

Padrões de Variação Temporal de Temperatura do Ar e Ozono Superficial na Cidade de Bragança, Portugal

Manuel Feliciano^{a*}, António Ribeiro^a, Filipe Rodrigues^b

^a Centro de Investigação de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança,, Campus de Sta Apolónia, Apartado 1172, 5301-855 Bragança, Portugal, Email: msabenca@ipb.pt

^b Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Sta Apolónia, Apt 1172, 5301-855 Bragança, Portugal.

Resumo

O ozono troposférico é um dos oxidantes fotoquímicos mais perigosos da troposfera. É um poluente que pode causar efeitos adversos quer a nível da saúde humana, quer a nível do ambiente, intervindo activamente na destruição das florestas, na redução da produção e perda de qualidade dos produtos agrícolas e na redução do tempo médio de vida de múltiplos materiais. O ozono é ainda um gás de efeito estufa com uma contribuição relevante para as alterações climáticas globais. Embora o ozono seja conhecido por ser um constituinte natural da atmosfera, a sua dinâmica não é bem compreendida. Com o objectivo de preencher uma importante lacuna em matéria de qualidade do ar na região Nordeste de Portugal, as concentrações de ozono da camada superficial, a temperatura do ar e outros parâmetros meteorológicos convencionais têm vindo a ser monitorizados na cidade de Bragança, Portugal, desde Abril de 2006.

Os ciclos diários e sazonais relativos às concentrações de ozono e à temperatura do ar foram estimados a partir das observações horárias disponíveis, de modo a avaliar e comparar a evolução temporal destes parâmetros ambientais, ao longo dos últimos quatro anos. Os resultados mostram que a temperatura do ar e as concentrações de ozono apresentam um padrão de variação sazonal e diário bastante característico, com máximos registados nas tardes da Primavera/Verão e mínimos observados à noite e início da manhã nos meses de Inverno. As concentrações médias de ozono mais elevadas foram observadas entre as 15h00 e as 18h00 e as concentrações médias mais baixas foram registadas entre as 4:00 e as 8:00 da manhã. Este padrão de variação temporal juntamente com a relação linear encontrada entre as concentrações de ozono e a temperatura do ar constituem uma clara evidência da influência da fotoquímica e das condições meteorológicas na magnitude e nos padrões de variação temporal dos níveis de ozono, no local de estudo. Séries temporais mais longas juntamente com outras fontes de dados são, no entanto, necessárias para proceder a uma análise mais aprofundada da influência das alterações climáticas sobre as dinâmicas de curto e longo termo do ozono troposférico.

Abstract

Ground-level ozone is a photochemical oxidant which may cause harmful effects to both human health and the environment. Surface ozone at ambient concentrations has caused damage in natural ecosystems, agricultural croplands and buildings. Furthermore, ozone also acts as a potent greenhouse gas. Although ozone is known to be a natural atmospheric constituent, its levels and dynamics are not well understood. With the purpose of fulfilling an important gap concerning air quality in the North-eastern region of Portugal, surface ozone together with air temperature and other conventional meteorological parameters have been monitored in the city of Bragança, Portugal. This study started in April 2006 and will continue throughout the next years.

Using long-term hourly observations, seasonal and diel cycles of ozone concentration and air temperature were estimated to examine and compare the temporal evolution of both environmental parameters over the past four years. Both ozone and air temperature followed a characteristic diel and seasonal patterns with maxima in spring/summer afternoons and minima at night or in the early morning hours in the winter. The highest mean values of

ozone concentration were observed from May to August, between 15:00 and 18:00, and the lowest levels were registered in the winter months predominantly at daybreaks. This temporal pattern together with the linear relationship found between ozone concentrations and air temperature readily emphasise the impact of photochemistry and weather conditions on magnitude and variability of ozone concentrations. Longer time series together with other data sources are, however, necessary to perform a deeper analysis of climate change influence on the short and long-term variability of ground-level ozone.

1. Introdução

O ozono troposférico é o principal agente fotoquímico da atmosfera. Este poluente surge nas camadas mais baixas da atmosfera por via de uma complexa série de reacções que envolvem óxidos de azoto (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV) na presença de luz solar (Liu et al., 1987; Aneja et al. 1993). Muitos investigadores têm demonstrado que os oxidantes fotoquímicos atmosféricos são formados, em geral, próximo das áreas urbanas e industriais com elevada concentração de fontes antropogénicas e que o transporte a longas distâncias desses oxidantes e dos seus precursores das regiões de maior densidade populacional pode contribuir para elevar os níveis de oxidantes em regiões muito afastadas e menos povoadas (Wolff et al. 1982; Bloomer et al., 2010). As intrusões estratosféricas de ozono são também apontadas como um factor que pode contribuir para o aumento das concentrações de ozono, particularmente na Primavera (Viezee et al., 1983).

O ozono troposférico está associado a uma vasta gama de efeitos nocivos quer a nível da saúde humana, quer a nível do ambiente. Quando entra em contacto com os mais variados elementos da superfície, intervém activamente na redução do tempo de vida médio de materiais economicamente importantes, na redução da produção e perda de qualidade dos produtos agrícolas, na diminuição da vitalidade das florestas e dos ecossistemas naturais e, ainda, na saúde e bem-estar das populações (Lippmann, 1989; OMS, 2004). O ozono troposférico é também um gás de efeito estufa com uma contribuição relevante para o aquecimento global (Forster et al., 2007).

Os efeitos na saúde humana e nos mais variados elementos da natureza, associados à presença de ozono na atmosfera superficial, têm sido reconhecidos pela União Europeia, que, além de promover um vasto pacote de medidas de controlo das emissões dos precursores de ozono, tem criado legislação no sentido de mitigar os problemas associados ao ozono superficial. A Directiva 2002/3/CE, transposta para legislação nacional pelo Decreto-Lei nº 320/2003, fixou um conjunto de parâmetros que visam a protecção da saúde humana e da vegetação a curto e a longo prazo, entre os quais: o valor-alvo para protecção da saúde humana estabelecido em 120 µg m⁻³ para o máximo diário das médias octo-horárias deslizantes; o limiar de informação ao público, que é o nível acima do qual uma exposição de curta duração acarreta riscos para a saúde de grupos particularmente sensíveis fixado em 180 µg m⁻³ para as médias horárias.

Apesar das melhorias que se têm registado nos últimos anos, as violações dos níveis de protecção estabelecidos para o ozono continuam a ser uma constante nos países da união europeia, em particular nos meses de verão (EEA, 2010). Em Portugal, uma grande parte das excedências dos valores-alvo para a protecção da saúde humana, protecção da vegetação, bem como dos limiares de informação e de alerta ao público, têm sido registadas na região norte interior do país, em áreas rurais (APA, 2008; EEA, 2010). As excedências ocorrem preferencialmente em dias de temperatura elevada e céu claro, em resultado da influência da radiação solar, da temperatura e de outros aspectos de natureza climática no aumento da produção fotoquímica do ozono. Acresce ainda o facto de nas zonas de tráfego intenso haver uma maior remoção de ozono através de reacções químicas entre este poluente e o NO emitido pelos automóveis, enquanto nas zonas rurais, em consequência das menores concentrações de NO este tipo de remoção é menor, originando concentrações de ozono mais elevadas (Blommer, 2010). A ocorrência destes

incumprimentos faz do ozono superficial uma das principais fontes de preocupação no que diz respeito à qualidade do ar.

Com o objectivo de colmatar uma lacuna de informação existente para a região Norte Interior de Portugal, contribuindo concomitantemente para um melhor conhecimento dos níveis de qualidade do ar para esta região, o Instituto Politécnico de Bragança avançou em 2006 para a monitorização deste poluente atmosférico.

Neste artigo, descrevem-se os padrões de variação temporal das concentrações de ozono superficial observadas em Bragança nos últimos 5 anos, contribuindo-se desta forma para melhorar o conhecimento acerca dos níveis e dos mecanismos que regulam a formação do ozono superficial nesta região do país.

2. Material e Métodos

2.1 Local de Estudo

Bragança é uma cidade média localizada numa região rural no Nordeste de Portugal, ocupando actualmente uma área de aproximadamente 25 km². A população aumentou de cerca de 6 000 habitantes em 1910 para cerca de 23 000 habitantes em 2001, não incluindo os cerca de 5000 estudantes do ensino superior que são uma parte significativa da população residente. A topografia apresenta formas distintas, apresentando uma variação altimétrica de 500 a 800 metros, sensivelmente. As condições climáticas são semelhantes ao clima continental de outras regiões europeias que estão distantes da influência do Oceano Atlântico, apresentando Invernos longos e frios e Verões curtos e quentes. No Inverno, a ocorrência de temperaturas negativas durante a noite é bastante frequente, enquanto no Verão as temperaturas máximas podem atingir os 40 °C.

No que diz respeito a outros factores com influência directa na qualidade do ar, o transporte rodoviário é talvez a principal fonte de poluição atmosférica. De acordo com as estatísticas fornecidas pelo Instituto de Seguros de Portugal, a frota de veículos em Bragança aumentou de cerca de 20 000 em 2004 para cerca de 25 000 veículos em 2007. O tráfego urbano não é muito intenso, sendo que o fluxo médio de tráfego na principal artéria urbana, durante o dia, é de cerca de 1000-1500 veículos por hora. O aquecimento doméstico é outra fonte de poluição que assume particular importância no Inverno, quando grandes quantidades de gás natural, diesel e madeira são queimados durante o dia e noite. As emissões industriais locais têm um peso pouco significativo na poluição do ar, face à dimensão e à natureza das indústrias presentes. A construção é talvez a mais importante fonte industrial de poluentes atmosféricos, apesar de nos últimos anos ter vindo a sofrer um decréscimo substancial. A qualidade do ar em Bragança é também, embora com pouca frequência, influenciada por poluição vinda de áreas distantes, principalmente do norte de Espanha.

2.2 Instrumentação e Informação Recolhida

Os níveis atmosféricos de ozono foram obtidos numa estação instalada no Campus do Instituto Politécnico de Bragança, uma das áreas verdes com maior expressão existente dentro o perímetro urbano. As medições iniciaram-se em Abril de 2006, usando para o efeito um analisador fotométrico de UV da marca Horiba, modelo APOA 360. Paralelamente, foram também monitorizados, noutra zona da cidade, junto à Câmara Municipal, parâmetros meteorológicos convencionais como a velocidade e a direcção do vento, a temperatura e a humidade relativa do ar, a radiação solar e a precipitação. A temperatura e a humidade relativa do ar foram medidas com um termo-higrómetro (CS215, Campbell Scientific, Inc.). A radiação solar foi medida com um piranómetro (CS300, Campbell Scientific, Inc.). A velocidade e direcção do vento foram medidas por um monitor de vento (modelo 05103, R.M.Young Company). Os registos meteorológicos foram iniciados cerca de 6 meses mais tarde relativamente ao início da recolha de dados de ozono.

As séries temporais são constituídas por quase 40000 registos horários e apresentam algumas descontinuidades, mas, de um modo geral, a eficiência de recolha de dados durante o período em análise foi elevada, tendo atingido valores superiores a 90%.

3. Resultados

2.1 Características da variação temporal da temperatura e do ozono superficial

A avaliação dos padrões temporais de curto e de longo termo dos níveis atmosféricos de ozono e da temperatura do ar teve por base a determinação de parâmetros estatísticos de conjuntos específicos dos dados horários disponíveis no período em análise. Em particular, avaliou-se a variação ao longo das horas do dia, dos dias da semana, dos dias do ano e dos meses do ano. Os parâmetros estatísticos, usados para descrever estas variações, foram a média aritmética, o H15, a mediana e o percentil 98. O H15 é um parâmetro de estatística robusta, correspondente ao valor médio de uma série temporal, distinguindo-se, todavia, da média aritmética pelo facto de atribuir um peso menor aos valores extremos (*outliers*) no cálculo da média. A sua utilização é, pois, uma forma prática e segura de filtrar a influência de *outliers*, que na maior parte dos casos estão associados a pequenas anomalias de funcionamento do equipamento. As diferenças entre os parâmetros estatísticos utilizados para representar a tendência central das variáveis não foram muito significativas, pelo que se optou por usar apenas o H15 e o percentil 98 na descrição do comportamento temporal das concentrações de ozono e da temperatura do ar.

Os principais resultados desta análise encontram-se ilustrados nas Figuras 1 a 4. A Figura 1 mostra o ciclo diário médio obtido para cada um dos anos e para o período global. Na Figura 2, apresenta-se a variação média ao longo dos vários dias da semana para cada ano e para o período global. Na Figura 3, o destaque vai para a variação mensal e finalmente a Figura 4 ilustra a evolução ao longo do ano, mas com uma resolução diária.

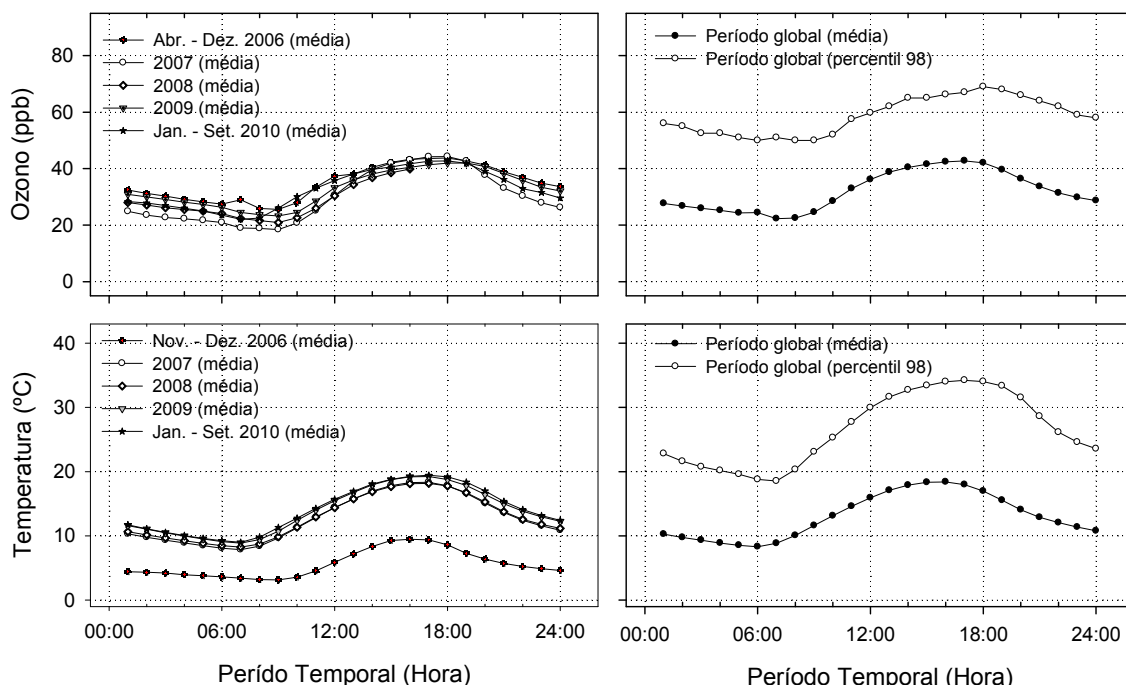


Figura 1. Variação horária média da temperatura e dos níveis atmosféricos de ozono para cada um dos anos do período compreendido entre Abril de 2006 e Setembro de 2010 e para o período global. Para o período global também se encontra representado o ciclo diário definido pelo percentil 98 dos valores horários. O eixo das abcissas corresponde ao tempo universal (UTC: Universal Time Coordinated) e o eixo das ordenadas representa a média (H15) e o percentil 98 dos valores disponíveis para cada hora do dia, para cada ano e para o período global.

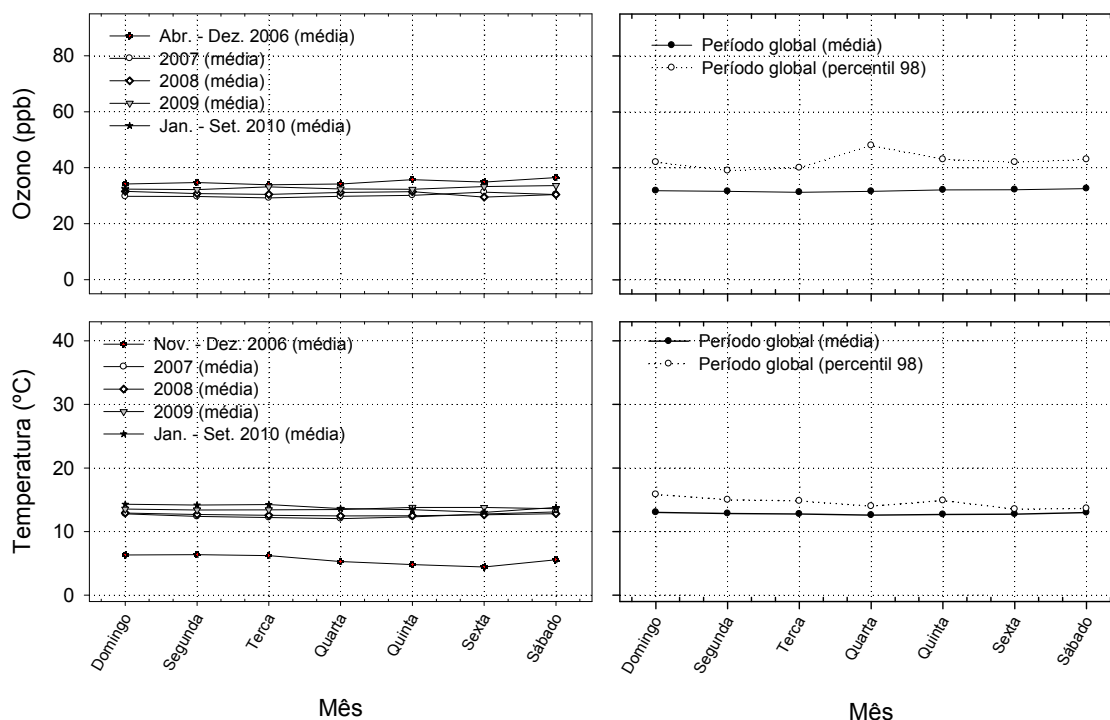


Figura 2. Variação média ao longo dos dias da semana da temperatura do ar e dos níveis atmosféricos de ozono para cada um dos anos do período compreendido entre Abril de 2006 e Setembro de 2010 e para o período global.

Exceptuando a Figura 2, relativa à variação ao longo dos dias da semana, todas as outras evidenciam a existência de padrões de variação temporal muito característicos quer para a concentração de ozono, quer para a temperatura do ar. De um modo geral, os padrões de curto-termo e de longo-termo apresentam natureza cíclica e exibem uma elevada persistência.

Relativamente ao perfil de variação diário, verifica-se que os níveis de ozono começam a aumentar logo após o nascer do sol, até atingirem valores máximos no início da tarde. A partir do final da tarde assiste-se a um decréscimo gradual que leva à existência habitual de níveis muito baixos durante a noite e no início da manhã. Em termos médios, a magnitude dos níveis de ozono registados à noite é de cerca de metade dos detectados a meio da tarde. A temperatura do ar apresenta igualmente um contraste dia/noite bastante acentuado, devido à elevada amplitude térmica que prevalece ao longo do ano nesta região, e segue uma variação diária muito similar à descrita anteriormente para o ozono. Alguns autores têm reportado a co-ocorrência destes contrastes significativos exibidos pelas concentrações de ozono e pela temperatura do ar (Piikki *et al.*, 2009).

Este comportamento diário dos níveis de ozono é um reflexo da importância da produção fotoquímica e do transporte vertical da atmosfera na abundância deste poluente na baixa troposfera (Zheng *et al.*, 2010). Não menos importante é também a relação que se pode estabelecer entre este ciclo diário do ozono e o perfil diário típico de emissões de precursores de ozono, principalmente em zonas urbanas, onde existe um contraste muito claro entre as emissões diurnas e as emissões nocturnas.

No entanto, ao analisarmos a variação ao longo dos dias da semana (Figura 2), a correlação potencial entre emissões de precursores e concentrações de ozono perde qualquer relevância, na medida em que não se vislumbrou qualquer tipo de variação consistente dos níveis de ozono ao longo da semana. Em consonância com o mesmo raciocínio aplicado anteriormente para um ciclo de 24 horas, seria de esperar a obtenção de um certo contraste entre as concentrações de ozono observadas em dias úteis e as observadas em dias de fim-de-semana, em resultado da redução do tráfego automóvel e do conseqüente decréscimo das emissões de precursores de ozono durante o fim-de-semana (Yarwood *et al.*, 2003). O

perfil semanal encontrado aproxima-se do comportamento expectável para áreas sub-urbanas e rurais, como já foi reportado por outros autores (Zheng *et al.*, 2010), sugerindo que a formação fotoquímica de ozono em Bragança não está associada a fontes locais. As concentrações estão principalmente associadas a processos regionais de produção e transporte/dispersão de ozono e dos precursores de outras regiões.

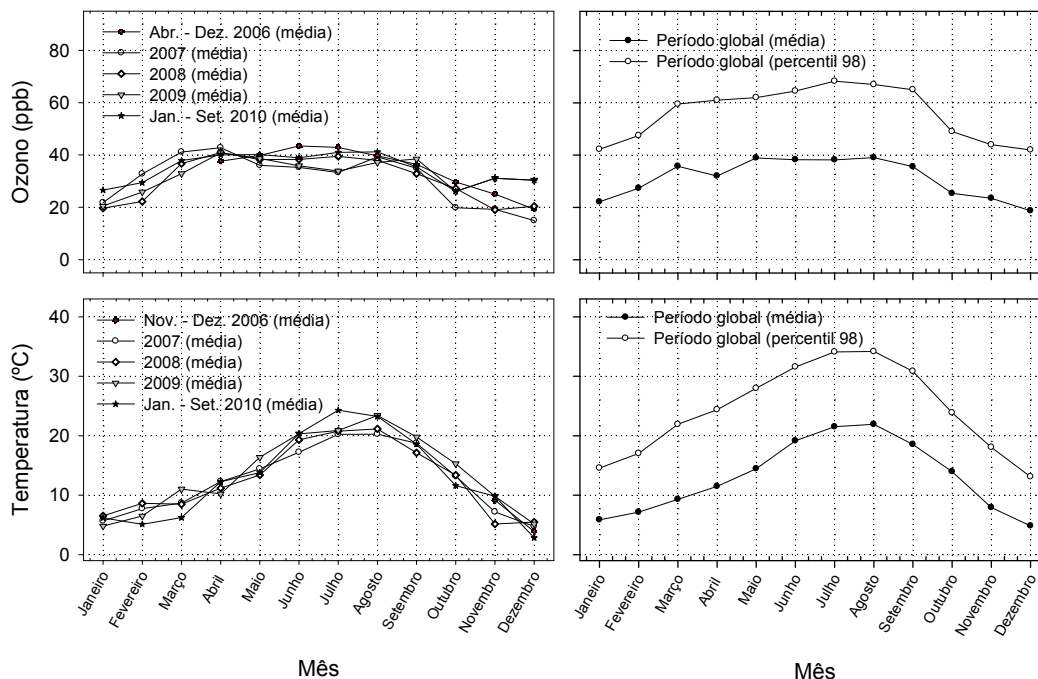


Figura 3. Variação média mensal da temperatura do ar e dos níveis de ozono superficial para cada um dos anos em análise e para o período global.

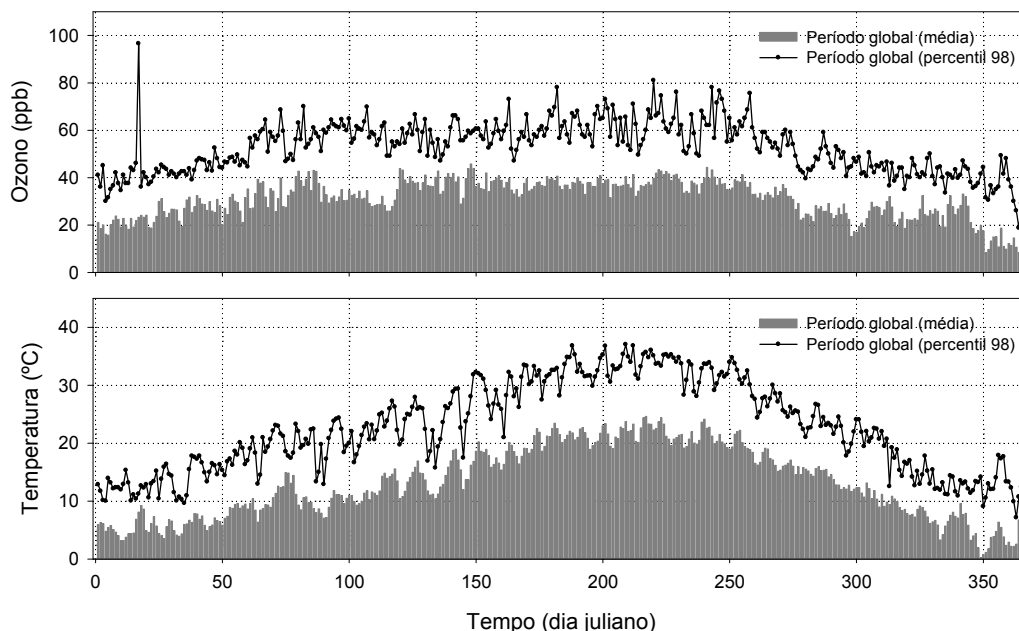


Figura 4. Ciclo anual das concentrações médias diárias de ozono e da temperatura do ar para o período compreendido entre Abril de 2006 e Setembro de 2010.

Quando se analisa a sazonalidade das concentrações de ozono e da temperatura (Figura 3 e 4), constata-se que os valores mais elevados são atingidos no Verão e, por vezes, na Primavera, enquanto os valores mais baixos são observados no Inverno. Esta tendência reforça também o papel crucial da radiação solar e das temperaturas elevadas nas taxas de

foto-oxidação dos precursores de ozono (Olszyna et al., 1997). Os valores por vezes relativamente elevados observados na Primavera indiciam o papel das intrusões estratosféricas no balanço material do ozono da camada superficial. A variação diária ao longo do ano permite ainda identificar a ocorrência de escassas situações episódicas, com ultrapassagem dos limiares de informação ao público, destacando-se um período relativamente curto em Janeiro de 2007, sendo revelador da complexidade da dinâmica de formação/destruição do ozono superficial.

2.2 Relações entre concentrações de ozono e temperatura do ar

De modo a compreender melhor a relação ou as relações entre os níveis de ozono e a temperatura do ar, estas duas variáveis foram representadas em gráficos 2D de dispersão (XY), para diferentes escalas temporais. Ao contrário do que se fez anteriormente, apenas se consideraram nesta análise os períodos com dados de ambas as variáveis. Na Figura 5 encontram-se as relações lineares obtidas entre as duas variáveis. Os valores usados foram os valores médios (H15) de ambas as variáveis referentes ao ciclo diário, à variação diária e mensal ao longo do ano e à variação entre anos.

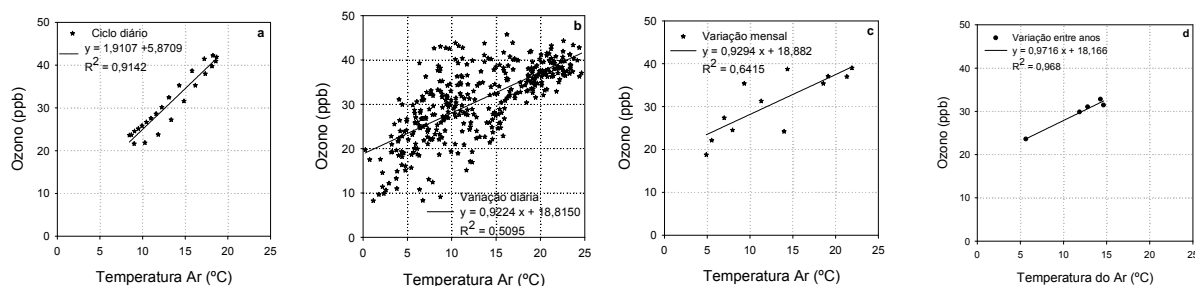


Figura 5: Concentrações de ozono superficial em função da temperatura do ar para diferentes escalas temporais: a) variação horária ao longo do dia; b) variação diária ao longo do ano; c) variação mensal ao longo do ano; d) variação anual.

Analisando a Figura 5 verificamos que as variações de curto e longo termo das concentrações de ozono estão correlacionadas positivamente com as variações da temperatura do ar, sugerindo que o aumento da temperatura conduz directamente ao aumento das concentrações de ozono, a uma taxa de aproximadamente 1-2 ppb/°C. Exceptuando a variação das concentrações de ozono superficial ao longo do dia, todas as outras descrevem a variação das concentrações de ozono superficial em função da temperatura de uma forma muito similar. No que concerne à relação existente entre os valores médios anuais das duas variáveis, o número de pontos é manifestamente reduzido e, além disso, não é suficientemente representativo do intervalo de temperaturas incluído na análise, porém, ainda assim, a figura 6 d) sugere que as variações anuais da temperatura explicam, pelo menos uma parte, da variação anual das concentrações de ozono superficial. Este facto não significa, todavia, que as variações dos níveis de ozono sejam induzidas directamente pela temperatura do ar. De facto, sendo a temperatura uma variável ambiental que reflecte outros processos atmosféricos, as relações anteriores podem indicar simplesmente que a dinâmica de variação do ozono é fortemente influenciada por fenómenos climáticos vários. Além disso, também é de realçar que esta relação pode advir da influência directa da temperatura nas emissões de compostos orgânicos voláteis biogénicos e antrópicos, bem como de NO_x de origem natural, podendo por esta via contribuir indirectamente para a alteração dos níveis de ozono.

3. Conclusões

O registo de concentrações de ozono superficial em Bragança, ao longo destes últimos 5 anos, permitiu criar a mais importante base de dados para esta região do país e avaliar as

variações de curto e de longo prazo deste poluente atmosférico. Os padrões diários e sazonais encontrados, com contrastes pronunciados entre o período diurno e o período nocturno, entre o Verão e o Inverno, são consentâneos com os perfis típicos de variação temporal, encontrados particularmente nas regiões rurais e urbanas de baixa altitude e com uma elevada amplitude térmica. Apesar dos vários factores envolvidos na dinâmica deste agente fotoquímico, parece inequívoco que os processos meteorológicos assumem um peso significativo e que um aumento da temperatura média global da superfície terrestre conduzirá a um aumento dos níveis deste poluente. Não obstante, é necessário dispor de séries temporais mais longas juntamente com outras fontes de dados como concentrações de precursores, trajectórias de massas de ar e condições sinópticas para proceder a uma análise mais profunda da influência das alterações climáticas sobre as dinâmicas de curto e longo termo do ozono troposférico. Futuramente, pretende-se desenvolver esforços adicionais com vista a caracterizar a origem e o transporte de ozono nesta região de Portugal.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao presidente da Escola Superior de Tecnologia e Gestão a cedência do espaço para instalar o equipamento de monitorização. Também uma palavra de apreço aos Serviços de Manutenção do IPB pela colaboração na instalação da estrutura de suporte. Um agradecimento especial ao João Azevedo pela leitura e pelos comentários partilhados com os autores.

Referências bibliográficas

- Aneja, V.P.; Claiborn, C.S.; Li, Z. Murthy, A., 1994. Trends, seasonal variations and analysis of high elevated nitric acid, ozone and hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, 28: 1781-1790.
- APA, 2008. Relatório do Estado do Ambiente. Agência Portuguesa do Ambiente. Portugal.
- Bloomer, B. J.; Vinnikov, K. Y.; Dickerson, R. R., 2010. Changes in seasonal and diurnal cycles of ozone and temperature in the eastern U.S.. *Atmospheric Environment*, 44: 2543-2551.
- EEA, 2010. Air pollution by ozone across Europe during summer 2009: Overview of exceedances of EC ozone threshold values for April–September 2009. Technical report No 2/2010, Copenhagen.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Lippmann, M., 1989. Health effects of ozone: a critical review. *Journal of Air Pollution Control Association*, 39: 672-695.
- Liu, S. C.; Trainer, M.; Fehsenfeld, F. F. C.; Parrish D. D.; Williams, Z. J.; Fahey, D. W.; Hubler, G.; Murphy, P. C., 1987. Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *Journal of Geophysical Research*, 92: 4191-4207.
- Olszyna, K. J.; Luria, M.; Meagher, J. F., 1997. The correlation of temperature and rural ozone levels in southeastern U.S.A.. *Atmospheric Environment*, 31 (18): 3011-3022.
- OMS, 2004. Health aspects of air pollution. Results from the WHO project "Systematic review of health aspects of air pollution in Europe". World Health Organization, Denmark.

- Piikki, K.; Klingberg, J.; Karlsson, G. P.; Karlsson, P. E.; Pleijel, H. 2009. Estimates of AOT ozone indices from time integrated ozone data and hourly air temperature measurements in
- Viezee, W.; Johnson, W.B.; Singh, H.B., 1983. Stratospheric ozone in the lower troposphere-II. Assessment of downward flux and ground level impact. *Atmospheric Environ.* , 17: 1979-1993.
- Wolff, G. T.; Kely, N. A.; Ferman, M. A., 1982. Source regions of summertime ozone and haze episodes in the eastern U.S. *Water, AirSoil Pollution*, 18: 65-81.
- Yarwood, G.; Stoeckenius, T. E.; Heiken, J. G.; Dunker, A. M., 2003. Modeling weekday/weekend ozone differences in the Los Angeles region for 1997. *Journal of Air & Waste management Association*, 53: 864-875.
- 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.