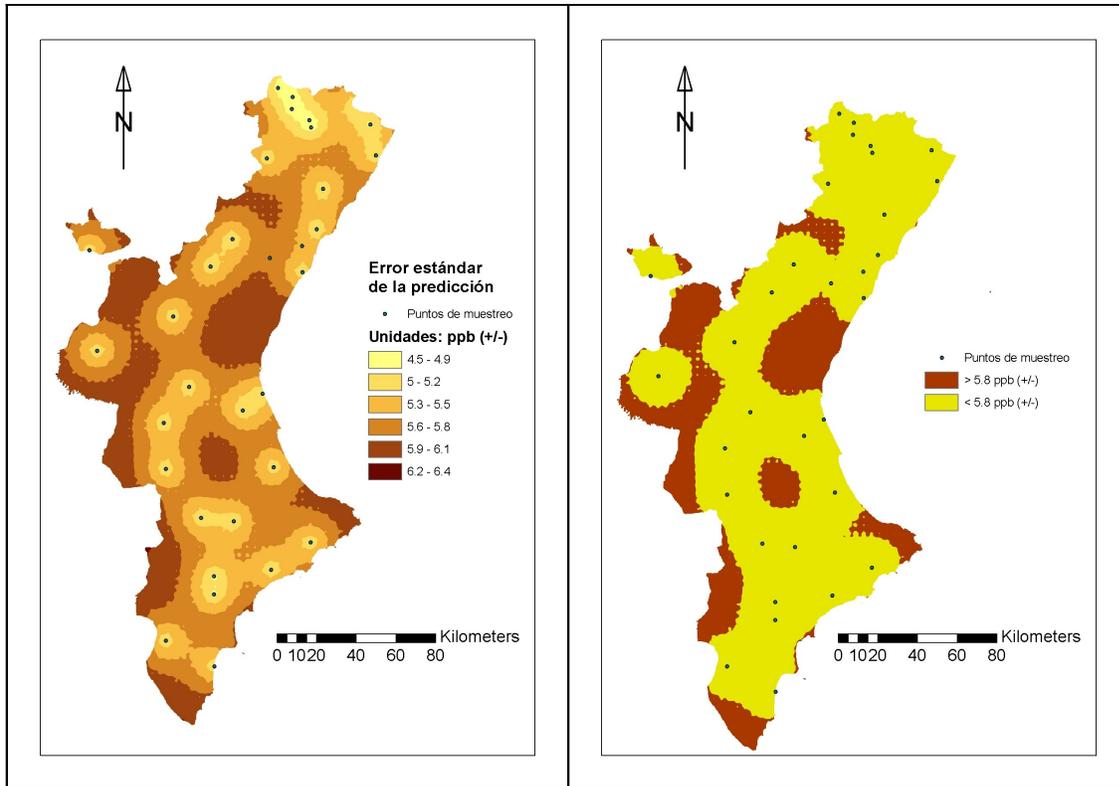
más ajustadamente reproducía la distribución de ozono. Por esto y debido a una relativamente baja cobertura de puntos de muestreo se adoptó la metodología que producía los mapas con superficies suavizadas frente a otros modelos que presentaban superficies más rugosas. Debido a estas razones el algoritmo escogido ha sido el modelo esférico de cokriging con la elevación como variable secundaria y ha sido utilizado para la creación de todos los mapas de predicción de medias de ozono.

El mapa de concentración de ozono tiene un valor máximo de 46.34 ppb y un valor mínimo de 20.65 ppb

Se ha calculado un mapa que muestra el error estándar de la predicción, utilizando exactamente el mismo algoritmo que para generar el mapa de concentraciones (Fig. 4.8 derecha).

Este mapa revela una variación entre 4.5 y 6.5 ppb. Aumentando la red de muestreo se podría conseguir una mayor precisión en la estimación de la concentración de ozono.

Con el objetivo de localizar las áreas en las que se recomendaría densificar la red de mediciones, se generó un mapa binario a partir de la reclasificación del mapa de errores anterior (Fig. 4.8 izquierda). Las celdas con valores 0 indican errores por encima de 5.8 ppb. Las celdas con valores 1 indican errores por debajo de 5.8 ppb.



**Figura 4.8:** Representación del error estándar en la predicción (**izquierda**) y su reclasificación (**derecha**) Las zonas oscuras representan áreas en las que sería conveniente aumentar la red de muestreo

#### 4.1.7. Relación de zonas con altas concentraciones de ozono con las figuras de protección

Como ya se ha comentado en la introducción el ozono es un contaminante relevante tanto para los cultivos como para la vegetación (Krupa & Manning, 1988; Krupa *et al.*, 2000; Calatayud *et al.*, 2007). Además, este contaminante puede sumarse a otros factores de estrés para la vegetación como pueden ser las plagas, otros contaminantes, sequías prolongadas que de forma sinérgica podrían provocar un decaimiento a largo plazo de las masas forestales. Por otro lado, no hay que olvidar que el ozono también es nocivo para animales y seres humanos.

Consecuentemente será importante determinar zonas de alto valor para la flora y fauna en las que haya altas concentraciones de ozono. Para ello, los mapas de concentración de ozono fueron vectorizados generando mapas de polígonos con valores entre 20 y 45 ppb. Sobre esta capa se superpuso la cartografía de figuras de protección nacionales o europeas (ZEPA, LIC, Parques Naturales).

Aunque los valores medios con los que ha sido calculado este mapa pueden proceder de concentraciones diarias y picos muy diferentes, proporcionan una idea de las zonas con mayor riesgo relativo.

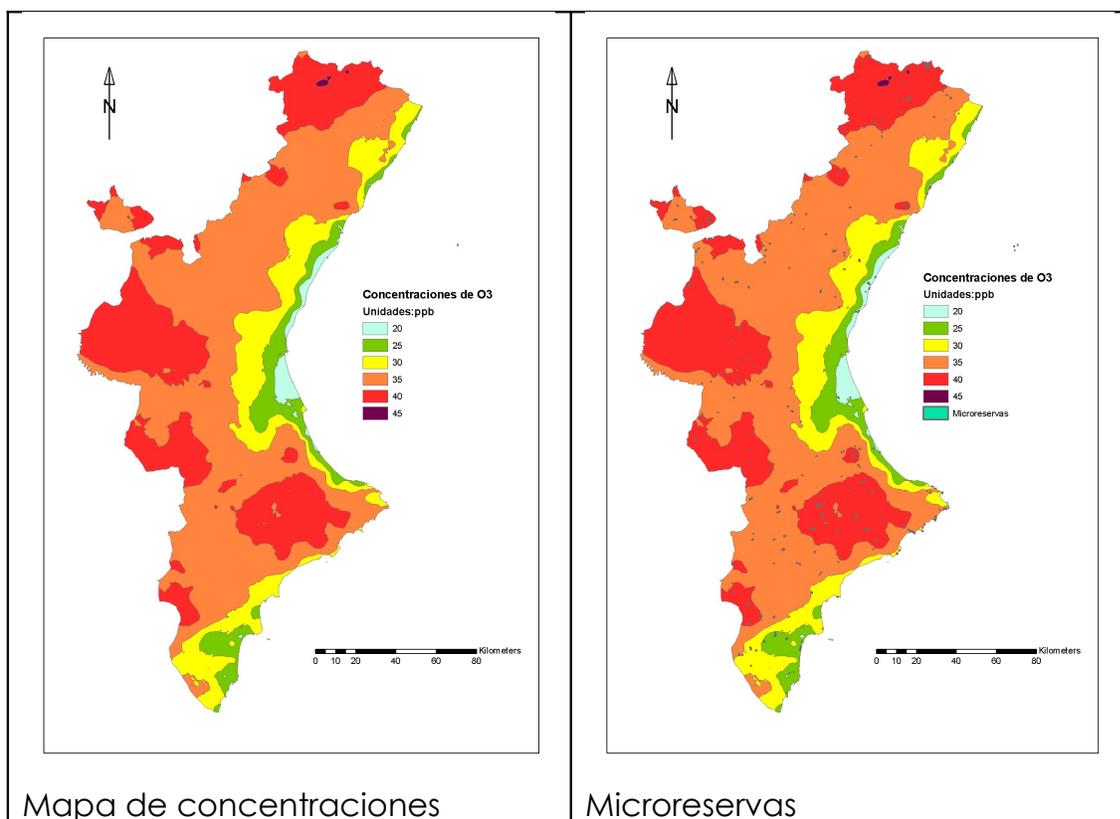
Como se puede apreciar en la tabla 4.4, un 27% de la superficie total de la Comunidad Valenciana tuvo una concentración de ozono superior a las 40 ppb de media para el periodo abril septiembre, y un 78% superó las 35 ppb de media.

Por lo que se refiere a la superficie forestal, teniendo en cuenta diferentes ecosistemas, bosques, matorral, prados, bosques de ribera y áreas recreativas, se obtuvo que un 40% de la superficie total superó las 40 ppb de media y un 93% superó las 35 ppb. En cuanto a los Parques Naturales, en un 20% de su superficie se superó las 40 ppb de media y un 65% las 35 ppb (Fig. 4.9), (tabla4.4).

Como se puede observar en los mapas una gran parte de la superficie de Parques Naturales, Microreservas, LIC y ZEPA se encuentran dentro de las zonas donde observan las mayores concentraciones.

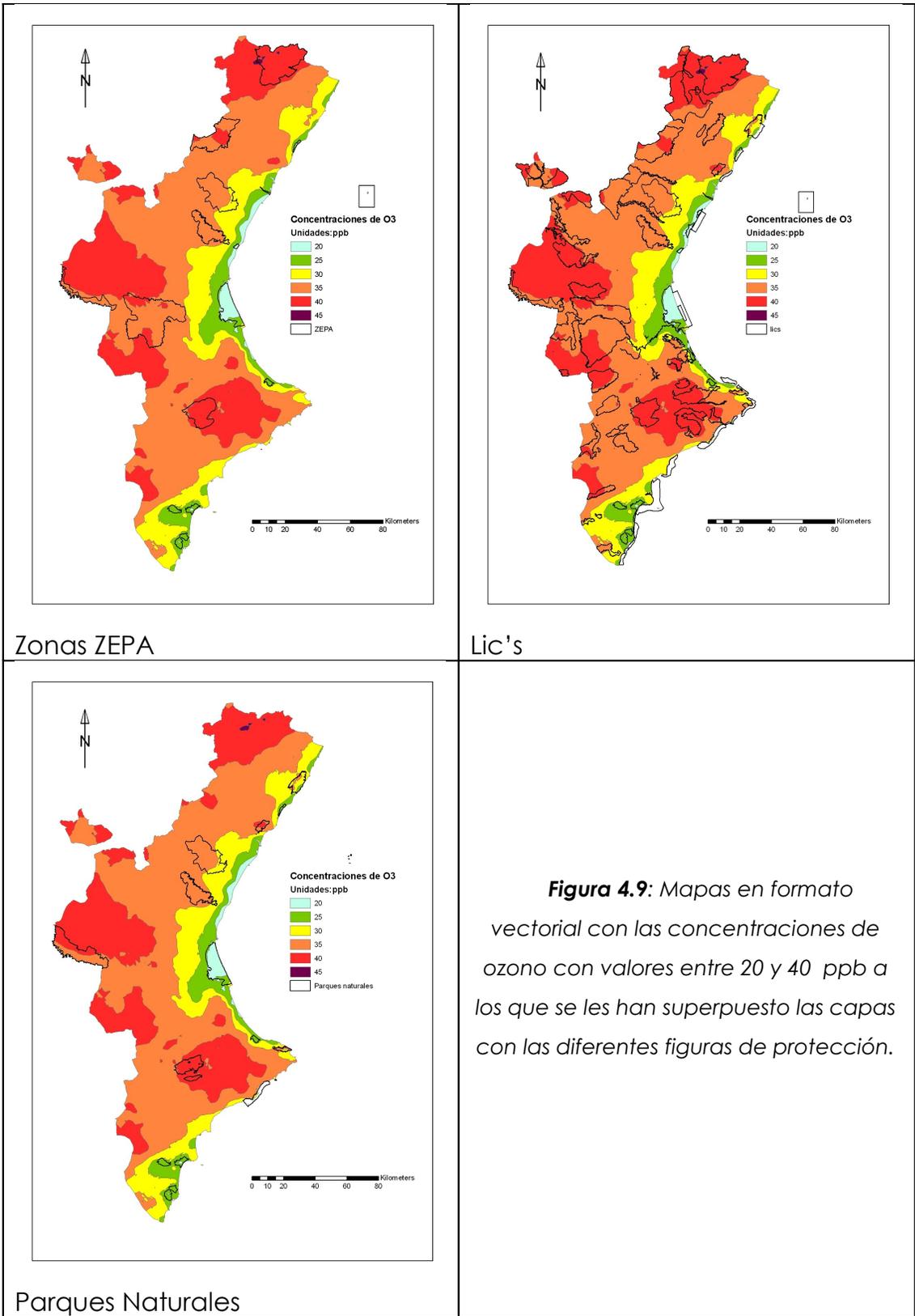
**Tabla 4.4:** Superficies afectadas por diferentes concentraciones de ozono.

Superficie afectada	Concentraciones de O <sub>3</sub>		
	<35ppb	35-40 ppb	40-45 ppb
Superficie total C.V	22%	51%	27%
Superficie forestal	7%	53%	40%
Parques Naturales	35%	45%	20%
Microreservas	21%	38%	41%
LIC	18%	44%	38%
ZEPA	15%	49%	36%



Mapa de concentraciones

Microreservas



**Figura 4.9:** Mapas en formato vectorial con las concentraciones de ozono con valores entre 20 y 40 ppb a los que se les han superpuesto las capas con las diferentes figuras de protección.

**4.2. MODELIZACIÓN DE LA CURVA DIARIA DE OZONO**

Como ya se ha desarrollado en el apartado de material y métodos se han aplicado tres metodologías distintas basadas en el modelo de Loibl et al. (1994). En este apartado se expondrán los resultados de los tres métodos. Se vuelve a mostrar las formulas utilizadas, para una mejor comprensión de las diferencias entre los tres métodos.

### **Método 1**

En este método se utilizan tanto las fórmulas desarrolladas por Loibl et al (1994), como sus parámetros calculados en base a datos de Austria.

#### **Paso 1**

Se aplica la ecuación 1 a los datos de Austria

$$O(h_r(x, y)) = a \ln\left(\frac{h_r(x, y)}{100} + b\right)$$

#### **Paso 2**

Se modelizan los parámetros a y b utilizando las ecuaciones 2 y 3

$$a(t) = a_1 + a_2 e^{-(t-a_3)^2 a_4} \quad [\text{Eq. 2}]$$

$$b(t) = \frac{b_1 t^2 + b_2 t + b_3}{b_4 t^2 + b_5 t + 10000} e^{-b_6 t} \quad [\text{Eq. 3}]$$

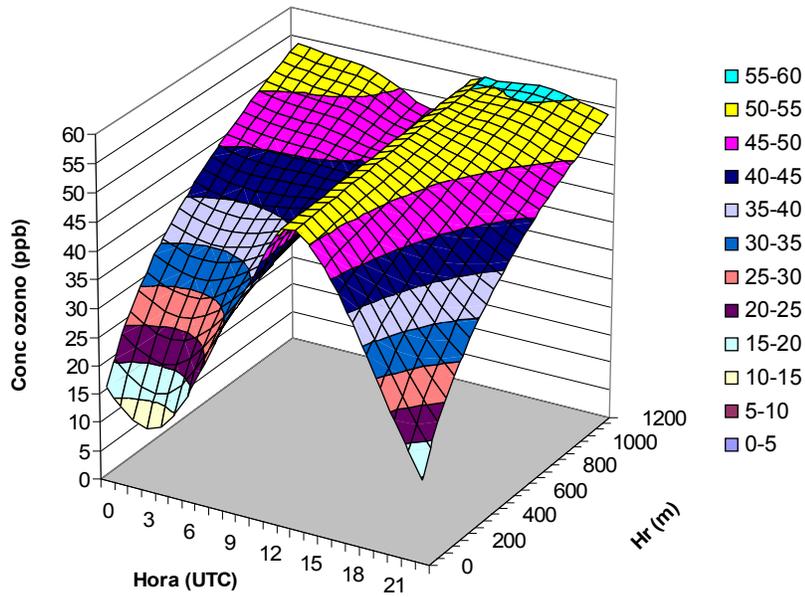
#### **Paso 3**

Se introducen las ecuaciones 2 y 3 en la ecuación 1 resultando la ecuación 4

$$O(h_r(x, y), t) = a_1 + a_2 e^{-t(t-a_3)^2 a_4} * \ln\left(\frac{hr(x, y)}{100} + \frac{b_1 t^2 + b_2 t + b_3}{b_4 t^2 + b_5 t + 10.000} e^{-b_6 t}\right) \quad [\text{Eq. 4}]$$

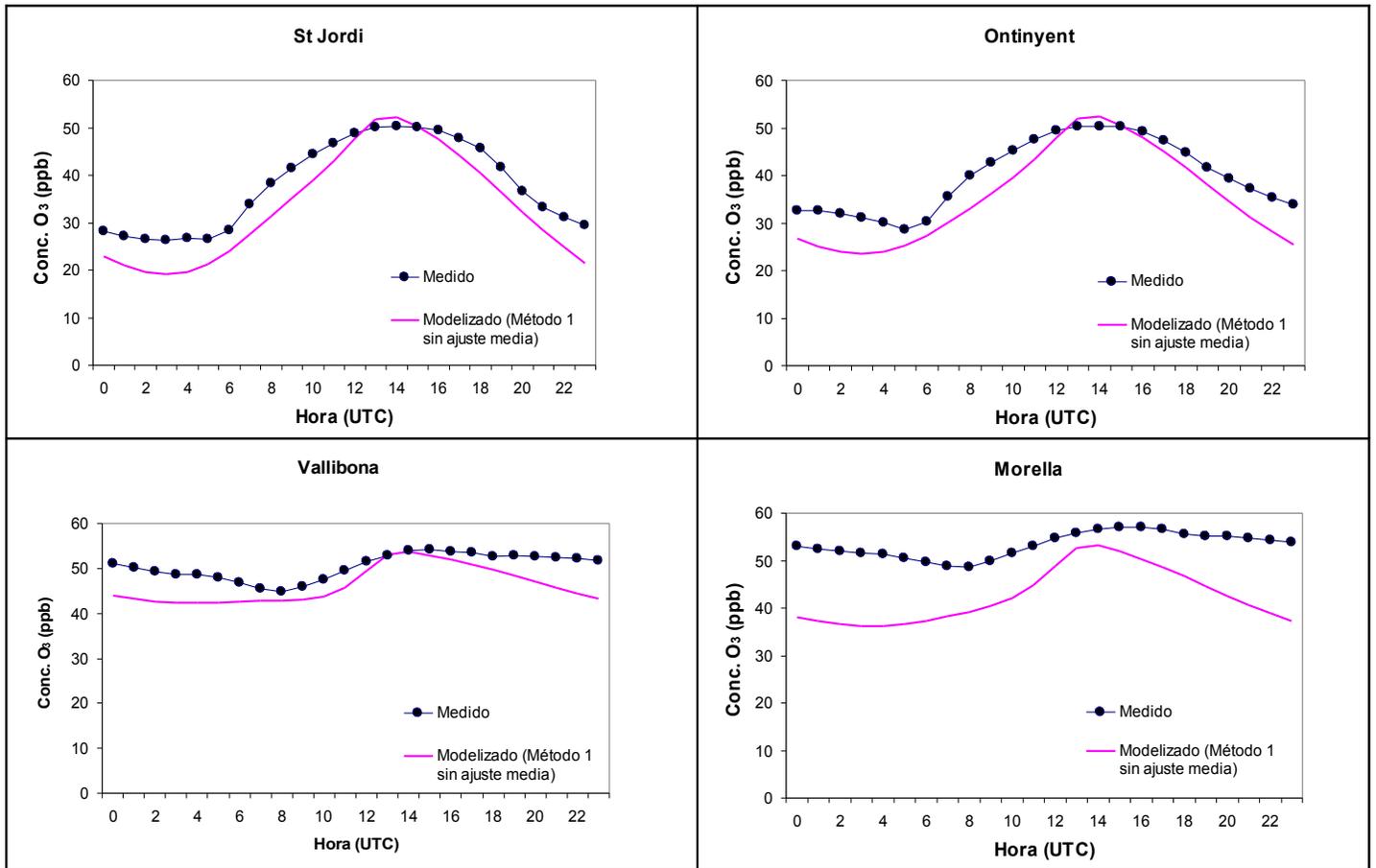
#### **Paso 4**

La aplicación del Método 1 a la Comunidad Valenciana produjo la siguiente superficie de respuesta de las concentraciones de ozono respecto a la hora del día y la altitud relativa (Fig. 4.10)



**Figura 4.10:** Superficie de respuesta de las concentraciones de ozono respecto a la hora del día y la altitud relativa para el periodo abril-septiembre obtenida tras aplicar el método 1.

Para cuatro localidades representativas, si comparamos la curva diaria (promedio abril-septiembre) medida con la modelizada, teniendo en cuenta la  $h_r$  de cada localidad, obtenemos la siguiente figura (Fig. 4.11).

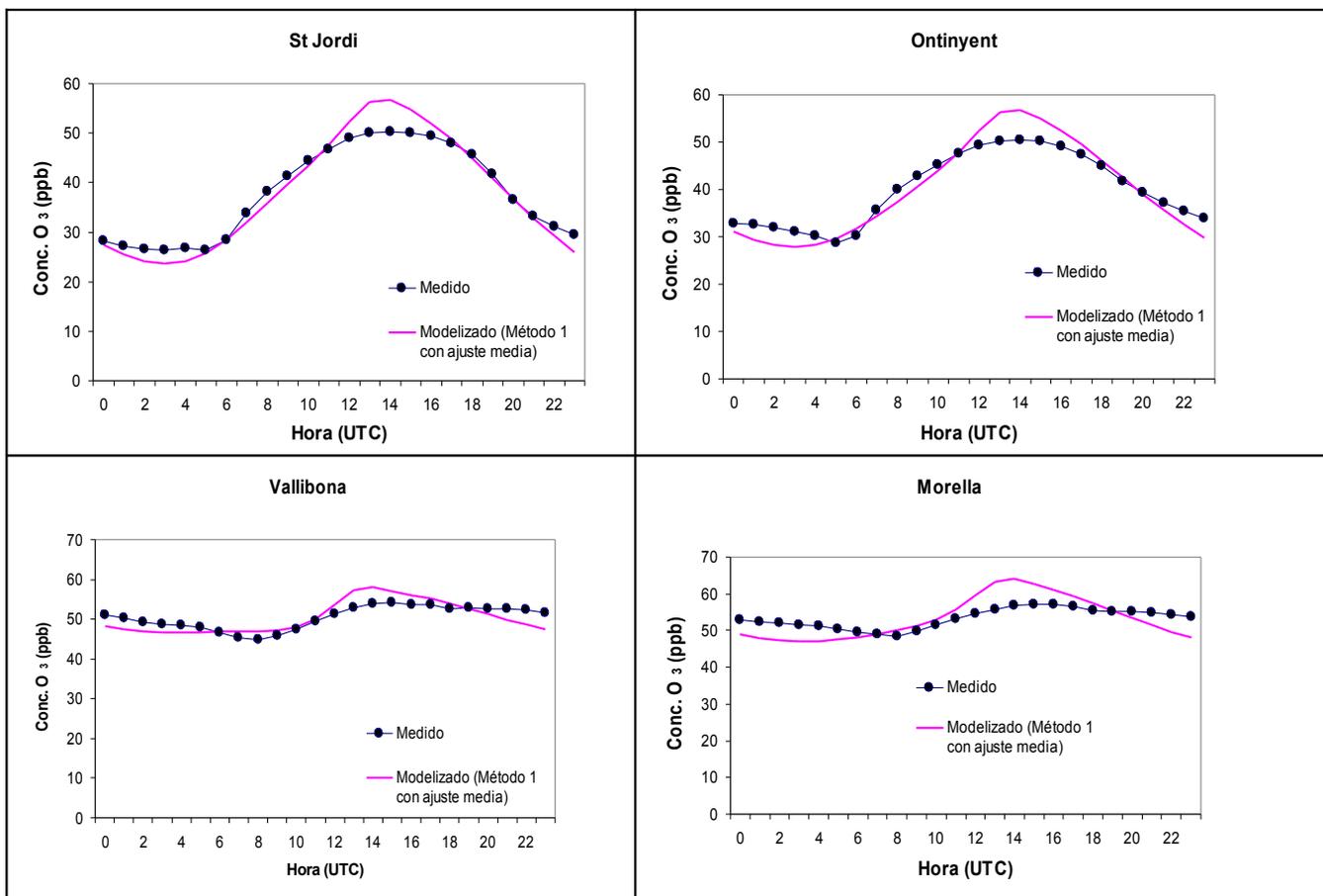


**Figura 4.11.:** Ajuste entre los valores horarios promedio medidos para el periodo abril-septiembre para 4 localidades y la misma curva diaria modelizada según el método 1. Vallibona y St. Jordi son un control ya que no se han incluido en los ajustes (pasos 1 y 2) a partir de los cuales se ha derivado el método 1. Los valores horarios no se han ajustado a la media del periodo abril-septiembre.

Como se puede observar en la figura anterior, la aplicación del modelo de Loibl et al. (1994) con sus parámetros a nuestra zona de estudio subestimó los niveles de ozono durante prácticamente todo el día.

Si la media resultante de las 24 horas del día se ajusta con la media medida para todo el periodo abril-septiembre, se obtiene la Figura 4.12 para las 4 estaciones. En este caso, hay una sobreestimación de los niveles en la parte central del día y el perfil

diario presenta un importante pico acusado que no se ajusta bien al perfil medido.



**Figura 4.12:** Ajuste entre los valores horarios promedio medidos para el periodo abril-septiembre para 4 localidades y la misma curva diaria modelizada según el método 1. Vallibona y St. Jordi son un control ya que no se han incluido en los ajustes (pasos 1 y 2) a partir de los cuales se ha derivado el método 1. Los valores horarios se han ajustado a la media del periodo abril-septiembre.

## Metodo 2

En este método se utilizan las ecuaciones de Loibl et al, (1994). Los parámetros fueron calculados utilizando datos propios. En el método 2, se utilizaron los datos de la red de calidad del aire de la Comunidad Valenciana y zonas adyacentes para realizar el ajuste no lineal entre las concentraciones de ozono y la altitud relativa a las diferentes horas del día.

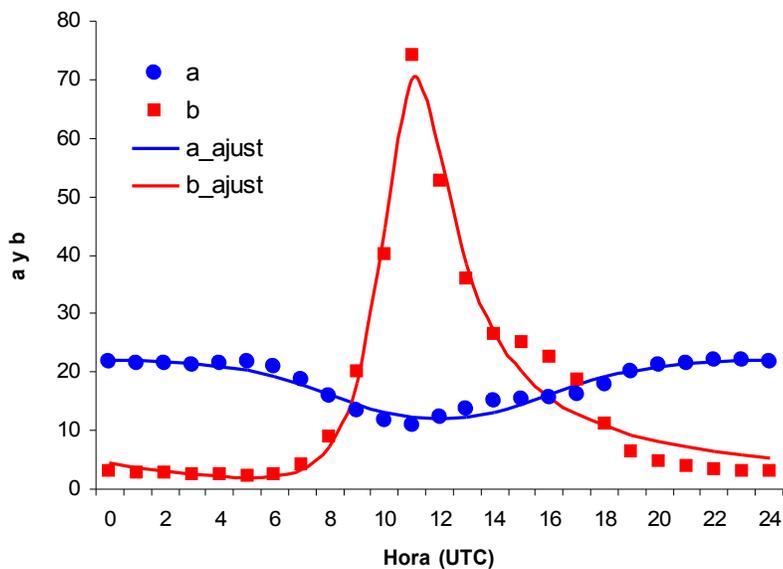
### Paso 1

Se aplica la ecuación 1 usando datos propios

$$O(h_r(x,y)) = a \ln\left(\frac{h_r(x,y)}{100} + b\right)$$

### Paso 2

Los valores de  $a$  y  $b$  calculados a partir de los anteriores ajustes logarítmicos se representan en la siguiente figura (Fig. 4.13). Se puede observar que en el caso de las estaciones de la Comunidad Valenciana hay un pequeño pico secundario que no se presenta al realizar los ajustes con los datos de Austria. Este pico secundario refleja una situación más compleja que en el caso de Austria y viene determinado por el hecho de que algunas estaciones del interior presentan máximos que se alargan más a lo largo de la tarde.



**Figura 4.13.:** Variación diaria de los parámetros  $a$  y  $b$  respecto al tiempo y ajustes utilizando las ecuaciones Eq. 2 y Eq. 3 en base a los datos de la red de de calidad del aire de la Comunidad Valenciana.

El mejor ajuste que obtenemos aplicando las ecuaciones originales de Loibl et al. (1994)

$$a(t) = a_1 + a_2 e^{-(t-a_3)^2 a_4} \quad [\text{Eq. 2}]$$

$$b(t) = \frac{b_1 t^2 + b_2 t + b_3}{b_4 t^2 + b_5 t + 10000} e^{-b_6 t} \quad [\text{Eq. 3}]$$

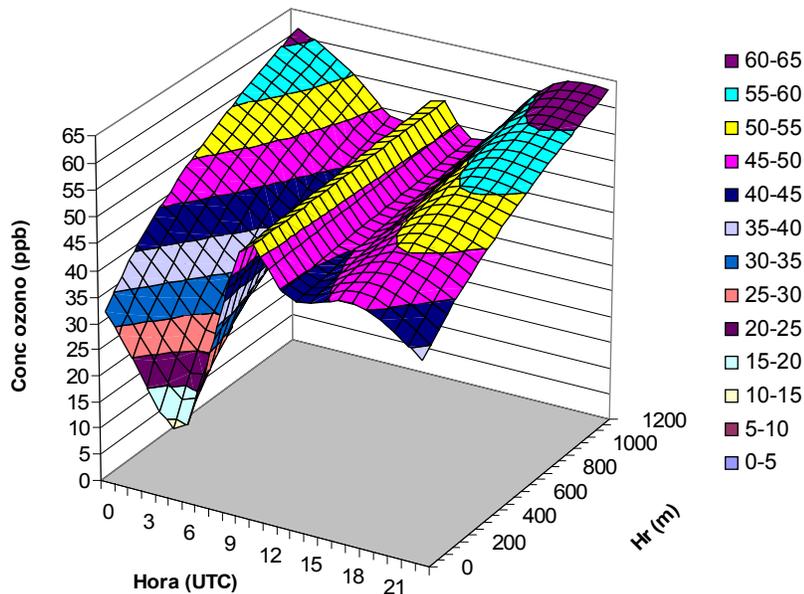
se representa también en la Figura 4.12. Los valores de los parámetros a y b para este ajuste se incluyen en la Tabla 4.5 En la gráfica se observa que, en particular, el ajuste de b aplicando la ecuación Eq. 3 no es satisfactorio, al no quedar bien recogido el segundo pico.

### Pasos 3 y 4

Se introducen las ecuaciones 2 y 3 en la ecuación 1 resultando la ecuación 4

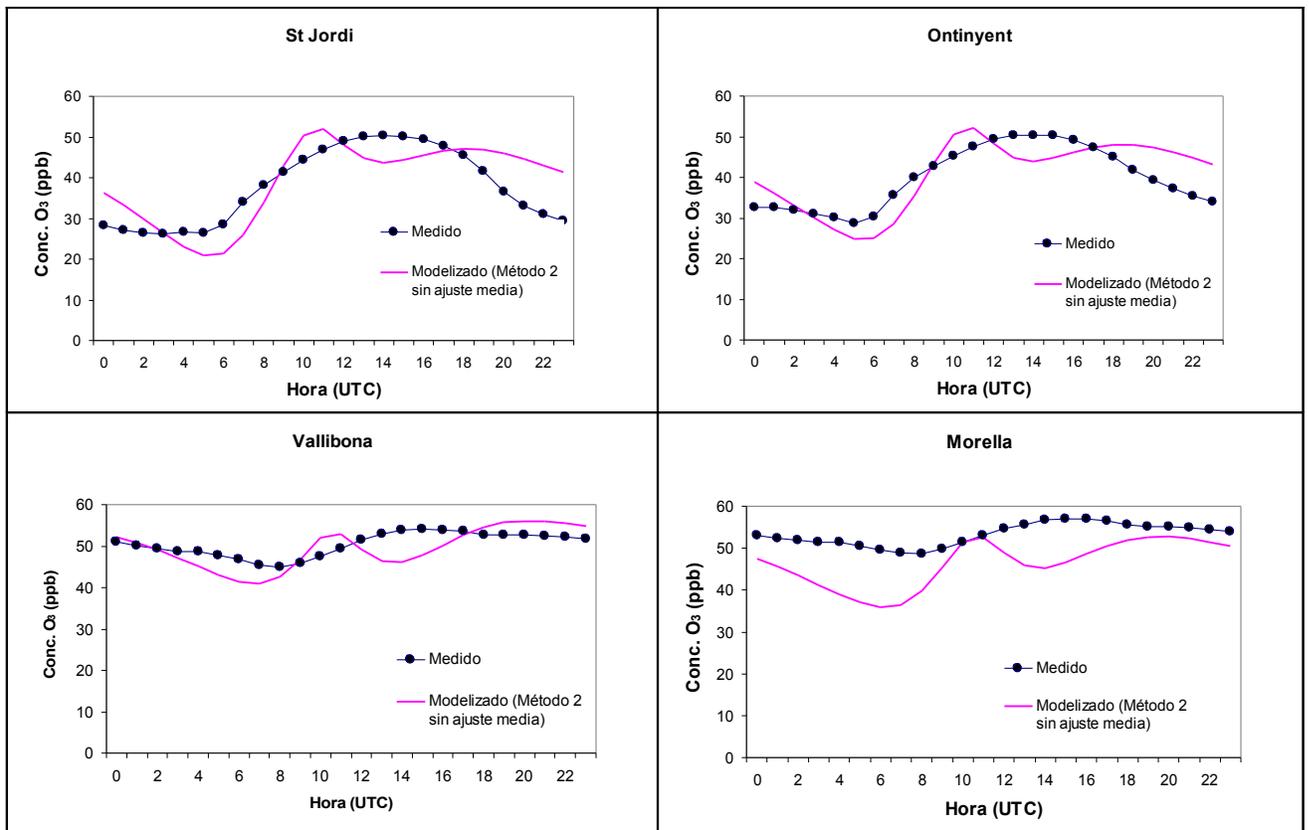
$$O(h_r(x, y), t) = a_1 + a_2 e^{-(t-a_3)^2 a_4} * \ln\left(\frac{hr(x, y)}{100} + \frac{b_1 t^2 + b_2 t + b_3}{b_4 t^2 + b_5 t + 10.000} e^{-b_6 t}\right) \quad [\text{Eq. 4}]$$

Cuando utilizamos la parametrización resultante en el modelo 2, para la Comunidad Valenciana se obtiene la siguiente superficie de respuesta de las concentraciones de ozono respecto a la hora del día y la altitud relativa (Fig. 4.14). Se observa un perfil de la curva con valores extraños entre las 14 y 18 horas, coincidiendo con las horas donde se presenta el segundo pico del parámetro b.



**Figura 4.14:** Superficie de respuesta de las concentraciones de ozono respecto a la hora del día y la altitud relativa para el periodo abril-septiembre obtenida tras aplicar el método 2.

Comparando las curvas diarias medidas y modelizadas para las 4 estaciones que tomamos como ejemplo (Fig. 4.15), se observa que estas curvas son poco realistas. Se concluye por tanto que este método es poco adecuado para reproducir los perfiles diarios de ozono.



**Figura 4.15:** Ajuste entre los valores horarios promedio medidos para el periodo abril-septiembre para 4 localidades y la misma curva diaria modelizada según el método 2. Vallibona y St. Jordi son un control ya que no se han incluido en los ajustes (pasos 1 y 2) a partir de los cuales se ha derivado el método 2. Los valores horarios no se han ajustado a la media del periodo abril-septiembre.

### Método 3

En el método 3 se han utilizado los datos propios además se han probado 3 ecuaciones diferentes de las propuestas por Loibl et al, (1994)

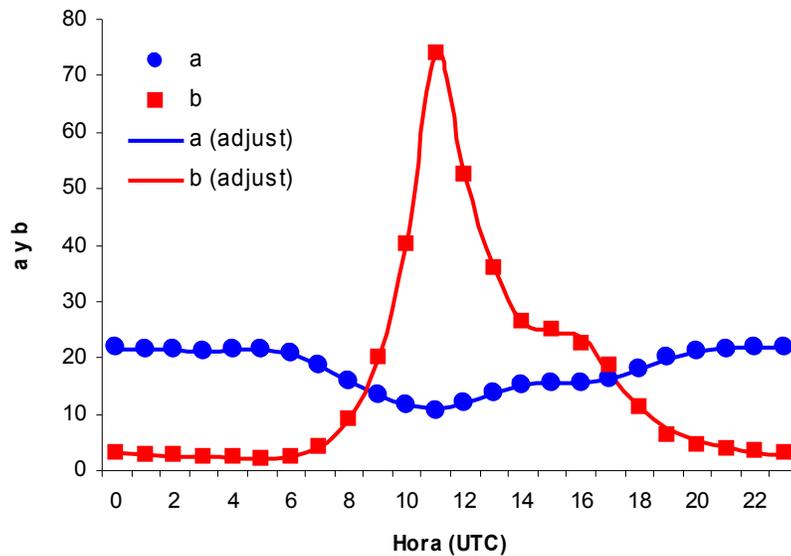
#### Paso 1

Se aplica la ecuación 1 usando datos propios, de igual modo que en el método 2.

$$O(h_r(x, y)) = a \ln\left(\frac{h_r(x, y)}{100} + b\right)$$

## Paso 2

Los valores calculados de  $a$  y  $b$  y el ajuste se representa en la figura 4.16. El ajuste se realizó mediante las ecuaciones 5 y 6. Los valores de los parámetros para las 5 funciones se presentan en la tabla 4.5 (método 3).



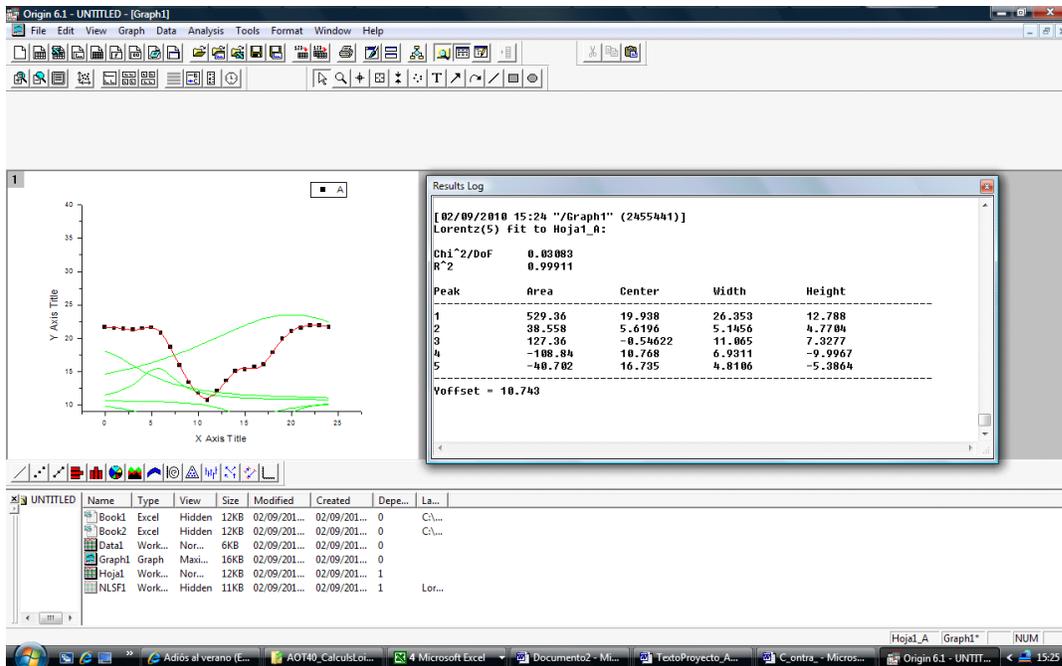
**Figura 4.16:** Variación diaria de los parámetros  $a$  y  $b$  respecto al tiempo y ajustes utilizando las ecuaciones Eq. 5 y Eq. 6 en base a los datos de la red de de calidad del aire de la Comunidad Valenciana.

$$a(t) = y_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{(t - xc_i)^2 + w_i^2} \quad [\text{Eq. 5}]$$

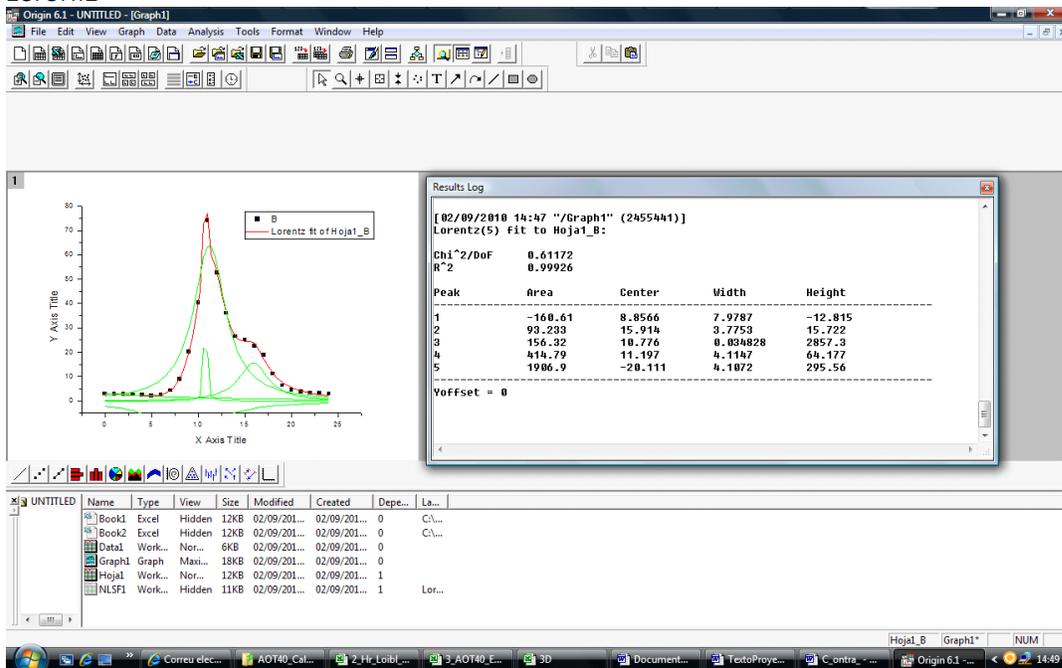
$$b(t) = y'_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A'_i}{\pi} \frac{w'_i}{(t - xc'_i)^2 + w'_i{}^2} \quad [\text{Eq. 6}]$$

Para el ajuste propuesto, el coeficiente de determinación fue muy alto,  $R^2=0.99$  para  $a$  y  $R^2=0.99$  para  $b$ .

El procedimiento de ajuste para la variación diaria de  $a$  y  $b$  con 5 funciones lorentzianas se representa en las siguientes figuras realizadas con el programa informático Origin 6.1 (Figs 4.17 y 4.18).



**Figura 4.17:** Ajuste de la variación diaria de a como sumatorio de 5 funciones de Lorentz



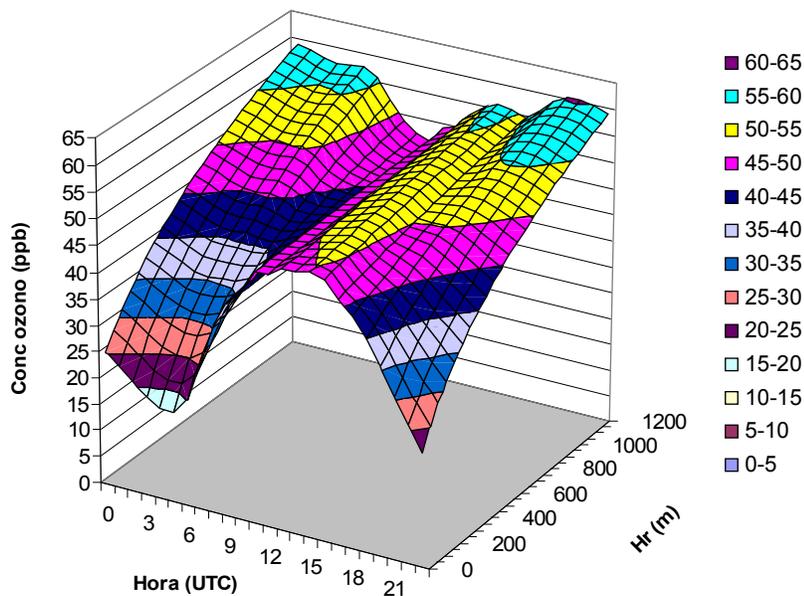
**Figura 4.18:** Ajuste de la variación diaria de b como sumatorio de 5 funciones de Lorentz

### Pasos 3 y 4

Se introdujeron las ecuaciones 5 y 6 en la ecuación 1 resultando la ecuación 7

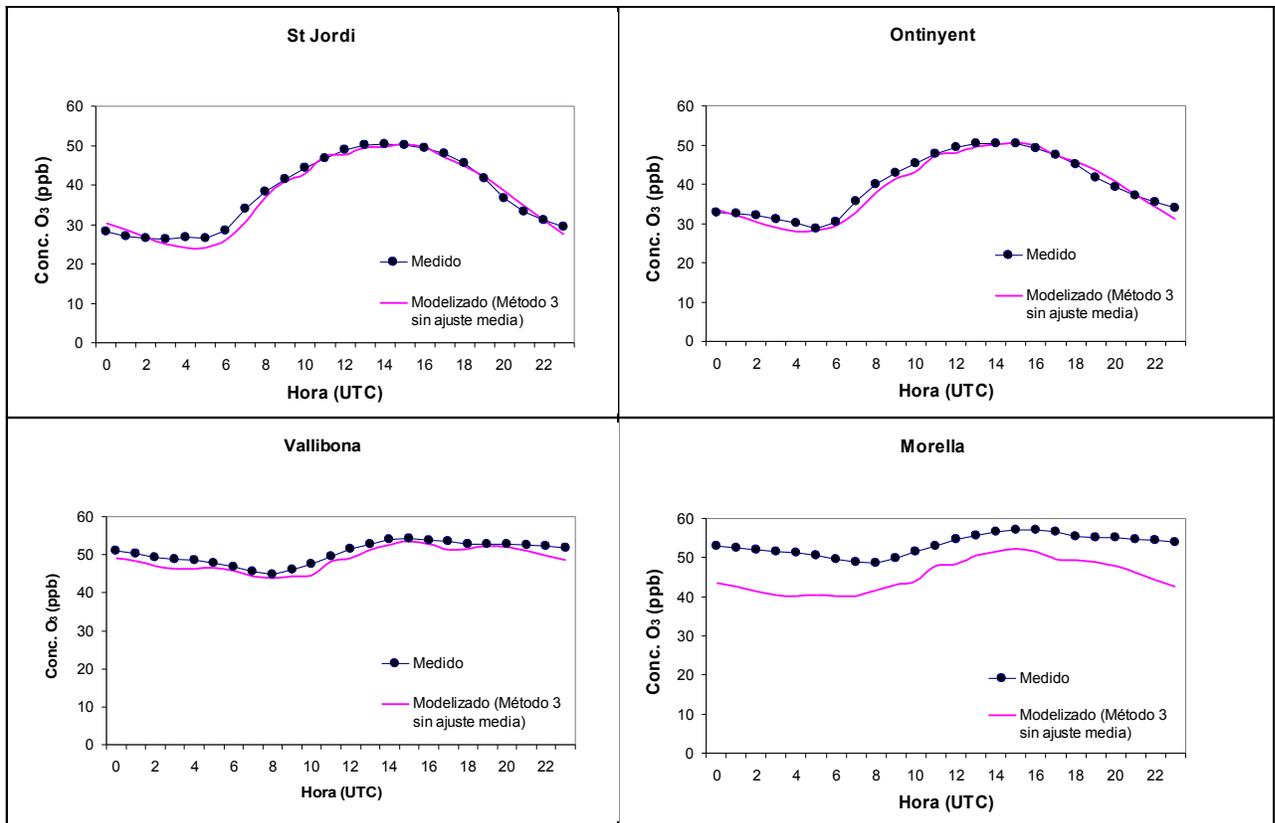
$$O(h_r(x, y), t) = (y_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{(t - xc_i)^2 + w_i^2}) * \ln(\frac{hr(x, y)}{100} + y'_0 + \sum_{i=1}^5 \frac{2A'_i}{\pi} \frac{w'_i}{(t - xc'_i)^2 + w_i'^2})$$

Cuando utilizamos la parametrización resultante en el método 3, para la Comunidad Valenciana se obtuvo la siguiente superficie de respuesta de las concentraciones de ozono respecto a la hora del día y la altitud relativa (Fig. 4.19).



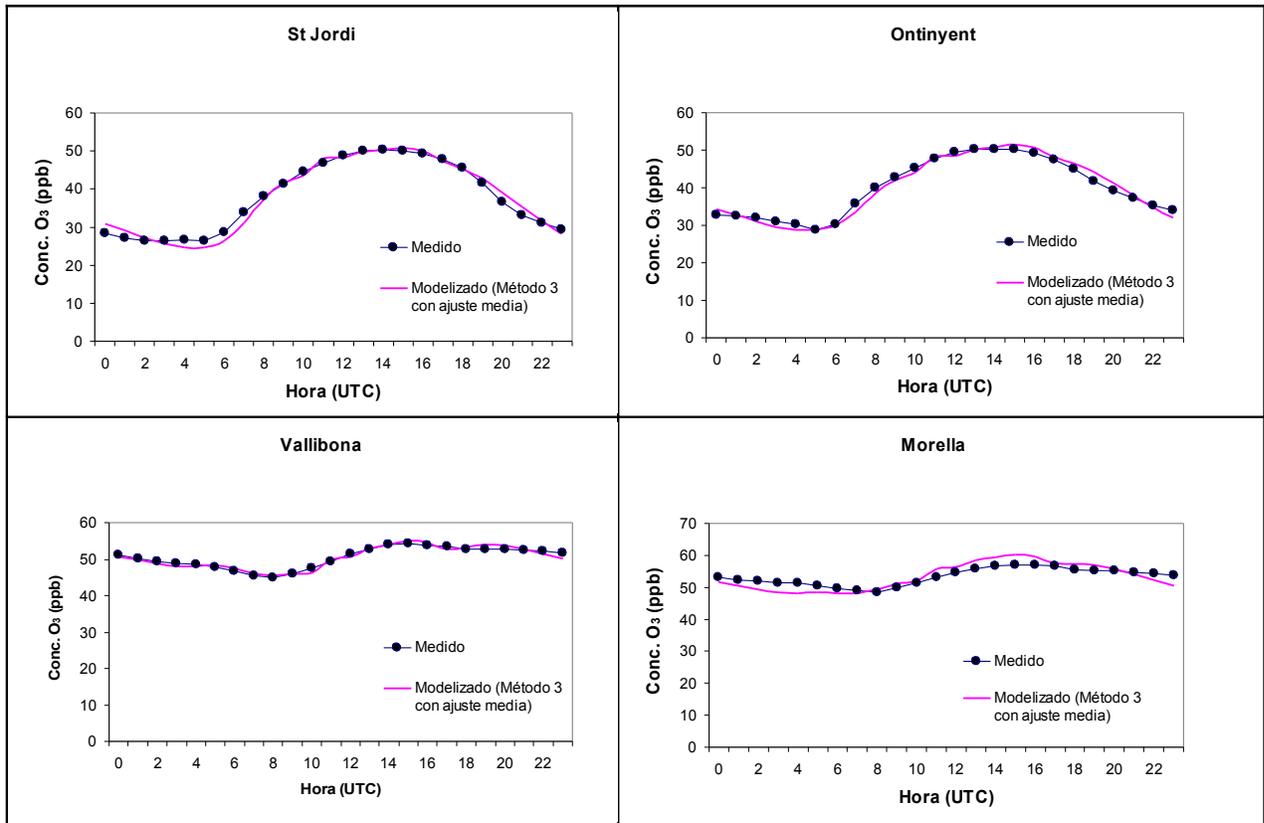
**Figura 4.19:** Superficie de respuesta de las concentraciones de ozono respecto a la hora del día y la altitud relativa para el periodo abril-septiembre obtenida tras aplicar el método 3.

En la siguiente figura (Fig. 4.20) se observa que con el método 3 se obtuvo una reproducción más ajustada de la forma de la curva diaria que con los métodos anteriores, tanto para las dos localidades incluidas en los cálculos como para las dos no incluidas. Las pequeñas irregularidades que se observan se debieron al hecho de que pequeñas diferencias entre los valores horarios de los parámetros  $a$  y  $b$  y el ajuste múltiplo (*multipeak*) de Lorentz (Paso 2) llevado a cabo tienen un importante apreciable sobre la curva.



**Figura 4.20:** Ajuste entre los valores horarios promedio medidos para el periodo abril-septiembre para 4 localidades y la misma curva diaria modelizada según el método 3. Vallibona y St. Jordi son un control ya que no se han incluido en los ajustes (pasos 1 y 2) a partir de los cuales se ha derivado el método 3. Los valores horarios no se han ajustado a la media del periodo abril-septiembre.

Al ajustar las curvas a la media abril-septiembre (Fig. 4.21), se observó un mejor ajuste entre la curva diaria medida y la modelada que con los métodos 1 y 2.



**Figura 4.21:** Ajuste entre los valores horarios promedio medidos para el periodo abril-septiembre para 4 localidades y la misma curva diaria modelizada según el método 3. Vallibona y St. Jordi son un control ya que no se han incluido en los ajustes a partir de los cuales se ha derivado el método 3. Los valores horarios se han ajustado a la media del periodo abril-septiembre.

Por tanto, se puede concluir que el método 3, adaptado a la Comunidad Valenciana, fue el más apropiado para reproducir las curvas diarias de ozono y que el método 2 fue el menos adecuado.

## Valores de los parámetros con los tres métodos

En la tabla 4.5 se incluyen los valores de los diferentes parámetros en los tres métodos comparados.

**Tabla 4.5:** Valores de los parámetros utilizados en los métodos 1, 2 y 3.

<b>Parámetro</b>	<b>Ecuación</b>	<b>Método 1</b>	<b>Método 2</b>	<b>Método 3</b>
A <sub>1</sub>	2	20.3	22.04	
A <sub>2</sub>	2	-7.5	-10.19	
A <sub>3</sub>	2	13.4	12.008	
A <sub>4</sub>	2	0.05	0.035	
B <sub>1</sub>	3	504	989.779	
B <sub>2</sub>	3	-4993	-12134.976	
B <sub>3</sub>	3	26543	43840.517	
B <sub>4</sub>	3	50	84.612	
B <sub>5</sub>	3	-1401	-1819.458	
B <sub>6</sub>	3	0.122	0.059	
Y <sub>0</sub>	4			10.743
X <sub>C1</sub>	4			19.938
W <sub>1</sub>	4			26.353
A <sub>1</sub>	4			529.36
X <sub>C2</sub>	4			5.6196
W <sub>2</sub>	4			5.1456
A <sub>2</sub>	4			38.558
X <sub>C3</sub>	4			-0.54622
W <sub>3</sub>	4			11.065
A <sub>3</sub>	4			127.36
X <sub>C4</sub>	4			10.768
W <sub>4</sub>	4			6.9311
A <sub>4</sub>	4			-108.84
X <sub>C5</sub>	4			16.735
W <sub>5</sub>	4			4.8106
A <sub>5</sub>	4			-40.702
Y' <sub>0</sub>	5			0
X <sub>C'1</sub>	5			8.8566
W' <sub>1</sub>	5			7.9787
A' <sub>1</sub>	5			-160.61
X <sub>C'2</sub>	5			15.914
W' <sub>2</sub>	5			3.7753
A' <sub>2</sub>	5			93.233
X <sub>C'3</sub>	5			10.776
W' <sub>3</sub>	5			0.034828
A' <sub>3</sub>	5			156.32
X <sub>C'4</sub>	5			11.197
W' <sub>4</sub>	5			4.1147
A' <sub>4</sub>	5			414.79
X <sub>C'5</sub>	5			-20.111
W' <sub>5</sub>	5			4.1072
A' <sub>5</sub>	5			1906.9

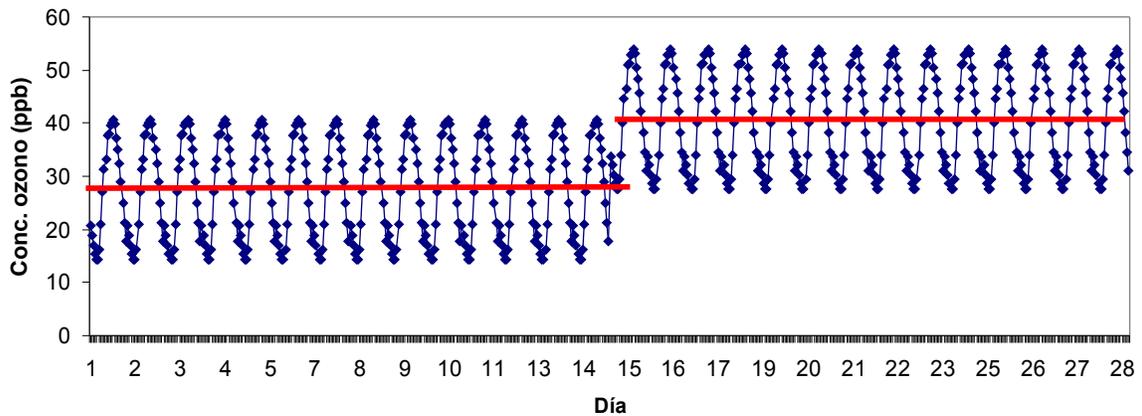
### 4.3. MODELIZACIÓN DE LA AOT40

Una vez conocida la curva tipo modelizada para cada localidad, fue posible calcular la AOT40 siguiendo la metodología propuesta por Gerosa et al. (2007). A partir de los resultados precedentes se utilizaron únicamente los métodos 1 y 3, descartando el método 2 por su peor ajuste.

El primer paso fue comprobar en todas las estaciones de la Red de Calidad del Aire si hubo una buena relación entre los valores medidos de AOT40 ( $AOT40_m$ ) y los estimados ( $AOT40_e$ ). Para ello, se calcularon para cada estación los valores de AOT40 en el periodo abril-septiembre. Para estimar los valores de AOT40 se procedió de la siguiente manera:

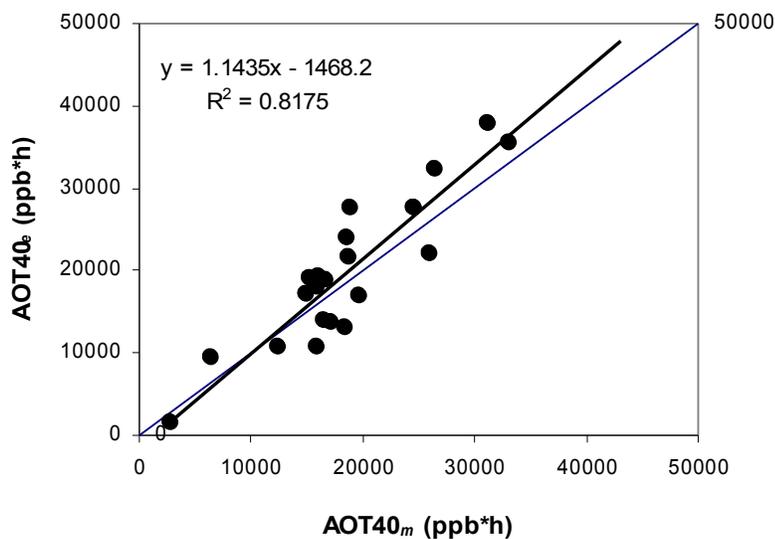
- En las estaciones de la Red de Calidad del Aire, se calculan los valores de ozono promedio para cada 14 días.
- Asumimos que la forma de la curva modelizada para cada una de las estaciones en función de su altitud relativa y método (1 o 3) se repitió todos los días entre el periodo abril-septiembre.
- Para cada periodo de 14 días, ajustamos la curva de manera que el promedio diario (y por tanto también el de los 14 días) se correspondió con el valor promedio de esos 14 días. Un ejemplo se representa en la Figura 4.22. Consideramos dos periodos consecutivos (días 1 a 14 y 15 a 28 respectivamente, con medias de concentraciones de ozono de 29 y 40 ppb respectivamente. Se asumiría que las concentraciones de ozono se repiten oscilando alrededor de la media de 29 ppb durante los primeros 14 días (1 a 14) y que en los siguientes 14 días (15 a 28) los valores oscilaría sobre la media de 40 ppb (Fig. 4.22).
- Se aplica este procedimiento para todos los periodos de 14 días entre abril y septiembre con lo que se obtienen estimaciones para cada hora de abril-septiembre.

- Se resta 40 ppb a cada hora con valores  $\geq 40$  ppb y se suman todos estos valores. Se obtiene así la AOT40 estimada.

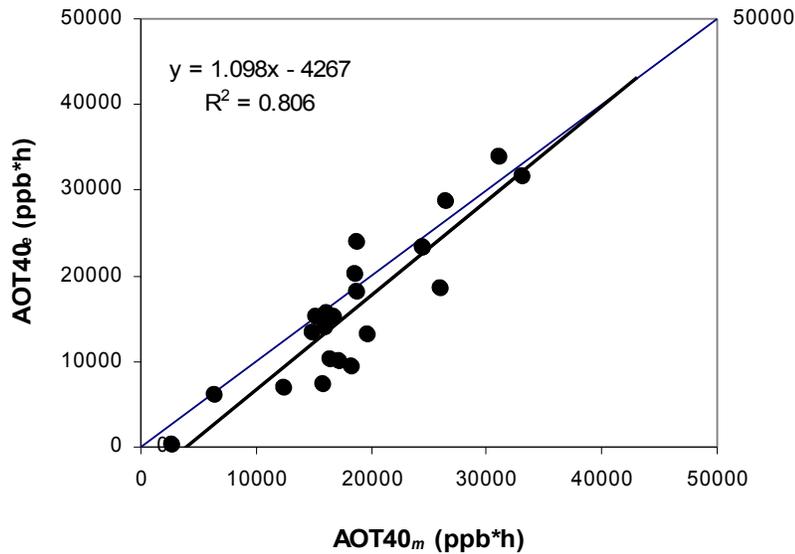


**Figura 4.22:** Ejemplo de cómo se ajusta la curva diaria tipo para una localidad a las medias de dos periodos consecutivos de 14 días para estimar la AOT40.

En un siguiente paso se comparan los valores de AOT40 medidos y los estimados con los métodos 1 y 3. Los resultados se representan en las siguientes figuras (Figs. 4.23 y 4.24). Se comprueba que con ambos métodos hay una correlación alta entre los valores medidos y los estimados, con valores de la pendiente cercanos a 1.



**Figura 4.23:** Regresión entre los valores de AOT40 ( $AOT40_m$ ) y estimada ( $AOT40_e$ ) con el método 1 aplicando la metodología descrita en este apartado.  $N=22$ .



**Figura 4.24:** Regresión entre los valores de AOT40 ( $AOT40_m$ ) y estimada ( $AOT40_e$ ) con el método 3 aplicando la metodología descrita en este apartado.  $N=22$ .

Para comparar los resultados de ambos métodos, se utilizaron las medianas entre las diferencias relativas y absolutas (Gerosa et al., 2007). Menores diferencias indicaron un mejor ajuste entre los valores de AOT40 medidos y estimados para un método. Se puede concluir que el método 3, además de reflejar más fielmente la forma de la curva diaria promedio para el periodo abril-septiembre, estimó mejor la AOT40 que el método 1 (Tabla 4.6).

**Tabla 4.6:** Mediana de las diferencias relativas y absolutas entre la AOT40 ( $AOT40_m$ ) y estimada ( $AOT40_e$ ) en base los métodos 1 y 3 y la metodología descrita en el texto para los 22 puntos de la Red de Calidad del Aire.

	Método 1	Método 3
Mediana diferencias relativas (%)	12.4	-8.8
Mediana diferencias absolutas (%)	17.8	10.3

Por tanto, se eligió el método 3 como el más adecuado para calcular los valores de  $AOT40_e$  a partir de valores promedio de 14

días y se aplicó la metodología descrita anteriormente para estimar la AOT40 a partir de los periodos sucesivos de 14 días de medidas con dosimetría pasiva.

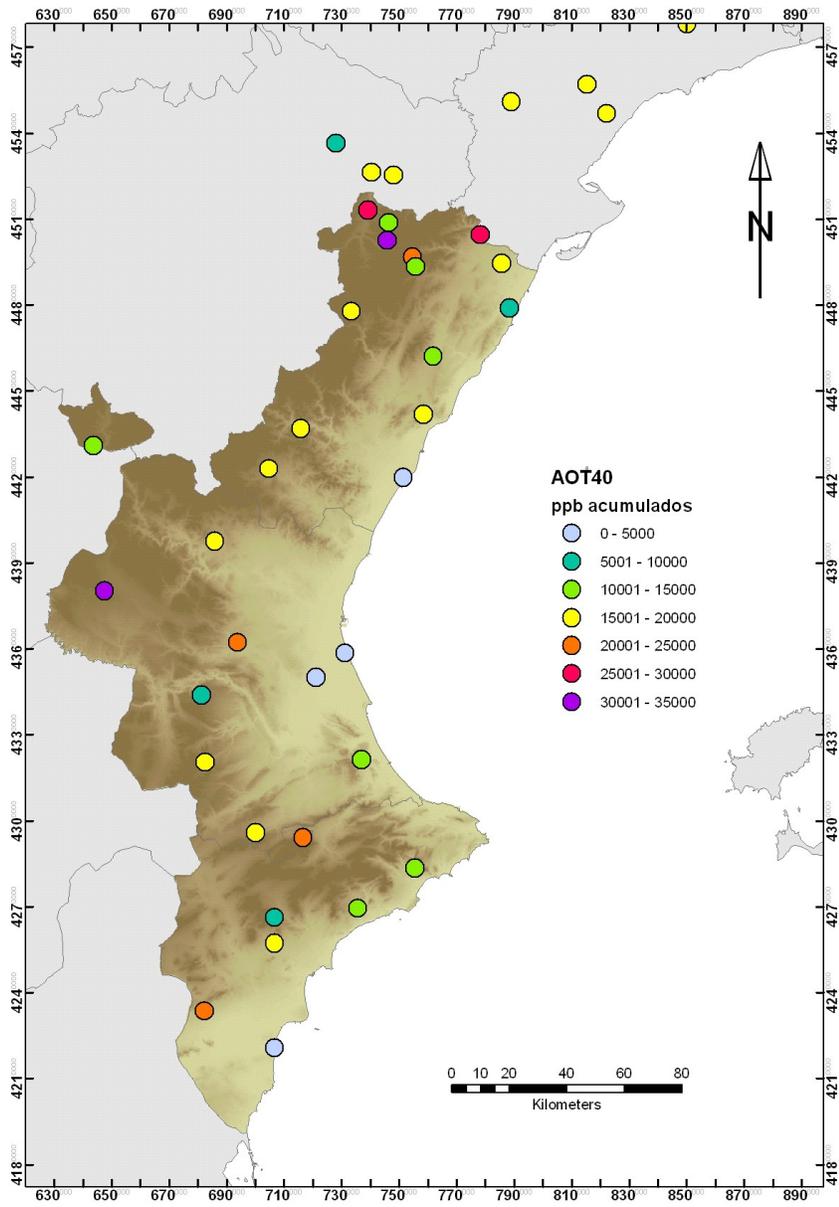
Los valores de AOT40 medidos en las cabinas de la red de calidad del aire y los estimados tanto para estas mismas estaciones como para los puntos con dosímetros pasivos se listan en la tabla 4.7:

**Tabla 4.7:** AOT40 medida ( $AOT40_m$ ) y estimada en base al método 3 ( $AOT40_e$ ) para los puntos de medida con dosímetros pasivos y en las estaciones de la Red de Calidad del Aire.

		AOT40 <sub>m</sub> (ppb h)	AOT40 <sub>e</sub> (ppb h)
Red C.			
Aire	Vallibona	24548	23268
Red C.			
Aire	St. Jorge	15996	13973
Red C.			
Aire	Ontinyent	16758	15146
Red C.			
Aire	Morella	31168	33912
Red C.			
Aire	Cirat	18390	9423
Red C.			
Aire	Coratxar	14977	13338
Red C.			
Aire	Caudete	33123	31613
Red C.			
Aire	Borriana	2847	213
Red C.			
Aire	Sorita	26008	18537
Red C.			
Aire	T. Endomenech	12457	6753
Red C.			
Aire	Vallibona	24548	23268
Red C.			
Aire	Vilafranca	15913	7360
Red C.			
Aire	Villar	16574	10072
Red C.			
Aire	Viver	17228	9981
Red C.			
Aire	Gandesa	18608	20215
Red C.			
Aire	Guiamets	18777	18018
Red C.			
Aire	La Sènia	26558	28602
Red C.			
Aire	Mestral	15239	15205

Aire			
Red C.			
Aire	Vandellós	19766	13040
Red C.			
Aire	Monagrega	6467	5945
Red C.			
Aire	Cerollera	18878	23881
Red C.			
Aire	Ginebrosa	16149	15601
Dosímetro	Agost		19714
Dosímetro	Albatera		23241
Dosímetro	Alborache		24741
Dosímetro	Ayora		18543
Dosímetro	Bartolo		18914
Dosímetro	Benicarló		6404
Dosímetro	Cortes de Pallàs		8234
Dosímetro	Guardamar del Segura		3245
Dosímetro	Mariola		22145
Dosímetro	Montduver		10162
Dosímetro	Peira		991
Dosímetro	Relleu		14925
Dosímetro	Saler		1744
Dosímetro	Serra Bernia		14476
Dosímetro	Tibi		5399
Dosímetro	Vallanca		10581
Dosímetro	Vallivana		13064

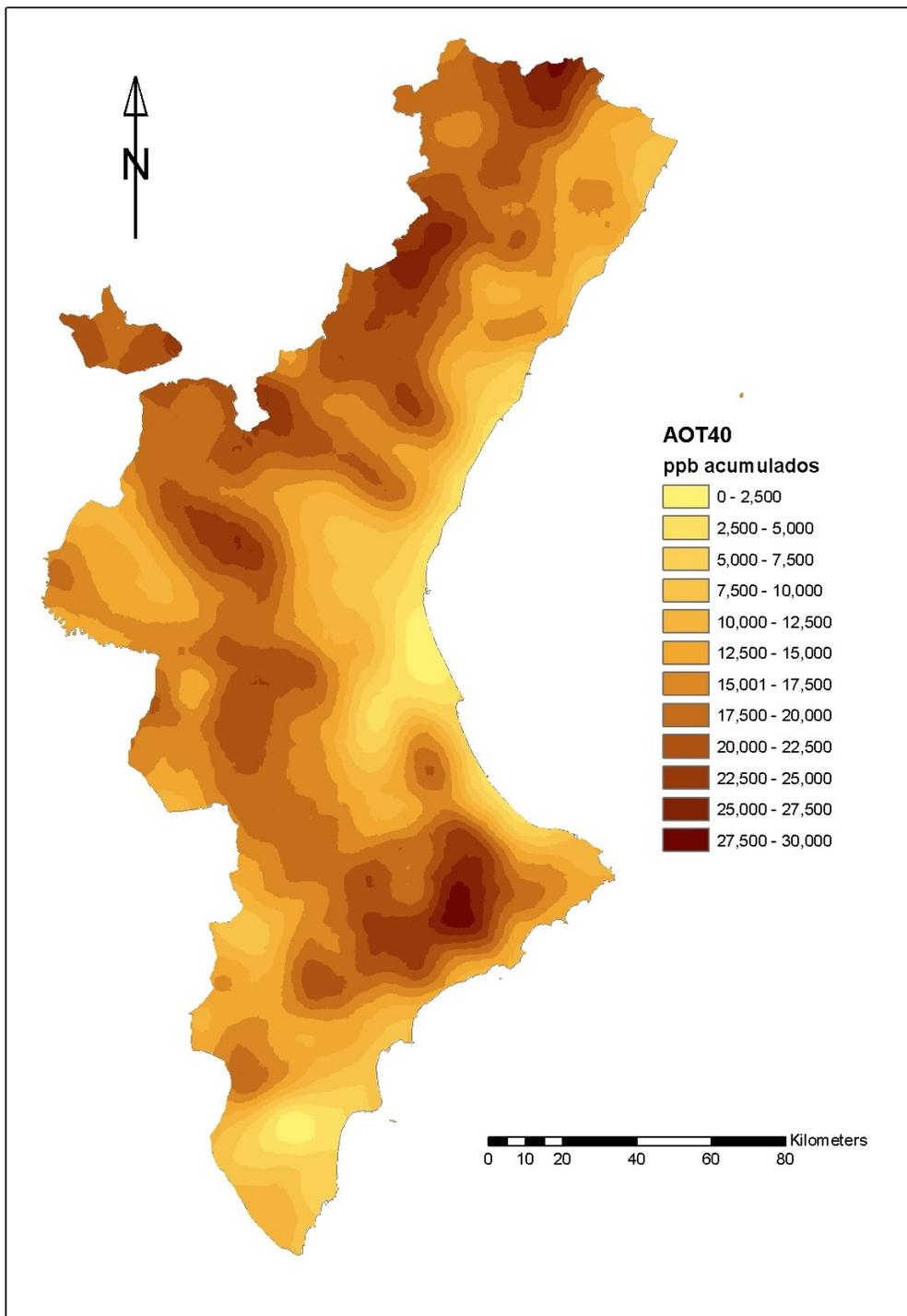
La representación espacial de los valores de AOT40 medidos (Red de Calidad del Aire) y estimados (a partir de dosímetros pasivos) se representan en la siguiente figura (Fig. 4.25). El patrón observado fue algo diferente al obtenido para los promedios de abril a septiembre aunque en líneas generales los valores de AOT40 fueron más altos en las zonas elevadas de montaña que en la llanura litoral.



**Figura 4.25:** Valores de AOT40. Para los puntos de la Red de Calidad del Aire se presentan los valores medidos y para los puntos con dosímetros los valores estimados en base al método 3.

### **4.3.1 Modelo de superficie continua para la AOT40**

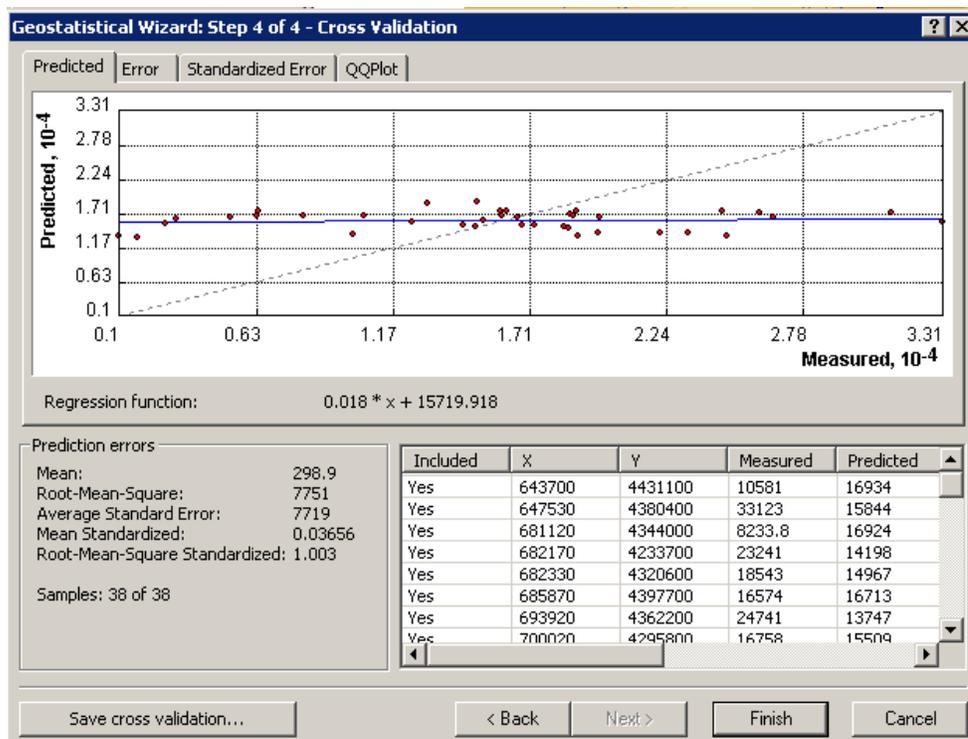
En el mapa generado para la AOT40 (Fig. 4.26) se observa que en las zonas del interior de la provincia de Castelló, buena parte de el interior de la provincia de Valencia y la montañas del Norte de Alicante se han obtenido valores por encima de las 20.000 ppb h acumuladas, llegando algunas zonas a alcanzar las 30.000 ppb h acumuladas (tres veces el umbral). Esta información junto con los valores de medias bisemanales hacen suponer que en estas zonas se excedió el umbral de protección de la vegetación 10,000 ppb h, considerando los 6 meses de abril a septiembre (Kärelampy & Skarby, 1996). Más recientemente, este valor se ha rebajado a 5,000 ppb h (Mapping Manual, 2004).



**Figura 4.26:** Modelización de la AOT40, se observan valores que duplican y triplican el umbral para la protección de los vegetales (10000 ppb)

### 4.3.2. Fiabilidad del modelo

Estos modelos han resultado ser menos fiables que los de concentraciones medias debido a la baja correlación entre la variable secundaria y la AOT40. Se utilizó como variable secundaria la  $h_r$  al ser la que menor error generó. El error estándar fue entre 6.033 y 6.150 ppb h acumuladas para casi todo el territorio de estudio. Como ejemplo se muestran tres figuras que muestran el resultado de la validación cruzada para tres métodos distintos (fig. 4.27, 4.28 y 4.29). Se puede observar que el error fue alto para los tres métodos. Se optó por el método *disjunctive cokriging* porque el error de la predicción fue ligeramente más bajo.



**Figura 4.27:** Captura de pantalla de la validación cruzada procedente del método *kriging simple*.

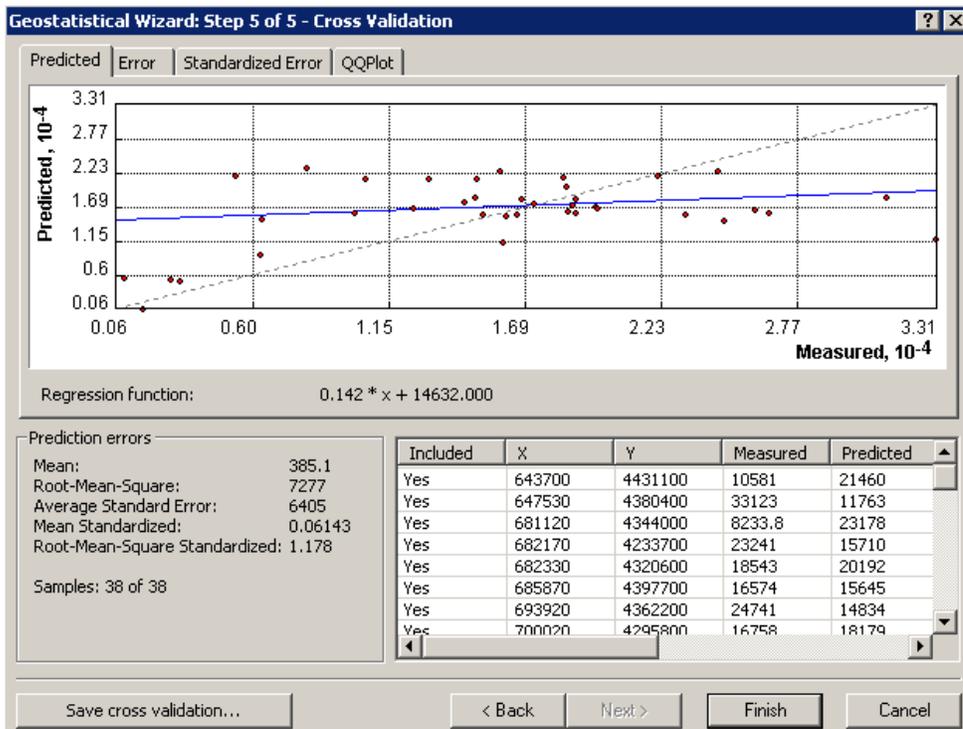


Figura 4.28: Validación cruzada procedente del método disjuntive cokriging.

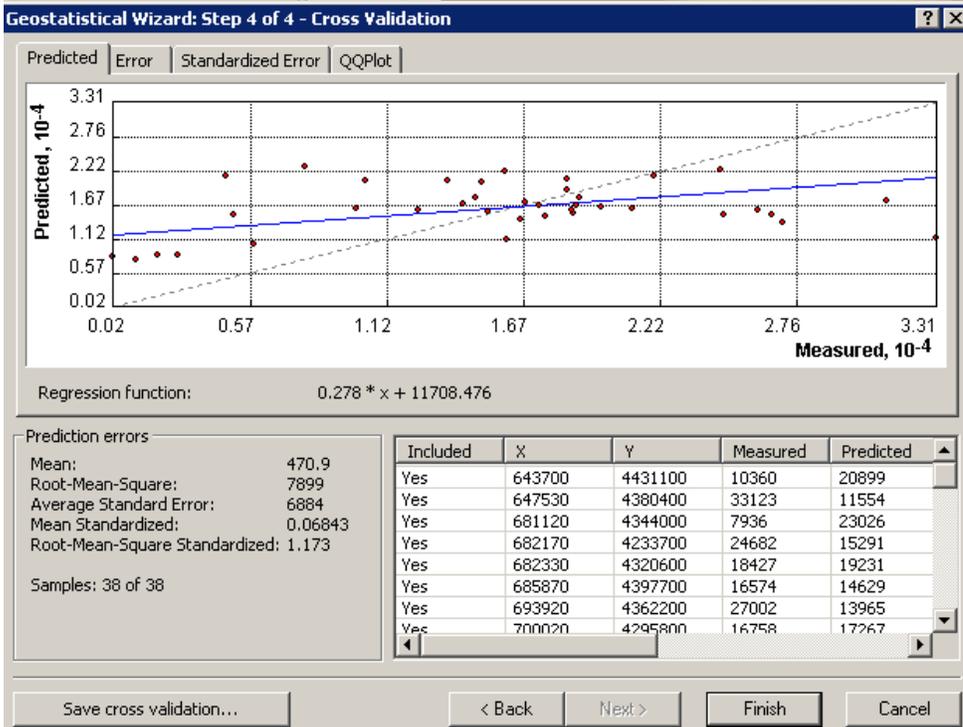


Figura 4.29: Validación cruzada procedente del método simple cokriging.

#### **4.4. EXCEDENCIAS DE LOS NIVELES CRÍTICOS PARA LA PROTECCIÓN DE LA VEGETACIÓN EN EL ÁMBITO MEDITERRÁNEO**

Los resultados de este estudio mostraron que en la Comunidad Valenciana los riesgos para la vegetación por los niveles de ozono fueron mucho más elevados en las zonas de montaña que en la llanura litoral. En concreto, se ha identificado el área de Els Ports-Baix Maestrat como la zona con valores promedio abril-septiembre más altos. La actividad industrial de la zona litoral de Castelló produce abundantes precursores que posteriormente son trasladados por la brisa hacia las zonas montañosas del interior. El pico Bartolo también presentó valores relativamente altos, reflejando las emisiones de las citadas industrias de Castelló (hay una alta concentración de industria, principalmente azulejeras, en el área importantes e importantes núcleos urbanos). La zona de Caudete de las Fuentes, hacia la que se canalizan las masas de aire contaminado procedentes de la ciudad de Valencia, también presenta valores altos y lo mismo puede decirse de las montañas de Alacant, bajo la influencia de las emisiones procedentes de la costa alicantina y de importantes ciudades como Alacant y Alcoi.

Por lo que respecta al AOT40, aunque se relaciona de forma menos clara con la altitud y con  $h_r$ , se puede concluir que el valor de protección para la vegetación de 10.000 ppb h (y el recientemente propuesto de 5.000 ppb h; UNECE, 2004) se supera en buena parte del territorio valenciano. Estos niveles críticos se establecieron en base a unos experimentos con plantones de haya (*Fagus sylvatica*), que se ha considerado la especie representativa para toda Europa. Las plantas se sometieron a una fumigación con ozono y para esos valores de AOT40 se observó que había una

reducción de la biomasa del 5%. Sin embargo, dos trabajos recientes de Calatayud et al. (2010a y 2010b, en prensa) sugieren que estos valores propuestos para Europa sobreestiman notablemente el riesgo para las plantas mediterráneas. Cuando se comparó dos pares de especies caducifolias con dos especies del mismo género de hoja perenne típicamente mediterráneas (*Viburnum lantana* vs. *V. tinus* y *Pistacia terebinthus* vs. *P. lentiscus*) en un experimento de fumigación con ozono en Cámaras de Techo Descubierta, se comprobó que las especies perennes mediterráneas fueron capaces de soportar niveles de AOT40 de alrededor de 35,000 ppb h (abril-septiembre) sin desarrollar síntomas (o apenas) y con alteraciones en la asimilación de CO<sub>2</sub> muy moderados (Calatayud et al., 2010a). Por el contrario, las especies caducifolias sometidas a los mismos niveles de ozono, presentaron abundantes daños en las hojas y efectos evidentes sobre la fotosíntesis (p. ej. reducción de la asimilación de CO<sub>2</sub>). Si bien en este experimento no se contempló la biomasa, la variable en la que se basan los niveles críticos, estos resultados ponen en evidencia que hay grandes diferencias en la sensibilidad al ozono entre las especies de hoja perenne mediterráneas y las especies caducifolias (como el haya) en las que se basan los niveles críticos de ozono para Europa. En otro experimento reciente de fumigación con ozono en Cámaras de Techo descubierta comparando 4 especies de *Quercus*, se observó que para *Q. ilex* una reducción anual del 5% en su biomasa estaba asociada con valores de AOT40 de 46.000 ppb h. Teniendo en cuenta los resultados del presente estudio, estos valores no se alcanzaron en el año 2007 en la Comunidad Valenciana. Considerando de forma conjunta tres especies de *Quercus* caducifolias, el valor de AOT40 al que se observó una

reducción de biomasa del 5% fue de 18.000 ppb h (Calatayud et al., 2010b). Estos valores si que se superan en las zonas montañosas del interior de la Comunidad Valenciana. Sin embargo, hay que ser muy cautelosos al extrapolar resultados de un experimento con plantones a árboles adultos en el campo. En el experimento de Calatayud et al. (2010b) las plantas estuvieron siempre bien regadas, lo que maximiza la absorción del ozono por las plantas al tener los estomas abiertos y por tanto los efectos nocivos de este contaminante. En el campo, la sequía estival en combinación con el alto VPD (Vapor Pressure Deficit) debido a las altas temperaturas y baja humedad del periodo estival producen el cierre de los estomas en las plantas, lo que reduce la absorción del ozono. Los efectos que cabe esperar son por tanto menores.

En conclusión, los niveles de ozono medidos en el año 2007 alcanzan niveles que pueden ser nocivos para la vegetación según los niveles críticos considerados en la "Convention on Long-range Transboundary Air Pollution- CLTRAP" (UNECE 2004). Sin embargo, según recientes estudios los niveles establecidos en la actualidad no son validos para la vegetación esclerófila mediterránea, que está adaptada a diversos tipos de estrés como la sequía y las altas temperaturas, que potencian la capacidad antioxidante de las hojas de este tipo de plantas, lo que permite tolerar niveles mucho más altos de ozono sin efectos apreciables (Calatayud et al., 2010a, 2010b). De hecho, rara vez se han observado daños producidos por el ozono en las hojas este tipo de vegetación (datos inéditos de la Fundación CEAM). En la Comunidad Valenciana, las zonas de mayor riesgo relativo por este contaminante corresponderían a zonas de montaña con vegetación caducifolia que disponga de abundante agua. En estas especies, se han observado

ocasionalmente daños visibles en las hojas que son específicos del ozono. Es el caso por ejemplo de *Viburnum lantana*, *Sambucus* spp. y la especie introducida *Ailanthus altissima* (Sanz et al., 2004). De especial relevancia es también el caso de *Pinus halepensis*, especie mediterránea que es sensible al ozono y que en áreas donde hay cierta disponibilidad de agua puede presentar un moteado clorótico debido al ozono (Kivimaenpaa et al., 2010). Finalmente, los viveros de plantas forestales pueden ser de particular interés para la observación de posibles impactos del ozono en especies forestal. Las plantas disponen de abundante agua lo que optimiza la toma de ozono, de forma que los niveles de ozono actuales en la Comunidad Valenciana son suficientemente elevados como para producir daños visibles en las hojas de las especies caducifolias más sensibles (Benham et al., 2010).

## 5. CONCLUSIONES

---

En el presente estudio se han realizado medidas de las concentraciones de ozono durante el periodo abril-septiembre de 2007 para lo que fue necesario ampliar y densificar la Red de Calidad del Aire de la Comunidad Valenciana a través de la medición de puntos con dosímetros pasivos.

Este estudio ha permitido conocer los patrones de distribución espacial y temporal de este contaminante en toda la Comunidad Valenciana. Cabe destacar que en la Comunidad Valenciana hay amplias zonas no cubiertas por las estaciones de la citada red de Calidad del Aire y los resultados de este proyecto aportan información importante sobre la distribución de este contaminante por primera vez. Para ello, se aplicaron métodos de interpolación basados en geoestadística e implementados en los sistemas de información geográfica para producir mapas de distribución de ozono, siendo el método cokriging, el más adecuado. La variable secundaria altitud resultó la más idónea para en este método. El error de la predicción fue bajo lo que indica el potencial de esta técnica en el cálculo de una superficie continua de concentraciones de ozono a partir de mediciones discretas.

Los niveles medios más elevados correspondieron a las semanas 22-23 (30/05/2007 a 13/06/2007) coincidiendo con temperaturas muy elevadas en el este de España, lo que indica la existencia de correlación entre la temperatura y la concentración de ozono. Por el contrario, los niveles más bajos se midieron en el periodo 38, a finales de septiembre (19/09/2007 a 02/10/2007) coincidiendo con periodos con temperaturas más bajas ralentizando los procesos fotoquímicos que dan lugar a la formación de ozono. El factor

altitud mostró también una correlación con la concentración de ozono. Se observó que las localidades de baja altitud y cercanas al mar fueron las que presentaron valores promedio más bajos, mientras que los valores más altos correspondieron a zonas elevadas. A partir de los mapas resultantes de concentraciones, se puede concluir que los riesgos relativos para la vegetación debidos al ozono serán más altos en las zonas montañosas anteriormente mencionadas que en la llanura litoral.

Por otro lado se ha demostrado que la modelización de la curva diaria de ozono para el periodo abril-septiembre dio buenos resultados utilizando la aproximación propuesta por Loibl et al. (1994) con ajustes locales

Siguiendo la metodología anteriormente citada se han estimado los valores de AOT40 y se ha podido estimar la AOT40 (métrica de referencia para la protección de la vegetación) a partir de medidas bisemanales realizadas con dosímetros. Este tipo de estimación se había realizado anteriormente sólo en un estudio (Gerosa et al., 2007) y en el presente trabajo se ha demostrado que con un ajuste local (método 3) se mejora el ajuste entre los valores de AOT40 medidos y los estimados por modelización.

Los valores de AOT40 obtenidos para los 39 puntos de muestreo sugieren que el nivel crítico de AOT40=10.000 ppb h (y más aún el recientemente propuesto de 5.000 ppb h) para la protección de los bosques teniendo en cuenta el periodo abril-septiembre se supera ampliamente en buena parte de las zonas montañosas de la Comunidad Valenciana. La misma conclusión puede obtenerse cuando se aplica un modelo geostadístico (cokrigging) para estimar los valores de AOT40 en toda la Comunidad Valenciana. El error de estimación para esta métrica del ozono es sin embargo

bastante más alto que en el caso de los mapas basados en concentraciones.

Basándonos en estos resultados, se podría concluir que gran parte de los bosques de la Comunidad Valenciana estarían bajo riesgo debido al ozono. Sin embargo, recientes estudios llevados a cabo en la Fundación CEAM, exponiendo plantas mediterráneas a niveles elevados de ozono sugieren que este tipo de plantas están bien adaptadas a diversos tipos de estrés, y entre ellos a niveles relativamente elevados de ozono. Así pues, el valor de AOT40 de 5.000 ppb h establecido como nivel para la protección de la vegetación en base a una reducción del crecimiento del 5% en plantones de haya (*Fagus sylvatica*) cuando se expuso a niveles elevados de ozono no son para nada aplicables a la vegetación mediterránea, ya que se sobreestima de forma notable el riesgo. Futuros estudios permitirán establecer un nivel crítico más adecuado para la vegetación mediterránea.

En este trabajo se han aplicado por primera vez en España una serie de metodologías combinando medidas de monitores en continuo (estaciones de Redes de Calidad del Aire) con dosímetros pasivos (desarrollados por la misma Fundación CEAM en la que se ha realizado este estudio) para estimar los riesgos para la vegetación. La combinación de la modelización de la curva diaria de ozono en función de la altitud relativa de cada punto, la estimación de la AOT40 a partir de dosímetros pasivos y la aplicación de modelos geoestadísticos para estimar concentraciones y AOT40 en zonas donde no hay medidas son un ejemplo novedoso de las posibilidades del uso de la dosimetría pasiva en conjunción con la modelización para estimar riesgos para la vegetación. Esta aproximación ensayada en la Comunidad

Valenciana abre el camino a aplicar este tipo de procedimientos a redes más amplias de dosimetría pasiva de ozono como es el caso de la Red Europea de Salud Forestal del UN/ECE ICP-Forests ([www.icp-forests.org](http://www.icp-forests.org)), que incluyen varios puntos de medida también en España (parcelas de nivel II gestionados por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino). En la actualidad se está colaborando con ambos organismos para transferir estas metodologías a las citadas redes.

## **Bibliografía:**

BABISH, G. (2006). *Geostatistical without tears, a practical guide to Geostatistics, Variograms an Kriging*. Saskatchewan: Ecological research division, Environmental Conservation Branch.

BENHAM, S.E., BROADMEADOW, M., SCHAUB, M., CALATAYUD, V., BUSSOTTI, F. (2010). Using commercial tree nurseries to monitor visible ozone injury—An evaluation. *Forest Ecology and Management* (en prensa).

BUSSOTTI, F.; AGATI, G.; DESOTGIU, R.; MATTENINI, P.; TANI, C. (2005). Ozone foliar symptoms in woody plants species assessed with ultrastructural and fluorescence analysis. *New Phytologist*, 166, PP. 941-955.

BYTNEROWICZ, A.; ARBAUGH, M.J.; ALONSO, R. (2003). *Ozone Air Pollution in the Sierra Nevada: Distribution and effects on Forests*. Riverside: Elsevier.

BYTNEROWICZ, A.; GODZIK, B.; FRACZEK.; GRODZINSKA, K.; KRYWULT, M.; BADEA, O.; BARANCOK, P.; BLUM, O.; CERNY, M.; GODZIK, S.; MANKOVSKA, B.; MANNING, W.; MORAVCIK, P.; MUSSELMAN, R.; OSZLANYI, J.; POSTELNICU, D.; SZDZUJ, J.; VARSVOVA, M.; ZOTAL, M. (2002). Distribution of ozone and other air pollutant sin forests of the Carpathian Mountains in central Europe. *Environmental pollution*, 116, pp. 3-25.

BYTNEROWICZ, A.; OMASA, K.; PAOLETTI, E. (2007). Integrated effects of air pollution and climate change on forests: A northern hemisphere perspective. *Environmental Pollution*, 147,pp. 438-445.

CANO, I.; CALATAYUD, V.; CERVERÓ, J.; SANZ, M.J. (2007). Ozone effects on three *Sambucus* species. *Environmental Monitoring Assessment*, 128, pp. 83.-91.

CALATAYUD, V.; CERVERÓ, J.; SANZ, M.J. (2007). Foliar, physiological and growth responses of four maple species exposed to ozone. *Water, Air and Soil Pollution*, 185, pp. 239-254.

CALATAYUD, V.; CERVERÓ, J.; CALVO, E.; GARCIA-BREIJO, F.J.; REIG-ARMIÑANA, J.; SANZ, M.J. (2010). Responses of evergreen and

deciduous *Quercus* species to enhanced ozone levels. *Environmental Pollution*, (en prensa).

CALATAYUD, V.; MARCO, F.; CERVERÓ, J.; SÁNCHEZ-PEÑA, G.; SANZ, M.J. (2010a) Contrasting ozone sensitivity in related evergreen and deciduous shrubs, *Environmental Pollution*, doi:10.1016/j.envpol.2010.08.013

CALVO, E. (2003). *Efectos del ozono sobre algunas hortalizas de interés de la cuenca mediterránea occidental*. Tesis Doctoral, Facultat de Ciències Biològiques. Universitat de València.

CHAMEIDES, W.; LODGE, J.P. (1992). *Tropospheric ozone: formation and fate*. 5-30pp. (Ed. Lephon, A.). En: *Surface level ozone exposures and their effects on vegetation*. Chelsea: Lewis publishers.

CHAUVET, P. (1994). *Aide-Memoire de Géostatistique Minière*. Paris: École des Mines de Paris, 210 pp.

CHICA-OLMO, M. (1987). *Análisis Geoestadístico En El Estudio De La Explotación De Recursos Minerales*, tesis doctoral, universidad de Granada, España, 387 pp.

COYLE, M. FOWLER, D. ASHMORE, M. (2003). New Directions: Implications of increasing tropospheric background ozone concentrations for vegetation. *Atmospheric Environment*, 37, pp. 153-154.

CRESSIE, N. (1993). *Statistics for spatial data*. New York: John Wiley & Sons.

DEUTSCH, C.V.; JOURNEL, A.G. (1998). *GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide*, Nueva York: Oxford University Press, 369 pp.

DOMÈNECH, X. (1991). *Química atmosférica. Origen y efectos de la contaminación*. Madrid: Miraguano Ediciones.

EEA. 2007. Air pollution in Europe (1990-2004). *European Environment Agency Report 2/2007*.

European Union (2002). Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air. Official Journal of the European Communities, L67/14–30.

FOX, C.B. (1873). Ozone and Antozone. J. and A. Churchill, London.

FRACZECK, W.; BYTNEROWICZ, A.; ARBAUGH, M.J. (2003). *Use of Geostatistics to Estimate Surface Ozone Patterns. Ozone Air Pollution in the Sierra Nevada: Distribution and Effects on Forests*. pp. 215–247. Riverside: Elsevier

GALLARDO, A. (2006). *Geoestadística. Ecosistemas*, 15, pp. 45-58.

GARCÍA-BREIJO, F.J.; REIG-ARMIÑANA, J.; BAUTISTA-PERIS, B.; CALATAYUD, V.; CERVERÓ, J. (2008). Effets anatomiques de l'ozone sur le térébinthe (*Pistacia terebinthus*). *Forêt Méditerranéenne*, 29, pp. 13-22.

GEROSA, G.; FERRETI, M.; BUSSOTI, M.; ROCHINI, D. (2007). Estimates of ozone AOT40 from passive sampling in forest sites in South-Western Europe. *Environmental Pollution*, 145, pp. 629-635.

GEROSA, G.; FERRETI, M.; BUFFONI, A.; SPINAZZI, F. (2003). *Vegetation exposure to ozone at the permanent monitoring plots of the CONECOFOR programme in Italy: estimating AOT40 by means of passive samplers*. In Ferretti, M.; Bussotti, F.; Fabbio, G.; Petriccione, B. (Eds.), *Ozone and Forest Ecosystems in Italy. Second Report of the Task Force on Integrated and Combined (I&C) Evaluation of the CONECOFOR programme*. Annali Istituto Sperimentale per la Selvicoltura 30 (Suppl.1), 53-62.

GÜNTHARDT-GOERG, M.S. (1996). Different responses to ozone of tobacco, poplar, birch, and alder. *Journal of Plant Physiology*, 148, pp. 207-214.

GÜNTHARDT-GOERG, M.S.; MATYSSEK, R.; SCHEIDEGGER, C.; KELLER, T.; (1993). Differentiation and structural decline in the leaves and bark of birch (*Betula pendula*) under low ozone concentrations. *Trees-Structure & Function*, 7, pp. 104-114.

GÜNTHARDT-GOERG, M.S.; SCHMUTZ, P.; MATYSSEK, R.; BUCHER, J.B.; (1996). Leaf and stem structure of poplar (*Populus x euramericana*) as influenced by O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, their combination, and different soil N supplies. *Canadian Journal of Forest Research-Journal Canadien de la Recherche Forestiere*, 26, pp. 649-657.

GÜNTHARDT-GOERG, M.S.; MCQUATTIE, C.J.; SCHEIDEGGER, C.; RHINER, C.; MATYSSEK, R. (1997). Ozone- induced cytochemical and ultrastructural changes in leaf mesophyll cell walls. *Canadian Journal of forest research-revue. Canadienne de recherche forestiere*, 27, PP. 453-463.

GÜNTHARDT-GOERG, M.S.; MCQUATTIE, C.J.; MAURER, S.; FREY, B. (2000). Visible and microscopic injury in leaves of five deciduous tree species related to current critical ozone levels. *Environmental Pollution*, 109, PP. 489-500.

INNES, J.L.; SKELLY, J.M.; SCHAUB, M. (2001). *Ozone and broadleaved species. A guide to the identification of ozone-induced foliar injury. Ozon, lauholzund krautpflanzen. Einführer zum bestimmen von ozonsymptomen.* Wien: Birmensdorf, Eidgenössische Forschungsanstalt WSL. Haupt. Bern, Stuttgart.

ISAAKS, E.H.; SRIVASTAVA R.M. (1989). *An introduction to applied geostatistics.* Nueva York: Oxford University Press.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). (2007). The Fourth Assessment Report Climate Change 2007: Synthesis report, Intergovernmental Panel on Climate Change, <<http://www.ipcc.ch/>> .

JOURNEL, A.G.; HUIJBREGTS, C.J. (1978). *Mining Geostatistics.* New York: Academic Press, 600 pp.

KARENLAMPI L I SKARBY L. (1996). Critical levels for ozone in Europe testing and finalizing the concepts. UN-ECE Workshop report. University of Kuopio. 362pp.

KIVIMAENPAA, M., SUTINEN, S., CALATAYUD, V., SANZ, M.J. (2010) Visible and microscopic needle alterations of mature Aleppo pine

trees growing on an ozone gradient in eastern Spain. *Tree Physiology*, (en prensa).

KOUTRAKIS, P.; WOLFSON, J.M.; BUNYAVIROCH, A.; FROELICH, S. E.; HIRANO, K.; AND MULIK, J. D. (1993). Measurement of Ambient Ozone using a Nitrite-Coated Filter, *Anal. Chem.* 65, pp. 209–214

KRUPA, S.V.; MANNING, W.J. (1988). Atmospheric ozone: effects on vegetation. *Environmental Pollution*, 101, pp. 137-141.

KRUPPA, S.V.; LEGGE, A.H. (2000). Passive sampling of ambient, gaseous pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution*, 107, pp. 31-45.

LOIBL, W.; SMIDT, S. (1996). Ozone exposure. Areas of potential ozone risks for selected tree species. *Environmental Science & Pollution Research*, 3, pp. 213-217.

LOIBL, W.; WINIWARTER, W.; KOPSCA, A.; ZUEGER, J.; BAUMANN, R. (1994). Estimating the spatial distribution of ozone concentrations in complex terrain. *Atmospheric Environment*, 28, pp. 2557-2566.

LOZANO, A.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; RAEZ, J.; CONTRERAS, J.; NAVARRETE, B.; EL BAKOURRI, H. (2009). Design of air quality monitoring networks and its application to NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in Cordoba, Spain. *Microchemical Journal*, 93, pp. 211-219.

MANNING, W.J.; KRUPA, S.V.; BERGWEILER, C.J.; NELSON, K.I. (1996). Ambient ozone (O<sub>3</sub>) in three class I wilderness areas in the northeastern USA - measurements with Ogawa passive samplers. *Environmental Pollution*, 91(3), pp. 399-403.

MATHERON, G. (1970). *La Théorie des Variables Regionalisées et ses Applications*. Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau, Paris: Ecole de Mines.

MILLAN, M.; SALVADOR, R.; MANTILLA, E.; KALLOS, G. (1997). Photo-oxidant dynamics in the western Mediterranean in summer: results

from European research projects. *Journal of Geophysical Research*, 102, pp. 8811-8823.

MILLAN, M.; SANZ, M.J.; SALVADOR, R.; MANTILLA, E. (2002). Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution*, 118, pp.167-186.

MILLAN, M.; MANTILLA, E.; SALVADOR, R.; CARRATALÁ, A.; SANZ, M.J.; ALONSO, L.; GANGOITI, G.; NAVAZO, M. (2000). Ozone cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of monitoring data in complex coast terrain. *Journal of Applied Meteorology*, 39, pp. 487-508.

MULIK, J.D.; VARNS, J. L.; KOUTRAKIS, P.; WOLFSON, M.; WILLIAMS, D.; ELLENSON, W.; KRONMILLER, K. (1991). *The passive sampling device as a simple tool for assessing ecological change. In Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Proc. US. EPA/A and WMA Int. Symp., Vol. 1. Air and Waste Management Association, Pitts-burgh, PA, USA, pp. 285-90.*

NOLLE, M.; LLUL, R.; VENTURA, F.; GUSTEN, H. (2005). A study of historical surface ozone measurements (1884-1900) on the island of Gozo in the central Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 39, pp. 5608-5618.

NOYES, P.D.; MCELWEE, M.K.; MILLER, H.D.; CLARK, B.W.; VAN TIEM, L.A.; WALCOTT, K.C.; ERWIN, K.N.; LEVIN, E.D. (2009). The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environment International*, 35, pp. 971-986.

PELL, E.J.; ECKARDT, N.A.; ENYEDI, A.J. (1992). Timing of ozone stress and resulting status of ribulose biphosphate carboxylase/oxygenase and associated net photosynthesis. *New Phytologist*, 120, pp. 397-405.

PHILLIPS, D.L.; LEE, E.H.; HERSTROM, A.A. (1997). Use of auxiliary data for spatial interpolation of ozone exposure in southeastern forests. *Environmetrics*, 8, pp. 43-61.

REICH, P.B. (1987). Quantifying plant response to ozone: a unifying theory. *Tree Physiology*, 3, pp. 63-91.

REIG-ARMIÑANA, J.; CALATAYUD, V.; CERVERÓ, J.; GARCÍA-BREIJO, F.J.; IBARS A.; SANZ M.J. (2004). Effects of ozone on the foliar histology of the mastic plant (*Pistacia lentiscus* L.). *Environmental Pollution*, 132(2), pp. 321-331.

RIVOIRARD, J. (1991). *Introduction au Krigeage Disjonctif et a la Géostatistique non Lineaire*, Centre de Géostatistique, Ecole des Mines de Paris, 99 p.

SANZ, M.J.; CALATAYUD, V.; CERVERÓ, J. (2004). *Visible injury in native vegetation as a tool for detecting ozone in rural areas in Spain*. In "Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness, A. Klumpp, Ansel, W. & G. Klumpp, Göttingen: Cuvillier Verlag, pp. 147-156.

SANZ, M.J.; CALATAYUD, V.; SANCHEZ-PEÑA, G. (2007). Measures of ozone concentrations using pasive sampling in forests of South Western Europe. *Environmental Pollution*, 145, pp. 620-628.

SANZ, M.J.; SÁNCHEZ, G.; CALATAYUD, V.; MINAYA, M.T.; CERVERÓ, J. (2001). *La Contaminación Atmosférica en los bosques. Guía para la identificación de daños visibles causados por ozono*. Madrid: Organismos Autónomo de Parques Nacionales.

SIMPSON, D. (1991). *Long period modeling of photochemical oxidants in Europe*. EMEP, Cooperative Programme of the Long\_Range Transmission of Air Pollutants in Europe, meteorological Synthesizing Centre-West, the Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.

UNECE. 2004. *Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends*. UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. <<http://icpvegetation.ceh.ac.uk>>.

VINGARZAN, R. (2004). A review of surface O<sub>3</sub> background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38, pp. 3431-3442.

VLACHOKOSTAS, CH.; NASTIS, S.A.; ACHILLAS, CH.; KALGEROPOULOS, K.; KARMINIS, I.; MOUSSIOPOULOS, N.; CHORDAKIS, E.; BANIAS, G; LIMPERI N. (2010). Economic damages of ozone air pollution to crops using combined air quality and GIS modelling. *Atmospheric Environment*, 44, pp. 3352-3361.

WEBSTER, R.; OLIVER, M. (2001). *Geostatistics for Environmental Scientists*. New York: John Wiley & Sons.

WOHLGEMUTH, K.; MITTELSTRASS, S.; KSCHIESCHAN, J.; BENDER, J.; WEIGEL, H.J.; OVERMYER, K.; KANGASJARVI, J.; SANDERMANN, H.; LANGEBARTELS, C. (2002). Activation of an oxidative burst is a general feature of sensitive plants exposed to the air pollutant ozone. *Plant Cell and Environment*, 25, pp. 717-726.

ZHANG, X.F.; VAN EIJKEREN, J.C.H.; HEEMINK, A.W. (1995). On the Weighted Least Squares Method for Fitting a Semivariogram Model. *Short Note, Computers & Geosciences*, 21, (4), pp. 605-608.

ZHOU, J.; SMITH, S. (1997). Measurement of ozone concentrations in ambient air using a badge-type passive monitor. *Air Waste Manage. Assoc*, 47, pp. 697.

### **Legislación citada:**

CONVENIO sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, adoptado en Ginebra el 13 de noviembre de 1979

DECRETO 161/2003, de 5 de septiembre, del Consell de la Generalitat, por el que se designa el organismo competente para la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en la Comunidad Valenciana y se crea la Red Valenciana de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica

DIRECTIVA 90/313/CEE DEL CONSEJO, de 7 de junio de 1990, sobre libertad de acceso a la información en materia de medio ambiente

DIRECTIVA 96/62/CE DEL CONSEJO de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente

DIRECTIVA 2002/3/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente

DIRECTIVA 2003/4/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, de 28 de enero de 2003 relativa al acceso del público a la información medioambiental y por la que se deroga la Directiva 90/313/CEE del Consejo

DIRECTIVA 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa

REAL DECRETO 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.

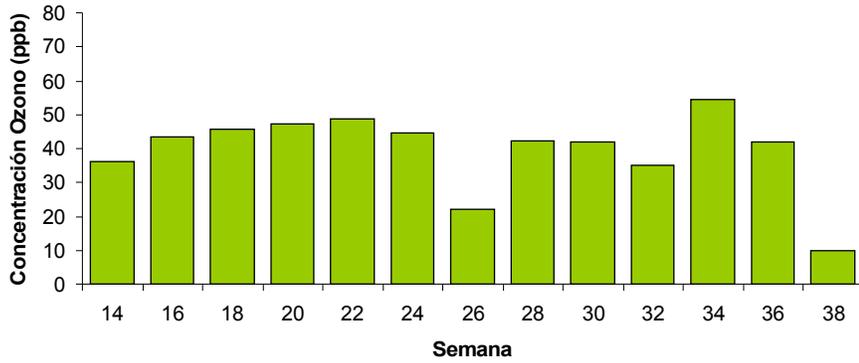
REAL DECRETO 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente

PROTOCOLO AL CONVENIO de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia, relativo a la reducción de la acidificación, de la eutrofización y del ozono en la troposfera, adoptado en Gotemburgo (Suecia) el 30 de noviembre de 1999.

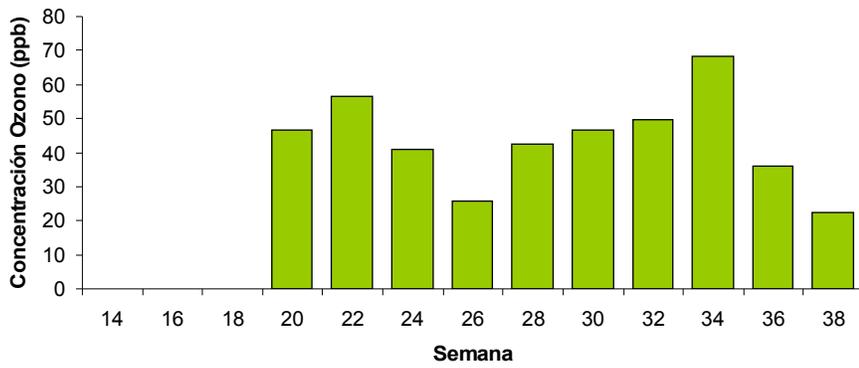
# Apéndice I

Gráficos: Valores bisemanales, periodo abril-septiembre, todas las localidades.

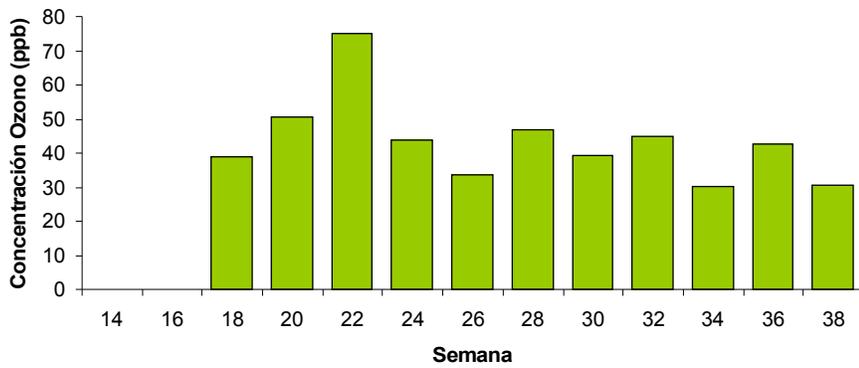
**Agost**



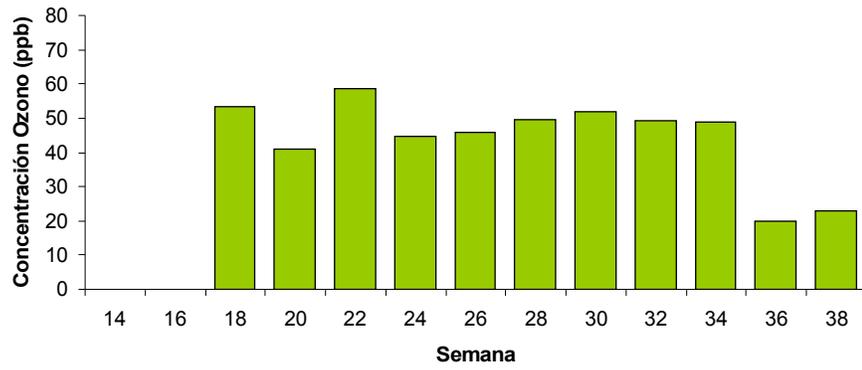
**Albatera**



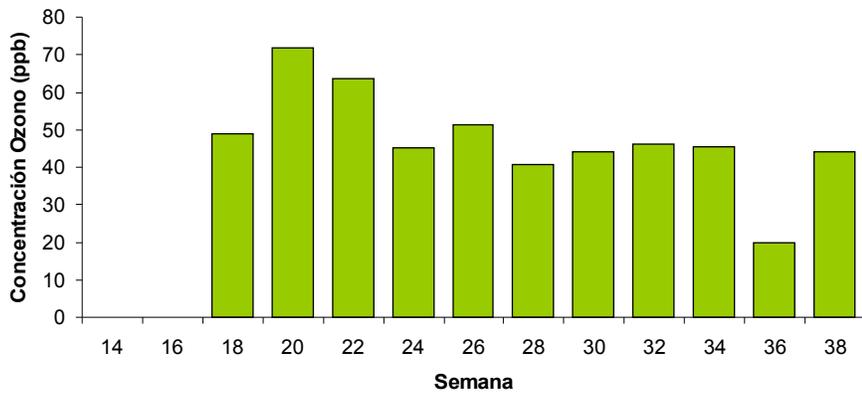
**Alborache**



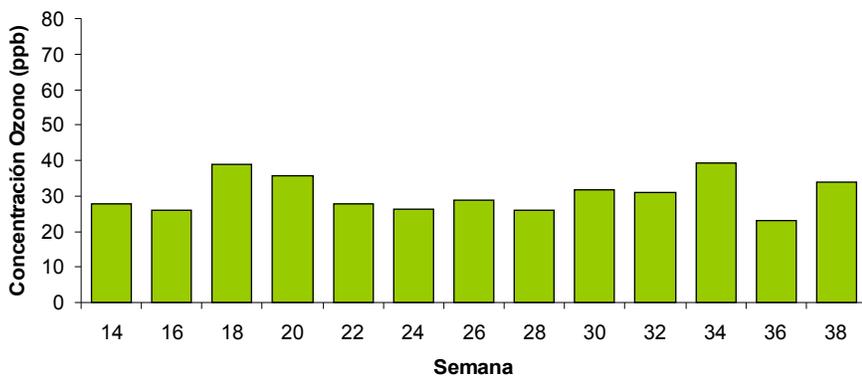
### Ayora



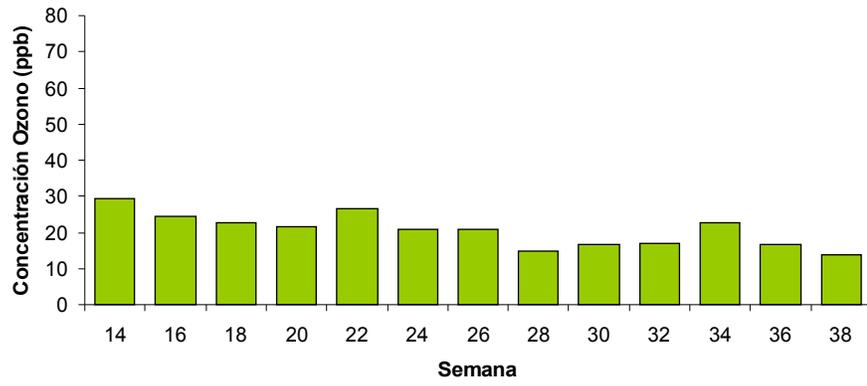
### Bartolo



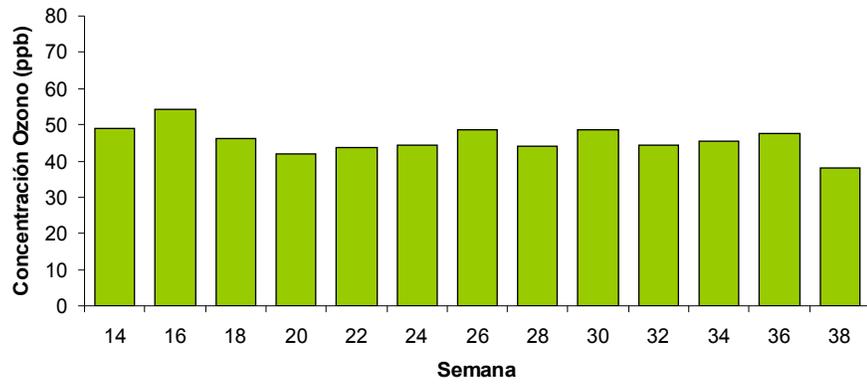
### Benicarló



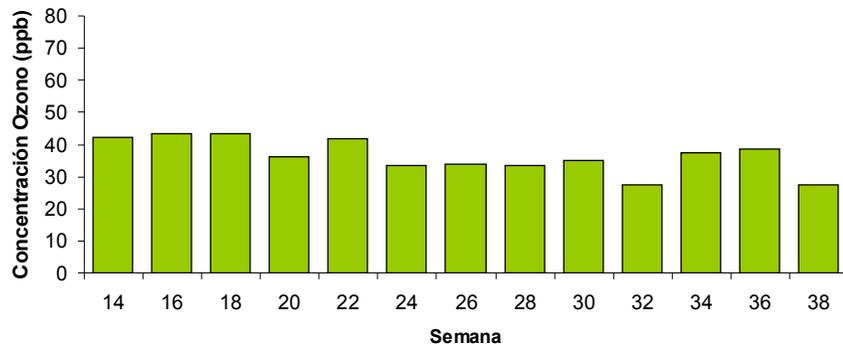
### Borriana



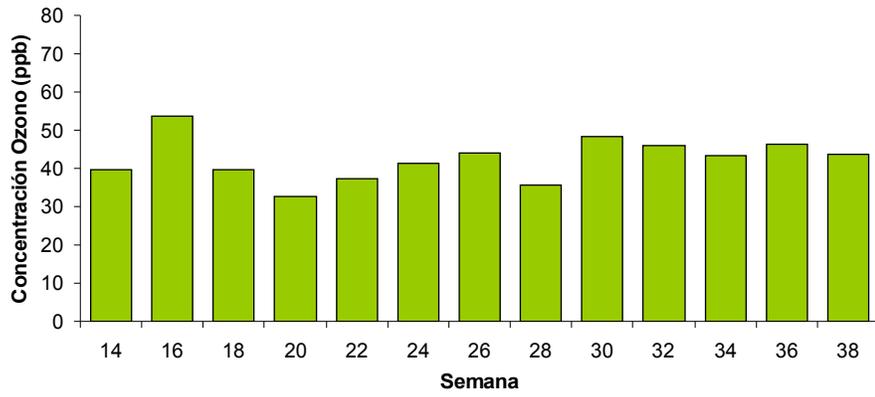
### Caudete de las Fuentes



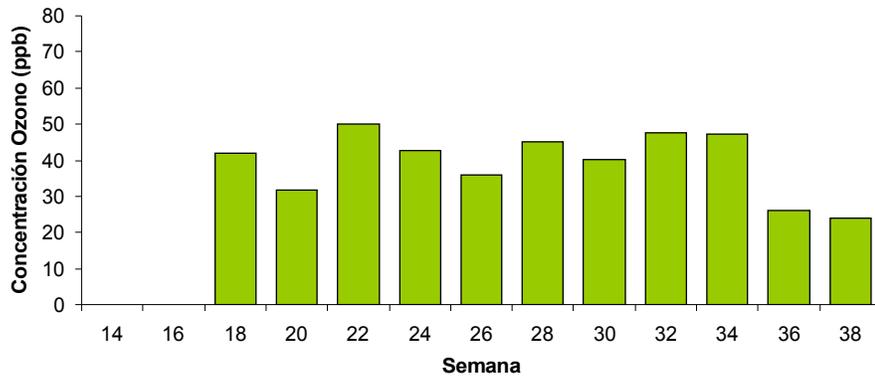
### Cirat



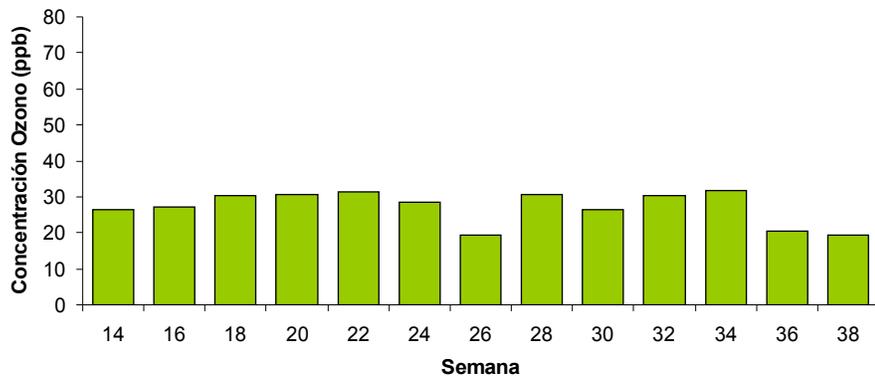
### Coratxà

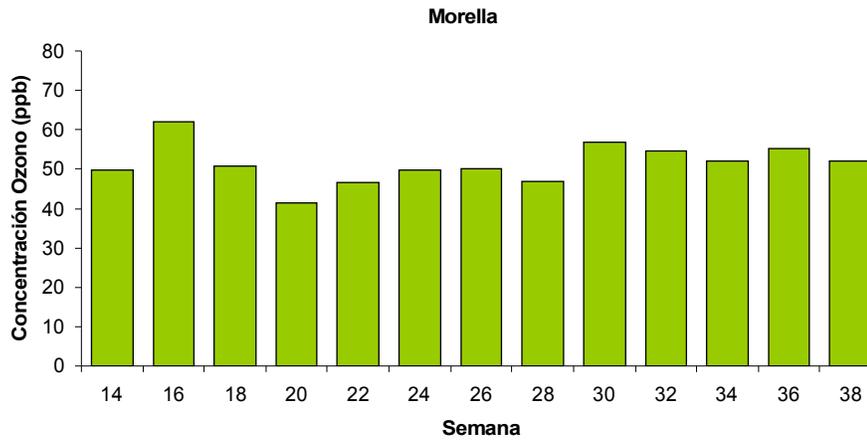
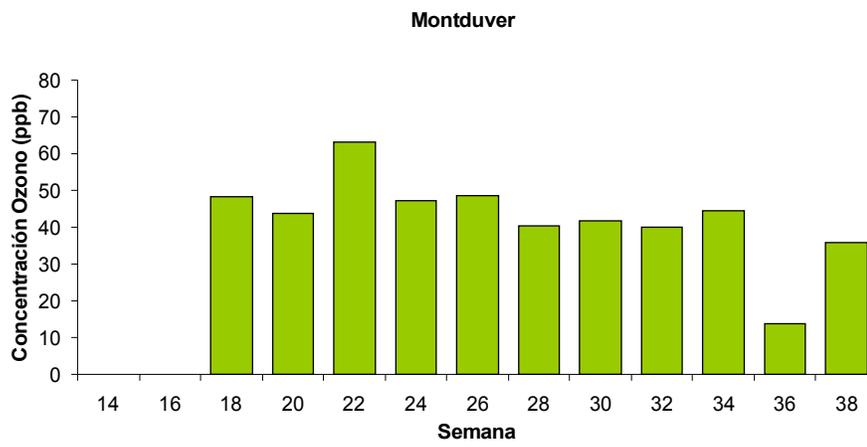
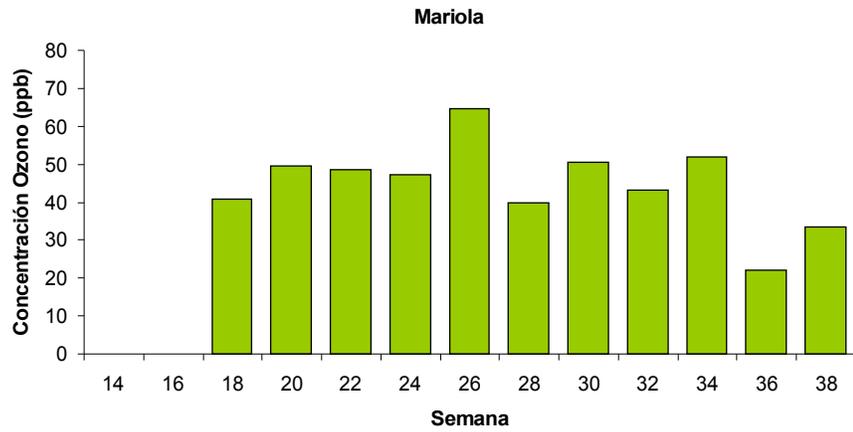


### Cortes de Pallàs

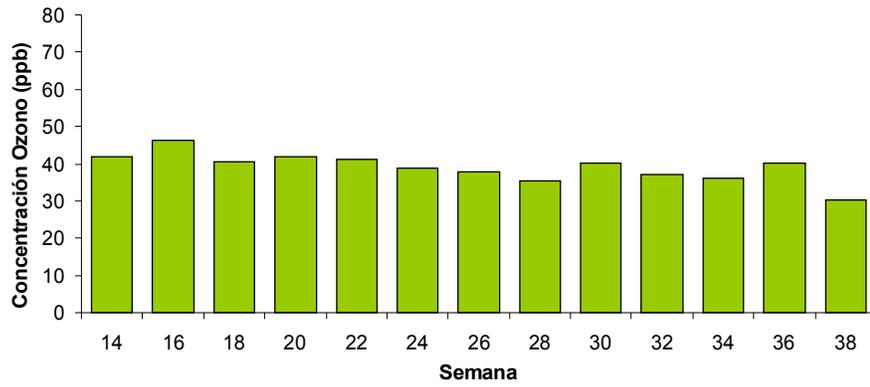


### Guardamar del Segura

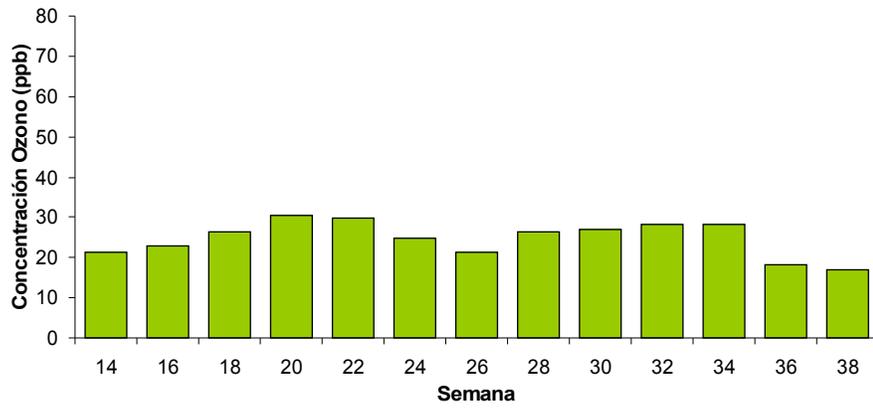




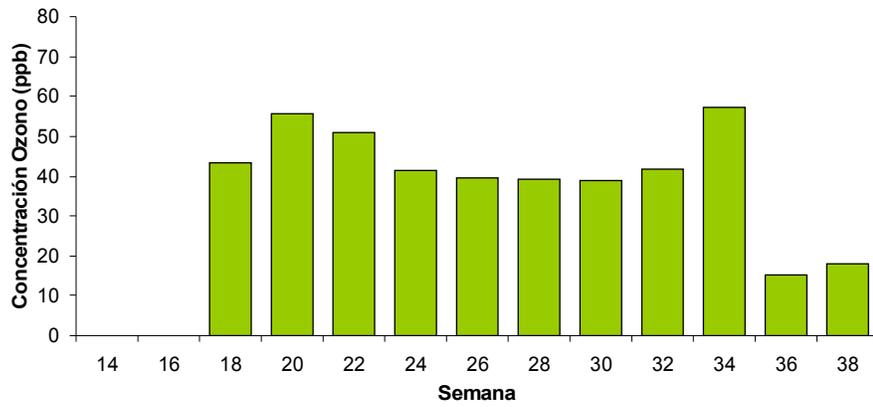
### Ontinyent



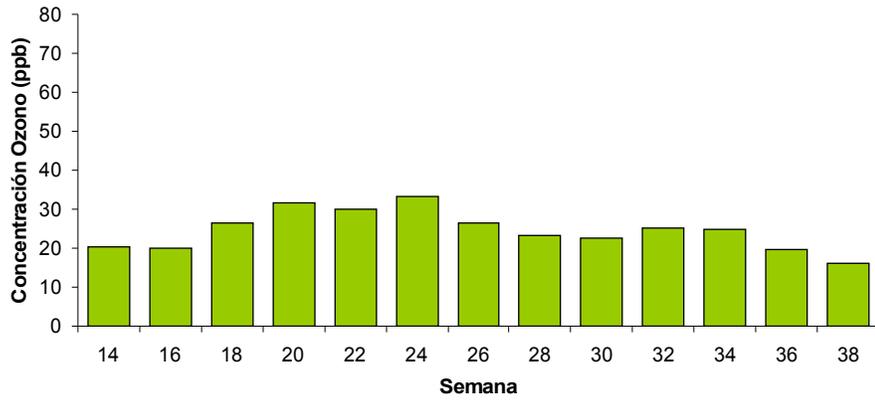
### Peira



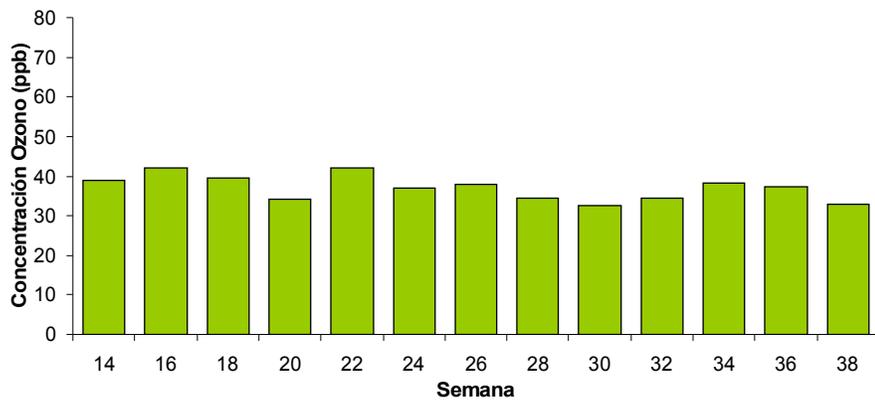
### Relleu



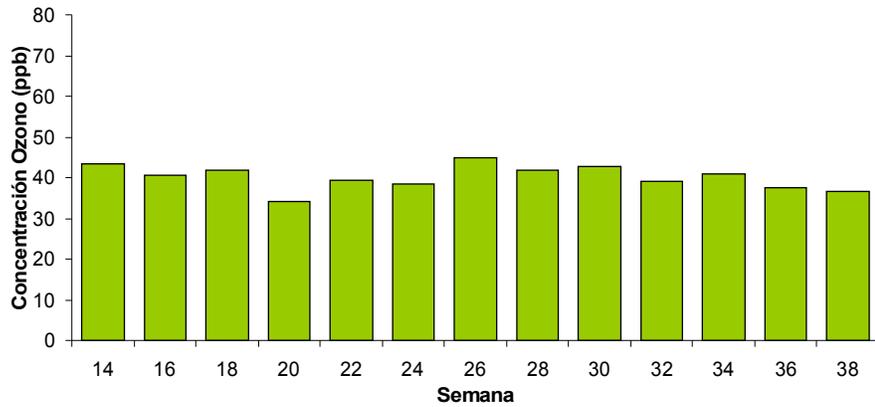
### Saler

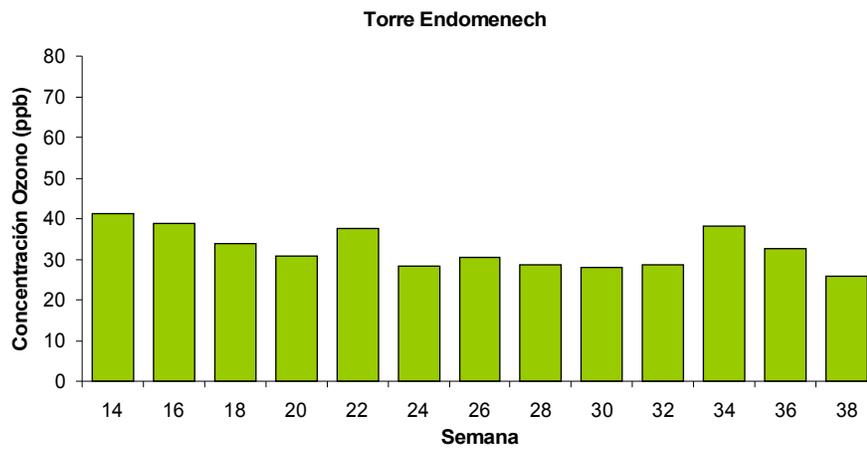
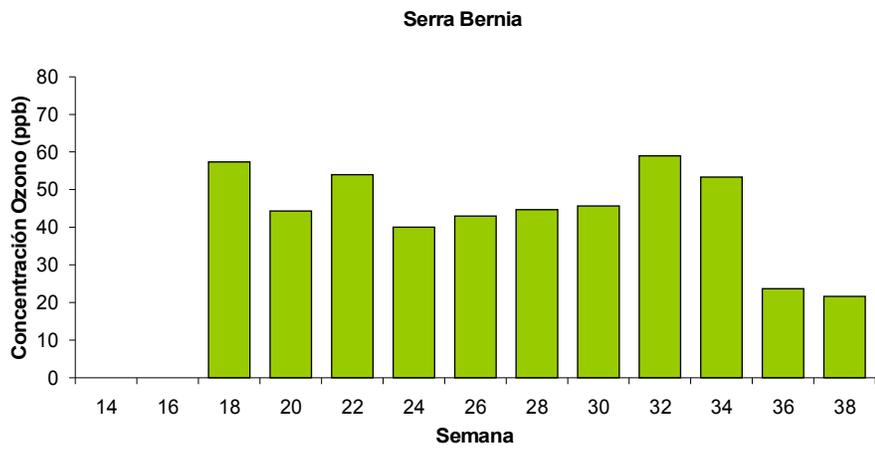
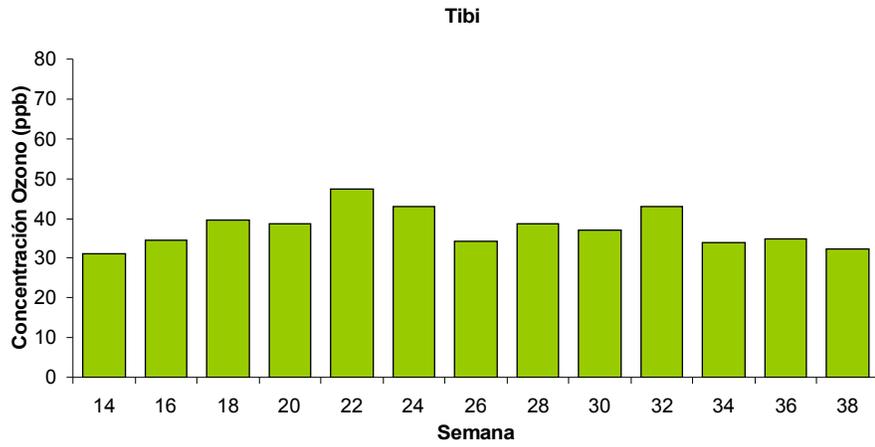


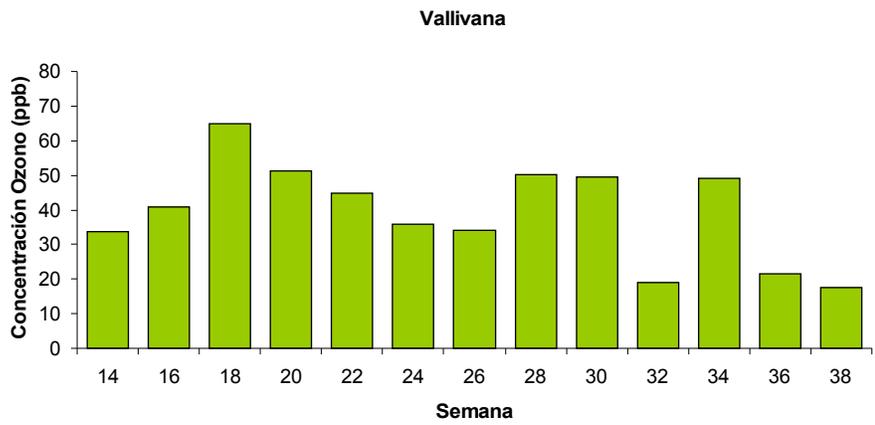
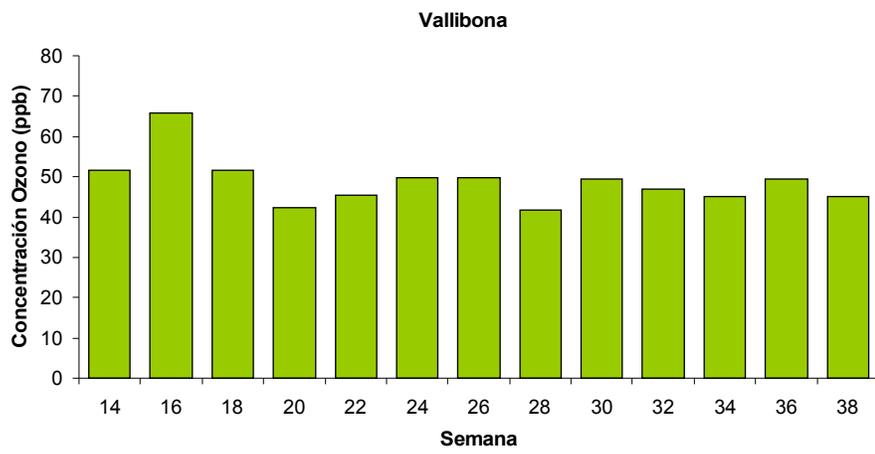
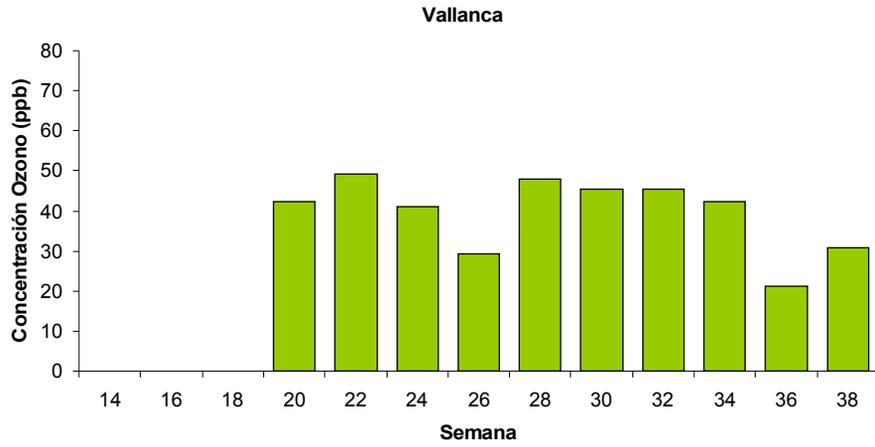
### Sant Jordi

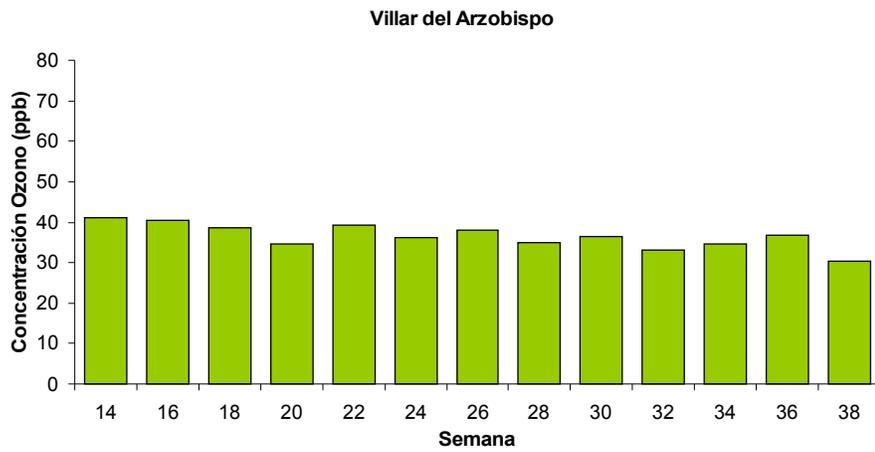
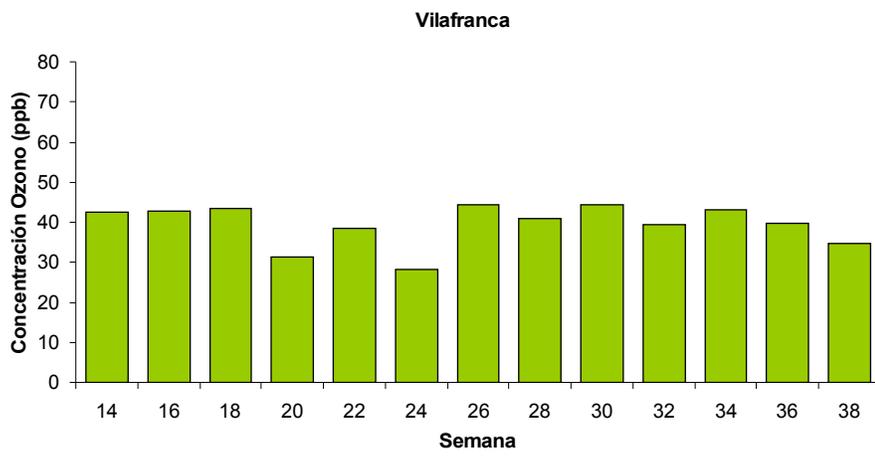
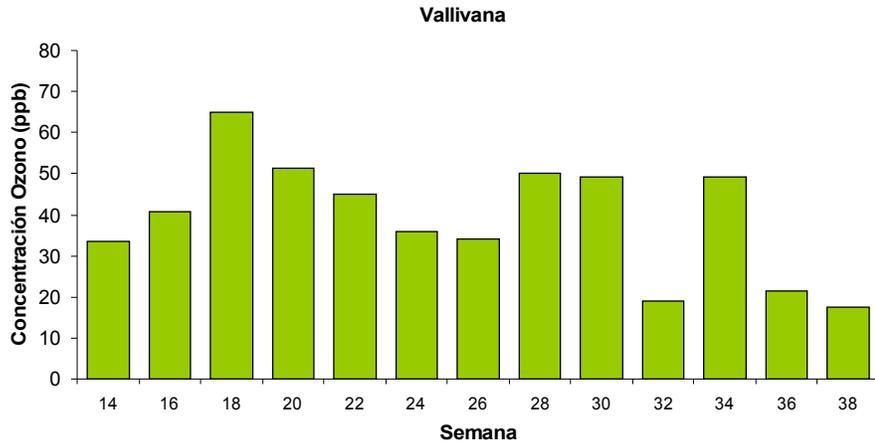


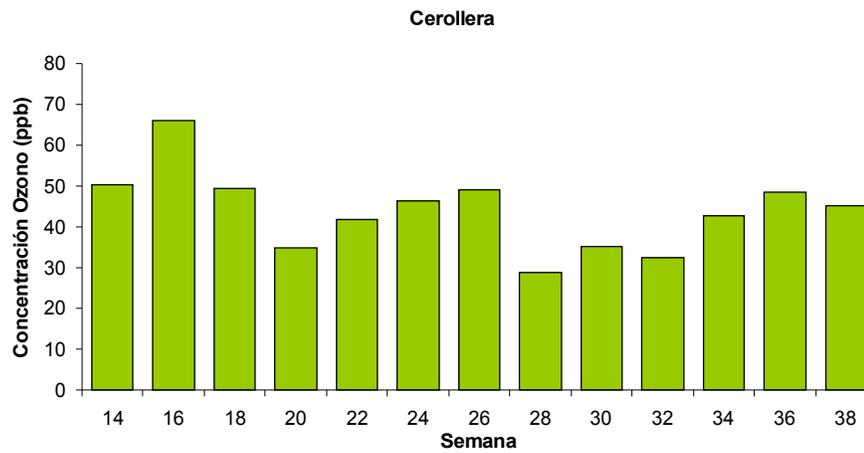
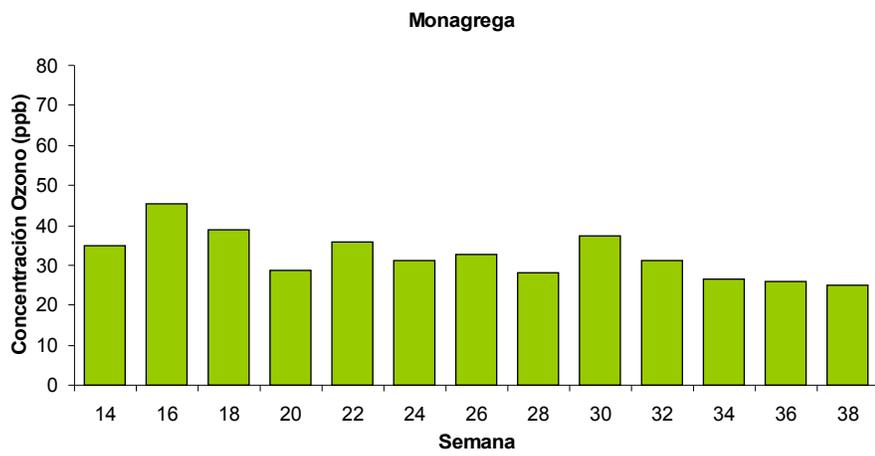
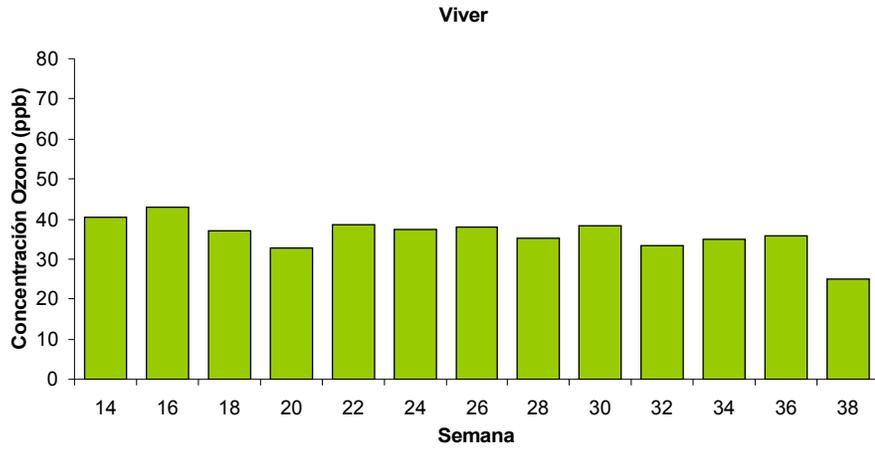
### Sorita del Maestrat

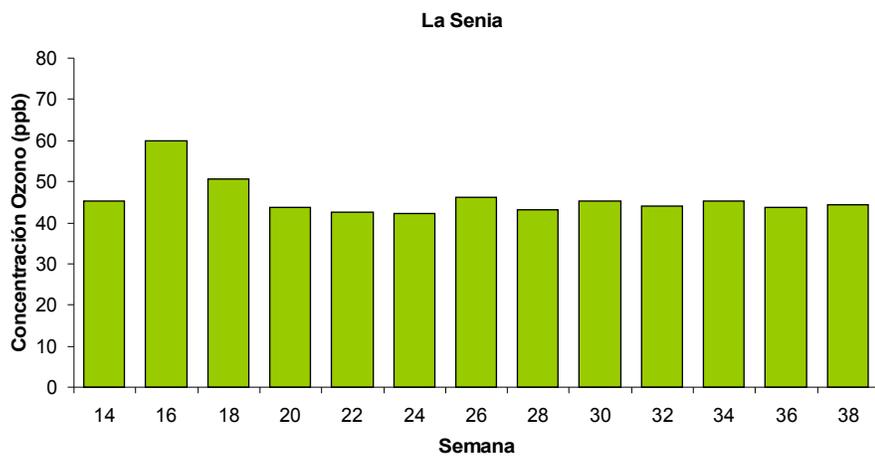
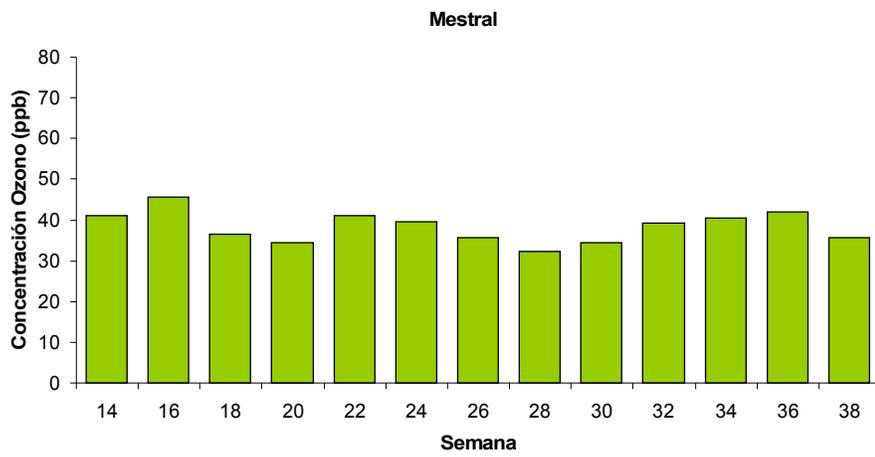
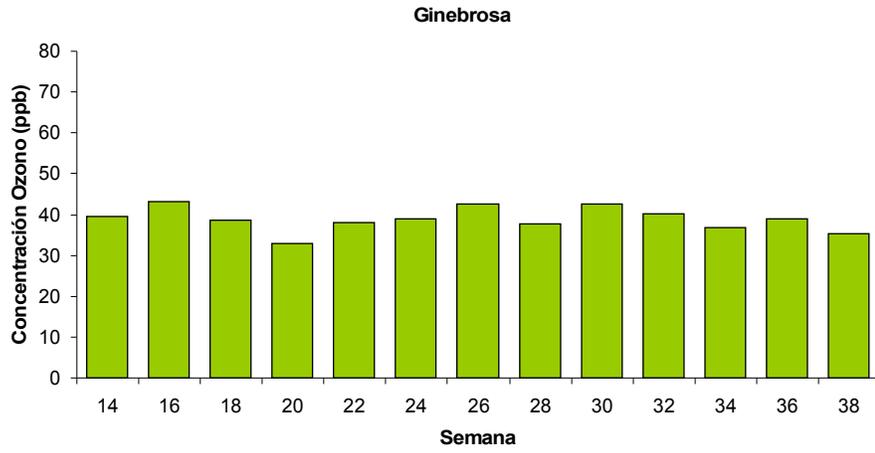


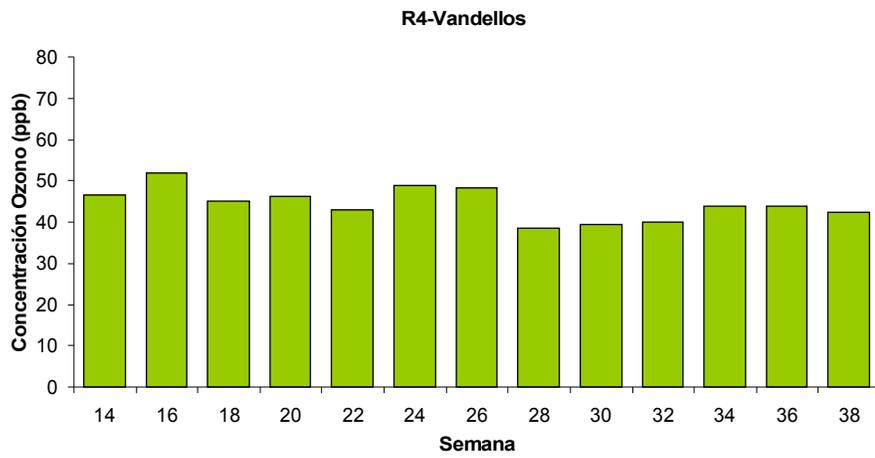
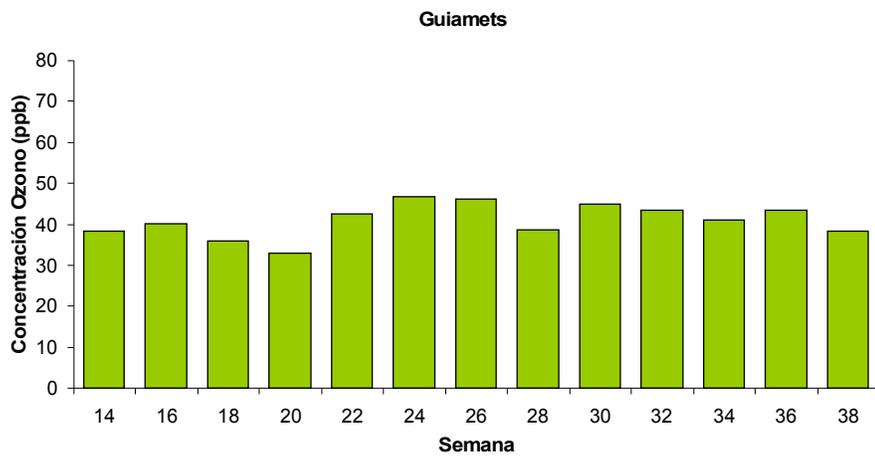
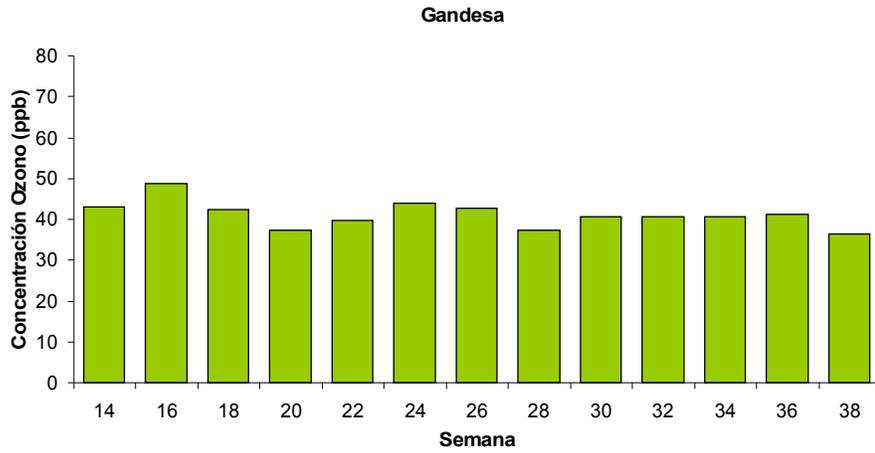












# Mapas de medidas bisemanales y media final:

