



**Concentrações de ozono superficial em Portugal:  
Avaliação dos padrões temporais  
e dos contrastes espaciais  
em estações de fundo**

**Paulo Alexandre Félix Afonso**

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária para obtenção do Grau de Mestre em  
Tecnologia Ambiental

Orientado por Professor Doutor Manuel Joaquim Sabença Feliciano

**Bragança 2014**

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador, o Professor Doutor Manuel Feliciano, pelo apoio, incentivo e orientação.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuirão para este trabalho.

Um agradecimento muito especial aos meus pais e irmã pelo apoio e pela motivação.

Agradeço também aos membros do júri pelas críticas construtivas e sugestões pertinentes.

## Resumo

O ozono troposférico é um dos poluentes atmosféricos que mais preocupação tem causado ao homem quer pelos efeitos nocivos diretos na saúde das populações, quer pelos prejuízos económicos decorrentes da destruição de culturas agrícolas e florestais, de estruturas construídas e de diversos materiais. As variações das concentrações do ozono da camada superficial da atmosfera são complexas e relativamente rápidas devido a múltiplos fatores tais como as emissões de precursores, a fotoquímica, o transporte horizontal, as interações com a troposfera livre e a deposição.

Com o presente estudo procurou-se avaliar as concentrações de ozono, e de alguns dos seus precursores, registadas em várias estações de monitorização de qualidade do ar nacionais, com vista a identificar os fatores determinantes dos níveis de ozono troposférico prevalentes nas atmosferas de fundo de Portugal. O estudo apoiou-se numa base de dados de três anos (2009 a 2011) fornecida por 8 estações rurais de fundo, que cumpriram o critério de eficiência de recolha de dados para o período de tempo referido. Os dados foram processados de forma a avaliar os padrões temporais das concentrações de ozono e dos seus precursores azotados e a estabelecer relações entre estes e com outros fatores fisiográficos, como a altitude, a ocupação do solo e a distância à costa.

Os resultados mostram um ciclo diário das concentrações de ozono troposférico com um pico a meio da tarde, com concentrações noturnas mais baixas e uma relação inversa com a evolução diária de  $\text{NO}_x$ , evidenciando a relevância da formação fotoquímica de  $\text{O}_3$ . A nível sazonal, os valores mais elevados surgem na primavera e no Verão.

A avaliação da contribuição local e regional para os níveis de ozono em cada uma das estações permitiu detetar que em algumas regiões é possível reduzir/controlar os níveis de ozono, sendo a estratégia mais eficaz de redução do ozono através do controle das emissões de  $\text{NO}_x$ . Noutras situações, as medidas a adotar têm de ser de carácter mais global dado que resultam de uma componente regional significativa. Foi ainda detetado um padrão espacial relacionado com a variação da altitude e com a distância à costa, que naturalmente têm associados outros fatores de natureza diversa relacionados com a dinâmica da atmosfera e com as emissões de precursores.

## Abstract

Ground level ozone is one of the air pollutants that have caused most concern to humans, either by its direct harmful effects: in human health, in agricultural and forest crops, either by its strong oxidative effect that leads to serious monetary losses by damaging important infrastructures and diverse materials. The variability of ozone concentrations in the surface layer of the atmosphere is complex and relatively fast due to multiple factors such as precursor emissions, photochemistry, horizontal transport, interactions with the free troposphere and deposition.

With the present study we sought to evaluate the concentrations of ozone, and some of their precursors, registered in many monitoring stations of national air quality, try to find the determinant factors behind the levels of tropospheric ozone prevailing in the background atmospheres of Portugal. The study relied on a database of three years (2009-2011) provided by eight rural background stations, those meet the criterion of efficiency of data collection for the period of time mentioned. The data were processed to assess the temporal patterns of ozone concentrations and its nitrogen precursors and establish relationships between them and with other physiographic factors such as altitude, land cover and distance from the coast.

The results show a daily cycle of tropospheric ozone concentrations with a peak in the afternoon, with lower nighttime concentrations and an inverse relationship with the daily evolution of  $\text{NO}_x$ , demonstrating the relevance of photochemical formation of  $\text{O}_3$ . On the seasonal cycle, the highest values take place in spring and summer.

The assessment of local and regional contribution to ozone levels in each of the stations allowed detecting that in some regions it is possible to reduce / control the levels of ozone, and the most effective strategy for reducing ozone is by controlling  $\text{NO}_x$  emissions. In other situations, control measures have to be more global as the result of a significant regional component. It was also detected a spatial pattern related with the change in altitude and distance to the coast, which are naturally associated with other factors of different nature related to the dynamics of the atmosphere and emissions of precursors.

## Siglas e Abreviaturas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CCDR	Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional
$h\nu$	Energia do fotão
NO	Monóxido de azoto
NO <sub>2</sub>	Dióxido de azoto
NO <sub>x</sub>	Óxidos de azoto (NO+NO <sub>2</sub> )
NO <sub>3</sub>	Nitrato
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogénio
PAN	Peroxi-acetil nitrato
O <sub>3</sub>	Ozono
OT	Oxidante Total (O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> )
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
OH	Radical Hidroxilo
HC	Carbonato de Hidrogénio (Hidrocarbonetos)
O <sub>2</sub>	Oxigénio Molecular
CH <sub>4</sub>	Metano
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Radical Peróxido de Metilo
CO	Monóxido de Carbono
OMS	Organização Mundial de Saúde
FP	Fernando Pó
Erv	Ervedeira
MOV	Montemor-o-Velho
Cha	Chamusca
Fun	Fundão
FDM	Fornelo do Monte
Lou	Lourinhã
DN	Douro Norte

## Índice

1.	Introdução.....	1
2.	O Ozono Troposférico .....	2
2.1	O Balanço Material do Ozono Troposférico.....	2
2.2	A Origem fotoquímica do ozono troposférico .....	5
2.3	Fatores que influenciam as concentrações de ozono superficial .....	7
2.3.1	Influência das emissões de precursores de ozono .....	7
2.3.2	Influência da temperatura e radiação solar.....	8
2.3.3	Influência do movimento de massas de ar .....	9
2.3.4	Níveis de Ozono Superficial e Sua Variação Temporal e Espacial.....	10
3	Efeitos nocivos do ozono troposférico .....	14
3.1	Efeitos na Saúde Humana .....	14
3.2	Efeitos nas plantas .....	15
3.3	Efeitos nas construções e prejuízos económicos.....	16
3.4	Efeitos no Clima .....	16
4	Gestão da Qualidade do Ar em Portugal .....	18
4.1	Breve considerações sobre o enquadramento legal .....	18
4.2	Rede de monitorização da qualidade do ar em Portugal .....	21
5	Metodologia de Estudo.....	24
5.1	Seleção das Estações de qualidade do ar/Definição da base de dados.....	24
5.2	Caracterização dos Locais de Medição .....	26
5.3	Processamento dos dados e da informação .....	27
6	Resultados e Discussão .....	30
6.1	Padrões temporais dos níveis de ozono e dos seus precursores azotados .....	30
6.1.1	Padrão de variação diária .....	30
6.1.2	Padrão semanal.....	34
6.1.3	Padrão sazonal .....	37
6.1.4	Padrão inter-anual .....	40
6.2	Relação entre os níveis de ozono, NO e NO <sub>2</sub> com os de NO <sub>x</sub> .....	41
6.3	Avaliação da Contribuição Local e regional do OT nos Níveis de Ozono .....	44
6.4	A influência de variáveis fisiográficas e ambientais nos níveis de ozono .....	50
6.4.1	Análise de correlação entre variáveis .....	50
6.4.2	Análise de Componentes Principais .....	51
7	Considerações Finais.....	54
	Referências Bibliográficas.....	56

## Índice de Figuras

Figura 1: Ciclo simplificado do ozono troposférico.....	3
Figura 2: Produção fotoquímica do ozono troposférico.....	5
Figura 3: Interações entre o ozono e as vias respiratórias. ....	14
Figura 4: Distribuição das estações de monitorização de qualidade do ar pelo território nacional .....	22
Figura 5: Mapa das Estações de Monitorização seleccionadas para o estudo.....	24
Figura 6: Variação diária de ozono, óxido nítrico e dióxido de azoto referentes ao intervalo de Janeiro de 2009 a Dezembro de 2011.....	31
Figura 7: Concentração de ozono e dos seus precursores azotados para o período diurno (8h00 às 19h00) e o período noturno (20h00 às 7h00).....	33
Figura 8: Variação das concentrações de ozono, óxido nítrico e dióxido de azoto ao longo dos dias da semana.....	35
Figura 9: Níveis de ozono (a), óxidos nítricos (b), dióxido de azoto (c) e monóxido de azoto (d) para os dias úteis e para dias de fim-de-semana .....	36
Figura 10: Variação mensal de ozono, óxido nítrico e dióxido de ozono referentes ao intervalo de Janeiro de 2009 a Dezembro de 2011 .....	38
Figura 11: Variação da concentração de ozono e percursos azotos em função das Estações do Ano, para cada estação analisada .....	39
Figura 12: Variação da concentração de ozono, óxido nítrico e dióxido de azoto para cada estação de monitorização e para um período de três anos (2009, 2010 e 2011) .....	40
Figura 13: Representação gráfica da relação entre as concentrações médias horárias de O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> e NO em função das concentrações de NO <sub>x</sub> (Período diurno (8:00-19:00))......	42
Figura 14: Representação gráfica da relação entre as concentrações médias horárias de O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> e NO em função das concentrações de NO <sub>x</sub> (Período Noturno (20:00-7:00)).....	43
Figura 15: Variação da concentração média diária de OT em função de NO <sub>x</sub> , para o período diurno e noturno, durante o Verão (mês de Julho) .....	46
Figura 16: Variação da concentração média diária de OT em função de NO <sub>x</sub> , para o período diurno e noturno, durante o Inverno (mês de Dezembro) .....	47
Figura 17:Variação da contribuição local de OT mensal.....	48
Figura 18:Variação da contribuição regional de OT mensal.....	49
Figura 19: Análise de componentes principais .....	52

## **Índice de Tabelas**

Tabela 1: Estimativa das taxas de emissão anuais globais dos precursores do ozono troposférico .....	7
Tabela 2: Eficiência de recolha de dados de concentrações de ozono, NO e NO <sub>2</sub> para as estações de qualidade do ar selecionadas. ....	25
Tabela 3: Características dos locais onde se encontram as Estações de Monitorização.....	26
Tabela 4: Matriz de correlações entre as diferentes variáveis para todos os locais .....	50
Tabela 5: Variáveis explicadoras dos níveis de Ozono Troposférico nas estações em estudo... ..	51

## **Índice de Quadros**

Quadro 1: Valores limites, níveis críticos e limiares legais para o ozono troposférico e seus precursores. ....	19
Quadro 2: Tipologia de estações quanto à influência e ambiente envolvente. ....	23



## 1. Introdução

O ar puro é um requisito básico para a saúde e o bem-estar humano. No entanto, assegurar a qualidade deste recurso vital tem sido um desafio de elevada complexidade e exigência e vai continuar a impor a todos os sectores da sociedade a adoção de estratégias e de medidas que reduzam a sua contaminação.

O ozono troposférico ( $O_3$ ), particularmente o que se encontra na camada superficial da atmosfera, é um dos contaminantes presentes no ar que respiramos que mais preocupação tem causado ao Homem, a partir do último quarto do século passado. Além de ser um poderoso oxidante que prejudica a saúde humana, os ecossistemas naturais e a produtividade das culturas agrícolas (Ashmore, 2005), é também um importante gás de efeito de estufa, com um forçamento radiativo que ocupa a terceira posição a seguir ao dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e metano ( $CH_4$ ), segundo alguns estudos recentes (Meehl et al., 2007).

Ao contrário de muitos outros poluentes atmosféricos, o  $O_3$  não é diretamente emitido para a atmosfera de forma significativa. Trata-se de um poluente formado na atmosfera por reações fotoquímicas que envolvem precursores como o monóxido de carbono (CO), os compostos orgânicos voláteis (COV) (incluindo o  $CH_4$ ) e os óxidos de azoto ( $NO_x$ ) (Atkinson, 2000). Estes precursores surgem na atmosfera em resultado de emissões de fontes biogénicas naturais e de uma vasta gama de atividades humanas, como atividades industriais, tráfego automóvel, entre outras (Fowler, et al., 2008; Olivier et al., 2005).

Além da formação fotoquímica, a abundância e a distribuição temporal e espacial do ozono na baixa atmosfera depende também de outros processos de natureza física associados ao transporte e à mistura deste poluente e dos seus precursores na atmosfera (Gangoiti et al., 2001; Kulkarni et al., 2011). A grande amplitude das fontes de precursores de  $O_3$ , o papel dos processos físicos naturais na distribuição espacial de  $O_3$ , a complexa produção e destruição fotoquímica, dificultam a avaliação e o controlo dos níveis deste contaminante da baixa atmosfera. A única estratégia prática de gestão consiste em controlar as emissões das atividades humanas que levam indiretamente à formação de  $O_3$  (Metz et al., 2007).

As concentrações mais elevadas de ozono ocorrem principalmente nas estações do ano com níveis de insolação mais elevados (primavera e verão), em períodos caracterizados por condições de estagnação da atmosfera, ou seja, condições atmosféricas que não favorecem dispersão dos agentes precursores, aumentando, assim, a probabilidade de reação entre eles.

## 1. Introdução

Em termos espaciais, além dos fatores meteorológicos, a orografia desempenha ou pode desempenhar também um papel relevante na poluição do ar por ozono à escala local e regional. Têm sido vários os estudos que têm evidenciado estes efeitos (*Carvalho et al., 2006*); *Castell et al., 2008*; *Gangoiti et al., 2001*).

Não sendo um poluente primário (diretamente emitido pelas fontes existentes à superfície), o O<sub>3</sub> pode aparecer também em atmosferas de fundo, e não apenas nas regiões próximas das fontes de emissão. Entre o final do século XIX e os anos oitenta, as concentrações de fundo de O<sub>3</sub> nas latitudes médias do Hemisfério Norte duplicaram atingindo valores entre 30-35 ppb e desde então aumentaram cerca de 5 ppb (*Fowler. et al., 2008*). Globalmente, os níveis de ozono têm apresentado aumentos da ordem dos 0,5–2% por ano (*Vingarzan, 2004*). Os impactes na saúde humana e na vegetação durante os episódios de poluição do ar por ozono são bem conhecidos, mas ultimamente aumentaram as evidências dos efeitos causados pelos níveis elevados de concentrações de fundo do contaminante e consequentemente as preocupações relacionadas com as suas implicações no ambiente e na saúde do Homem (*OMS, 2008*; *Ashmore, 2005*). A causa do aumento das concentrações de fundo de O<sub>3</sub> não é totalmente compreendida, mas julga-se que se deve sobretudo ao aumento das emissões dos países do Hemisfério Norte, dos sectores mal regulados, como o transporte marítimo internacional e a aviação, e, possivelmente, também devido ao aumento do O<sub>3</sub> estratosférico (*Cape, 2008*; *Kulkarni et al., 2011*).

Em Portugal, a localização dos grandes centros urbanos e industriais nas zonas costeiras, influenciadas pelas brisas marítimas, causam um contraste na dinâmica deste poluente entre o litoral e o interior. As concentrações de ozono são muitas vezes superiores nas áreas suburbanas, e até mesmo nas rurais, do que nas áreas urbanas, devido à presença de óxido nítrico (NO) na atmosfera urbana que reage e destrói as moléculas de O<sub>3</sub> (*Peavy, 1985*).

De modo a determinar e manter as concentrações de ozono troposférico e de outros poluentes atmosféricos em níveis aceitáveis foram efetuados vários estudos pela OMS (Organização Mundial de Saúde), e esta em conjunto com a União Europeia criou uma rede de monitorização de poluentes atmosféricos Europeia, na qual está integrada a nossa rede nacional de monitorização (Qualar).

Nos últimos anos têm-se registado no nosso país várias violações aos limites legais que vigoram em Portugal, quer em zonas urbanas quer em zonas suburbanas e em zonas rurais afastadas das principais fontes dos precursores de ozono. Procurar perceber os contrastes espaciais, a relação entre estes e os vários fatores intervenientes na dinâmica do ozono tais como a orografia, o clima local

## 1. Introdução

e regional, o uso do solo, a proximidade de fontes poluidoras continua a ser necessário para se conseguir contrariar a tendência de crescimento dos níveis de ozono através da adoção de estratégias de mitigação mais eficazes. Adicionalmente é importante avaliar outros fatores que direta ou indiretamente interferem com este sistema em análise, de modo a compará-los com os dados quantitativos de ozono e seus precursores.

Com o estudo desenvolvido nesta dissertação procurou-se a partir da descrição e análise do estudo dos padrões de variação temporal de ozono e de alguns dos seus precursores de diferentes estações de monitorização identificar os fatores que mais podem interferir com os níveis das atmosferas de fundo em Portugal.

Esta dissertação está estruturada em 7 capítulos:

- No primeiro é feita uma introdução geral ao tema da dissertação.
- No segundo é explicada a dinâmica do ozono em que são abordadas questões como os mecanismos de produção e destruição do ozono troposférico.
- No terceiro capítulo são referenciados alguns dos efeitos nocivos do ozono.
- No quarto é feito o enquadramento legal da qualidade do ar, com especial destaque para as questões referentes ao ozono.
- No quinto capítulo descreve-se a metodologia adotada, descrevendo-se todo o processo desde a seleção da base de dados até ao seu processamento.
- No sexto são apresentados os resultados do estudo.
- No sétimo são discutidos os resultados e descritas algumas considerações finais.



## 2. O Ozono Troposférico

O ozono é um conhecido constituinte da atmosfera terrestre que está presente em duas camadas distintas, na estratosfera e na troposfera. Este componente da atmosfera foi descoberto em 1840, em Basileia, pelo professor de química Christian Friedrich Schönbein (1799-1868), a descoberta ocorreu durante uma experiência de eletrólise de água, onde Christian detetou o odor de um gás, ao qual chamou ozono, do grego “Ozein” (Cheiro) (*Jacob, 1999*).

O ozono presente na estratosfera tem a importante tarefa de impedir a passagem dos raios solares mais nocivos para os seres vivos, os raios ultravioleta. Estes podem causar desde queimaduras solares, a cancro de pele e mutações genéticas nas células. O ozono que se encontra na troposfera e, sobretudo, o que se encontra na camada superficial da atmosfera, onde as atividades humanas se desenvolvem, é um poluente fotoquímico perigoso, com um forte poder oxidante que causa efeitos nefastos nas plantas (florestas e culturas agrícolas), na saúde humana (afetando principalmente as vias respiratória e pulmões) e em inúmeros materiais (*Ashmore, 2005; OMS, 2008*).

Neste capítulo procurar-se-á descrever os principais aspetos da dinâmica do ozono troposférico, dos principais efeitos associados à sua presença, bem como fazer uma breve incursão pelo quadro legal em vigor.

### 2.1 O Balanço Material do Ozono Troposférico

A presença/abundância do ozono na troposfera é explicada com base em quatro processos fundamentais: (1) as intrusões estratosféricas, ou seja, a transferência de ozono da estratosfera, que é rica em ozono, para a troposfera; (2) a produção in situ de ozono a partir de reações fotoquímicas que ocorrem na troposfera; (3) a destruição química também in situ, envolvendo quer a fotólise do ozono, quer a sua destruição fotoquímica; e (4) o transporte do ozono da atmosfera para a superfície terrestre com a subsequente remoção, pelo denominado processo de deposição seca. Se considerarmos a abundância do ozono num dado volume da troposfera, temos de adicionar ainda a contribuição do transporte vertical e horizontal do ozono e dos seus precursores dentro desta camada da atmosfera (*Atkinson, 2000; Calderon et al., 2008; Cape, 2008; Fowler, et al., 2008*). A contribuição relativa de cada um destes processos está indicada na figura que se segue.

## 2. O Ozono Troposférico

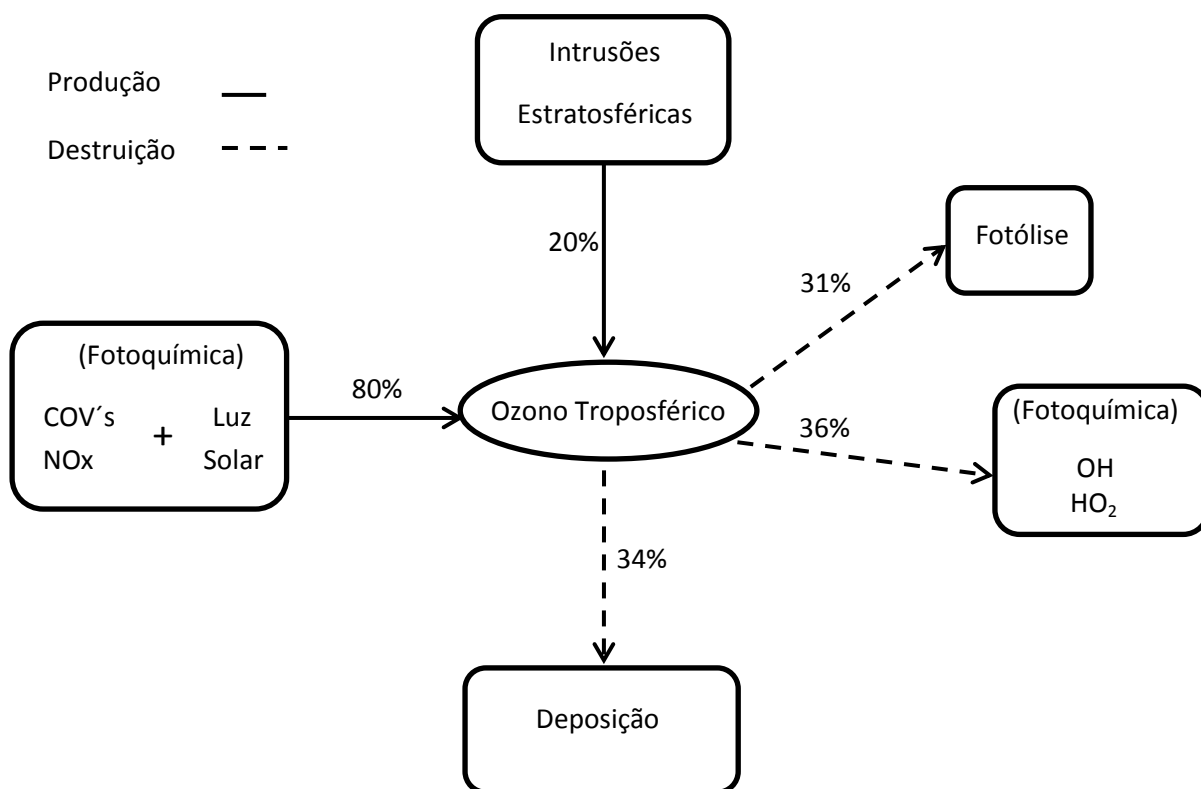


Figura 1: Ciclo simplificado do ozônio troposférico (adaptado de Feliciano, 2001).

Nas últimas décadas, os estudos sobre o ozônio troposférico têm sido amplamente focados na compreensão da influência de cada um destes processos na concentração e distribuição temporal e espacial do ozônio na troposfera.

As intrusões estratosféricas podem contribuir consideravelmente para o aumento dos níveis de ozônio na baixa atmosfera. Este fenômeno de transferência vertical de ozônio das zonas onde se encontra em abundância para outras onde se apresenta em quantidades muito mais reduzidas tem sido alvo de bastantes estudos (Alonso *et al.*, 2002; Fowler, *et al.*, 2008). As intrusões estratosféricas estão associadas a padrões climáticos globais e a temperaturas da superfície do mar e, portanto, ligada a longo prazo às mudanças no clima (Olsen *et al.*, 2007). Grande parte destes estudos demonstram que as intrusões são mais frequentes e significativas na primavera (Hemisfério Norte) e em latitudes mais elevadas, em virtude de a tropopausa se encontrar a uma altitude inferior à tropopausa equatorial. Apesar da massa de ozônio proveniente da estratosfera ser bastante elevada em alguns períodos, nem sempre é considerada relevante, porque a velocidade de transferência é inferior à velocidade de destruição de ozônio na troposfera (Geraldo, 2009).

A fotoquímica representa a principal fonte de ozônio na troposfera, aproximadamente com um peso de 80%. Os mecanismos químicos básicos que controlam o balanço local do ozônio são razoavelmente bem compreendidos, exceto no que respeita ao papel de processos químicos heterogêneos (Calderon *et al.*, 2008; Collins *et al.*, 1997).

## 2. O Ozono Troposférico

O conhecimento também não parece ser muito satisfatório no que se refere à quantificação da influência das fontes naturais dos seus precursores. Referimo-nos em particular à influência do transporte do ozono e de  $\text{NO}_x$  a partir da estratosfera e da produção de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) através da ação dos relâmpagos. Da mesma forma existem limitações a nível do conhecimento no que respeita aos processos de transporte atmosférico que permitem redistribuir o ozono e os seus precursores entre as regiões continentais poluídas e a atmosfera remota e entre a camada limite planetária e a troposfera livre. Os processos da camada limite, incluindo os movimentos de larga e de pequena escala, assumem também elevada relevância no controlo e na forma como as emissões de  $\text{NO}_x$  e de hidrocarbonetos se combinam para iniciar a produção fotoquímica de ozono.

Quanto aos sumidouros do ozono, aproximadamente dois terços do ozono desaparece por ação de reações químicas e/ou fotoquímicas (*Ferreira et al., 2004; Fowler, et al., 2008*), que competem na mesma massa de ar com as reações de formação de ozono referidas anteriormente. Estas reações ao consumirem diretamente as moléculas de ozono e/ou ao destruírem quimicamente os principais reagentes das reações anteriores reduzem as taxas de produção fotoquímica deste poluente.

Os mecanismos reativos mais importantes que podem conduzir à redução direta dos níveis de ozono na baixa troposfera são (*Atkinson, 2000; Fowler, et al., 2008*):

- a fotólise do ozono seguida da reação com o  $\text{H}_2\text{O}$ , levando à produção de radicais hidroxilo (OH). Os radicais OH são o principal agente de destruição de ozono na troposfera livre;
- as reações do ozono com os radicais hidróxilo (OH) e hidroperóxilo ( $\text{HO}_2$ ), que ocorrem predominantemente na ausência de  $\text{NO}_x$ ;
- as reações do ozono com hidrocarbonetos (principalmente alcanos e carbonilos contendo ligações duplas de carbono), bem como a interação/ação química com o NO;
- a reação do ozono com  $\text{NO}_2$ , preferencialmente durante a noite, com produção do radical nitrato,  $\text{NO}_3$ , e com a subsequente produção de ácido nítrico.

A ocorrência de reações diurnas de oxidação de  $\text{NO}_2$ , como por exemplo aquelas que levam à formação de  $\text{HNO}_3$  e de PAN, bem como as que envolvem os radicais peróxilo, ao limitarem a conversão de NO em  $\text{NO}_2$  reduzem a produção de ozono. Por exemplo, numa atmosfera isenta ou com baixos níveis de  $\text{NO}_x$ , o  $\text{CH}_3\text{O}_2$  e o  $\text{HO}_2$  formam peróxido de hidrogénio e hidroperóxido de metilo, cujo destino mais provável é serem transportados para a superfície pela chuva, uma vez que são solúveis em água (*Atkinson, 2000; Fowler, et al., 2008*).

Finalmente, o ozono é também eficientemente removido da atmosfera pela superfície terrestre por deposição seca. Este processo físico de remoção consiste no transporte turbulento dos compostos atmosféricos (gases e partículas) da atmosfera para a vizinhança muito próxima da superfície, seguida

## 2. O Ozono Troposférico

da absorção/destruição dos mesmos quando em contacto com os diferentes elementos da superfície terrestre (Cape, 2008; Feliciano, 2001; Fowler, et al., 2008). A deposição seca de ozono representa cerca de 30% da remoção global, no entanto esta percentagem é relativa, pois depende do tipo de superfície existente, podendo-se assumir que a deposição será maior em superfícies florestais ou agrícolas, sobretudo em períodos em que a vegetação se encontra fotossinteticamente ativa (Feliciano, 2001).

### 2.2 A Origem fotoquímica do ozono troposférico

Como vimos anteriormente, o ozono é um poluente secundário, dado que não se conhecem fontes naturais ou antrópicas que libertem este gás para a atmosfera, pelo menos em quantidades que justifiquem quaisquer referências às mesmas. Aproximadamente 80% do ozono troposférico surge pela sua formação química que envolve uma complexa série de reações entre óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), Compostos Orgânicos Voláteis (COV), incluindo o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o monóxido de carbono (CO), na presença da luz solar, de acordo com a cadeia reacional que se apresenta na figura 2.

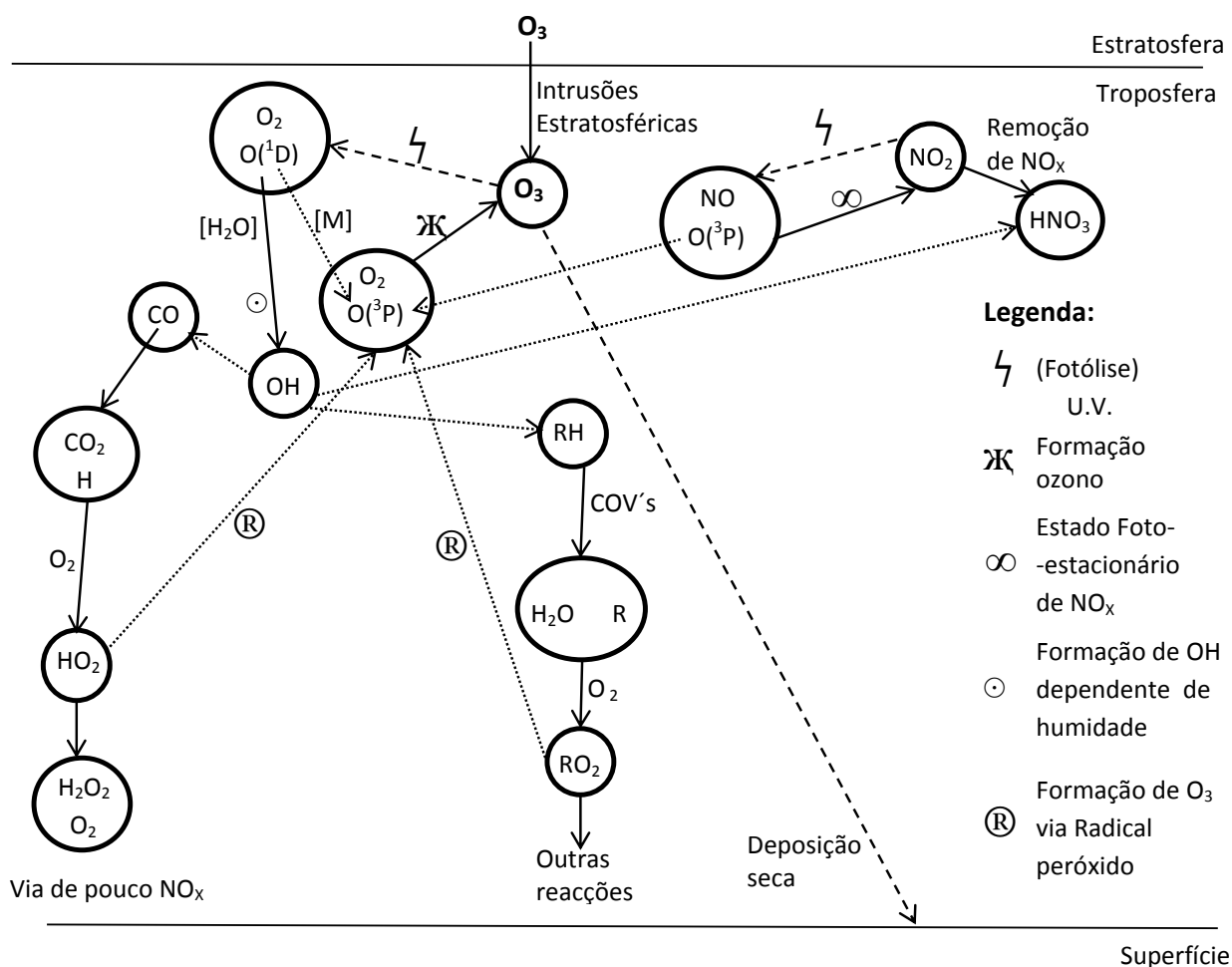


Figura 2: Produção fotoquímica do ozono troposférico (adaptado de Cape, 2008).



## 2. O Ozono Troposférico

A formação fotoquímica de ozono ocorre quando o oxigénio molecular ( $O_2$ ) presente na atmosfera reage com oxigénio atómico no estado tripleto ( $O(^3P)$ ), como se ilustra na reação 1. Os átomos de oxigénio resultam da reação de fotólise do dióxido de azoto, que ocorre quando as moléculas deste constituinte atmosférico são irradiadas com luz de 280 – 430 nm (reação 2). O NO formado na reação 2 pode voltar a reagir com o ozono para regenerar  $NO_2$  (reação 3).



$hv$  - é a energia do fóton (radiação solar) necessária para que a reação ocorra;

Na ausência de outras reações as concentrações de NO,  $NO_2$  e  $O_3$  mantêm-se em equilíbrio, denominado por estado foto-estacionário do  $NO_x$  (Cape, 2008). Este estado de equilíbrio é determinado pela taxa de fotólise do  $NO_2$  (intensidade de luz).

A ocorrência de níveis mais elevados de ozono acontece quando surgem outras reações de conversão do NO em  $NO_2$ , sem consumo de  $O_3$ , quebrando o ciclo foto-estacionário anteriormente referido:



Estas reações adicionais convertem o NO em  $NO_2$  por ação dos radicais hidropéroxilo ( $HO_2$ ) e organopéroxilo ( $RO_2$ ), que são formados no processo de oxidação dos compostos de carbono já referidos - monóxido de carbono e dos compostos orgânicos voláteis, incluindo o metano (Cape, 2008).

Assim, a presença de radicais hidróxilo e de compostos orgânicos voláteis na atmosfera, de origem natural ou antrópica, faz com que ocorra uma mudança no equilíbrio no sentido das maiores concentrações de ozono. Além de ozono, outros produtos são formados durante os processos fotoquímicos, como compostos oxidantes (peróxi-acetil-nitrato, ácido nítrico e peróxido de hidrogénio) e ainda aldeídos, ácidos orgânicos, partículas e uma série de radicais de curta duração. Do mesmo modo, o radical OH é o responsável pela remoção de muitos poluentes, como o metano e o CO, sendo por isso muitas vezes referido como o oxidante com capacidade de autolimpeza da troposfera.

## 2. O Ozono Troposférico

Em situações em que o OH apresenta níveis reduzidos, o tempo de vida de muitos compostos nocivos tende a aumentar e, conseqüentemente, as concentrações atmosféricas dos mesmos alcançam níveis mais elevados (Cape, 2008; Fowler, et al., 2008; Guicherit & Roemer, 2000).

A fonte primária do radical OH, na troposfera média inferior é a fotólise do ozono na presença de vapor de água. Quando o vapor de água é reduzido e o CO e o NO<sub>x</sub> são abundantes, este tende a competir com O<sub>3</sub> pelo OH, que nestas condições tenderá a decrescer. O vapor de água é um catalisador que acelera a conversão de NO em NO<sub>2</sub> (Cape, 2008; Guicherit e Roemer, 2000).

### 2.3 Fatores que influenciam as concentrações de ozono superficial

Os níveis de ozono superficial variam em função de vários fatores que interagem entre si de uma forma bastante complexa: emissões de gases precursores como os óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), os compostos orgânicos voláteis não-metano (COVNM), e em menor extensão o metano (CH<sub>4</sub>) e o monóxido de carbono (CO); fatores meteorológicos, como a radiação solar e a temperatura que regulam os processos de produção e destruição fotoquímica do ozono; e ainda os fatores com influência no transporte vertical e horizontal deste poluente e/ou dos seus precursores de umas regiões para outras (Fowler, et al., 2008; Guicherit & Roemer, 2000).

#### 2.3.1 Influência das emissões de precursores de ozono

Os óxidos de azoto e os compostos orgânicos voláteis, metano e não-metano, surgem na atmosfera em resultado de emissões naturais e antrópicas. As emissões de poluentes são apresentadas sobre a forma de Teragramas (1 Tg= 10<sup>12</sup> g) por ano, como se mostra na tabela que se segue.

**Tabela 1: Estimativa das taxas de emissão anuais globais dos precursores do ozono troposférico (adaptado de Fowler, et al., 2008).**

Poluentes	Emissões Naturais (Tg y <sup>-1</sup> )	Emissões Antropogénicas (Tg y <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub>	100 - 230 (zonas húmidas) 10 (oceanos) 5 (água doce) 5 (hidratos de CH <sub>4</sub> ) 20 (Térmitas)	299
nmCOV (Totais)	—	139
nmCOV (Só o Isopreno)	~500 - 600	—
NOX (Solo)	7 - 20	31 (todas as fontes)
NOX (Relâmpagos)	2 - 20	
NOX (da vegetação)	20 (fogos florestais, práticas agrícolas, etc..)	
CO	muito baixo	549

## 2. O Ozono Troposférico

As principais fontes naturais de CH<sub>4</sub> são os animais ruminantes, cultura do arroz, agricultura, entre outros. Por outro lado, as suas fontes antropogénicas mais relevantes são a queima de biomassa e a indústria do carvão e do gás natural. Globalmente as emissões das fontes naturais de COVNM (Compostos Orgânicos Voláteis não metano) são superiores às emissões antropogénicas. O Isopreno é um dos principais precursores de O<sub>3</sub> devido à taxa de emissão detetada e também devido à sua elevada reatividade com o OH. As fontes naturais de NO<sub>x</sub> são os fogos florestais, as práticas agrícolas os relâmpagos, a atividade vulcânica e algumas bactérias. A principal fonte antropogénica é a queima de combustíveis fósseis, quer nas indústrias quer nos motores de combustão interna dos automóveis. As emissões de CO são devidas essencialmente a fontes antropogénicas, desflorestação, incêndios, queima de subprodutos agrícolas e à queima de combustíveis (sector doméstico e tráfego rodoviário) (Fowler, et al., 2008; Olivier et al., 2005).

Apesar dos esforços em reduzir as emissões destes precursores de ozono, a emissão destes para a atmosfera continuará a ocorrer muito provavelmente em linha com o crescimento económico e o aumento da população mundial. As emissões das fontes naturais serão sobretudo influenciadas pelas alterações climáticas e pelas alterações do uso do solo, enquanto o aumento das necessidades energéticas, do transporte, de produtos alimentares e não-alimentares e de outros recursos irá influenciar as emissões provenientes das atividades humanas. Espera-se todavia que a aplicação de medidas legais e de novas tecnologias de produção e de controlo das emissões contribua para contrariar a relação entre poluição por O<sub>3</sub> e crescimento económico (Fowler, et al., 2008; Meehl et al., 2007; Olivier et al., 2005).

### 2.3.2 Influência da temperatura e radiação solar

A temperatura do ar e a radiação solar influenciam as concentrações de ozono troposférico de forma direta e indireta.

A influência direta da temperatura nas concentrações de ozono prende-se com o facto de ser um parâmetro que influencia a cinética química das reações enquanto a influência direta da radiação solar está relacionada com o facto de a produção de ozono envolver um mecanismo fotoquímico, ou seja, necessitar de uma fonte de energia externa (Jacob, 1999). Apesar de serem dois elementos chave na formação do ozono, as concentrações de ozono não variam necessariamente de forma linear com a temperatura ou com a radiação solar, dado haver outros fatores que podem ser mais determinantes num dado local e num dado momento (Han et al., 2011).

A temperatura do ar e a radiação solar podem também influenciar indiretamente a concentração do ozono de superfície, na medida em que ambas as variáveis ambientais afetam a atividade fotossintética das plantas, que por sua vez ativa a principal via de remoção física deste

## 2. O Ozono Troposférico

contaminante da baixa atmosfera. A produção fotossintética das plantas influencia a concentração de ozono na baixa troposfera, isto porque durante a fotossíntese, as plantas efetuam trocas gasosas com a troposfera e vão captando algum ozono pelos estomas durante o processo de respiração (*Kalabokas et al., 2000*). Este facto levou a que fossem efetuados estudos relacionados com a condutância dos estomas de certas plantas sensíveis ao ozono como é o caso da planta do tabaco (*Saitanis, 2003*).

A condutância dos estomas é bastante variável, mas pode atingir valores mais elevados em períodos com insolação moderada e valores muito baixos ou nulos à noite ou em períodos em que as plantas estejam expostas a insolações fortes, durante os quais as plantas fecham os estomas de modo a reduzirem a perda de água. Nos tempos de maior condutância dos estomas, ocorre uma maior absorção de ozono por parte das plantas, contribuindo portanto para a redução da concentração superficial de ozono (*Kitao, 2014; Ribas e Peñuelas, 2003; Saitanis, 2003*).

Além disso, a radiação e a temperatura também estimulam a produção de poluentes biogénicos tais como Compostos Orgânicos Voláteis (COV), óxidos de azoto e óxidos de carbono de origem biológica ( $\text{CO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ) e contribuem para o aumento das perdas por evaporação dos hidrocarbonetos usados em várias atividades antrópicas (*Cape, 2008*).

Importa relembrar que os COV's, o CO e o  $\text{NO}_x$  nem sempre exercem uma influência de sinal idêntico na produção fotoquímica de ozono, ou seja, em determinadas situações um aumento destes precursores conduz ao aumento dos níveis de ozono enquanto noutras pode levar à sua redução. Um exemplo disso é o NO que em níveis elevados pode contribuir para a redução dos níveis de ozono, no entanto este efeito é mais recorrente em zonas industrializadas, pois em zonas rurais as concentrações registadas deste poluente são frequentemente reduzidas (*Collins et al., 1997*).

### 2.3.3 Influência do movimento de massas de ar

O transporte vertical de ozono e dos seus precursores entre a camada limite e as camadas posicionadas em altitudes mais elevadas, em conjunto com a troca de ar troposférico com a estratosfera, já referidas anteriormente, tem igualmente uma forte influência na distribuição de ozono superficial, devido ao maior tempo de vida que o ozono e os seus precursores têm na troposfera livre. Por outro lado, o fluxo ascendente dos sistemas convectivos deve ser equilibrado pelo escoamento de mesoescala da baixa atmosfera, de modo a transportar o ozono e as moléculas de azoto da troposfera livre para a camada limite, onde são destruídas mais rapidamente. Por último, a convecção horizontal de longo alcance influencia a distribuição do ozono, por ação do transporte do ozono e dos seus precursores das áreas de origem para outras regiões afastadas, incluindo o ambiente marinho.

## 2. O Ozono Troposférico

Este tipo de transporte de longa distância tem surgido como um importante fator na ocorrência de eventos de concentrações elevadas de ozono de larga escala e de escala regional ( *Brankov et al., 1998; Gangoiti et al., 2001*).

Existem muitas zonas do globo terrestre e, possivelmente, em locais de Portugal, em que as massas de ar que circulam nesses locais têm uma maior relevância nas variações das concentrações de ozono do que as emissões locais de precursores e a própria temperatura e radiação solar. Em Portugal tal como em outros países do sul da Europa, os sistemas sinópticos mais preponderantes na circulação atmosférica são o anticiclone dos açores e uma depressão de origem térmica que vem da Ásia. O anticiclone dos açores é responsável pela maior parte das excedências de ozono em Portugal, mas os fatores sinópticos que mais influenciam a dinâmica do ozono são os fluxos regionais. Quando as massas de ar vêm do Sul, estas são normalmente transportadas por ventos quentes e fracos que contribuem para a criação de uma maior estabilidade atmosférica, o que reduz as taxas de mistura de poluentes levando ao aumento da produção de ozono. Por outro lado, quando as massas de ar vêm do Norte, estas estão frequentemente associadas a ventos frios e fortes que dispersam os poluentes, contribuindo assim para a diminuição de ozono (*Ferreira et al., 2004*).

*Zheng et al., (2010)* analisaram os níveis de ozono num conjunto de cidades da China, localizadas na região Pearl River Delta (PRD), tendo concluído que nessa região o transporte horizontal é um fator determinante na dinâmica do ozono. Estes investigadores constataram que em algumas cidades desta região os níveis de ozono são mais elevados no outono do que no verão, associando este padrão não ao facto de nesta zona os outonos serem secos e ensolarados, mas à ocorrência de monções que assolam frequentemente estas cidades trazendo massas de ar oceânicas que retiram o ar poluído desses locais. No outono as massas de ar que chegam a esta região são continentais e trazem ozono e alguns dos seus precursores.

### **2.3.4 Níveis de Ozono Superficial e Sua Variação Temporal e Espacial**

A origem fotoquímica e a natureza reativa do ozono fazem com que as concentrações atmosféricas de ozono apresentem variações significativas no espaço e no tempo (horárias, diárias, sazonais e anuais) (*PORG, 1997; Logan, 1999; Olivier et al., 2005*). As reações químicas que envolvem a formação e remoção de ozono ocorrem dentro de uma escala de tempo de algumas horas, correspondente a escalas espaciais de dezenas de quilómetros. O tempo de vida do ozono é tipicamente de algumas semanas no verão a alguns meses no inverno, período em que o ozono pode ser transportado ao longo de centenas de milhares de quilómetros (*Ribas e Peñuelas, 2004*).

## 2. O Ozono Troposférico

As medições do ozono de superfície mostram claramente um ciclo anual com um máximo de elevada amplitude na primavera-verão, que aparentemente depende de uma multiplicidade de fatores, tais como proximidade com grandes áreas de origem de precursores de ozono (principalmente  $\text{NO}_x$ , COV, localização geográfica e fatores meteorológicos (Logan, 1985). O ciclo anual de ozono em latitudes médias mostra dois tipos principais de comportamento sazonal; um que prevalece em áreas povoadas ou industrializadas com um máximo típico e relativamente amplo no verão; outro registado em regiões remotas ou associado a condições de fundo com um máximo típico na Primavera (Monks, 2000). O máximo associado ao verão é geralmente atribuído a produções locais fotoquímicas (Lefohn, 1992; Logan, 1985), enquanto o da primavera é mais controverso. Como referido anteriormente há estudos que o associam à influência estratosférica e mais recentemente tem sido atribuído ao aumento da atividade fotoquímica resultante do aumento da ação da radiação solar sobre um reservatório de  $\text{NO}_x$  e COV acumulado durante o período de inverno (Simpson, 1995). A magnitude do máximo anual parece ter aumentado em certos locais da Europa ao longo do último par de décadas (Monks, 2000).

A análise do ciclo diário dos níveis de ozono é também relevante para o estudo da sua dinâmica. Este ciclo é fortemente determinado pelo padrão de emissões de  $\text{NO}_x$  e HC (Peleg et al., 1997), bem como pelo padrão diário da radiação solar. Nas áreas rurais, os níveis dos foto-oxidantes ( $\text{O}_3 + \text{NO}_2$ ) dependem de emissões de  $\text{NO}_x$  (Sillman et al., 1990), sendo essa dependência linear em alguns casos (Wang et al. 2001). Por contraste, a fotoquímica sobre uma grande cidade principalmente exhibe uma resposta negativa face às emissões de  $\text{NO}_x$ , embora, em condições meteorológicas que conferem à dispersão um papel fundamental, a fotoquímica se torne positivamente relacionada com as emissões de  $\text{NO}_x$  (Honoré et al., 2000).

Os padrões diários variam de acordo com a localização, dependendo do equilíbrio dos fatores que afetam a sua formação, o seu transporte e a sua destruição. Todavia, a variação mais típica apresenta níveis mínimos de manhã cedo, iniciando uma subida por volta do crepúsculo matinal, em resultado de processos fotoquímicos, atingindo os valores máximos no início da tarde. Durante a noite, o ozono é removido da atmosfera por via química e física, a formação fotoquímica é interrompida e os níveis sofrem usualmente um decréscimo progressivo até ao nascer do sol.

Em certas partes da Europa, as concentrações médias horárias em ambiente urbano ultrapassam as  $350 \mu\text{g.m}^{-3}$ , enquanto nos EUA, as concentrações médias horárias apenas ocasionalmente excedem as  $400 \mu\text{g.m}^{-3}$ , exceto para a área de Los Angeles, onde esse nível é ultrapassado com frequência (EPA, 1996; OMS, 2000). Por vezes, os níveis de ozono nos centros das cidades são mais baixos do que os registados nos subúrbios, devido sobretudo ao efeito de limpeza do ozono por ação do óxido nítrico proveniente do tráfego rodoviário.

## 2. O Ozono Troposférico

É razoável supor que sob circunstâncias de aumento da probabilidade de limpeza do oxidante por meio do óxido nítrico em áreas urbanas, as concentrações diárias de ozono não excedam os  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (OMS, 2000).

A concentração máxima de ozono que pode ser alcançada num ambiente poluído não depende apenas das concentrações absolutas de compostos orgânicos voláteis e de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), mas também da sua relação. Em proporções intermédias (4:1-10:1), as condições são favoráveis para a formação de concentrações apreciáveis de ozono. Nas áreas rurais, a produção de ozono é geralmente limitada pela disponibilidade de óxidos de azoto. As condições de Verão favorecem a formação de ozono, principalmente devido ao aumento da radiação ultravioleta, ao aumento da temperatura e a baixas velocidades de vento com condições de estagnação. Acresce aos fatores anteriores, o aumento das emissões de precursores, incluindo as emissões de óxidos de azoto dos solos. As fontes naturais respondem por cerca de 15 % dos níveis de óxido de azoto no verão, mas pode representar uma proporção superior em algumas áreas rurais (EPA, 1996; OMS, 2000).

Uma estimativa razoável para os valores médios anuais dos níveis de fundo de ozono superficial aponta para o intervalo  $40\text{-}70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Os valores médios octo-horários para o período de verão variam de  $40\text{-}100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  em áreas isoladas sem qualquer fonte de ozono nos EUA, Canadá e Alemanha. A gama típica de concentrações horárias máximas diárias em áreas não urbanas limpas nos EUA é  $60\text{-}100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , ainda que em período de verão tendem a aumentar para  $120\text{-}200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (OMS, 2000).





### 3 Efeitos nocivos do ozono troposférico

O Ozono troposférico é considerado o oxidante fotoquímico mais importante da atmosfera (García *et al.*, 2005). O aumento da concentração deste poluente tem trazido preocupações acrescidas, dado que provoca efeitos graves na saúde humana, nas culturas agrícolas e florestais, e reduz consideravelmente o tempo médio de vida de inúmeros materiais. O ozono é igualmente um gás com forte influência na dinâmica da química da atmosfera e um gás de efeito de estufa de elevada relevância sobretudo na troposfera superior. O ozono constitui uma fonte, através da sua fotólise, de radicais hidroxilo, que, por sua vez, catalisam o mecanismo pelo qual os poluentes, tais como monóxido de carbono (CO) e o metano (CH<sub>4</sub>) são removidos a partir da atmosfera inferior. Através de suas reações com hidrocarbonetos, o ozono é também a fonte de PAN (peroxi-acetil-nitrato), um dos principais ingredientes do smog fotoquímico urbano.

#### 3.1 Efeitos na Saúde Humana

Tendo em consideração que ingerimos cerca de 15 a 20 m<sup>3</sup> de ar por dia, a qualidade do ar que respiramos afeta em grande medida a nossa saúde. O ozono é um gás que é muito agressivo para as nossas vias respiratórias em toda a sua extensão, assim como para as mucosas protetoras das vias respiratórias e para as mucosas oculares.

O aumento da concentração deste poluente, em conjunto com uma prolongada exposição ou forte atividade física e respiratória, aumenta consideravelmente a toxicidade do ozono. Na figura em baixo, pode visualizar-se um esquema explicativo da ação do ozono nas vias respiratórias.

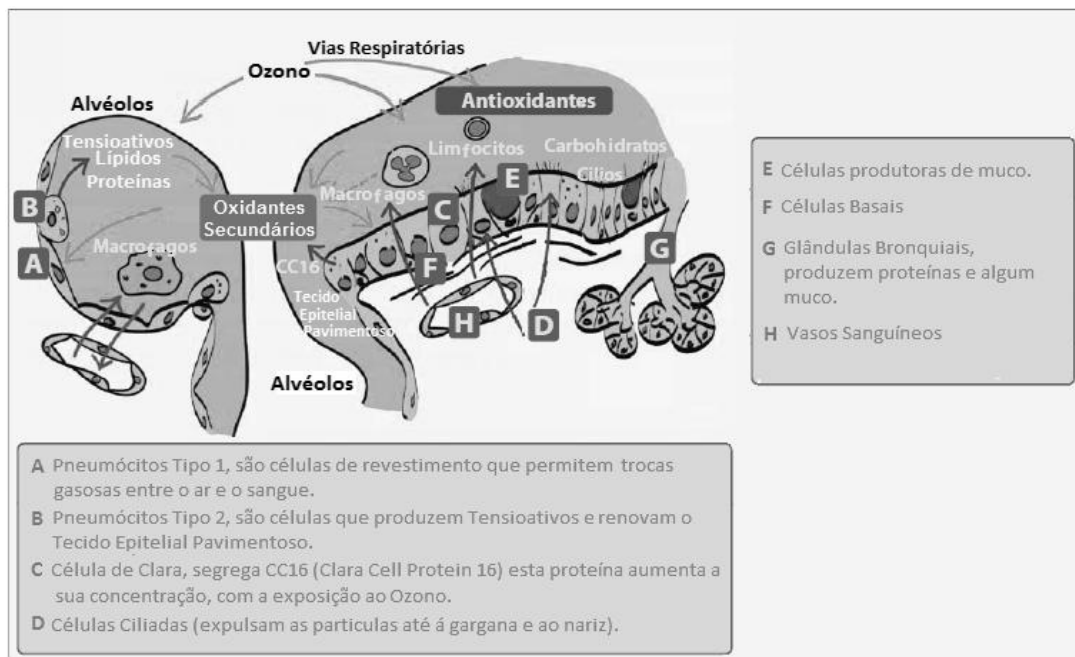


Figura 3: Interações entre o ozono e as vias respiratórias (adaptado de OMS, 2008).

A absorção da maior parte do ozono ocorre maioritariamente nas fossas nasais e vias respiratórias superiores onde este é mais nocivo, pois nestes tecidos o muco é menos espesso e reage mais intensamente ao stresse oxidativo causado pelo ozono. Este oxidante pode chegar aos alvéolos pulmonares onde provoca inflamações graves. Embora não muito frequente pode atingir o tecido epitelial e a corrente sanguínea podendo causar alterações nas hemácias. Esses mecanismos de defesa são os cílios, o muco e outros compostos existentes no tecido epitelial (ácido ascórbico, ácido úrico, lípidos insaturados e proteínas) que previnem até certo ponto, o dano causado ao epitélio. Mas o contacto destes elementos com o ozono produz compostos perigosos, que podem promover inflamações e dano/morte celular (OMS, 2008). O aumento dos níveis de ozono agrava os problemas de saúde respiratória como asma, bronquite e enfisemas, além de reduzirem a função pulmonar e provocar a irritação dos olhos. Contribuem também para o aumento do número de ocorrências deste tipo de doenças, diminuindo a qualidade de vida das populações.

### 3.2 Efeitos nas plantas

Nas últimas décadas, o ozono foi reconhecido como sendo o poluente atmosférico fito-tóxico mais frequente, podendo afetar desde culturas agrícolas sensíveis a espécies florestais. Algumas das plantas mais monitorizadas são algumas castas de uvas, plantas de tabaco e variedades de pinheiro. As plantas de tabaco estão entre as espécies mais sensíveis, apresentando normalmente manchas negras nas folhas adultas (weather fleck), quando expostas a elevadas concentrações de ozono (Saitanis, 2003).

O ozono causa danos nas plantas porque este tem a capacidade de entrar nos estomas das plantas, e devido à constituição das plantas, este passa rapidamente para a forma hidratada. Nesta forma danifica rapidamente a parede celular e o citoplasma das células. O dano causado nas membranas altera o gradiente de concentração das células, permitindo a saída de nutrientes e sais minerais essenciais à manutenção das células (Metcalf e Derwent, 2005). Os danos provocados pelo ozono nas plantas dependem da condutância estomática. Como já foi referido anteriormente, a condutância dos estomas foliares varia ao longo do dia, de dia para dia e ao longo do ciclo de crescimento anual da vegetação. Para algumas plantas o valor máximo de condutância ocorre nas primeiras horas da manhã (*Picea sitchensis*, *Trifolium parryi*, etc), enquanto para outras é nas últimas horas da tarde (*Populus angustifolia*, *Salix monticola*) (Saitanis, 2003).

O ozono reduz a atividade fotossintética das plantas mais suscetíveis, assim como a sua resistência a doenças, insetos, e a outros poluentes atmosféricos, acabando por reduzir a produtividade e o crescimento das mesmas (Ashmore, 2005).

### 3.3 Efeitos nas construções e prejuízos económicos

O ozono é um forte oxidante fotoquímico, podendo provocar danos irreversíveis em construções de engenharia e em inúmeros materiais (livros, fibras têxteis, metais, etc.). Alguns materiais danificados pelo ozono apresentam fraturas e rachaduras, outros como é o caso dos têxteis perdem coloração e resistência, ficando com durabilidade reduzida (*National Research Council, 1986*). No caso dos têxteis dos livros e pinturas, o ozono oxida os anéis aromáticos das tintas e corantes, provocando o esbatimento da cor. Por este motivo existem limites específicos de ozono para livrarias, museus e arquivos, locais onde os níveis de ozono não devem ultrapassar  $25,5 \mu\text{g.m}^{-3}$  (*National Research Council, 1986*).

Os prejuízos económicos associados ao ozono são elevados. Este poluente aumenta os custos da saúde pois fomenta uma maior incidência de doenças respiratórias e outras, causa também prejuízos agrícolas e florestais elevados pois reduz a produtividade das culturas, e como já referido diminui o tempo médio de vida de inúmeros materiais.

### 3.4 Efeitos no Clima

Ozono troposférico pode atuar diretamente sobre o balanço radiativo da superfície por ser um gás de efeito de estufa e indiretamente por atuar como controlador dos tempos de vida de outros gases de efeito estufa. Como um gás de efeito de estufa estima-se que é responsável por causar cerca de um terço de todo o aquecimento induzido diretamente por todos os gases de efeito de estufa desde a revolução industrial (*Meehl et al., 2007*). Este forçamento radiativo varia de região para região, dependendo da quantidade de  $\text{O}_3$  na troposfera num determinado local. O ozono troposférico das camadas superiores exerce um efeito de estufa mais forte que o resultante do ozono troposférico das camadas inferiores. O sistema climático é especialmente sensível na tropopausa. A influência direta resulta do facto de o ozono troposférico ser uma fonte de radicais hidroxilo, que controla a abundância e a distribuição de muitos constituintes da atmosfera, incluindo gases de efeito de estufa como o metano (*Fowler, et al., 2008*). O ozono tem por isso uma contribuição significativa para o balanço radiativo da troposfera superior e na estratosfera inferior, de tal forma que as mudanças na distribuição de  $\text{O}_3$  nestas regiões atmosféricas afetam o forçamento climático.



## 4 Gestão da Qualidade do Ar em Portugal

### 4.1 Breve considerações sobre o enquadramento legal

O controlo da qualidade do ar é uma ação de primordial importância para reduzir ou evitar as violações das normas de qualidade do ar que se verificam em muitos locais relativamente aos níveis de foto-oxidantes ( $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$ ). As diretrizes para o controlo dos níveis destes foto-oxidantes já estão em vigor em muitos países há já algum tempo.

Em Portugal as orientações legais relativas à manutenção e melhoria da qualidade do ar ambiente estão estabelecidas no *D.L. n.º 102/2010* de 23 de Setembro, que transpõe para o direito nacional a *Diretiva Quadro n.º 2008/50/EC*, de 11 de Junho de 2010. Este instrumento legal define novos objetivos relativos à qualidade do ar ambiente, de modo a se controlarem os efeitos dos poluentes nas populações e no ambiente em geral, mostra como avaliar a qualidade do ar ambiente, promove a cooperação entre os Estados-Membros e define as regras de disponibilização ao público as informação sobre a qualidade do ar.

Como se pode ver no quadro 1, os valores limite para os óxidos de azoto são definidos para o período horário e o período anual, que a partir de 2010 são de cumprimento obrigatório. Para o dióxido de azoto o valor médio anual máximo é de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , o valor horário máximo permitido é de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , o qual não deverá ser ultrapassado mais de 18 vezes por ano. O limiar de alerta para o dióxido de azoto é de  $400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

O nível crítico de óxidos de azoto para a proteção da vegetação é de  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , este é o valor máximo horário de NOX (monóxido de azoto e dióxido de azoto) que não poderá ser excedido.

Em relação ao ozono existem dois parâmetros legais importantes para as populações, o limiar de informação ao público e o limiar de alerta sendo estes de  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e  $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivamente e expressos em termos de concentrações horárias.

Relativamente ao ozono e seus precursores, o diploma legal referido anteriormente estabelece valores limite, objetivos de longo prazo, valores alvo, limiares de alerta e informação ao público para as concentrações deste poluente, definindo, ainda, métodos e critérios comuns para a avaliação das concentrações de ozono e suas substâncias precursoras no ar ambiente. O quadro anterior mostra, de forma sumária, os critérios legais mais relevantes para o ozono e para os seus precursores.

**Quadro 1: Valores limites, níveis críticos e limiares legais para o ozono troposférico e seus precursores.**

Poluente	Objetivo	Parâmetro	Período de Referência	Valor ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\text{O}_3$	Limiar de Alerta	Limiar	Uma Hora	240 <sup>(1)</sup>
	Limiar de Informação	Limiar	Uma Hora	180
	Proteção da Saúde Humana	Limite	Ano Civil	120 <sup>(2)</sup>
	Proteção da Vegetação (AOT40)	Limite	De Maio a Julho	6000 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ ) <sup>(3)</sup>
$\text{NO}_x$	Proteção da vegetação	Nível crítico (Sem Tolerância)	Ano Civil	30
$\text{NO}_2$	Valor Limite Horário	Limite	Uma Hora	200
	Valor Limite Anual	Limite	Ano Civil	40
	Limiar de Alerta	Limiar	Uma Hora	400
$\text{NO}_2$ e $\text{NO}_x$		Limiar Superior de Avaliação	Ano Civil	25,6 <sup>(4)</sup>
	Proteção da Saúde Humana	Limiar Inferior de Avaliação		16,9 <sup>(5)</sup>
		Limiar Superior de Avaliação	Uma Hora	98 <sup>(6)</sup>
		Limiar Inferior de Avaliação		50 <sup>(7)</sup>
		Limiar Superior de Avaliação	Ano Civil	19,2 <sup>(8)</sup>
	Proteção da Vegetação e dos Ecossistemas naturais	Limiar Inferior de Avaliação		12,68 <sup>(9)</sup>

**Legenda Quadro 1:**

- (1) Para a aplicação do artigo 29.º, a excedência do limiar deve ser medida ou estimada durante três horas consecutivas.  
(2) Valor máximo diário das médias octo-horárias, calculadas por períodos consecutivos de oito horas, num ano civil.  
(3) AOT40 (calculado com base nos valores horários)  $6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$   
(4) 80 % do valor limite ( $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).  
(5) 65 % do valor limite ( $26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).  
(6) 70 % do valor limite ( $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).  
(7) 50 % do valor limite ( $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).  
(8) 80 % do valor limite ( $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).  
(9) 65 % do valor limite ( $19,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

O limiar de informação é o valor do poluente a partir do qual uma exposição de curta duração pode acarretar riscos para a saúde de grupos particularmente sensíveis e é requerida a sua divulgação imediata. O limiar de alerta é o nível do poluente acima do qual uma exposição de curta duração acarreta riscos para a população em geral, quando se registam estes valores elevados de ozono devem ser tomadas medidas imediatas por parte dos Estados-Membros.

Para o ozono estão ainda definidos dois valores alvo. Um que visa a proteção da saúde humana, que estabelece que o valor máximo das médias octo-horárias não deverá exceder  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . O valor alvo para proteção da saúde humana, de cumprimento obrigatório a partir de 2010, não deverá ser excedido mais do que 25 dias no ano. Este é, igualmente, o objetivo a longo prazo para proteção da saúde humana, a cumprir todos os dias do ano. O outro visa a proteção da vegetação, estabelecendo um AOT40 de 6000 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ ). O AOT40 é um índice cumulativo que se calcula fazendo a soma da diferença entre as concentrações horárias superiores a  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e o valor  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para um período de 3 três meses consecutivos associados à estação de crescimento da vegetação agrícola e seminatural (de Maio a Julho), e para o período diurno compreendido entre as 08:00 horas e as 20:00 horas.

Este índice vem ao encontro de evidências recentes que mostram que níveis inferiores aos picos de ozono podem ter efeitos adversos na saúde das plantas e do Homem. Uma vez que existem mais dias com concentrações moderadamente elevadas, do que muito elevadas, são também esperadas patologias fora dos picos de Verão. Assim, as políticas de minimização devem incidir sobre todo o período estival (OMS, 2008).

## 4.2 Rede de monitorização da qualidade do ar em Portugal

A avaliação da qualidade do ar em Portugal sofreu profundas alterações desde os anos noventa, com a publicação da *Diretiva do Conselho 96/62/CE*, em 1996. Esta Diretiva estabeleceu os princípios e normas para avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente, através de métodos e critérios uniformes a aplicar em todos os estados membros da União Europeia. A competência para a avaliação deste recurso natural foi, desde então, atribuída à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e às Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR).

A monitorização da qualidade do ar tem carácter obrigatório e está a ser conduzida em diferentes áreas geográficas designadas por zonas (áreas geográficas de características homogéneas, em termos de qualidade do ar, ocupação do solo e densidade populacional) e aglomerações (zona caracterizada por um número de habitantes superior a 250.000 ou em que a população seja igual ou fique aquém de tal número de habitantes, desde que não inferior a 50.000, sendo a densidade populacional superior a 500 hab/km<sup>2</sup>.), (como estabelecido na *Diretiva 96/62/CE*), tendo sido definidas para o nosso território as seguintes (ver Figura 4):

- 6 zonas na região Norte, com 3 aglomerações (Porto Litoral, Vale do Ave e Braga);
- 5 zonas na região Centro; com 2 aglomerações (Aveiro/Ílhavo e Coimbra);
- 4 zonas na região de Lisboa e Vale do Tejo, com 3 aglomerações (AML Norte, Sul e Setúbal);
- 2 zonas na região do Alentejo;
- 4 zonas no Algarve, com 3 aglomerações (Portimão/Lagos; Albufeira/Loulé e Faro/Olhão).

A rede nacional de monitorização da qualidade do ar é atualmente constituída por 77 estações, distribuídas pelo território nacional como se ilustra na figura 4. Como se pode ver pela análise da figura, as estações concentram-se no litoral do país. Os dados da qualidade do ar obtidos nas estações encontram-se disponíveis na base de dados on-line sobre a qualidade do ar – QualAr ([www.qualar.org](http://www.qualar.org)).





**Figura 4: Distribuição das estações de monitorização de qualidade do ar pelo território nacional.**

As redes de medição da qualidade do ar ambiente são constituídas por estações de medição cuja localização obedece a regras definidas (anexos IV, V, VI, IX, X, XI e XX do D.L. 102/2010 de 23 de Setembro);

De acordo com o mesmo diploma legal, as estações de qualidade do ar passaram a ser classificadas em função do tipo de ambiente em que estão localizadas e em termos de influência das fontes de emissão mais próximas (Quadro 2).

**Quadro 2: Tipologia de estações quanto à influência e ambiente envolvente.**

Ambiente	Influência	Descrição	Objetivo da Influência	Objetivos de medição	Representatividade
Urbana	Tráfego	Localizada em ambiente urbano-cidades	(1)	(4)	(8)
	Industrial		(2)		
	Fundo		(3)		
Suburbana	Tráfego	Localizada na periferia das cidades	(1)	(5)	(9)
	Industrial		(2)		
	Fundo		(3)		
Rural	Tráfego	Localizada em ambiente rural	(1)	(6)	(10)
	Industrial		(2)		
	Fundo		(3)		

**Legenda Quadro 2:**

<sup>(1)</sup> Monitorizam a qualidade do ar resultante das emissões diretas do tráfego automóvel.

<sup>(2)</sup> Monitorizam a qualidade do ar resultante das emissões diretas da indústria.

<sup>(3)</sup> Não se encontram sob influência direta de nenhuma fonte em particular.

<sup>(4)</sup> Proteção da saúde humana: avaliação da exposição da população urbana ao ozono, em zonas de densidade populacional e concentração de ozono relativamente elevadas, representativas da exposição da população em geral.

<sup>(5)</sup> Proteção da saúde humana e da vegetação: avaliação da exposição da população e vegetação situada na periferia da aglomeração, onde ocorrem as concentrações mais elevadas de ozono às quais a população e a vegetação podem ser direta ou indiretamente expostas.

<sup>(6)</sup> Níveis sub-regionais (algumas centenas de quilómetros quadrados).

<sup>(7)</sup> Níveis regional/nacional/continental (de 1000 km<sup>2</sup> a 10 000 km<sup>2</sup>).

<sup>(8)</sup> Alguns quilómetros quadrados.

<sup>(9)</sup> Algumas dezenas de quilómetros quadrados.

<sup>(10)</sup> Proteção da saúde humana e da vegetação: avaliação da exposição da população, culturas e ecossistemas naturais às concentrações de ozono à escala sub-regional.

<sup>(11)</sup> Proteção da vegetação e da saúde humana: avaliação da exposição das culturas e dos ecossistemas naturais, as concentrações de ozono à escala regional, bem como da exposição da população.

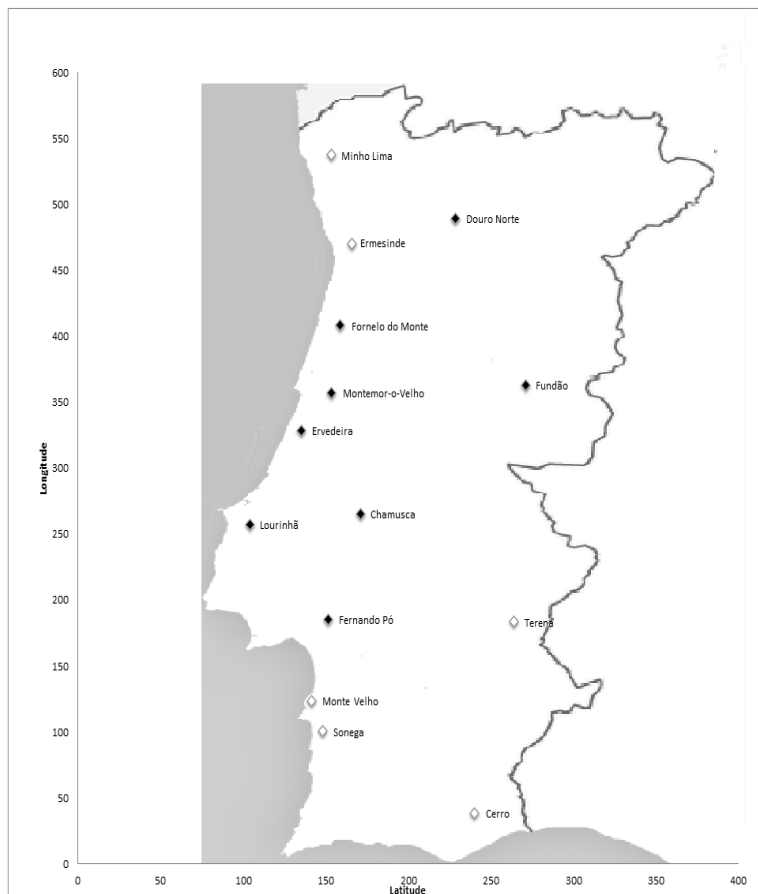
Estas classificações interligam-se entre si, existindo estações urbanas de fundo, rurais de fundo, suburbanas de fundo, urbanas de tráfego e industriais (*Borrego e Miranda, 2008*).

## 5 Metodologia de Estudo

### 5.1 Seleção das Estações de qualidade do ar/Definição da base de dados

Tendo por base o objetivo central deste estudo, selecionaram-se numa fase inicial catorze estações de fundo da rede nacional de monitorização da qualidade do ar, incluindo as de ambiente urbano (1), suburbano (1) e rural (12). A estação urbana de fundo analisada foi a Ermesinde-Valongo; a suburbana de fundo foi a Sonega; e as rurais de fundo foram as seguintes: Cerro, Chamusca, Ervedeira, Fernando Pó, Fornelo do Monte, Fundão, Douro Norte, Lourinhã, Minho-Lima, Montemor-o-Velho, Monte Velho e Terena.

No mapa estão representadas todas as estações selecionadas numa fase inicial, encontrando-se a preto as que constituem a amostra final das estações.



**Figura 5: Mapa das Estações de Monitorização selecionadas para o estudo.**

A amostra inicialmente definida foi reduzida de 14 para 8 estações, após a aplicação e verificação do cumprimento de um requisito legal relativo à eficiência de recolha de dados de concentrações de ozono e óxidos de azoto, em cada uma das estações. Este requisito estabelece que em cada estação deve haver uma eficiência de recolha anual superior ou igual a 75%.

5. Metodologia de Estudo

A aplicação deste critério também nos conduziu à seleção de um período temporal mais curto do que o inicialmente previsto, tendo sido reduzido a um período de 3 anos, de 2009 a 2011, como se pode ver na tabela 2. Todavia, em algumas das estações não foi possível cumprir o critério para o NO.

**Tabela 2: Eficiência de recolha de dados de concentrações de ozono, NO e NO2 para as estações de qualidade do ar selecionadas.**

Tipo de Ambiente	Estações	Poluente	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Rural de Fundo	Cerro	O <sub>3</sub>	<u>92,04%</u>	<u>98,54%</u>	49,33%	---	---	18,66%	39,58%
		NO	26,21%	41,23%	2,81%	---	---	---	---
		NO <sub>2</sub>	<u>75,64%</u>	<u>78,14%</u>	14,55%	---	---	---	---
	Chamusca	O <sub>3</sub>	<u>99,81%</u>	<u>99,12%</u>	<u>98,58%</u>	<u>98,61%</u>	<u>93,50%</u>	<u>99,52%</u>	<u>99,62%</u>
		NO	<u>99,78%</u>	<u>95,80%</u>	<u>95,06%</u>	<u>96,61%</u>	<u>99,78%</u>	<u>98,69%</u>	<u>98,11%</u>
		NO <sub>2</sub>	<u>99,78%</u>	<u>96,10%</u>	<u>95,48%</u>	<u>96,61%</u>	<u>99,78%</u>	<u>98,69%</u>	<u>98,11%</u>
	Douro Norte	O <sub>3</sub>	<u>97,71%</u>	<u>91,03%</u>	<u>90,58%</u>	<u>89,22%</u>	<u>83,74%</u>	<u>83,26%</u>	<u>86,37%</u>
		NO	70,59%	<u>82,35%</u>	<u>89,08%</u>	<u>89,45%</u>	<u>86,44%</u>	<u>82,37%</u>	<u>86,79%</u>
		NO <sub>2</sub>	71,07%	<u>86,11%</u>	<u>87,89%</u>	<u>88,65%</u>	<u>86,44%</u>	<u>82,37%</u>	<u>86,79%</u>
	Ervedeira	O <sub>3</sub>	<u>99,83%</u>	<u>99,14%</u>	<u>94,29%</u>	<u>99,72%</u>	<u>96,48%</u>	<u>98,89%</u>	<u>99,51%</u>
		NO	32,21%	5,23%	32,10%	<u>94,14%</u>	68,94%	67,35%	68,07%
		NO <sub>2</sub>	<u>98,03%</u>	<u>91,13%</u>	<u>88,73%</u>	<u>94,14%</u>	<u>74,96%</u>	<u>93,14%</u>	<u>91,78%</u>
	Fernando Pó	O <sub>3</sub>	---	---	65,84%	<u>97,97%</u>	<u>99,27%</u>	<u>97,84%</u>	<u>95,87%</u>
		NO	---	---	66,46%	<u>88,94%</u>	<u>91,28%</u>	66,12%	<u>99,65%</u>
		NO <sub>2</sub>	---	---	66,46%	<u>98,92%</u>	<u>93,54%</u>	<u>92,82%</u>	<u>99,65%</u>
	Fornelo do Monte	O <sub>3</sub>	4,30%	<u>96,60%</u>	<u>97,41%</u>	<u>84,55%</u>	<u>95,22%</u>	<u>97,33%</u>	<u>94,32%</u>
		NO	---	3,20%	5,57%	2,35%	64,11%	64,61%	60,59%
		NO <sub>2</sub>	24,43%	54,83%	66,79%	50,91%	<u>75,31%</u>	<u>96,34%</u>	<u>89,38%</u>
	Fundão	O <sub>3</sub>	<u>99,14%</u>	<u>98,78%</u>	<u>98,56%</u>	<u>97,17%</u>	<u>98,60%</u>	<u>95,91%</u>	<u>98,63%</u>
		NO	<u>76,61%</u>	1,74%	1,61%	1,18%	63,32%	71,58%	66,56%
		NO <sub>2</sub>	<u>80,83%</u>	<u>83,72%</u>	<u>97,96%</u>	<u>93,74%</u>	<u>96,95%</u>	74,66%	<u>98,57%</u>
	Lourinhã	O <sub>3</sub>	---	---	---	7,19%	<u>94,28%</u>	<u>97,45%</u>	<u>97,87%</u>
		NO	---	---	---	0,00%	69,99%	72,18%	<u>88,40%</u>
		NO <sub>2</sub>	---	---	---	7,20%	<u>94,36%</u>	<u>97,75%</u>	<u>94,24%</u>
	Minho Lima	O <sub>3</sub>	<u>80,58%</u>	73,39%	<u>96,22%</u>	<u>91,48%</u>	<u>88,93%</u>	56,47%	67,34%
		NO	59,53%	<u>79,76%</u>	<u>83,79%</u>	74,06%	<u>90,72%</u>	55,50%	58,03%
		NO <sub>2</sub>	70,15%	<u>78,73%</u>	<u>79,22%</u>	<u>78,43%</u>	<u>90,72%</u>	55,51%	58,03%
	Monte Velho	O <sub>3</sub>	41,02%	<u>94,30%</u>	42,04%	<u>88,78%</u>	<u>99,11%</u>	63,21%	0,00%
		NO	<u>77,35%</u>	53,24%	18,09%	37,47%	<u>83,25%</u>	3,66%	0,00%
		NO <sub>2</sub>	<u>93,11%</u>	62,61%	11,54%	58,90%	<u>97,15%</u>	56,16%	0,00%
Montemor-o-Velho	O <sub>3</sub>	---	---	18,64%	<u>98,38%</u>	<u>93,46%</u>	<u>99,34%</u>	<u>99,91%</u>	
	NO	---	---	5,94%	57,65%	68,95%	<u>94,68%</u>	72,91%	
	NO <sub>2</sub>	---	---	22,31%	<u>80,50%</u>	<u>77,72%</u>	<u>99,04%</u>	<u>76,18%</u>	
Terena	O <sub>3</sub>	<u>85,40%</u>	<u>79,00%</u>	<u>96,30%</u>	<u>94,99%</u>	<u>96,89%</u>	<u>92,74%</u>	<u>91,52%</u>	
	NO	<u>83,21%</u>	37,99%	24,27%	73,25%	74,89%	73,61%	20,32%	
	NO <sub>2</sub>	<u>85,13%</u>	43,68%	53,97%	<u>91,09%</u>	<u>98,56%</u>	<u>79,85%</u>	22,11%	
Sub-Urbano de Fundo	Sonega	O <sub>3</sub>	<u>94,91%</u>	<u>97,07%</u>	<u>93,37%</u>	<u>99,18%</u>	<u>98,61%</u>	<u>99,06%</u>	<u>99,78%</u>
		NO	<u>91,78%</u>	<u>97,99%</u>	33,74%	17,13%	60,06%	67,19%	66,88%
		NO <sub>2</sub>	<u>88,88%</u>	<u>77,02%</u>	<u>79,17%</u>	<u>93,85%</u>	70,62%	73,66%	<u>96,70%</u>
Urbano de Fundo	Ermesinde Valongo	O <sub>3</sub>	---	---	---	---	<u>96,82%</u>	<u>99,82%</u>	<u>85,83%</u>
		NO	---	---	---	---	<u>95,02%</u>	<u>98,50%</u>	<u>99,57%</u>
		NO <sub>2</sub>	---	---	---	---	<u>96,40%</u>	<u>98,61%</u>	<u>99,57%</u>

A região do interior, ainda que não requeira uma cobertura tão densa, encontra-se insuficientemente representada. Este facto, é relevante pois têm-se registado excedências aos limites e limiares de ozono nesta região, essencialmente em locais situados acima de 500 m de altitude.

## 5.2 Caracterização dos Locais de Medição

Após a seleção prévia das estações de qualidade do ar, o passo seguinte consistiu em recolher informação relativa aos locais onde as mesmas se encontram instaladas, nomeadamente altitude, distância mínima à costa e uso do solo, como se ilustra na tabela que se segue.

**Tabela 3: Características dos locais onde se encontram as Estações de Monitorização.**

Região	Estação	Freguesia	Localização	Altitude (m)	Distância Mínima à costa (km)	Uso de Solo (COS2007)
Norte	Douro Norte	Lamas de Olo	Interior	1086	78,40	3.3
Centro	Montemor-o-Velho	Montemor-o-Velho	Litoral	96	16,80	2.4
	Ervedeira	Coimbrão	Litoral	60	5	2.4
	Fornelo do Monte	Fornelo do Monte	Litoral	741	9,40	2.4
	Fundão	Salgueiro	Interior	473	133,70	2.4
Lisboa e Vale do Tejo	Lourinhã	Lourinhã	Litoral	143	8	1.1
	Fernando Pó	Marateca	Litoral	57	26,50	2.4
	Chamusca	Chamusca	Interior	143	58,73	2.4

Os valores de altitude e localização geográfica foram obtidos através de informação disponível no site [www.qualar.org](http://www.qualar.org), onde é referido para cada estação, as coordenadas Geográficas militares (usadas para fazer o mapa das estações), as coordenadas GPS (localização das estações no Google Earth), a altitude, a região e a freguesia de cada estação.

As restantes características (Uso de Solo e proximidade à costa) foram criadas através do Google Earth. Para determinar o uso de solo predominante nas zonas envolventes das estações, foi desenhado um quadrado com centro nas coordenadas geográficas indicadas para cada estação, com uma área de 100 km<sup>2</sup> quadrados.

A classificação do uso do solo foi elaborada de acordo com a nomenclatura da Carta de Uso e Ocupação de Solo para Portugal Continental de 2007 (COS 2007); em que o nível 1.1 – significa Tecido

Urbano (tecido urbano contínuo ou descontínuo), o nível 2.4 – traduz-se em Áreas Agrícolas Heterogêneas (áreas agrícolas e agroflorestais) e o nível 3.3 – significa Zonas Descobertas e com Pouca Vegetação. A distância à costa foi determinada usando a ferramenta de medição do Google Earth que permitiu determinar a menor distância da estação à costa marítima em quilômetros.

### 5.3 Processamento dos dados e da informação

A concretização dos objetivos assenta numa análise das séries temporais das concentrações de ozono das diferentes estações selecionadas, em conjunto com os dados de concentração de  $\text{NO}_x$  (óxidos de azoto) e das características dos locais em que foram medidas.

Numa primeira fase, procedeu-se à organização dos dados em folhas de Excel. Seguidamente avançou-se para um tratamento estatístico, envolvendo o cálculo de médias, medianas, percentis, em particular o percentil 98 (P98), para diferentes conjuntos de dados, tendo permitido a:

- Caracterização dos níveis horários;
- Caracterização dos níveis diários;
- Caracterização dos níveis mensais;
- Caracterização dos níveis anuais;
- Avaliação do ciclo diário (evolução horária ao longo das 24 horas do dia);
- Avaliação do ciclo semanal (evolução diária ao longo dos 7 dias da semana);
- Avaliação do ciclo mensal (evolução mensal ao longo dos 12 meses do ano).

Este processo foi bastante moroso e requereu o desenvolvimento de macros desenvolvidas e aplicadas em ambiente Excel, de forma a reduzir a probabilidade de cometer erros de cálculo e aumentar a rapidez na execução de todo o processamento implementado.

Nesta fase pretendia-se verificar a existência de padrões temporais de ozono e seus precursores nas estações em estudo, e ainda se estes padrões são similares entre estações. Outro fator que se pretendia analisar era como os padrões temporais de NO e NO<sub>2</sub> se relacionavam com os padrões de variação de ozono troposférico.

Numa segunda fase, mais direcionada para ajudar na interpretação da dinâmica do ozono em cada local e na identificação das principais diferenças entre locais, recorreu-se ao estabelecimento de relações entre os níveis de ozono e os níveis dos seus precursores azotados assim como entre os níveis

de ozono potencial ( $OT=O_3+NO_2$ ) e as concentrações de  $NO_x$ , para avaliar a contribuição local e regional para os níveis de ozono em cada um dos locais estudados. Aplicaram-se ainda métodos de estatística multivariada, nomeadamente a análise de componentes principais, com recurso ao software JMP versão 10.0 e também ao software SPSS versão 22.0. A análise de componentes principais (PCA) foi realizada sobre uma matriz de informação constituída pelas concentrações de ozono,  $NO_x$  e ainda pelas características dos locais já indicadas anteriormente. A PCA usa um conjunto de dados representado por uma matriz de  $n$  registos por  $p$  atributos, que podem estar correlacionados, e sumariza esse conjunto por eixos não correlacionados (componentes principais) que são uma combinação linear das  $p$  variáveis originais (Calderón, et al., 2010).





## **6 Resultados e Discussão**

### **6.1 Padrões temporais dos níveis de ozono e dos seus precursores azotados**

Nesta secção será apresentada e descrita a variação temporal dos níveis de ozono e dos seus precursores azotados (óxido nítrico e dióxido de azoto), para cada uma das estações de qualidade do ar que integram a amostra deste estudo. De um modo geral, centrar-se-á a análise na avaliação dos padrões de variação diária, semanal e sazonal.

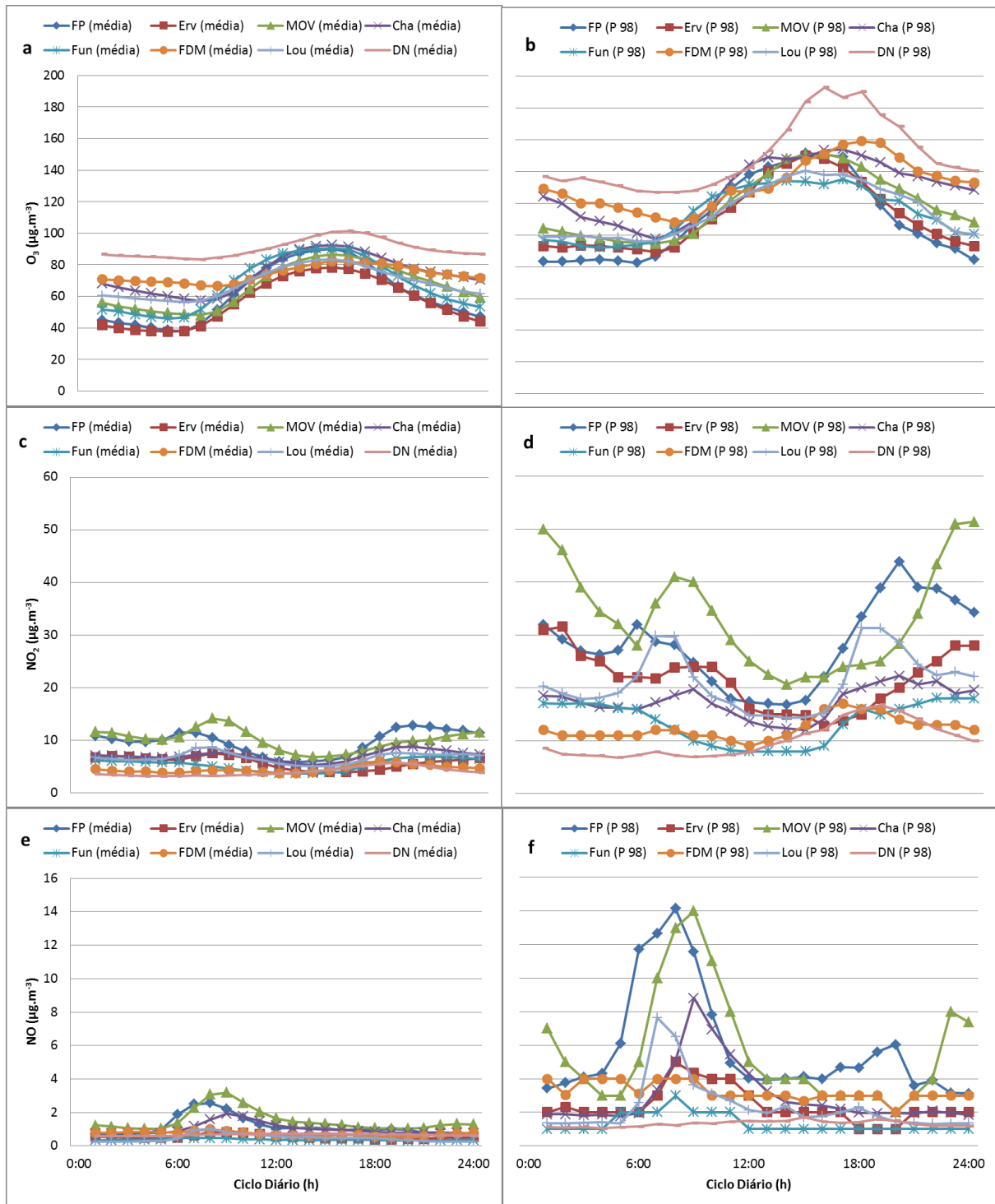
#### **6.1.1 Padrão de variação diária**

Na figura 6 apresentam-se os padrões de variação diária dos níveis de ozono e dos precursores azotados, para cada uma das estações de qualidade do ar da amostra, expressos em termos de média e de P98. Cada ponto dos gráficos da esquerda representa a média de todos os valores de concentração registados para uma dada estação, à mesma hora ao longo de um período de 3 anos. Nos gráficos da direita, os pontos correspondem ao P98 dos mesmos conjuntos de dados.

De um modo geral, a evolução das concentrações médias de ozono ao longo do dia, para as diferentes estações de monitorização em estudo, segue o perfil de variação típico, fortemente determinado pela influência da radiação solar e da temperatura na produção fotoquímica deste contaminante da troposfera, como descrito no capítulo 2.

A partir do início da manhã, após o nascer do Sol, as concentrações de ozono começam progressivamente a aumentar, partindo dos valores mínimos do dia até atingirem os máximos 2-3 horas após o meio-dia solar, para logo de seguida voltarem a decrescer de uma forma suave até atingirem novamente os valores mínimos na madrugada do dia seguinte.

## 6. Resultados e Discussão



**Figura 6: Variação diária de ozono, óxido nítrico e dióxido de azoto referentes ao intervalo de Janeiro de 2009 a Dezembro de 2011. Os valores médios à esquerda e à direita os Percentis 98. Gráficos a) e b) referentes ao  $O_3$ ; Gráficos c) e d) referentes ao  $NO_2$ , Gráficos e) e f) referentes ao  $NO$ . Legenda: FP – Fernando Pó, Erv – Ervedeira, MOV – Montemor-o-Velho, Cha – Chamusca, Fun – Fundão, FDM – Fornelo do Monte, Lou – Lourinhã, DN – Douro Norte.**

Apesar de em todas as estações se registar este tipo de comportamento é notória a diferença entre os locais quer a nível da magnitude dos valores médios máximos, que variam entre  $80 \mu g \cdot m^{-3}$  na Ervedeira e  $100 \mu g \cdot m^{-3}$ , na estação Douro Norte, quer a nível da magnitude dos valores mínimos que se encontram no intervalo compreendido entre os cerca de  $40 \mu g \cdot m^{-3}$  e  $85 \mu g \cdot m^{-3}$ , na estação da Ervedeira e Douro Norte, respetivamente.

A estação DN destaca-se por apresentar os máximos e os mínimos mais elevados e também uma amplitude de valores menos acentuada do que a maioria das restantes estações de qualidade do ar, devido sobretudo aos valores noturnos mais elevados. Observa-se ainda que na DN os valores máximos da curva definida pelas concentrações médias e pelo P98 ocorre ligeiramente mais tarde do que nas outras estações de monitorização.

Em relação aos perfis diários expressos em termos de P98 regista-se um comportamento semelhante ao longo do dia, porém com os valores mais elevados ligeiramente deslocados para a direita, ou seja, a ocorrerem ligeiramente mais tarde. Os valores dos percentis 98, como era de esperar, são também mais elevados, variando entre mínimos de  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , observados na estação de Fernando Pó, e máximos de cerca de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , registados na estação Douro Norte, demonstrando claramente que nesta estação ocorrem ultrapassagens do limiar de informação para este contaminante da atmosfera.

Contrariamente ao ozono, os níveis dos óxidos de azoto na atmosfera dependem em larga extensão das emissões naturais e sobretudo das emissões artificiais, como as emissões do tráfego rodoviário, da indústria e das atividades agrícolas, como a utilização de fertilizantes e outros produtos à base de azoto. Essas emissões são maioritariamente na forma de óxido nítrico (cerca de 95%) o qual é posteriormente oxidado a dióxido de azoto através de diferentes reações fotoquímicas, como descrito no capítulo 2.

Desta forma, seguindo um padrão expectável, a variação ao longo do dia dos óxidos de azoto é bastante diferente da observada para o ozono. A variação diária do monóxido de azoto com um pico de concentração no início da manhã e por vezes um com um ligeiro aumento no final da tarde indicia a influência das emissões rodoviárias associadas ao picos das deslocações das pessoas em viaturas motorizadas. Este padrão é particularmente evidente nas estações Fernando Pó, Montemor-o-Velho e também, embora em menos extensão, na da Chamusca. Nas restantes a variação é quase inexistente, mantendo-se os níveis mais ou menos constantes ao longo do dia, com níveis médios inferiores a  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e os percentis 98 quase sempre abaixo das  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Nestas estações a influência das fontes antrópicas, em particular do tráfego rodoviário, é muito baixa.

Em relação ao  $\text{NO}_2$ , as variações encontradas seguem um padrão consistente com o padrão de emissão de  $\text{NO}_x$ , responsável pelos picos da manhã e no final da tarde, bem como com a variação diária da atividade fotoquímica, que é responsável sobretudo pelo abaixamento das concentrações nos períodos de maior insolação.

## 6. Resultados e Discussão

Os picos mais elevados da tarde podem resultar da maior abundância de ozono para reagir com o NO e formar NO<sub>2</sub> e/ou de uma menor taxa de fotólise deste constituinte, conduzindo à sua acumulação.

Para melhor se visualizar os contrastes entre o período diurno e o noturno para as diferentes estações de monitorização, foram também construídos os gráficos de extremos e quartis da figura 6, a qual apresenta os níveis de ozono, bem como dos seus precursores azotados para os períodos diurno e noturno em separado.

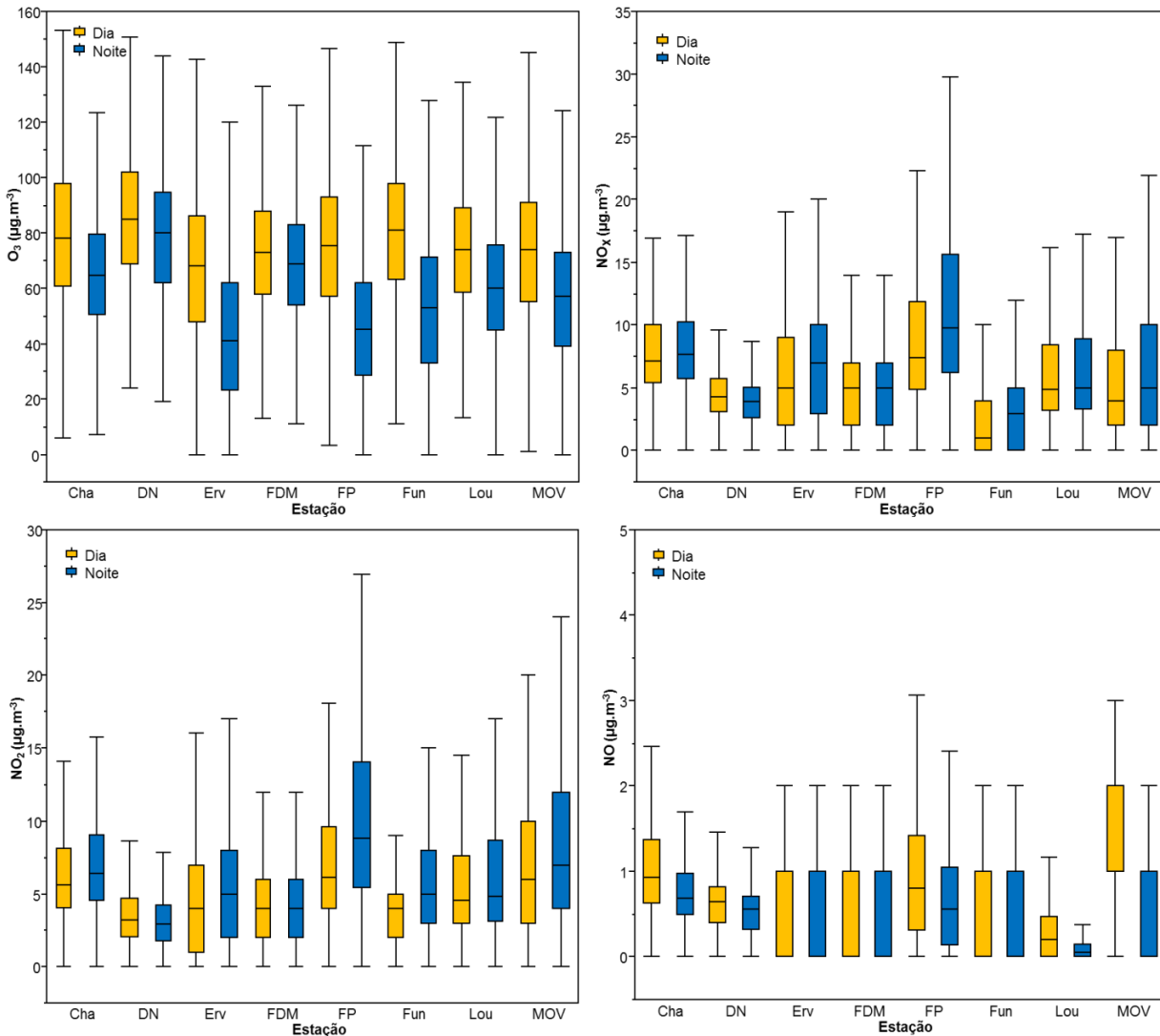


Figura 7: Concentração de ozono e dos seus precursores azotados para o período diurno (8h00 às 19h00) e o período noturno (20h00 às 7h00), para cada estação de monitorização, expressas em termos de máximos, mínimos e 1º, 2º e 3º quartis. a) ozono; b) NO<sub>x</sub>; c) NO<sub>2</sub>; d) NO. FP – Fernando Pó, Erv – Ervedeira, MOV – Montemor-o-Velho, Cha – Chamusca, Fun – Fundão, FDM – Fornelo do Monte, Lou – Lourinhã, DN – Douro Norte.

Em termos gerais, a figura mostra que em média os valores diurnos das concentrações de ozono são sistematicamente superiores aos registados durante a noite, com diferenças que podem ser muito ligeiras como são o caso das concentrações prevaletentes nas estações de Fornelo do Monte e Douro Norte, ou serem substanciais como ocorre nas estações de Fernando Pó, Ervedeira e Fundão,

onde as concentrações diurnas são 1,5 a 2 vezes superiores às concentrações noturnas. Também é evidente que os valores mais elevados de ozono são registados no período diurno.

Já em relação aos óxidos de azoto é visível a tendência geral das concentrações de  $\text{NO}_x$  serem ligeiramente superiores durante o período noturno, em resultado da variação diária dos níveis de  $\text{NO}_2$ , que de uma forma prevaiente apresenta níveis noturnos superiores aos diurnos. Este padrão justifica-se em parte pelo facto de durante o dia a fotólise do  $\text{NO}_2$ , em conjugação com as elevadas taxas de mistura da atmosfera durante os períodos de maior insolação, contribuírem para a redução dos níveis deste constituinte da atmosfera.

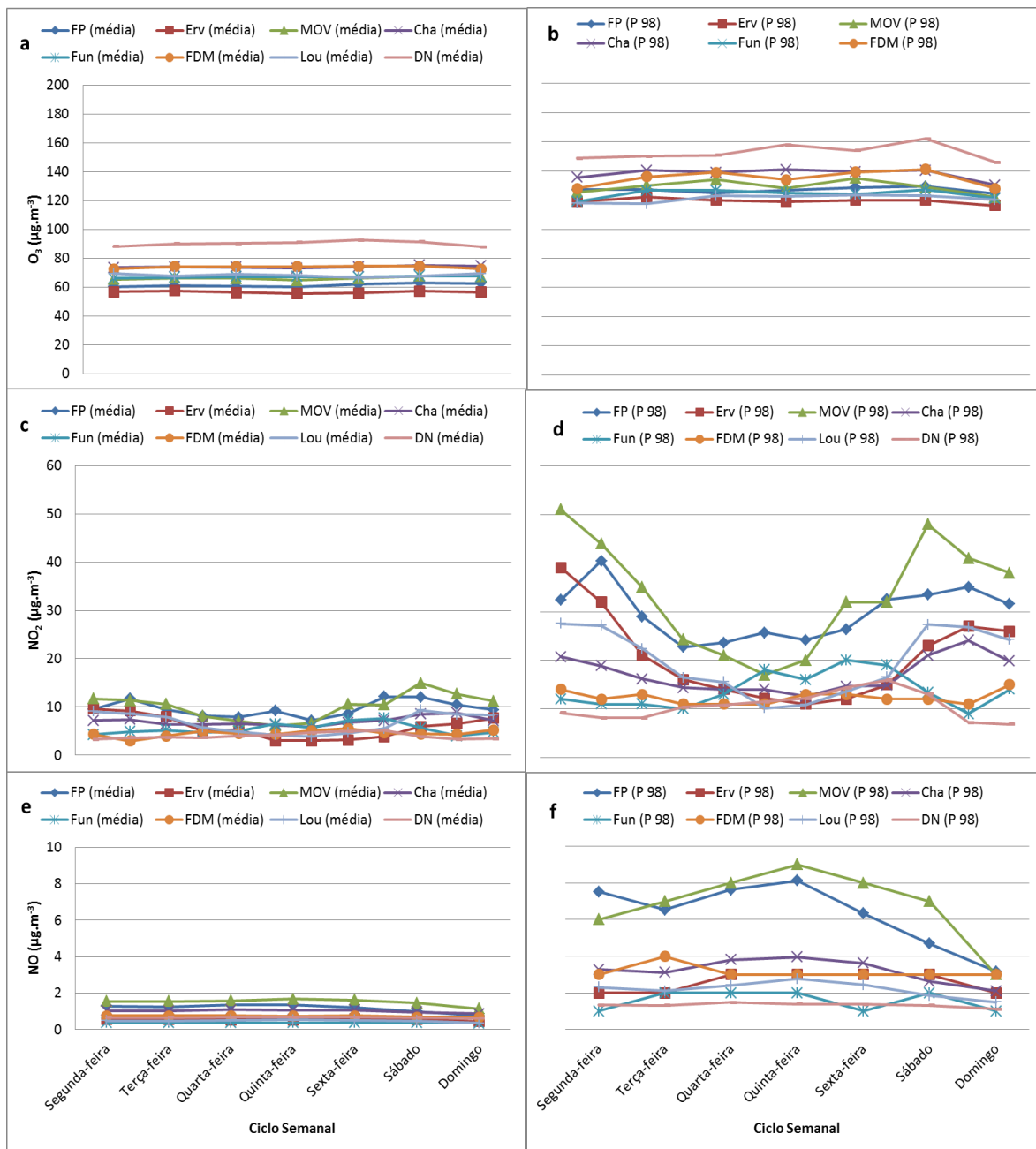
### 6.1.2 Padrão semanal

A variação semanal dos níveis de ozono e dos precursores azotados foi igualmente avaliada para todas as estações de qualidade do ar, para aprofundar a relação entre o desenvolvimento das atividades humanas, ao longo da semana, e as concentrações de ozono da camada superficial. Os principais resultados desta análise encontram-se na figura 8, a qual mostra a variação das médias (gráfico a) e dos percentis 98 (gráfico b) das concentrações de ozono, e na figura 9 onde se apresentam os contrastes das concentrações de ozono e dos seus precursores entre os dias da semana e os dias de fim-de-semana.

Atentando nas figuras 8 e 9, constata-se que não existe um padrão claro na evolução dos níveis de ozono ao longo dos dias da semana, quer analisando as curvas descritas pelos valores médios das concentrações quer as descritas pelos valores dos percentis 98. Esta situação ou situações com contrastes bem marcados têm sido reportados na literatura (*Pont e Fontan, 2001; Qin et al., 2004; Heuss et al., 2003*). Num estudo realizado em cinco grandes cidades Francesas (Marselha, Lyon, Paris, Estrasburgo e Toulouse), *Pont e Fontan (2001)* registaram valores de ozono superiores para os dias úteis em relação aos valores de fim-de-semana, contudo nas zonas menos poluídas destas cidades as diferenças entre a semana e o fim-de-semana são menos significativas.

Já noutros estudos sobre ozono urbano elaborados no sul da Califórnia, (*Qin et al., 2004*) chegou-se à conclusão que os níveis de ozono registados durante o fim-de-semana podem ser 20 a 22% superiores aos registados durante os dias úteis da semana.

## 6. Resultados e Discussão



**Figura 8: Variação das concentrações de ozono, óxido nítrico e dióxido de azoto ao longo dos dias da semana. Os valores médios à esquerda e à direita os Percentis 98. Gráficos a) e b) referentes ao  $O_3$ ; Gráficos c) e d) referentes ao  $NO_2$ , Gráficos e) e f) referentes ao  $NO$ . FP – Fernando Pó, Erv – Ervedeira, MOV – Montemor-o-Velho, Cha – Chamusca, Fun – Fundão, FDM – Fornelo do Monte, Lou – Lourinhã, DN – Douro Norte.**

## 6. Resultados e Discussão

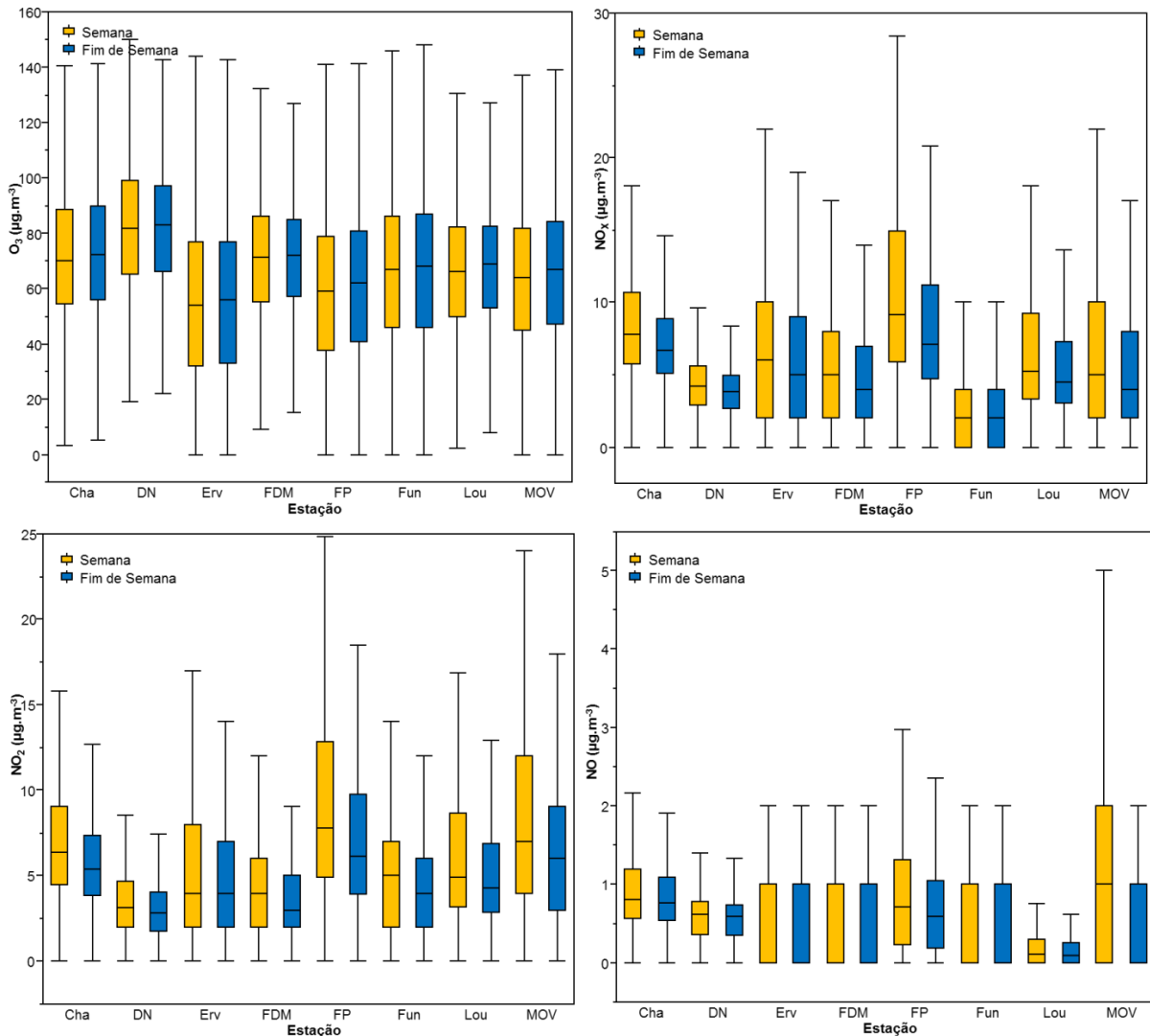


Figura 9: Níveis de ozono (a), óxidos nítricos (b), dióxido de azoto (c) e monóxido de azoto (d) para os dias úteis e para dias de fim-de-semana, para cada estação de monitorização. FP – Fernando Pó, Erv – Ervedeira, MOV – Montemor-o-Velho, Cha – Chamusca, Fun – Fundão, FDM – Fornelo do Monte, Lou – Lourinhã, DN – Douro Norte.

No que concerne aos níveis dos óxidos de azoto constata-se que as concentrações de NO e de  $\text{NO}_2$  são sistematicamente mais elevadas ao longo dos dias da semana do que ao fim de semana, demonstrando mais uma vez a influência local das atividades humanas nas emissões e respetivas concentrações destes compostos. Nestas atividades humanas inclui-se obviamente o tráfego automóvel nas vias próximas dos locais de medição cuja intensidade é porventura mais elevada nos dias úteis da semana do que no fim-de-semana. Para a estação do Fundão não se vislumbra um contraste nítido entre os dois períodos, demonstrando que se trata de uma estação fora da influência das atividades humanas.

Ainda que a intensidade das fontes antrópicas dos precursores de ozono tenha em geral sofrido uma diminuição nos dias de fim-de-semana, não se teve um reflexo nítido, nem positivo nem negativo, nos níveis de ozono (Calderón *et al.*, 2008).

### 6.1.3 Padrão sazonal

A variação mensal das concentrações de ozono e dos seus precursores azotados também foram analisadas para o período global. A variação anual, expressa em termos concentrações médias e dos percentis 98 das concentrações dos três constituintes atmosféricos, encontra-se ilustrada na figura 10.

De um modo geral, a evolução das concentrações médias de ozono ao longo do ano segue uma tendência similar em todas as estações de monitorização analisadas. Essa evolução caracteriza-se por apresentar dois máximos, um que ocorre na primavera entre Março e Maio de maior magnitude e outro no verão, centrado entre Agosto e Setembro.

Relativamente aos perfis mensais expressos em termos de percentis 98, os níveis de ozono iniciam a sua curva ascendente a partir de Janeiro alcançando valores máximos nos meses de verão. Após atingir o pico de Verão as concentrações decrescem de forma acentuada até Novembro/Dezembro. Estações como a de Ervedeira e da Lourinhã apresentam ligeiros desvios em relação a este padrão de variação.

Relativamente à variação sazonal das concentrações dos óxidos de azoto, a mesma parece indicar a influência de atividades humanas que se desenvolvem ou intensificam nos meses mais frios do ano. Sendo que nestes locais (rurais de fundo), as fontes de poluição antrópica devem-se essencialmente maquinaria agrícola e algum tráfego rodoviário pouco intenso.

Em termos gerais, os valores médios mais elevados de  $\text{NO}_x$  ocorrem principalmente no outono e no inverno. Nas estações Douro Norte e Fornelo do Monte a variação é muito ténue, porém os valores tendem a ser ligeiramente superiores nos meses de verão. Os valores dos percentis 98 seguem um perfil bastante similar ao descrito para os valores médios. Os contrastes sazonais encontram-se realçados de uma forma mais direta e objetiva na figura 11.



## 6. Resultados e Discussão

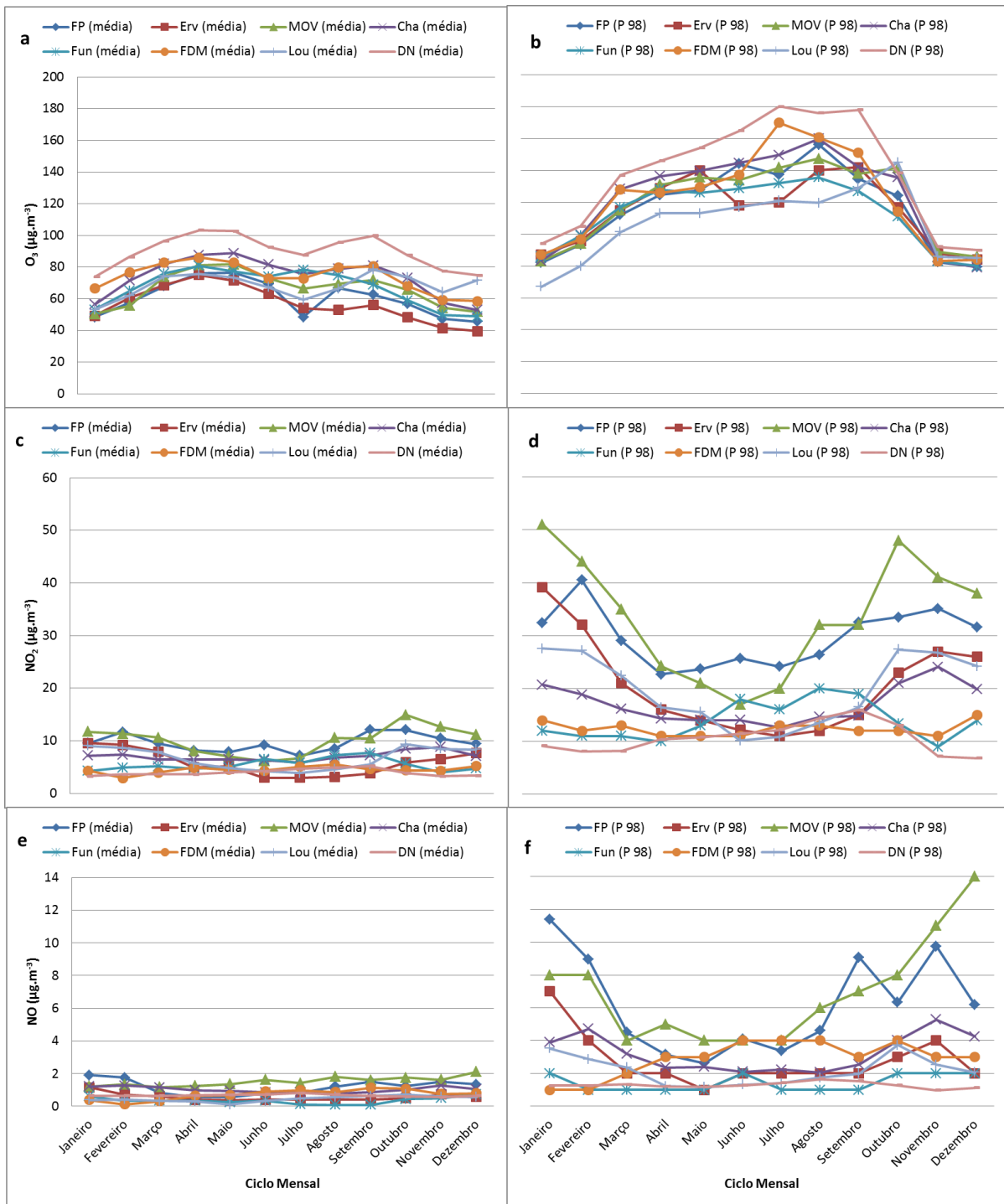
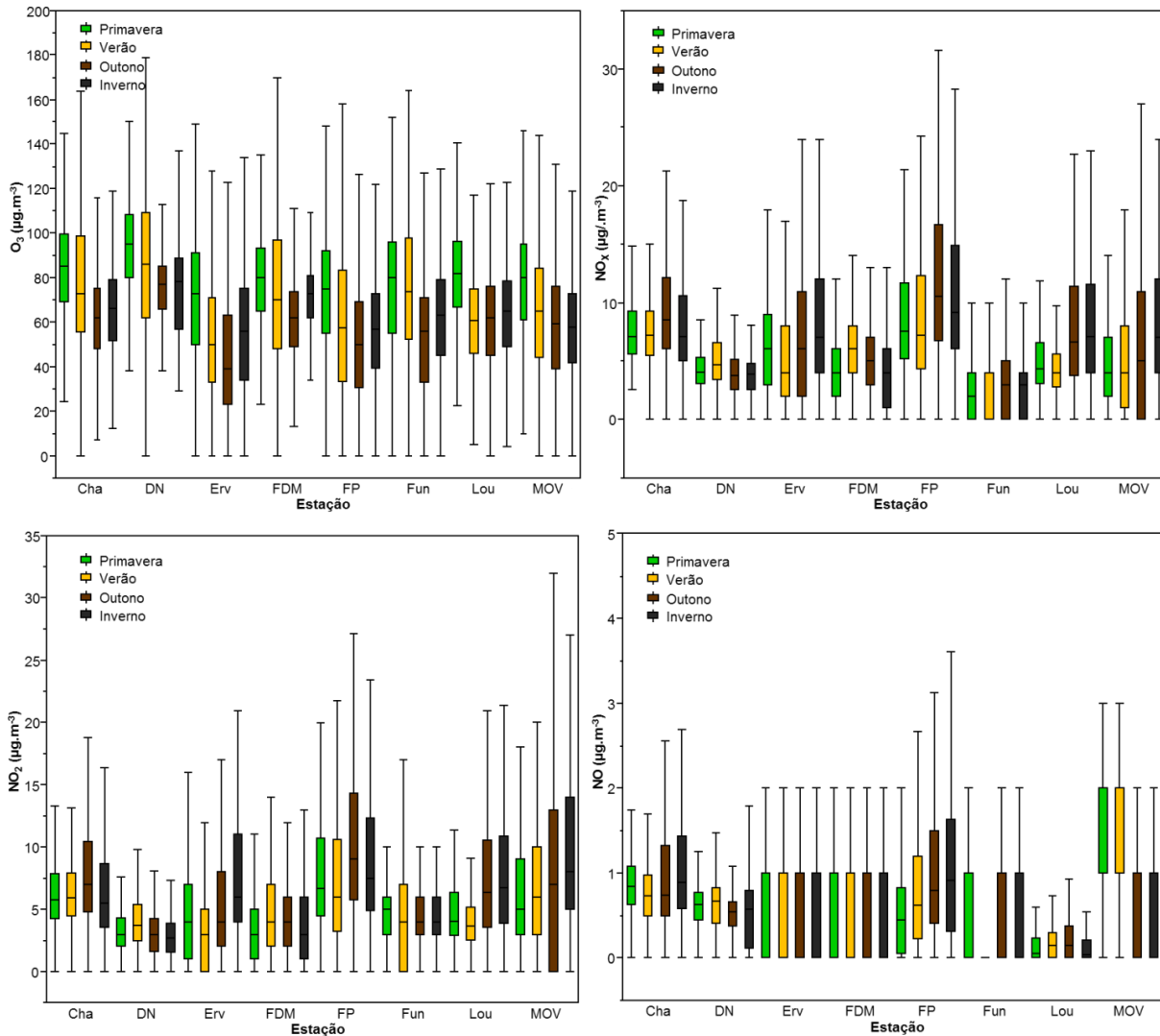


Figura 10: Variação mensal de ozono, óxido nítrico e dióxido de ozono referentes ao intervalo de Janeiro de 2009 a Dezembro de 2011. FP – Fernando Pó, Erv – Ervedeira, MOV – Montemor-o-Velho, Cha – Chamusca, Fun – Fundão, FDM – Fornelo do Monte, Lou – Lourinhã, DN – Douro Norte. Os valores médios à esquerda e à direita os Percentis 98. Gráficos a) e b) referentes ao  $O_3$ ; Gráficos c) e d) referentes ao  $NO_2$ , Gráficos e) e f) referentes ao  $NO$ .

## 6. Resultados e Discussão

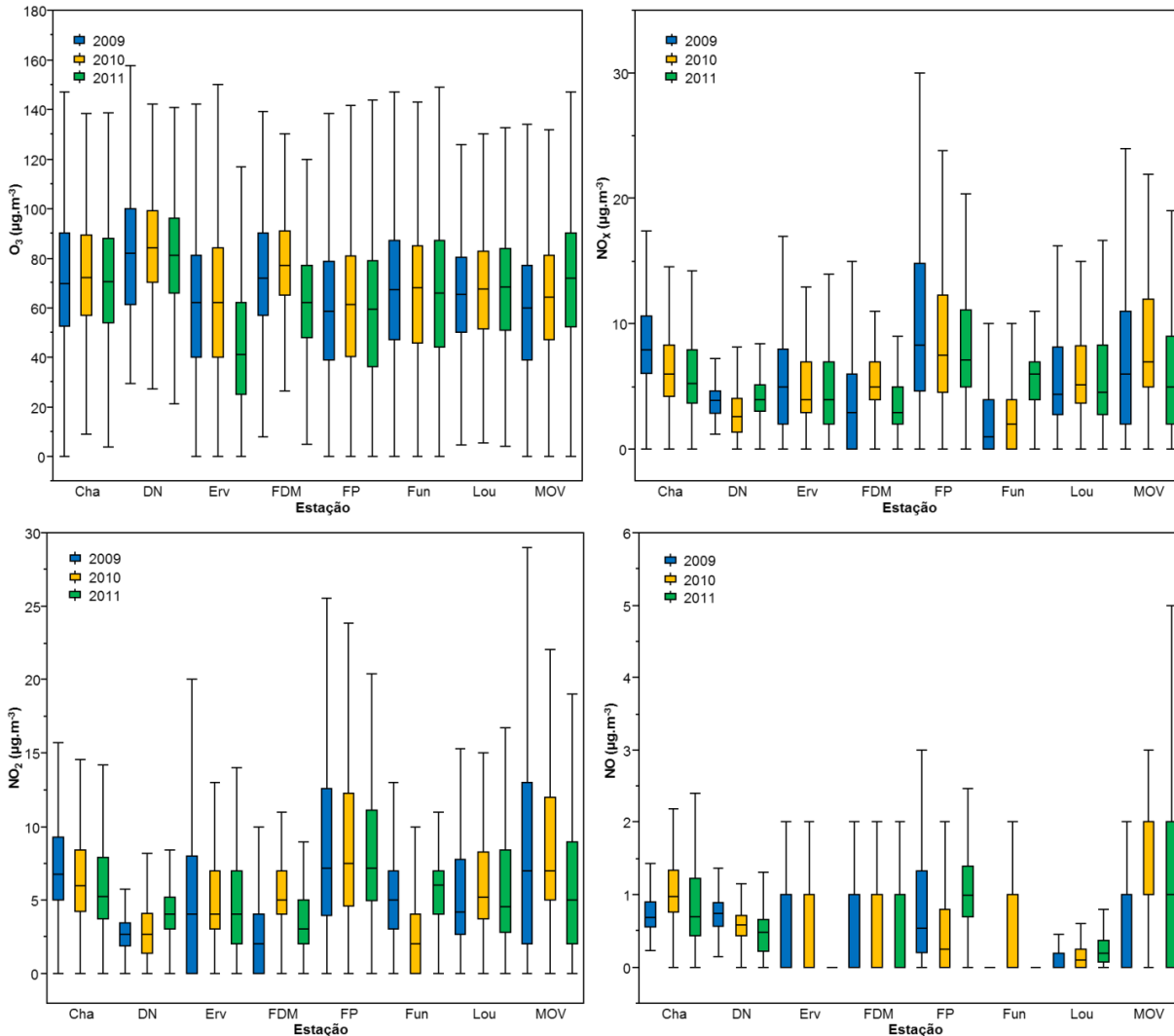


**Figura 11:** Variação da concentração de ozono e precursores azotes em função das Estações do Ano, para cada estação analisada. FP – Fernando Pó, Erv – Ervedeira, MOV – Montemor-o-Velho, Cha – Chamusca, Fun – Fundão, FDM – Fornelo do Monte, Lou – Lourinhã, DN – Douro Norte.

Da análise da figura constata-se que as concentrações médias de ozono são mais elevadas na primavera, porém é no verão que são atingidas concentrações horárias mais elevadas. Algumas estações registam todavia os valores máximos durante o período da primavera, como é o caso das estações da Ervedeira, Montemor-o-Velho e Lourinhã. O máximo associado ao verão é geralmente atribuído a produções locais fotoquímicas (Lefohn, 1992; Logan, 1985), enquanto o da primavera é mais controverso como foi descrito no capítulo 2.

### 6.1.4 Padrão inter-anual

Apesar de as séries temporais analisadas corresponderem apenas a 3 anos de dados, procedeu-se também a uma avaliação inter-anual dos níveis de ozono e dos seus precursores azotados para cada uma das estações de qualidade do ar, recorrendo a diagramas de extremos e quartis (Figura 12).



**Figura 12:** Variação da concentração de ozono, óxido nítrico e dióxido de azoto para cada estação de monitorização e para um período de três anos (2009, 2010 e 2011). FP – Fernando Pó, Erv – Ervedeira, MOV – Montemor-o-Velho, Cha – Chamusca, Fun – Fundão, FDM – Fornelo do Monte, Lou – Lourinhã, DN – Douro Norte.

Com base na análise da figura anterior constata-se que os níveis de ozono não evidenciam qualquer tendência ao longo dos 3 anos. Os comportamentos foram muito variados, com estações a exibirem diferenças muito pouco significativas de ano para ano e outras com subidas ou descidas notórias entre 2009 e 2011. As estações de Ervedeira e Fernando do Monte registaram uma redução dos níveis de ozono entre 2009 e 2011, enquanto a estação de Montemor-o-Velho registou um aumento em igual período.

Em relação ao  $\text{NO}_x$  a variação interanual foi mais significativa, mas também não se vislumbra qualquer padrão característico, acontecendo algo de semelhante ao descrito anteriormente para o ozono.

## 6.2 Relação entre os níveis de ozono, NO e $\text{NO}_2$ com os de $\text{NO}_x$

Como já foi referido anteriormente, os níveis de  $\text{NO}_x$  são um fator determinante na abundância e distribuição dos níveis de ozono da camada superficial da atmosfera. De modo a compreender melhor esta relação para cada uma das estações, apresenta-se na figura 13 uma série de gráficos de dispersão entre os níveis de ozono, NO e  $\text{NO}_2$  (eixo dos YY) em função dos níveis de  $\text{NO}_x$  (eixo dos XX), para o período diurno (8h00 – 20h00), e na figura 14 as mesmas relações para o período noturno (21h00 – 7h00).

De um modo geral, a relação entre os níveis de ozono e de  $\text{NO}_x$  é complexa para a maior parte das estações, porém as relações que prevalecem mostram que para o período diurno os níveis de ozono decrescem à medida que os níveis de  $\text{NO}_x$  aumentam, enquanto para o período noturno as concentrações de ozono aumentam com o aumento dos níveis de  $\text{NO}_x$ . Apesar destas relações serem as predominantes, em algumas estações os níveis de  $\text{NO}_x$  exercem uma influência distinta nas concentrações de ozono. Na estação Douro Norte verifica-se que para níveis mais baixos de  $\text{NO}_x$ , o ozono aumenta numa relação direta com o  $\text{NO}_x$  e a partir de determinado valor (aproximadamente  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), os níveis de ozono começam a decrescer.

De um modo geral, a relação entre os níveis de ozono e de  $\text{NO}_x$  é complexa para a maior parte das estações, porém as relações que prevalecem mostram que para o período diurno os níveis de ozono decrescem à medida que os níveis de  $\text{NO}_x$  aumentam, enquanto para o período noturno as concentrações de ozono aumentam com o aumento dos níveis de  $\text{NO}_x$ .

Para o período noturno também se identificam exceções à regra, principalmente na estação da Ervedeira em que ocorre um decréscimo dos níveis de ozono à medida que as concentrações de  $\text{NO}_x$  aumentam. Este é o comportamento esperado e vai de encontro aos resultados de outros estudos (Notário *et al.*, 2013).

Analisando a relação entre os níveis de ozono e de  $\text{NO}_x$ , observa-se que durante o dia o  $\text{O}_3$  decresce em função de  $\text{NO}_x$ , enquanto durante a noite este evolui positivamente em função do  $\text{NO}_x$ . Este é o comportamento esperado e vai ao encontro aos resultados de outros estudos (Notário *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2009).

6. Resultados e Discussão

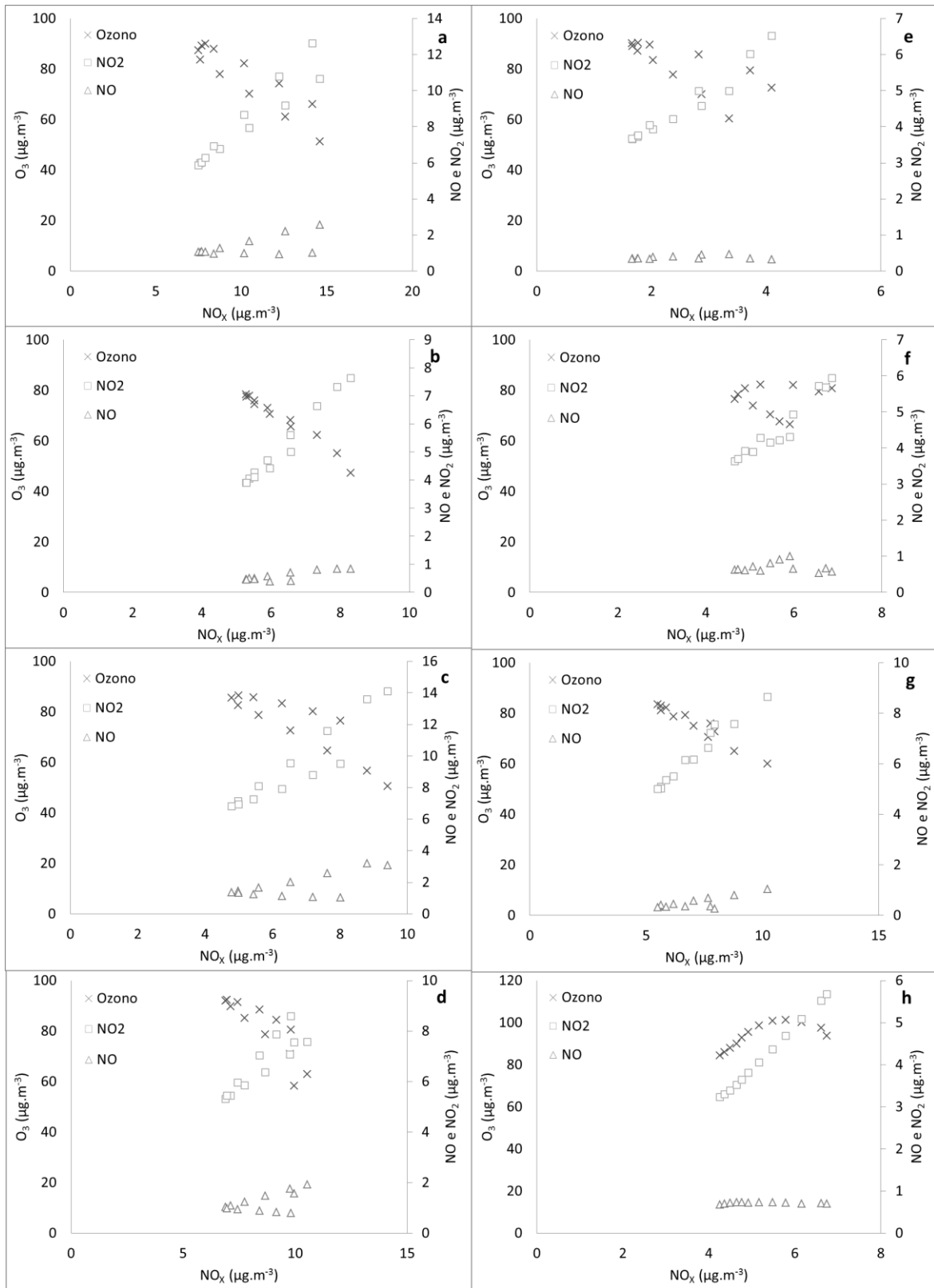


Figura 13: Representação gráfica da relação entre as concentrações médias horárias de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$  em função das concentrações de  $\text{NO}_x$  nas estações em estudo (Período diurno (8:00-19:00)). E linhas de tendência polinomial dos poluentes. Fernando Pó (a), Ervedeira (b), Montemor-o-Velho (c), Chamusca (d), Fundão (e), Fornelo do Monte (f), Lourinhã (g) e Douro Norte (h).

## 6. Resultados e Discussão

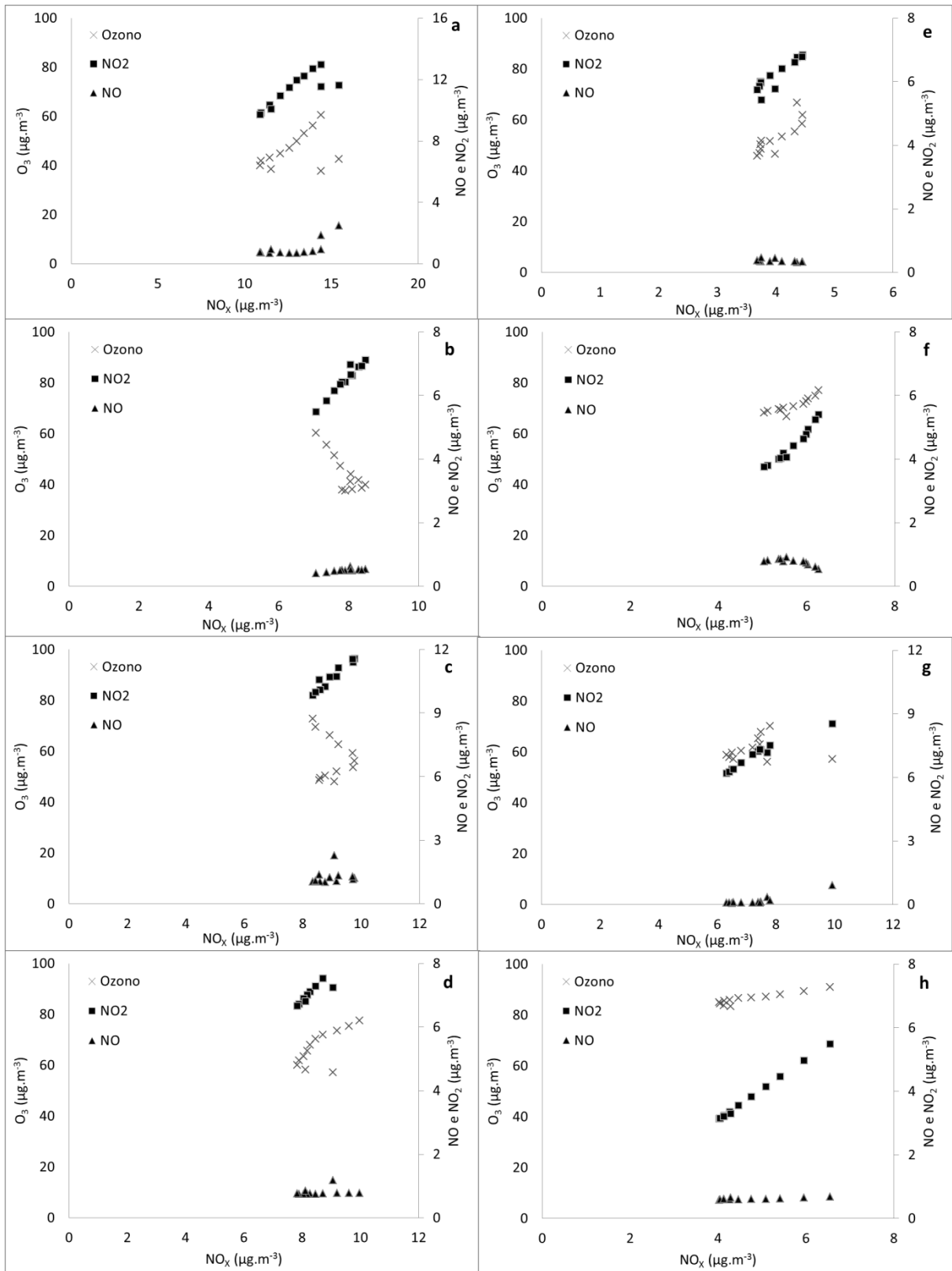


Figura 14: Representação gráfica da relação entre as concentrações médias horárias de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$  em função das concentrações de  $\text{NO}_x$  nas estações em estudo (Período Noturno (20:00-7:00)). E linhas de tendência polinomial dos poluentes. Fernando Pó (a), Ervedeira (b), Montemor-o-Velho (c), Chamusca (d), Fundão (e), Fornelo do Monte (f), Lourinhã (g) e Douro Norte (h).

### 6.3 Avaliação da Contribuição Local e regional do OT nos Níveis de Ozono

De modo a procurar entender melhor a dinâmica do ozono superficial em cada um dos locais de estudo, procurou-se também cruzar informação dos níveis de Ozono Potencial ( $O_3+NO_2$ ), também designado níveis de oxidante total com os níveis de  $NO_x$ .

Esta análise foi utilizada noutros estudos (*Tang et al., 2009; Han et al., 2011; Notario et al., 2012*) com o propósito de avaliar o efeito das concentrações de  $NO_x$  na concentração total de oxidantes, que neste estudo foi aproximada pela soma das concentrações de  $NO_2$  e  $O_3$ , que reflete uma taxa de produção fotoquímica de ozono mais próxima da real.

O estabelecimento desta relação permite identificar e quantificar duas componentes que determinam a abundância do ozono superficial num dado local: uma componente relacionada com a contribuição regional e que é independente do  $NO_x$  e a contribuição local dependente do  $NO_x$  (*Notario et al., 2012*), sendo que a primeira está associada às concentrações de ozono de fundo e a última com os níveis locais de poluentes primários, resultantes das emissões locais ou do transporte de outras regiões (*Han, 2011*).

Nas figuras 15 e 16 apresentam-se os perfis de variação diária de OT em função da concentração de  $NO_x$ , para dois meses do ano, Julho e Dezembro, para representar os períodos de verão e de inverno, respetivamente. A análise foi aplicada em separado aos valores diurnos e noturnos.

Os declives obtidos entre os valores de OT e  $NO_x$  correspondem à contribuição local, enquanto as intersecções na origem (ordenada na origem) definidas pela análise de regressão entre OT e  $NO_x$  correspondem à contribuição regional independente do  $NO_x$  (*Notario et al., 2012*). Assim, quando os níveis de OT aumentam em função de  $NO_x$  significa que o  $NO_x$  contribui maioritariamente para a produção de ozono; quando se regista uma diminuição das concentrações de OT em função do  $NO_x$  significa que o  $NO_x$  intervém preferencialmente nos processos de destruição direta ou indireta do ozono; e finalmente quando os níveis de OT se mantêm relativamente constantes em função do  $NO_x$ , infere-se que o  $NO_x$  intervém em partes iguais na produção e na destruição do ozono.

De modo a avaliar este efeito da contribuição local e regional foram ainda construídos os gráficos das figuras 17 e 18, as quais representam a contribuição local e regional ao longo do ano, respetivamente.

Analisando as figura 15 a 17 constata-se que a contribuição local é particularmente importante na dinâmica dos níveis diurnos de ozono em quase todas as estações de monitorização. Ao longo do ano, a influência desta componente é mais marcada nos meses de primavera e particularmente no verão. Na estação Douro Norte a contribuição é variável, mas assume relevância ao longo do ano. Para

o período noturno a contribuição local para os níveis noturnos de ozono decresce consideravelmente na maior parte das estações de monitorização ao longo de todos os meses do ano. Detetam-se no entanto algumas exceções, nomeadamente nas estações da Lourinhã e Chamusca em que as emissões locais contribuem para o aumento dos níveis de ozono neste período do dia. Na estação Douro Norte também se deteta uma influência considerável, mas de sentido oposto, i.e., as concentrações de óxidos de azoto resultantes das emissões locais, que são baixas, ou do transporte de outras regiões exercem um efeito negativo nos níveis de ozono.

De acordo com a figura 17, a contribuição local de OT é mais preponderante em algumas estações, nomeadamente na estação da Ervedeira, Chamusca, Lourinhã e Douro Norte. Na de Fernando Pó, a contribuição local apresenta uma baixa relevância, sugerindo que os níveis de  $\text{NO}_x$  nestes locais não justificam a magnitude dos valores de OT registados neste local e noutros onde se identificou igualmente um peso desta componente. As contribuições locais variam em média entre 1,8 durante o dia e -0,5 durante a noite, então a contribuição local em valores médios à noite é no mínimo cerca de 50% menor que durante o dia (*Han et al., 2011*).

No que respeita à componente regional (ver figuras 15, 16 e 18) constata-se que é significativa em todas as estações, apresentando uma contribuição média que varia entre  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para o período diurno e  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para o período noturno. Analisando a variação deste componente ao longo do ano verifica-se que atinge predominantemente contribuições máximas na primavera e mínimos no verão. Este padrão dominante foi registado nas estações de Fernando Pó, Ervedeira, Montemor-O-Velho, Chamusca e Lourinhã, o qual além de ser muito idêntico na forma também o é na magnitude, quer para o período diurno quer para o período noturno. Na estação Douro Norte observa-se um padrão bastante irregular ao longo do ano, mas com contribuições noturnas ligeiramente superiores às diurnas. A estação do Fundão destaca-se pelo padrão mais constante ao longo do ano, sobretudo em relação ao período diurno.

De um modo geral, podemos concluir que nestes locais classificados como rurais de fundo a contribuição regional é significativa, mas a contribuição local é suficientemente elevada para condicionar a variação temporal dos níveis de ozono, sendo também aquela que acaba por estar na origem do padrão espacial existente.



6. Resultados e Discussão

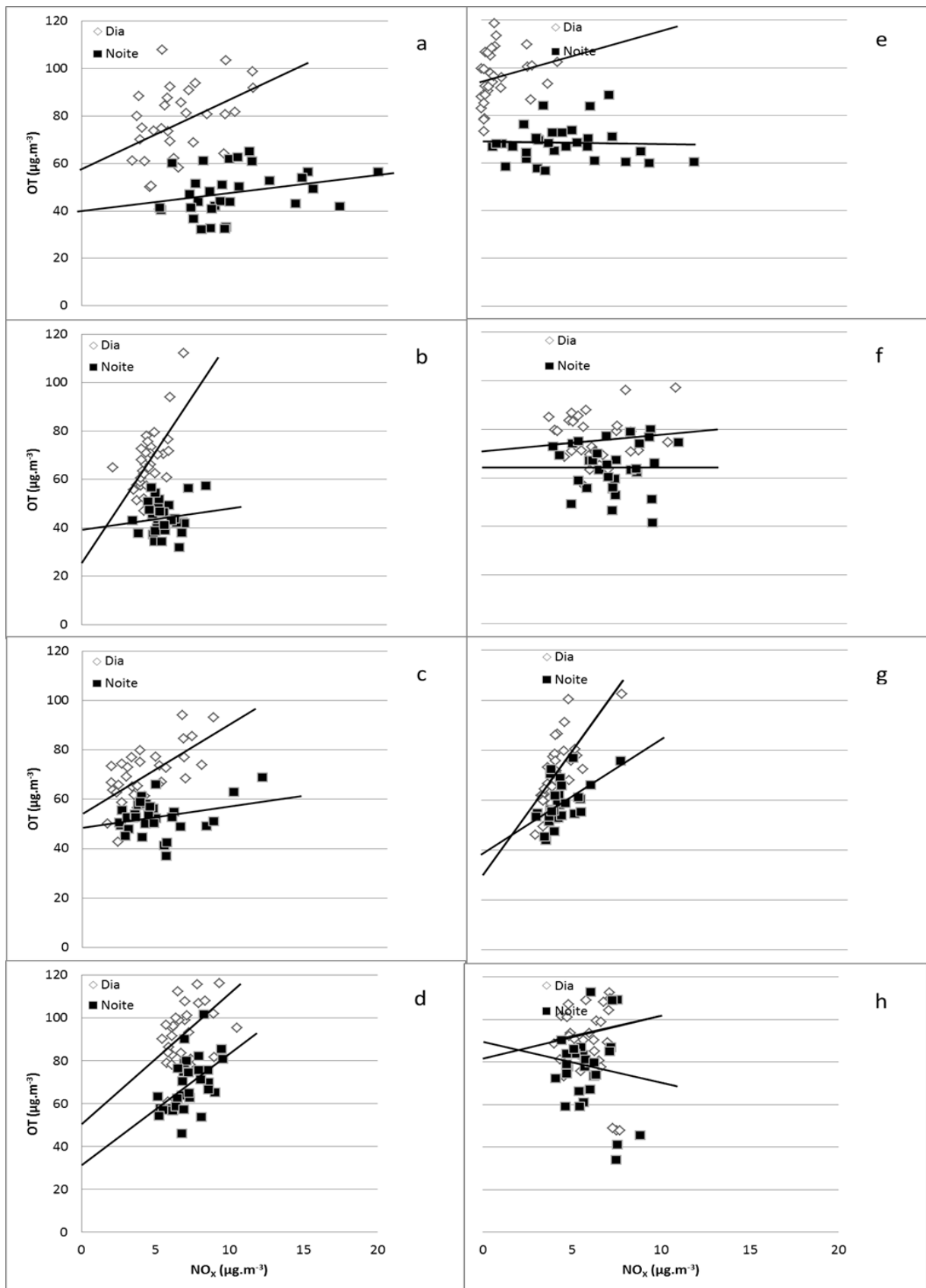


Figura 15: Variação da concentração média diária de OT em função de  $\text{NO}_x$ , para o período diurno e noturno, durante o Verão (mês de Julho). Fernando Pó (a), Ervedeira (b), Montemor-o-Velho (c), Chamusca (d), Fundão (e), Fornelo do Monte (f), Lourinhã (g) e Douro Norte (h).

## 6. Resultados e Discussão

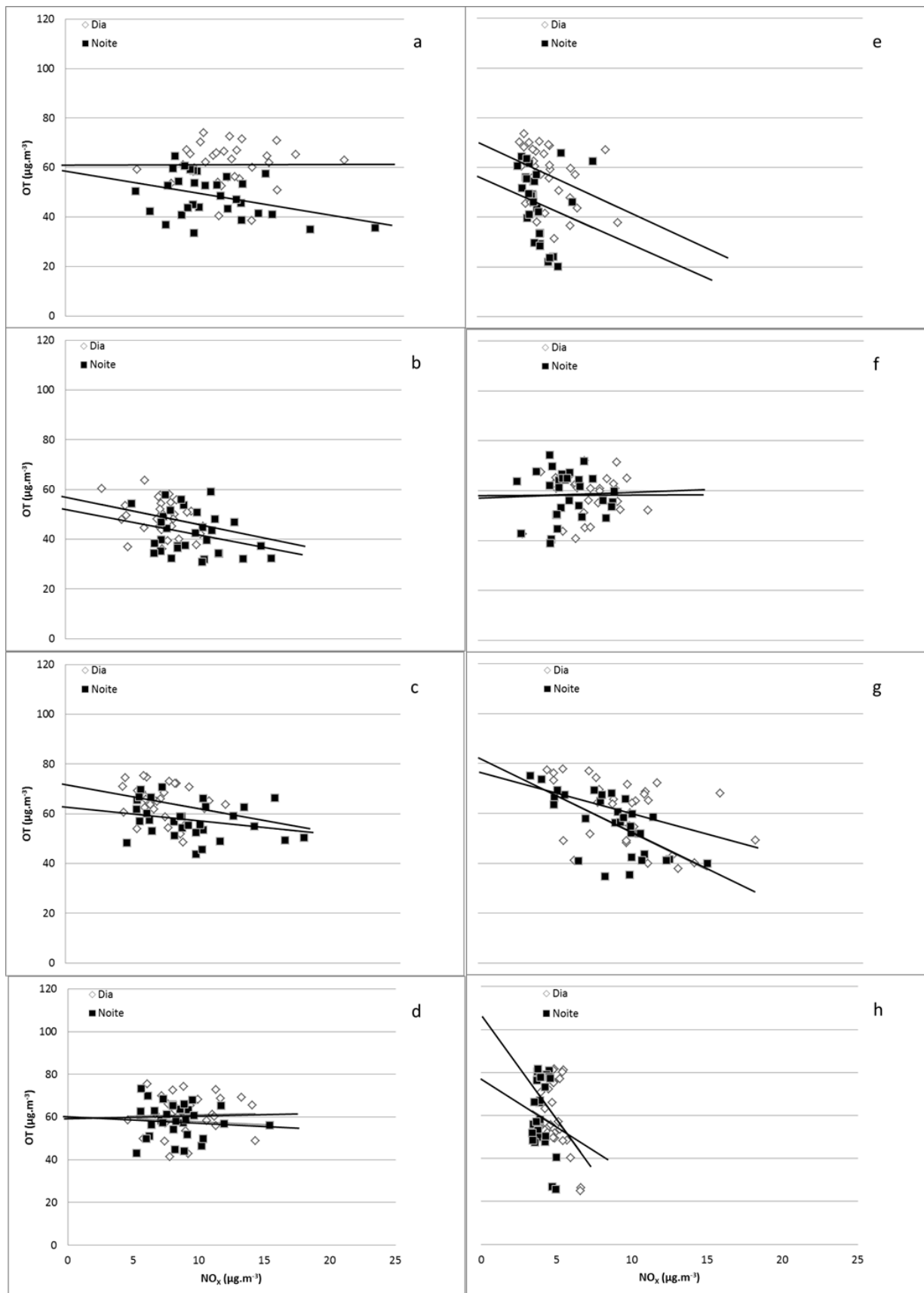


Figura 16: Variação da concentração média diária de OT em função de  $\text{NO}_x$ , para o período diurno e noturno, durante o Inverno (mês de Dezembro). Fernando Pó (a), Ervedeira (b), Montemor-o-Velho (c), Chamusca (d), Fundão (e), Fornelo do Monte (f), Lourinhã (g) e Douro Norte (h).

## 6. Resultados e Discussão

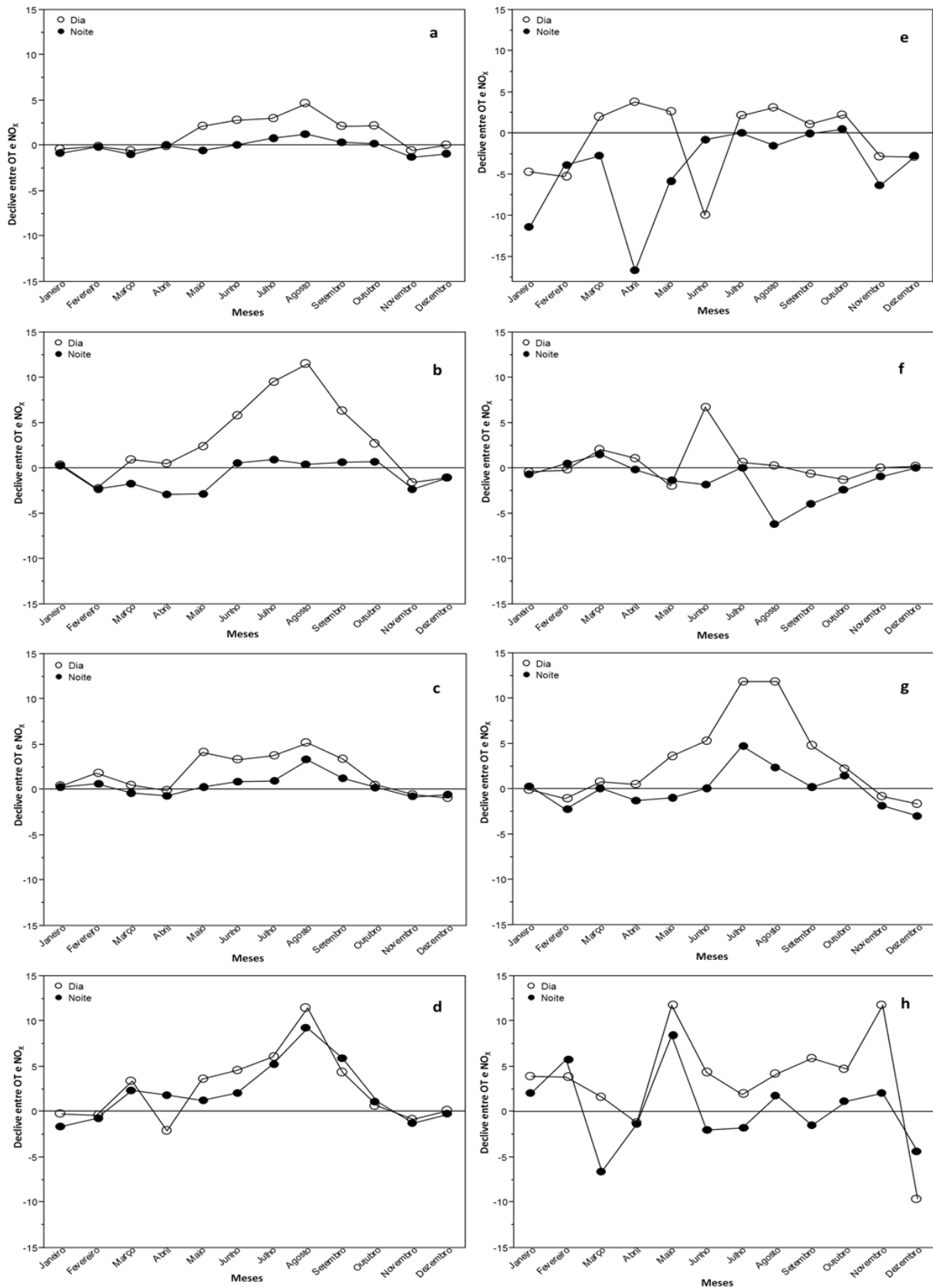


Figura 17: Variação da contribuição local de OT mensal para as diferentes estações. Fernando Pó a), Ervedeira b), Montemor-o-Velho c), Chamusca d), Fundão e), Fornelo do Monte f), Lourinhã g) e Douro Norte h).

## 6. Resultados e Discussão

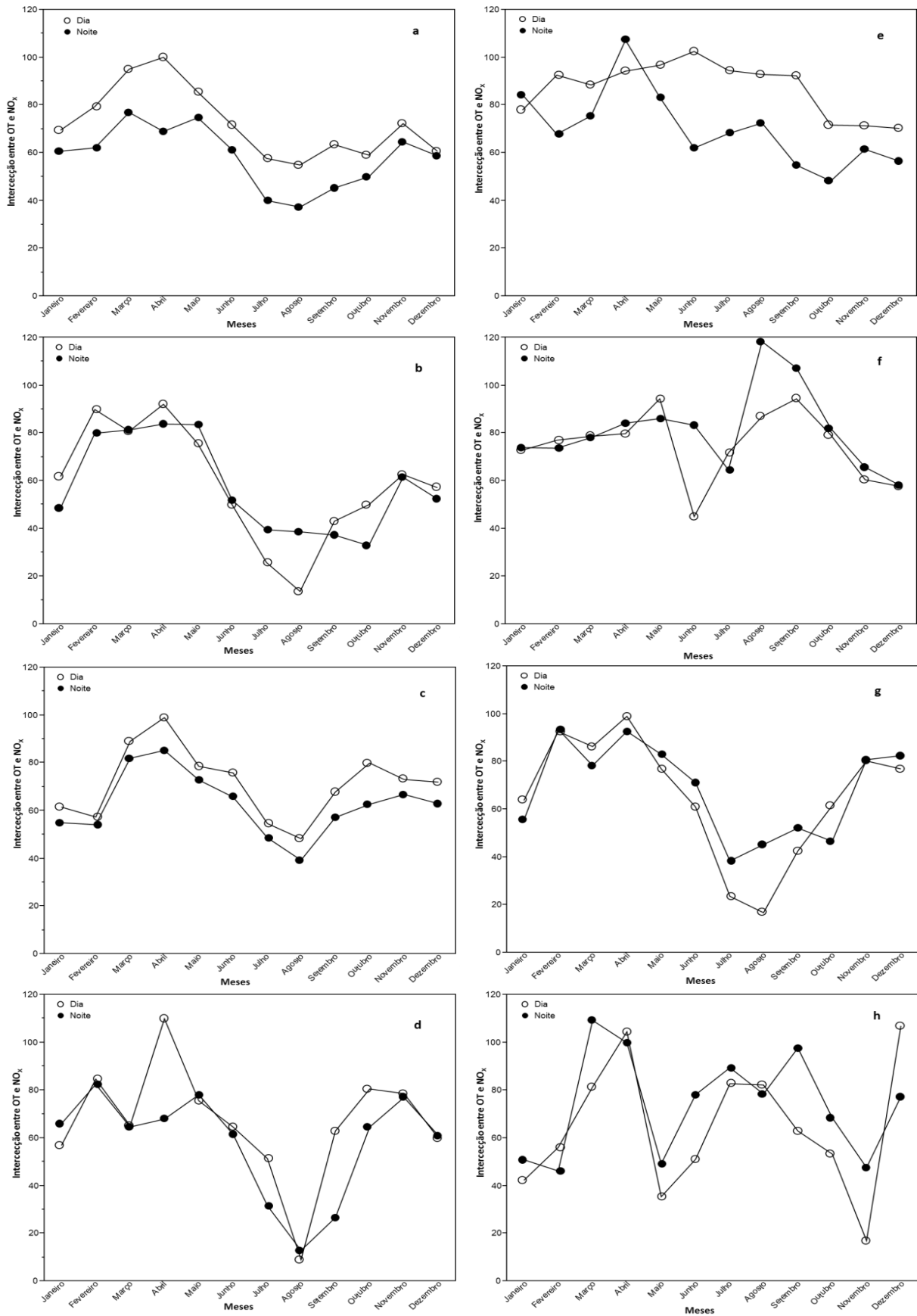


Figura 18: Variação da contribuição regional de OT mensal para as diferentes estações. Fernando Pó a), Ervedeira b), Montemor-o-Velho c), Chamusca d), Fundão e), Fornelo do Monte f), Lourinhã g) e Douro Norte h).

## 6.4 A influência de variáveis fisiográficas e ambientais nos níveis de ozono

### 6.4.1 Análise de correlação entre variáveis

Com o objetivo de avaliar a influência dos níveis dos precursores azotados e de outros parâmetros fisiográficos como altitude, uso do solo e distância à costa nas concentrações de ozono, foi elaborada uma análise de correlação. Na tabela 5 apresenta-se a matriz de correlações entre as diferentes variáveis consideradas neste estudo, concentrações de ozono, óxido nítrico e dióxido de azoto; em função das constantes altitude, ocupação do solo e distância da costa, para todos os locais de monitorização. Para uma análise mais detalhada, os períodos diurnos e noturno foram analisados em separado.

Ainda que as correlações obtidas sejam bastantes baixas, podemos afirmar que para o diurno todos os fatores fisiográficos afetam positivamente os níveis de  $O_3$ , enquanto os níveis de  $NO_2$  e  $NO$  estão negativamente correlacionados com as concentrações de ozono. Para o período noturno, o ozono correlaciona-se positivamente com a altitude e o uso do solo e negativamente com a distância à costa o  $NO$  e o  $NO_2$ . O coeficiente de correlação mais elevado foi obtido para a relação entre as variáveis ozono noturno e altitude, com um valor de 0,41. Os coeficientes de correlação entre os níveis de ozono e os de  $NO_2$  foram de -0,18 e de -0,33 para o período diurno e noturno respetivamente. No que concerne à correlação entre ozono e  $NO$ , obtiveram-se coeficientes de -0,23 para o período diurno e de -0,16 para o período noturno.

**Tabela 4: Matriz de correlações entre as diferentes variáveis para todos os locais**

	Ozono	$NO_2$	$NO$	Altitude	Distância	Uso do Solo
a) Dia						
Ozono	1					
$NO_2$	<u>-0,1747</u>	1				
$NO$	<u>-0,2271</u>	0,5749	1			
Altitude	<u>0,1596</u>	-0,2373	-0,1441	1		
Distância à costa	<u>0,0395</u>	-0,1183	-0,1342	0,0605	1	
Uso do Solo	<u>0,1582</u>	-0,1008	0,0429	0,3203	0	1
b) Noite						
Ozono	1					
$NO_2$	<u>-0,3291</u>	1				
$NO$	<u>-0,1637</u>	0,4219	1			
Altitude	<u>0,4083</u>	-0,3235	-0,0869	1		
Distância à costa	<u>-0,1041</u>	-0,059	-0,095	0,0605	1	
Uso do Solo	<u>0,2118</u>	-0,1152	0,0887	0,3202	0	1

As correlações foram estimadas pelo coeficiente de Spearman.

As correlações da tabela acima foram calculadas pelo método parwise (correlações de Spearman), um método estatístico que calcula as correlações com base em valores quantitativos e qualitativos. Foram utilizados para esta análise os valores médios diários de ozono, dióxido de azoto e monóxido de azoto e as variáveis qualitativas (fatores) representados na tabela 5 (Altitude, distância à costa e uso do solo).

#### 6.4.2 Análise de Componentes Principais

De forma a complementar as relações já estudadas ao longo do capítulo 6, foi elaborada uma análise de componentes principais (PCA). Para calcular as componentes principais foram usados alguns dos fatores que foram utilizados para calcular a matriz de correlações, contudo substituindo os dados quantitativos de precursores azotos de azoto, por dados qualitativos referentes à variação de ozono em função de NOX, as contribuições locais e regionais de Oxidante Total (OT).

As variáveis fisiográficas, assim como as contribuições de OT, são introduzidas na forma de valores escalares. Na tabela abaixo encontra-se de forma resumida como estas variáveis (Fatores) foram criadas com base em intervalos de magnitude de dados.

**Tabela 5: Variáveis explicadoras dos níveis de Ozono Troposférico nas estações em estudo.**

Estações	Altitude (m)			Distância à costa (km)			Ocupação de solo		Contribuição Local			Contribuição Regional		
	Valores	Intervalo de Valores	Fatores	Valores	Intervalo de Valores	Fatores	Valores	Fatores	Valores	Intervalo de Valores	Fatores	Valores	Intervalo de Valores	Fatores
FP	57	< 100	1	26,5	[10 50[	2	2.4	2	0,08	[ 0 1]	2	70,1	[ 70 75[	1
Ver	60	< 100	1	5	< 10	1	2.4	2	-1,56	< 0	1	73,2	[ 70 75[	1
MOV	96	< 100	1	16,8	[10 50[	2	2.4	2	0,16	[ 0 1[	2	75,6	> 75	2
Cha	143	[100 400[	2	58,7	[50 100[	3	2.4	2	0,58	[ 0 1[	2	75,2	> 75	2
Fun	473	[400 1000[	3	133,7	> 100	4	2.4	2	-1,56	< 0	1	76,4	> 75	2
FDM	741	[400 1000[	3	9,4	<10	1	2.4	2	1,02	> 1	3	72,0	[ 70 75[	1
Lou	143	[100 400[	2	8,0	<10	1	1.1	1	0,25	[ 0 1[	2	74,5	[ 70 75[	1
DN	1086	> 1000	4	78,4	[50 100[	3	3.3	3	1,91	> 1	3	80,9	> 75	2

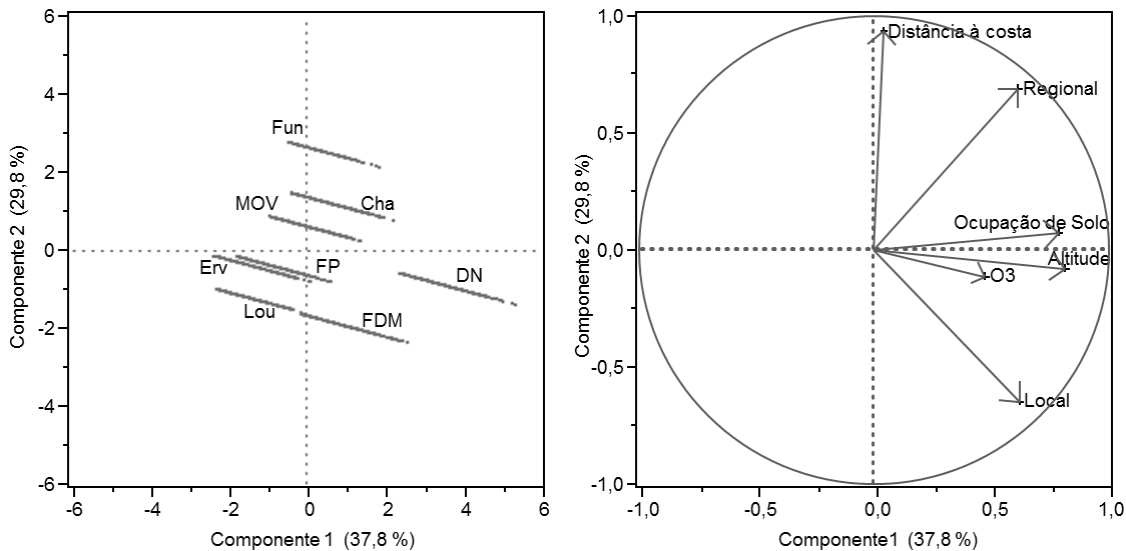
Legenda:

1.1 (Solo urbanizado)

2.4 (Zonas Agrícolas/Florestais)

3.3 (Solo a descoberto)

## 6. Resultados e Discussão



**Figura 19: Análise de componentes principais. O gráfico a, mostra como as componentes dispersam os dados e o gráfico b mostra a dispersão dos dados.**

Pela análise da figura 19 verifica-se que cerca de 68% da variabilidade dos dados é explicada pelas duas primeiras componentes, a primeira com cerca de 38% e a segunda com aproximadamente 30%. A primeira componente surge relacionada com a altitude e com a ocupação do solo. A segunda parece estar relacionada com a distância das estações à costa, ou seja com a interioridade das estações. As contribuições locais e regionais encontram-se relacionadas com as duas componentes de forma bastante similar. De certa forma esta análise está coerente com as análises efetuadas anteriormente, nas quais foi possível constatar a relação direta dos níveis de ozono com a altitude e com a ocupação do solo.

A altitude até certo ponto parece contribuir para o aumento dos níveis de ozono troposférico; um estudo de Chevalier et al. (2007) refere que o ozono pode aumentar até  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  por cada quilómetro de altitude, mas considerando que a partir de 1000/1200 m de altitude este gradiente diminui até  $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Km}$ . O mesmo estudo também refere que a altitude de 1200 m é considerada o limite em que os níveis de ozono podem estar na atmosfera livre, abaixo de 1000 m a possibilidade de transferência de ozono é de 40%, entre 1000 e 2000 situa-se em 15% e acima de 2000 m não é superior a 8%. De acordo com o exposto, em zonas de altitude o ozono e seus precursores têm menor probabilidade de serem exportados para outros locais, pelo que se justifica em parte a acumulação de ozono em zonas remotas de montanha.

Na figura (gráfico 19 a) estão também representadas as projeções das concentrações de ozono das diferentes estações de monitorização no primeiro plano fatorial, sendo visível a sua ordenação quer segundo a componente 1, quer segundo a componente 2.

O primeiro eixo traduz a oposição entre as estações colocadas num local de maior altitude. O segundo eixo separa a estação do fundão das restantes.

De um modo geral, infere-se que a altitude parece ser o fator determinante do padrão muito característico dos níveis de ozono na estação Douro Norte. A influência da sua interioridade não se reflete na ordenação dos dados desta estação no primeiro plano fatorial. Por outro lado, a estação do Fundão surge destacada devido ao fator interioridade que obviamente aparece direta e indiretamente relacionado com outros fatores como o gradiente espacial de emissões de precursores de ozono, contrastes condições físicas da atmosfera, etc.

As estações do fundão, Chamusca e MOV, mais afastadas da costa, surgem também associadas a uma contribuição regional mais marcada, enquanto as de Lourinhã e FDM, próximas da costa, são mais influenciadas pelos níveis locais de NOX. A estação Douro Norte surge igualmente influenciada pela contribuição local e regional, como já se tinha demonstrado anteriormente.



## 7 Considerações Finais

Com este estudo pretendia-se identificar os fatores que mais interferem nos níveis de ozono troposférico das atmosferas de fundo em Portugal. Para tal analisaram-se os padrões temporais dos níveis de ozono e seus precursores azotados, estudou-se a relação entre os níveis de ozono e os de NOX, avaliaram-se as contribuições locais e regionais de OT (Oxidante Total), e numa fase final analisou-se a influência de variáveis fisiográficas e ambientais nos níveis de ozono, através de uma análise de componentes principais.

Relativamente aos padrões temporais, no ciclo diário o ozono exibe um perfil típico já demonstrado no Capítulo 2, e em que média os valores de O<sub>3</sub> são maiores durante o dia do que durante a noite.

Analisando o padrão semanal e atento aos valores médios de ozono durante o fim-de-semana, estes são superiores aos registados em dias de semana, porém para os valores máximos não se distinguem os dias de semana dos de fim-de-semana.

No que concerne à variação sazonal, as concentrações médias de ozono ao longo do ano seguem uma tendência típica, com mínimos de concentração em Janeiro, Julho e Dezembro, e máximos de concentração na Primavera e no Outono. As médias de ozono mais elevadas ocorrem na Primavera e os valores médios mais baixos de ozono registam-se no Outono, contudo nas estações MOV e Lou estes ocorrem no Inverno e no Verão respetivamente. Os máximos de ozono são frequentes no Verão, porém em Erv, MOV e Lou estes ocorrem no período Primavera.

Relativamente à variação anual, pode afirmar-se que não se pode definir com exatidão um ano em que os níveis de ozono sejam semelhantes em todas as estações analisadas, o que reforça a necessidade de usar um período de análise de pelo menos dois anos, sendo que neste estudo se recorreu a três anos.

No Verão, a contribuição local é maior para o período diurno do que para o noturno, para a maioria das estações esta diferença é considerável. No Inverno, a contribuição local é maior para o período diurno, porém neste período a distinção dia/noite é menos pronunciada que no Verão.

A contribuição local de OT é mais preponderante em algumas estações, nomeadamente Cha, FDM, Lou e DN, inferindo-se que nestas estações os níveis de precursores de ozono justificam parcialmente os níveis de ozono registados nestes locais. Na estação DN, a contribuição local durante o dia é superior à prevalente durante a noite, o mesmo se verifica para a maioria das restantes estações; com exceção de Erv, Cha e Fun.

## 7. Considerações Finais

A contribuição local de OT é baixa ou negativa nas estações de FP, Erv, MOV e Fun; este facto sugere que analisando apenas os níveis de NOX nestes locais, não se justificam os níveis de oxidantes registados.

No que respeita à componente regional constatou-se que é significativa em todas as estações, apresentando uma contribuição média que varia entre  $70 \mu\text{g.m}^{-3}$  para o período diurno e  $65 \mu\text{g.m}^{-3}$  para o período noturno.

De acordo com os resultados da análise de componentes principais foi possível, ainda que apenas para algumas estações, explicar os níveis de ozono registados nas estações em estudo com base nas suas características orográficas gerais.

## Referências Bibliográficas

- Alonso, R., Bytnerowicz, A., & Arbaugh, M. (2002). Vertical distribution of ozone and nitrogenous pollutants in an air quality class I area, the San Gorgonio wilderness, southern California. *Scientific World Journal*, 2, 10-26.
- Ashmore, M. R. (2005). Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant, Cell and Environment*, 28, 949-964.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NOX. *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.
- Borrego, C., Tchepel, O., Barros, N., & Miranda, A. I. (2000). Impact of road traffic emissions on air quality of the Lisbon region. *Atmospheric Environment*, 34(27), 4683-4690.
- Brankov, E., Rao, S. T., & Porter, P. S. (1998). A trajectory-clustering-correlation methodology for examining the long-range transport of air pollutants. *Atmospheric Environment*, 32, 1525-1534.
- Calderón, S. M. [et al.] (2010). Variación de la concentración de ozono troposférico en la estación de investigación atmosférica "Alejandro de Humboldt" en Mérida, Venezuela. *Ciencia e Ingeniería*, 29,97-106.
- Cape, J. N. (2008). Surface ozone concentrations and ecosystem health: past trends and a guide to future projections. *Sci Total Environ*, 400, 257-269.
- Carvalho, A. C. [et al.] (2006). Influence of topography and land use on pollutants dispersion in the Atlantic coast of Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 40, 3969-3982.
- Castell, N., Mantilla, E., & Millan, M. M. (2008). Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain). *Environ Monit Assess*, 136, 3-11.
- Chevalier, A. A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordoñez, D., Sarrat C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier G., e Cousin J.M. 2007. Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4311.
- Collins, W. J., Stevenson, D. S., Johnson, C. E., & Derwent, R. G. (1997). Tropospheric Ozone in a Global-Scale Three-Dimensional Lagrangian Model and Its Response to NOX Emission Controls. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26, 223-274.
- Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro, estabelece o regime da avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente
- Directiva 96/62/CE do Conselho, de 27 de Setembro de 1996, relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente
- Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa
- EPA. (1996). Air quality criteria for ozone and related photochemical oxidants. Research Triangle Park, NC, National Center for Environmental Assessment, RTP Office, EUA.
- Feliciano, M. (2001). Deposição Seca de Poluentes Gasosos em Ecossistemas do Sul da Europa: Medição e Parametrização. (Ph.D.), Universidade de Aveiro, Aveiro.

- Ferreira, F. C., Torres, P. M., Tente, H. S., & Neto, J. B. (2004). Ozone Levels in Portugal: the Lisbon Region Assessment. Paper presented at the Proceedings of Air & Waste Management's 97th Annual Conference Exhibition, Indianapolis, Indiana.
- Fowler, D. [et al.] (2008). Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications. (RS1276 ed.) (Royal Society Policy Document 15/08). London: The Royal Society.
- Gangoiti, G., Millán, M. M., Salvador, R., & Mantilla, E. (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment*, 35, 6267-6276.
- García, M. A., Sánchez, M. L., Pérez, I. A., & de Torre, B. (2005). Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. *Science of The Total Environment*, 348, 135-150.
- Geraldo, P. M. A. (2009). Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal. (Tese de Mestrado), Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Guicherit, R., & Roemer, M. (2000). Tropospheric ozone trends. *Chemosphere - Global Change Science*, 2, 167-183.
- Han S., B. H., Feng Y., Liu A., Li X., Zeng F., Zhang X. (2011). Analysis of the Relationship between O<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub> in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 128-139.
- Heuss, J. M., Kahlbaum, D. F., and Wolff, G. T. (2003). Weekday/weekend ozone differences: What can we learn from them?, *J. Air Waste Manage.*, 53, 772–788.
- Honoré, C., Vautard, R., & Beekmann, M. (2000). Photochemical regimes in urban atmospheres: The influence of dispersion. *Geophysical Research Letters*, 27, 1895-1898.
- Jacob D. J., 1999. Introduction to atmospheric chemistry. Princeton. EUA
- Kalabokas, P. D., Viras, L. G., Bartzis, J. G., & Repapis, C. C. (2000). Mediterranean rural ozone characteristics around the urban area of Athens. *Atmospheric Environment*, 34, 5199-5208.
- Kitao, M. [et al.]. (2014). Seasonal ozone uptake by a warm-temperate mixed deciduous and evergreen broadleaf forest in western Japan estimated by the Penman–Monteith approach combined with a photosynthesis-dependent stomatal model. *Environmental Pollution*, 184(0), 457-463.
- Kulkarni, P. S., Bortoli, D., Salgado, R., Antón, M., Costa, M. J., & Silva, A. M. (2011). Tropospheric ozone variability over the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 45, 174-182.
- Lelieveld, J., & Dentener, F. J. (2000). What controls tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research*, 105, 3531– 3551.
- Lefohn, A.S. (ed.) 1992. Surface-level Ozone Exposures and Their Effects on Vegetation. Published by Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI. 366 pp.
- Lin, C. [et al.]. (2005). Sensitivity analysis of ground-level ozone concentration to emission changes in two urban regions of southeast Texas. *Journal of Environmental Management*, 75, 315-323
- Logan, J.A. (1985). Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90, 2156-2202.
- Logan, J. A. (1999). An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, 16115-16149.

- Meehl, G.A.[et al.] (2007). Global Climate Projections. Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, EUA.
- Metz, B. , Davidson, O.R., Bosch, P.R., Dave, R. & Meyer, L.A. (2007). Global Climate Projections. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, EUA.
- Metcalf, S., & Derwent, D. (2005). Atmospheric Pollution and Environmental Change. London, Great Britain: Holdder Arnold.
- Miranda, A. I., Martins, H., Carvalho, A., & Borrego, C. (2005). Modelling Smoke Effects on Lisbon Air Quality. Paper presented at the Sixth Fire and Forest Meteorology Symposium and the 19th Interior West Fire Council Meeting, Canmore, Canada.
- Monks, P.S. (2000). A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. Atmospheric Environment, 34, 3545-3561.
- National Research Council (1986). Preservation of Historical Records. Washington, DC: The National Academies Press, EUA.
- Notario, A.[et al.]. (2013). Analysis of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>X</sub>, O<sub>3</sub> and oxidant (OX=O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) levels measured in a metropolitan area in the southwest of Iberian Peninsula. Atmospheric Research, 104–105, 217–226.
- Olivier, J. G. J., Van Aardenne, J. A., Dentener, F. J., Pagliari, V., Ganzeveld, L. N., & Peters, J. A. H. W.(2005).Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends 1970–2000 and spatial distribution of key sources in 2000. Environmental Sciences, 2:2-3, 81-99.
- OMS. (2000) Chapter 7.2 Ozone and other photochemical oxidants. Ozone Air Quality Guidelines - Second Edition OMS Regional Office for Europe.Copenhagen, Denmark: OMS.
- OMS. (2008). Health risks from long-range transboundary air pollution (pp. 111). Copenhagen, Denmark: OMS.
- Parecer do Comité Económico e Social Europeu sobre a Proposta de decisão do Parlamento Europeu e do Conselho relativa a um programa geral de ação da União para 2020 em matéria de ambiente «Viver bem, dentro das limitações do nosso planeta»: Jornal Oficial da União Europeia.
- Peleg, M., Luria, M., Sharf, G., Vanger, A., Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K. & Varinou, M.( 1997). Observational evidence of an ozone episode over the Greater Athens Area. Atmospheric Environment, 31, 3969–3983.
- Pont, V., & Fontan, J. (2001). Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France. Atmospheric Environment, 35, 1527-1535.
- PORG (1997). Ozone in the United Kingdom. London: Department of the Environment.
- Qin, Y., Tonnesen, G. S., & Wang, Z. (2004). Weekend/weekday differences of ozone, NO<sub>X</sub>, Co, VOCs, PM<sub>10</sub> and the light scatter during ozone season in southern California. Atmospheric Environment, 38, 3069-3087.

- Ribas, A., & Peñuelas, J. (2003). Biomonitoring of tropospheric ozone phytotoxicity in rural Catalonia. *Atmospheric Environment*, 37, 63-71.
- Ribas, A., & Peñuelas, J. (2004). Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin. *Atmospheric Environment*, 38, 985-992.
- Saitanis, C. J. (2003). Background ozone monitoring and phytodetection in the greater rural area of Corinth-Greece. *Chemosphere*, 51, 913-923.
- Sillman, S., Logan J. A., & Wofsy S. C. (1990). The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes. *Journal of Geophysical Research*, 95, 1837-1851.
- Simpson, D. (1995). Biogenic emissions in Europe: 2. Implications for ozone control strategies. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 2156-2202.
- Tang G., L. X., Wang Y., Xin J., Ren X. (2009). Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001–2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8813-8823.
- Vingarzan, R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38, 3431-3442.
- Vingarzan, R., & Taylor, B. (2003). Trend analysis of ground level ozone in the greater Vancouver/Fraser Valley area of British Columbia. *Atmospheric Environment*, 37, 2159-2171.
- Wang, X., Manning, W., Feng, Z., & Zhu, Y. (2007). Ground-level ozone in China: Distribution and effects on crop yields. *Environmental Pollution*, 147, 394-400.
- Zheng, J., Zhong, L., Wang, T., Louie, P. K. K., & Li, Z. (2010). Ground-level ozone in the Pearl River Delta region: Analysis of data from a recently established regional air quality monitoring network. *Atmospheric Environment*, 44, 814-823.