



Variabilidad de contaminantes atmosféricos en zonas naturales protegidas de España

Autor: Miguel Escudero Tellechea

Institución: Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza

Otros autores: Javier del Valle (Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza); Álvaro Lozano (Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza); Juan Hierro (Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza)

Resumen

La presencia de diversos contaminantes en el aire ambiente tiene efectos negativos sobre la salud humana, los ecosistemas, la vegetación, los materiales, el clima e, incluso, puede afectar a la visibilidad. Lógicamente, la actividad en el control y la mitigación de la contaminación atmosférica se ha centrado preferentemente en los ambientes urbanos donde hay gran densidad de fuentes y población. Sin embargo, existen zonas naturales dotadas de alta protección en las que los efectos de la contaminación atmosférica pueden ser severos para la vegetación, los ecosistemas y la salud humana. De manera añadida estos efectos pueden llevar asociados impactos económicos. Si bien estos contaminantes se monitorizan en algunas estaciones ubicadas en zonas de fondo natural, hasta el momento, no se ha realizado un estudio orientado específicamente a una evaluación preliminar de contaminantes en estaciones de monitorización representativas de zonas naturales protegidas, entre las que destacan los Parques Nacionales.

En este trabajo se han seleccionado las estaciones de fondo natural operativas en las redes de control cuya ubicación y carácter garanticen que sean representativas de zonas naturales protegidas cercanas. Se han compilado los datos de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}) y ozono (O₃) correspondientes al periodo 2008-2012 en estas estaciones para describir la variabilidad estacional y espacial. Con ello se obtendrá información para evaluar los riesgos sobre zonas naturales protegidas asociados a la presencia de contaminantes atmosféricos.

Los resultados demuestran que los niveles de los distintos contaminantes muestran una variabilidad espacial asociada a cuestiones climáticas y a la existencia de determinadas fuentes de emisión regionales. Por otro lado la variabilidad temporal de los niveles de contaminantes también puede verse afectada por los patrones temporales de emisión de las fuentes aunque los parámetros ambientales (temperatura, radiación solar, velocidad del viento, desarrollo de brisas, evolución de la capa de mezcla...) determinan de manera muy poderosa dicha variabilidad. Entre los contaminantes estudiados, destaca el O₃ debido a los altos niveles que se encuentran en el aire ambiente de las zonas naturales en la Península Ibérica especialmente en verano. El clima Mediterráneo, las características orográficas y los patrones de dispersión y transportes de precursores de O₃ incrementan las concentraciones dando lugar a un problema de contaminación atmosférica de primer orden en zonas naturales.

Palabras clave: Parques Nacionales; contaminación atmosférica; zonas naturales, ozono

1. Introducción

Los contaminantes atmosféricos tienen efectos ambientales negativos de primer orden sobre la salud, el clima y los ecosistemas. Ello ha hecho que en los últimos años la comunidad científica haya puesto especial atención en el estudio de la contaminación del aire ambiente implantándose abundantes redes de control de la contaminación atmosférica en las zonas urbanas y un número considerablemente menor en zonas de fondo. Si bien, como se acaba de mencionar, los contaminantes se monitorizan en redes de control ubicadas en zonas de fondo natural, no se ha producido una explotación suficiente de dichos datos para la evaluación de niveles de contaminantes en zonas naturales protegidas como Parques Nacionales, Parques Naturales o Reservas de la Biosfera. Este trabajo tiene como finalidad obtener información relativa a los niveles de los principales contaminantes atmosféricos en zonas naturales protegidas mediante el análisis de datos obtenidos en estaciones de monitorización de la calidad del aire.

Este trabajo se realiza en un marco característico y de gran interés científico y social como son las zonas naturales protegidas entre las que se pueden mencionar como caso más relevante la red de Parques Nacionales. Para la gestión y conservación de estos espacios es fundamental la información recogida en este estudio para poder prevenir o actuar en caso de superar umbrales de protección sobre la vegetación o la salud.

El impacto de los contaminantes atmosféricos es diverso destacando efectos negativos sobre la salud, la vegetación y los ecosistemas. Por ello, el estudio de la contaminación atmosférica y sus efectos constituye una línea muy relevante a nivel científico con importantes ramificaciones socio-económicas. La protección de ecosistemas frente a los efectos de los contaminantes se presenta como un reto esencial debido a que la vegetación de las zonas naturales y rurales se ve afectada por la presencia de compuestos como, por ejemplo, el ozono. También es destacable que los contaminantes atmosféricos tienen impactos nocivos sobre la salud humana por exposiciones a corto y a largo plazo. En este sentido, la importante cantidad de visitantes que realizan ejercicio físico en áreas naturales protegidas (senderismo, montañismo, ciclismo, etc.) puede ser un colectivo vulnerable en presencia de altos niveles de contaminantes en esas zonas.

Fuentes de contaminantes

Existe una enorme diversidad de fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos tanto naturales como antropogénicas (Brimblecombe, 1996). Entre las fuentes naturales de dióxido de azufre (SO_2) destacan las erupciones volcánicas y las fuentes biogénicas terrestres y oceánicas que emiten importantes cantidades de especies precursoras como el H_2S y el $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ que se transforman en SO_2 en la atmósfera. Las fuentes antrópicas de SO_2 , que a nivel global dominan sobre las fuentes naturales, están relacionadas principalmente con la quema de combustibles fósiles como el carbón, el fuel-oil o la leña. En los últimos años se ha producido una reducción clara en el uso de estos combustibles pero todavía se usan en centrales térmicas, motores de buques y aviones y en el sector residencial.

Los óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) provienen de procesos de combustión aunque en estos se emite primordialmente NO (se estima que el 95 % de las emisiones de NO_x corresponden a óxido nitroso frente a un 5 % de NO_2) que, tras la interacción en la atmósfera con otras especies como el O_3 , se transforma en NO_2 . Entre las fuentes naturales de NO_x destacan los rayos, los incendios forestales y algunos procesos bacterianos en suelos que transforman amoníaco en NO_x . Las fuentes antropogénicas principales son la industria y el tráfico vehicular (Brimblecombe, 1996). Otras actividades

como la quema de biomasa en agricultura también contribuyen a aumentar las concentraciones de NO_x en el aire ambiente.

El material particulado atmosférico o PM (del inglés particulate matter) también llamado aerosoles atmosféricos son todas las partículas sólidas y líquidas presentes en la atmósfera. Es pues una mezcla de partículas de una gran diversidad de tamaños, composición y origen. El tamaño de los aerosoles es fundamental para valorar su toxicidad porque las partículas más finas tienen una mayor capacidad de penetración en las vías respiratorias (Dockery et al., 1993). De acuerdo a criterios epidemiológicos se suelen controlar las fracciones PM_{10} (partículas con diámetro aerodinámico inferior a 10 μm) y $\text{PM}_{2.5}$ (partículas con diámetro aerodinámico inferior a 2.5 μm). También se pueden distinguir las partículas primarias, si se emiten directamente a la atmósfera, o secundarias si se forman en la atmósfera por interacciones entre gases precursores.

La propia diversidad y heterogeneidad del PM atmosférico explica su gran cantidad de fuentes (EC, 2004). Entre las partículas naturales primarias están las sales marinas la materia mineral generada por resuspensión o erupciones volcánicas y los bioaerosoles emitidos por la vegetación. Las fuentes naturales de gases precursores de partículas secundarias partículas son los océanos y las erupciones volcánicas ambas generando importantes emisiones de gases sulfurados, y los ecosistemas con emisiones de amoníaco (NH_3) y otros compuestos de azufre. La actividad humana también genera grandes emisiones de PM que, aunque a nivel global no sean comparables con las emisiones naturales, sí tienen un impacto directo sobre zonas densamente pobladas. El tráfico se presenta como una fuente principal de partículas primarias (hollín y abrasión de firme, neumáticos y frenos) y secundarias (formación de nitratos por las emisiones de óxidos de nitrógeno y condensación de compuestos orgánicos volátiles). Las actividades industriales como las cementeras, la fabricación y el tratamiento de cerámicas, la metalurgia y las centrales térmicas tienen emisiones primarias muy reseñables mientras que los procesos industriales de combustión o el tratamiento y fabricación de combustibles o disolventes producen emisiones de gases precursores como los NO_x o los compuestos orgánicos volátiles (COVs). El sector residencial también tiene importantes emisiones de partículas primarias y gases precursores especialmente en la combustión para calefacciones. Por último, el sector agropecuario genera emisiones de partículas y de gases precursores (especialmente relevantes las emisiones de NH_3).

El ozono (O_3) es un gas de carácter secundario que actúa como agente oxidante. Salvo un pequeño porcentaje que proviene de transporte desde la estratosfera, el O_3 superficial se forma a partir de reacciones fotoquímicas con óxidos de nitrógeno e hidrocarburos (Atkinson, 2000). En atmósferas contaminadas (en las que hay altos niveles de NO y NO_2) el ozono se forma y se destruye al reaccionar con los óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar que disocia el NO_2 . Se completa así en la atmósfera el denominado como ciclo fotoquímico que da como consecuencia la formación neta de O_3 . Sin embargo, las tasas de formación de O_3 troposférico son sensiblemente superiores a las explicadas por el ciclo fotoquímico lo que se debe a la participación de los NO_x en la oxidación de COVs y de monóxido de carbono de tal forma que se reduce la disponibilidad de NO (que destruye el ozono por tritación) y aumenta la de NO_2 (que genera ozono por fotólisis). De esta forma se producen elevadas concentraciones de ozono especialmente en horas de máxima radiación solar. El ozono se acumula en zonas rurales y naturales (limpias de NO_x) tras formarse cerca de zonas contaminadas y ser transportado. Estos procesos de acumulación se ven muy favorecidos por el

desarrollo de circulaciones mesoscalares habituales en verano en ausencia de advección sinóptica y de fuerte insolación estival (Millán et al, 1996).

Efectos de los contaminantes

Los principales efectos del SO₂ sobre la salud (WHO, 2006) tienen que ver con su capacidad irritante sobre las mucosas y el sistema respiratorio provocando bronquitis, exacerbación del asma y otras molestias respiratorias. También se han detallado efectos fitotóxicos (UNECE, 1988). Aparte de los efectos directos ya reseñados, el SO₂ es un gas precursor de partículas secundarias (sulfatos) que suelen tener granulometría fina y, por consiguiente, un elevado impacto sobre la salud (EC, 2004). Por último el bien conocido el efecto de la acidificación de la lluvia por parte de las fuertes emisiones de SO₂ que en las décadas 70-90 generó un serio problema ambiental en amplias zonas del globo (Brimblecombe, 1996).

Los efectos nocivos sobre la salud de los NO_x tienen que ver con la capacidad irritante (especialmente del NO₂). Se han descrito efectos crónicos y agudos incluyendo afecciones respiratorias y cardiovasculares (WHO, 2006). De manera secundaria, la creciente presencia de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera en las últimas décadas ha generado un efecto de acidificación de la lluvia por parte de ácido nítrico (HNO₃). Además, la excesiva nitrificación de los ecosistemas a través de la deposición sería susceptible de generar alteraciones del ciclo de nutrientes, eutrofización y alteración de la tolerancia de la vegetación a sequías o heladas (Fenn et al., 2003). Por otro lado, los NO_x son gases precursores de partículas secundarias (EC, 2004) de granulometría fina (principalmente se forma nitrato amónico en presencia de amoníaco) que afectan a la salud y al clima. Sin embargo, el efecto secundario más importante de los óxidos de nitrógeno en aire ambiente es su capacidad de generar y destruir ozono como se ha detallado anteriormente.

El impacto de la presencia de aerosoles atmosféricos es diverso con afecciones sobre la salud, la vegetación y los ecosistemas, los materiales, el clima e incluso la visibilidad. Destaca el impacto nocivo sobre la salud (Dockery et al., 1993; WHO, 2006) en base a aumentos en la morbilidad y mortalidad, incremento de afecciones cardiovasculares y respiratorias, aterosclerosis, cáncer y retraso en el desarrollo fetal, si bien los diferentes efectos pueden depender de la composición química, de la interacción con otros contaminantes atmosféricos y, de marea muy relevante, del tamaño de las partículas. Respecto a la vegetación y los ecosistemas, los aportes de PM pueden producir aumentos de acidez o alcalinidad o eutrofización por aportes excesivos de nutrientes (Irwin et al., 2002; Àvila y Rodá, 2002). También se han descrito efectos dañinos de determinadas partículas sobre materiales de construcción (Laurenzi Tabasso y Marabelli, 1992). El efecto sobre el clima de los aerosoles atmosféricos (IPCC, 2007) es de gran importancia y se basa en su interacción con la radiación solar mediante absorción y/o dispersión (denominado efecto directo) o por la actuación de partículas como núcleos de condensación para la formación de nubes (efecto indirecto). Por último, la presencia de partículas en la atmósfera tiene capacidad de afectar la visibilidad creando una neblina de color blanco o marrón que puede alterar la percepción de formas, colores y texturas (Horvath, 1992).

El O₃ troposférico también tiene efectos sobre la salud (Touloumi et al., 1997; WHO, 2006), el clima (IPCC, 2007) y la vegetación (Kruppa et al., 2000). Existen estudios que relacionan aumentos en mortalidad y morbilidad con altos niveles de ozono (Sin embargo los altos niveles de O₃ se dan en días con elevadas temperaturas, lo que también es

susceptible de elevar los niveles de morbi-mortalidad, así que no es sencillo el establecimiento de relaciones causa-efecto con las altas concentraciones de ozono. La exposición repetida a ozono hace a los individuos más vulnerables a infecciones respiratorias, inflamaciones pulmonares y puede agravar el asma, bronquitis o fibrosis pulmonar y, en exposición prolongada, podría llegar a producir daño celular permanente y tumores. El ozono también es un gas de efecto invernadero con bandas de absorción muy intensas de la radiación infrarroja saliente aunque las estimaciones de su forzamiento radiativo contienen todavía incertidumbres importantes. Por último, el O₃ es nocivo para la vegetación generando síntomas agudos (manchas, puntos, clorosis y necrosis) sobre las plantas. Los síntomas crónicos ante exposición a concentraciones de ozono frecuentes aunque más bajas son clorosis, retraso en la época de crecimiento, senescencia prematura y rotura en las hojas.

Niveles de legislación

El amplio espectro de efectos de los contaminantes atmosféricos sobre la salud humana, la vegetación y los ecosistemas ha sido el motor del desarrollo de normativa específica a nivel Europeo reflejada en la Directiva 2008/50/EC. En ella se contemplan los siguientes valores límite y objetivo para los contaminantes atmosféricos estudiados en este trabajo:

A. Dióxido de azufre

1. Valores para protección de la salud humana:
 - Valor límite horario: 350 µg/m³, valor que no podrá superarse en más de 24 ocasiones por año civil.
 - Valor límite diario: 125 µg/m³, valor que no podrá superarse en más de 3 ocasiones por año civil.
2. Umbral de alerta:
 - 500 µg/m³ durante 3 horas consecutivas
3. Nivel crítico para protección de la vegetación:
 - 20 µg/m³, valor que no podrá ser superado como promedio del año civil ni en invierno (1 de octubre a 31 de marzo)

B. Óxidos de nitrógeno

1. Valores para protección de la salud humana para NO₂:
 - Valor límite horario: 200 µg/m³, valor que no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil.
 - Valor límite anual: 40 µg/m³.
2. Umbral de alerta para NO₂:
 - 400 µg/m³ durante 3 horas consecutivas
3. Nivel crítico para protección de la vegetación para NO_x:
 - 30 µg/m³, valor que no podrá ser superado como promedio del año civil.

C. Material particulado atmosférico

1. Valores para protección de la salud humana para PM₁₀:
 - Valor límite diario: 50 µg/m³, valor que no podrá superarse en más de 35 ocasiones por año civil.
 - Valor límite anual: 40 µg/m³.
2. Valores para protección de la salud humana para PM_{2.5}:
 - Valor objetivo anual 25 µg/m³.
3. Valor límite anual para PM_{2.5}:
 - Fase 1: 25 µg/m³, que debe ser alcanzado el 1 de enero de 2015.
 - Fase 2: 20 µg/m³, que debe ser alcanzado el 1 de enero de 2020 (En revisión).
4. Objetivo nacional de reducción y obligación en materia de concentración de la exposición ambos relativos al Indicador de Exposición Media (IEM¹) del territorio en cada Estado miembro. El IEM se evalúa como la concentración media móvil trienal, promediada en base a datos de estaciones urbanas de fondo.

D. Ozono

1. Valores para protección de la salud humana:
 - Valor objetivo para la máxima diaria de las medias móviles octohorarias: 120 µg/m³, valor que no podrá superarse en más de 25 ocasiones por año civil, promediados en periodos de 3 años.
 - Valor objetivo a largo plazo para la máxima diaria de las medias móviles octohorarias: 120 µg/m³, valor que no podrá superarse en ninguna ocasión en un año civil.
2. Umbrales:
 - Umbral horario de información: 180 µg/m³.
 - Umbral horario de alerta: 240 µg/m³.
3. Valores para protección de la vegetación:
 - Valor objetivo: AOT40² entre mayo y julio de 18000 µg/m³ · h, promediados en periodos de 5 años.
 - Valor objetivo a largo plazo: AOT40 entre mayo y julio de 6000 µg/m³ · h.

¹ Basado en las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de distintas zonas y aglomeraciones del territorio de cada Estado miembro. Se evaluará como la concentración media móvil trienal, promediada en todos los puntos de muestreo establecidos a nivel nacional. El IEM para el año de referencia 2010 será la concentración media de los años 2008, 2009 y 2010.

² AOT40 (expresado en µg/m³ · horas) significa la suma de las diferencias entre las concentraciones horarias superiores a 80 µg/m³ (= 40 partes por mil millones) y 80 µg/m³ durante un periodo determinado, utilizando únicamente los valores horarios medidos diariamente entre las 8.00 y las 20.00, hora central europea (CET).

Contaminación atmosférica en zonas naturales protegidas

El National Park Service (NPS) de Estados Unidos es la entidad que gestiona la red de parques Nacionales en este país. Entre las tareas que desempeña, el NPS gestiona redes de monitorización de calidad del aire en las que se controlan gases contaminantes (SO_2 , NO_x y O_3), material particulado atmosférico y su especiación, deposición seca y húmeda o visibilidad (<http://www.nature.nps.gov/air/>). En total el NPS monitoriza la calidad del aire o la deposición en 70 parques Nacionales desde hace más de 25 años (para más información ver Percy y Karnosky, 2007). A diferencia de esta situación, en España (a semejanza de lo que ocurre en otros países de Europa) no se monitoriza la calidad del aire en la red de Parques Nacionales aunque puntualmente se han realizado trabajos sobre contaminantes atmosféricos. A continuación se presenta una compilación de estudios llevados a cabo tanto en Estados Unidos como en España.

El exceso de deposición de nitrógeno en las zonas naturales protegidas de Estados Unidos ha sido objeto de atención por parte de diversos autores (Burns et al., 2003; Fenn et al., 2003; Ellis et al., 2013) con especial interés en zonas elevadas como las Montañas Rocosas (Burns, 2003; Beem et al., 2010; Benedict et al., 2013a, 2013b; Prenni et al., 2014). En España diversos estudios han tratado los cambios en la deposición de nitrógeno en zonas rurales (Rodà et al., 2002; Sanz et al., 2002; Àvila et al., 2010; Àvila and Rodà, 2012) pero sólo unos pocos (Camarero y Aniz, 2010; Camarero y Catalán, 2012; García-Gómez et al., 2014) lo han hecho en zonas designadas como protegidas como Parques Nacionales. Todos estos estudios revelan la importancia de la monitorización de especies reactivas de nitrógeno en zonas naturales debido al riesgo de superación de las cargas críticas de N para distintos tipos de vegetación (Ellis et al., 2013; García-Gómez et al., 2014).

La contaminación por ozono en parques Nacionales de Estados Unidos también se ha estudiado (Temple, 1989; Grosjean et al., 1993; Ray, 2001; Burley and Ray, 2007; Preisler et al., 2010; Burley et al., 2014) destacando en ellos los altos niveles de O_3 existentes en los parques del oeste del país. En ellos también se detalla el impacto de los incendios forestales en los niveles de ozono en parques Nacionales (Preisler et al., 2010) En la red de parques Nacionales de España se han realizado estudios puntuales sobre O_3 y sus precursores como el realizado por Sanz et al. (2007) en el que se determinaron niveles de ozono por dosimetría en diversos parques de la red o el de Villanueva et al. (2014) donde se evaluaron concentraciones de O_3 y VOCs en el parque Nacional de Cabañeros.

Entre los estudios sobre el resto de contaminantes en parques Nacionales de Estados Unidos destacan trabajos basados en el proyecto MOHAVE (Measurement of Haze and Visual Effects) en el que pretendió establecer relaciones entre las concentraciones de especies de azufre y la visibilidad (Eatough et al., 1997; Pitchford et al., 1997; Gebhart et al., 2000) o el programa IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) también dedicado a evaluar el impacto sobre la visibilidad de los aerosoles atmosféricos en el NPS (Malm et al., 2005; McMeeking et al., 2005a y 2005b; Engling et al., 2006).

En resumen, la completa red de monitorización y control de la calidad del aire existente en zonas naturales protegidas (en particular en el NPS) de Estados Unidos ha permitido la adquisición de valiosa información para la ejecución de estudios sobre contaminación atmosférica que han redundado de manera decisiva en la protección ecológica de estos espacios así como en una mejora en la gestión de dichas zonas. En España, los trabajos

sobre evaluación de contaminación atmosférica y de sus efectos realizados en Parques Nacionales han sido más escasos y han correspondido a esfuerzos puntuales realizados en un parque concreto que, además, no han tenido, en general, continuidad en el tiempo. Es pues necesario realizar una valoración de los niveles de calidad del aire en zonas naturales protegidas de España que aporte información coherente y comparable de distintos parques Nacionales en España. Para ello en este estudio se han utilizado datos de redes de monitorización de la contaminación atmosférica existentes en España que pudiesen ser representativas de zonas naturales protegidas.

2. Objetivo

El objetivo principal de este estudio es el de realizar una evaluación preliminar de la calidad del aire en zonas naturales protegidas de España. Asimismo se pretende cuantificar e interpretar las diferencias de niveles de contaminantes en zonas naturales protegidas de España que cuentan con características geográficas, orográficas y climáticas diferentes, determinar patrones estacionales de comportamiento de los contaminantes y, en base a lo anterior, identificar la problemática y riesgos ambientales sobre las zonas naturales en función de los niveles de contaminantes encontrados.

3. Datos

Para la realización de este trabajo se ha hecho uso de datos procedentes de redes de monitorización de la contaminación atmosférica operativas en España en la actualidad. Por ello se han obtenido los datos de la base de datos de evaluación de calidad del aire gestionada por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). Se han seleccionado estaciones de fondo rural que fuesen adecuadas para la caracterización de espacios naturales protegidos cercanos. El criterio prioritario para la selección de estaciones ha sido el de la proximidad a la zona natural protegida aunque también se han analizado otros aspectos como la semejanza en altitud, orografía y otras características ambientales entre la estación de monitorización y la zona natural cercana que se pretendía caracterizar. Se ha priorizado para este estudio la caracterización de los niveles de calidad del aire en los Parques Nacionales por ser estas áreas las que cuentan por normativa con el mayor nivel de protección lo que les confiere un carácter singular. En la Figura 1 se presenta un detalle de las estaciones utilizadas en este estudio y su ubicación respecto a zonas naturales protegidas. Se ha encontrado disponibilidad de datos para la caracterización de 9 de los 10 parques nacionales existentes en la España peninsular (Islas Atlánticas, Picos de Europa, Ordesa y Monte Perdido, Aigüestortes y lago de Sant Maurici, Sierra de Guadarrama, Monfragüe, Cabañeros, Doñana y Sierra Nevada). Además, se ha añadido para este estudio los datos de la estación de Montseny ubicado en un parque natural del mismo nombre que serviría para representar los espacios naturales de la costa mediterránea. Las estaciones empleadas pertenecen a distintas redes automáticas de monitorización como la EMEP (Noia, Niembro, San Pablo de los Montes, Doñana y Víznar) gestionada por la AEMET así como las redes de gestión autonómica de Castilla y León (Lario), Aragón (Torrelisa), Cataluña (Montseny), Madrid (El Atazar) y Extremadura (Monfragüe). También se han empleado los datos de la estación del Montsec gestionada por el CSIC a través del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA).

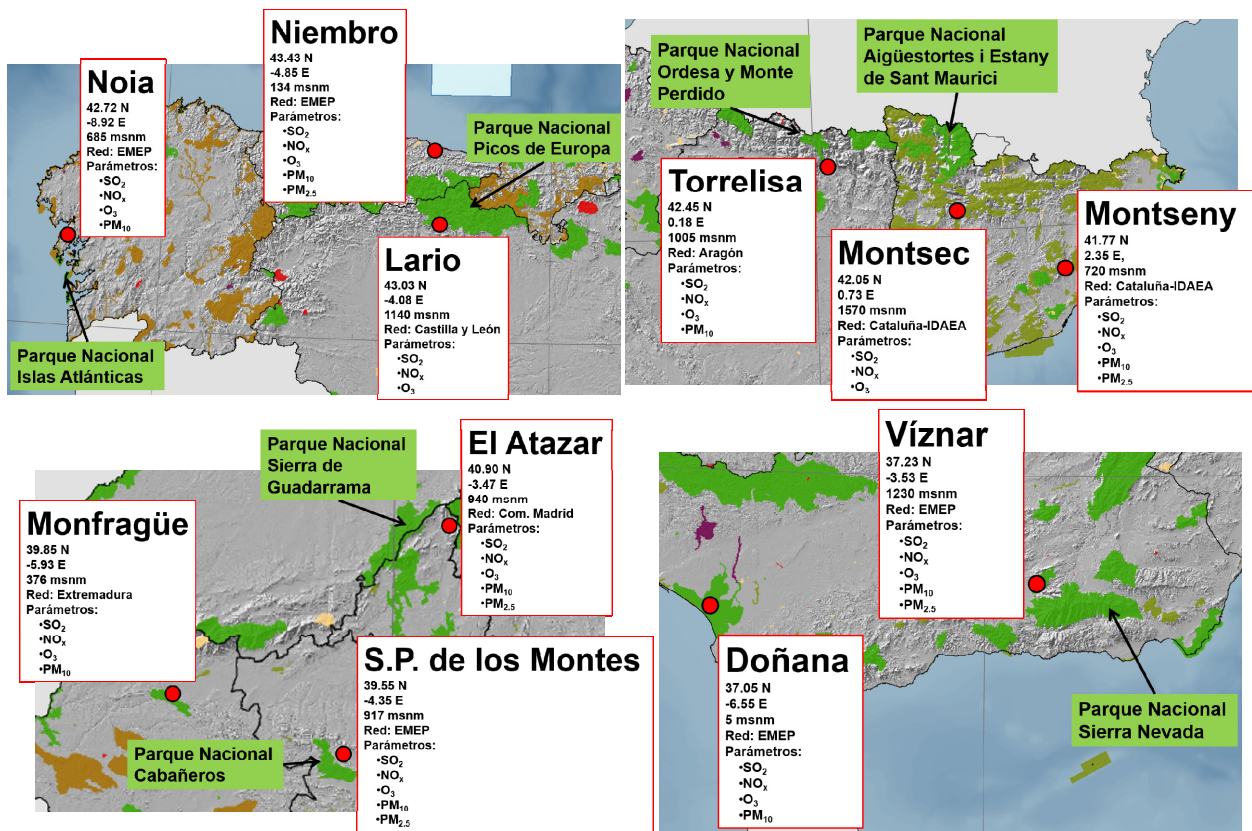


Figura 1. Ubicación de las 11 estaciones empleadas y parámetros monitorizados en cada una de ellas.

Los parámetros que se han analizado son los que habitualmente se monitorizan en estaciones automáticas de calidad del aire de acuerdo a la legislación vigente: Dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O₃) y material particulado atmosférico en sus fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}. Para garantizar una adecuada disponibilidad de datos y, teniendo en cuenta que no se ha establecido como objetivo en este trabajo la determinación de tendencias a largo plazo, se han utilizado los datos correspondientes al periodo 2008-2012. El porcentaje de datos válidos en el periodo de muestreo es elevado en todos los casos (>80%) lo que garantiza la representatividad de las series temporales empleadas.

Todos los datos empleados están en base temporal UTC (llamado en español tiempo universal coordinado). Respecto a las técnicas de medición, como norma general se ha trabajado con datos medidos según los métodos estándar recogidos en la normativa vigente (Directiva Europea 2008/50/EC). En concreto los monitores equipos de SO₂ se basan en el método de fluorescencia de ultravioleta, los de NO_x en la técnica de quimioluminiscencia y los de O₃ en el método de fotometría ultravioleta. Todos los monitores proporcionan datos con resolución horaria. Los datos de PM₁₀ y PM_{2.5} se han obtenido mediante el método manual gravimétrico en todos los casos salvo en la estación de El Atazar donde hay equipos automáticos de atenuación β. El método gravimétrico proporciona medidas de muestreo de resolución diaria.

4. Resultados y discusión

Concentraciones Promedio 2008-2012

El aislamiento de las estaciones de fondo estudiadas con respecto a fuentes antropogénicas genera que las concentraciones promedio de los contaminantes primarios de origen antrópico sean bajas (Figura 2). Ese es el caso del dióxido de azufre cuyos promedios en el periodo de estudio en las estaciones estudiadas se mueven en el entorno de 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los niveles más elevados se encuentran en El Atazar (2.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Monfragüe (1.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Torrelisa (1.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y Lario (1.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) frente al resto de emplazamientos en los que los niveles oscilan en el rango 0.44-1.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Estas diferencias deben achacarse a las características de configuración de los monitores de las primeras 4 estaciones más que a una mayor presencia de fuentes de SO_2 junto a esos espacios naturales. Esas cuatro estaciones cuentan con equipos automáticos no configurados para bajo rango mientras que el resto de cabinas sí disponen de monitores de bajo rango. En un equipo que no esté configurado para bajo rango el límite de detección está en el entorno de 1 ppb (partes por billón) lo que, para el SO_2 , equivale a 2.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ante concentraciones ambientales inferiores a ese valor, el órgano gestor que valida la red generalmente sustituye la concentración registrada por un valor fijo que suele coincidir con el propio límite de detección o la mitad de este. En los equipos de bajo rango, ideales para ubicaciones de fondo como las analizadas en este trabajo, los límites de detección son considerablemente menores (hasta 2 órdenes de magnitud). Esto hace que, en presencia de concentraciones reducidas (habituales en estas cabinas), se produzca una desviación al alza en los monitores de rango normal respecto a los de bajo rango.

Como para SO_2 , también son bajos los niveles promedio de NO_x . Los niveles más elevados se registran en Monfragüe (9.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Torrelisa (7.63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y El Atazar (7.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). No es descartable que el efecto de la configuración de estos monitores como de bajo rango pueda contribuir a elevar estos niveles como sucede en el dióxido de azufre. En general, la cercanía a vías de tráfico es lo que modula las concentraciones de NO_x . Doñana, Víznar, Niembro o Montseny (concentraciones entre 6.84 y 5.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), con carreteras en su entorno, muestran niveles algo más elevados que estaciones más aisladas como S.P. de los Montes, Noia o Montsec (entre 1.87 y 3.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Los niveles promedio de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ son de carácter moderado. Los más elevados, que oscilan entre 16 y 19 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ y entre 8 y 11 $\mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, corresponden a estaciones que eventualmente pueden verse afectadas por emisiones de fuentes antropogénicas tales como núcleos de población importantes como es el caso de Madrid (El Atazar), Granada (Víznar) y Barcelona (Montseny) o vías con tráfico intenso como Niembro y Doñana. El resto de estaciones, más aisladas de puntos de emisión, los niveles promedio de PM_{10} oscilan entre 7 y 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y los de $\text{PM}_{2.5}$ llegan hasta los 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (en este caso sólo se considera el valor de S. P. de los Montes). También la influencia de los episodios de intrusión Africanos puede contribuir a elevar los niveles promedio de PM especialmente en el sur de la Península (Escudero et al., 2005; Escudero et al., 2007).

De todos los contaminantes contemplados, es el ozono el que registra las concentraciones más elevadas lo que es coherente con lo registrado en estaciones de carácter rural en amplias zonas de Europa y, en particular en la cuenca Mediterránea (Sicard et al., 2013). Las concentraciones promedio de ozono del periodo 2008-2012 en las estaciones estudiadas se muestran un gradiente oeste-este que está relacionado principalmente con condicionantes climáticos. La parte occidental de la Península está

afectada por masas de aire Atlánticas y por ello tiene una ventilación más efectiva que en el este peninsular. Ello hace que los episodios de estabilidad sinóptica en los que las concentraciones de O_3 tienden a crecer sean menos frecuentes y duraderos que en el este. Por otro lado, la orografía concreta de la vertiente oriental de la Península caracterizada por cadenas montañosas paralelas al litoral e intercaladas por valles perpendiculares a éstas, potencia la recirculación regional y el envejecimiento de masas de aire causando la elevación de los niveles de O_3 (Millán et al., 1996). Otros aspectos como las fuertes emisiones de precursores (NO_x y COV_s) por efecto de la actividad antropogénica (industria, población y transporte) de la vertiente Mediterránea pueden contribuir generar el citado gradiente geográfico. Así, las concentraciones promedio de O_3 en las estaciones occidentales oscilan entre 62 y 72 $\mu g/m^3$, mientras que en el este y en el centro peninsular son considerablemente superiores (74-89 $\mu g/m^3$).

Variabilidad estacional

La variabilidad estacional (Figura 3) de las concentraciones de contaminantes en las áreas estudiadas puede tener que ver con condicionantes de tipo ambiental o a patrones de variabilidad en las propias emisiones. Alguno de ellos como es el caso del SO_2 , no muestra variaciones importantes entre las concentraciones de invierno y verano, siendo a lo largo del año bajas. Sólo en el caso de algunas cabinas se observan concentraciones ligeramente más elevadas en la época fría que en la cálida debido a unas emisiones algo más elevadas en invierno entre las que destacarían las asociadas al sector residencial ya que, aunque progresivamente se ha ido eliminado el uso de carbón en las calderas de calefacción, todavía es empleado.

En las concentraciones de NO_x sí se detecta una variabilidad estacional más marcada que viene caracterizada por niveles más elevados en época invernal. En general, se observan crecimientos promedio de las concentraciones de óxidos de nitrógeno que, respecto a las de verano, aumentan entre un 20 y un 60%. El aumento es mucho más pronunciado en Lario aunque en este caso ello es causado por una elevación de los niveles base en un tramo determinado (noviembre 2010 - marzo 2011) del periodo de estudio lo que hace que las concentraciones se eleven muy por encima de las del resto. Sería aconsejable una revisión de los datos de ese periodo por parte de los gestores de la red para confirmar su validez o descartarla por haberse producido una deriva en el monitor. A lo largo del año, los niveles más elevados se registran entre enero y marzo. Este patrón sólo se rompe en Torrelisa, donde se produce una elevación de los niveles promedio entre junio y agosto, y en Doñana, donde se observa un máximo en septiembre. No es descartable que el aumento del tráfico en época veraniega en estas dos zonas de carácter turístico pueda influir en este comportamiento de los niveles de NO_x . La disminución de niveles en verano se deben, por un lado, a unas mayores tasas de emisión en época invernal (incluyendo emisiones industriales, domésticas y tráfico), especialmente teniendo en cuenta la reducción de emisiones durante las vacaciones de verano. Por otro lado, el aspecto climático también tiene influencia en las concentraciones de NO_x ya que la reducción en la actividad fotoquímica en invierno da lugar a menores tasas de destrucción de NO_2 (fotólisis). Finalmente, otro factor a tener en cuenta sería las menores concentraciones de ozono en invierno lo que inhibiría la destrucción de NO mediante titración (Escudero et al., 2014).

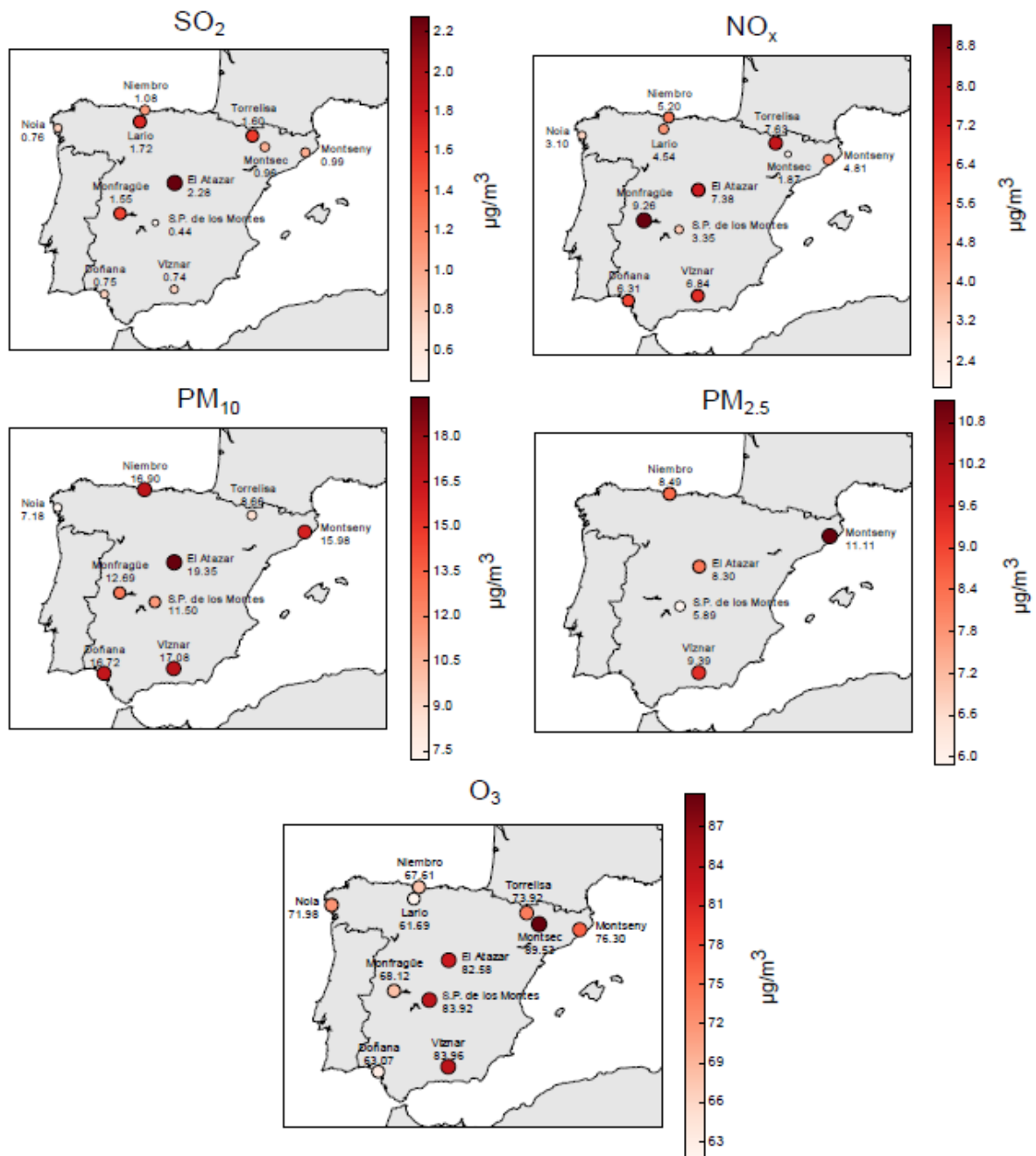


Figura 2: Promedio de concentraciones de contaminantes atmosféricos en el periodo 2008-2012 en las estaciones utilizadas.

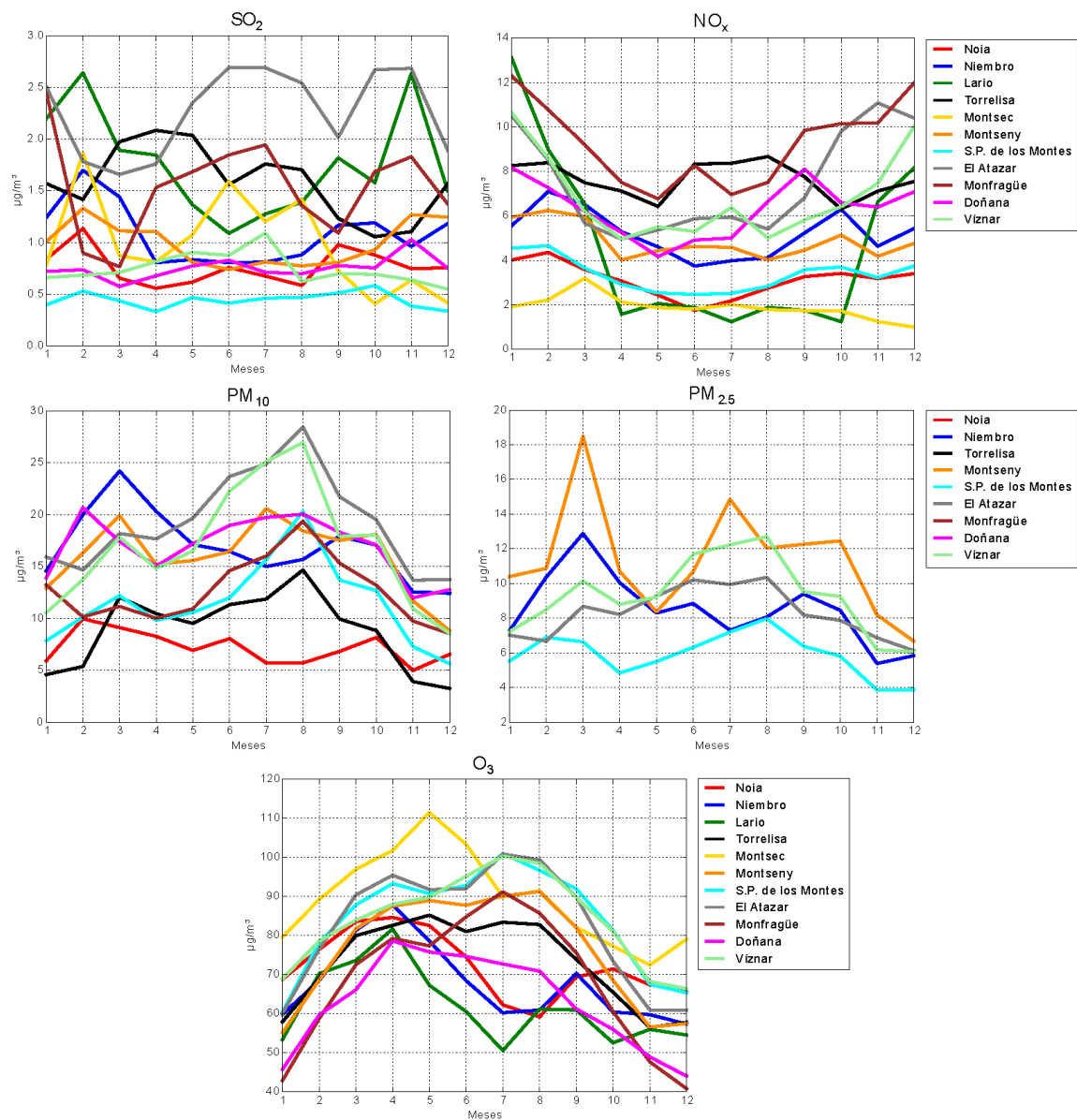


Figura 3: Promedios mensuales de concentraciones de contaminantes atmosféricos en el periodo 2008-2012 en las estaciones utilizadas.

La variabilidad de los óxidos de nitrógeno entronca con la que se observa en el ozono, caracterizada por fuertes incrementos en verano respecto al invierno. Ello está principalmente asociado al incremento de la producción fotoquímica en primavera-verano. Así, las concentraciones del periodo cálido (abril-septiembre) aumentan respecto a las del periodo frío (octubre-marzo) en todas las estaciones salvo en Noia, en la que ambos promedios son comparables. Más en detalle, las concentraciones de marzo ya son del mismo orden a las de verano en muchas cabinas. De hecho, en las estaciones del oeste peninsular (Noia, Niembro, Lario y Doñana) el máximo anual se alcanza en abril disminuyendo durante el verano. En el resto de la Península, las máximas concentraciones de O₃ se alcanzan durante los meses de verano hasta septiembre. Esta diferencia geográfica se debe al comportamiento de la radiación solar en el oeste que

decae a partir de mediados de verano mientras que en el este, los valores altos de radiación permanecen hasta septiembre.

Respecto al PM, se observan niveles más elevados en verano tanto de PM_{10} como de $PM_{2.5}$, sin embargo, las diferencias verano-invierno son más marcadas en el caso del PM_{10} . Exceptuando Noia y Niembro en las que las concentraciones son comparables en ambas épocas climáticas, los factores de incremento de PM_{10} en verano oscilan entre el 20 y el 80%. En $PM_{2.5}$, los factores de elevación veraniegos son más moderados (entre el 10 y el 40%). El máximo principal de PM_{10} se emplaza durante la primavera-verano mientras que un máximo secundario se encuentra en el entorno de febrero-marzo. El $PM_{2.5}$ maximiza en los mismos periodos que el PM_{10} aunque el pico de febrero-marzo es el principal frente al de verano. Los incrementos de concentración en primavera-verano se deben a diferentes factores como una mayor frecuencia de intrusiones de polvo Africano sobre la Península Ibérica, menores tasas de precipitación que facilitan la resuspensión y, además, reducen el lavado atmosférico, incremento de la producción fotoquímica de partículas secundarias por la elevada insolación así como un mayor desarrollo de la capa de mezcla que permite la llegada hasta zonas naturales de masas de aire cargadas de contaminantes procedentes de zonas urbanas e industriales. El máximo de febrero-marzo se origina principalmente por el efecto de intrusiones africanas que alcanzan la Península Ibérica por su vertiente oeste y que, con frecuencia, tienen un fuerte impacto sobre los niveles de PM ya que su transporte es a nivel de superficie. La intensidad de estos episodios combinada con unos veranos más húmedos y ventilados que en el resto de la Península, hace que los niveles promedio de invierno en las estaciones del noroeste (Niembro y Noia) sean incluso superiores a los de verano.

Variabilidad diaria

En este apartado detallaremos la variabilidad diaria de las concentraciones de contaminantes en las estaciones a estudio (Figura 4) ya que dicha variabilidad está asociada tanto a patrones de emisión como a parámetros ambientales. Respecto al SO_2 , se observa un leve crecimiento de las concentraciones en las horas centrales del día tanto en época de verano como en invierno. Este aumento durante las horas centrales puede estar relacionado con la dinámica de la capa de mezcla atmosférica que, por efecto del calentamiento, aumenta su espesor permitiendo que los contaminantes emitidos en zonas urbanas o industriales alcancen las ubicaciones naturales.

A este respecto se ha analizado la evolución diaria promedio de la capa de mezcla en las estaciones estudiadas en 2012 (Figura 5). Los valores instantáneos de altura de la capa de mezcla para cada emplazamiento a las 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 y 21 horas UTC de cada día se han extraído de los ficheros de datos meteorológicos GDAS 1 deg. haciendo uso del software HYSPLIT4 (Draxler and Hess, 1998). La altura de la capa de mezcla maximiza hacia las 15 h UTC coincidiendo con el máximo calentamiento superficial. Se observan dos grupos diferenciados. En las zonas puramente continentales (Torrelisa, Montsec, El Atazar, Monfragüe y S.P. de los Montes), el desarrollo de la capa de mezcla es muy potente en primavera-verano con máximos promedio entre 1500 y 2300 metros sobre el suelo debido al fuerte calentamiento en las zonas centrales peninsulares. En las estaciones costeras o cercanas a la costa (Noia Lario, Montseny, Doñana y Víznar), la influencia de las brisas marinas que se intensifican en las épocas cálidas impide un desarrollo tan intenso de la capa fronteriza en verano. Eso supone que apenas se observen diferencias entre el comportamiento de verano e invierno. Es conveniente recordar que un desarrollo elevado de la capa de mezcla facilita el transporte rápido de contaminantes desde núcleos urbanos o industriales hacia zonas de fondo.

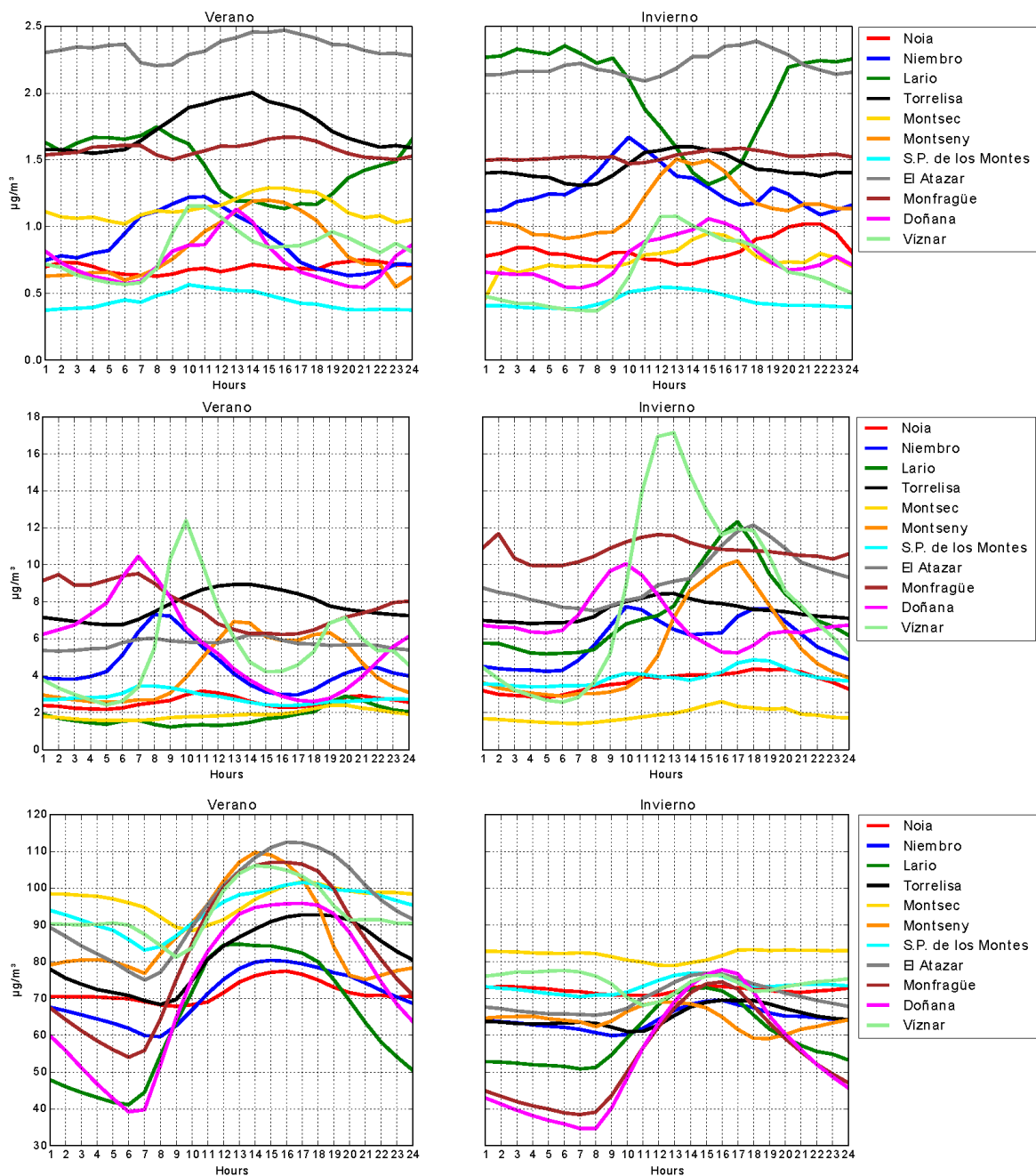


Figura 4: Ciclo diario promedio de concentraciones de contaminantes atmosféricos en el periodo 2008-2012 en las estaciones utilizadas.

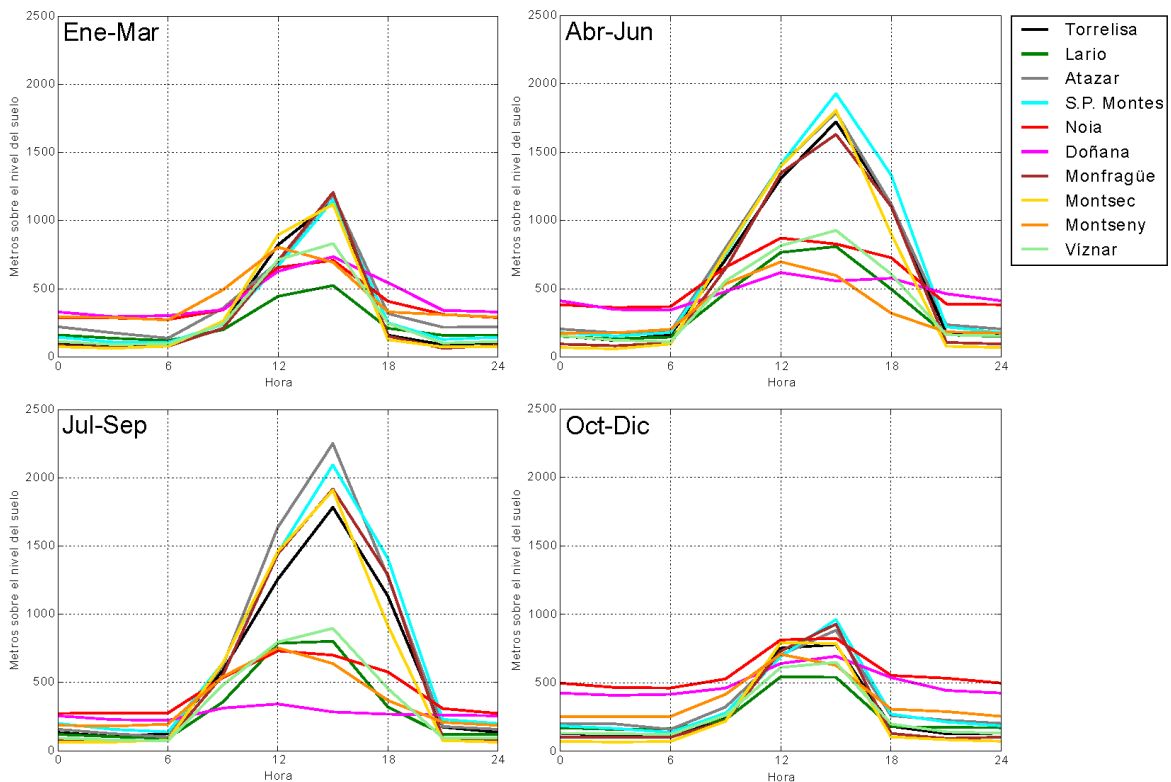


Figura 5. Evolución de la altura de la capa de mezcla en las zonas estudiadas en los cuatro trimestres del año 2012.

Respecto a los óxidos de nitrógeno, hay estaciones (Montseny, Lario, Torrelisa, El Atazar o Montsec) que muestran una elevación de los niveles (de distinta magnitud según la estación) en las horas centrales del día lo que reflejaría de nuevo la dinámica de la capa de mezcla que se acaba de describir. Hay otras estaciones (Víznar, Niembro y Doñana) en cuyas curvas promedio diarias se pueden distinguir dos picos, uno por la mañana y otro por la tarde, que se asociarían con las emisiones de tráfico de las horas punta. Es en estas estaciones donde podemos concluir que el impacto del tráfico es más directo por su cercanía a carreteras. Se observan diferencias en los ciclos promedio diarios de verano e invierno ya que, además de ser superiores las segundas, los máximos de las horas punta ocurren antes en verano. Ello se debe a que el desarrollo vertical de la capa de mezcla permite que los contaminantes emitidos en zonas pobladas e industrializadas (habitualmente en cotas inferiores a las de las estaciones de fondo) lleguen antes a las zonas rurales. En invierno, un desarrollo de la capa de mezcla más limitado dificulta y retrasa la llegada de los contaminantes hasta las zonas rurales.

Se han analizado las curvas promedio de NO_x desagregando entre días laborables y fines de semana (Figura 6). Ello nos revela el impacto de la actividad antropogénica sobre los niveles de óxidos de nitrógeno ya ésta se reduce drásticamente durante los fines de semana. En otras palabras, las diferencias entre los niveles de los días laborables y de los fines de semana se pueden interpretar en base a disminución o aumento de las emisiones antropogénicas. Existe un conjunto de cabinas (Niembro, Montseny, El Atazar, Doñana y Víznar) cuyas curvas de fin de semana muestran una reducción relevante en magnitud respecto a las de los días laborables. Las diferencias se acentúan en los periodos con niveles más elevados como son las horas centrales del

día o las horas punta. Todo esto se debe interpretar como muestra de la afección directa o semi-directa de fuentes antropogénicas que. Por otro lado, las curvas del resto de estaciones no muestran variaciones fundamentales ni en magnitud ni en morfología lo que pone de relevancia un fuerte aislamiento de fuentes antropogénicas.

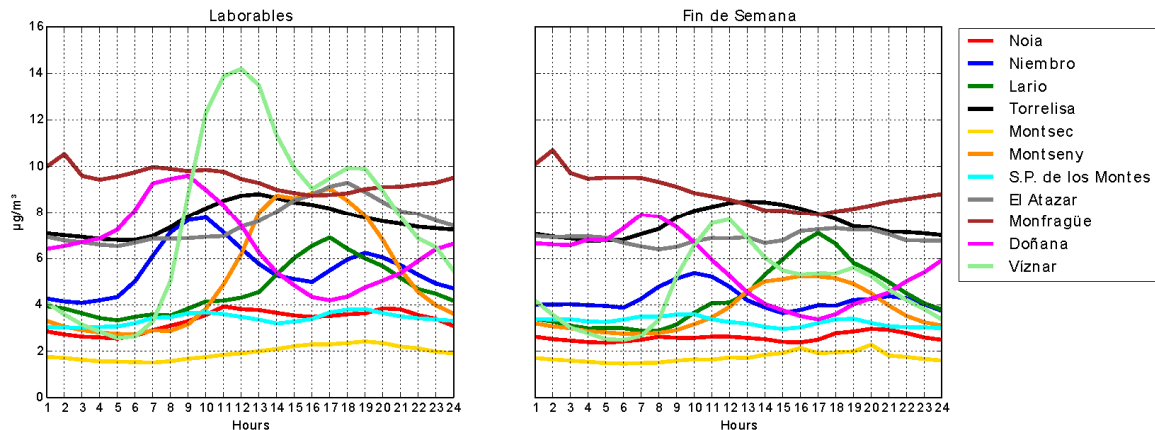


Figura 6: Ciclo diario promedio de concentraciones de NO_x en el periodo 2008-2012 durante fines de semana y días laborables en las estaciones utilizadas.

La variabilidad diaria del O_3 está condicionada por factores meteorológicos y por los patrones de emisión de especies precursoras. Se puede observar que el O_3 alcanza sus valores más elevados entre las 15 y las 17 h UTC. Ello se explica por la actividad fotoquímica que se registra en las horas centrales del día en contraposición con la reducida reactividad nocturna. El descenso en los niveles durante la noche no es muy marcado en alguna de las estaciones ya que las masas de aire cargadas con O_3 producido regionalmente durante el día recirculan (especialmente en situaciones de calma de vientos y ausencia de lluvia) generando concentraciones de ozono reseñables incluso por la noche. Los mínimos diarios se alcanzan entre las 7 y las 9 h UTC que coincide con los picos de NO_x generándose destrucción de ozono. Sin embargo, la baja exposición de estas estaciones a emisiones directas de fuentes antropogénicas hace que los descensos promedio a esas horas no sean muy reseñables. Las diferencias entre los ciclos promedio diarios de verano e invierno son grandes especialmente en la magnitud de los niveles registrados.

Comparativa con niveles normativos

En este apartado se analiza la existencia de superaciones de los valores normativos de calidad del aire establecidos en la Directiva 2008/50/EC en las estaciones de fondo natural estudiadas. En el caso de SO_2 y de NO_x los niveles son bajos por lo que en el periodo 2008-2012 no se han registrado superaciones de los estándares normativos de calidad del aire.

En PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ tampoco se han producido superaciones de los valores límite para la media anual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{PM}_{2.5}$). A nivel diario sí se han producido superaciones del valor límite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y también del valor diario de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{PM}_{2.5}$ propuesto por la Organización Mundial de la Salud para la protección de la salud (en la actualidad no existe un valor límite diario de $\text{PM}_{2.5}$ en la legislación Europea por lo que tomamos este como referencia). En la Figuras 7 se pueden observar el promedio anual de superaciones por año en el periodo 2008-2012 de los umbrales

diarios mencionado con anterioridad. Asimismo, en la Tabla 2 y podemos comprobar la evolución del número de superaciones en el citado periodo.

Como se ha mencionado con anterioridad, pese a tratarse de estaciones de fondo, con limitada exposición a fuentes antropogénicas, el valor límite diario de PM_{10} se superó en un número considerable de ocasiones a lo largo del periodo 2008-2012 aunque en ningún caso se produjo un incumplimiento del valor normativo que contempla 35 superaciones anuales de dicho valor límite diario. Destacan Víznar con 9 superaciones/año y El Atazar con 7 superaciones/año ambas con más de 10 superaciones en algunos años del periodo. En el caso de Víznar la causa principal de los episodios de altas concentraciones de PM_{10} son las intrusiones de polvo sahariano por la cercanía de este emplazamiento al continente Africano. En El Atazar, a la contribución Africana, se puede añadir el impacto antropogénico regional de las emisiones de la aglomeración de Madrid. La disminución de la frecuencia de eventos Africanos hace que, el número de superaciones sea menor en el norte de la Península (Escudero et al., 2007).

Las superaciones de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $PM_{2.5}$ han sido menos frecuentes que las de PM_{10} . Esto se debe principalmente a la granulometría gruesa del polvo transportado durante los eventos de intrusión Africana que causan muchas de las superaciones de PM. Aunque el polvo mineral sahariano contiene partículas de menos de $2.5 \mu\text{m}$ de diámetro, el tamaño de partícula dominante está en el rango $2.5-10 \mu\text{m}$ por lo que el impacto de las intrusiones disminuye en $PM_{2.5}$ respecto a PM_{10} . Pese a esto, la influencia de los eventos Africanos probablemente haga que Víznar sea una de las estaciones con más superaciones (4 por año en promedio). El impacto de las emisiones del área metropolitana de Barcelona influiría en que Montseny registre 5 superaciones/año (20 sólo en 2010). Por último, también en Niembro se han registrado 5 superaciones/año respondiendo a la influencia de las emisiones del tráfico de vehículos por carreteras cercanas.

Las altas concentraciones de O_3 en las estaciones estudiadas suponen un riesgo de superación de estándares de calidad del aire relativos a este contaminante. Se ha evaluado el número total de superaciones del umbral de información a la población ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio horario) en el periodo 2008-2012 (Figura 8). Aunque hay estaciones en las que no se ha superado el umbral en los cinco años estudiados, destacan los casos de El Atazar y Montseny donde se han registrado 9 y 6 superaciones probablemente mostrando la influencia de las aglomeraciones urbanas de Madrid y Barcelona. La existencia de 5 y 3 superaciones en Noia y Doñana, respectivamente, sorprenden más ya que se tratan de cabinas ubicadas en la zona occidental de la Península donde los niveles promedio son más bajos. Sería interesante, hacer un análisis más detallado de las causas de esas superaciones.

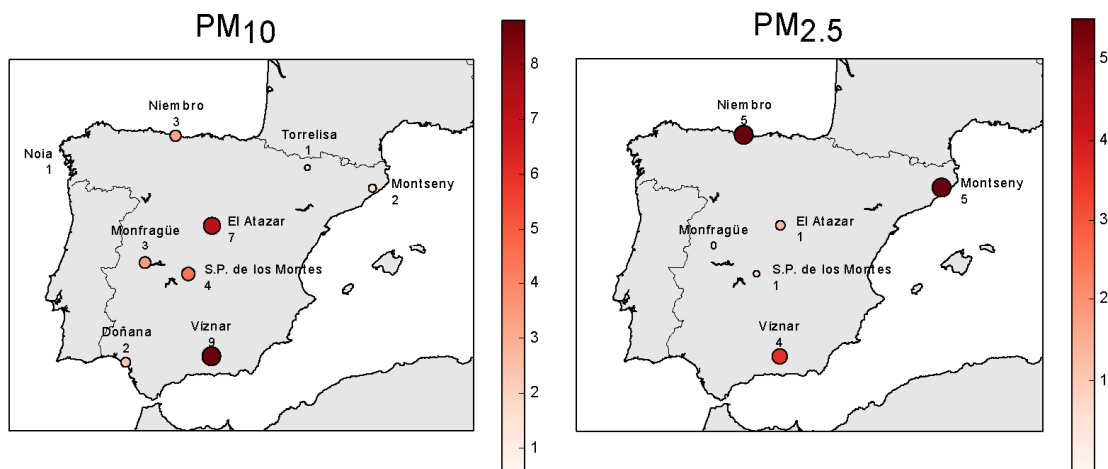


Figura 7: Promedio de superaciones anuales de los valores diarios de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} y $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones utilizadas.

Tabla 2: Número de superaciones de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} y de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones estudiadas en el periodo 2008-2012.

	Número de superaciones diarias $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$					Número de superaciones diarias $\text{PM}_{2.5} > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$				
	2008	2009	2010	2011	2012	2008	2009	2010	2011	2012
Noia	2	0	0	1	0					
Niembro	3	7	1	3	2	8	9	0	3	7
Torrelisa	0	0	2	0	2					
Montseny	4	0	4	0	0	7	0	20	0	0
S.P. de los Montes	6	1	6	1	8	0	0	3	0	0
El Atazar	7	8	12	1	8	2	0	4	0	1
Monfragüe	1	1	8	2	5	0	0	0	0	0
Doñana	3	1	1	2	5					
Viznar	13	4	6	6	15	5	4	4	1	4

Respecto al valor objetivo para protección de la salud humana basado en el número de superaciones de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entre los máximos diarios de las medias octohorarias móviles, se puede comprobar el alto número de superaciones (Figura 8 y Tabla 3). El promedio de superaciones/año estaría por encima de 25 en todas las cabinas del este y el centro peninsular y por encima de 16 en el resto exceptuando las dos estaciones representativas de Picos de Europa (Niembro y Lario) donde las condiciones climáticas reducen la frecuencia e intensidad e episodios de ozono. Se producen superaciones o riesgo de superación del valor objetivo de O_3 en todas las áreas naturales estudiadas en la Península Ibérica salvo en la cornisa cantábrica.

También existe riesgo para la vegetación en las zonas naturales protegidas estudiadas como revelan los elevados valores del estadístico el AOT40 (Figura 7 y Tabla 4). En el

periodo 2008-2012 el promedio de AOT40 supera los 18000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{horas}$ en estaciones del este y centro peninsular y alcanza valores notables (8000-12000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{horas}$) en Noia, Torrelisa y Doñana. Sólo en las estaciones representativas de los Picos de Europa se puede considerar que los promedios son bajos. Los valores anuales de la Tabla 4 confirman la persistencia de los elevados niveles de AOT40. Así pues, es plausible concluir que las concentraciones de O_3 existentes en una amplia parte de las zonas naturales protegidas de la Península Ibérica podrían ser dañinas para vegetación.

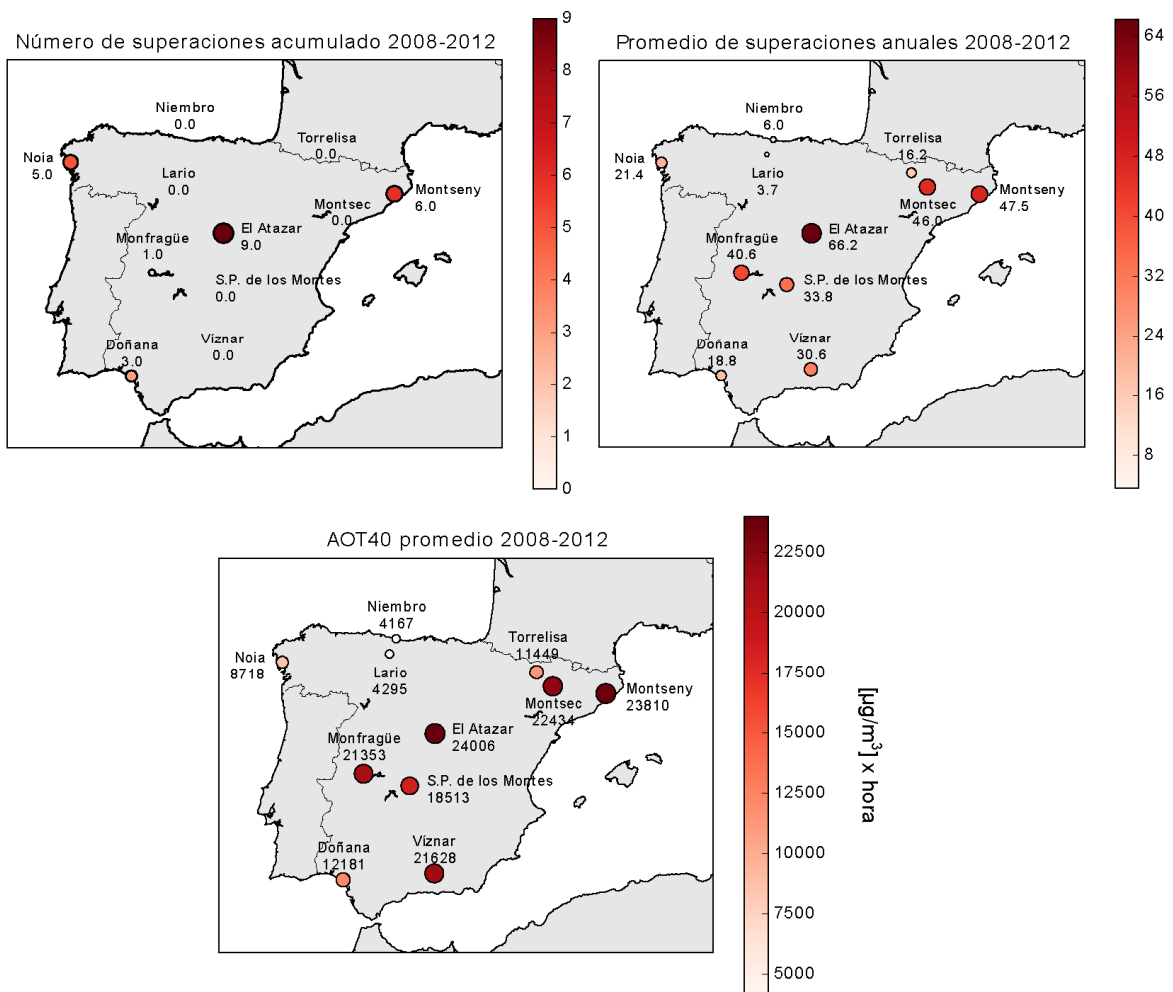


Figura 8: Número de superaciones del umbral de información a la población, promedio anual de superaciones de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entre los valores máximos diarios de las medias móviles octohorarias y valor promedio del AOT40 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{horas}$) en las estaciones estudiadas en el periodo 2008-2012.

Tabla 3: Número de superaciones de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entre los valores máximos diarios de las medias móviles octohorarias de O_3 en las estaciones estudiadas y promedios trienales en el periodo 2008-2012.

	2008	2009	2010	2011	2012		2008-2010	2009-2011	2010-2012
Noia	5	18	15	36	33		12.7	23.0	28.0
Niembro	0	7	5	11	7		4.0	7.7	7.7
Lario			0	5	6			2.5	3.7
Torrelisa	0	14	12	18	37		8.7	14.7	22.3
Montsec				34	58			34.0	46.0
Montseny		47	44	38	61		45.5	43.0	47.7
S.P. de los Montes	34	49	39	28	19		40.7	38.7	28.7
El Atazar	68	42	70	68	83		60.0	60.0	73.7
Monfragüe	62	40	58	22	21		53.3	40.0	33.7
Doñana	44	1	8	9	32		17.7	6.0	16.3
Viznar	34	13	45	35	26		30.7	31.0	35.3

Tabla 4: Valores anuales del AOT40 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{horas}$) en las estaciones estudiadas durante el periodo 2008-2012.

	2008	2009	2010	2011	2012
Noia		5919	8457	11977	8517
Niembro	5349	3425	3863	3566	4630
Lario			1482	5915	5488
Torrelisa	3154	10601	11665	14949	16878
Montsec				20925	23942
Montseny		22896	25481	18666	28195
S.P. de los Montes	19733	18359	19253	17563	17657
El Atazar	26961	14463	26909	23437	28259
Monfragüe	27393		23842	17886	16292
Doñana	19108	5581	9097	13420	13700
Viznar	21201	13414	25616	22783	25127

5. Conclusiones

En este trabajo se realiza una evaluación preliminar de la calidad del aire en zonas naturales protegidas de España. Ello se hace trabajando sobre datos de contaminantes atmosféricos en el periodo 2008-2012 obtenidos en 11 estaciones de calidad del aire que han sido seleccionadas de tal forma que garanticen la representatividad de las mismas respecto a espacios naturales protegidos. Estos espacios son 9 Parques Nacionales (Islas Atlánticas, Picos de Europa, Ordesa y Monte Perdido, Aigüestortes y lago de Sant Maurici, Sierra de Guadarrama, Monfragüe, Cabañeros, Doñana y Sierra Nevada) y un Parque Natural (Montseny). Los contaminantes estudiados son el dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado atmosférico (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$) y ozono (O_3). El objetivo principal es caracterizar e interpretar la variabilidad geográfica y temporal de los niveles de contaminantes atmosféricos en zonas naturales protegidas de la Península Ibérica y, en base a lo anterior, identificar la problemática y riesgos ambientales sobre esas zonas en función de los niveles de contaminantes encontrados.

- Las concentraciones de SO_2 en las áreas estudiadas son muy bajas tanto en verano como en invierno con promedios de concentración en rango de 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ con una variabilidad estacional muy poco marcada. La progresiva desaparición de combustibles con alto contenido en azufre en los sectores industrial y residencial ha generado que las concentraciones de SO_2 sean casi despreciables, especialmente en zonas rurales o naturales.
- Los niveles de NO_x en las estaciones seleccionadas durante el periodo 2008-2012 fueron bajos debido al aislamiento respecto a fuentes antropogénicas. Sin embargo, en algunas de las zonas la influencia de vías de tráfico principales modulan las concentraciones de NO_x . En este sentido destacan Doñana, Víznar, Niembro o Montseny frente a estaciones más remotas (S.P. de los Montes, Noia o Montsec) con niveles sensiblemente más bajos. Los niveles de NO_x son más elevados en invierno que en verano. Ello sucede porque en la parte fría del año hay mayores emisiones antropogénicas, se reduce la actividad fotoquímica disminuyendo la destrucción (fotólisis) de NO_2 y se inhibe la destrucción (titración) de NO por las reducidas concentraciones de ozono. En los ciclos promedio diarios de NO_x demuestran que existen estaciones con impacto directo de emisiones de tráfico manifestado por dos máximos de concentración, uno por la mañana y otro por la tarde, que se asociarían con las emisiones de tráfico de las horas punta. En otras estaciones sólo se observa una leve elevación de los niveles en las horas centrales del día que refleja principalmente la dinámica de la capa de mezcla y su aumento por efecto del calentamiento. En las estaciones con una influencia del tráfico más marcada se observan reducciones de los niveles durante los fines de semana (bajas emisiones) respecto a las de los días laborables (altas emisiones).
- Los niveles de material particulado atmosférico en las áreas estudiadas fueron de carácter moderado con concentraciones promedio de PM_{10} de entre 7 y 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las estaciones más aisladas de núcleos poblados y de entre 16 y 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las estaciones más expuestas a emisiones antropogénicas. Los niveles promedio de $\text{PM}_{2.5}$ oscilaron entre 6 y 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los niveles de PM de verano son en general superiores a los de invierno debido a factores como una mayor frecuencia de intrusiones de polvo Africano sobre la Península Ibérica, menores tasas de precipitación reducen el lavado atmosférico que facilitan la resuspensión,

incremento de la producción fotoquímica de partículas secundarias y así como un mayor desarrollo de la capa de mezcla que permite la llegada hasta zonas naturales de masas de aire cargadas de contaminantes procedentes de zonas urbanas e industriales. Además se detecta un máximo secundario en febrero-marzo por el efecto de intrusiones africanas que impactan la Península Ibérica a nivel de superficie.

- Pese a tratarse de zonas naturales alejadas de fuentes antropogénicas, se registran un número considerable de superaciones del umbral diario de PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) así como del valor diario de referencia para $PM_{2.5}$ de la OMS ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esto se debe a intrusiones de polvo sahariano y la influencia regional de aglomeraciones urbanas importantes. Este segundo factor es proporcionalmente más importante en la interpretación de las superaciones de $PM_{2.5}$ por la granulometría fina de las partículas de origen antropogénico.
- Las concentraciones de ozono son considerablemente elevadas en las áreas estudiadas como es habitual en zonas rurales en España. Se observa un gradiente oeste-este de niveles cuyo origen se asocia a factores climáticos al estar el oeste más expuesto a la ventilación Atlántica. El este peninsular registra más situaciones de estabilidad sinóptica en las que las concentraciones de O_3 tienden a crecer por efecto del envejecimiento de masas de aire. Las concentraciones promedio de 2008-2012 en las estaciones orientales oscilan entre 74 y $89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mientras que en el oeste se quedan entre 62 y $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Asimismo, se detecta una fuerte variabilidad estacional con niveles mucho más elevados en primavera- verano por efecto de la producción fotoquímica.
- Los altos niveles de O_3 especialmente en época estival han dado lugar a superaciones del umbral de información a la población ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio horario), así como superaciones de manera generalizada (exceptuando la cornisa cantábrica) del valor objetivo de protección de la salud humana. También la vegetación está expuesta a concentraciones por encima de lo aconsejable en las áreas naturales protegidas que se han analizado ya que, también se producen superaciones (de nuevo de manera clara en el centro y este de la Península) del valor objetivo para protección de la vegetación basado en el estadístico AOT40.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Fundación Biodiversidad (proyecto "Evaluación preliminar de los niveles de calidad del aire en zonas naturales protegidas de España AQ-NAT") y parcialmente por el CUD de Zaragoza (proyecto "Niveles de Ozono troposférico en el Centro Nacional de Adiestramiento de San Gregorio y su entorno"). Los autores agradecen por la provisión de datos a las siguientes entidades: MAGRAMA, AEMET, Gobierno de Aragón, Gobierno de Extremadura, Generalitat de Catalunya, Comunidad de Madrid, Junta de Castilla y León e IDAEA-CSIC.

7. Referencias

- Atkinson, R. (2000), Atmospheric chemistry of VOC_s and NO_x. *Atmospheric Environment* 34 (12-14), 2063-2101.
- Àvila A, Rodà F. (2002) Assessing decadal changes in rainwater alkalinity at a rural Mediterranean site in the Montseny Mountains (NE Spain) *Atmospheric Environment*. 36:2881–90.
- Àvila A, Rodà F. (2012) Changes in atmospheric deposition and streamwater chemistry over 25 years in undisturbed catchments in a Mediterranean mountain environment. *Science of the Total Environment*. 434:18–27.
- Àvila A, Molowny-Horas R, Gimeno BS, Peñuelas J. (2010) Analysis of decadal time series in wet N concentrations at five rural sites in NE Spain. *Water, Air and Soil Pollution*. 207 (1–4): 123–38.
- Beem, K.B., Raja, S., Schwandner, F.M., Taylor, C., Lee, T., Sullivan, A.P., Carrico, C.M., McMeeking, G.R., Day, D., Levin, E., Hand, J., Kreidenweis, S.M., Schichtel, B., Malm, W.C., Collett, J.L., (2010). Deposition of reactive nitrogen during the Rocky Mountain Airborne Nitrogen and Sulfur (RoMANS) study. *Environmental Pollution* 158, 862-872.
- Benedict, K.B., Chen, X., Sullivan, A.P., Li, Y., Day, D., Prenni, A.J., Levin, E.J.T., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C., Schichtel Jr., B.A., Collett Jr., Jeffrey L., (2013a). Atmospheric concentrations and deposition of reactive nitrogen in Grand Teton National Park. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118.
- Benedict, K.B., Carrico, C.M., Kreidenweis, S.M., Schichtel, B., Malm, W.C., Collett, J.L., (2013b). A seasonal nitrogen deposition budget for Rocky Mountain National Park. *Ecological Applications* 23, 1156-1169.
- Brimblecombe, P. (1996), *Air composition & chemistry*, Cambridge University press.
- Burley, J.D., Ray, J.D., 2007. Surface ozone in Yosemite National Park. *Atmospheric Environment* 41, 6048-6062.
- Burley J.D., Bytnerowicz A., Ray J.D., Schilling S., Allen E.B. (2014), Surface ozone in Joshua Tree National Park. *Atmospheric Environment* 87 (2014) 95-107
- Burns D.A. (2003). Atmospheric nitrogen deposition in the Rocky Mountains of Colorado and southern Wyoming - a review and new analysis of past study results. *Atmospheric Environment* 37, 921-932.
- Camarero L, Aniz M. (2010) Surface waters monitoring in the LTER-Aigüestortes node: trends and indicators of the impacts of N and S atmospheric deposition. *Ecosistemas* 19(2):24–41.
- Camarero L, Catalan J. (2012) Atmospheric phosphorus deposition may cause lakes to revert from phosphorus limitation back to nitrogen limitation. *Nature Communications* 3:1118.
- Dockery, D.W., C.A. Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris, and F.E. Speizer (1993), An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *New England journal of medicine*, 329, 1753-1759.

- Draxler RR, Hess GD. (1998) An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition. *Australian meteorological magazine* 47, 295-308.
- EC (2004), Second position paper on particulate matter, European Commission.
- Ellis R. A., D. J. Jacob, M. P. Sulprizio, L. Zhang, C. D. Holmes, B. A. Schichtel, T. Blett, E. Porter, L. H. Pardo, and J. A. Lynch (2013) Present and future nitrogen deposition to national parks in the United States: critical load exceedances *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 9083–9095.
- Eatough DJ, Du AY, Joseph JM, Caka FM, Sun B, Lewis L, Mangelson NF, Eatough M, Eatough NL, Farber RJ, Watson JG. (1997) Regional source profiles of sources of SO_x at the Grand Canyon during Project MOHAVE. *Journal of the Air & Waste Management Association* 47:101-118.
- Engling, G., Herckes, P., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C., Collett Jr. J.L. (2006). Composition of the fine organic aerosol in Yosemite National Park during the 2002 Yosemite Aerosol Characterization Study. *Atmospheric environment* 40 (16), 2959–2972.
- Escudero M, Castillo S, Querol X, Avila A, Alarcón M, Viana MM (2005) Wet and dry African dust episodes over Eastern Spain. *Journal of geophysical research* 110:10.1029.
- Escudero M, Querol X, Avila A, Cuevas E. (2007) Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in regional background areas of Spain. *Atmospheric environment* 41, 730-744.
- Escudero M., A. Lozano, J. Hierro, J. del Valle, E. Mantilla (2014) Urban influence on increasing ozone concentrations in a characteristic Mediterranean agglomeration. *Atmospheric Environment*, 99, 322-332.
- Fenn, M.E., Baron, J.S., Allen, E.B., Rueth, H.M., Nydick, K.R., Geiser, L., Bowman, W.D., Sickman, J.O., Meixner, T., Johnson, D.W., Neitlich, P., (2003). Ecological effects of nitrogen deposition in the western United States. *Bioscience* 53, 404-420.
- García-Gómez H., J.L. Garrido, M.G. Vivanco, L. Lassaletta, I. Rábago, A. Àvila, S. Tsyro, G. Sánchez, A. González Ortiz, I. González-Fernández, R. Alonso (2014). Nitrogen deposition in Spain: Modeled patterns and threatened habitat within the Natura 2000 network. *Science of the Total Environment* 485–486 (2014) 450–460.
- Gebhart KA, Kriedenweis SM, Malm WC. (2000) Visibility at Big Bend National Park: a summary of source attribution analyses of the historical database and the 1996 scoping study. *Science of the Total Environment* 276.
- Grosjean, D., Williams, E.L., Grosjean, E., (1993). Monitoring Ambient Ozone with a Network of Passive Samplers: a Feasibility Study. Final Report to the Southern California Edison Company. DGA Inc., Ventura, CA.
- Horvath, H., (1992) Effects on visibility, weather and climate, in *Atmospheric acidity. Sources, consequences and abatement*, edited by M. Radojevic, and R.M. Harrison, pp. 435-466, Elsevier, Londres.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007 - the Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC*. Cambridge University press.

- Irwin, J.G., G. Campbell, and K. Vincent (2002), Trends in sulphate and nitrate wet deposition over the United Kingdom: 1986–1999, *Atmospheric environment*, 36 (17), 2867-2879.
- Krupa, S., McGrath, M.T., Andersen, C.P., Booker, F., Burkey, K.O., Chappelka, A.H., Chevone, B.I., Pell, E.J., and Zilinskas, B.A. (2000) Ambient ozone and plant health. *Plant Disease Journal* 85, 4–12.
- Laurenzi-Tabasso, M., and M. Marabelli (1992), Il degrado dei monumento in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico, *Betagamma*. Viterbo, 169.
- Malm, W.C., Day, D.E., Carrico, C., Kreidenweis, S.M., Collett Jr., J.L., McMeeking, G., Lee, T., Carrillo, J. (2005). Intercomparison and closure calculations using measurements of aerosol species and optical properties during the Yosemite Aerosol Characterization Study. *Journal of Geophysical Research* 110.
- McMeeking, G.R., Kreidenweis, S.M., Carrico, C.M., Lee, T., Collett, J.L., Malm, W.C., (2005a). Observations of smoke-influenced aerosol during the Yosemite Aerosol Characterization Study: size distributions and chemical composition. *Journal of Geophysical Research* 110.
- McMeeking, G.R., Kreidenweis, S.M., Carrico, C.M., Collett Jr., J.L., Day, D.E., Malm W.C. (2005b). Observations of smoke-influenced aerosol during the Yosemite Aerosol Characterization Study. Part 2. Aerosol scattering and absorbing properties. *Journal of Geophysical Research* 110.
- Millán, M.M., R. Salvador, E. Mantilla, and B. Artíñano (1996), Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects, *Atmospheric environment*, 30 (12), 1909-1924.
- Percy K.E., D.F. Karnosky (2007) Air quality in natural areas: Interface between the public, science and regulation. *Environmental Pollution* 149 256-267.
- Pitchford M, Green M, Kuhns H, Farber R. Characterization of regional transport dispersion using Project MOHAVE tracer data. (1997) Visual air quality: aerosols and global radiation balance. *Journal of the Air & Waste Management Association* 76 (1), 181-200.
- Preisler HK, Zhong SS, Esperanza A, Brown TJ, Bytnerowicz A, Tarnay L (2010) Estimating contribution of wildland fires to ambient ozone levels in National Parks in the Sierra Nevada, California. *Environmental Pollution* 158 778–787
- Prenni A.J, E.J.T. Levin, K.B. Benedict, A.P. Sullivan, M.I. Schurman, K.A. Gebhart, D.E. Day, C.M. Carrico, W.C. Malm, B.A. Schichtel, J.L. Collett Jr., S.M. Kreidenweis. (2014) Gas-phase reactive nitrogen near Grand Teton National Park: Impacts of transport, anthropogenic emissions, and biomass burning, *Atmospheric Environment* 89 749-756.
- Ray, J.D., 2001. Spatial distribution of tropospheric ozone in national parks of California: interpretation of passive-sampler data. *The Scientific World JOURNAL* 1, 483-497
- Rodà F, Àvila A, Rodrigo A. (2002) Nitrogen deposition in Mediterranean forests. *Environmental Pollution* 118: 205–213.

- Sanz MJ, Carratalá A, Gimeno C, Millán MM. (2002) Atmospheric nitrogen deposition on the east coast of Spain: relevance of dry deposition in semi-arid Mediterranean regions. *Environmental Pollution* 118:259–72.
- Sanz M.J., Sanz F., Calatayud V., Sánchez-Peña G. (2007) Ozone in Spain's National Parks and Protected Forests Proceedings: Impacts of Air Pollution and Climate Change on Forest Ecosystems. *The Scientific World JOURNAL* 7(S1), 67–77.
- P. Sicard, A. De Marco, F. Troussier, C. Renou, N. Vas, E. Paoletti (2013) Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities *Atmospheric Environment*, 79, 705–715.
- Touloumi G., K. Katsouyanni, D. Zmirou, J. Schwartz, C. Spix, A. de Leon, A. Tobias, P. Quennel, D. Rabczenko, L. Bacharova, L. Bisanti, J. Vonk y A. Ponka (1997) Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: a combined analysis with APHEA project. *American Journal of Epidemiology* 146, 177-185.
- UNECE - United Nations Economic Commission for Europe (1988) Final draft report of ECE Critical Levels Workshop, Bad Harzburg, 14–18 March, Geneva, 1988.
- Villanueva F., Tapia A., Notario A., Albaladejo J., Martínez E. (2014) Ambient levels and temporal trends of VOCs, including carbonyl compounds, and ozone at Cabañeros National Park border, Spain. *Atmospheric Environment* 85 (2014) 256-265.
- WHO (2006) Air Quality Guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global Update 2005. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen
- Temple, P.J. (1989). Oxidant air pollution effects on plants of Joshua Tree national monument. *Environmental Pollution* 57, 35-47.