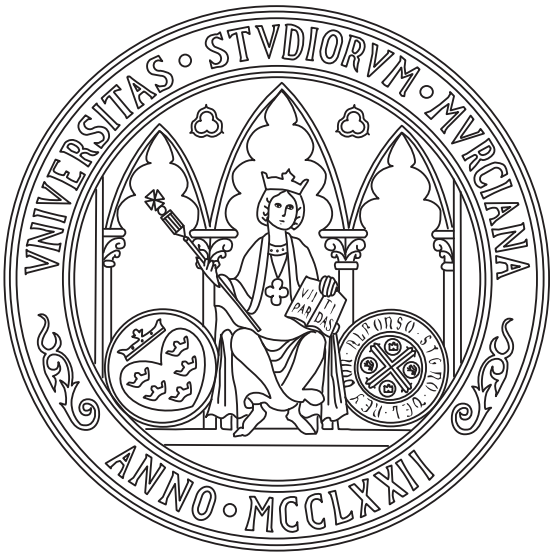


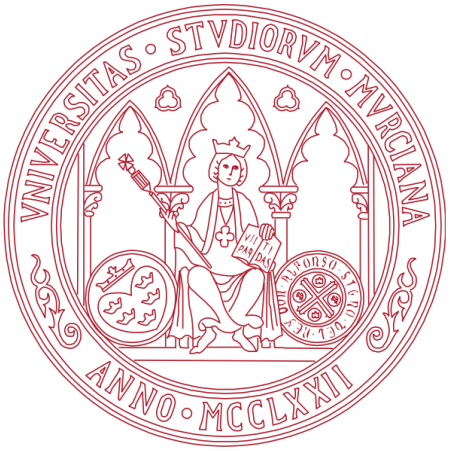
UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de la concentración de compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y ozono en el núcleo urbano de la ciudad de Cartagena y evaluación de la exposición de la población

Dª. Isabel Costa Gómez

2015



UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

"Estudio de la concentración de compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y ozono en el núcleo urbano de la ciudad de Cartagena y evaluación de la exposición de la población"

Presentada por: **Isabel Costa Gómez**

Dirigida por: **Dª. Antonia Baeza Caracena**

Codirigida por: **D. Enrique González Ferradás**

2015

AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos que deseo expresar son numerosos porque afortunadamente he contado con muchas personas que en algún momento, y de un modo u otro, me han brindado una ayuda sin la cual este trabajo no hubiera podido realizarse.

Mi especial agradecimiento es a Dña. Antonia Baeza Caracena, mi directora de tesis, por su inestimable orientación y colaboración, pero, principalmente por su apoyo incondicional en todas las situaciones vividas durante este periodo.

A D. Enrique Fernández Ferradás, mi codirector de tesis, por compartir conmigo su experiencia y su excelente y minuciosa acción correctiva.

A D. Agustín Miñana, por el interés y respaldo mostrado y por su compañía en las diversas visitas realizadas al Ayuntamiento de Cartagena.

A los miembros del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia por su cariño y acogida y mis profesores de Química, de los que me vienen a la cabeza demasiados nombres.

A D. Juan Carlos Casado por facilitarme el acceso a informes históricos de calidad de aire de Cartagena.

A la Policía Local de Cartagena y en especial al subinspector D. Eusebio Serna, por su preocupación y tesón en intentar aportar información sobre el tráfico en Cartagena, aunque finalmente no se dispusiera de ésta.

A todos los cartageneros que han colaborado rellenando la encuesta de exposición personal a COV y en particular a Javier Bermejo por su empeño en la distribución y a Francisco Romero por su ayuda en la digitalización.

A Daniel Bañón, por reavivar mi entusiasmo por la química, detonante para decidirme a continuar con este proyecto.

A Pedro Florenciano, por su inestimable admiración y apoyo mostrado.

A mis amigos, por su paciencia, por sus ánimos y por acompañarme en este camino y en especial a Rafael Martínez Sánchez, por llenar esta investigación de momentos inolvidables.

A D. Ángel Alfonso Gómez, por su apoyo incondicional.

A Lucas, mi mejor compañero de batalla.

A mis padres, por su cariño, por su ayuda y por haberme inculcado su pasión y admiración por la ciencia.

A mi familia y a todos aquellos compañeros y amigos que no han sido expresamente nombrados, pero que de un modo u otro han colaborado conmigo.

A mis padres

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN **7**
II. OBJETIVOS Y FINALIDAD 11
III. NORMATIVA SOBRE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA 13
III.1. Normativa europea 13
III.2. Normativa española 14
IV. DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN CARTAGENA 19
IV.1. Situación y características de Cartagena 19
IV.1.1. Orografía y clima de Cartagena 20
IV.1.2. Contexto económico 21
IV.1.3. Análisis de la población 22
IV.1.4. Principales fuentes de emisión 24
IV.1.4.1. Tráfico rodado. Parque de vehículos 24
IV.1.4.2. Actividad portuaria 26
IV.1.4.3. Astillero, arsenal militar y zona industrial 26
IV.2. Red de vigilancia de las emisiones de Cartagena 28
IV.2.1. Estación de Monpeán 29
IV.2.2. Estación de San Ginés 30
IV.2.3. Estación de Alumbres 31
IV.2.4. Estación de Valle de Escombreras 33
V. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 35
V.1. Contaminación atmosférica 35
V.2. Dispersión de contaminantes 38
V.2.1. Meteorología 39
V.2.1.1. Dispersión horizontal 39
V.2.1.2. Dispersión vertical. Estabilidad atmosférica 41
V.2.2. Topografía 50
V.3. Descripción de los contaminantes estudiados 51
V.3.1 Ozono 51
V.3.1.1. Formación y fuentes del ozono troposférico 53
V.3.1.2. Destrucción del ozono troposférico y estrategias de reducción 61
V.3.2. Óxidos de nitrógeno 64
V.3.2.1. El monóxido de dinitrógeno, N_2O 64
V.3.2.2. El monóxido de nitrógeno, NO 65

V.3.2.3. Dióxido de nitrógeno, NO2 65
V.3.2.4. NOx (Conjunto NO y NO_2) 66
V.3.2.5. Otros óxidos de nitrógeno 66
V.3.2.6. Formación y comportamiento de los óxidos de nitrógeno en la troposfera 67
V.3.2.7. Principales fuentes de óxidos de nitrógeno en la troposfera 70
V.3.3. Compuestos orgánicos volátiles 72
V.3.3.1. Los principales compuestos orgánicos volátiles 74
V.3.3.1.1. Alcanos: n-hexano y ciclohexano 74
V.3.3.1.2. Benceno 78
V.3.3.1.3. Tolueno 80
V.3.3.1.4. Etilbenceno 81
V.3.3.1.5. Xilenos 82
V.3.3.2. Principales fuentes urbanas de Compuestos Orgánicos Volátiles 83
V.3.3.2.1. Fuentes móviles 83
V.3.3.2.2. Otras fuentes de emisión 85
V.3.3.3. Vida media de los COV en la atmósfera 86
V.4. Concentración en interiores 87
V.4.1. Concentración de benceno en interiores 89
V.4.2. Concentración de tolueno y xilenos en interiores 90
V.4.3. Concentración de etilbenceno en interiores 90
V.4.4. Concentración de n-hexano y c-hexano en interiores 90
V.4.5. Concentración de NO_2 en interiores 90
V.4.6. Concentración de ozono en interiores 91
V.4.7. Ratios medios de contaminantes interior/exterior 91
V.5. Efectos de los contaminantes estudiados 92
V.5.1. Efectos producidos por el ozono 92
V.5.2. Efectos producidos por los óxidos de nitrógeno 101
V.5.3. Efectos producidos por los compuestos orgánicos volátiles 105
V.5.3.1. Toxicología del Benceno 105
V.5.3.2. Toxicología del Tolueno 110
V.5.3.3. Toxicología del Xileno 113

V.6. Exposición personal a contaminantes atmosféricos....114
V.6.1. Exposición personal....116
V.6.2. Dosis aplicada y dosis potencial....116
V.6.3. Relación entre exposición y dosis....117
V.6.4. Cálculo de la dosis potencial para el proceso de inhalación de contaminantes....117
V.7. Riesgo químico. Métodos de cálculo....118
V.7.1. Riesgo individual....118
V.7.2. Riesgo poblacional....119
V.7.3. Análisis de riesgo de compuestos cancerígenos, no cancerígenos 120
V.8. La técnica de captación pasiva....124
V.8.1. Captadores pasivos. Modelos cinéticos....125
V.8.1.1. Modelo cinético elemental....126
V.8.1.2. Otros modelos geométricos y cinéticos....128
V.8.2. Coeficientes de difusión de los contaminantes en aire....130
V.8.3. Geometrías y otras características de los captadores pasivos....130
V.8.4. Desorción de muestras....132
V.8.4.1. Desorción térmica....132
V.8.4.2. Desorción con disolventes....133
VI. INSTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA DE MEDIDA....137
VI.1. Elección de material y métodos....137
VI.2. Material utilizado....137
VI.2.1. Medidas ambientales: captador pasivo Radiello....137
VI.2.2. Equipos analíticos para las medidas ambientales....142
VI.2.2.1. Equipo analítico para la determinación de ozono y óxidos de nitrógeno....142
VI.2.2.2. Equipo analítico para la determinación de COV....144
VI.2.3. Encuesta sobre exposición personal....144
VI.2.4. Programas informáticos....146
VI.3. Estrategia de muestreo....147
VI.3.1. Selección y ubicación de los puntos de muestreo....149
VI.4. Métodos analíticos utilizados....154
VI.4.1. Determinación de ozono....154
VI.4.1.1. Principio químico....154
VI.4.1.2. Preparación de muestras....155
VI.4.1.3. Análisis de ozono por espectrofotometría visible....155

VI.4.1.4. Cálculo de la concentración de ozono en el aire.....156
VI.4.2. Determinación de dióxido de nitrógeno.....157
VI.4.2.1. Principio químico.....157
VI.4.2.2. Preparación de muestras 157
VI.4.2.3. Análisis de dióxido de nitrógeno (NO2) por espectrofotometría visible 158
VI.4.2.4. Cálculo de la concentración de dióxido de nitrógeno en aire 159
VI.4.3. Determinación de compuestos orgánicos volátiles 160
VI.4.3.1. Principio químico.....160
VI.4.3.2. Desorción líquida 160
VI.4.3.3. Análisis de compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases 160
VI.4.3.4. Cálculo de la concentración de compuestos orgánicos volátiles en el aire.....163
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 165
VII.1. Dispersión de contaminantes. Variables relacionadas 165
VII.1.1. Influencia de la dirección del viento.....165
VII.1.2. Influencia de la velocidad del viento 174
VII.1.3. Influencia de la humedad y de la temperatura 176
VII.1.4. Influencia de la orografía del terreno 177
VII.1.5. Categorización de la atmósfera.....180
VII.2. Resultados de concentraciones de contaminantes en aire durante el periodo de muestreo 183
VII.2.1. Concentración de ozono 183
VII.2.2. Concentración de dióxido de nitrógeno.....187
VII.2.3. Concentración de compuestos orgánicos volátiles 190
VII.3. Relación entre contaminantes.....201
VII.3.1. Relación entre las concentraciones de los distintos COV 202
VII.3.1.1. Estudio de COV de reactividad y velocidad de reacción similar 203
VII.3.1.1.1. Relación entre concentraciones de COV con velocidad de degradación lenta.....203
VII.3.1.1.2. Relación entre concentraciones de COV con velocidad de degradación rápida 207
VII.3.1.2. Relación entre las concentraciones de COV con reactividad y velocidad de degradación diferente.....209

VII.3.1.2.1. Relación entre concentraciones de COV con velocidad de degradación rápida frente a la lenta 209

VII.3.1.2.2. Relación entre concentraciones de COV con velocidad de degradación lenta frente a rápida 211

VII.3.2. Estudio de la relación entre las concentraciones de ozono, NO_2 y COV 213

VII.4. Comparación de los resultados del estudio con los obtenidos en la red de vigilancia de la C.A.R.M. 217

VII.4.1. Ubicación del periodo de muestreo en el total anual 217

VII.4.1.1. Tendencia anual de la concentración de ozono 218

VII.4.1.2. Tendencia anual de la concentración de dióxido de nitrógeno, NO2, y de óxidos de nitrógeno, NOx 223

VII.4.1.3. Tendencia anual de la concentración de compuestos orgánicos volátiles 231

VII.4.2. Concentración horaria de los contaminantes en la semana de muestreo 233

VII.4.2.1. Concentración horaria de ozono 233

VII.4.2.2. Concentración horaria de dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno 236

VII.4.2.3. Concentración horaria de COV 243

VII.5. Discusión de los resultados en relación a valores ambientales legales 246

VII.5.1. Discusión de los niveles de ozono en relación con la legislación vigente 246

VII.5.2. Discusión de los niveles de NO2 obtenidos en relación con la legislación vigente 248

VII.5.3. Discusión de los niveles de COV obtenidos en relación con la legislación vigente 252

VII.6. Exposición personal a benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, ciclohexano y n-hexano 253

VII.6.1. Información de base para el cálculo de la exposición personal ...254

VII.6.1.1. Determinación de la concentración en interiores 255

VII.6.1.2. Determinación de la concentración en exteriores 257

VII.6.2. Resultados de exposición personal a COV de la población de Cartagena 259

VII.6.2.1. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV 259

VII.6.2.2. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV, en función del sexo 261

VII.6.2.3. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV, en función de la edad 264

VII.6.2.4. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV, en función de la profesión.....270

VII.7. Estimación del riesgo y cálculo de dosis 285

VII.7.1. Estimación del riesgo a contraer leucemia por exposición a benceno 285

VII.7.1.1. Riesgo Unitario a contraer leucemia por benceno.....285

VII.7.1.2. Riesgo total de los habitantes de Cartagena 285

VII.7.2. Cálculo de la dosis de exposición a COV 286

VII.7.2.1. Cálculo de α.....287

VII.7.2.2. Determinación bibliográfica del caudal respiratorio 288

VII.7.2.3. Cálculo de la dosis.....288

VII.7.3. Riesgos para la población diferentes del cáncer.....289

VIII. CONCLUSIONES.....291

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....297

ANEXO I: INFORMACIÓN METEOROLÓGICA RECOGIDA DURANTE LA CAMPAÑA DE MUESTREO.....309

ANEXO II: RESULTADOS DE LAS CALIBRACIONES 317

ANEXO II.1. DETERMINACIÓN DE OZONO 317

ANEXO II.2. DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO....320

ANEXO II.3. DETERMINACIÓN DE COV.....322

ANEXO III: HOJAS DE CÁLCULO 325

ANEXO IV: ENCUESTA PERSONAL.....327

Capítulo I
Introducción

"¡Mira el universo,
qué silencio!
La noche,
ha cubierto el cielo,
con su mensaje de estrellas.
En horas como ésta,
uno se levanta y habla,
a los siglos,
a la historia,
al mundo"

Vladimir Maïakovski

I. INTRODUCCIÓN

La calidad del aire urbano es uno de los principales retos a los que actualmente se enfrenta la población mundial, sin embargo esta preocupación no es nueva. Ya en la antigua Roma, conscientes de las inevitables perturbaciones medioambientales que conlleva la convivencia ciudadana, se establecieron límites y mecanismos para solucionar este conflicto. En particular, el Derecho Romano consideraba incluido en el concepto de "posesión pacífica" el derecho a gozar de un inmueble sin padecer las inmisiones que pudiesen provenir de otros inmuebles y equipararon la inmisión a los actos de perturbación posesoria sancionados con el interdicto de retener (*uti possidetis*). Por tanto, concedieron dicho interdicto también frente a tales emisiones (Díaz-Bautista Cremades, A., 2007).

Este trabajo se centra en el estudio de la calidad del aire de la ciudad de Cartagena (España). La contaminación atmosférica es un problema, tanto local como transfronterizo, provocado por la emisión de determinadas sustancias contaminantes que, bien por sí solas, bien por reacción química, generan efectos perjudiciales para el medio ambiente y para la salud, sin olvidar los producidos sobre los materiales de construcción, las obras de arte, la agricultura, el clima y la visibilidad, entre otros.

En general, los niveles de contaminación del aire urbano han aumentado considerablemente en las últimas décadas debido al rápido crecimiento de las ciudades, a la expansión industrial, al uso extensivo de combustibles fósiles, a la agricultura intensiva y al incremento de vehículos de motor que invaden los núcleos poblacionales.

Los ciudadanos de Cartagena se encuentran especialmente sensibilizados con el problema debido a los severos grados de contaminación que ha venido sufriendo la ciudad desde el comienzo de la década de los setenta, provocados por la expansión industrial que experimentó el municipio durante los años 1950-60 y por la localización de la mayoría de las instalaciones industriales contaminantes en zonas muy cercanas a la ciudad.

Cartagena ha vivido situaciones alarmantes debidas a las emisiones industriales y a sus condiciones meteorológicas que no permiten la suficiente dispersión en aire de los compuestos químicos emitidos, ocasionando episodios puntuales con altos niveles de óxidos de azufre y partículas. En estos años se estima que la contaminación aportada por

la industria representaba más del 90% de la emisión total de partículas y más del 95% de la emisión de SO_2.

En los años comprendidos entre 1977 y 1980 las medias anuales de SO_2 se situaban entre los 200 y 300 $\mu g/m^3$, valores por encima de los límites legales del momento (menos restrictivos que los actuales). Así, el casco urbano de Cartagena y parte de su término municipal fueron declarados por el Real Decreto 1197/1979 zonas de aplicación de las medidas previstas para áreas de atmósfera contaminada en la ley de Protección del Medio Ambiente Atmosférico.

Esta situación llevó al Ayuntamiento de la ciudad a implantar un Servicio de Medio Ambiente para conocer tanto los niveles de inmisión como las emisiones de las industrias, y a establecer medidas para solucionar la contaminación del medio atmosférico (Guillén Pérez, J.J. et al, 1999, Informe Anual de Calidad del Aire de Cartagena, CARM).

Actualmente, con el cierre o traslado de la mayoría de estas grandes industrias, se ha comprobado que el tráfico de vehículos constituye una de las principales fuentes de contaminación del aire de Cartagena, aunque existen otros aportes adicionales, como son las gasolineras, el astillero y Arsenal militar, las instalaciones industriales ubicadas en el Valle de Escombreras y las industrias de pequeña-mediana escala que utilizan pinturas, adhesivos y/u otros compuestos orgánicos como disolventes.

En núcleos urbanos, la concentración de sustancias contaminantes en aire se ve ampliamente influenciada, además de por su actividad química y/o fotoquímica, por las condiciones dispersivas de la zona donde se emiten. Es conocido que zonas con niveles de tráfico de vehículos similares, donde no hay aportes extra de contaminantes, pueden presentar concentraciones de estas sustancias muy diferentes en función de la topología de las calles (orientación, anchura, altura de edificios, etc.), y de las condiciones meteorológicas, como las turbulencias de viento locales y la intensidad de la radiación solar, que afecta considerablemente a la reactividad fotoquímica de muchos compuestos.

Este estudio parte de un análisis de la meteorología, de la atípica orografía y de la topología de las calles de Cartagena, así como de la identificación de las principales fuentes de emisión de los compuestos químicos analizados.

La concentración de los contaminantes en aire se ha determinado mediante un muestreo representativo en el núcleo urbano, usando métodos de captación pasiva y

posterior análisis químico en el laboratorio. Toda la información recabada ha permitido la elaboración de mapas de concentración para cada contaminante, punto de partida esencial para catalogar las zonas en función de su nivel de contaminación y para evaluar la exposición personal y de la población.

Entender el comportamiento local de los contaminantes atmosféricos y la compleja relación entre las emisiones y la calidad del aire urbano permite diseñar estrategias efectivas para la reducción de la concentración de las sustancias más nocivas. Por otro lado, examinar la calidad del aire es fundamental para valorar la posible exposición humana, los impactos en la salud y el bienestar en general.

En el presente estudio se han evaluado ciertos compuestos orgánicos volátiles (COV), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el ozono troposférico. Los compuestos orgánicos volátiles (COV) pertenecen a un grupo heterogéneo de sustancias químicas caracterizados por sus presiones de vapor relativamente bajas. Los COV determinados son benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno, ciclohexano y n-hexano (también denominados como BTEX), que son típicos de las emisiones del tráfico de vehículos. Los óxidos de nitrógeno constituyen una mezcla múltiple en la que predomina NO y NO_2, y se denominan en su conjunto como NOx, ya que se encuentran interconectados a través de un equilibrio fotolítico y químico. El ozono, en cambio, es un contaminante secundario que se genera mediante reacciones fotoquímicas en las que participan compuestos orgánicos volátiles (COV) y óxidos de nitrógeno (principalmente NO_2) en presencia de luz solar.

Los resultados obtenidos hasta el momento muestran una clara asociación entre los distintos niveles de contaminación del aire por estos compuestos químicos y los consecuentes efectos sobre la salud. Estos efectos se ven influenciados, además de por la calidad del aire exterior, por los niveles de exposición personal, fuertemente dependientes de los hábitos de la población. En uno de sus últimos informes, la Unión Europea advierte que ciertos contaminantes pueden resultar nocivos, incluso en concentraciones inferiores a las consideradas hasta el momento.

Los efectos relacionados con la exposición humana a la contaminación atmosférica son muy diversos y de distinta severidad, destacando aquellos sobre el sistema respiratorio y el cardiovascular. Todos los estudios son concluyentes en cuanto a que la contaminación atmosférica constituye un riesgo para la salud de los ciudadanos.

En relación con la salud, el ozono troposférico y las partículas son dos de los contaminantes más preocupantes, cuya exposición puede acarrear consecuencias que van desde leves efectos en el sistema respiratorio a mortalidad prematura. Las partículas pueden emitirse directamente a la atmósfera (primarias) o formarse en ella (secundarias) a partir de gases como el dióxido de azufre (SO_2), los óxidos de nitrógeno (NOx) y el amoniaco (NH_3).

Por otro lado, la exposición a COV conlleva una gran variedad de efectos adversos para la salud, que incluyen asma, dolores de cabeza, irritaciones de las mucosas y, en el caso del benceno, un incremento de riesgo de ciertos tipos de cáncer.

Por todo esto, la calidad del aire es, cada vez más, motivo de preocupación para los Gobiernos, y tiene una especial atención en las políticas, tanto de la Unión Europea como del resto de países del mundo.

Capítulo II
Objetivos y Finalidad

"Dans la vie,
rien n'est à craindre,
tout est à comprendre".

Marie Curie

II. OBJETIVOS Y FINALIDAD

El objetivo de este estudio es evaluar la concentración de ciertos compuestos orgánicos volátiles -benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno, ciclohexano, n-hexano-, de ozono y de dióxido de nitrógeno en el núcleo urbano de Cartagena con la finalidad de entender los mecanismos responsables de la calidad del aire y poder así estimar, de la forma más exacta, la exposición personal de su población y los consecuentes riesgos para su salud.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

1. Determinar la concentración de contaminantes orgánicos volátiles aromáticos (COV), de dióxido de nitrógeno (NO_2) y de ozono (O_3) en el aire del núcleo urbano de Cartagena.
2. Evaluar la dispersión y/o acumulación de las sustancias químicas estudiadas en las calles de Cartagena, teniendo en cuenta la orografía y la topología de la ciudad, junto a la información meteorológica y la propia reactividad de cada compuesto.
3. Elaborar mapas de concentración para cada contaminante atmosférico medido y analizar los resultados obtenidos, con el fin de determinar patrones indicadores de su procedencia y su grado de dispersión.
4. Comprobar el grado de cumplimiento de la legislación ambiental vigente en cuanto a niveles de contaminación del aire urbano.
5. Estimar la exposición personal de la población de Cartagena a COV en función de sus diferentes estilos de vida, los patrones tiempo-actividad y los distintos microambientes de permanencia, tanto interiores como exteriores.
6. Valorar el riesgo de la población frente al benceno por su efecto carcinogénico.

Capítulo III
Normativa

"La razón siempre ha existido
Pero no siempre en una forma razonable".

Karl Marx

III. NORMATIVA SOBRE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

III.1. Normativa europea

La UE ha desarrollado políticas para controlar y minimizar las emisiones totales de cada Estado miembro, estableciendo límites legalmente vinculantes y no vinculantes en todo su territorio para determinados contaminantes dispersados en la atmósfera. La UE ha dispuesto normas para las partículas en suspensión (PM) de determinados tamaños, el ozono (O_3), el dióxido de azufre (SO_2), los óxidos de nitrógeno (NOx), el plomo (Pb) y otros contaminantes que pueden tener un efecto perjudicial para la salud humana y los ecosistemas.

Entre las principales disposiciones que establecen límites para los contaminantes cabe destacar la *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa,* y la *Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.*

La *Directiva 2008/50/CE* fija umbrales de evaluación por contaminante, criterios relativos al método de evaluación (en particular, la ubicación de puntos de muestreo), métodos de medición de referencia, valores límite (para la protección de la salud humana y del medio ambiente), niveles críticos para la protección de la vegetación y la lista de la información que debe figurar en los planes de acción estatales destinados a mejorar la calidad del aire.

De manera complementaria, existen una serie de normativas europeas que regulan aquellos sectores que constituyen fuentes de contaminación atmosférica.

Así, las emisiones de contaminantes atmosféricos del sector industrial están reglamentadas, entre otros, por la *Directiva 2010/75/UE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)* y la *Directiva 2001/80/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión*.

Las emisiones de los vehículos se han controlado a través de una serie de normas de rendimiento y carburantes, incluida la *Directiva 1998/70/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, del 13 de octubre de 1998, relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo* y las normas de emisiones de los vehículos, denominadas «normas Euro».

Las normas *Euro V* y *Euro VI* abarcan las emisiones de vehículos ligeros, incluidos los turismos, las furgonetas y los vehículos comerciales. Asimismo hay acuerdos internacionales sobre las emisiones de contaminantes atmosféricos en otros ámbitos de transporte, como el *Convenio Internacional de Prevención de la Contaminación Naval* de 1973 (MARPOL) de la Organización Marítima Internacional con sus protocolos adicionales, que regula las emisiones de dióxido de azufre en el transporte marítimo.

III.2. Normativa española

La normativa española vigente parte esencialmente de la *Directiva 2008/50/CE*, sobre gestión y evaluación de la calidad del aire ambiente anteriormente indicada y fija unos niveles máximos estatales de contaminantes en la atmósfera.

En particular, son de destacar, la *Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera* y el *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire ambiente*.

La *Ley 34/2007*, establece las bases nacionales en materia de prevención, vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica con el fin de evitar y cuando esto no sea posible, aminorar los daños que de ésta puedan derivarse para las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza. Esta ley aborda la gestión de la calidad del aire y la protección de la atmósfera a la luz de los principios de cautela y acción preventiva, de corrección de la contaminación en la fuente misma y de "*quien contamina paga*", y desde un planteamiento de corresponsabilidad, con un enfoque integral e integrador.

El *Real Decreto 102/2011 que* desarrolla esta Ley, entre otros aspectos, define y establece objetivos de calidad del aire[1] con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno, monóxido

[1] Nivel de cada contaminante, aisladamente o asociado con otros, cuyo establecimiento conlleva obligaciones conforme las condiciones que se determinen para cada uno de ellos.

de carbono, ozono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en el aire ambiente y la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire en relación con estas sustancias e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) distintos al benzo(a)pireno. Asimismo, establece métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones de los citados contaminantes, NH_3, el mercurio y los HAP y de los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel y los HAP.

Las comunidades autónomas son las encargadas de dividir su territorio en zonas de calidad del aire homogénea para evaluar dichos niveles, mediante mediciones, modelización, u otras técnicas. El resultado de la evaluación anual se presenta a la Comisión Europea para cumplir con los requisitos de información pública establecidos en las Directivas correspondientes.

En función del resultado de la evaluación la autoridad competente tomará medidas para gestionar la calidad del aire, siempre con el fin de mejorarla, o mantenerla donde sea óptima. En las zonas en las que se producen superaciones de los valores límite u objetivo, se han de elaborar planes de mejora de la calidad del aire.

Considerando todos los efectos que las sustancias químicas pueden provocar sobre los seres humanos, y con relación a las magnitudes que determinan el daño, se distinguen dos tipos de sustancias: aquellas cuyos efectos están relacionados con la dosis y las que su toxicidad depende de la concentración. Las primeras, se denominan también "dependientes del tiempo" mientras que las segundas se considera que tienen "valores techo". Hay contaminantes atmosféricos pertenecientes a ambos grupos, pero predominan fundamentalmente aquéllos cuyos efectos dependen del tiempo[2].

Así, la mayoría de los valores límite[3] ambientales o valores objetivo son concentraciones promedio en periodos específicos que no deben ser sobrepasadas para prevenir los efectos nocivos. Estas concentraciones pueden referirse a promedios temporales diversos: octohorarios, trimestrales, anuales, etc. La legislación indica, así mismo, el número máximo de veces que dichos valores no deben superarse y el margen de tolerancia admitido.

[2] González E. y Cols, 2003.

[3] Valor límite: nivel fijado basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, para el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado.

No obstante, conviene indicar que sobrepasar esporádicamente un determinado valor límite no significa que se produzcan de inmediato efectos negativos ya que dichos valores son, generalmente, conservadores.

Las Tablas III.1 y III.2 muestran los valores límite y objetivo para NO_2, benceno y CO establecidos en el Real Decreto 102/2011.

Tabla III.1. Valores límite para NO_2, benceno y CO establecidos por *Real Decreto 102/2011*

Valores límite		**Valor límite horario para la protección de la salud**	**Valor límite anual para la protección de la salud**	**Nivel crítico para la protección de la vegetación**[4]	**Umbral de alerta**[5]**.**
NO_2	**Valor límite**	200 µg/m^3 de NO_2 que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil	40 µg/m^3 de NO_2	30 µg/m^3 de NOx (expresado como NO_2)	400 µg/m^3
	Periodo de promedio	1 hora	1 año civil	1 año civil	-[6]
Benceno	**Valor límite**[7]	-	5 µg/m^3	-	-
	Periodo de promedio	-	1 año civil	-	-
CO	**Valor límite**	-	10 mg/m^3	-	-
	Periodo de promedio	-	Máxima diaria de las medias móviles octohorarias[8]	-	-

[4] Nivel crítico: nivel fijado con arreglo a conocimientos científicos por encima del cual pueden producirse efectos nocivos para algunos receptores como las plantas, árboles o ecosistemas naturales pero no para el hombre.

[5] Umbral de alerta: un nivel a partir del cual una exposición de breve duración supone un riesgo para la salud humana que afecta al conjunto de la población y requiere la adopción de medidas inmediatas por parte de las Administraciones competentes.

[6] Se considerará superado cuando durante tres horas consecutivas se exceda dicho valor cada hora en lugares representativos de la calidad del aire en un área de, como mínimo, 100 km² o en una zona o aglomeración entera, tomando la superficie que sea menor.

[7] Margen de tolerancia: 5 µg/m^3 a 13 de diciembre de 2000, porcentaje que se reducirá el 1 de enero de 2006 y en lo sucesivo, cada 12 meses, en 1 µg/m^3 hasta alcanzar un 0% el 1 de enero de 2010. 5 µg/m^3, en las zonas y aglomeraciones en las que se haya concedido una prórroga de acuerdo con el artículo 23.

[8] La concentración máxima de las medias móviles octohorarias correspondientes a un día se escogerá examinando las medias móviles de ocho horas, calculadas a partir de datos horarios y que se actualizarán cada hora. Cada media octohoraria así calculada se atribuirá al día en que termine el período, es decir, el primer período de cálculo para cualquier día dado será el período que comience a las 17:00 de la víspera y termine a la 1:00 de ese día; el último período de cálculo para cualquier día dado será el que transcurra entre las 16:00 y las 24:00 de ese día.

Los valores límite y el nivel crítico se expresarán en $\mu g/m^3$. El volumen debe ser referido a una temperatura de 293 K y a una presión de 101,3 kPa.

Tabla III.2. Valores objetivo y objetivos a largo plazo relativos al ozono troposférico establecidos por el *Real Decreto 102/2011*

O_3	**Valor objetivo**		**Objetivo a largo plazo**		**Umbral**	
	Protección de la salud humana	**Protección de la vegetación**	**Protección de la salud humana**	**Protección de la vegetación**	**Información**	**Alerta**
Valor	120 $\mu g/m^3$ que no deberá superarse más de 25 días por cada año civil de promedio en un período de 3 años[9]	18 000 $\mu g/m^3 \cdot h$ de promedio en un período de 5 años	120 $\mu g/m^3$	6000 $\mu g/m^3 \cdot h$	180 $\mu g/m^3$	240 $\mu g/m^3$
Parámetro	Máxima diaria de las medias móviles octohorarias.	AOT40[10], calculado a partir de valores horarios de mayo a julio	Máxima diaria de las medias móviles octohorarias en un año civil	AOT40, calculado a partir de valores horarios de mayo a julio	Promedio horario	Promedio horario[11]

En la Tabla III.3 se encuentran los umbrales superior e inferior de información para NO_2, NOx, CO y benceno fijados en el citado Real Decreto.

[9] Si las medias de tres o cinco años no pueden determinarse a partir de una serie completa y consecutiva de datos anuales, los datos anuales mínimos necesarios para verificar el cumplimiento de los valores objetivo serán los siguientes: Para el valor objetivo relativo a la protección de la salud humana: datos válidos correspondientes a un año. Para el valor objetivo relativo a la protección de la vegetación: datos válidos correspondientes a tres años.

[10] El valor AOT40, acrónimo de "Accumulated Ozone Exposure over a threshold of 40 Parts Per Billion", se expresa en [$\mu g/m^3$] × h y es la suma de la diferencia entre las concentraciones horarias superiores a los 80 $\mu g/m^3$, equivalente a 40 nmol/mol o 40 partes por mil millones en volumen, y 80 $\mu g/m^3$ a lo largo de un período dado utilizando únicamente los valores horarios medidos entre las 8:00 y las 20:00 horas, HEC, cada día, o la correspondiente para las regiones ultraperiféricas.

[11] A efectos de la aplicación del artículo 25, la superación del umbral se debe medir o prever durante tres horas consecutivas.

Tabla III.3. Umbrales superior e inferior de evaluación para NO_2, NOx, benceno y CO establecidos por el *Real Decreto 102/2011*

Real Decreto 102/2011		**Umbral superior de evaluación**	**Umbral inferior de evaluación**
NO_2	**Valor límite horario para la protección de la salud humana**	70% del valor límite (140 µg/m^3 que no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil)	50% del valor límite (100 µg/m^3 que no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año civil)
	Valor límite anual para la protección de la salud humana	80% del valor límite (32 µg/m^3)	65% del valor límite (26 µg/m^3)
NOx	**Nivel crítico anual para la protección de la vegetación y los ecosistemas**	80% del nivel crítico (24 µg/m^3 expresado como NO_2)	65% del nivel crítico (19,5 µg/m^3, expresado como NO_2)
Benceno	**Media anual**	70% del valor límite (3,5 µg/m^3)	40% del valor límite (2 µg/m^3)
CO	**Media anual**	70% del valor límite (7 µg/m^3)	50% del valor límite (5 µg/m^3)

Capítulo IV
Determinación de contaminantes en Cartagena

"Con esto poco a poco, llegué al puerto
a quien los de Cartago dieron nombre,
cerrado a todos vientos y encubierto.
A cuyo claro y sin igual renombre
se postran cuantos puertos el mar baña,
descubre el sol y ha navegado el hombre"

Viaje al Parnaso, Miguel de Cervantes

IV. DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN CARTAGENA

IV.1. Situación y características de Cartagena

La ciudad objeto de este estudio es Cartagena, una antigua localidad fundada por el general cartaginés Asdrúbal y denominada Quart Hadast, hacia el año 227 a.C., donde la práctica de la minería y de las fundiciones es conocida desde la antigüedad. El municipio se ubica en el sureste de España, al este de la provincia de Murcia, y está delimitado por las orillas del Mar Mediterráneo y de la laguna salada denominada Mar Menor (Figura IV.1). La urbe está abrigada de los vientos fríos del norte por la cordillera penibética y abierta a las suaves brisas mediterráneas.

La calidad del aire en una región, está determinada, además de por las fuentes de emisión existentes, por la dinámica de sus contaminantes, es decir por los procesos físico-químicos que tienen lugar en la atmósfera y que siguen unas pautas espaciales y temporales características. Además existen otros factores, propios de cada región, que determinan la evolución de las concentraciones de dichas sustancias:

- La orografía de la zona, que condiciona los procesos de dispersión y transporte.
- Las condiciones atmosféricas y meteorológicas: conocimiento tanto de circulaciones -que provocan el transporte de la masa aérea dentro de zonas limitadas por la orografía- como de procesos atmosféricos recurrentes y variables meteorológicas (como velocidad y dirección de viento, temperatura, radiación solar y humedad relativa).
- El análisis poblacional: distribución y hábitos de la población.
- La distribución geográfica de las principales fuentes de emisión: tráfico rodado y actividad industrial.
- Las características químicas de la atmósfera: mayor o menor presencia de contaminantes primarios o secundarios, en función de si se trata de zona urbana o rural.
- Las reacciones químicas entre los contaminantes: pueden dar lugar a la transformación de las emisiones primarias en contaminantes secundarios. La dinámica de contaminantes, determinará por tanto, los procesos de dispersión

o acumulación de sustancias en la atmósfera, así como los niveles de la calidad del aire que respiramos.

IV.1.1. Orografía y clima de Cartagena

El área de Cartagena tiene superficie de 554,3 km^2, y su extensión municipal es de 4,9 km^2. El municipio de Cartagena limita al norte con Torre Pacheco, Murcia, Los Alcázares y San Javier; al este con La Unión y al oeste con Fuente Álamo y Mazarrón.

El casco histórico de la ciudad se encuentra flanqueado por cinco pequeñas colinas (Molinete, Monte Sacro, Monte de San José, Despeñaperros y Monte de la Concepción) que en origen formaban parte de una península que a su vez cerraba un estero conocido entonces como Mar de Mandarache, y la actual bahía en la que la ciudad se abre al mar Mediterráneo, un espacio resguardado entre las estribaciones montañosas de San Julián y Galeras, montes entre los que se sitúa la entrada al puerto de la ciudad.

El clima de la zona se define como subtropical mediterráneo árido o subárido, de abrigo topográfico o subtropical estepario. La posición marítima suaviza las temperaturas, si bien las precipitaciones difícilmente superan los 300 mm anuales, encontrándonos ante una de las zonas más áridas del país.

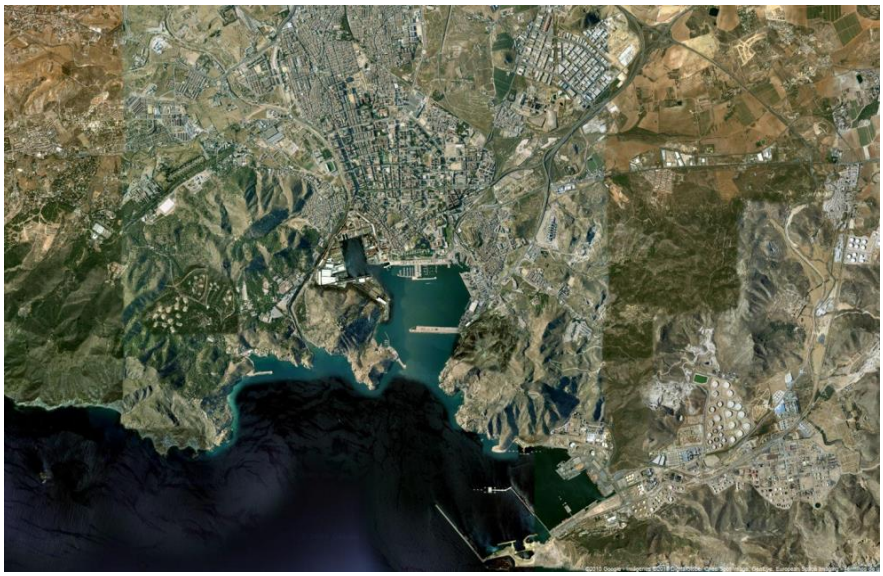


Figura IV.1. Foto satélite en la que se muestra la orografía de Cartagena (Google Maps)

El viento constituye uno de los factores climáticos más importantes de la comarca. Los flujos que predominan a lo largo del año son los del tercer cuadrante (viento del suroeste que suele llegar débil y desprovisto de humedad) y aquellos del primer cuadrante

(viento del noreste, procedente del Mar Mediterráneo, que sólo ocasiona lluvias cuando lo originan borrascas centradas en zonas próximas al golfo de Cádiz), debido al efecto de barrera que suponen las sierras litorales de las cordilleras Béticas, que favorecen un cambio de rumbo a suroeste, y a la canalización de los flujos en el portillo tectónico que constituye Cartagena y el Mar Menor.

Como consecuencia, el régimen pluvial no es homogéneo y la mayor parte de las lluvias se suelen concentrar en pocos días, en los que las precipitaciones suelen ser torrenciales. El agua de lluvia caída y medida por los observatorios de Cartagena y San Javier, es a todas luces exigua, pues las medias anuales suelen oscilar entre 136 y 400 milímetros como máximo. Por contraste, frente a esa situación meteorológica domina en general la abundancia de días soleados con vientos débiles o en calma, que caracteriza el clima templado y acogedor de la zona, pero que produce regímenes anticiclónicos muy estables, en los que las masas aéreas acumuladas en los valles o en el hondo del casco urbano y en su abrigado puerto, apenas presentan más que ligeros desplazamientos, pero casi sin renovarse, circunstancias que agudizan la contaminación atmosférica. La temperatura media anual ronda los 20ºC, con unas mínimas que no llegan a bajar de los 12ºC, como término medio, y una media de las máximas situada en torno a los 21ºC. En agosto, el mes más caluroso, la temperatura media es de 28º C.

Cuando el régimen de vientos corresponde a calmas o vientos flojos, las características topográficas y la ubicación de la zona industrial vienen a determinar condiciones de escasa ventilación, con masas de aire atrapadas entre cadenas montañosas en el hondo de Cartagena y en el valle de Escombreras, cuyo difícil drenaje se produce lentamente al Mediterráneo por la dársena, que se encuentra enmarcada por tierra por decenas de kilómetros de escarpadas montañas y, parcialmente hacia el mar, por la isla de Escombreras, que la abriga hacia el sur, la consecuencia es que el régimen de brisas locales produce el efecto contrario a su dispersión.

IV.1.2. Contexto económico

La economía de Cartagena se basó tradicionalmente en la explotación del plomo, plata y zinc de la sierra minera y el sector químico (sulfuro, abonos fosfatados, etc.). En la actualidad, agotados los filones mineros, Cartagena vive principalmente de la construcción y reparación naval, el refinado de petróleo, producción energética y fabricación de carburantes, y la exportación de aceite de oliva, frutas, cítricos, hortalizas,

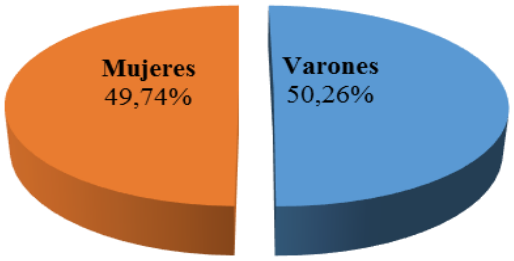
esparto, vino y productos metálicos. Así mismo, es una de las principales bases navales de España y un emergente destino turístico gracias a su denso patrimonio artístico, legado de más de 2.500 años de historia.

De su vasto patrimonio monumental destacan el Submarino Peral, el Teatro Romano, restos arqueológicos de época cartaginesa y romana, museos, fortalezas, baterías de costa, edificaciones de carácter militar y edificios modernistas y neoclásicos.

IV.1.3. Análisis de la población

La población total de la zona asciende a 358.927 habitantes. Cartagena muestra una dinámica creciente con un 2 % más de población con respecto al año 2010 y más de un 24% de crecimiento en el período 2002-2012. El municipio de Cartagena, con 216.655 habitantes, es el segundo núcleo de población de la Región, sólo por detrás de Murcia. Con 303 hab./km^2 el área de Cartagena muestra una de las más elevadas densidades de población de la Región. Destaca la densidad poblacional del municipio de Cartagena con 388 hab./km^2 (INE, 2012)[12].

La Figura V.2 muestra el reparto de la población de Cartagena por sexo:



Total habitantes	Mujeres	Varones
216.655	107.758	108.897

Figura IV.2. Reparto de la población de Cartagena en función del sexo (INE, 2012)

En cuanto al reparto de población por edad y sexo, la franja más numerosa es la que se encuentra entre los 35 y los 39 años, tanto hombres como mujeres. (Ver Tabla IV.1 y Figura IV.3)

[12] www.ine.es

Tabla IV.1. Reparto de la población de Cartagena en función de la edad y el sexo (INE, 2012)

Edad	**< 5**	**De 5 a 9**	**De 10 a 14**	**De 15 a 19**	**De 20 a 24**	**De 25 a 29**	**De 30 a 34**	**De 35 a 39**	**De 40 a 44**	**De 45 a 49**	**De 50 a 54**
TOTAL	13.296	13.061	11.584	11.206	12.714	14.769	18.159	18.561	17.617	16.241	14.340
Hombres	6.874	6.835	5.932	5.824	6.632	7.655	9.782	9.955	9.278	8.403	7.181
Mujeres	6.422	6.226	5.652	5.382	6.082	7.113	8.378	8.606	8.339	7.838	7.159

Edad	**De 55 a 59**	**De 60 a 64**	**De 65 a 69**	**De 70 a 74**	**De 75 a 79**	**De 80 a 84**	**De 85 a 89**	**De 90 a 94**	**De 95 a 99**	**> 100**
TOTAL	11.554	10.108	8.854	7.591	7.161	5.078	2.813	844	184	21
Hombres	5.740	4.880	4.073	3.477	3.048	1.985	961	252	40	1
Mujeres	5.814	5.229	4.781	4.114	4.113	3.093	1.852	593	144	20

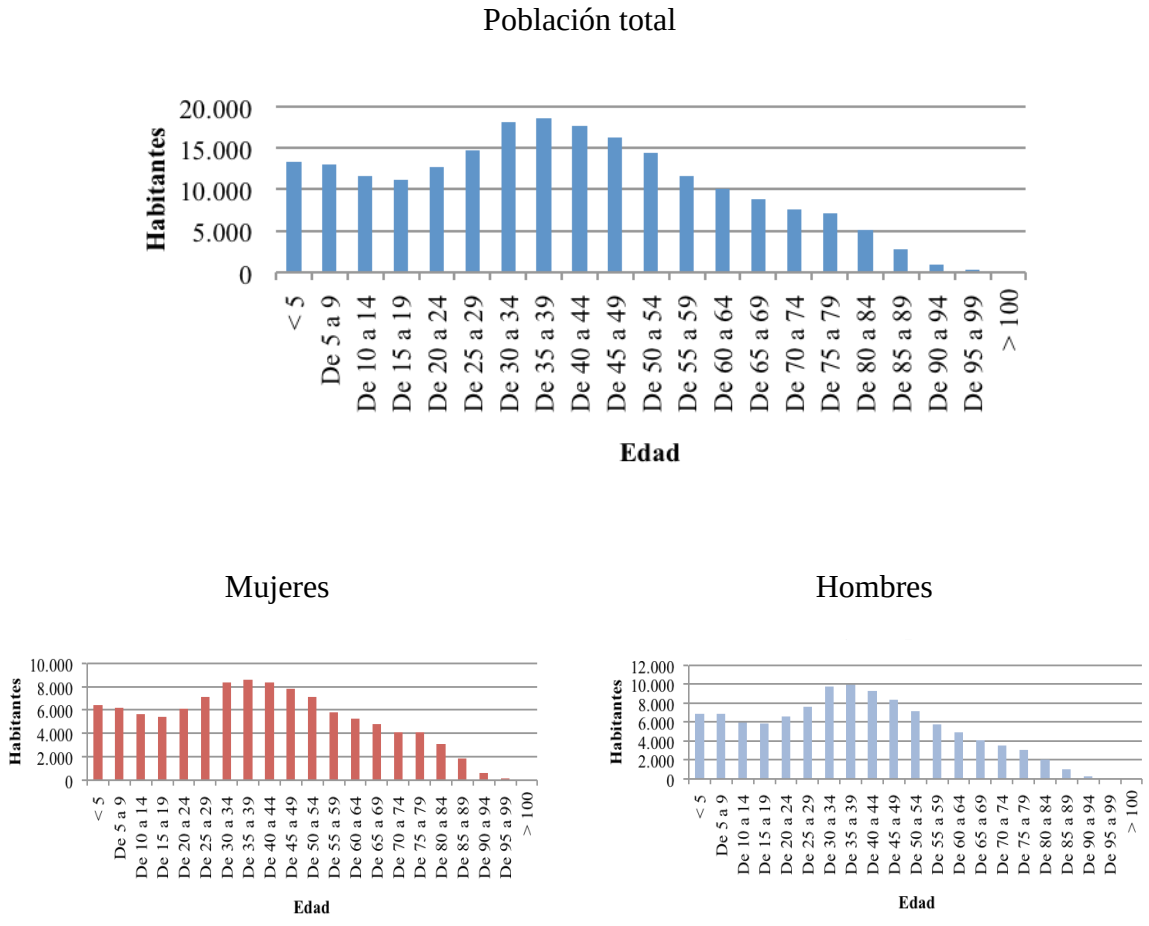


Figura IV.3. Reparto de la población de Cartagena en función de la edad y el sexo (INE, 2012)

IV.1.4. Principales fuentes de emisión

Para entender los niveles de concentración de contaminantes de la atmósfera de Cartagena, se deben evaluar las posibles fuentes de emisión propias de la zona, que son el tráfico de vehículos, las estaciones de servicio de repostaje de combustibles, la actividad portuaria, los astilleros, el Arsenal militar y las emisiones industriales del Valle de Escombreras.

IV.1.4.1. Tráfico rodado. Parque de vehículos

En Cartagena, respecto al tipo de vehículo, los turismos son los más numerosos, siendo el combustible más utilizado el gasoil (ver Tabla IV.2 y Figura IV.4).

Es de destacar que a lo largo de los últimos 15 años se ha producido un aumento en el número de vehículos que utilizan gasoil en detrimento de los de gasolina (ver Tabla IV.3 y Figura IV.5).

Tabla IV.2. Parque de vehículos de Cartagena en función del tipo de vehículo y el combustible utilizado (INE, 2012)

Tipo de vehículo	**Gasolina**	**Gas-oil**	**Otros combustibles**
Nº de vehículos	**57.172**	**82.054**	**2.233**
Turismos	43.301	63.288	7
Motocicletas	11.802	17	5
Camiones y furgonetas	1.501	16.390	4
Autobuses	4	264	-
Tractores Industriales	4	1.035	-
Otros vehículos	560	1.060	2.217

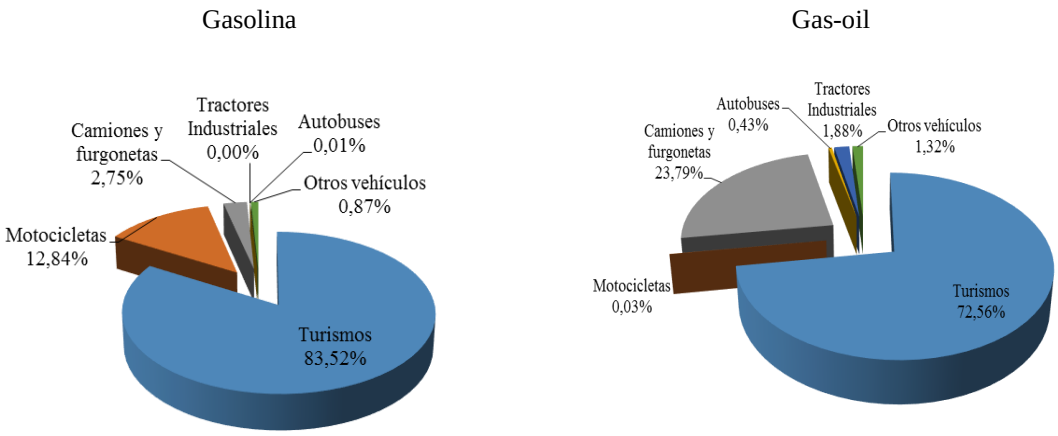


Figura IV.4. Parque de vehículos de gasolina y gasoil en Cartagena (INE, 2012)

Tabla IV.3. Evolución del parque de vehículos de Cartagena en función del combustible utilizado (INE, 2012)

Combustible	**Nº de vehículos matriculados por año**							
	2005	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**
Gasolina	62.751	63.130	62.687	62.578	61.137	60.257	59.401	57.172
Gasoil	66.817	72.863	77.584	79.558	80.527	81.872	82.563	82.054
Otros combustibles	1.965	2.120	2.234	2.289	2.279	2.307	2.323	2.233

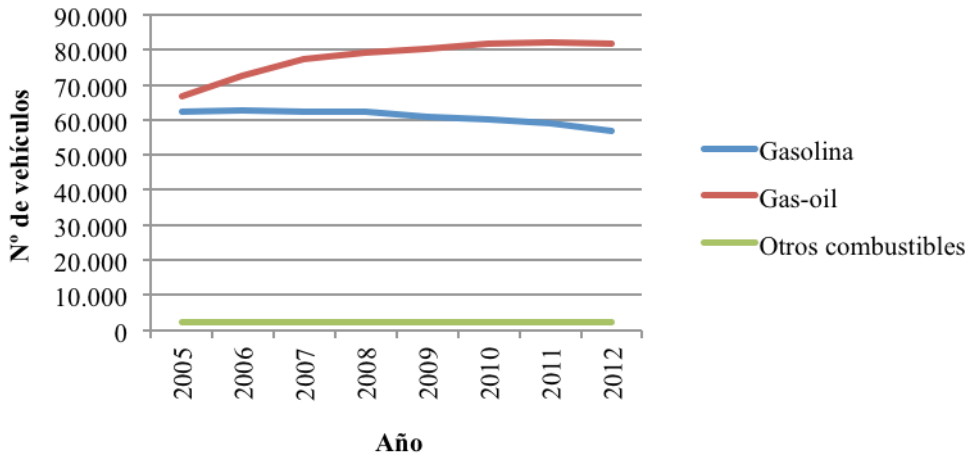


Figura IV.5. Evolución del parque de vehículos de Cartagena según tipo de combustible (INE, 2012)

En la Tabla IV.4 y en la Figura IV.6 se indica la evolución de la tasa de vehículos, siendo el año 2007, donde se aprecia un mayor número de vehículos por cada 1000 habitantes, año a partir del cual la evolución es negativa.

Tabla IV.4. Evolución de la tasa de vehículos por cada 1000 habitantes (INE, 2012)

Año	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**
Tasa	568	586	601	610	607	631	645	657	688	687	679	674	671	653

Figura IV.6. Evolución de la tasa de vehículos en Cartagena por cada 1000 habitantes (INE, 2012)

IV.1.4.2. Actividad portuaria

El puerto de Cartagena tiene una importante actividad tanto comercial como turística y constituye un destacado puerto deportivo. El transporte de mercancías cuenta con un movimiento de más de 29 millones de toneladas anuales y, el puerto supone una importante escala de cruceros, superando los 100.000 de pasajeros anuales los últimos años.

IV.1.4.3. Astillero, Arsenal militar y zona industrial

En Cartagena se encuentra un importante astillero, Navantia (la empresa pública española de construcción naval) que lleva a cabo actividades de construcción y reparación de buques tanto para la Armada como embarcaciones de recreo, carenado de naves, motores, etc. Se encuentra situado junto al Arsenal Militar de Cartagena, que es la base de apoyo logístico para los buques e instalaciones de la Armada en el Mediterráneo, su situación se muestra en la Figura IV.7.

La historia industrial reciente del Valle de Escombreras se remonta al año 1950 con la instalación de un importante complejo petroquímico que tras varias adquisiciones

por diferentes grupos acabaría perteneciendo a Repsol y una central térmica. Dichas instalaciones sufrieron varias ampliaciones consecutivas, y en el año 1957 se estableció la Central Térmica de Hidroeléctrica Española y Repsol Butano.

Diferentes industrias mostraron interés por el Valle, y así la planta de gas natural Enagas entra en funcionamiento en Escombreras en el año 1989 aumentando la presencia industrial. Los siguientes años están marcados por la construcción y puesta en marcha de otras plantas industriales como Aemedsa (1995), Química del Estroncio (2000), Iberdrola (2002), GDF Suez (2006) o la más reciente creación de la planta de lubricantes de Ilboc (2014).

Figura IV.7. Imagen de satélite con la situación del Valle de Escombreras (zona industrial), del puerto de Cartagena y del Astillero y Arsenal militar (Google Maps)

La historia industrial del Valle está marcada por una constante evolución de las empresas y ampliación de las capacidades de las diferentes instalaciones de las compañías. En los últimos años se han realizado importantes avances y desarrollos en infraestructuras, como son la mejora de los diferentes accesos al Valle, la ampliación de la dársena de Escombreras o la extensión de la línea de ferrocarril.

En el siglo XXI el Valle de Escombreras se perfila como un moderno enclave industrial ubicado estratégicamente en el Mediterráneo y conectado con el resto de la península mediante oleoductos y gasoductos.

IV.2. Red de vigilancia de las emisiones de Cartagena

La Región de Murcia tiene una Red de Vigilancia Atmosférica que se encarga de evaluar de forma sistemática la calidad del aire, en aplicación de las directivas europeas para los distintos contaminantes regulados.

Entre los años 1995 y 1998 la Administración Regional firmó una serie de convenios con las empresas potencialmente contaminadoras de la atmósfera para compartir los gastos de mantenimiento de las estaciones cumpliendo el principio de "quien contamina paga".

Actualmente la Región de Murcia cuenta con una Red de vigilancia que consta de 8 estaciones fijas (Alcantarilla, Aljorra, Alumbres, Caravaca, Lorca, Mompeán, San Basilio y Valle de Escombreras), ubicadas en los distintos puntos de las 6 zonas homogéneas en las que se divide la Región y 1 unidad móvil (ver Figura IV.8)

Figura IV.8. Imagen de la página Web de la CARM en la que se hace público el índice diario y horario de la calidad del aire ambiente en cada una de las estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica

En el núcleo urbano de Cartagena está situada la Estación de medida de calidad del aire de Mompeán y, en el momento en el que se realizó la campaña también la Estación de San Ginés, actualmente fuera de servicio. En la zona del Valle de Escombreras y Alumbres, se encuentran sendas Estaciones denominadas Valle y Alumbres.

IV.2.1. Estación de Mompeán

La Estación de Mompeán de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM está situada en la Calle Mompeán. En la Figura IV.9 se muestra su ubicación mediante una estrella amarilla.

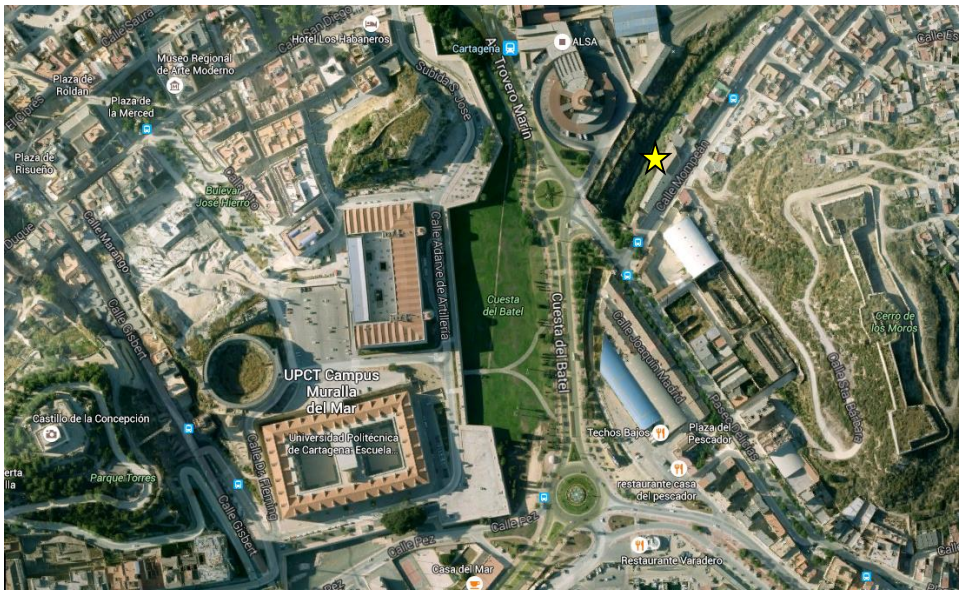


Figura IV.9. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de Mompeán (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

Las características de la Estación se detallan en la Figura IV.10 junto a una foto de la Estación.

Estación de Mompeán - Código nacional: 30016020	
Tipo	Urbana de fondo
Zona	Residencial
Funcionamiento	Automático
Distancia a vías de tráfico	50 m
Coordenadas UTM	30 S 678761 4163740

Figura IV.10. Imagen y características de la Estación de Mompeán de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

En la Tabla IV.5 se detallan los equipos analíticos y las técnicas de medida utilizadas para cada uno de los contaminantes evaluados.

Tabla IV.5. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de Mompeán de la Red de Vigilancia CARM

Contaminante	**Medida**	**Técnica Análisis**	**Marca**	**Modelo**	**Fecha Instalación**
SO_2	Automática	Fluorescencia UV	Thermo Electron	43B	1997
CO	Automática	Absorción IR	SIR	S5006	2007
NO, NO_2 y NO_X	Automática	Quimioluminiscencia	Monitor Europe	9841B	2009
PM_{10}	Automática	Micro-balanza	TEOM	1400AB	2004
Nivel sonoro equivalente	Automática	-	-	-	1996
O_3	Automática	Absorción ultravioleta	SIR	S5014	2010
Cd, As, Ni y $PM_{2,5}$	Manual	Gravimétrica	Digital	DHA-80	-

IV.2.2. Estación de San Ginés

En la Figura IV.11 se muestra la ubicación de la Estación de San Ginés de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM, actualmente fuera de uso.

Figura IV.11. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de San Ginés (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

Las características de la Estación se muestran en la Figura IV.12 junto a una foto de la Estación.

Estación de San Ginés	
Tipo	Urbana
Zona	Residencial
Funcionamiento	Automático
Distancia a vías de tráfico	50 m

Figura IV.12. Imagen y características de la Estación de San Ginés de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

En la Tabla IV.6 se relacionan los equipos analíticos y las técnicas de medida utilizadas para cada uno de los contaminantes evaluados.

Tabla IV.6. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de San Ginés de la Red de Vigilancia CARM

Contaminante	**Medida**	**Técnica Análisis**	**Marca**	**Modelo**	**Fecha Instalación**
SO_2	Automática	Fluorescencia UV	Teco	43B	1997
NO-NO_2	Automática	Quimioluminiscencia	Teco	42	1997
SPM	Automática	Gravimetría	Teom	1400	1991
O_3	Automática	Fotometría UV	Teco	49	1997

IV.2.3. Estación de Alumbres

La Estación de Alumbres es de tipo industrial, aunque se encuentra situada en una zona residencial próxima al Valle de Escombreras, su ubicación exacta se señala en la Figura IV.13.

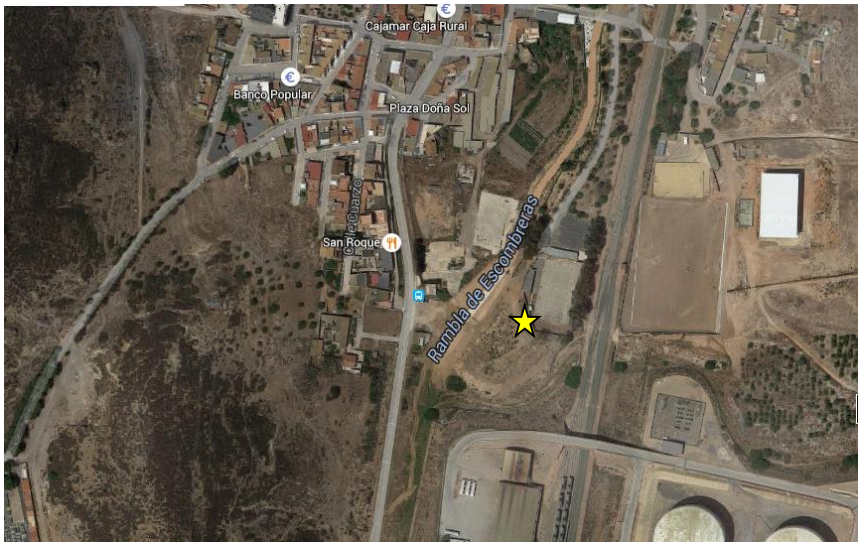


Figura IV.13. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de Alumbres (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

La figura IV.14 muestra una foto de la Estación de Alumbres y sus características:

Estación de Alumbres - Código nacional: 30016001	
Tipo	Industrial
Zona	Residencial
Funcionamiento	Automático
Distancia a vías de tráfico	100 m
Coordenadas UTM	30 S 684130 4164022

Figura IV.14. Imagen y características de la Estación de Alumbres de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

En la Tabla IV.7 se especifican los equipos analíticos y las técnicas de medida utilizadas para cada uno de los contaminantes estudiados.

Tabla IV.7. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de Alumbres de la Red de Vigilancia CARM

Contaminante	**Medida**	**Técnica Análisis**	**Marca**	**Modelo**	**Fecha Instalación**
SO_2	Automática	Fluorescencia UV	SIR	S5001	2007
PM10	Automática	Microbalanza Oscilante Elemento Cónico	R&P	1400ª	2004
NO, NO_2 y NOx	Automática	Quimioluminiscencia	THERMO	42i	2013
O_3	Automática	Absorción ultravioleta	SIR	S5014	2004
Benceno, tolueno y xileno	Automática	Cromatografía de gases	Syntech Spectras	GC955	2004

IV.2.4. Estación de Valle de Escombreras

La Estación de medida de Valle de Escombreras es de tipo industrial, en la Figura IV.15 se muestra su ubicación y en la Figura IV.16 sus características:

Figura IV.15. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de Valle de Escombreras (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

Estación de Valle - Código nacional: 30016021	
Tipo	Industrial
Zona	Industrial
Funcionamiento	Automático
Coordenadas UTM	30 S 683100 4160621

Figura IV.16. Imagen y características de la Estación de Valle de Escombreras de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

En la Tabla IV.8 se especifican los contaminantes medidos en esta estación, los equipos disponibles y las técnicas analíticas utilizadas.

Tabla IV.8. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de Valle de Escombreras de la Red de Vigilancia CARM

Contaminante	**Medida**	**Técnica Análisis**	**Marca**	**Modelo**	**Fecha Instalación**
SO_2	Automática	Fluorescencia pulsante	THERMO	43C	2008
PM_{10}	Automática	Microbalanza Oscilante Elemento Cónico (TEOM)	R&P	1400A	2004
NO, NO_2 y NOx	Automática	Quimioluminiscencia	MONITOR EUROPE	ML9841 B	2011
Velocidad y dirección de viento, T^a media, humedad relativa, presión barométrica y radiación solar	Automática	Meteorología	THEODOR FRIEDRICHS	4035.PPP PBG	2008

Capítulo V
Fundamentos teóricos

"Si es posible llegar a la completa adquisición del conocimiento,
no sólo debemos alcanzarlo,
sino también disfrutarlo"

Marco Tulio Cicerón

V. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

V.1. Contaminación atmosférica

Para estudiar la contaminación atmosférica, en primer lugar hay que conocer la atmósfera y su composición. Clásicamente la atmósfera se divide en capas diferentes con distinta composición y características físicas.

Las dos capas superiores, ionosfera y mesosfera, presentan concentraciones de gases muy inferiores al resto, aunque son fotoquímicamente activas, ya que absorben y dispersan la energía solar, influyendo directamente en la radiación que alcanzan las capas inferiores.

La estratosfera es la capa inmediatamente inferior, mucho menos extensa, pero con una concentración mayor de especies químicamente activas, radicales libres e iones.

En la zona inferior de esta capa, existe una concentración relativamente elevada de O_3, que da lugar a la denominación de esta región como capa de ozono estratosférico. En esta capa se produce la absorción de la mayor parte de la radiación ultravioleta.

La troposfera, capa inferior más próxima a la superficie terrestre, es la que, salvando los efectos a escala global como la reducción del O_3 estratosférico o el efecto invernadero, permite caracterizar la atmósfera como limpia o contaminada. En relación al transporte de contaminantes en esta capa, la zona inferior de la troposfera, denominada capa límite atmosférica, es la zona influenciada directamente en su flujo por la corteza terrestre, por lo que tiene su propio estudio y caracterización. Su altura puede variar considerablemente, dependiendo de las condiciones de flujo atmosférico, desde 200 m hasta más de 2 km sobre el suelo.

Desde el punto de vista químico, el aire troposférico es una mezcla de gases esencialmente oxidante, fundamentalmente debido al oxígeno y a la influencia de la energía solar. Este comportamiento marcará la mayoría de las reacciones que tienen lugar en la atmósfera. Desde el físico, el aire se comporta como un fluido en régimen turbulento, en lo que se denomina flujo libre, es decir, no encerrado por paredes sólidas. Los factores que condicionan este flujo son, el movimiento de la Tierra, la orografía y rugosidad de la superficie terrestre, las características reológicas del aire (densidad media, 1,204 kg/m^3, viscosidad absoluta, 0,1 kg/m·s) y los fenómenos de intercambio de energía que se

desarrollan en su seno (cambios de fase del agua, aporte de energía solar, superficie terrestre y océanos, etc.).

La troposfera y la capa límite atmosférica son, por tanto, las zonas de la atmósfera de mayor interés general para el estudio, caracterización y control de la contaminación atmosférica.

En general se entiende por contaminación atmosférica "la presencia en el aire de sustancias y formas de energía que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgos, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza". De esta definición se deduce que, el que una sustancia sea considerada contaminante o no, dependerá de los efectos que produzca sobre sus receptores.

La contaminación, como un proceso de impurificación de la atmósfera, tiene varios orígenes, por un lado están las emisiones de sustancias ajenas a la atmósfera, producidas por la erosión de la superficie terrestre, por los vientos, el transporte de polen, los incendios forestales o las erupciones volcánicas que lanzan a la atmósfera cantidades ingentes de gases y cenizas, lo que constituyen ejemplos de *contaminación natural*. Las emisiones de sustancias contaminantes debidas a las actividades producidas por el hombre, muy variadas y no controladas, que pueden romper el equilibrio de los ciclos biogeoquímicos, constituyen la *contaminación antropogénica*.

Los contaminantes atmosféricos, según su naturaleza, se pueden clasificar en *sustancias químicas* y *formas de energía*. Los contaminantes químicos, pueden clasificarse a su vez en *contaminantes primarios* y *secundarios*, siendo los primarios, los que son vertidos directamente a la atmósfera y los secundarios los que se producen como consecuencia de las transformaciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la misma. Las formas de energía son fundamentalmente las radiaciones ionizantes, las no ionizantes y el ruido, que tienen una gran importancia en los procesos de degradación ambiental.

Los principales focos antropogénicos de contaminantes primarios se pueden clasificar en fijos (industriales o domésticos), móviles (vehículos automóviles, aeronaves, buques) y compuestos (zonas industriales, zonas urbanas).

El tiempo que permanecen los contaminantes en la atmósfera se denomina *tiempo de residencia*, y está relacionado con la capacidad de la atmósfera para dispersarlos, con la reactividad química de la sustancia y con el lavado de la atmósfera que efectúa la lluvia y la nieve, efectos todos ellos que contribuyen a ir reduciendo la concentración de contaminantes. La atmósfera tiene un papel activo en la contaminación, es un sistema termo e hidrodinámico de extraordinaria complejidad. La interacción y la redistribución constante de materia y energía, ingresa a la mayoría de los contaminantes en los ciclos biogeoquímicos existentes lo que supone un mecanismo de autorregulación y limpieza natural de sustancias extrañas que da como consecuencia una disminución del tiempo de residencia de los contaminantes en la atmósfera.

A partir de la definición de contaminante atmosférico, se introduce el término de *composición geoquímica media del aire*. Esta composición media trata de definir el contenido y proporción de los diferentes constituyentes de un aire limpio hipotético, cuya composición no hubiese sido alterada ya por la actividad humana, se trata por tanto de una composición hipotética desconocida. Para definirla, se toma como aire limpio de referencia una composición media, que puede ser aproximadamente la composición del aire troposférico en las zonas polares. Esta composición media, sobre base seca, se muestra en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Composición media del aire troposférico limpio (base seca). (Química. Garritz A., Chamizo J.A.)

Contaminante	**ppm (vol)**	**Contaminante**	**ppm (vol)**
N_2	780.900	**Kr**	1,0
O_2	209.400	**N_2O**	0,25
H_2O	-	**H_2**	0,5
Ar	9.300	**Xe**	0,08
CO_2	318	**O_3**	0,02
Ne	18	**NH_3**	0,01
He	5,2	**NO_2**	0,001
CH_4	1,5	**SO_2**	0,0002

Desde el punto de vista de la composición del aire limpio es de gran relevancia su contenido en sustancias que no se encuentran en fase gas, especialmente el agua (líquida y vapor), y en menor proporción compuestos orgánicos y partículas sólidas. Por encima de su temperatura de condensación, el agua se presenta como vapor, comportándose como

un gas. Debido a que su masa molecular es inferior a la masa molecular media del aire seco, la densidad del vapor de agua en las mismas condiciones de presión y temperatura es inferior a la del aire. Cuando la temperatura del aire desciende por debajo de la temperatura de condensación del agua, si éste está saturado de vapor de agua, parte de este vapor pasa a líquido. (Para cada concentración de vapor de agua en el aire, existe una temperatura de condensación por debajo de la cual parte del vapor de agua pasa a líquido). Estos cambios de fase pueden verse facilitados por la presencia de materia condensada (partículas sólidas o líquidas) que sirven como núcleos de formación de gotas de agua, que constituyen las nieblas y las nubes. En definitiva, la variación en el contenido de vapor de agua del aire puede ser muy grande, desde el 0% en masa (aire seco) al 4% en masa (aire sobresaturado). La importancia de estas variaciones se resume en, el aporte o consumo de energía calorífica que se produce en los cambios de fase vapor/líquido, que alteran el equilibrio energético de la atmósfera y en la reactividad de algunos contaminantes atmosféricos (SO_2, compuestos inorgánicos) con, y en el agua.

Así, los aerosoles, o partículas sólidas o líquidas presentes en la atmósfera, constituyen por su parte un tipo de contaminantes especiales que, además de sus posibles efectos perjudiciales de tipo químico, presentan efectos de tipo físico derivados de su tamaño, que condiciona también su desplazamiento en el flujo atmosférico.

En general, se puede considerar una sustancia como contaminante cuando su concentración en la atmósfera sea superior a la que normalmente presenta (Tabla V.1.) que incluye a aquellas sustancias que no deben estar presentes en el aire limpio. El *índice de contaminación*, o deterioro de la calidad del aire que generará esa sustancia, dependerá de su concentración y de los efectos que pueda causar sobre el medio.

V.2. Dispersión de contaminantes

La dispersión de un contaminante gaseoso en aire se puede definir como el transporte del mismo en este medio a consecuencia de los movimientos del aire, lo que origina que se vaya mezclando con aire limpio, disminuyendo la concentración de la especie emitida. La dispersión de un contaminante en aire va a estar caracterizada, además de por las propiedades del elemento emisor (fuente puntual, línea emisora o superficie emisora), por la meteorología y por la topografía de la zona.

V.2.1. Meteorología

Los principales parámetros atmosféricos que intervienen en la dispersión de contaminantes son la velocidad y dirección del viento en la fuente (dispersión horizontal) y la estabilidad atmosférica (dispersión vertical).

V.2.1.1. Dispersión horizontal

El viento es el encargado del transporte horizontal de los contaminantes en el aire. La información sobre la magnitud, dirección y sentido del viento de una determinada zona geográfica puede ser expresada gráficamente por medio de una *rosa de los vientos*, la cual indica el porcentaje de tiempo en que el viento sopla de determinadas direcciones. La gráfica consiste en utilizar barras o extensiones que van desde el centro de un círculo hasta un punto determinado, que ilustra la dirección del viento, la longitud de cada extensión indica el porcentaje de tiempo en que el viento se dirigió hacia esa dirección. (Ahrens, 1998)

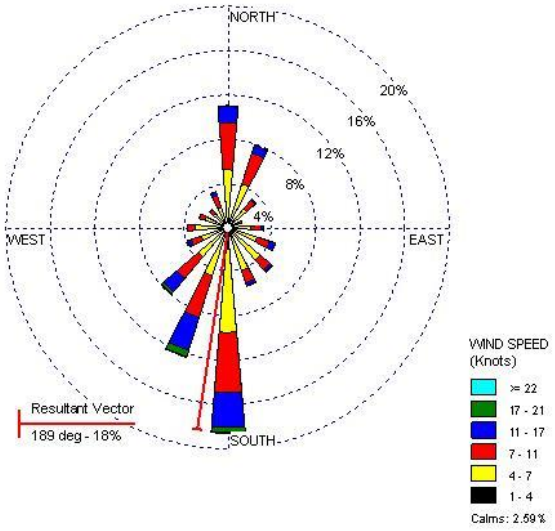


Figura V.1. Imagen de una Rosa de los vientos típica para la representación de los vientos

La velocidad horizontal del viento varía con la altura aceptándose un comportamiento potencial, según el cual:

$$U_Z = U_a \left(\frac{Z}{Z_a}\right)^p \qquad \text{Ecuación V.1}$$

Donde U_z es la velocidad a la altura Z y U_a la correspondiente a Z_a (que es la altura a la que se mide la velocidad, comprendida entre 3 y 10 m del suelo). El exponente p

depende de los obstáculos del terreno y de la clase de estabilidad atmosférica, cuyos valores se indican en la siguiente tabla:

Tabla V.2. Valores del exponente *p* para determinar la velocidad del viento a una altura dada en función de los obstáculos del terreno y la clase de estabilidad atmosférica.

SUELO	**Clase de estabilidad atmosférica**					
	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
Hierba	0,05	0,06	0,06	0,12	0,34	0,53
Pocos árboles	0,08	0,09	0,11	0,16	0,32	0,54
Árboles, edificios aislados	0,17	0,17	0,20	0,27	0,38	0,61
Centros urbanos, colinas	0,27	0,28	0,31	0,37	0,47	0,69

Los perfiles de velocidad dependen de los obstáculos del terreno. Los gradientes de velocidad crean turbulencias que contribuyen a la dispersión vertical de los contaminantes.

En una ciudad costera como Cartagena, a la hora de estudiar la dirección predominante del viento, hay que tener en cuenta la posible influencia del fenómeno de las brisas, provocado por el contraste térmico existente entre la superficie del mar y la de la tierra; aunque sólo es observable en caso de vientos muy suaves.

La brisa es un fenómeno causado por el calentamiento heterogéneo del relieve por el Sol. Durante el día, a medida que el Sol asciende, va calentando más rápidamente la superficie de la tierra que el agua del mar. De esta manera, se calienta el aire en contacto con la tierra, que va ascendiendo al aligerarse (depresión). Su lugar, lo ocupa el aire más frío procedente del mar. Se origina un gradiente térmico que, a su vez, provoca un gradiente de presión, causando el desplazamiento del aire de la zona de mayor presión (superficie del mar) a la de menor presión (superficie de la tierra) generándose así un viento del mar hacia Cartagena, que se denomina brisa marina o virazón.

Al anochecer, cuando la radiación solar desaparece, la superficie del mar conserva más tiempo el calor captado durante el día. En un primer momento las temperaturas se igualan, y se produce un periodo de calma, invirtiéndose el mecanismo durante la noche por estar el agua más caliente (el aire más caliente del mar se eleva y su lugar pasa a ser ocupado por el aire más frío proveniente de tierra) originándose así la brisa terrestre o terral (vientos de Cartagena al mar), aunque, en este caso, la velocidad del viento suele ser menor, debido a que las diferencias no son tan acusadas.

En general, estos movimientos circulatorios del aire se aprecian más en estaciones de calor y en días despejados sin nubes, como los encontrados el periodo de muestreo, debido a la mayor insolación. En invierno son mucho menos acentuadas ya que los rayos solares tienen un menor grado de incidencia y generan menores calentamientos.

V.2.1.2. Dispersión vertical. Estabilidad atmosférica

Además de las turbulencias provocadas por los gradientes de la velocidad del aire, los fenómenos térmicos son los de mayor importancia en cuanto a la formación de los movimientos verticales, lo que queda determinado por la estabilidad atmosférica (dispersión vertical).

La estabilidad atmosférica está relacionada tanto con la turbulencia atmosférica como con el gradiente vertical de temperatura y las situaciones de inversión térmica. La aproximación de incompresibilidad de la que habitualmente se parte cuando se aborda la descripción de la dinámica atmosférica, dentro de la capa límite, tiene sus limitaciones, dado que, evidentemente, las variaciones de la densidad del aire debidas a las variaciones de presión y temperatura pueden influir en determinados movimientos atmosféricos. Sin embargo, si no se aplicase la condición de incompresibilidad, las ecuaciones resultarían muy complejas, y sería preciso aplicar otras diferentes para abordar su resolución. Por ello, clásicamente, se incluye la variación de la densidad de las masas de aire mediante el concepto de estabilidad de estratificación.

Una masa de aire que sube en el seno de la atmósfera (Morán, 1984) va alcanzando capas sometidas a presiones cada vez más bajas. Al entrar en equilibrio de presión con ellas, el aire ascendente se dilata y, por tanto, realiza un trabajo que, en general, provoca su enfriamiento; este enfriamiento se mide mediante la expresión:

$$-\frac{dT}{dZ} \qquad \text{Ecuación V. 2}$$

que será tanto menor cuanto más calor absorba el aire durante su ascenso. Cuando el aire sube rápidamente y su contenido de humedad está lejos de la saturación, puede suponerse que nos encontramos ante un proceso adiabático, puesto que el aire tiene una baja conductividad calorífica y, además, absorbe escasamente las radiaciones. Se puede obtener así el coeficiente de enfriamiento por elevación adiabática, γ'

$$-\gamma' = -\left(\frac{dT}{dz}\right)_{adiab}$$ Ecuación V.3

Para determinar γ´ puede partirse de la ecuación termodinámica para una evolución adiabática:

$$C_p dT = V dp$$ Ecuación V.4

El aire varía su presión igualándola a la del ambiente en cada altura *z*; por tanto, esta variación de presión será:

$$dp = -g\rho' dz$$ Ecuación V.5

en la cual *dz* es el desplazamiento en altura y ρ' la densidad del medio. Sustituyendo en la Ecuación V.5:

$$C_p dT = -gV\rho' dz = g dz$$ Ecuación V.6

En condiciones de equilibrio, es decir ρ=ρ' (la densidad del gas se iguala a la atmosférica) y queda la Ecuación V.7:

$$C_p dT = -gV\rho dz = g dz$$ Ecuación V.7

y si denominamos γ al valor de γ'cuando ρ=ρ':

$$-\frac{dT}{dz} = \gamma = \left(\frac{g}{C_p}\right)$$ Ecuación V.8

es decir, γ es independiente del estado del aire, y puesto que g varía muy poco, es prácticamente constante obteniéndose un valor de γ=0,90ºC/100m, que se denomina *gradiente adiabático del aire seco*. Este coeficiente es de gran importancia como valor de referencia para la caracterización de la estabilidad atmosférica.

Cuando las densidades ρ y ρ'y temperaturas T y T' son distintas, la expresión resulta ser (Ecuación V.9):

$$\gamma' = -\frac{dT}{dz} = \frac{g}{C_p} \cdot \frac{T}{T'} = \gamma \frac{T}{T'}$$ Ecuación V. 9

Por tanto, el ascenso de una masa de aire en la atmósfera es variable, y depende, entre otros factores, de las diferencias de temperatura (o de densidad) entre el aire que

asciende y el ambiente. Además, *T'* varía con la altura y, por tanto, el enfriamiento del aire que asciende nunca será constante. Dado que la temperatura suele descender con la altura, se define por conveniencia el gradiente vertical de temperatura, α, como:

$$\alpha = -\frac{dT}{dz} \qquad \text{Ecuación V. 10}$$

Los coeficientes γ y α pueden utilizarse para predecir la evolución de una masa de aire que se mueve verticalmente en la atmósfera. Sea $T_0=T_0$' la temperatura de una masa de aire que comienza la ascensión en equilibrio térmico con el aire exterior. A una altura *dz*, su temperatura será $T_{dz}=T_0-\gamma dz$ y la del ambiente, $T_{dz}=T_0-\alpha dz$, por tanto, T' - T será ahora:

$$(T'-T)_{dz}=(\gamma-\alpha)dz \qquad \text{Ecuación V.11}$$

La expresión anterior tiene una interpretación fenomenológica inmediata (Figura V.2.):

- Si α = γ, los movimientos ascensionales no se verán perturbados por el gradiente térmico y esta situación se denomina de *neutralidad o estabilidad neutra o adiabática.*

- Si α < γ, $(T-T')_{dz}$ será del mismo signo que *dz*, es decir, si la masa de aire sube $dz<0$ se encontrará rodeada de aire más caliente y, por tanto, menos denso que ella, lo que la hará bajar; y si baja, se encontrará rodeada de aire más frío (menos denso), y tenderá a subir. Esta tendencia que tiene el aire de permanecer en la misma capa cuando α < γ es lo que se denomina *estabilidad de la estratificación atmosférica* en el sentido más estricto o subadiabática.

- Si α > γ, $(T-T')_{dz}$, será de signo contrario a *dz*, es decir, si el aire sube se encontrará rodeado de aire más frío y denso que él, y tenderá a seguir subiendo; y si baja, se encontrará con aire más caliente y ligero, y tenderá a seguir bajando. De ahí que cuando $\alpha > \gamma$ se denomine *estratificación inestable o superadiabática.*

A partir de estas deducciones termodinámicas, se puede concluir que los gases emitidos por los diferentes focos emisores tienden a elevarse debido, además de a la acción de las corrientes turbulentas, a las diferencias de densidad de los gases con el aire que les rodea. Aparece así una *capa de mezcla*, entendida como el espesor de atmosfera en el que se difunden los contaminantes, cuya extensión vertical, calculada desde la troposfera (o hidrosfera), varía desde unas decenas de metros, en condiciones de estabilidad, hasta varios kilómetros, en una situación de inestabilidad.

Se denomina *altura de mezcla*, al nivel máximo al que puede ascender una porción de aire. En un diagrama adiabático (ver Figura V.2.a), corresponde al punto en el que cortan la adiabática seca con la línea perfil de la temperatura ambiental correspondiente a la porción de aire que se enfría. Cuanto mayor sea la altura de mezcla, mayor será el volumen de aire disponible para la dispersión de los contaminantes.

Podemos encontrar las siguientes situaciones:

- *Condiciones de estratificación neutra, estándar o adiabática*: la curva de estado coincide con la adiabática seca (Figura V.2.b), es decir, el gradiente térmico vertical es igual a 0,98ºC/100m. En estas condiciones, los gases contaminantes emitidos se elevarán como consecuencia de su mayor temperatura y de la baja densidad de los gases. Este movimiento ascendente se mantendrá hasta alcanzar una zona de la atmósfera en la que el aire tenga la misma densidad y temperatura, momento en que se produce el equilibrio entre los gases y el aire que le rodea.

- *Condiciones estables o subadiabáticas*: la curva de estado se sitúa a la derecha de la adiabática seca (Figura V.2.c), es decir, el gradiente térmico vertical es menor a 0,98ºC/100m. En estas condiciones los gases de salida no pueden ascender, las capas más densas permanecen próximas a la superficie y actúan a modo de techo que impide la dispersión vertical de los contaminantes. Son estas condiciones las que desencadenan los episodios más graves de contaminación, siendo la peor situación aquella en la que se produce una inversión térmica. La situación desaparece cuando se rompe la capa de inversión.

- *Condiciones inestables o superadiabáticas*: la curva de estado se sitúa a la izquierda de la adiabática seca (Figura V.2.d), es decir, el gradiente térmico vertical es superior a 0,98ºC/100m. El ascenso de los contaminantes es muy rápido y el equilibrio con el aire que le rodea se alcanza a considerable altura, puesto que el ritmo de enfriamiento adiabático es menor que el del aire que los envuelve. Estas condiciones coinciden con situaciones sinópticas inestables, borrascas dinámicas y también con recalentamiento del aire en contacto con el suelo.

- *Situación de estabilidad e inestabilidad condicional:* Se produce cuando la porción de aire ascendente se satura (alcanza su punto de rocío) y empieza a enfriarse más lentamente en el gradiente vertical adiabático húmedo. Este cambio en el gradiente de enfriamiento puede modificar las condiciones de estabilidad (Figura V.2.e). La inestabilidad condicional se produce cuando el gradiente vertical ambiental es mayor que el gradiente vertical adiabático húmedo pero menor que el gradiente seco. Las condiciones estables se producen hasta el nivel de condensación y las inestables, sobre este.

La dispersión horizontal y vertical están íntimamente relacionadas, de tal manera que:

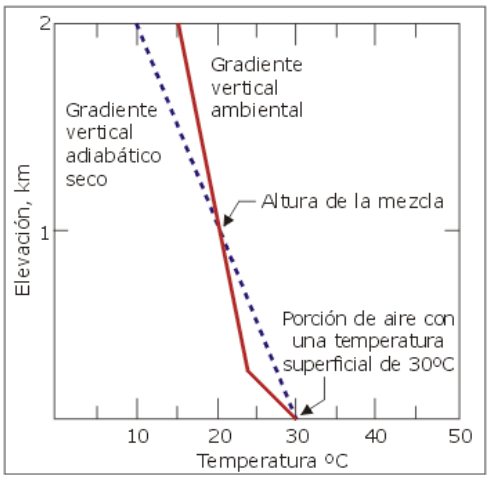
- Con estratificación neutra o adiabática, los contaminantes alcanzan las capas altas con mayor facilidad que en caso de estabilidad y, por tanto, la dispersión es mayor. Este es el estado más frecuente en días de viento y sobre zonas rugosas o accidentadas: la turbulencia crea y soporta grandes torbellinos de eje horizontal que trasladan constantemente hacia arriba y hacia abajo un elevado porcentaje de masa aérea en movimiento, con desplazamientos casi adiabáticos.

- Con estratificación estable o subadiabáticas, los movimientos verticales están notablemente limitados, la difusión vertical es prácticamente imposible y sólo se produce difusión horizontal a la altura en la que los contaminantes son emitidos a la atmósfera.

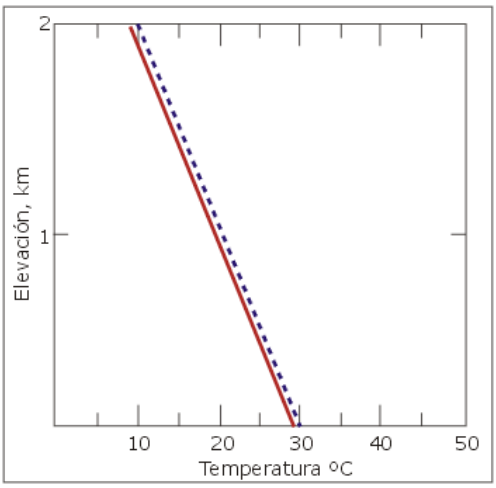
- Con estratificación inestable o condiciones superadiabáticas, los movimientos verticales se ven muy favorecidos y la dispersión será tanto vertical como horizontal hasta los niveles que alcance la inestabilidad.

Por otro lado, se puede dar el fenómeno de *inversión térmica*, es decir, una derivación del cambio normal de las propiedades de la atmósfera con el aumento de la altitud. Usualmente corresponde a un incremento de la temperatura del aire con la altura, o bien a una capa (*capa de inversión*) donde ocurre este fenómeno. El aire no puede elevarse en una zona de inversión, puesto que es más frío y, por tanto, más denso en la zona inferior. Una inversión térmica puede llevar a que la contaminación aérea, como el smog, sea atrapada cerca del suelo, con efectos nocivos para la salud. Una inversión también puede detener el fenómeno de convección, actuando como una capa aislante.

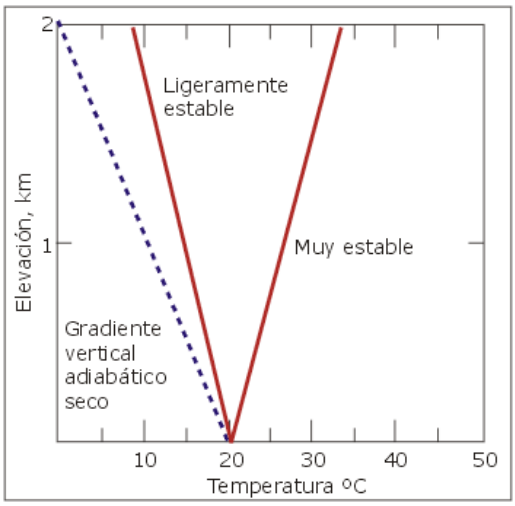
El fenómeno de inversión térmica se presenta cuando en las noches despejadas, el suelo se enfría rápidamente por radiación. El suelo a su vez enfría el aire en contacto con él que se vuelve más frío y pesado que el que está en la capa inmediatamente superior. Al disminuir tanto la convección térmica como la subsidencia atmosférica (generalmente asociada a anticiclones), disminuye la velocidad de mezclado vertical entre las dos capas de aire. Generalmente, la inversión térmica se termina (rompe) cuando, durante la mañana se calienta el aire que está en contacto con el suelo se restablece la circulación normal en la troposfera. Esto puede ser cuestión de horas, pero en condiciones meteorológicas desfavorables la inversión puede persistir durante días. (Figura V.2.f)



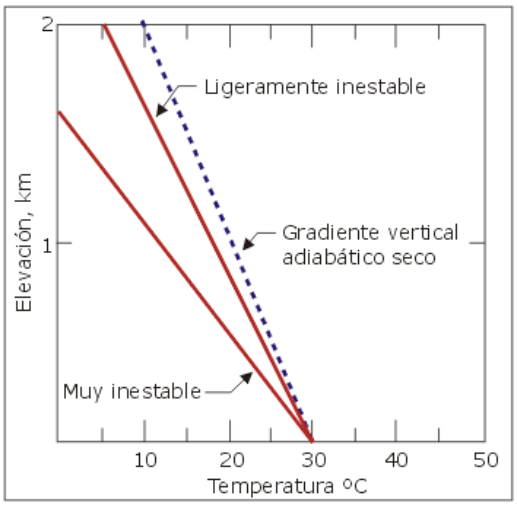
a) Altura de la capa de mezcla



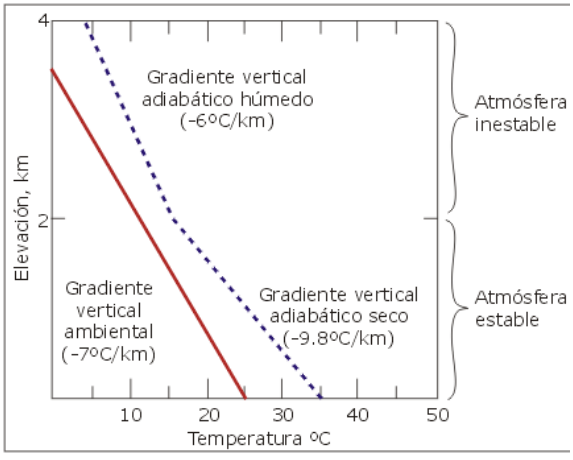
b) Condiciones de estratificación neutra



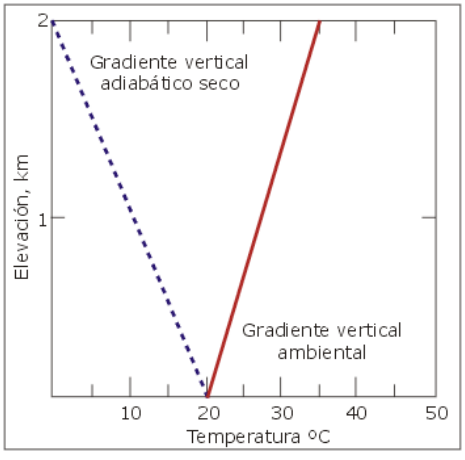
c) Condiciones estables



d) Condiciones inestables



e) Estabilidad o inestabilidad condicional



f) Inversión térmica

Figura V.2. Altura de la capa de mezcla y curvas de estado de las distintas situaciones

En la mayoría de los casos, la situación adiabática es la más frecuente y permite categorizar la atmósfera en las clases generales citadas (adiabática, sub y superadiabática), pero esta clasificación resulta insuficiente para abordar las situaciones derivadas de la dispersión de los contaminantes en aire. Por ello, Pasquill-Gifford ha propuesto las seis clases de estabilidad que se indican en la Tabla V.3, relacionadas con los intervalos de gradientes térmicos especificados, que aunque presentan las desventajas de cualquier tratamiento discontinuo de un fenómeno natural, son de gran utilidad.

Tabla V.3. Tipos de estabilidad atmosférica Pasquill-Guifford

	Clase	**Tipos de estabilidad atmosférica**	**Gradiente térmico (ºC/100m)**	**Valor representativo (ºC/100m)**
Super adiabática	**A**	Muy inestable	< -1,9	- 2,0
	B	Inestable	-1,9 a -1,7	- 1,8
	C	Ligeramente inestable	-1,7 a -1,5	- 1,6
Adiabática	**D**	Neutra[13]	-1,5 a -0,5	- 1,0
Subadiabática	**E**	Ligeramente estable[14]	-0,5 a +1,5	+ 0,5
	F	Estable[15]	> +1,5	+ 2,0

Para obtener la estabilidad atmosférica, se puede relacionar las diferentes clases de estabilidad con variables meteorológicas sencillas de medir como el *índice de radiación neta* (IRN) y la velocidad del viento.

El IRN es un parámetro definido por los enteros comprendidos entre -2 y + 4. Está relacionado con el intercambio energético tierra-espacio exterior. Depende de la nubosidad (cobertura y tipos de nubes) y de la altura solar. Durante el periodo nocturno, el IRN depende sólo del grado de cobertura de las nubes, por el contrario, durante el periodo diurno (desde una hora después de la salida del sol hasta una antes del ocaso), el IRN es tanto mayor conforme lo sea la altura solar y menor la cobertura de nubes.

[13] De forma estricta, la situación adiabática se verifica cuando el perfil es -0,98ºC/100m.

[14] Inversión: Si $\Delta T/\Delta h$ es positivo.

[15] Inversión: Si $\Delta T/\Delta h$ es positivo.

Tabla V.4. Valores del Índice de radiación neta (IRN) en periodo diurno

PERIODO DIURNO					
NUBES	**Índice de Radiación Neta (IRN)** **α : altura solar en grados sexagesimales**				
COBERTURA (%)	**Tipo**	**α ≥ 60º**	**60º > α ≥ 35º**	**35º > α ≥ 15º**	**α < 15º**
100	Bajas	0	0	0	0
	Altas	3	2	1	1
> 4/8	Bajas	2	1	1	1
	Medias	3	2	1	1
≤ 4/8	-	4	3	2	1

Tabla V.5. Valores del Índice de radiación neta (IRN) en periodo nocturno

PERIODO NOCTURNO	
Nubes	**IRN**
100 %	0
> 3/8	-1
< 3/8	-2

Conociendo la velocidad del viento se determina la clase de estabilidad, tal y como se indica en la Tabla V.6, observándose como conforme aumenta la velocidad del viento se favorece la mezcla vertical aproximándose a situaciones neutras (D).

Tabla V.6. Estabilidad atmosférica en función de la velocidad del viento y del Índice de radiación neta (IRN)

Velocidad del viento (m/s)	**IRN**						
	4	**3**	**2**	**1**	**0**	**-1**	**-2**
Calma	A	A-B	B	C	**D**	**F**	**F**
≥ 2 a < 3	A	B	C	**D**	**D**	**E**	**F**
≥ 3 a < 5	B	B- C	C	**D**	**D**	**D**	**E**
≥ 5 a < 6	C	C	**D**	**D**	**D**	**D**	**E**
≥ 6	C	**D**	**D**	**D**	**D**	**D**	**D**

Por último, mediante la Tabla V.7, se puede estimar la estabilidad atmosférica en función de la velocidad del viento (m/s) y la radiación solar (W/m^2) siguiendo el método de Pasquill-Gifford:

Tabla V.7. Método de Pasquill-Gifford para la estimación de la estabilidad atmosférica en función de la radiación solar y la velocidad del viento

Estimación de las categorías de estabilidad en función de la radiación solar Delta-T (SRDT) mediante el método de Pasquill-Gifford				
Día				
Velocidad del viento (m/s)	**Radiación solar (W/m^2)**			
	≥ 925	**925 - 675**	**675 - 175**	**< 175**
< 2	**A**	**A**	**B**	**D**
2 - 3	**A**	**B**	**C**	**D**
3 - 5	**B**	**B**	**C**	**D**
5 - 6	**C**	**C**	**D**	**D**
≥ 6	**C**	**D**	**D**	**D**
Noche				
Velocidad del viento (m/s)	**Gradiente vertical de temperatura**			
		< 0		**≥ 0**
< 2.0		**E**		**F**
2.0 - 2.5		**D**		**E**
≥ 2.5		**D**		**D**

V.2.2. Topografía

Los rasgos topográficos influyen tanto en el calentamiento de la Tierra (unas superficies absorben más radiación que otras) y del aire que las rodea, como en la dirección e intensidad del viento. A su vez, el movimiento diferencial de la tierra influye en los movimientos del aire. Los efectos más destacados son:

- Efecto montaña-valle. Variaciones diurnas en el flujo del viento en montañas y valles debido al calentamiento solar, siendo el viento ascendente durante el día y descendente durante la noche.

- Efecto tierra-agua. Turbulencia térmica en la interfaz tierra-agua, que provoca por el día una brisa marina causada por el calentamiento diferencial y por la noche una brisa terrestre. Turbulencia mecánica.

- Turbulencia térmica y mecánica de las ciudades (de ahí la denominación de *isla térmica*).

V.3. Descripción de los contaminantes estudiados

V.3.1. Ozono

La molécula de ozono (O_3) es angular (ángulo de 116,8º) y su estructura se encuentra en resonancia entre las dos configuraciones electrónicas posibles. Es una molécula diamagnética.

El ozono es una molécula estable a temperaturas elevadas que puede obtenerse a partir de oxígeno a 1500ºC mediante reacción reversible, pero en frío es un gas relativamente inestable que tiende a descomponerse para formar oxígeno según la reacción:

$$O_3 \rightleftarrows O_2 + O \qquad \Delta H: -24{,}75 \text{ Kcal}$$

Al tratarse de un equilibrio químico, esta descomposición se ve favorecida por un aumento en la concentración de ozono. También lo descomponen algunos productos sólidos (carbón, dióxido de manganeso, etc.). Esta inestabilidad explica sus propiedades altamente oxidantes, muy por encima de las del oxígeno.

Como consecuencia de la reactividad del doble enlace C=C con el ozono, éste ataca las gomas y otros polímeros orgánicos, en los cuales se observa una saturación residual que los hace ser más quebradizos y frágiles.

En la atmósfera, el ozono se concentra en la estratosfera y juega un papel significativo en la química atmosférica, aún siendo un gas traza.

Su concentración presenta una fuerte dependencia con la altitud y es el resultado neto de una gran diversidad de procesos atmosféricos que incluyen su producción fotoquímica a partir de otros contaminantes primarios, su transporte a otras regiones, la intrusión en la troposfera de aire estratosférico rico en ozono y su destrucción en la atmósfera (por fotolisis o reacción química) o sobre la superficie terrestre (por deposición sobre superficies reactivas biológicas o no, tales como vegetación, suelo o ciertos polímeros) (Brasseur et al. 1999).

El ozono y sus derivados fotoquímicos (·OH y ·OOH) son los principales oxidantes para la mayoría de los gases reducidos y controlan la capacidad oxidativa de la atmósfera. Pero, desde un punto de vista ambiental, elevadas concentraciones de ozono en la superficie hacen que el ozono troposférico sea considerado como un contaminante,

puesto que tiene efectos negativos en la salud humana y en las plantas. La concentración natural de ozono sobre la superficie terrestre aparece referida entre límites de 10 y 50 ppb. (Brasseur et al., 1999)

El fenómeno por el cual se emiten y acumulan los precursores y se dan las reacciones fotoquímicas necesarias para la formación del ozono se denomina smog fotoquímico. El término smog combina las palabras fog (niebla) y smoke (humo). La principal característica del smog fotoquímico es su elevada concentración en oxidantes, principalmente ozono y compuestos peróxidos, producidos por las reacciones fotoquímicas (Baird, 2001) que pueden afectar a la salud humana y pueden causar daño a las plantas, animales y algunos materiales (Baird, 2001).

La época más favorable para que se produzca el smog fotoquímico es el verano (julio-septiembre) en el hemisferio norte, en el que se dan las condiciones meteorológicas necesarias para la formación de ozono troposférico y el invierno (enero-marzo) en el hemisferio sur. En esta época, se forma una capa de inversión de temperatura que es un prerrequisito importante para favorecer la acumulación de precursores del smog. La inversión de la temperatura impide el intercambio vertical de aire por mezcla convectiva y por lo tanto no se produce la dispersión del aire contaminado en la troposfera libre. (Brasseur et al., 1999)

Debido al transporte de largo alcance de los contaminantes primarios y secundarios incorporados en las corrientes de aire, muchas áreas que por ellas mismas generan pocas emisiones de precursores están sujetas a episodios regulares de niveles de ozono a nivel de suelo y de otros oxidantes formados en el smog. De hecho, algunas áreas rurales y ciudades pequeñas que se encuentran en el camino de las masas de aire contaminado, experimentan niveles de ozono incluso más altos que los correspondientes a áreas urbanas vecinas mayores, ya que en las grandes ciudades, parte del ozono transportado de otras partes es eliminado por reacción con el óxido nítrico emitido localmente al aire por los automóviles (Baird, 2001):

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

V.3.1.1. Formación y fuentes de ozono troposférico

En la estratosfera, la producción de ozono se debe a la fotodisociación de una molécula de oxígeno para dar oxígeno atómico. Éste se combina luego con el oxígeno molecular para dar ozono:

$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 240\ nm) \rightarrow 2O$$

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$$

Esta última reacción es tan exotérmica que requiere la presencia de otro elemento M, como N_2 u O_2 que elimina la energía y estabiliza la molécula de ozono.

Sin embargo, en la troposfera, donde sólo están presentes radiaciones de $\lambda > 280$ nm, la única producción significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis del NO_2. Su fotodisociación por la radiación solar en ultravioleta cercano es un proceso clave:

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda > 240\ nm) \rightarrow NO + O$$

Como se ha visto, el oxígeno resultante reacciona con el molecular formando ozono.

En ausencia de otras reacciones competitivas, la rápida reacción del NO con el O_3 completa el ciclo regenerando una molécula de NO_2 según la reacción:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Las tres reacciones ocurren rápidamente, estableciéndose una concentración de O_3 dada por la relación de un estado fotoestacionario:

$$[O_3]=k\frac{[NO_2]}{[NO]} \qquad \text{Ecuación V.12}$$

De manera que la concentración de ozono dependerá de la relación entre $[NO_2]/[NO]$ y del valor de k, la cual a su vez depende de la intensidad solar.

En ausencia de otros agentes oxidantes, el ozono oxidará al NO para regenerar al NO_2 sin resultar ganancia neta de ozono. Sólo puede existir acumulación de ozono si existe un paso alternativo que evite el consumo a través de la reacción anterior. Esta alternativa viene dada por diversas reacciones químicas que tienen lugar por la presencia de contaminantes atmosféricos y son inducidas por la luz solar, dando lugar a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos como contaminantes secundarios.

Hay tres mecanismos básicos de reacción fotoquímicos en los que intervienen los NOx para producir ozono en la troposfera, basados en la oxidación de los hidrocarburos no metánicos (NMHC), más concretamente los denominados compuestos orgánicos volátiles (COV), el monóxido de carbono (CO) y el metano (CH_4). Los mecanismos de reacción se inician con el oxidante primario hidroxilo, ·OH. En todos los casos, los mecanismos son catalíticos con respecto al NOx, se produce interconversión de NO a NO_2 sin pérdida de NOx. Sin embargo, el CO, el CH_4 y los hidrocarburos no metánicos o COV se consumen en las reacciones y por tanto se considera que son el combustible de la reacción.

El dominio de uno u otro mecanismo de reacción en la atmósfera depende de la abundancia de estos combustibles reactivos. Los mecanismos de formación del ozono troposférico en la troposfera libre y en la lejana capa límite oceánica, donde las concentraciones de NMHC son relativamente pequeñas se rige por la oxidación del CO y del CH_4 en lugar de los NMHC. Las concentraciones de metano son típicamente de 1,7 ppm y las de monóxido de carbono se mueven en el rango de 50-150 ppb, sin embargo, a pesar de que el metano es más abundante que el monóxido de carbono, el mecanismo principal es el de la oxidación del CO debido a que la velocidad de reacción del mecanismo del metano es muy baja.

En la capa límite cercana a la atmósfera, las concentraciones de hidrocarburos son mucho mayores que en la remota atmósfera, por lo tanto el mecanismo principal de formación de ozono troposférico será la oxidación de los COV. Debido a la alta concentración de hidrocarburos, tanto la velocidad de producción de ozono como la de destrucción es muy elevada. Además, la variedad y concentración de los radicales peroxi (ROO·) y las concentraciones de NOx son mayores en la superficie. Estas condiciones dan una mayor velocidad de producción de ozono que las observadas en la remota atmósfera. Sin embargo, las especies que destruyen ozono también son mayores, por lo que aumenta la velocidad de destrucción de ozono.

Los procesos de oxidación en la superficie son más complicados que en la remota atmósfera, puesto que el número de hidrocarburos no metánicos disponibles como combustible es muy elevado. Además, la producción de COV secundarios a los procesos de oxidación pueden sufrir nuevamente degradación, produciendo más ozono.

La producción de ozono a través de la oxidación de COV se puede realizar de dos maneras dependiendo de si son hidrocarburos en general o si son hidrocarburos con mayoría de dobles enlaces o alquenos (Baird, 2001; Delgado Saborit, 2004).

Mecanismo 1: Oxidación de hidrocarburos en general

Las reacciones básicas que conducen a la formación del ozono han sido identificadas y suelen expresarse integrando el mecanismo que se presenta a continuación. Para mayor claridad, en el esquema de reacción se han simplificado los NMHC con la abreviatura RH, los productos carbonilos (aldehídos y cetonas) se abrevian como R'CHO, donde R' denota un fragmento orgánico que contiene un átomo de carbono menos que R. El mecanismo mayoritario de formación del ozono en un episodio de smog fotoquímico es el siguiente:

$$\cdot OH + RH \rightarrow R\cdot + H_2O$$
$$R\cdot + O_2 + M \rightarrow RO_2\cdot + M$$
$$RO_2\cdot + NO \rightarrow RO\cdot + NO_2$$
$$RO\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot + R'CHO$$
$$HO_2\cdot + NO \rightarrow OH + NO_2$$
$$2\ (NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^*)$$
$$2\ (O^* + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)$$
$$RH + 4\ O_2 + 2h\nu \rightarrow R'CHO + H_2O + 2\ O_3$$

El compuesto orgánico es un hidrocarburo RH donde R puede ser CH_3, C_2H_5, etc. El mecanismo se inicia por acción del radical ·OH que sustrae un hidrógeno al hidrocarburo. Este radical libre ·OH, especie que contiene un electrón desapareado, es muy reactivo. La captura de un átomo de hidrógeno rompe el enlace covalente en el hidrocarburo RH, creando otro radical libre R·, que en presencia de oxígeno forma radicales oxigenados. El radical peroxi ($RO_2\cdot$) oxida el NO a NO_2 formándose el radical RO·, que en presencia de oxígeno produce un aldehído (R'CHO) y un nuevo radical, hidroperóxido ($HO_2\cdot$), que oxida a otra molécula de NO a NO_2.

Una vez que el NO se ha oxidado a NO_2, la descomposición fotoquímica de este último por medio de la luz solar, da NO más oxígeno atómico (excitado) y éste, rápidamente se combina con el oxígeno molecular para dar ozono.

El dióxido de nitrógeno es la única fuente significativa de oxígeno atómico a partir de la cual se puede formar el ozono. La concentración de ozono debido a esta secuencia de reacciones, no se incrementa de modo significativo hasta que casi todo el NO se haya convertido a NO_2, puesto que el NO y el O_3 se destruyen mutuamente si ambos están presentes en concentraciones significativas.

Sólo después de que la mayor parte del NO haya sido oxidado a NO_2 como resultado de las reacciones con los radicales libre peroxi, no ocurre la característica acumulación de ozono troposférico, la reacción de los radicales peroxi ($CH_3\dot{O}_2$ y $H\dot{O}_2$) pueden oxidar el NO a NO_2 sin consumir ozono, compitiendo con la reacción del NO con el ozono para dar NO_2. Cuando intervienen estas reacciones hay producción de ozono sin que se elimine.

El resultado neto de todo el conjunto de reacciones es la formación de dos moléculas de O_3 y un aldehído R'CHO. Los compuestos carbonilos formados pueden sufrir más reacciones fotoquímicas que revertirán en una mayor producción de radicales orgánicos y radicales hidroxilos, que a su vez producirán mayor cantidad de ozono. El número de moléculas de ozono producidas por oxidación de un hidrocarburo dependerá de su estructura y de la composición atmosférica: para las especies encontradas en el aire ambiente conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono cada molécula puede generar de 4 a 14 moléculas de ozono.

Se demuestra de este modo que los hidrocarburos (NMHC) y los óxidos de nitrógeno (NOx) son los precursores mayoritarios del ozono troposférico. Es importante resaltar que el NOx desempeña el papel de catalizador en la secuencia de reacciones indicada, mientras que los COV son consumidos, siendo eventualmente oxidados a CO_2. No obstante, hay reacciones simultáneas en la atmósfera que consumen NOx transformándolos en ácido nítrico (HNO_3) o en nitratos, los cuales se eliminan de la atmósfera a través de deposición seca o húmeda. (Brasseur et al., 1999).

Mecanismo 2: Oxidación de hidrocarburos con dobles enlaces

Para el caso de los hidrocarburos que contienen enlaces dobles la reacción iniciadora del proceso varía ligeramente. En lugar de reaccionar el radical hidroxilo sustrayendo un hidrógeno del hidrocarburo, se produce una adición del hidroxilo al enlace doble. Esta reacción de adición es un proceso más rápido ya que posee una energía de activación más baja que la alternativa de reacción de abstracción de hidrógeno. Por esta

razón, los hidrocarburos RHC=CHR, en general reaccionan más rápidamente que los alcanos para formar ozono. El segundo paso es que los radicales a base de carbono, producidos a partir de la reacción del radical hidroxilo con el hidrocarburo, adicionan O_2 para dar un radical peroxi (HO-CHR-CRHCOO·), el cual a su vez oxida al NO para dar NO_2. El radical de dos carbonos ORHC-CHROH se descompone espontáneamente por rotura del enlace C-C para dar una molécula no radicalaria que contiene un enlace C=O, un aldehído, y otro radical, RHĊOH. El radical basado en el carbono RHĊOH producido en la reacción anterior, reacciona después con una molécula de O_2 que elimina un átomo de hidrógeno lo que permite que el enlace C-O se transforme en un enlace C=O generándose un nuevo aldehído.

Así pues, la molécula original de contaminante RHC=CHR, se transforma en dos moléculas de aldehído, poseyendo cada una de ellas la mitad del número de átomos de carbono. De hecho, la mayor parte de los reactivos hidrocarbonados emitidos al aire en las horas punta del tráfico, se convierten en aldehídos. A media tarde, la mayoría de los aldehídos desaparecen, ya que se fotodescomponen para dar radicales libres HCO· y radicales alquilo R·. El mecanismo de reacción explicado es el siguiente:

$$\cdot OH + RHC{=}CHR \rightarrow RH\dot{C}\text{-}CHR\text{-}OH$$

$$RH\dot{C}\text{-}CHR\text{-}OH + O_2 + M \rightarrow \cdot OOCHR\text{-}RHC\text{-}OH + M$$

$$\cdot OOCHR\text{-}RHC\text{-}OH + NO \rightarrow \cdot OCHR\text{-}RHC\text{-}OH + NO_2$$

$$\cdot OCHR\text{-}RHC\text{-}OH \rightarrow RHC{=}O + R\dot{C}HOH$$

$$R\dot{C}HOH + O_2 \rightarrow HOO\cdot + RHC{=}O$$

$$HOO\cdot + NO \rightarrow OH + NO_2$$

$$2(RHC{=}O + h\nu \rightarrow R\cdot + H\dot{C}{=}O)$$

$$2\ (NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^*)$$

$$2\ (O^* + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)$$

$$RHC{=}CHR + 4O_2 + h\nu \rightarrow 2\ H\dot{C}{=}O + 2\ R\cdot + 2\ O_3$$

La descomposición de los aldehídos y el ozono inducida por la luz solar conduce a un enorme aumento del número de radicales libres en el aire de una ciudad que sufre el proceso de smog fotoquímico, aunque, en términos absolutos, la concentración de radicales es muy pequeña. El efecto neto de la oxidación sinérgica del óxido nítrico y el RHC=CHR, es la producción de dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno y más radicales hidroxilo. Así pues, la reacción es autocatalítica, su velocidad neta se incrementa con el

tiempo ya que uno de sus productos, el ·OH, cataliza la reacción de otras moléculas reactivas (Baird, 2001).

El mecanismo de la oxidación de los aldehídos es (Delgado Saborit, 2004):

$$RHC{=}O + h\nu \rightarrow R\cdot + H\dot{C}{=}O$$
$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$$
$$ROO\cdot + NO \rightarrow NO_2 + RO\cdot$$
$$H\dot{C}{=}O + O_2 \rightarrow HOO\cdot + CO$$
$$HOO\cdot + NO \rightarrow \cdot OH + NO_2$$
$$CO + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow CO_2$$
$$RHC{=}O + 5/2\, O_2 + 2NO + h\nu \rightarrow CO_2 + 2NO_2 + RO\cdot + \cdot OH$$

Mecanismo 3: Oxidación del CO

La producción de ozono troposférico a partir de monóxido de carbono no es tan importante como las anteriores descritas hasta el momento, pero también se ha de tener en consideración. El mecanismo de reacción para el CO es el siguiente:

$$\cdot OH + CO \rightarrow CO_2 + H\cdot$$
$$H\cdot + O_2 + M \rightarrow HO_2\cdot + M$$
$$HO_2\cdot + NO \rightarrow HO\cdot + NO_2$$
$$HOO\cdot + NO \rightarrow \cdot OH + NO_2$$
$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^*$$
$$O^* + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$
$$CO + 2\, O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3$$

En este caso el monóxido de carbono, CO, se consume para formar CO_2 y O_3.

Puesto que el CO se encuentra fácilmente en la atmósfera, generalmente es el NOx el precursor del ozono que se comporta como reactivo limitante para su formación. Esto también sucede para el metano (Brasseur et al, 1999).

Mecanismo 4: Oxidación del CH_4

La producción de ozono troposférico a partir de metano es un proceso con una velocidad de reacción muy reducida. El mecanismo de formación para el metano es:

$$\cdot OH + CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + H_2O$$
$$\cdot CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2\cdot + M$$
$$CH_3O_2\cdot + NO \rightarrow CH_3O\cdot + NO_2$$
$$CH_3O\cdot + O_2 \rightarrow HOO\cdot + HCHO$$
$$HOO\cdot + NO \rightarrow \cdot OH + NO_2$$
$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^*$$
$$O^* + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$
$$CH_4 + 4\,O_2 + 2h\nu \rightarrow HCHO + H_2O + 2O_3$$

El metano se oxida a formaldehido (HCHO), agua y ozono. Como se forman dos radicales peroxi ($CH_3O_2\cdot$ y $HOO\cdot$), se pueden formar dos moléculas de ozono. La oxidación del formaldehido por los radicales hidroxi ($\cdot OH$) o la fotólisis puede llevar a una producción de ozono en presencia de NOx (Baird, 2001).

La etapa característica del smog fotoquímico que interesa en el presente trabajo es la producción de ozono troposférico. Sin embargo, en las últimas etapas del smog no pueden despreciarse las reacciones que ocurren entre radicales. Debido a que sus velocidades de reacción son proporcionales a las concentraciones de radicales existentes en la atmósfera, estos procesos son importantes cuando las concentraciones de los radicales son elevadas. En general, la reacción entre radicales da un producto no radicalario y estable. El radical hidroxilo y dióxido de nitrógeno se combinan para dar ácido nítrico:

$$\cdot OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$$

Esta reacción es el principal sumidero troposférico de radicales hidroxilo. El tiempo promedio de vida de una molécula de HNO_3 es de varios días. Una vez formado, se disuelve en agua y luego queda lavado por la lluvia o bien revierte a sus componentes por descomposición fotoquímica.

De forma similar, la combinación del $\cdot OH$ con el NO, da ácido nitroso (HNO_2). Bajo luz solar, el ácido nitroso es casi inmediatamente descompuesto fotoquímicamente para dar otra vez $\cdot OH$ Y NO. Sin embargo, por la noche es estable. El considerable aumento en la concentración de $\cdot OH$ observado al amanecer en el aire de las ciudades que sufren smog fotoquímico se deba a la descomposición del HNO_2 que fue originado en la tarde del día anterior.

$$\cdot OH + NO \rightarrow HNO_2$$

$$HNO_2 + h\nu \rightarrow \cdot OH + NO$$

Es característico de los episodios de smog fotoquímico, que en las últimas etapas se formen agentes oxidantes como el ácido nítrico en cantidades considerables.

La reacción entre dos radicales ·OH, o entre dos radicales ·OOH, produce otro agente oxidante atmosférico, el peróxido de hidrógeno, H_2O_2.

$$2\cdot OH \rightarrow H_2O_2$$

$$2\cdot OOH \rightarrow 2H_2O_2 + O_2$$

El destino de los radicales $R\dot{C}=O$, producidos por la abstracción de un átomo de H de los aldehídos por medio de un ·OH es la combinación con el O_2 para producir un radical libre:

$$R\dot{C}=O + O_2 \rightarrow RCOOO\cdot$$

Cuando el radical NO es abundante, se espera que este radical libre se comporte como un radical peroxi y oxide al NO. En la tarde, cuando la concentración de NO es muy baja, aquel radical reacciona en lugar del NO, mediante un proceso radical-radical por adición al NO_2 para dar nitrato. Para el caso común de que R sea un radical metilo (-CH_3), el producto de nitrato formado es el nitrato de peroxiacetilo (PAN), que es un potente irritante de los ojos en seres humanos y también es tóxico para las plantas.

Globalmente, la etapa que ocurre por la tarde de un episodio de smog fotoquímico, se caracteriza por el aumento de agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, el ácido nítrico y el PAN, así como el ozono troposférico.

Otra especie importante que está presente en las últimas etapas de los episodios de smog, es el radical nitrato, NO_3, producido cuando concurren simultáneamente NO_2 y ozono.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$

Aunque el NO_3 se disocia fotoquímicamente a NO_2 y O· de forma rápida durante el día, es una especie estable en la noche y juega un papel similar al del ·OH en el ataque a hidrocarburos en las horas que siguen a la puesta de sol.

$$NO_3 + RH \rightarrow HNO_3 + R$$

Así pues, en la noche, cuando la concentración de los radicales hidroxilo de vida corta disminuye hasta casi anularse, debido a que no se producen de nuevo por la ausencia de O·, es el NO_3, en lugar del ·OH, el que inicia la oxidación de los gases reducidos en la troposfera.

El radical nitrato también se combina con el NO_2 para dar N_2O_5, que después se une a una molécula de agua para dar ácido nítrico:

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

En resumen, un episodio de smog fotoquímico empieza al amanecer, cuando la luz solar inicia la producción de radicales hidroxilo a partir de óxido nitroso y ozono, que subsisten del día anterior. La aportación inicial de óxido nítrico y de hidrocarburos reactivos a causa del tráfico a la hora punta, produce en primer lugar aldehídos, cuya fotólisis aumenta la concentración de radicales libres y de este modo se acelera la reacción global. El aumento de radicales libres en la mañana sirve para oxidar el óxido nítrico a dióxido de nitrógeno; la fotólisis de este último produce el característico aumento de ozono en el mediodía. Los oxidantes como el PAN y el peróxido de hidrógeno, también se producen en la tarde, debido a la alta concentración de radicales libres. Al atardecer, el tráfico de hora punta produce más óxido nítrico e hidrocarburos, los cuales presumiblemente, reaccionan rápidamente bajo condiciones de concentración elevada de radicales libres. Las reacciones de smog cesan prácticamente al anochecer debido a la falta de luz solar, aunque algo de oxidación de hidrocarburos continúa habiendo a causa de la presencia del ión nitrato. El ácido nitroso que se forma en la oscuridad es estable hasta el amanecer, momento en el que su descomposición ayuda a iniciar otra vez el proceso de smog fotoquímico del día que da comienzo (Baird, 2001).

V.3.1.2. Destrucción del ozono troposférico y estrategias de reducción

Por último, en ausencia de NOx o a muy bajas concentraciones de NOx no se forma ozono en ninguno de los mecanismos expuestos previamente. De hecho, a concentraciones cercanas a cero las reacciones de los radicales compiten con las siguientes reacciones:

$$HOO\cdot + O_3 \rightarrow \cdot OH + O_2$$

$$\cdot OH + O_3 \rightarrow HOO\cdot + O_2$$

Estas reacciones interconvierten las especies HOx y conducen a una pérdida catalítica de ozono. En ausencia de NOx, la oxidación del CO puede llevar a un proceso de destrucción de ozono eficiente a través de las siguientes reacciones:

$$\cdot OH + CO \rightarrow CO_2 + H\cdot$$
$$H\cdot + O_2 + M \rightarrow HOO\cdot + M$$
$$HOO\cdot + O_3 \rightarrow \cdot OH + 2O_2$$
$$CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2$$

Si el HOO· reacciona con otro radical peroxi en lugar de reaccionar con el ozono, entonces no habría cambio en la concentración de ozono.

Otro mecanismo importante de destrucción del ozono es la fotolisis. De hecho este proceso es predominante en las regiones remotas a baja latitud donde la concentración de agua puede ser importante. El mecanismo de reacción, que da como producto el radical hidroxi, es el que sigue:

$$O_3 + h\nu\ (< 320\ nm) \rightarrow O(^1D) + O_2$$
$$O\ (^1D) + M \rightarrow O + M$$
$$O\ (^1D) + H_2O \rightarrow 2\cdot OH$$

Muchos de los átomos de oxígeno electrónicamente excitados O (^{1}D) se convierten a átomos de oxígeno no excitados, los cuales llevan a una recombinación inmediata para volver a formar ozono, pero unos pocos de los átomos excitados reaccionan con el vapor de agua para producir radicales hidroxi (Warneck, 1988).

Según todo esto, para reducir el ozono troposférico de las áreas urbanas es necesario disminuir la contaminación ambiental de los contaminantes que actúan como reactivos, los óxidos de nitrógeno, NOx (precursor del radical hidroxilo) y los propios hidrocarburos. Se ha comprobado que se puede reducir la producción de ozono analizando cuál de los precursores mencionados se encuentra como reactivo limitante. En la Figura V.3 se encuentran las isopletas de concentración constante de ozono como una función de la concentración de NOx y de COV.

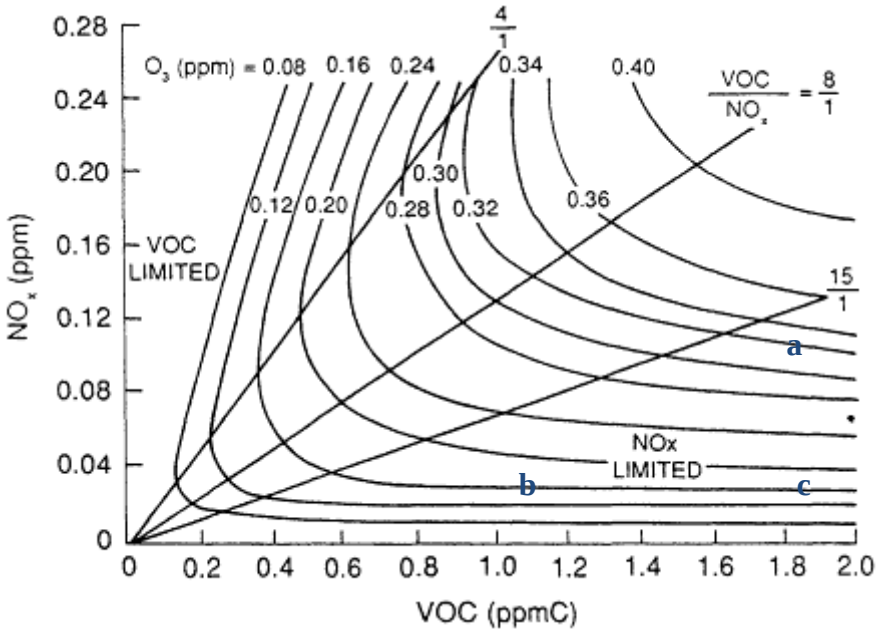


Figura V.3. Diagrama de isopletas de ozono (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos E.P.A.)

Del diagrama de isopletas se observa como un aumento de la concentración de COV conlleva un incremento de la de ozono, mientras que los incrementos en la concentración de NOx pueden ocasionar aumento o disminución de la de ozono dependiendo de la relación COV/NOx. A una concentración dada de COV, existe una concentración de NOx óptima a la que la producción de O_3 es máxima. Por debajo del óptimo de la relación COV/NOx, incrementos de NOx disminuyen el O_3.

Si consideramos que nos encontramos en una atmósfera donde existe una gran concentración de COV con un nivel medio de NOx (**punto a**) y queremos reducir la concentración de ozono, la estrategia más apropiada será la reducción de los niveles de NOx para desplazarnos al **punto c**, de esta forma se reduce la cantidad de ozono producido, puesto que el reactivo limitante es el NOx. Si por el contrario, redujéramos la cantidad de COV emitidos, nos desplazaríamos hacia el **punto b** manteniendo el mismo nivel de ozono producido. Por lo tanto, los esfuerzos realizados para controlar la emisión de COV a la atmósfera, no se hubieran visto recompensados en términos de reducción de la producción de ozono, aunque sí en términos de toxicidad del aire ambiental, ya que la mayoría de los COV son tóxicos para el ser humano.

Usualmente hay una sobreabundancia de hidrocarburos en relación a los óxidos de nitrógeno y por lo tanto, la reducción de hidrocarburos sólo reduce el exceso de los

mismos existente en la reacción, con lo cual no se ve una disminución efectiva en la producción de ozono troposférico. Por lo tanto, es habitualmente el NOx la especie que determina la velocidad global de reacción, por ser el reactivo limitante, y sólo actuando sobre éste se conseguirá una verdadera estrategia de reducción del ozono (Vanloon and Duffy, 2000).

V.3.2. Los óxidos de nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno más importantes desde el punto de vista medioambiental son el monóxido de dinitrógeno, el monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno. El óxido nitroso es un gas inerte en la baja atmósfera, sin embargo los óxidos de nitrógeno superiores son muy reactivos. Entre los óxidos de nitrógeno reactivos en la troposfera hay seis compuestos potencialmente importantes. Se pueden clasificar en dos grupos, en primer lugar NO, NO_3, NO_2 y en segundo N_2O, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5. Los últimos compuestos provienen de los dos primeros reaccionando con el NO_2 (Warneck, 1988).

V.3.2.1. El monóxido de dinitrógeno, N_2O

El N_2O es un gas con presencia considerable en la troposfera de forma natural (300 ppb) como consecuencia de procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación. Su emisión derivada de actividades antropogénicas procede principalmente de procesos de combustión y la utilización masiva de fertilizantes nitrogenados. El N_2O es bastante estable en condiciones normales, pero se descompone a temperaturas algo elevadas, produciendo una mezcla de nitrógeno y oxígeno con mayor proporción de este gas que el aire. Va desapareciendo en la estratosfera con reacciones fotoquímicas que pueden tener influencia en la destrucción de la capa de ozono. El óxido de nitrógeno(I) sufre fotodisociación, y reacciona con el oxígeno atómico. De esta reacción resulta la principal fuente de óxidos de nitrógeno superiores (NOx) en la estratosfera. Como éstos reducen el ozono catalíticamente, el óxido nitroso se considera un agente controlador importante en el balance de ozono estratosférico (Warneck, 1988).

Su principal importancia medioambiental deriva de la formación de otros óxidos de nitrógeno (NOx) por procesos de oxidación en la troposfera y estratosfera. Es un gas que interviene en el efecto invernadero, estimándose su contribución en un 7 % (Esteve Cano, 1999), con un potencial de calentamiento global 310 veces superior al CO_2.

V.3.2.2. El monóxido de nitrógeno, NO

El óxido nítrico se produce en las combustiones de alta temperatura, principalmente en los motores de combustión de los vehículos, instalaciones de combustión y calefacciones domésticas.

El NO es un compuesto poco reactivo de por sí, pero se combina rápidamente con el oxígeno del aire para formar NO_2, incluso a temperatura ambiente.

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

A temperaturas elevadas actúa como agente oxidante, a temperaturas muy bajas, por el contrario, actúa como agente oxidante reductor.

El óxido de nitrógeno(II), reacciona con el ozono, para dar oxígeno, oxidándose a NO_2 (Babor and Ibarz, 1974):

$$NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2$$

Y reduce el CO_2 a CO:

$$NO + CO_2 \rightarrow CO + NO_2$$

V.3.2.3. Dióxido de nitrógeno, NO_2

La mayoría del dióxido de nitrógeno se forma de la oxidación del óxido nítrico en contacto con aire. Sin embargo, una pequeña proporción del NO_2 presente en la atmósfera se libera directamente por la biosfera. El dióxido de nitrógeno también está presente en el humo del tabaco.

Dos moléculas de NO_2 se combinan entre sí para dar tetraóxido de dinitrógeno N_2O_4 (incoloro), a temperaturas ordinarias, el gas está constituido por una mezcla en equilibrio de NO_2 y N_2O_4.

El NO_2 es un agente oxidante muy fuerte que reacciona con el aire para formar ácido nítrico corrosivo, a la vez que nitratos orgánicos tóxicos, los cuales son depositados en la superficie de la Tierra (Babor and Ibarz, 1974) y actúa como comburente frente a materiales combustibles. Se disuelve en muchos compuestos orgánicos (sulfuro de carbono, hidrocarburos halogenados, etc.). Reacciona con el agua dando una mezcla de ácidos nítricos y nitrosos. En seco, no atacan a los metales, pero sí en presencia de humedad, por formarse ácido nítrico. El NO_2 a altas temperaturas se descompone en NO

y O_2. Tanto el NO_2 como el NO pueden reaccionar de forma violenta con riesgo de inflamación y/o explosión con compuestos como el boro, óxido de cloro, hidrocarburos, fosfina, olefinas, nitrobenceno, amoniaco, sulfuro de carbono, hidrocarburos halogenados, etc.

Puesto que el NO_2 está relacionado con el tráfico, las emisiones son generalmente más elevadas en zonas urbanas que en zonas rurales. La media anual de NO_2 en zona urbana está dentro del rango 10-45 ppb, siendo menor en áreas rurales. Los niveles de NO_2 varían significativamente a lo largo del día, presentando dos picos que coinciden con los periodos álgidos de tráfico (primeras horas de la mañana, medio día y por la tarde) de manera que las concentraciones pueden ascender hasta 200 ppb. (Delgado Saborit, 2004)

V.3.2.4. NO_x (conjunto NO y NO_2)

El monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) se suelen considerar en conjunto con la denominación de NOx, puesto que están interrelacionados a través de equilibrios fotolíticos y químicos.

Los NOx tienen una vida corta y su evolución típica es la formación de ácido nítrico y paso a nitratos (principalmente amónico) para finalmente eliminarse mediante deposición seca o húmeda (Esteve Cano, 1999, Warneck, 1988).

V.3.2.5. Otros óxidos de nitrógeno

El radical nitrato, $\dot{N}O_3$ se forma a partir de la reacción del NO_2 con el ozono, O_3. Se fotoliza rápidamente, pero juega un papel importante en la oxidación nocturna de los compuestos orgánicos.

El N_2O_5 está relacionado con el radical $N\dot{O}_3$ a través del equilibrio con el NO_2. El pentóxido de dinitrógeno se hidroliza sobre superficies aerosolizadas para dar ácido nítrico.

El ácido nítrico, HNO_3, es uno de los principales productos de reacción del NOx con el radical hidroxilo, ·OH, o de la conversión heterogénea del pentóxido de dinitrógeno. Los principales mecanismos de eliminación del NOx de la atmósfera es mediante lavado por deposición húmeda o deposición seca del ácido nítrico. La adhesión del ácido nítrico a las partículas convierte el aerosol en un reservorio de ión nitrato en forma de amonio o de otras sales de nitrato.

El ácido nitroso, HONO, se fotoliza fácilmente y es un importante fuente potencial de radicales hidroxilo, ·OH, en atmósferas contaminadas con elevados niveles de NOx. También se forman nitritos orgánicos, RONO, pero son rápidamente fotolizados.

El ácido peroxonítrico, HO_2NO_2, se forma de la reacción del HO_2 con el NO_2 y es térmicamente estable únicamente a temperaturas características de la troposfera libre y de la baja estratosfera. Peroxonitratos alquilos, RO_2NO_2, se forman a partir de la reacción del RO_2 con el NO_2 y tienen propiedades térmicas similares al ácido peroxonítrico.

Los nitratos de peroxiacilo, $RC(O)O_2NO_2$ se forman por la reacción de los radicales orgánicos ácidos ($R\dot{C}O$) con el oxígeno y con el NO_2. El nitrato de peroxiacilo más abundante es el PAN (nitrato peroxiacetilo: $CH_3C(O)O_2NO_2$), aunque hay otros nitratos peroaxiacilos formados de la oxidación de hidrocarburos biogénicos que son potencialmente importantes. Esta clase de compuestos orgániconitrogenados son muy importantes en el transporte y reciclado de NOx.

Los nitratos orgánicos, $RONO_2$, se forman durante la oxidación de la mayoría de los hidrocarburos por los radicales ·OH o $N\dot{O}_3$. El fragmento orgánico R puede simplemente ser una cadena de alquilo o un grupo orgánico multifuncional, procedente del hidrocarburo oxidado.

Los nitratos de haluros, son $XONO_2$ donde X es cloro o bromo, son reservorios significativos de nitrógeno reactivo en la estratosfera.

El conjunto de todas las especies listadas previamente se define como *nitrógeno total reactivo* o *nitrógeno total* y se expresa como NO_y. Ni el óxido nitroso N_2O ni el amoniaco, NH_3, se consideran componentes del NO_y. El concepto de nitrógeno total reactivo es muy útil para considerar el balance total de nitrógeno (Warneck, 1988).

V.3.2.6. Formación y comportamiento de los óxidos de nitrógeno en la troposfera

Los óxidos de nitrógeno gaseosos se producen cuando el combustible se quema en presencia de aire bajo una llama. A elevadas temperaturas (en las que ocurre la combustión) los gases nitrógeno y oxígeno del aire se combinan entre ellos para formar NO:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO$$

Cuanto mayor sea la temperatura de la llama, más NO se forma. Puesto que esta reacción es muy endotérmica, su constante de equilibrio es muy pequeña a las temperaturas normales, pero aumenta rápidamente al incrementarse la temperatura. Cabría esperar que, una vez se enfriasen los gases de escape, las elevadas concentraciones de NO que se producen en condiciones de combustión, revertiesen a nitrógeno y oxígeno molecular, ya que la constante de equilibrio es pequeña a bajas temperaturas. Sin embargo, la energía de activación de la reacción inversa a la mostrada es bastante elevada, de tal manera que el proceso no puede ocurrir en una extensión apreciable, excepto a elevadas temperaturas. Así pues, las altas concentraciones de óxido nítrico producidas durante la combustión se mantienen en los gases de escape una vez enfriados, es decir, el equilibrio no se restablece de forma rápida.

El monóxido de nitrógeno en el aire se transforma fotoquímicamente de forma gradual a dióxido de nitrógeno, NO_2, en un periodo comprendido entre minutos y horas, dependiendo de la concentración de los gases contaminantes. Conjuntamente, al NO y al NO_2, se les denomina NOx. El color amarillo en la atmósfera de una ciudad con smog es causado por el dióxido de nitrógeno presente, ya que este gas absorbe parte de la luz visible cerca del límite del violeta, y consecuentemente, la luz solar transmitida a través de la niebla es amarillenta.

Durante el día el dióxido de nitrógeno, NO_2, sufre fotodisociación formando NO y átomos de oxígeno que atacan rápidamente el oxígeno molecular produciendo ozono. En este punto, el NO reacciona con el ozono y con los radicales peroxi generados a partir de la oxidación de los hidrocarburos para establecer el estado estacionario entre el NO y el NO_2. (Baird, 2001).

El NO_2 y el NO se hayan también involucrados en la formación del ácido nitroso, HNO_2. La reacción del NO con los ·OH es relativamente de poca importancia. Más aún, el HNO_2 es rápidamente fotolizado por la luz del sol para restablecer los radicales ·OH y el óxido nítrico, NO. No obstante, existe un proceso nocturno de formación del HNO_2, que fue observado por primera vez por Perner y Platt (1979) en aire contaminado. En la reacción principalmente interviene el dióxido de nitrógeno, NO_2, aunque el verdadero mecanismo de reacción aún no se ha encontrado.

La oxidación de NO_2 para dar ácido nítrico puede ocurrir de dos formas, directamente reaccionando con los radicales ·OH, o indirectamente reaccionando con

ozono. La segunda reacción que produce $\dot{N}O_3$ como producto intermedio, es mil veces más lenta que la reacción equivalente del NO con el ozono. Incluso el $\dot{N}O_3$ se fotoliza rápidamente, por lo tanto, durante el día, el mecanismo de reacción del NO_2 vía NO_3 que se transforma en N_2O_5 para dar ácido nítrico no se produce. La situación cambia en la oscuridad. Noxon et al (1980) y Platt et al (1980, 1981) detectaron que la concentración de radicales $\dot{N}O_3$ durante la noche se incrementaba.

El NO_3 reacciona con aldehídos, alquenos, terpenos y bencenos sustituidos a velocidades moderadas (Atkinson and Lloyd, 1984; Bandow et al., 1980; Cantrell et al., 1985; Japar and Niki, 1975; Morris and Niki, 1974).

El pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5, que está en equilibrio con el NO_3 es el óxido procedente del ácido nítrico. Por lo tanto la hidratación del N_2O_5 es indudablemente el principal proceso de pérdida para el NO_3 y el N_2O_5 combinados para producir ácido nítrico.

En la troposfera el ácido nítrico, HNO_3, representa un producto estable final de la oxidación del NO_2. Las velocidades de eliminación de ácido nítrico por fotodisociación y reacción con el ·OH son pequeñas comparadas con las velocidades de eliminación debidas a la deposición seca y húmeda. Un porcentaje del ácido nítrico se adhiere al aerosol atmosférico, donde se neutraliza con el amoniaco y/o cationes del suelo o de la sal marina. Sin embargo, una fracción significativa del ácido nítrico permanece en fase gaseosa. La estabilidad del nitrato de aerosol viene determinada en parte por el pH de las partículas, el cual debe ser lo suficientemente bajo para revolatilizar el ácido nítrico. Este proceso establece un para-equilibrio entre las fases gas y aerosol.

El dióxido de nitrógeno se convierte en ácido nítrico por reacción de los radicales ·OH durante el día y por reacción con ozono durante la noche. La combinación de velocidades de reacción de ambos procesos determina la vida media del NO_2 en la troposfera. Platt et al. (1981) estimaron la constante de tiempo para la destrucción nocturna del NO_3 + N_2O_5 en 40 minutos o menos. Con este tiempo tan pequeño, la etapa limitante que determina las pérdidas de NO_2 durante la noche es la reacción del NO_2 con el ozono. Para condiciones cercanas a la superficie, en latitudes medias y en verano, se estima la vida media del NO_2 en 1,2 días (28 horas).

La eliminación de los óxidos de nitrógeno, NOx, se produce permanentemente a través de procesos físicos tales como deposición o adhesión a partículas o temporalmente reaccionando con determinados compuestos produciendo reservorios de NOx. Estas especies reservorios, de vida media superior a sus precursores, se redistribuyen a larga distancia a través de procesos de transporte:

Las reacciones siguientes muestran algunos ejemplos de formación de especies reservorio como el ácido nítrico, ácido peroxinítrico y el metil hidroperóxido:

$$\cdot OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$$

$$HOO\cdot + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$$

$$N_2O_5 + H_2O/aerosol \rightarrow 2HNO_3$$

$$HOO\cdot + HOO\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$HOO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2$$

$$HOO\cdot + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$$

Alguno de los reservorios son solubles y pueden ser eliminados de la atmósfera por precipitación y/o deposición superficial, procesos de los cuales pueden acortar considerablemente su tiempo de vida en la atmósfera aunque los episodios de precipitación son muy localizados, por lo tanto la formación de HNO_3 en la baja atmósfera puede ser un sumidero efectivo para eliminar nitrógeno activo de la atmósfera.

Contrariamente, la vida media de reservorios solubles en la alta troposfera será mucho mayor, alrededor de un mes, por lo tanto el HNO_3, el HNO_2 u otros reservorios como PAN son importantes fuentes de nitrógeno activo a través de fotolisis reaccionando con ·OH, reacciones heterogéneas o descomposición molecular, siendo de gran importancia para la formación de ozono a escala global (Warneck, 1988).

V.3.2.7. Principales fuentes de óxidos de nitrógeno en la troposfera

El 89% de los óxidos de nitrógeno emitidos a la atmósfera provienen de fuentes naturales, siendo el 11% restante de origen antropogénico. De forma natural se producen en las tormentas, rayos, por erupciones volcánicas y por descomposición de los nitratos del suelo. Las actividades humanas que los producen son principalmente las combustiones realizadas a altas temperaturas, los combustibles fósiles, el transporte y la quema de biomasa. Los motores de combustión interna son la fuente de estos compuestos más importante en las ciudades, recayendo los motores diesel por su mayor cubicaje, la

producción mayoritaria. El transporte se estima que emite un 45% de los NOx antropogénicos. Otras actividades de producción de energía emiten el 30% y la industria (siderurgia, fertilizantes, explosivos, cemento, refinerías, etc.) un 15%. El resto es debido a actividades agrícolas y otros (10%) (Warneck, 1988).

Existen tres tipos de NOx que pueden producirse en una combustión y que se clasifican en función de la vía de formación, los NOx del combustible (Fuel-NOx), los NOx térmicos (Thermal - NOx) y los NOx de nueva formación (Prompt - NOx).

El fuel-NOx es muy importante, especialmente en combustiones en las que el combustible es rico en nitrógeno como carbón, fuel oil, aceites pesados, biomasa, etc. Se forma a partir de la ruptura de los enlaces C-N y de la inmediata reacción del átomo de nitrógeno con el oxígeno presente en el aire de combustión. Este es el principal mecanismo de formación de óxidos de nitrógeno cuando se utilizan este tipo de combustibles porque por debajo de los 1800°C, los enlaces C-N son más débiles que el triple enlace del N_2. La formación de fuel NOx es prácticamente independiente de la temperatura de combustión hasta los 1300°C, a partir de ese valor crece su rendimiento. Este proceso de formación de NOx depende, por tanto, de dos factores fundamentales, la presencia de enlaces con nitrógeno en el combustible y la disponibilidad de oxígeno.

El thermal-NOx se genera en cualquier proceso de combustión que se realice a alta temperatura (>1000°C) como resultado de la oxidación rápida del nitrógeno del propio aire de combustión. En esas condiciones la molécula de O_2 se disocia y los átomos de O generados se combinan rápidamente con N_2 produciendo NO y un átomo de nitrógeno que a su vez reacciona con una molécula de O_2 para producir más NO. Este proceso químico de formación de NOx se denomina mecanismo de Zeldovich y debido a la importante energía de activación de la primera etapa, cuya constante de reacción es $k = 1.4 \times 10^{14} \exp(-78.5/RT)$, tiene especial relavancia cuando se utilizan combustibles gaseosos cuyas temperaturas de llama son muy elevadas o cuando se trata de las combustiones desarrolladas en motores de combustión interna en donde se alcanzan altas temperaturas y presiones. La formación de NOx térmico depende por tanto de la temperatura pico de la llama, de la disponibilidad de O_2 y del tiempo de residencia. El prompt-NOx se genera en llamas ricas en combustible. En estas condiciones el nitrógeno molecular del aire y los hidrocarburos pueden reaccionar formando CN o HCN que posteriormente puede ser oxidado a NOx, siguiendo el mecanismo propuesto por Fenimore (Fenimore, C.P. 1970). La generación de NOx por esta vía comienza a partir

de temperaturas de combustión de unos 1200°C y el rendimiento de este mecanismo es claramente inferior al de los anteriores.

En términos generales el 90% del NOx generado es fuel-NOx cuando el combustible es carbón, y esta cifra baja hasta el 50% cuando se trata de fuel-oil. El resto es NOx térmico.

En todos estos casos el principal compuesto generado es realmente óxido nítrico, sin embargo, como consecuencia de la inmediata oxidación de una cierta fracción de este NO inicial se producen también cantidades variables de NO_2 que siempre están por debajo del 10% del NO producido.

En la actualidad en los países más desarrollados, las fuentes industriales y el transporte rivalizan como fuentes de NOx aportando a la atmósfera cantidades globales de óxidos de nitrógeno muy similares, aunque a escala espacial reducida sus pesos relativos difieren mucho. Con respecto a las emisiones debidas a la quema de biomasa en incendios forestales o en labores agrícolas, se estima que las cantidades globales de NOx producidas por esta vía son actualmente inferiores, aunque comparables, a las debidas a las otras combustiones. En este caso, sin embargo, la produción de óxidos de nitrógeno sí puede diferenciarse claramente por el tipo de combustible, puesto que al no alcanzarse temperaturas muy altas, las emisiones están muy ligadas al contenido de nitrógeno fijado en cada tipo de planta, de tal forma que los factores de emisión asociados con la combustión de residuos agrícolas suelen doblar a los asociados a la combustión de material forestal (Pujadas M., 2002).

V.3.3. Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura. Según la Directiva 1999/13/CE del Consejo, se puede considerar como COV aquel compuesto orgánico que a 293,15 K tenga una presión de vapor de 0.01 kPa o más, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.

Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y pueden contener otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, n-butano, i-

pentano, etano, n-pentano, propano y etileno y, entre los derivados aromáticos, destacan benceno, tolueno y xilenos, cuya elevada volatilidad favorece su presencia en aire.

Naciones Unidas se refiere a ellos como "compuestos orgánicos producidos por el hombre, distintos del metano, que son capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar". Pueden tener origen natural, de la vegetación (Guenther et al., 1995, 2000), o antropogénico, procedentes de la combustión de diésel y gasolina, siendo las fuentes de mayor interés dada su incidencia sobre las poblaciones urbanas (Sawyer et al., 2000), de la evaporación de disolventes orgánicos domésticos, de la industria (disolventes, adhesivos, pinturas, almacenamiento de hidrocarburos, petroquímica, distribución de GLP), de procesos de secado, de plantas de tratamiento de residuos o depuradoras, del tabaco, etc. También se pueden producir por la transformación atmosférica de otros COV. Un aspecto que dificulta el estudio y control de los COV es la gran diversidad de fuentes y procesos que los generan.

En la atmósfera, los COV se encuentran repartidos entre la fase gaseosa y en forma de partículas (PM) (Pankow, 1987, 1994; Bidleman, 1988; Harner and Bidleman, 1998). Si la presión de vapor a temperatura ambiente se encuentra por encima de los 10^{-6} Torr, los COV estarán al menos parcialmente en la fase gaseosa.

Los COV participan activamente en numerosas reacciones, en la troposfera y en la estratosfera. Se transforman por fotolisis (a longitudes de onda mayores de 290 nm ya que las longitudes de onda menores las absorbe el O_2 y el O_3 en la estratosfera) y/o por reacción con radicales hidroxilo, ·OH, (fundamentalmente durante el día) con radicales nitrato, $N\dot{O}_3$, (durante las horas de tarde y la noche), por reacción con O_3 y, en zonas costeras (cercanas al mar), pueden reaccionar con átomos de cloro durante el día. (Atkinson, 2000, 2003). La reacción con radicales hidroxilo suele ser la más importante y habitualmente la dominante en los procesos de pérdida de COV. (Atkinson, 2001).

Aunque los mecanismos de reacción que ocurren en la troposfera tras la reacción inicial de cada tipo de COV con los radicales ·OH, $N\dot{O}_3$, con los átomos de cloro o con ozono, o tras la fotodisociación, dependen de cada compuesto, en la mayoría de los casos, el mecanismo de reacción conlleva la formación (al menos en parte) de un radical alquilo, o uno alquilsustituido (tales como hidroxialquilo, nitroxialquilo –conteniendo un grupo ONO_2- u oxoalquilo –conteniendo un grupo carbonilo C=O). En general, estos radicales

reaccionan en la troposfera como se muestra en el esquema siguiente, siendo los intermediarios clave los radicales peroxi ($RO_2^{\cdot}$) y alcoxi ($RO^{\cdot}$) (Atkinson et al., 2003).

Algunos de estos mecanismos de reacción se resumen en la Figura V.4:

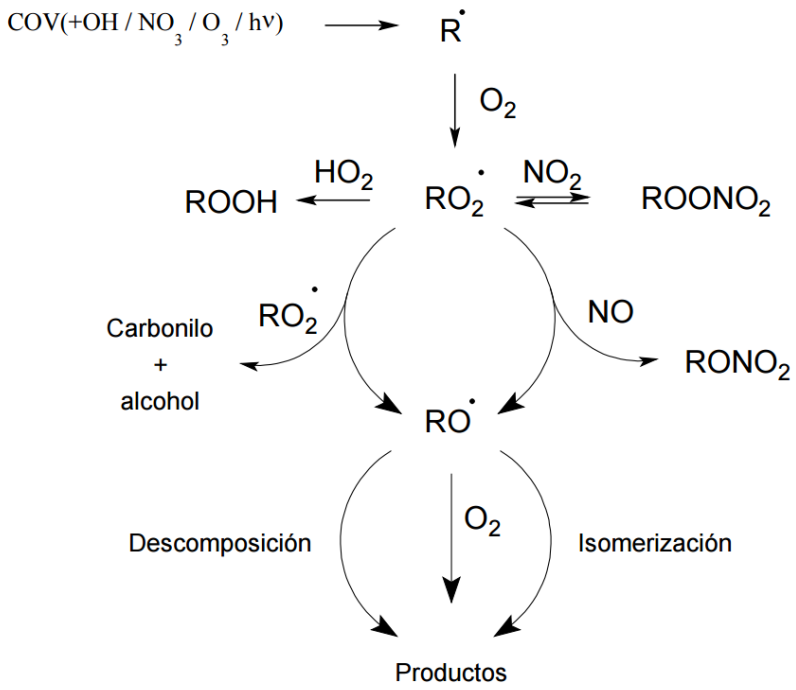


Figura V. 4. Esquema de los mecanismos de reacción de los COV (Atkinson R., 2004)

Está ampliamente estudiado que las emisiones de compuestos orgánicos y sus subsecuentes transformaciones atmosféricas *in situ* producen numerosos efectos adversos, provocando smog fotoquímico mediante la formación de ozono (en presencia de NOx), favoreciendo la formación de aerosoles orgánicos secundarios, resultando una degradación visible con un riesgo para la salud humana y la formación atmosférica *in situ*, de contaminantes atmosféricos tóxicos (adicionales a los emitidos por el uso de energía), entre los que se incluyen el formaldehido, el nitrato de peroxiacetilo y otras especies aromáticas nitradas (Atkinson, 2004).

V.3.3.1. Los principales Compuestos Orgánicos Volátiles

V.3.3.1.1. Alcanos: n-hexano y ciclohexano

El n-hexano tiene una presión de vapor de 17 kPa a 20ºC y una solubilidad en agua de 0,0013 g/100 mL a 20ºC, mientras que el c-hexano tiene una presión de vapor de 12,7 kPa y es insoluble en agua.

El hexano es un producto estable, en condiciones normales de empleo. El calor puede ser causa de inestabilidad química favoreciendo su descomposición, en la que se desprenden gases y vapores tóxicos como es el monóxido de carbono. Puede reaccionar vivamente con agentes oxidantes fuertes, descomponiéndose y siendo causa de incendio y explosión. No ataca a los metales y sí lo hace con los plásticos, goma y algunos revestimientos.

El *n*-hexano puro es utilizado en los laboratorios. La mayor parte del *n*-hexano que se utiliza en la industria se mezcla con sustancias químicas similares en productos conocidos como disolventes. Los nombres comunes de algunos de estos disolventes son "hexano comercial", "mezcla de hexanos", "éter de petróleo" y "nafta de petróleo". El principal uso de los disolventes que contienen *n*-hexano es la extracción de aceites vegetales, como en el caso de los granos de soja. También se utilizan como productos de limpieza, en las industrias de la imprenta, los textiles, los muebles y el calzado. Algunos tipos de pegamentos utilizados en las obras de techado y en las industrias del calzado y del cuero también contienen *n*-hexano. La gasolina contiene cerca de 1-3% de *n*-hexano.

El c-hexano se utiliza como materia prima para la producción de caprolactama ($C_6H_{11}NO$) y en la elaboración del ácido adípico, que a su vez es materia prima de la fabricación del nylon. El ciclohexano está presente de forma natural en todos los tipos de petróleo crudo, en concentraciones de 0,1% - 1,0%. Se utiliza como disolvente en adhesivos, pinturas, tintas, barnices, abrillantadores de suelos, ceras y posiblemente en otros productos utilizados en las casas.

Los procesos dominantes de pérdida de alcanos en la troposfera se producen por reacción con el radical ·OH, con las consecuentes reacciones de los radicales alquilo ($R\cdot$) iniciales dando lugar a la formación de radicales peroxi alquilos ($ROO\cdot$) y radicales alcoxi ($RO\cdot$) (Atkinson, 2000). En presencia de NO en concentraciones iguales o superiores a 10-30 ppt, el intermediario clave es el radical alcoxi.

Como se ha indicado esquemáticamente, bajo las condiciones de la troposfera, los radicales alquilo ($R\cdot$) reaccionan con O_2 para formar el correspondiente radical alquil peroxi ($RO_2\cdot$):

$$R\cdot + O_2\ (+M) \longrightarrow RO_2\cdot\ (+M) \quad (1)$$

En la troposfera, los radicales orgánicos peroxi reaccionan con radicales $NO\cdot$, $N\dot{O}_2$, $H\dot{O}_2$, radicales orgánicos peroxi y radicales $N\dot{O}_3$ como se muestra en el siguiente ejemplo:

$$RCH_2O_2\cdot + NO \longrightarrow RCH_2O\cdot + NO_2 \quad (2a)$$

$$RCH_2O_2\cdot + NO \ (+M) \longrightarrow RCH_2ONO_2 \ (+M) \quad (2b)$$

$$RCH_2O_2\cdot + NO_2 \ (+M) \longrightarrow RCH_2OONO_2 \ (+M) \quad (3)$$

$$RCH_2O_2\cdot + HO_2 \longrightarrow RCH_2OOH + O_2 \quad (4a)$$

$$RCH_2O_2\cdot + HO_2 \longrightarrow RCHO + H_2O + O_2 \quad (4b)$$

$$RCH_2O_2\cdot + RCH_2O_2\cdot + O_2 \longrightarrow RCH_2O\cdot + RCH_2O\cdot + O_2 \quad (5a)$$

$$RCH_2O_2\cdot + RCH_2O_2\cdot + O_2 \longrightarrow RCHO + RCH_2OH + O_2 \quad (5b)$$

$$RCH_2O_2\cdot + NO_3 \longrightarrow RCH_2O\cdot + NO_2 + O_2 \quad (6)$$

Por otro lado, los radicales alcoxi ($RO\cdot$) en condiciones atmosféricas reaccionan mediante uno o más de 4 caminos posibles. Los radicales alcoxi reaccionan con O_2, se descomponen y se isomerizan a través de un estado de transición de 6 miembros (Atkinson, 1997 a, b), y la importancia relativa de esta descomposición, isomerización y reacción con O_2 en la troposfera se puede estimar con cierta fiabilidad (Atkinson, 1997 a, b; Aschmann y Atkinson, 1999).

La mayoría de los radicales alcoxi pueden reaccionar potencialmente con O_2, mediante descomposición unimolecular y/o isomerización unimolecular, como se muestra en la Figura V.5 para el 2-hexoxi radical procedente del n-hexano. Adicionalmente, los radicales alcoxi de estructura $RC(O)OCH(O\cdot)R'$ formados a partir de ésteres pueden isomerizarse a través de un estado de transición de 5 miembros como se muestra en la Figura V.6 (Atkinson et al, 2003).

La reacción de isomerización provoca la formación de 1,4-hidroxicarbonilos (a partir de las reacciones entre los radicales peroxi y el NO) y 1,4-hidroxinitratos (Atkinson, 2000; Arey et al., 2001), como se muestra en el siguiente esquema con la formación del radical 2-hexilo a partir de n-hexano (es de destacar que la segunda isomerización del radical $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH(O\cdot)CH_3$ domina sobre la descomposición o sobre la reacción con O_2) (Atkinson et al., 2003).

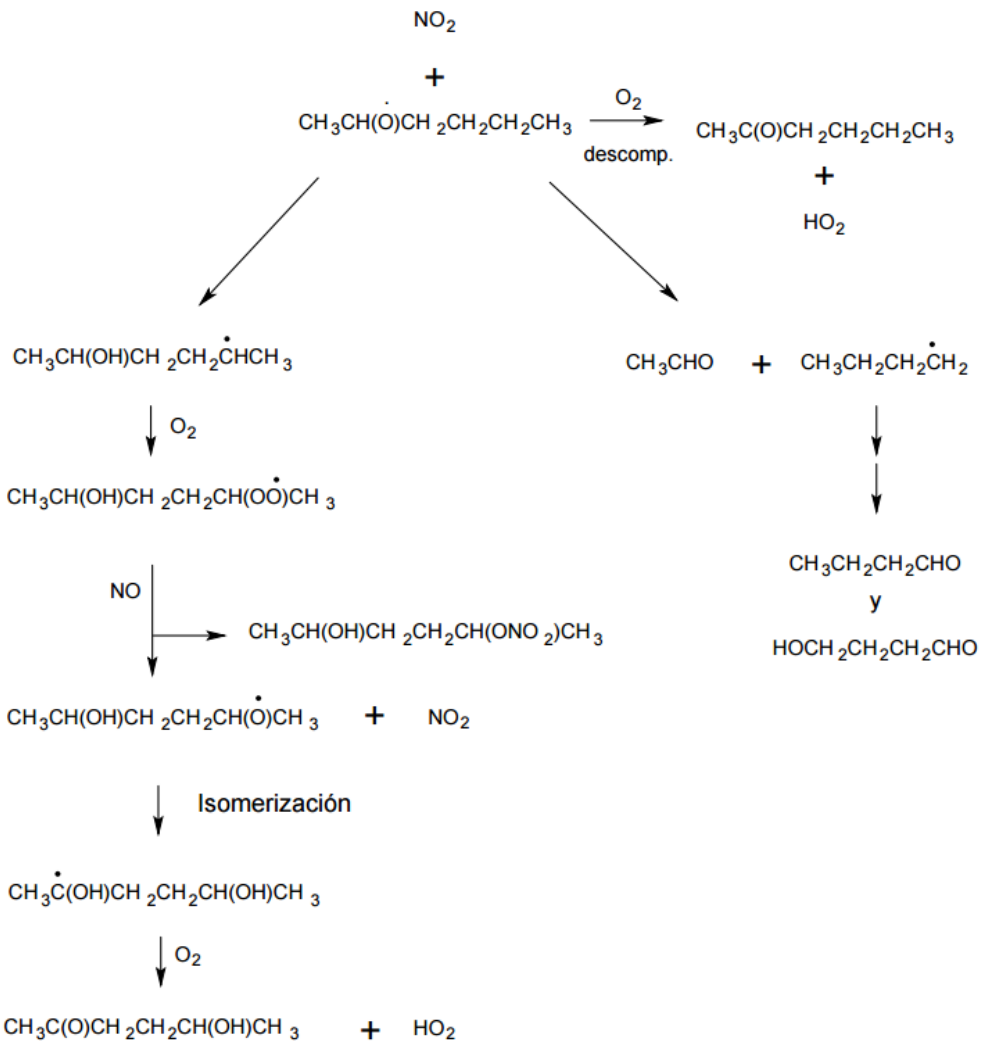


Figura V.5. Esquema de los mecanismos de reacción de los alcanos en la atmósfera (Atkinson et al, 2003)

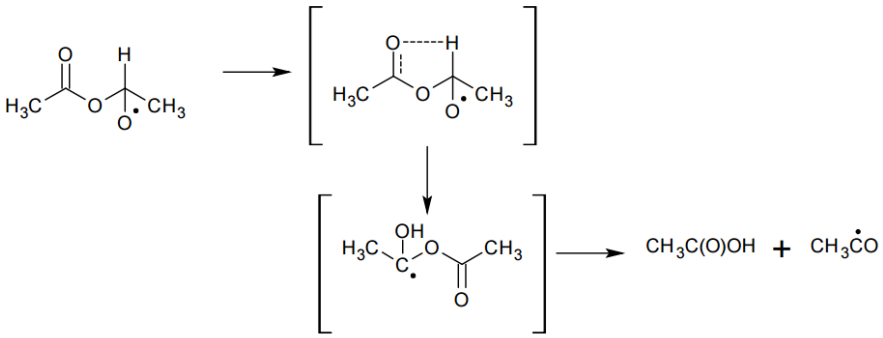


Figura V. 6. 2º Esquema de los mecanismos de reacción de los alcanos en la atmósfera (Atkinson et al, 2003)

V.3.3.1.2. Benceno

El benceno (C_6H_6) es el representante más característico de los hidrocarburos aromáticos poliinsaturados. Tiene una elevada presión de vapor (9,95 kPa a 20ºC), por lo que se evapora rápidamente a temperatura ambiente. Es poco soluble en agua (1,8 g/L a 25ºC) y miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos.

El benceno es un componente natural del crudo de petróleo y, dado su punto de ebullición, forma parte de las gasolinas y de los disolventes ligeros, aunque en ambos casos su presencia está limitada como consecuencia de su especial toxicidad. Se extrae del crudo de petróleo y se utiliza para la síntesis química de etil benceno, fenol, ciclohexano, estireno, cumeno y cantidades menores para la producción de nitrobenceno (precursor de la anilina y del clorobenceno) (Morales, I., 2008).

Las fuentes de emisión industriales se localizan en refinerías, petroquímicas donde está presente como materia prima e instalaciones de fabricación de coque para usos siderúrgicos. En los núcleos urbanos, las principales fuentes de emisión son las procedentes del tráfico, bien por evaporación directa de las gasolinas o por la formación en los motores, tanto de gasolina como de gasoil. Aunque las estaciones de servicio son emisores de COV (entre ellos el benceno), la zona alrededor de dichas instalaciones donde se manifiesta su influencia tiene radios comprendidos entre 20 y 70 metros, tomando como centros las mencionadas instalaciones (Morales, I.M et al., 2010). El humo de tabaco es otra fuente de benceno en el aire, especialmente en el interior de viviendas.

El benceno en el aire permanece en fase de vapor y su vida media oscila entre unas horas y unos pocos días, dependiendo del clima y de la presencia de otras especies. Como se ha visto, la reacción fotoquímica con los radicales hidroxilos es el mecanismo más importante de degradación, aunque también la lluvia constituye otro medio de eliminación importante. Otras formas de eliminación son la fotolisis, la reacción con radicales NO_3, o con ozono (Atkinson, 2000).

En la troposfera, la reacción dominante tanto del benceno como de los bencenos alquilsustituidos se produce con el radical ·OH (ver figura V.19), mediante la eliminación radicalaria del átomo de hidrógeno del enlace C-H del sustituyente alquilo (minoritario) y la posterior adición al anillo aromático del radical ·OH (mayoritaria) para formar un radical tipo hidroxicicloexadienilo (aducto OH-aromático). El aducto OH-aromático reacciona con NO_2 y con O_2 (Knispel et al., 1990, Atkinson 1994, 2000), siendo la

reacción con O_2 predominante en la troposfera, y aquella con NO_2 importante o incluso predominante en algunos estudios de laboratorio. Los mecanismos de reacción no están suficientemente estudiados. (Atkinson, 2003)

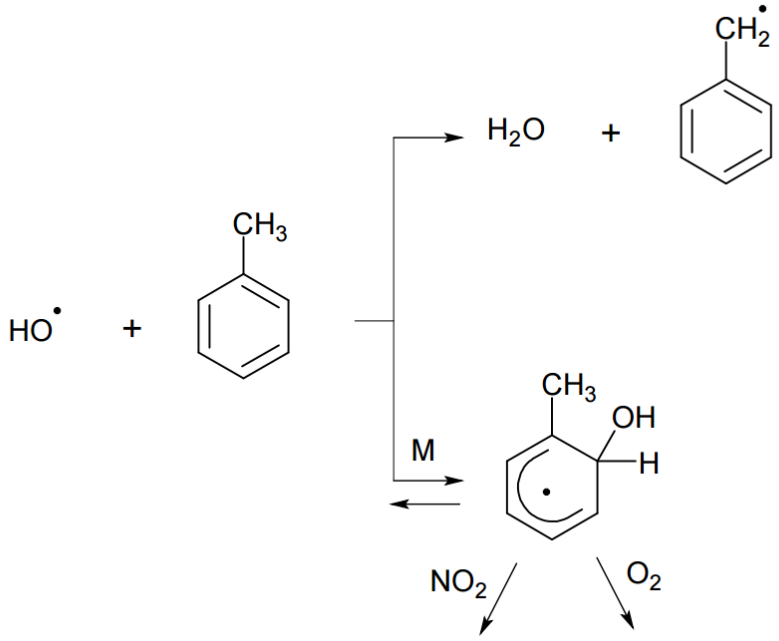


Figura V.7. Esquema de los mecanismos de reacción del benceno y de los bencenos alquilsustituidos en la atmósfera. (Atkinson et al, 2003)

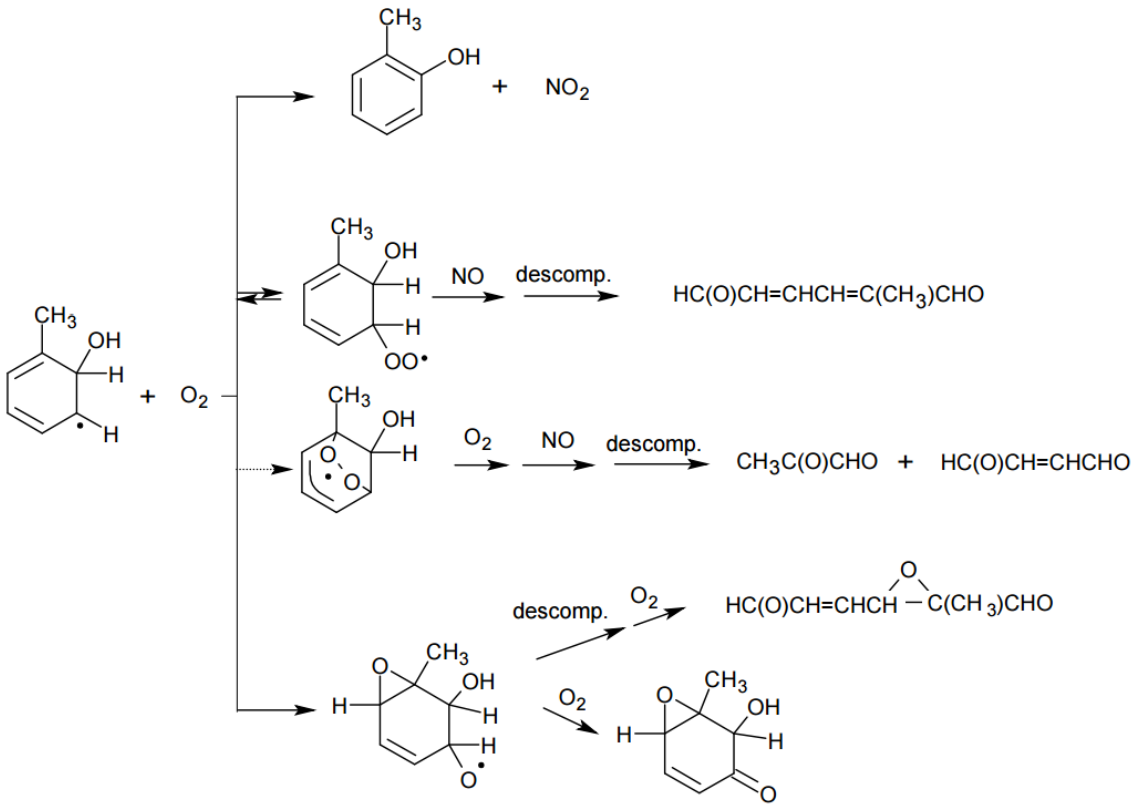


Figura V.8. 2º Esquema de los mecanismos de reacción del benceno y de los bencenos alquilsustituidos en la atmósfera (Atkinson et al, 2003)

V.3.3.1.3. Tolueno

El tolueno es un hidrocarburo aromático de fórmula molecular ($C_6H_5CH_3$), es un líquido volátil. Su presión de vapor es de 3,8 kPa (a 25ºC) y su solubilidad en agua es muy baja, alrededor de 500 mg/L, siendo soluble en la mayoría de sustancias orgánicas lipofílicas.

Como el benceno, es un componente natural del crudo de petróleo y forma parte de las gasolinas de automoción y es un buen disolvente de pinturas, revestimientos, caucho, resinas, diluyente en lacas nitrocelulósicas y en adhesivos, por lo que está presente en numerosos productos para el hogar. Es también el producto de partida para la síntesis de TNT (2,4,6-trinitrotolueno) y para la fabricación de p-xileno, siendo éste último la materia prima para la obtención de ácido tereftálico (Morales, I., 2008).

Las fuentes industriales de emisión de tolueno más importantes se localizan en las instalaciones de craqueo y formulación de gasolinas llevadas a cabo en las refinerías y,

por otro lado, en las petroquímicas donde se utiliza como materia prima y en las que forma parte como disolvente.

En núcleos urbanos, las fuentes de emisión son las mismas que para el benceno, esto es, las provocadas por el tráfico de vehículos. La diferencia es cuantitativa, de manera que la presencia en aire es mayor en el caso del tolueno (de 3 a 9 veces) (Morales I., 2008). También se destaca su presencia en el humo del tabaco, siendo uno de sus principales componentes.

Los bencenos sustituidos presentan una mayor reactividad que el benceno sin sustituir, esta reactividad dependerá del carácter inductivo o mesómero de estos sustituyentes, siendo los mecanismos de reacción los estudiados en el apartado V.3.3.1.3.

V.3.3.1.4. Etilbenceno

El etilbenceno ($C_6H_5CH_2CH_3$) tiene una presión de vapor de 0,9 kPa (a 20ºC) y una solubilidad en agua de 0,015 g/100mL a 20ºC. Se encuentra en productos naturales como carbón y petróleo, y en productos de manufactura como tinturas, insecticidas y pinturas.

El uso principal del etilbenceno es la fabricación de estireno. Es usado en pinturas, lacas, adhesivos, tintas, materiales de limpieza así como en la producción de tintes, perfumes, plásticos, fármacos y pesticidas. El etilbenceno es un componente natural del petróleo, por lo que se encuentra en gasolinas.

Las principales fuentes de etilenbenceno a la atmósfera incluyen el refino de petróleo y carbón, las emisiones de los vehículos de motor, la evaporación de los disolventes y diluyentes (de pinturas generalmente). Las emisiones de etilbenceno a la atmósfera pueden proceder del uso de productos como disolventes, esmaltes, pinturas (tanto de brocha como de spray), colorantes y barnices. También puede encontrarse en el suelo o en el agua, procedente de pérdidas en tanques de almacenamiento de gasolina subterráneos, de vertederos, de derrames durante el transporte, del uso de pesticidas o de descargas de residuos industriales y domésticos. El etilbenceno se encuentra también en el tabaco y en el humo procedente de la quema de madera.

El etilbenceno puede ser muy movible cuando se emite al medio ambiente y fácilmente se desplaza al aire procedente de distintas fuentes. Hay cuatro vías principales por las que el etilbenceno se introduce en el ambiente:

- Se evapora fácilmente a la atmósfera procedente del suelo, en función de la temperatura y la humedad.
- El etilbenceno se adhiere bien a algunos suelos, especialmente a aquellos ricos en materia orgánica. Las arcillas también pueden retener etilbenceno.
- Los microorganismos del suelo degradan el etilbenceno y lo transforman en dióxido de carbono y agua, tanto en condiciones ricas como pobres en oxígeno.
- El etilbenceno es moderadamente soluble en agua, por lo que el agua de lluvia puede lixiviarlo al suelo y que llegue a acuíferos o incluso proceder de vertidos industriales o tanques subterráneos de almacenamiento deficientemente mantenidos.

Los bencenos sustituidos presentan una mayor reactividad que el benceno sin sustituir, esta reactividad dependerá del carácter inductivo o mesómero de estos sustituyentes, siendo los mecanismos de reacción los estudiados en el apartado V.3.3.1.3.

V.3.3.1.5. Xilenos

El Xileno es el nombre de los isómeros de los dimetilbencenos orto-, meta-, y para- xileno (o con sus nombres sistemáticos 1,2-; 1,3-; y 1,4-dimetilbenceno). Ninguno de los tres isómeros son solubles en agua y sus presiones de vapor a 20ºC son respectivamente 0,7; 0,8 y 0,9 kPa.

Los xilenos son buenos disolventes y se usan como tales. Además forman parte de muchas formulaciones de combustibles de gasolina donde destacan por su elevado índice octano.

En química orgánica son importantes productos de partida en la obtención de los ácidos ftálicos que se sintetizan por oxidación catalítica.

Los xilenos se encuentran en los vapores procedentes de la destilación seca del coque y de la madera y en el crudo de petróleo. Tienen muy buen comportamiento como combustibles en los motores de gasolina y por esto se intenta aumentar su contenido en los procesos de reforming. Además de ser componentes habituales de numerosos disolventes orgánicos, se emplean en la síntesis del anhídrido ftálico (a partir del o-

xileno), de ácido isoftálico y poli(n-fenilenisoftalamida) (a partir del m-xileno) y de ácido tereftálico y la poli (p-fenilentereftalamida) (a partir de p-xileno) (Morales, I., 2008).

Su presencia en el aire urbano procede del tráfico, cuyas características son análogas a las comentadas para el benceno y tolueno. Cuantitativamente el contenido en xilenos es del orden de 1 a 9 veces la de benceno (Morales I., 2008). El ser humano está expuesto al xileno de formas muy diferentes:

- A través del uso de algunos productos de consumo, como gasolina, pintura, barniz, lacas, sustancias para prevenir corrosión y humo de cigarrillos. El xileno puede ser absorbido a través del sistema respiratorio y a través de la piel.

- A través de la ingestión de alimentos o agua contaminados con xileno, aunque los niveles en éstos son probablemente muy bajos.

- En exposiciones ocupacionales en las que se usa xileno, como es el caso de la industria de pinturas, tecnologías médicas, mecánica de automóviles, y en las industrias de la metalurgia y acabado de muebles.

Como se ha indicado, los bencenos sustituidos presentan una mayor reactividad que el benceno sin sustituir, esta reactividad dependerá del carácter inductivo o mesómero de estos sustituyentes, siendo los mecanismos de reacción los estudiados en el apartado V.3.3.1.3.

V.3.3.2. Principales fuentes urbanas de Compuestos Orgánicos Volátiles

V.3.3.2.1. Fuentes móviles

Las emisiones por evaporación procedentes del motor de los vehículos, pueden ser de tres tipos; diurna, de motor en caliente y de circulación:

- Emisiones diurnas: tienen lugar cuando los vehículos con el motor desconectado están sujetos a grandes variaciones de temperatura ambiente. Con bajas temperaturas (durante la noche), la gasolina de los conductos se enfría, volviendo a calentarse durante el día, lo que conlleva aumentos en la presión de vapor del combustible. Si el vehículo no está equipado con un sistema de conductos herméticos se producen emisiones significativas.

- Emisiones del motor en caliente*:* El calor del sistema del escape y del motor se comunica a todo el sistema de alimentación de gasolina incrementando el efecto anterior.

- Emisiones durante la circulación: que dependen de la eficacia del motor y de las condiciones de la circulación.

En cuanto a las emisiones que se originan a través de los tubos de escape, los parámetros que las afectan son muy variados, dependiendo en gran medida del mantenimiento y puesta a punto del vehículo y de conductas durante la circulación.

La importancia relativa de cada tipo de emisión ha sido ampliamente discutida pero aún no se dispone de conclusiones definitivas (Chan C-C., Halûk Özkaynak, Spengler J. D., and Sheldon L., 1991).

En cuanto a la eficacia del motor, los de tipo diesel lo son más que los de gasolina, aunque depende de la velocidad. A bajas velocidades en conducción por ciudad, los diesel tienen, en general, un consumo de un 30% menor que los actuales de gasolina con catalizador. A altas velocidades la diferencia disminuye, no siendo superior al 10%.

Las mejoras tecnológicas de los motores de gasolina han disminuido las emisiones. En cuanto a la composición de la gasolina, sus especificaciones mantienen el nivel de aromáticos en un determinado rango, tanto a nivel global como específico para cada compuesto. Una reformulación de la gasolina constituye un método rápido y efectivo para reducir las emisiones, pero una disminución del nivel de aromáticos de alto índice de octano, debería ser compensada con otras sustancias con el fin de evitar una disminución en la eficacia energética.

La modificación de las especificaciones de las gasolinas, al igual que las de los gasóleos está controlada en los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE). Sin embargo, existen diferencias en el grado de reformulación, tanto en las sustancias que deben controlarse como en sus contenidos en la gasolina (Baeza Caracena A, 2001).

V.3.3.2.2. Otras fuentes de emisión

Además de las fuentes anteriormente citadas diversas actividades individuales generan emisiones de BTX. En la tabla V.9, se presentan los datos de emisión de distinta procedencia, extraídos de diferentes publicaciones, que reflejan la contribución porcentual en peso de BTX sobre el total de COV emitidos.

Tabla V.8. Emisiones de distintas fuentes de BTX (Baeza Caracena A, 2001)

	% (p/p) sobre el total de hidrocarburos		
Fuentes de emisión	**Benceno**	**Tolueno**	**Xileno**
Vehículos de gasolina	14.6	31.0	14.3
Vapores de gasolina	14.2	25.7	1.1
Materiales de construcción (pinturas, barnices, ceras)	0.3	8.1	8.3
Tratamientos de aguas residuales	4.5	11.7	Sin determinar
Artes gráficas	-	76.9	5.7
Pintura de automóvil	Sin determinar	68.8	17.4
Utilización de disolventes	-	43.0	38.0
Combustión de madera	54.9	29.7	10.9

Tabla V.9. Emisiones de vehículos diesel según edad de la flota (Khalek et al. 2011)

Compuesto	**Motores diesel con tecnología de los años 1990-2000[16] (mg/bhp-hr)**	**Motores diesel con tecnología del año 2007[17] (mg/bhp-hr)**	**% Reducción**
Benceno	1,82	< 0,01	> 99
Tolueno	0,64	0,26 ± 0,28	59
Etilbenceno	0,49	0,05 ± 0,04	90
Hexano	0,14	< 0,01	> 93
o-xileno	0,99	0,13 ± 0,07	87
m,p-xileno	1,21	0,20 ± 0,08	83

[16] TDE: Traditional Diesel Engines

[17] NTDE: New Technology Diesel Engines

V.3.3.3. Vida media de los COV en la atmósfera

El tiempo que un compuesto permanece en la atmósfera antes de ser retirado por reacción con radicales ·OH, con ozono, con radicales nitrato, fotolisis, pérdidas estratosféricas o deposición (tanto seca como húmeda) viene definida por los tiempos de vida atmosférica. Para compuestos cuya vida no es suficiente para ser transportados a la estratosfera, el tiempo de vida medio ($t_{1/2}$) suele ser el término más apropiado y se define como el tiempo que tarda en disminuir su concentración a la mitad de la inicial. El $t_{1/2}$ depende del orden de la cinética de la reacción que provoca su eliminación (ver Tabla V.10).

Tabla V.10. Cálculo de tiempos de vida media según el orden de reacción

Orden de reacción	**Tiempo de vida media**
Primer orden	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Segundo orden	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k \cdot [Ox]}$
Tercer orden	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k \cdot [Ox] \cdot [M]}$

Donde, k son los coeficientes correspondientes a cada orden de reacción, [Ox] es la concentración de un oxidante y [M] la concentración de un tercer cuerpo (en aire generalmente nitrógeno y oxígeno).

Además de la reactividad de los COV con los radicales ·OH, la mezcla y el transporte de los contaminantes emitidos en la capa atmosférica y la variabilidad de los radicales ȮH determina en gran medida los tiempos de vida media de los distintos COV. Basándose en que la reacción del radical ·OH es el paso determinante en la cadena fotoxidativa de eliminación de los COV, los tiempos de vida media se pueden determinar. (Semadeni et al, 1994)

La temperatura en la troposfera varía entre los 200K (alta troposfera) y los 300K (baja troposfera), por lo que los estudios cinéticos de la reactividad del los COV en la atmósfera se han realizado en este rango de temperatura.

En la Tabla V.11 se detallan los valores promedio de los tiempos de vida media en la atmósfera de los COV estudiados, junto a sus referencias bibliográficas.

Tabla V.11. Tiempo de vida media de los COV evaluados con fuente bibliográfica

Contaminante	**Tiempo de vida media ($t_{1/2}$)**	**Referencia**
Benceno	9,5 días[18]	Atkinson (2000)
Tolueno	2,1 días[19]	Atkinson (2000)
Etilbenceno	1,5 días	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)
m-xileno	0,6 días	Pérez Juárez
p-xileno	1 día	Pérez Juárez
o-xileno	1 día	Pérez Juárez
n-hexano	2,9 día	United States Environmental Protection Agency (EPA)
c-hexano	2,2 día	United States Environmental Protection Agency (EPA)

V.4. Concentración en interiores

La calidad del aire en interiores es un asunto de alta preocupación social ya que en los últimos años se ha observado un notable incremento del número de horas de permanencia en interiores. Actualmente, es habitual dedicar más del 80% del tiempo diario en casas, oficinas, coches, bares, centros comerciales, gimnasios, etc.

Los principales contaminante identificados son óxidos de nitrógeno (NOx), óxidos de carbono (CO y CO_2), compuestos orgánicos volátiles (COV) y partículas (Shaobin Wang et al., 2007).

Entre los COV encontrados en interiores, los más comunes son los BTX (benceno, tolueno, xileno y estireno), los terpenos (α-pineno, limoneno, etc.) y los carbonilos tipo formaldehido y acetaldehído. La explicación de la existencia de esta amplia gama de compuestos orgánicos es su volatilidad y su amplio uso en productos domésticos.

Aunque la concentración encontrada en interiores depende fuertemente de la existente en exteriores, la mayoría de los estudios muestra que el nivel de contaminación interior es, en muchos casos, superior al de ambientes exteriores. En particular se ha encontrado que en la mayor parte de los casos estudiados las concentraciones totales de compuestos orgánicos volátiles en interiores son unas 10 veces superiores a las

[18] El tiempo de vida media del benceno es de 9,5 días por reacción con radicales hidroxilo (por reacción con radicales nitrato es de más de 4 años y por reacción con ozono de más de 5 años).

[19] El tiempo de vida media del tolueno es de 2,1 días por reacción con radicales hidroxilo (por reacción con radicales nitrato es de 1,8 años y por reacción con ozono de más de 4,5 años).

encontradas en exteriores (Schneider et al., 2000; Chuck Yu et al., 1997). Esto indica la presencia de fuentes adicionales de contaminación. La contaminación en interiores está determinada fundamentalmente por:

- Los niveles de contaminación exterior.
- La cantidad de aire exterior "importado" al edificio mediante las diferentes formas de ventilación.
- Las emisiones de compuestos químicos relacionadas con los ocupantes y sus actividades (cocina, calefacciones, utilización de pinturas, barnices, etc.).
- La contaminación del edificio en sí mismo (materiales de construcción, sistemas de energía, etc.).
- El grado de depuración del aire entrante y saliente de cada zona.

Respecto a los contaminantes encontrados en interiores, pueden tener un origen antropogénico (fundamentalmente alcoholes y alcanos, aunque también acetato de etilo y ácido acético); proceder de ciertos materiales naturales (terpenos y formaldehido); de numerosos materiales de construcción o decoración, tales como pinturas, barnices, ceras, disolventes, detergentes; de productos de limpieza etc. Además, se ha demostrado que se emiten durante el uso de aparatos electrónicos del tipo de fotocopiadoras o impresoras.

Los materiales poliméricos se usan ampliamente en construcción y en decoración de casas, oficinas, colegios y otras zonas de trabajo no industriales. Algunos de estos materiales son grandes emisores de compuestos orgánicos volátiles, como disolventes y adhesivos, algunos conforman grandes superficies como suelos, paredes y techos. Las emisiones de COV procedentes de los materiales de construcción constituyen un reto importante para arquitectos y diseñadores de interiores y empieza a estar regulado tanto en Estados Unidos como en Europa (Chuck Yu et al., 1997).

El grado de emisión de COV procedente de los materiales poliméricos, depende del tipo de material del que se trate, pero en general, se ha estudiado que (Chuck Yu et al., 1997):

- Materiales sólidos (alfombras, vinilos, suelos de goma, maderas minerales, plásticos laminados, PVC, polietileno, suelos de corcho, etc.): Las emisiones son mayores cuando los materiales son nuevos y evolucionan a un nivel

estable con el tiempo. El tiempo que tardan en estabilizarse es variable, pero se encuentra normalmente entre 10-30 días. Las emisiones se pueden producir mediante difusión, evaporación o mezcla de ambas.

- Materiales húmedos (barnices, adhesivos, etc.): La emisión suele ser inmediata y desciende rápidamente (entre 0,5-3 horas) a un nivel estable. Algunos materiales con terminaciones con disolventes orgánicos como los adhesivos alcanzan valores realmente bajos.

Actualmente no hay ningún protocolo o método estandarizado para la evaluación de la concentración de contaminantes en ningún tipo de ambiente interior ni se han establecido límites legales de calidad del aire interior, aunque los diferentes gobiernos están trabajando en manuales y guías para mejorar la calidad del aire interior.

V.4.1. Concentración de benceno en interiores

Numerosos estudios concluyen que la concentración de benceno en interiores es generalmente superior a la encontrada en exteriores, lo que implica la existencia de fuentes adicionales.

El tabaco se ha identificado como la principal fuente de benceno en interiores y contribuye, de media, a 2-3 g/m^3 de la concentración total (Wallace, 1990; Ilgen et al., 2001a) seguida por la quema de incienso (Dimosthensis et al., 2011). Otras fuentes encontradas incluyen la cocina, la calefacción, ciertos productos de combustión, de limpieza, la evaporación de disolventes, trabajos de construcción en el edificio (Schneider et al., 2001), la impresión laser, los adhesivos en el suelo, las pinturas y los paneles de madera (Etkins, 1996) e incluso la quema de incienso (Dimosthenis et al., 2011).

Por otro lado, en casas conectadas directamente a garajes hay que tener en cuenta que pueden existir fuentes de benceno procedentes de coches, tanques de gasolina y otras pequeñas máquinas. (Crump, 1997; Emmerich et al., 2003; Batterman et al., 2006).

En general, en invierno los niveles de benceno son mayores debido a la contribución de los sistemas de calefacción, mientras que en verano suelen ser menores por la degradación fotoquímica (Brocco et al., 1997; Cheng et al., 1997; Ilgen et al., 2001b; Na and Kim, 2001; Schneider et al., 2001). En casas privadas (y otros recintos interiores) se han detectado mayores niveles de benceno en invierno que en verano

principalmente debido al aumento de la ventilación durante los meses de verano (Begerow et al., 1995).

V.4.2. Concentración de tolueno y xilenos en interiores

El tolueno y los xilenos son más abundantes en las gasolinas que el benceno y también se usan ampliamente en disolventes. Por tanto, se espera que tanto las concentraciones de exteriores, como las de interiores de estos compuestos sean mayores que las de benceno. (Ilgen, 2001a; Palgrem et al., 2001; Schneider et al., 2001; Muezzinoglu, 2001; Kim and Kim, 2002; Pilidis et al., 2005).

El xileno se emplea ampliamente como disolvente de resinas con base oléica que no son solubles en alcohol así como en recubrimientos con base vinílica, en recubrimientos de goma clorada y en resinas de poliuretano (Chuck Yu et al., 1997).

V.4.3. Concentración de etilbenceno en interiores

La concentración de etilbenceno en ambientes interiores procede, además de la introducida por ventilación, del uso de disolventes para pinturas, acabados, lacas, barnices, adhesivos, tintas, insecticidas, materiales de limpieza, tintes, perfumes, fármacos, gomas y plasticos. También puede proceder de productos del tabaco.

V.4.4. Concentración de n-hexano y c-hexano en interiores

El c-hexano se utiliza como disolvente en adhesivos, pinturas, tintas, barnices, abrillantadores de suelos, ceras y posiblemente en otros productos utilizados en las casas y el *n*-hexano también está presente en el pegamento de goma.

V.4.5. Concentración de NO_2 en interiores

La concentración interior de NO_2 puede proceder de fuentes exteriores o interiores. Los óxidos de nitrógeno se generan durante la combustión a alta temperatura. En los hogares proceden de aparatos en los que se producen combustiones, tales como las cocinas de gas, calentadores de gas y otras calefacciones, etc. Los niveles medios de NO_2 en cocinas de gas suelen ser el doble que en aquellas con cocina eléctrica.

V.4.6. Concentración de ozono en interiores

La concentración de ozono en interiores es generalmente inferior a la encontrada en exteriores debido a la inexistencia de fuentes adicionales definidas (excepto ozonolizadores, sistemas antiguos de depuración de aire o impresoras láser en mal estado). Esto refleja la rápida eliminación del ozono penetrante en ambientes interiores a través de su reacción con las especies gaseosas y las partículas existentes en interiores (Weschler, 2011) así como con las superficies reactivas (Nicolas, Ramalho & Dubowski, 2011). Estas reacciones ocurren con partículas aéreas y superficies asociadas a compuestos tan diversos como terpenoides (como el limoneno) (Weschler et al., 2010), el humo del tabaco (Sleiman et al., 2010) y humo de tercera mano (Petrick, Svidovsky & Dubowski, 2011) resultando la formación de nuevas especies gaseosas, muchas de las cuales son irritantes respiratorios. Por ejemplo, respecto al limoneno, su oxidación por ozono puede producir formaldehído y acroleína, ácidos acético y fórmico, alcoholes, derivados terpenos (Clausen et al., 2001; Chen, Hopke & Carter, 2011), carbonilos (Forester & Wells, 2009), radicales de estabilidad variada (Chen & Hopke, 2010) y aerosoles orgánicos secundarios, en el rango entre finos y ultrafinos (Weschler, 2006; Wolkoff et al., 2008; WHO, 2005).

V.4.7. Ratios medios de contaminantes interior/exterior

En la Tabla V.12 se muestra la relación entre la concentración de cada contaminante en interiores y en exteriores, con sus respectivas fuentes.

Tabla V.12. Ratios medios de concentración de contaminantes interior/exterior y sus fuentes bibliográficas

Contaminante	**Ratio "Cinterior/Cexterior" (±SD)**
Benceno (Barcelona, Gallego et al., 2007)	1,48 ± 1,68
Benceno (Valencia, Esplugues et al., 2010)	1,9 ± 6,5
Benceno (Murcia, Baeza et al., 2001)	1,8 ± 0,6
Tolueno (Barcelona, Gallego et al., 2007)	2,29 ± 3,01
Tolueno (Valencia, Esplugues et al., 2010)	2,3 ± 22,9
Tolueno (Murcia, Baeza et al., 2001)	1,2 ± 0,3
Suma de xilenos (Barcelona, Gallego et al., 2007)	3,19 ± 9,40
m,p-xileno (Valencia, Esplugues et al., 2010)	1,7 ± 6,5
o-xileno (Valencia, Esplugues et al., 2010)	1,9 ± 5,7

Contaminante	Ratio "Cinterior/Cexterior" (±SD)
m,p-xileno (Murcia, Baeza et al., 2001)	1,2 ± 0,2
Etilbenceno (Valencia, Esplugues et al., 2010)	1,9 ± 4,4
Hexano (Silke Matysik et al. 2007)	1,8 ± 1,6
NOx (Valencia, WHO, 2010)	0,7-1,2
O_3 (WHO, 2013)	0,2-0,5
O_3 (Weschler, C.J et al., 2006)	0,1-0,5

V.5. Efectos de los contaminantes estudiados

V.5.1. Efectos producidos por el ozono

El ozono es un irritante respiratorio. La influencia sobre la salud del ozono como contaminante se basa en su toxicidad. Debido a su alta reactividad y a su baja solubilidad en agua, la vida media del ozono en líquidos y sólidos es despreciable, por lo que las consecuencias adversas del ozono se producen, casi exclusivamente, por inhalación. Los efectos del ozono en la piel se restringen a las capas superiores de la dermis, sin producirse absorción a las capas más internas (WHO, 2005).

La mayoría de la absorción del ozono atmosférico ocurre en el tracto superior**.** El ozono penetra en las vías respiratorias e irrita las mucosas y los tejidos pulmonares epiteliales. Sustratos como el ácido ascórbico, el ácido úrico, glutation, proteínas y lípidos insaturados pueden ser oxidados por el ozono. Desafortunadamente, la oxidación de algunos de estos componentes puede generar compuestos bioactivos como hidroperóxidos lípidos, ozonización de productos del colesterol, ozónidos y aldehídos que provocan daños celulares (WHO, 2005).

Se sabe que el ozono puede actuar mediante los siguientes mecanismos:

- Reacción con grupos sulfidrilos, aldehídos y grupos amino de baja masa molecular.
- Reacción con antioxidantes como la vitamina E y C, ácido úrico y taurina intracelular.
- Reacción con ácidos grasos poli-insaturados cuyos productos de reacción estables incluyen el peróxido de hidrógeno, aldehídos y algunos ozónidos e hidroperóxidos grasos. Estas reacciones llevan a la formación de radicales libres (WHO, 2000b).

Se ha comprobado que la velocidad del flujo de entrada del aire influye en la interacción entre el ozono y los tejidos. Corrientes de aire superiores al número crítico de Reynolds provocan flujos turbulentos, que incrementan la presión producida por el ozono y disminuye el tiempo necesitado para que ocurran las reacciones químicas con el ozono. Diversos estudios han demostrado que los daños provocados por el ozono son superiores cuando la respiración es lenta y profunda respecto a respiraciones rápidas (WHO, 2005).

La relación entre el ozono y otros contaminantes atmosféricos dañinos varía según la estación y el lugar, por lo que es complicado hacer un estudio de control al respecto. Durante el verano hay una correlación positiva con partículas secundarias, ya que la formación de ambas se ve favorecida por condiciones similares. Por otro lado, especialmente cuando la formación de ozono es más limitada (invierno), hay una fuerte correlación inversa entre ozono y contaminantes primarios procedentes del tráfico y de los sistemas de calefacción, ya que los óxidos de nitrógeno recogen ozono (Lee et al., 2003; Lipfert et al., 2006). La aparente ausencia de efectos adversos del ozono en invierno puede resultar similar los resultados del verano tras el ajuste a la concentración de contaminantes primarios que pueden confundir los resultados (Gryparis et al., 2004). Estos resultados sugieren que, para realizar estudios de impacto en la salud, los resultados se deben dar ajustados a los valores de otros co-contaminantes como es la PM (WHO, 2013).

Mecanismos patogenéticos de la toxicidad del ozono

Altas concentraciones de ozono, largas exposiciones temporales y exhaustivos grados de actividad física durante la exposición causan graves efectos en la salud como disminución de la función pulmonar, agravamientos asmáticos, falta de aliento, dolor de pecho en respiraciones profundas, respiración silbante y tos.

La exposición a concentraciones elevadas de ozono es responsable de un aumento en la mortalidad, admisiones hospitalarias y visitas a emergencias debido a problemas respiratorios. La exposición repetida a ozono puede hacer que las personas sean más susceptible a infecciones respiratorias, inflamaciones pulmonares y puede agravar enfermedades respiratorias pre-existentes como asma, bronquitis y fibrosis pulmonar (Fenger et al., 1999).

La *concentración de ozono* a partir de la cual comienza a observarse una incidencia adversa sobre la salud variará con la duración y el volumen de aire que se inhale durante la exposición. Así se ha observado:

- Se produce una disminución de un 5% de la función pulmonar en individuos jóvenes sanos cuando han estado expuestos a concentraciones de ozono controladas de 250 µg/m^3 y 120 µg/m^3 durante promedios de 1 y 8 horas respectivamente, pudiéndose alcanzar disfunciones pulmonares de un 20% cuando, en estos mismos promedios horarios, se ha estado expuesto a concentraciones de 500 µg/m^3 y 240 µg/m^3 (WHO, 1995; WHO, 2000b).

- Se produce un incremento de las admisiones hospitalarias debidas a trastornos respiratorios de hasta un 5% cuando ha acontecido un aumento de concentración de ozono de 30 µg/m^3 y de 25 µg/m^3 durante promedios de 1 y 8 horas respectivamente. Este incremento de admisiones puede llegar hasta un 20% cuando el aumento de los niveles de ozono es de 120 µg/m^3 y 100 µg/m^3 durante promedios de 1 y 8 horas respectivamente (WHO, 1995; WHO, 2000b).

- Se incrementa un 25 % los síntomas de exacerbaciones entre adultos y asmáticos realizando actividad normal con concentraciones de ozono promedio de 200 µg/m^3 promedio horario y 100 µg/m^3 promedio octohorario. Este incremento llega al 100% con concentraciones de 800 µg/m^3 promedio horarias y 300 µg/m^3 promedio octohorarias (WHO, 1995; WHO, 2000b).

Entre los *efectos sobre la salud humana* antes mencionados, se pueden destacar los siguientes:

- Irritación de los ojos y vías respiratorias provocando tos, irritación en la garganta y/o una sensación incómoda en el pecho (causados por elementos que acompañan al ozono), dolor de cabeza y respiración dificultosa se observan en concentraciones superiores a los 200 µg/m^3.

- Irritación del tejido pulmonar interno desde los 160 µg/m^3 después de 6 horas de exposición. Inflama y daña las células que conforman la capa interna de los pulmones. Al cabo de unos pocos días las células dañadas son remplazadas y las células viejas se desprenden.

- Cambios transitorios en las funciones pulmonares en exposiciones entre los 160 a 300 µg/m^3. La población más sensible muestra una reducción promedio en la función pulmonar del 10 % a 200 µg/m^3 y una reducción del 30 % a 300 µg/m^3. Resulta más difícil la respiración profunda y vigorosa normal. Cuando esto sucede, la respiración comienza a ser dificultosa.

- Reducción de la capacidad física (incremento de la fatiga), desde 240 a 400 µg/m^3 en el 15-30% de las personas examinadas. Cuando se realizan ejercicios o se trabaja en el aire libre, la respiración es más rápida y superficial de lo normal.

- Empeora el asma. Cuando los niveles de ozono son altos, aumenta el número de personas con asma que sufren ataques y requieren atención médica o el uso adicional de medicamentos. Esto sucede porque el ozono hace que las personas sean más susceptibles a los alérgenos, los agentes que provocan los ataques de asma. Otros efectos severos para los asmáticos son función pulmonar reducida y la irritación provocada al sistema respiratorio.

- Empeora las enfermedades pulmonares crónicas tales como el enfisema y la bronquitis y reduce la capacidad del sistema inmunológico para defender al sistema respiratorio de las infecciones bacterianas.

- Causa daño permanente al pulmón. El daño repetido a corto plazo en los pulmones en desarrollo de los niños, puede resultar en una función pulmonar reducida en edad adulta. En los adultos, la exposición al ozono puede acelerar la disminución natural de la función pulmonar que ocurre como parte del proceso normal de envejecimiento (WHO, 1995).

Grupos sensibles

Además de los niveles de las concentraciones de ozono, hay que tener en cuenta otros factores importantes a la hora de determinar las repercusiones sobre la salud, tales como el tiempo de exposición, el volumen de aire inspirado o el tipo de individuo del que se trate.

Los efectos varían en función de la sensibilidad individual y de la concentración de ozono en la atmósfera. Tres grupos de población son especialmente sensibles:

- Niños: Es el grupo de mayor riesgo a la exposición. Los niños pasan gran parte de su tiempo al aire libre realizando actividades físicas. Estudios de campo en niños, adolescentes y jóvenes indican que pueden ocurrir reducciones en la función pulmonar como resultado de exposiciones de corta duración a concentraciones en el intervalo de 120-240 $\mu g/m^3$ y superiores (WHO, 2000b).

- Adultos que realicen actividades físicas prolongadas en el exterior: Cuando se realizan este tipo de actividades se respira más rápido y más profundamente, lo que facilita la penetración del ozono en los pulmones. Los efectos de exposiciones de corta duración son síntomas respiratorios, cambios en la función pulmonar, aumento en la sensibilidad y de la inflamación de las vías respiratorias. Estos efectos en la salud son estadísticamente significativos con concentraciones de 160 $\mu g/m^3$ durante 6,6 horas de exposición en grupos de personas sanas haciendo ejercicio. Los sujetos más sensibles pueden llegar a sufrir reducciones funcionales superiores al 10 % en 4-5 horas (WHO, 2000b).

- Personas con enfermedades respiratorias como el asma o bronquitis crónica: El ozono puede llegar a agravar y aumentar la frecuencia de la crisis (WHO, 1995).

Estos grupos de riesgo pueden experimentar los efectos del ozono cuando son expuestos a niveles de ozono relativamente bajos durante periodos de esfuerzo moderado (WHO, 1995).

Estudios clínicos

Se ha demostrado un perjuicio significativo de la función pulmonar, generalmente acompañado de síntomas respiratorios en un gran número de estudios controlados realizados con personas. Los resultados ofrecidos por estos estudios se resumen a continuación:

- Exposición a ozono de 1-3 horas en sujetos normales realizando ejercicio de moderado a fuerte (ventilación > 45 L/min) en los que se producen cambios en la función pulmonar en los siguientes ensayos. A su lado aparece el LOAEL (lowest-observed-adverse-effect level) o menor nivel en el que se producen efectos observables en condiciones de ejercicio enérgico:

    - Volumen forzado de expiración en un segundo (FEV_1): 240 $\mu g/m^3$

  - Capacidad vital forzada (FVC): 240 µg/m^3
  - Resistencia de las vías respiratorias: 360 µg/m^3
  - Incremento de la frecuencia respiratoria: 400 µg/m^3

- Exposición a ozono de 4-8 horas en sujetos normales realizando ejercicio moderado en los que se producen cambios en la función pulmonar en los siguientes ensayos. A su lado aparece el LOAEL:
  - Volumen forzado de expiración en un segundo (FEV_1): 160 µg/m^3
  - Capacidad vital forzada (FVC): 200 µg/m^3
  - Resistencia de las vías respiratorias: 160 µg/m^3
  - Incremento de la frecuencia respiratoria: 160 µg/m^3

Por otro lado, cabe destacar que la población sometida a exposiciones en el ambiente realizando ejercicio durante una hora o superior no abarca más del 2-3 % de la población general.

El ozono causa inflamaciones ligeramente agudas en los pulmones. La respuesta inflamatoria se desarrolla en una hora tras la exposición y persiste como mínimo unas 20 horas. La recuperación de la inflamación no es linealmente dependiente con el tiempo. Inicialmente se mejora la función pulmonar y los síntomas muy rápidamente. El 50 % de la mejoría se produce en 1-3 horas tras la exposición, pero la recuperación total se produce entre 24-48 horas tras el cese de la exposición.

Estudios con pacientes con enfermedades crónicas obstructivas pulmonares y con asma tienen respuestas similares a los sujetos sanos en su respuesta espirométrica ante el ozono, pero tienen una mayor respuesta bronco-constrictiva (WHO, 2000b).

Estudios de campo y epidemiológicos

Estudios de campo y epidemiológicos indican que existe un número de efectos agudos en la salud asociados con los niveles de ozono y oxidantes en el ambiente. Se ha demostrado asociaciones entre exposiciones diarias a ozono y mortalidad, admisiones hospitalarias por enfermedades respiratorias y visitas a Urgencias Hospitalarias (WHO, 2000b).

- Mortalidad: Del análisis de series temporales recogidas en varios estudios se demuestra que existe una asociación entre el ozono y el aumento en la mortalidad, consistente e independiente de otros contaminantes presentes en la atmósfera, incluidas las partículas. Estas asociaciones se han encontrado en ciudades con concentraciones medias de ozono (expresadas como máximo horario) entre 40 y 150 $\mu g/m^3$ (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

  Los resultados muestran una relación dependiente de la mortalidad con la concentración de ozono, cuyos efectos aumentan conforme aumenta la concentración.

  No se puede establecer relación causa-efecto hasta superados los 30 $\mu g/m^3$ (máximo horario) (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

  Sartor y col. (1994) analizaron niveles bajos de ozono y mortalidad diaria en Bélgica, y demostraron que existía una relación entre número de muertes diarias, niveles de 100 $\mu g/m^3$ y altas temperaturas. También se observó un incremento de muertes entre la tercera edad con niveles promedio de 24 horas entre 68 $\mu g/m^3$ (Geyh et al., 2000; Sartor et al., 1995). Un estudio realizado en Australia, demostró una asociación entre 60 µg/m3 de ozono (promedio horario) y mortalidad diaria entre la tercera edad (Simpson et al., 1997).

  No parece haber un umbral límite de mortalidad, sin embargo, se establece el LOAEL significativamente estadístico en 40 $\mu g/m^3$ (24 horas) ($p \leq 0,01$) (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

- Hospitalizaciones: El análisis por regresión muestra que el riesgo de hospitalización por enfermedades respiratorias es de 1,04 % por cada incremento de 20 $\mu g/m^3$ en el máximo horario de ozono (0,78-1,30 %). El LOAEL derivado de este análisis es 50 $\mu g/m^3$ (1 hora) ($p \leq 0,01$) (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

- Visitas a Urgencias Hospitalarias: El porcentaje de incremento de visitas por causas respiratorios fue del 6-8,6% por 20 $\mu g/m^3$ (máximo horario) y entre el 5,6-14,2 % por 20 $\mu g/m^3$ (promedio de 5 horas) tras ajustar los datos con los valores de partículas (PM), temperatura y otros contaminantes. Estas

asociaciones se observaron en 4 ciudades en áreas diferentes, durante la época de verano y con niveles de ozono que varían entre 60 $\mu g/m^3$ y 180 $\mu g/m^3$, máximo horario y promedio de 5 horas.

- Efectos crónicos: Existe información muy limitada que relacione la exposición a largo plazo a ozono con efectos crónicos en la salud. Sin embargo, se cree que exposiciones acumuladas a ozono pueden estar relacionadas con la severidad del asma y con la posibilidad de un aumento en nuevos casos de asma (WHO, 2000b). Estudios recientes demuestran que parece existir decrementos de la función pulmonar e inducción a la aparición de nuevos casos de asma con exposiciones a largo tiempo de ozono a concentraciones promedio horarias de entre 68 y 400 $\mu g/m^3$ (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

- Efectos a bajas concentraciones: Los resultados de la relación entre concentración-respuesta en los análisis de mortalidad y hospitalizaciones muestran un incremento monotónico en concentraciones de ozono ambiente desde los 40 $\mu g/m^3$ hasta los 210 $\mu g/m^3$. La existencia de sensibilidad de la población a bajas concentraciones de ozono se explica debido a la heterogeneidad de la población. Puede existir un segmento de la población que se encuentre en el extremo inferior de la curva de concentración-respuesta y que reaccione a estímulos a bajas concentraciones.

Nuevas evidencias

La actualización de la Guía de Calidad del Aire (GCA) que ha efectuado la OMS en 2005 incluye nuevos estudios epidemiológicos de series cronológicas y un volumen considerable de pruebas adicionales sobre los efectos del ozono en la salud. Estos estudios considerados en conjunto han puesto de manifiesto que hay asociaciones positivas, pequeñas pero convincentes, entre la mortalidad diaria y los niveles de ozono, que son independientes de los efectos de la materia particulada. Se han observado asociaciones análogas tanto en América del Norte como en Europa. Estos últimos estudios de series cronológicas han demostrado que se producen efectos en la salud con concentraciones de ozono por debajo del valor guía anterior de 120 $\mu g/m^3$, pero no se dispone de pruebas claras de un umbral. Estos resultados, junto con las pruebas obtenidas en estudios tanto de laboratorio como de campo que indican que hay una variación individual considerable

en la respuesta al ozono, ilustran bien la reducción de la GCA de la OMS para el ozono, pasando del nivel actual de 120 μg/m^3 a 100 μg/m^3 (media máxima diaria de ocho horas). (WHO, 2005). En 2013, la OMS publica una actualización de la anterior, en la que a partir de nuevas evidencias ratifica los efectos publicados en su guía anterior y añade, que, aunque no se dispone de resultados consistentes, todo parece apuntar a que el límite de exposiciones de corta duración debería establecerse en 90 μg/m^3. (WHO, 2013).

La Tabla V.13 sintetiza los niveles de calidad de aire establecidos por la OMS.

Tabla V.13. Guía de calidad del aire de la OMS y objetivo intermedio para el ozono: concentraciones de ocho horas (2005)

	Media máxima diaria de ocho horas (μg/m^3)	**Fundamento del nivel elegido**
Niveles altos	240	Efectos significativos en la salud; proporción sustancial de la población vulnerable afectada.
Objetivo intermedio-1	160	Efectos importantes en la salud; no proporciona una protección adecuada de la salud pública. La exposición a este nivel está asociada con: - Efectos fisiológicos e inflamatorios en los pulmones de adultos jóvenes sanos que hacen ejercicio expuestos durante periodos de 6,6 horas. - Efectos en la salud de los niños (basados en diversos estudios de campamentos de verano en los que los niños estuvieron expuestos a niveles ambientales de ozono). - Aumento estimado de un 3-5% de la mortalidad diaria[20] (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias).
Guía de calidad del aire (GCA)	100	Proporciona una protección adecuada de la salud pública, aunque pueden producirse algunos efectos en la salud por debajo de ese nivel. La exposición a este nivel de ozono está asociada con: - Un aumento estimado de un 1-2% de la mortalidad diaria[21] (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias). - La extrapolación a partir de estudios de laboratorio y de campo, basada en la probabilidad de que la exposición en la vida real tienda a ser repetitiva y en que se excluyen de los estudios de laboratorio las personas muy sensibles o con problemas clínicos, así como los niños. - La probabilidad de que el ozono ambiental sea un marcador para los oxidantes relacionados con él.

[20 y 5] Muertes atribuibles al ozono. Los estudios de series cronológicas indican un aumento de la mortalidad diaria del orden del 0,3-0,5% por cada incremento de 10 μg/m^3 en las concentraciones de ozono durante ocho horas por encima de un nivel de referencia estimado de 70 μg/m^3.

La Tabla V.14 resume la asociación entre las exposiciones de corta duración a ozono, la mortalidad y las admisiones hospitalarias que ha recopilado la OMS en su informe de 2013.

Tabla V.14. Estudio APHENA. Asociación entre exposiciones de corto tiempo a ozono, mortalidad y admisiones hospitalarias en ciudades europeas (WHO, 2013)

	Incremento porcentual de muertes/admisiones por cada incremento diario de 10 μg/m^3 (intervalo de concentraciones horarias)	
	Ozono	**Ajustado a PM_{10}**
Todas las causas de mortalidad	0,18 (0,07-0,30)	0,21 (0,10-0,31)
Mortalidad cardiovascular: 75 años y mayores	0,22 (0,00-0,45)	0,21 (0,01-0,43)
Mortalidad cardiovascular: menores de 75 años	0,35 (0,12-0,58)	0,36 (0,10-0,62)
Mortalidad respiratoria	0,19 (-0,06-0,45)	0,21 (-0,08-0,50)
Admisiones cardiacas: mayores de 65 años	-0,10 (-0,46-0,27)	0,64 (0,36-0,91)
Admisiones respiratorias: Mayores de 65 años	0,19 (-0,28-0,67)	0,32 (0,05-0,6)

Interacción del ozono con otros contaminantes

En exposiciones simultáneas de ozono (240-1200 μg/m^3) con SO_2, NO_2, H_2SO_4, HNO_3 y partículas durante 1 o 2 horas no se ha observado un aumento significativo de efectos respiratorios, es decir, no presentan una acción aditiva. Sin embargo, la exposición a PAN (nitrato de peroxiacilo) a elevados niveles (0,30 ppm en ámbitos laborales) combinado con exposiciones de ozono provocan una mayor respuesta de la función pulmonar que considerando únicamente el ozono. Sin embargo, a concentraciones ambientales el efecto del PAN parece ser despreciable. Por otro lado, un estudio reveló que tras exposiciones a ozono seguidas por exposiciones a SO_2 existía una interacción entre los dos contaminantes indicando una acción de sinergismo entre los efectos de ambos (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

V.5.2. Efectos producidos por los óxidos de nitrógeno

El NO_2 se ha utilizado en numerosos estudios epidemiológicos como marcador de la mezcla de contaminantes relacionados con la combustión, en particular los que emiten el tráfico por carretera o las fuentes de combustión en espacios cerrados.

En estos estudios, los efectos observados en la salud se podrían haber asociado también con otros productos de la combustión, como las partículas ultrafinas, el monóxido de nitrógeno (NO) o el material particulado. Aunque en varios estudios, realizados tanto en espacios abiertos como cerrados, se ha tratado de concentrar la atención en los riesgos del NO_2 para la salud, a menudo es difícil descartar la contribución de los efectos de los contaminantes antes citados, de efectos similares y coexistentes con él.

El NO_2 es un compuesto muy tóxico, pero las concentraciones presentes en las ciudades no son lo suficientemente elevadas como para desencadenar efectos de consideración (Fenger et al., 1999). Los efectos del NO_2 en la salud humana se centran sobre todo en el aparato respiratorio.

Se ha observado que el NO_2 provoca daños al parénquima pulmonar, e incluso ante exposiciones crónicas a concentraciones bajas el resultado es la aparición de cambios patológicos semejantes a los del enfisema pulmonar. Adicionalmente, determina la inhibición de la depuración mucociliar, la fagocitosis y la respuesta inmunológica en el pulmón, produciendo una disminución de la resistencia del pulmón ante las infecciones. Por último, incrementa la sensibilidad pulmonar a los broncoconstrictores, afectando, por lo tanto, especialmente a las personas asmáticas. Otros efectos son sensación de ahogo y dolor en el pecho (Fenger et al., 1999; Samet and Utell, 1990).

Estudios clínicos:

Se ha comprobado que son necesarias concentraciones superiores a 1880 $\mu g/m^3$ para producir daños en adultos sanos, al ser estas concentraciones muy elevadas, la mayoría de los estudios se han centrado en estudiar sus efectos en personas con enfermedades respiratorias preexistentes. En personas que sufren asma, bronquitis crónica y enfermedades crónicas obstructoras del pulmón se ha demostrado que existen efectos a bajas concentraciones de NO_2. Se ha observado una reducción del volumen forzado de expiración en un segundo (FEV_1) o incrementos en la resistencia de las vías respiratorias bajo exposiciones de 560 $\mu g/m^3$ en asmáticos realizando ejercicio moderado. (WHO, 2000a).

Los estudios experimentales realizados posteriormente por la Organización Mundial de la salud con animales y con personas, ajustan estos valores e indican que el NO_2, en concentraciones de corta duración superiores a 200 $\mu g/m^3$, es un gas tóxico con

efectos importantes en la salud. Los estudios toxicológicos con animales también parecen indicar que la exposición prolongada al NO_2 en concentraciones por encima de las ahora presentes en el medio ambiente tiene efectos adversos (WHO, 2005).

Estudios epidemiológicos

Resultados ofrecidos en estudios europeos han demostrado que el riesgo relativo de aparición de los síntomas leves respiratorios es de un incremento de las admisiones hospitalarias o visitas a Urgencias Hospitalarias de un 1,4-3,3 % por cada 10 $\mu g/m^3$ de incremento en el promedio diario en las concentraciones de NO_2 por encima del nivel de referencia europeo (WHO, 2000).

La OMS propone unos valores guía de 200 $\mu g/m^3$ para exposiciones de una hora y de 40 $\mu g/m^3$ como promedio anual (WHO, 2000a). El fundamento de esto es que, debido a que la mayoría de los métodos de reducción de la concentración son específicos para los NOx, no están concebidos para controlar otros contaminantes que los acompañan, pudiendo incluso aumentar sus emisiones.

Sin embargo, si se vigila el NO_2 como marcador de mezclas complejas de la contaminación derivada de la combustión se debería utilizar un valor guía anual más bajo (OMS, 2000, 2005).

Exposición prolongada

La OMS considera que todavía no se cuenta con una base sólida que permita establecer un valor guía medio anual para el NO_2 mediante cualquier efecto tóxico directo. Sin embargo, se han obtenido pruebas que hacen aumentar la preocupación por los efectos en la salud asociados con mezclas de contaminación del aire de espacios abiertos que contienen NO_2. Por ejemplo, se ha comprobado en estudios epidemiológicos que los síntomas de bronquitis de los niños asmáticos aumentan en asociación con la concentración anual de NO_2, y que el menor aumento de la función pulmonar en los niños está vinculado a concentraciones elevadas de NO_2 en comunidades ya sometidas a los niveles actuales en el medio ambiente urbano de América del Norte y Europa. En varios estudios publicados recientemente se ha demostrado que el NO_2 puede tener una variación espacial superior a la de otros contaminantes del aire relacionados con el tráfico, como por ejemplo la concentración de partículas. En estos estudios también se encontraron efectos adversos en la salud de los niños que vivían en zonas metropolitanas

caracterizadas por niveles más elevados de NO_2, incluso en los casos en los que el nivel global en toda la ciudad era relativamente bajo.

En estudios recientes realizados en espacios cerrados, se han obtenido pruebas de efectos en los síntomas respiratorios de los lactantes con concentraciones de NO_2 por debajo de 40 $\mu g/m^3$. Estas asociaciones no se pueden explicar completamente por la exposición simultánea a MP, pero se ha indicado que la asociación observada se podría explicar en parte por otros componentes de la mezcla (como el carbono orgánico y el vapor de ácido nitroso).

Considerados en conjunto, los resultados expuestos respaldan en cierta medida la reducción del valor guía anual actual para el NO_2. Sin embargo, no está claro hasta qué punto los efectos observados en los estudios epidemiológicos se pueden atribuir al propio NO_2 o a otros productos primarios o secundarios relacionados con la combustión con los que tiene una correlación característica. Así pues, se puede alegar que en la bibliografía científica disponible no se han acumulado suficientes pruebas para justificar la revisión de actual Guía de Calidad del Aire (GCA) de la OMS correspondiente a las concentraciones anuales de NO_2. No obstante, dado que se miden habitualmente en el aire ambiente las concentraciones de NO_2, pero no las de otros contaminan contaminantes derivados de la combustión que tienen una correlación con él, parece razonable mantener un valor límite medio anual prudente para el NO_2.

En dicho límite se tiene en cuenta el hecho de que puede haber efectos tóxicos directos de la exposición crónica al NO_2 en concentraciones bajas. Además, el mantenimiento del valor guía anual puede ayudar a controlar las mezclas complejas de productos contaminantes relacionados con la combustión (principalmente los procedentes del tráfico por carretera) (WHO, 2005).

Exposiciones de corta duración

En varios estudios experimentales de toxicología humana de corta duración se han notificado efectos agudos en la salud tras la exposición a concentraciones de más de 500 $\mu g/m^3$ de NO_2 durante una hora. Aunque el nivel más bajo de exposición al NO_2 que ha mostrado un efecto directo en la función pulmonar de los asmáticos en más de un laboratorio es de 560 $\mu g/m^3$, los estudios realizados sobre la capacidad de respuesta bronquial en los asmáticos parecen indicar que aumenta con niveles superiores a 200 $\mu g/m^3$.

Dado que el valor guía de las GCA actuales de la OMS para la exposición breve al NO_2, de 200 μg/ m^3 (una hora), no se ha puesto en tela de juicio en estudios más recientes, se mantiene dicho valor. (WHO, 2005)

V.5.3. Efectos producidos por los compuestos orgánicos volátiles

La mayoría de los COV liposolubles tienen como denominador común su acción depresora sobre el sistema nervioso central, provocando efectos narcóticos o anestésicos. Pero esta acción se manifiesta a niveles elevados que superan incluso los típicos de ámbitos laborales, de manera que, en general, las exposiciones de referencia establecidas en dicho ámbito son 1 ppm para el benceno y 50 ppm para el tolueno y los xilenos (INSHT, 2015). Pero además de los efectos generales citados, cada sustancia puede producir efectos específicos, indicados a continuación para las especies aquí consideradas, que son los que particularizan los índices utilizados tanto en ámbitos laborales como para la población general (calidad de aire).

Un aspecto muy importante a tener en cuenta en la valoración de efectos o en el establecimiento de valores límite de los contaminantes en aire, es que no basta con considerar la concentración del compuesto implicado, sino que además debe tenerse en cuenta los tiempos de exposición o de referencia asociados a las mencionadas concentraciones.

V.5.3.1. Toxicología del Benceno

El benceno[22] es un conocido compuesto cancerígeno para el hombre. Es un inductor leucémico y está clasificado dentro del Grupo 1 por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC 1997). La OMS establece en sus guías de calidad que no hay una concentración de benceno que garantice seguridad a su exposición, y, basándose en modelos de extrapolación lineal de exposición a benceno, proponen un riesgo extra unitario de $6 \cdot 10^{-6}$. Es decir, seis casos extra por cada millón de habitantes y por cada $\mu g/m^3$ de benceno en aire.

La principal vía de entrada de benceno en el organismo es la respiratoria, aunque también puede penetrar por ingestión de alimentos y agua contaminada o por vía cutánea

[22] European Parliament Pilot Project on Exposure to Indoor Air Chemicals and Possible Health Risks

debido al contacto directo con benceno líquido o con productos que lo contienen, como disolventes y gasolinas.

Dosis absorbida por inhalación.

Para el establecimiento de la dosis se debe tener en cuenta los siguientes factores:

- Sólo un 50% de la dosis inhalada se absorbe, (Concawe. Environmental exposure to benzene, 2, 1999). La dosis restante no queda retenida en el tracto respiratorio.
- Los caudales respiratorios para adultos son del orden de:
    - 1 m^3/h para personas con actividad sedentaria.
    - 1,25 m^3/h durante el trabajo ligero.
    - 2 m^3/h durante una actividad física intensa.

La dosis por inhalación para cualquier actividad se obtiene mediante:

Dosis absorbida (mg/h) = Concentración en aire de benceno (mg/m^3) · Caudal respiratorio (m^3/h) · Fracción absorbida (0,5)

Transformación y eliminación

Una vez absorbido, el benceno es en parte eliminado sin modificación por la orina (hasta un 1%) y por el aire exhalado (del 10 al 50% según la actividad física y la cantidad de tejido adiposo, por el que tiene gran afinidad). El resto es absorbido y transportado por los glóbulos rojos y las proteínas lipoplasmáticas, siendo eliminado por la orina, bien en forma de fenol o conjugado con el ácido glucurónico (Ashley D.L., Bonin M.A., Carkinali L., McCraw J.M., and Wooten J.V., 1994).

El benceno es metabolizado por dos rutas: una conduce a metabolitos de anillo abierto, tales como trans,trans-muconaldehído y ácido trans,trans-mucónico; la otra origina una serie de compuestos anillo-hidroxilados, tales como fenol, catecol e hidroquinona, y a subproductos procedentes de la oxidación de la quinona (Perbellini I., Faccini G. B., Pasini F., Cazzoli F., Pistoia S., Rosellini R., Valsecchi M., and Brugnone F., 1988).

Mecanismos de acción

El mecanismo de la toxicidad del benceno y, en particular sus efectos leucemiogénicos a bajos niveles de exposición son temas que aún están por aclarar. Prevalecen las teorías sobre su carcinogénesis que sugieren que el evento iniciador es la unión covalente a intermedios presentes en la formación del ADN o por daños oxidativos en el ADN, (Fishbein L., 1984). Dentro de este marco, han surgido diversas interpretaciones:

- Algunos de estos metabolitos como la p-benzoquinona, o-benzoquinona y el trans, trans-muconaldehído tienen propiedades alquilantes.
- Durante la metabolización del benceno a fenol se generan radicales hidroxilo, que provocan una disminución de los niveles de la glutation, al unirse a átomos de azufre de la misma.
- Puede haber sinergismo entre algunos metabolitos como el quinol y con el muconaldehído, (Lagorio S., Tagesson C., Forastiere F., Iavarone I., Axelson O., and Carere A., 1994).
- Por otra parte, al actuar sobre el sistema oxitocromo, altera el sistema redox del organismo, que puede comprometer la división celular.

A nivel cuantitativo, no se conoce bien la relación entre la concentración de la exposición al benceno y las cantidades de metabolitos en sus diversas especies, ni los tipos de cambios genéticos resultantes.

Efectos y sintomatología[23]

- Exposiciones agudas. La ruta más significativa de intoxicación es la respiratoria como consecuencia de la alta volatilidad del benceno. A concentraciones próximas a 25 ppm no se manifiestan efectos agudos en cortos tiempos, pero a niveles entre 50 y 500 ppm produce dolor de cabeza y fatiga. A 20.000 ppm es mortal si es inhalado durante 5 a 10 minutos.
- Exposiciones crónicas. Concentraciones próximas a 10 ppm y dilatados tiempos de exposición pueden provocar la sintomatología siguiente: Dolores

[23] Para expresar los valores de ppm de benceno en mg/m^3 a 25 ºC, se debe multiplicar la cantidad en ppm por 3,19.

de cabeza, mareos y fatiga, incluso parestesia (ausencia de sensibilidad en manos y pies). Pero el principal efecto se manifiesta sobre el SNC, provocando irritabilidad y pérdida de audición.

De modo general, los diferentes efectos que puede producir la exposición al benceno pueden resumirse en los siguientes:

- Efectos hematológicos y subcelulares: El benceno incide principalmente sobre la médula ósea y puede producir efectos muy diversos, que se conocen con los términos de bencenismo o benzolismo. El tiempo de latencia entre la exposición y la aparición de los primeros síntomas es variable (de meses a años), pudiendo manifestarse varios años después de haber cesado el contacto con el benceno. Se suelen distinguir tres estados: Uno inicial, desde 10 ppm, en el que pueden presentarse anomalías en la coagulación de la sangre debido a la alteración de las plaquetas (trombocitosis) y reducción en la producción de todos los componentes de la sangre (glóbulos blancos, rojos y plaquetas). En este caso, si es diagnosticado, los efectos son reversibles. En un estado más avanzado se altera el metabolismo del hierro y ocurren hemorragias internas, asociadas a veces con monocitosis o linfocitosis. El diagnostico y tratamiento debe ser rápido e intenso, debiéndose evitar las exposiciones futuras. En una tercera fase, la médula ósea sufre una aplasia progresiva conduciendo a una anemia aplásica y posible leucemia (Buchet J. P. and Lauwerys R., 1973.).

- Efectos inmunológicos: Estudios realizados sobre animales y humanos indican que el benceno daña el sistema inmunológico, aumentando la probabilidad de infecciones y, quizá, disminuyendo las defensas antitumorales.

- Efectos mutagénicos: Exposiciones a benceno se relacionan también con cambios genéticos en el DNA en humanos y animales.

- Efectos teratogénicos: Estudios sobre animales indican que el benceno tiene efectos adversos sobre fetos, que abarcan desde bajo peso al nacer y retrasos en la formación del tejido óseo, hasta daños en la médula ósea. Algunos de estos efectos ocurren a niveles de 10 ppm de benceno en aire. Por otra parte, estudios realizados sobre neonatos de dos días revelan que tras la exposición de la madre durante el periodo transcurrido desde el sexto al decimoquinto día

de gestación a una concentración superior o igual a 5 ppm, se observa una depresión de los precursores de los eritrocitos. Este efecto aparece de forma irreversible y una serie de estudios revelan que tras exposiciones en el útero de la madre, a niveles en torno a 10 ppm, la respuesta de individuos adultos expuestos de nuevo a esa misma concentración es más acusada (mayor disminución del nivel de eritrocitos) que en adultos que se exponen a ese nivel por vez primera.

La evidencia de efectos nocivos del benceno sobre la reproducción humana, como aborto espontáneo, es demasiado limitada como para establecerla de forma inequívoca.

Tabla V.15. Efectos del benceno respirado sobre la salud

Exposiciones cortas (menores o iguales a 14 días)		
Efectos en los animales	**Niveles en aire (ppm)**	**Efectos en los humanos**
-	0,01	Mínimo riesgo de aparición de otros efectos distintos del cáncer
-	1,0-10	Sentido del olfato
Efectos sobre los órganos formadores de la sangre Sobre la descendencia Sobre el sistema inmunológico	10-100	Somnolencia, dolor de cabeza, mareos
Muerte	10.000-100.000	Muerte
Exposiciones largas (de más de 14 días)		
Efectos en los animales	**Niveles en aire (ppm)**	**Efectos en los humanos**
-	0,1-1,0	Mínimo riesgo de aparición de otros efectos distintos al cáncer
-	10-100	Efectos sobre los órganos formadores de la sangre
Efectos sobre la reproducción, leucemia	100-1.000	-

Para que se observe evidencia estadística significativa del efecto cancerígeno del benceno es necesario que las concentraciones sean alrededor de 1000 veces superiores a las establecidas para los valores límite utilizados en calidad de aire. Por ello los factores de seguridad utilizados en este ámbito son muy conservadores.

El nivel de riesgo establecido para el benceno como cancerígeno se basa en los datos epimediológicos de poblaciones ocupacionales expuestas. Los efectos a bajas concentraciones abientales (de 1 a 3 ppb) se han obtenido extrapolando a partir de

exposiciones altas (2-10 ppm), lo que introduce incertidumbres en las estimaciones de riesgo.

En el año 2008, la Organización Mundial de la Salud estimó, tal y como se ha indicado anteriormente, el riesgo unitario de cáncer para el benceno en $6 \cdot 10^{-6}$ casos/ ($\mu g/m^3$) / habitante. (WHO, 2008).

Esto significa que la exposición a 1 $\mu g/m^3$ de una población de un millón de personas durante toda la vida es susceptible de contraer un exceso de 6 casos más de leucemia.

Otro problema añadido es la carencia de un modelo adecuado que explique el mecanismo de evolución de la leucemia humana. Esto restringe la capacidad de obtener información sobre el desarrollo y la progresión de la leucemia benceno-inducida. Sin embargo, y aunque la exposición al benceno conduce a tipos de cáncer distintos de los de leucemia en roedores, se acepta que los estudios sobre animales pueden todavía aclarar características importantes del metabolismo del benceno, de los niveles de metabolitos en varios tejidos finos (incluyendo la médula), y de los tipos de daño causados por los metabolitos individuales del benceno. Los modelos animales pueden también ayudar a desarrollar los biomarcadores para estimar la exposición a benceno en seres humanos (Lagorio, 1994; Bader, 1994; Baeza, 2001)

V.5.3.2. Toxicología del Tolueno

La principal ruta de entrada de esta sustancia es la vía respiratoria, aunque también debe considerarse la vía cutánea.

Transformación y eliminación

Un 50% del tolueno de entrada es absorbido, del cual, alrededor del 20% se excreta por el aire exhalado sin sufrir ninguna alteración. El resto es oxidado transformándose el radical metilo en carboxilo, que se conjuga principalmente con la glicina produciendo ácido hipúrico, que se excreta por la orina con una vida media de unas 3 horas (Buchet J. P. and Lauwerys R., 1973).

Efectos y sintomatología

Los efectos provocados por la inhalación de tolueno son los siguientes:

- Exposiciones agudas. A concentraciones de tolueno superiores a 200 ppm puede aparecer una irritación leve y transitoria del tracto respiratorio; a 400 ppm leve irritación de los ojos, (Carpenter C. P., Shaffer C. B., Weil C. S., and Smyth H. F. *J.*, 1944) hilaridad y ligeras nauseas a 600 ppm; y rápida irritación, secreción de mucosidad nasal, somnolencia y pérdida del equilibrio a 800 ppm, (Reisin E., Teicher A., Jaffe R., and Eliahou H. E. Br., 1975). A concentraciones más elevadas puede producir alteraciones de la visión, problemas de dicción y audición, mareos, náuseas, pérdidas de control muscular y de memoria, narcosis, colapso y pérdida del conocimiento.

- Exposiciones crónicas. La inhalación repetida de disolventes conteniendo tolueno ha sido relacionada con daños permanentes en el cerebro (esnifadores de cola), pudiendo producir afección tubular proximal y distal con aminoaciduria, glucosuria y acidosis hiperclorémica (Moss A. H., Gabow P. A., Kaehny W. D., and Goodman S. I., 1980). También se ha detectado un incremento en la excreción de albúmina, leucocitos, eritrocitos y células tubulares en los trabajadores expuestos crónicamente al tolueno. La exposición prolongada a concentraciones superiores a 100 ppm da lugar a cefalalgias, fatiga, malestar general e irritación bronquial, (Parmeggiani L. and Sassi C., 1954). La inhalación de dosis elevadas durante el embarazo puede ocasionar malformaciones congénitas graves: microcefalea, anomalías de los miembros y retrasos del crecimiento (Hersh J., Produch P., Rogers G., and Weisskopf B).

El nivel olfativo del tolueno en aire está próximo a 0,16 ppm y en agua se puede detectar desde 0,04 ppm. La Tabla V.16 muestra la relación entre la exposición al tolueno y los efectos sobre la salud. Las relaciones indicadas en la Tabla V.169 fueron obtenidas mediante ensayos con animales, tanto para exposiciones de larga como de corta duración. Los niveles mínimos de riesgo (MRL) proporcionan una base para la extrapolación a los niveles del tolueno que se encontraron en el aire ambiente.

Tabla V.16. Efectos del tolueno sobre los seres humanos (vía respiratoria)

Exposiciones cortas (menores o iguales a 14 días)		
Niveles en aire (ppm)	**Duración de la exposición**	**Descripción de los efectos**
4		Mínimo nivel de riesgo.
100	8 horas	Ligera fatiga.
300	8 horas	Fatiga severa, dolor de cabeza.
600	8 horas	Fatiga extrema, confusión, mareos, signos de intoxicación.
Exposiciones largas (de más de 14 días)		
Niveles en aire (ppm)	**Duración de la exposición**	**Descripción de los efectos**
1		Mínimo nivel de riesgo (basado en estudios sobre animales).
200	1-10 años	Dolor de cabeza, mareos, pérdidas de coordinación.
300	1-10 años	Pérdidas de memoria y de agilidad mental.

Tabla V.17. Efectos del tolueno sobre los seres animales (vía respiratoria)

Exposiciones cortas (menores o iguales a 14 días)		
Niveles en aire (ppm)	**Duración de la exposición**	**Descripción de los efectos**
200	1 semana	Desarrollo anormal del feto en ratones.
1000	2 semanas	Pérdidas de audición en ratas.
2600	3 horas	Signos de intoxicación en ratones.
3000	1 semana	Ligeros efectos sobre el peso del hígado en ratas.
Exposiciones largas (de más de 14 días)		
Niveles en aire (ppm)	**Duración de la exposición**	**Descripción de los efectos**
320	1 mes	Disminución del peso corporal y cerebral en ratas.
600	5 semanas	Irritación pulmonar y ligeros daños en los riñones.
2000	95 días	Inhibición del crecimiento en ratas.

Por último, la Organización Mundial de la Salud fija un valor guía de protección de la salud para este contaminante en 260 $\mu g/m^3$ para un periodo de muestreo de una

semana (WHO, 2000), debido a los efectos nocivos que este contaminante tiene sobre el sistema nervioso central.

V.5.3.3. Toxicología del xileno

Las principales vías de entrada de los xilenos en el organismo son la respiratoria y la cutánea. La retención pulmonar de los vapores de xileno es del orden de 60-65% de la cantidad inhalada.

Transformación y eliminación.

Alrededor del 95% de la cantidad de xileno absorbida por el organismo humano es biotransformada y sólo del 3 al 6% se excreta por exhalación sin ser alterada.

La metabolización de los isómeros del xileno a través de la oxidación a ácidos metilbenzoicos constituye la principal vía de biotransformación, que se combinan con la glicina para formar los ácidos orto, meta y parametilhipúricos (ácidos tolúricos) que son excretados por la orina.

Efectos y sintomatología.

Las investigaciones llevadas a cabo demuestran que a dosis bajas el tolueno es más tóxico que el xileno, mientras que a dosis altas se invierte la tendencia.

Los efectos causados por la exposición a xilenos son los siguientes:

- *Exposiciones agudas*. A concentraciones en torno a 700 mg/m^3 produce irritación del sistema respiratorio (Joyner R. E. and Peghes W. L., 1961) Cuando se inhala a elevadas concentraciones (superiores a 1000 mg/m^3) se produce rubor en la cara, aumento de la temperatura corporal debido a la dilatación de los vasos sanguíneos superficiales (Gerarde H. W., 1960) alteraciones de la visión, mareos, temblores, salivación, estrés cardiaco, depresión del SNC y coma (Gitelson S., Aladjemoff L., Ben-Hador S., and Katznelson R., 1966). también pueden aparecer dificultades respiratorias (Deichmann W. B. and Gerarde H. W., 1969). Según Crooke, 1972, si se inhala a alta concentración causa la muerte instantánea, provocada posiblemente por parálisis respiratoria.

- *Exposiciones crónicas*. Inicialmente produce excitación, y después depresión del SNC, caracterizada por temblores, aprensión, pérdida de memoria,

debilidad, irritación nerviosa, vértigo, dolor de cabeza, nauseas, anemia y hemorragia mucosa. Clínicamente puede ocasionar una dilatación moderada del hígado, necrosis y nefrosis (American Petroleum Institute, 1960).

V.6. Exposición personal a contaminantes atmosféricos

Las investigaciones sobre el impacto en la salud de la contaminación atmosférica han destacado la importancia de estudiar el camino que une el impacto biológico con la exposición y la dosis.

Para conseguir entender en profundidad el impacto de la contaminación en la salud, los estudios acerca de la exposición total humana han mostrado la importancia de considerar todas las vías de exposición, es decir, a través del agua, del aire, de la comida o por contacto (Pellizari E., 1992, Clayton C.A. et al., 1993, Pellizari E., 1999, Monn C., 2001, Field R.A. et al, 2005). En ellas se muestra la importancia de entender la relación entre cada contaminante, su vía de absorción y el efecto provocado en la salud. El aire es un importante camino de entrada en el cuerpo tanto de los compuestos orgánicos volátiles, como de los óxidos de nitrógeno y el benceno (Lioy P.J., 1995).

Aunque es esencial entender los mecanismos de respuesta a la contaminación, un prerrequisito es estimar y entender lo mejor posible la exposición y la dosis (Lioy P.J., 1995). Para esto, es fundamental evaluar a la población de cada lugar así como sus hábitos y costumbres.

Se denomina exposición personal a la concentración media de contaminantes atmosféricos en el aire que respira una persona. Es muy diferente de la concentración fondo de contaminantes en calidad del aire, la finalidad es determinar cómo influyen los distintos ambientes. Se necesita considerar el aire interior, tanto de casa como del lugar del trabajo así como todos los movimientos, desplazamientos y estancias llevadas a cabo durante el día y los medios de transporte utilizados. Por tanto, tener información sobre cómo la población de un determinado lugar ocupa su tiempo es esencial para determinar la importancia relativa de las diferentes actividades y lugares.

Según la EPA la exposición personal conlleva la evaluación cuantitativa o cualitativa del contacto externo con los contaminantes atmosféricos. Debe describir la intensidad, frecuencia y duración del contacto, y a menudo, evaluar el ritmo de entrada

y salida de los compuestos químicos y la cantidad resultante de compuestos que entran realmente en el cuerpo (la dosis) y la cantidad absorbida (dosis interna).

La exposición personal se puede medir o modelizar. Aún así, dado el tamaño de la población, es recomendable elegir una estrategia compuesta que incluya los siguientes aspectos (Field R.A. et al, 2005):

- Medida de exposición personal real.
- Medida y modelización de los patrones de actividad temporal.
- Medida de las concentraciones ambientales (en interiores y exteriores).
- Cuantificación de los factores que contribuyen a la exposición personal.

Aunque algunos de estos aspectos se pueden estudiar independientemente, es muy útil evaluarlos en conjunto, de esta manera se pueden estimar mejor las principales vías de entrada al cuerpo. Las medidas de exposición personal se realizan cerca de la zona de respiración para tener una buena estimación de la concentración inhalada. Es evidente que la zona de respiración de peatones se encuentra más cerca de las principales fuentes de emisión de los vehículos de motor que las zonas de medida de la concentración de fondo de una ciudad.

Para tener un enfoque completo se debe conocer en profundidad la contaminación exterior (fondo, puntos álgidos, etc.), la concentración interior en casas y lugares de trabajo (en función de la exterior y de las fuentes adicionales internas) y el estilo de vida (fumadores, tipo de trabajo, actividades de ocio, medios de transporte, etc.).

En el día a día, las personas atraviesan por una gran cantidad de situaciones diferentes. Estudios de los estilos de vida actuales muestran un aumento del tiempo dedicado en interiores. Considerando los movimientos habituales de las personas, se pueden definir y etiquetar diferentes ambientes y realizar una matriz de actividades y localizaciones. (Wallace L.A. et al., 1986). El mayor problema con este enfoque es la alta variabilidad temporal de la mayoría de las situaciones y la falta de consistencia entre situaciones similares. La etiqueta debe ser clara y concisa pero no tiene por qué tener una relación concreta con la contaminación atmosférica, por ejemplo, una oficina puede estar localizada en la primera planta de una calle de alto tráfico y otra puede estar en las afueras junto a una calle peatonal. No obstante, la relación entre microambientes puede ser controlada por un cierto número de factores y permitirnos hacernos una idea bastante

acertada del nivel de exposición personal de la población (Phillips L.J. et al., 1993, Field R.A. et al, 2005).

V.6.1. Exposición personal

La exposición personal en un periodo se puede representar mediante un perfil dependiente del tiempo de la concentración de contaminante a la que se está expuesto. El área bajo la curva de este perfil es la exposición en unidades de concentración por unidad de tiempo. (Lioy, 1990):

$$E = \int_{t_1}^{t_2} C(t)dt \qquad \text{Ecuación V.13}$$

Donde E es la magnitud de la exposición, C(t) es la concentración a la que se está expuesto en función del tiempo y t es el tiempo que dura la exposición. Si la duración de la exposición es un periodo continuo (por ejemplo un día, una semana, un año, etc.) entonces C(t) puede ser prácticamente nula durante parte de este tiempo. Exposiciones integrales se hacen generalmente para un único individuo, un contaminante particular y una vía de entrada o ruta de exposición dada durante un periodo.

Las exposiciones integradas para varios individuos (una población o un segmento de población, por ejemplo) deben representarse en un histograma o curva. Este histograma es una representación de la distribución de la exposición para esa población o segmento de población (Guidelines for exposure assessment, EPA, 1992).

Para determinar la exposición, es necesario caracterizar la concentración de compuestos químicos para estimar la concentración a la que el individuo está expuesto. Generalmente se lleva a cabo indirectamente, mediante medida, modelos o usando datos existentes. Asimismo, se debe determinar el tiempo de contacto con los contaminantes, que también se suele calcular de forma indirecta mediante información demográfica, encuestas estadísticas, observación de comportamientos, actividades diarias, modelos de actividad, o, en ausencia de información más concreta, mediante asunción de comportamientos (Guidelines for exposure assessment, EPA, 1992).

V.6.2. Dosis aplicada y dosis potencial

La dosis aplicada se define como la cantidad de compuestos químicos situados junto a la barrera de absorción (piel, pulmón, tracto gastrointestinal) disponibles para la absorción. Generalmente es muy difícil medir la dosis aplicada directamente, ya que

muchas de las barreras son internas y no se pueden realizar medidas de forma sencilla. Por tanto, es necesario hacer una aproximación de la dosis aplicada, utilizando el concepto de dosis potencial.

Se considera dosis potencial a la cantidad de compuesto químico que puede ser absorbido (ingerido, inhalado, o aplicado de forma material sobre la piel). Es un concepto útil para aquellos casos en los que la exposición se produce de forma discontinua (Lioy, 1990; NRC, 1990).

La dosis potencial por inhalación es similar a la dosis administrada en un experimento dosis-respuesta. La exposición humana a los contaminantes atmosféricos es generalmente involuntaria.

V.6.3. Relación entre exposición y dosis

Dependiendo del uso de la evaluación de la exposición, la estimación de la exposición y de la dosis se puede realizar de distintas maneras. En este trabajo se va a determinar una media ponderada de la concentración a la que se está expuesto (unidades de concentración) que consiste en dividir la exposición integrada entre el periodo en el que ocurre la exposición. Es muy útil en análisis de riesgo de cáncer y para determinar la dosis potencial.

V.6.4. Cálculo de la dosis potencial para el proceso de inhalación de contaminantes

La ecuación general para calcular la dosis potencial por un proceso de inhalación (Ecuación V.14) consiste en integrar el ritmo de entrada del contaminante (IR(t)-Intake Rate) en el tiempo:

$$D_{pot} = \int_{t_1}^{t_2} C(t) \cdot IR(t) \cdot dt \qquad \text{Ecuación V.14}$$

Donde D_{pot} es la dosis potencial e IR(t) es el ritmo de inhalación (caudal medio respiratorio) y t_1 y t_2 representan el periodo sobre el que se estudia la exposición. La duración de la exposición contiene tiempos en los que los compuestos químicos están en contacto con las personas y otros en los que la concentración es cero. El tiempo de contacto representa el periodo real en el que las personas están en contacto con los contaminantes. Exposiciones aéreas intermitentes se pueden expresar fácilmente utilizando la duración de la exposición en lugar del tiempo de contacto.

La Ecuación V.14 puede expresarse en forma de sumatorio de las dosis recibidas durante varios eventos:

$$D_{pot} = \sum_i C_i \cdot IR_i \cdot ED_i \qquad \text{Ecuación V.15}$$

Donde ED_i es la duración de la exposición para el evento i. Si C e IR son prácticamente constantes (lo que es una buena aproximación si el tiempo de contacto es corto), la Ecuación V.15 se transforma en la Ecuación V.16:

$$D_{pot} = \bar{C} \cdot \overline{IR} \cdot ED \qquad \text{Ecuación V.16}$$

Donde ED es la suma de la duración de la exposición para todos los eventos y $\bar{C}$ y $\overline{IR}$ son los valores medios de estos parámetros.

Para el establecimiento de la dosis absorbida por inhalación, en particular de benceno, se deben utilizar la metodología descrita en el apartado sobre el benceno.

V.7. Riesgo químico. Métodos de cálculo

La información obtenida sobre exposición y dosis se combina generalmente con exposición-efecto o Dosis-efecto para estimar el riesgo, es decir, la probabilidad de que ocurra un efecto adverso. Normalmente la información disponible sobre exposición y dosis permiten calcular tanto el riesgo individual como el de una población.

V.7.1. Riesgo individual

Se denomina riesgo individual al soportado por cada persona dentro de una población. Generalmente el análisis de riesgo se realiza para más de un individuo y el cálculo del riesgo individual se realiza para algunas o todas las personas dentro de una población y se ponen en contexto de manera que caigan en la distribución de riesgo de toda una población.

Para la gestión del riesgo, se deben plantear unas preguntas clave con el fin de planear una estrategia para afrontar el riesgo individual. En análisis de riesgo de contraer cáncer (o cuando es posible, de no contraer cáncer), la gestión del riesgo debe dar respuesta a preguntas como:

- ¿Están los individuos en riesgo por exposición a las sustancias estudiadas? Aunque para sustancias del tipo de las cancerígenas, se asume que no hay umbral, solo una dosis cero conllevaría no tener exceso de riesgo. Para no

cancerígenas, esta cuestión se suele plantear. En caso de usar índices de riesgo, donde las exposiciones o las dosis se comparan con una referencia o un nivel aceptable, el indicador del riesgo se determina como el cociente entre la dosis sufrida y la dosis de referencia.

- ¿A qué nivel de riesgo están "las personas de riesgo" sometidas?
- ¿Quién es la gente estudiada, a qué se dedican, dónde viven, etc. Y que es lo que los emplaza en un riesgo más alto?
- ¿Se puede identificar a la gente con mayor grado de susceptibilidad?
- ¿Cuál es el riesgo individual medio?

V.7.2. Riesgo poblacional

El riesgo poblacional se refiere al grado de daño que puede sufrir un segmento definido de la población. En este caso, para la gestión del riesgo se deben plantear las siguientes preguntas:

- ¿Cuántos casos de un efecto particular en la salud deberían ser probabilísticamente estimados para una población de interés durante un tiempo determinado?
- Para contaminantes no carcinogénicos, ¿qué porción de la población se encuentra expuesta a niveles superiores a la dosis de referencia, la concentración de referencia u otros niveles de salud establecidos?
- Para carcinogénicos, ¿cuántas personas están por encima de un nivel de riesgo tal como 10^{-6} o a series de riesgo tales como 10^{-5}, 10^{-4}, etc.?
- ¿Cómo entran varios subgrupos dentro de las distribuciones de exposición, dosis y riesgo?
- ¿Cuál es el riesgo para un determinado segmento de la población?
- ¿Experimentan algunos sectores particulares una alta exposición, dosis o riesgo?

V.7.3. Análisis de riesgo de compuestos cancerígenos y no cancerígenos

Los compuestos estudiados se han dividido en dos categorías en función de si son considerados cancerígenos o no. El benceno, es el único de los contaminantes evaluados considerado como cancerígeno.

Para evaluar el riesgo asociado a los compuestos cancerígenos, se utiliza el riesgo estimado de contraer cáncer en una vida (R), según la Ecuación V.17 (US EPA 1986):

$$R = C \cdot IUR \qquad \text{Ecuación V.17}$$

Donde C es la concentración de exposición en $\mu g/m^3$ y IUR (Inhalation Unit Risk, casos/$\mu g.m^{-3}$) es el riesgo unitario de inhalación, entendido como el límite superior extra de contraer cáncer en la vida como resultado de una exposición continua a un agente cancerígeno (en este caso a benceno) a una concentración de $1\mu/m^3$ en aire. IUR es la expresión del factor potencial de cáncer por compuestos inhalados (OEHHA, 2009). El factor potencial de cáncer es una extrapolación lineal procedente de estudios sobre humanos o animales en los que han sido sometidos desde a "altas dosis" hasta a "bajas dosis" de exposición ambiental usando bien un máximo estimado de probabilidad (para datos epimediológicos) o de más del 95% del límite de confianza (para estudios animales) sobre la función dosis-respuesta (Loh et al. 2007).

Para los compuestos no cancerígenos, la caracterización del riesgo se realiza calculando el denominado "margen de seguridad" o MoS, que se define como la mínima cantidad de exposición (MAE) que produce un efecto medible en animales (o humanos) dividido entre la cantidad real de exposición humana en una población (E), dado por la expresión:

$$MoS = \frac{MAE}{E} \qquad \text{Ecuación V.18}$$

Los valores de MAE suelen establecerse en la legislación o en guías de seguridad con valores límite recomendados.

Para calcular el efecto de la contaminación en un individuo, hay que tener en cuenta que la principal entrada de muchos de los tóxicos que están en suspensión en el aire, como es el caso de los compuestos químicos evaluados, es la absorción en los pulmones.

El tracto respiratorio (TR) es un sistema ideal para el intercambio de gases, pues posee una membrana cuya superficie es de 30 m^2 (espiración) a 100 m^2 (inspiración profunda), tras la cual hay una red de unos 2.000 km de capilares. Este sistema está contenido en un espacio relativamente pequeño (la cavidad torácica) y cuenta con la protección de las costillas. Desde el punto de vista anatómico y fisiológico, el TR puede dividirse en tres compartimientos:

- La parte superior o compartimiento nasofaríngeo (NF), que se inicia en los orificios de la nariz y se extiende hasta la faringe y la laringe; funciona como un sistema de acondicionamiento del aire.
- El árbol traqueobronquial (TB), integrado por numerosos tubos de diversos tamaños que llevan el aire a los pulmones.
- El compartimiento pulmonar (P), que consta de millones de alveolos (sacos de aire) dispuestos en formas arracimadas.

El epitelio de la región nasofaríngea absorbe fácilmente los tóxicos hidrófilos. Todo el epitelio de las regiones NF y TB está recubierto por una película de agua. Los tóxicos lipófilos se absorben parcialmente en las regiones NF y TB, pero sobre todo en los alveolos mediante su difusión por las membranas alveolocapilares. La velocidad de absorción depende de la ventilación pulmonar, el gasto cardíaco (flujo sanguíneo por los pulmones), la solubilidad del tóxico en la sangre y su velocidad de metabolización. El intercambio de gases se realiza en los alveolos. La pared alveolar consta de un epitelio, un armazón intersticial de membrana basal, tejido conectivo y el endotelio capilar. La difusión de los tóxicos es muy rápida por estas capas, que tienen alrededor de 0,8 µm de grosor. En los alveolos, el tóxico pasa de la fase área a la fase líquida (sangre). La velocidad de absorción (distribución aire/sangre) de un tóxico depende de su concentración en el aire alveolar y del coeficiente de partición de Nernst de la sangre (coeficiente de solubilidad).

En la sangre, el tóxico puede disolverse en la fase líquida por simples procesos físicos o puede unirse a las células sanguíneas y/o los componentes del plasma en función de su afinidad química o por adsorción. La sangre contiene un 75% de agua, y por eso los gases y vapores hidrófilos son muy solubles en el plasma (por ejemplo los alcoholes). Los tóxicos lipófilos (como el benceno) suelen unirse a células o macromoléculas como la albúmina. En el momento mismo en que se inicia la exposición pulmonar se producen

dos procesos contrarios: absorción y desorción. El equilibrio entre ambos depende de la concentración de tóxico en el aire alveolar y en la sangre. Al comienzo de la exposición la concentración de tóxico en la sangre es 0, y la retención en la sangre casi del 100%. Al proseguir la exposición, se alcanza un equilibrio entre absorción y desorción. Los tóxicos hidrófilos alcanzan rápidamente ese equilibrio, y la velocidad de absorción depende más de la ventilación pulmonar que del flujo sanguíneo. Los tóxicos lipófilos necesitan más tiempo para llegar al equilibrio, y por eso la velocidad de absorción está determinada por el flujo de sangre no saturada. El depósito de partículas y aerosoles en el TR depende de factores físicos y fisiológicos, así como del tamaño de las partículas. En resumen, cuanto más pequeña es la partícula tanto más dentro del TR llega en su penetración. La retención baja y relativamente constante de partículas de polvo en el pulmón de personas muy expuestas (como los mineros) sugiere la existencia de un sistema muy eficaz de eliminación de las partículas. En la parte superior del TR (traqueobronquial), la eliminación corre a cargo de un manto mucociliar. En la parte pulmonar funcionan tres mecanismos distintos, el manto mucociliar, la fagocitosis y la penetración directa de las partículas a través de la pared alveolar (Silbergeld K. et al.).

A la hora de evaluar los efectos de los contaminantes atmosféricos sobre la salud de la población general hay que solventar serias dificultades derivadas de las circunstancias siguientes:

- La heterogeneidad de la población. Entre los seres humanos suele haber amplias diferencias en la intensidad de la respuesta a las sustancias químicas tóxicas, así como variaciones en la susceptibilidad de un individuo a lo largo de su vida. Ello puede atribuirse a diversos factores que pueden afectar a la velocidad de absorción, la distribución en el cuerpo y la velocidad de biotransformación y/o excreción de una determinada sustancia. Aparte de los factores hereditarios conocidos, cuya relación con el aumento de la susceptibilidad a la toxicidad química en los seres humanos está claramente demostrada, intervienen factores como los siguientes: las características constitucionales relacionadas con la edad y el sexo; los estados patológicos preexistentes o un deterioro de la función de un órgano (no hereditario es decir, adquirido); los hábitos alimentarios, el hábito de fumar, el consumo de alcohol y el empleo de fármacos; la exposición concomitante a biotoxinas (diversos microorganismos) y a factores físicos (radiación, humedad, temperaturas sumamente bajas o altas o presiones

barométricas especialmente idóneas para la presión parcial de un gas), así como situaciones concomitantes de ejercicio físico o tensión psicológica, y las exposiciones anteriores, profesionales y/o ambientales, a una determinada sustancia, en particular la exposición concomitante a otras sustancias no necesariamente tóxicas (por ejemplo, a metales esenciales). Las posibles contribuciones de estos factores al aumento o la reducción de la susceptibilidad a efectos adversos sobre la salud, así como sus mecanismos de acción, son específicos de cada sustancia química (Silbergeld K. et al.).

La más vulnerable está constituida por los sectores con menor y mayor edad y los afectados por enfermedades o alérgicas respiratorias. Las acciones deben estar dirigidas a la protección de la población en su conjunto, por lo que debe tenerse en cuenta la especial vulnerabilidad de los citados grupos.

- La diversidad de componentes que pueden estar presentes en el aire depende de la tipología de las fuentes emisivas próximas y en algunos casos las procedentes de zonas más o menos alejadas (por ejemplo, en el sur de España se presentan episodios de concentraciones elevadas de materia particulada de origen sahariano). Aunque, la actividad de mayor influencia en la contaminación del aire de las ciudades es la procedente del tráfico de vehículos, también debe tenerse en cuenta las de procedencia industrial si están en las proximidades de los núcleos urbanos (este fue el caso de la contaminación de Cartagena en pasadas décadas).

- Otro aspecto derivado de la presencia simultánea de un gran número de contaminantes es la posible interacción de efectos sobre la salud, que pueden tener acciones depresoras (esto es, la disminución de efectos por bloqueo químico o bioquímico de unos componentes sobre otros) o potenciadores (donde los efectos de un determinado componente se pueden incrementar por la presencia de otros).

- La climatología juega un papel relevante. En general, los movimientos de aire son los responsables del transporte y dilución de los contaminantes. La pluviosidad es el meteoro que más influye en la eliminación natural de los componentes químicos y biológicos en aire (por absorción o impacto sobre la materia particulada). También la radiación solar juega un papel decisivo en la fotoquímica atmosférica. En este sentido, Cartagena tiene una climatología desfavorable debido a la persistencia de condiciones de calma (con velocidades medias que no superan 2,5

m/s), escasa pluviosidad y elevado nivel de radiación solar que provoca una intensa actividad fotoquímica. (Estudio del Grupo de Higiene y Seguridad Industrial de la Universidad de Murcia y el Servicio de Vigilancia e inspección Ambiental de la CARM)

V.8. La técnica de captación pasiva

La metodología para la medición de contaminantes atmosféricos se puede dividir en cuatro tipos, que cubren los más amplios rangos de costes y características de funcionamiento. En la Tabla V.18 figuran las ventajas e inconvenientes de estas técnicas.

Tabla V.18. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de medida de contaminantes atmosféricos (Fernández Patier; Delgado Saborit)

Método	Ventajas	Inconvenientes
Muestreadores pasivos	Muy bajo coste de adquisición y analítico. Versatilidad del emplazamiento Muy sencillos. Útiles para estudios de base.	No útiles para algunos contaminantes. Transporte de muestras y análisis en laboratorio. En general, dan medias mensuales y semanales (promedios). Datos con incertidumbre.
Muestreadores activos	Bajo coste. Fácil de operar. Operación segura. Datos históricos.	Medias diarias. Trabajo intensivo. Transporte de muestras y análisis en laboratorio.
Analizadores automáticos	Comprobados científicamente Altas prestaciones. Determina máximos, mínimos, ciclos diarios y situaciones de alerta. Información en tiempo real (datos fiables, horarios) sin transporte de muestra.	Complejos técnicamente. Costosos en inversión y mantenimiento. Requieren personal técnico cualificado. Son equipos pesados y necesitan electricidad.
Sensores remotos	Dan datos en un determinado espacio. Útil cerca de las fuentes. Medidas de multicomponentes.	Muy complejos. Difíciles de operar, calibrar y validar No siempre comparables con medidas puntuales.

Los muestreadores pasivos y activos corresponden a metodología discontinua. Esto implica realizar un posterior análisis en el laboratorio. En cambio, los analizadores automáticos y sensores remotos pertenecen a la metodología continua, proporcionando los datos en tiempo real. Estos cuatro tipos de técnicas son aplicables a la determinación de los niveles de aire ambiente, aunque en la actualidad, las más utilizadas son las tres primeras (muestreadores activos, muestreadores pasivos y analizadores automáticos),

pues los sensores remotos, aunque dan valores de multicontaminantes, no están muy introducidos en las redes de vigilancia, por su no adecuación con la legislación y Directivas Comunitarias (Fernández Patier).

Para realizar este estudio, se ha seleccionado la técnica de captación pasiva, por ser la que mejor se ajusta a sus características. Su funcionameinto se basa en el principio de transporte de materia que tiene lugar cuando se origina una diferencia de concentraciones desde el ambiente hacia un medio capaz de retener las sustancias de interés, por adsorción o por absorción con reacción química. Este mecanismo convenientemente controlado puede utilizarse para la determinación cuantitativa de contaminantes atmosféricos gaseosos o vaporizados como alternativa a la medición en continuo.

Los captadores pasivos fueron definidos en el "First International Symposium on Diffusive Sampling" (Luxemburgo 1986) como "un dispositivo capaz de captar muestras de contaminantes de gas o de vapor de la atmósfera, con una velocidad controlada por un proceso físico como la difusión a través de una capa de aire estático, o de permeación a través de una membrana, sin la intervención de un movimiento activo de aire a través del captador".

Dicha definición denota la imposibilidad de utilizar estos captadores pasivos para la medida de partículas (Delgado Saborit, 2004). Esta técnica tampoco se utiliza para medidas de emisión.

En los muestreadores pasivos no se fuerza el aire a pasar al muestreador por medio de una bomba como sucede con los activos. La fuerza impulsora es el gradiente de concentración existente entre el aire ambiente y la superficie de absorción, donde el contaminante tiene concentración nula (Hangartner 1996). El hecho de que sean gobernados por un proceso físico de difusión, se traduce en que las dimensiones físicas del captador son el principal factor que gobierna la velocidad de muestreo (Brown, 2002).

V.8.1. Captadores pasivos. Modelos cinéticos

En este apartado se comentan los modelos cinéticos en los que se basan los captadores pasivos.

V.8.1.1. Modelo cinético elemental

El modelo más sencillo de captación fue propuesto por Palmes y Gunnison (1972). Ambos abordaron el diseño de un captador pasivo que consistía en un tubo, abierto por el extremo superior y contenido en su extremo inferior un medio de retención que era específico para el dióxido de nitrógeno, constituyendo así el primer compuesto evaluado por esta técnica (Figura V.9).

Para obtener el grado de sencillez que este modelo cinético requiere, se efectúan las siguientes simplificaciones.

- Difusión de una sola especie.
- Concentración ambiental de la especie constante.
- La velocidad del aire en las proximidades del extremo abierto del tubo no afecta al mecanismo de transferencia, en el exterior (formación de zonas estancas) ni en el interior (turbulencias).
- La concentración de equilibrio en la interfase aire-medio de retención es nula durante todo el periodo de muestreo. Esto equivale a decir que la retención de la especie en cuestión es rápida e irreversible.
- Las presión, temperatura, humedad y velocidad del aire son constantes.

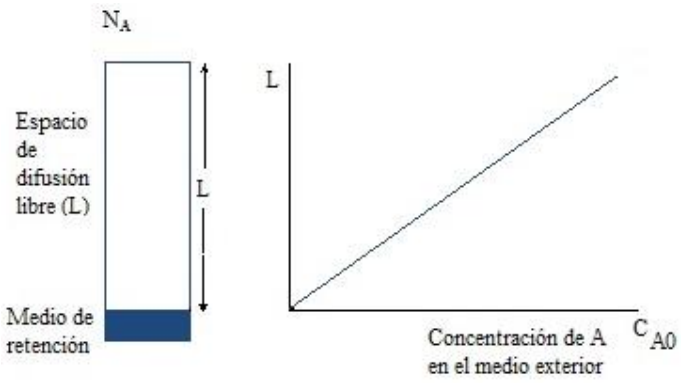


Figura V.9. Captador pasivo elemental propuesto por Palmes y perfil de concentraciones asociado

El principio de captación viene regido por la primera ley de Fick (para régimen estacionario), que aplicada a este sistema, queda expresada como sigue:

$$N_A = D_A \frac{S \cdot C_{A0}}{L}$$ Ecuación V.19

donde:

N_A: Flujo másico de analito (A) a través del tubo.

D_A: Coeficiente de difusión de A en aire.

S: Superficie de difusión. (Para el modelo propuesto coincide con el área abierta del tubo).

L: Longitud de difusión.

C_{A0}: Concentración de A en el medio exterior.

Como:

$$N_A = \frac{m_A}{t}$$ Ecuación V.20

donde m_A representa la masa retenida de A durante el periodo de muestreo, t, se obtiene:

$$C_{A0} = \frac{m_A}{t \cdot D_A \cdot \frac{S}{L}}$$ Ecuación V.21

expresión que permite calcular la concentración ambiental de la sustancia captada.

Los términos D_A, S y L pueden agruparse según:

$$SR_0 = D_A \cdot \frac{S}{L}$$ Ecuación V.22

El término SR_o tiene dimensiones de flujo volumétrico y, por analogía con los sistemas activos de captación, recibe el nombre de *caudal de muestreo* (*Sampling Rate*, en inglés), que es equivalente al aire aspirado por dichos sistemas.

Sustituyendo el valor de SR_0 en la ecuación anterior, se obtiene:

$$C_{A0} = \frac{m_A}{t \cdot SR_0}$$ Ecuación V.23

que es la expresión normalmente utilizada para determinar C_{A0}.

Como se ha visto, el caudal de muestreo, SR, depende de las características geométricas del tubo de difusión (S/L) y de la difusividad del compuesto en aire (D_A). Así planteado, dicho parámetro podría calcularse teóricamente, pero, en general es preferible proceder a su determinación experimental, dado que, por un lado, la longitud de difusión L suele ser inferior a la del tubo (tanto más cuanto mayor sea la velocidad del aire en el exterior) y, por otro, la disponibilidad de coeficientes de difusión experimentales es limitada y, a veces, los datos publicados para un mismo compuesto por fuentes diferentes presentan discrepancias significativas.

Para un diseño tubular, con el fin de minimizar el efecto de la distorsión interior de la capa de aire estancada es obligado utilizar relaciones longitud/diámetro del tubo elevadas, lo que hace disminuir el caudal de muestreo y, por consiguiente, la masa de analito retenida en el medio de captación, lo que puede limitar su aplicación en ámbitos con bajas concentraciones de inmisión. Por ello, las mejoras introducidas en los captadores respecto a la primitiva propuesta de Palmes se han dirigido, entre otros aspectos, a minimizar la distorsión indicada utilizando los sistemas comentados en el siguiente apartado.

V.8.1.2. Otros modelos geométricos y cinéticos

La mayor parte de los captadores pasivos disponen de rejillas, membranas y/o lechos porosos situados sobre la superficie abierta del captador. Las finalidades de estas modificaciones hechas al prototipo inicial propuesto por Palmes son las siguientes:

- Disminuir las turbulencias de aire en el interior del captador. Dichas turbulencias pueden distorsionar el mecanismo de difusión falseando los resultados.

- Impedir la deposición de partículas en el medio de retención que podrían, bien alterar el proceso de adsorción al disminuir la superficie activa del adsorbente, bien interferir en el análisis posterior.

- Impedir el transporte difusional del vapor de agua ambiental, evitando así la saturación de muchos adsorbentes.

La inclusión de estas barreras difusionales obliga a modificar la cinética antes indicada. En la Figura V.10 se esquematiza un tubo difusivo en cuyo extremo superior se

ha situado cualquiera de las barreras antes citadas, incluyéndose el perfil de concentración de la especie difusiva.

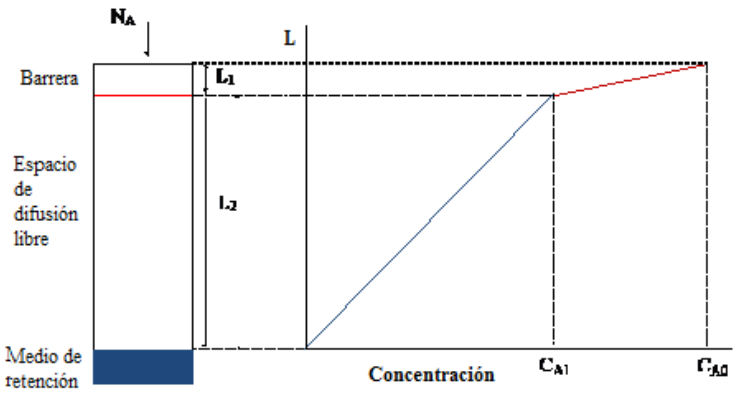


Figura V.10. Tubo de difusión con barrera de pantalla de viento o membrana y perfil de concentraciones de la especie difusiva

En régimen estacionario, el flujo de materia desde el exterior, aire en este caso, hasta el medio de retención se expresa mediante:

$$N_{A=}\Psi_t \cdot D_A \cdot S \cdot \frac{C_{A0-}C_{A1}}{L_1} = D_A \cdot S \cdot \frac{C_{A1}}{L_2} = \frac{C_{A0}}{\frac{L_1}{(\Psi_t \cdot D_A \cdot S)} + \frac{L_2}{(D_A \cdot S)}} \quad \text{Ecuación V. 24}$$

donde Ψ_t es un factor adimensional, inferior a la unidad, que depende de la tortuosidad y porosidad de la barrera difusional antes comentada.

Como se observa en la ecuación anterior, el lecho permeable aumenta la resistencia a la transferencia de materia.

Si se expresan L_1 y L_2 ambas en función de la longitud total de difusión L, de la forma:

$$L_1 = \alpha_{L0} \cdot L \qquad \text{Ecuación V.25}$$

$$L_2 = \beta_{L0} \cdot L \qquad \text{Ecuación V.26}$$

se obtiene:

$$N_A = \frac{m_A}{t} = \frac{\Psi_t}{\propto_{L0} + \beta_{L0} \cdot \Psi_t} \cdot \frac{D_A \cdot S \cdot C_{A0}}{L} = F_t \cdot SR_0 \cdot C_{A0} \quad \text{Ecuación V. 27}$$

donde F_t es un factor adimensional que depende de la naturaleza y el espesor del medio poroso, así como de la longitud de difusión. Este factor puede ser incluido en el término del caudal de muestreo, obteniéndose una expresión idéntica a la del modelo elemental. En todo caso, dicho factor debe determinarse experimentalmente:

$$C_{A0} = \frac{m_A}{F_t \cdot SR_0 \cdot t} = \frac{m_A}{SR \cdot t} \qquad \text{Ecuación V. 28}$$

En la bibliografía se pueden encontrar otros modelos cinéticos (Tidwell, 1989; Bartley, 1983 y 1988; Coutant, 1986 y Adley, 1989).

V.8.2. Coeficientes de difusión de los contaminantes en aire

El mecanismo involucrado en el proceso de transferencia de materia dependerá esencialmente de la naturaleza de la especie difusiva y de las características del medio de difusión. El cálculo del coeficiente de difusión, que depende de la relación entre el gradiente de concentración y el flujo de materia, será más o menos complejo en función del tipo de interacción del gas con el medio intercalado. Para un mismo captador, si la velocidad de transferencia viene controlada por la difusión ordinaria, es posible correlacionar caudales de muestreo, de distintos contaminantes mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{SR_A}{SR_B} = \frac{D_A \cdot S/L}{D_B \cdot S/L} = \frac{D_A}{D_B} \qquad \text{Ecuación V.28}$$

Esta relación también se verifica cuando la difusión en lechos porosos se efectúa en régimen continuo, ya que la difusividad efectiva es proporcional a la del contaminante en aire. Sin embargo, si el mecanismo de difusión es más complejo, las desviaciones son importantes, como ocurre en la permeación, donde resulta prácticamente imposible predecir las solubilidades o características difusionales de los compuestos. Por tanto, se debe tratar por separado la difusión en espacios libres, en medios porosos y la problemática especial de la permeación.

V.8.3. Geometrías y otras características de los captadores pasivos

La gran diversidad de captadores pasivos comerciales o propuestos en la bibliografía lleva a realizar diferentes clasificaciones en función de las siguientes características:

- En función de la geometría.

- En función de la barrera difusional.
- En función del pretratamiento analítico.
- Captadores específicos
    - Retención mediante absorción
    - Doble lecho
    - Lectura directa
    - Subsuelo

Para realizar este estudio se ha utilizado un captador de geometría cilíndrica, por lo que es el único que se va a desarrollar.

Esta geometría consiste en dos cilindros coaxiales, como se observa en la siguiente Figura V.11. El interior contiene el adsorbente mientras que el exterior está constituido por un material poroso a través del cual se difunde el componente.

Figura V.11. Esquema de un captador de geometría cilíndrica (Radiello, 2006)

En este caso, la superficie de difusión es variable ($2\pi rh$), y la primera ley de Fick se puede expresar mediante:

$$\frac{dm}{dt} = \Psi D 2\pi r h \frac{dC}{dr} \qquad \text{Ecuación V. 29}$$

donde Ψ es un factor menor que la unidad que depende de la resistencia adicional del material poroso.

Integrando la expresión anterior entre r_a, C_a y r_d, C_0 se obtiene:

$$\frac{m}{t} = \Psi D \frac{2\pi h}{\ln \frac{r_d}{r_a}} (C_0 - C_a) \qquad \text{Ecuación V.30}$$

donde C_a es la concentración de equilibrio en la interfase del adsorbente, que normalmente se supone despreciable, por lo que la concentración ambiental, C_A, puede obtenerse mediante:

$$C_A = \frac{m}{\Psi D \frac{2\pi h}{\ln \frac{r_d}{r_a}} t} \qquad \text{Ecuación V.31}$$

V.8.4. Desorción de muestras

La correcta desorción de la muestra es una etapa fundamental del proceso de determinación de la concentración de un analito. Se puede llevar a cabo de diferentes maneras, siendo las principales la desorción con disolvente o mediante la acción de la temperatura. Ambos métodos presentan una serie de ventajas e inconvenientes, que hay que tener presentes para la selección del método más adecuado en cada caso.

V.8.4.1. Desorción térmica

Los principios básicos de la desorción térmica son relativamente simples. Un adsorbente conteniendo los analitos de interés se somete a calentamiento hasta alcanzar una temperatura que permite que los componentes sean desprendidos en fase vapor. Presenta varias ventajas con respecto a la desorción líquida (Brown, 1994), como son

- No utiliza disolventes, que pueden ser inflamables y/o tóxicos.
- Presenta un mayor nivel de respuesta debido al análisis de toda la muestra y a la ausencia del disolvente que pueden enmascarar potencialmente los picos de los analitos.
- Resulta más económico por que el captador y, a veces, el adsorbente son reutilizables.

Este método tiene una importante limitación, y es que no permite la repetición del análisis, por lo que los métodos de desorción térmica han sido empleados primariamente para la determinación de contaminantes cuya presencia pueda ser anticipada.

La desorción térmica puede realizarse de dos maneras, el método tradicional que utiliza radiación infrarroja como método para alcanzar la temperatura necesaria y en los últimos tiempos se ha desarrollado la desorción por acción de radiación microondas.

V.8.4.2. Desorción con disolventes

La desorción es una operación de equilibrio, que está condicionada en último término por la correspondiente isoterma y, por consiguiente, dependerá de:

- La naturaleza del adsorbato.
- La naturaleza del desorbente.
- Las características superficiales (tamaño de poro) y químicas (naturaleza de los centros activos) del adsorbente.

El disulfuro de carbono (CS_2) es el disolvente más empleado en la desorción de compuestos orgánicos captados sobre carbón activado. Pese a su problemática, toxicológica y elevada volatilidad, presenta la ventaja de dar una respuesta analítica muy baja en los detectores de ionización de llama, FID, de manera que su señal cromatográfica no suele interferir en el análisis.

Debido a la naturaleza apolar del sulfuro de carbono, la eficacia de desorción disminuye considerablemente en aquellos compuestos de carácter muy polar.

Con objeto de aumentar dicha eficacia, se ha recurrido a mezclarlo con algún disolvente de mayor polaridad (metanol, isopropanol, etanol, acetona, etc.) en proporciones del 1 al 5%, a pesar de las posibles interferencias analíticas que pueden producirse. Entre los desorbentes polares propuestos cabe destacar los siguientes: La dimetilformamida (empleando backflush) (*Tuggle*, 1981), dimetilsulfoxido (*Matsumura, 1996*), mezclas de diclometano con 5% de metanol (*Posner, 1981*), (utilizando detectores de fotoionización donde la señal del disolvente no es significativa), nitrobenceno, acetofenona, alcohol bencílico, etc. Sin embargo, se presentan numerosos problemas prácticos, tales como excesivos tiempos de retención (en el mejor de los casos solucionado con la técnica de backflush) o elevadas viscosidades que dificultan la utilización de inyectores automáticos.

Al igual que antes, los desorbentes polares no garantizan la desorción completa de aquellos analitos de carácter no polar como tolueno, benceno, n-alcanos, etc.

La interacción puesta en juego entre el analito y los disolventes no polares es de carácter dispersivo, relacionada directamente con la energía de vaporización e inversamente con los volúmenes molares. El agente desorbente desplaza a los compuestos adsorbidos y reduce la afinidad de éstos por la superficie activa: en este sentido, un compuesto que es fuertemente adsorbido resulta un buen agente desplazante y, por consiguiente, es un buen desorbente.

Otros tipos de fuerzas se producen por la presencia de momentos dipolares o mediante enlaces de hidrógeno que generan interacciones entre adsorbatos de naturaleza polar y los centros activos de naturaleza hidrofílica; en este tipo de adsorción, los agentes desorbentes de carácter no polar presentan bajos rendimientos.

Según Rudling (*Rudling, 1986*) las eficacias de desorción están relacionadas con la naturaleza ácido-base (interacción electrón dador-aceptor) de centros activos hidrofílicos con el disolvente empleado.

Los factores de mayor incidencia en los coeficientes de desorción de un sistema adsorbente-adsorbato-desorbente son los siguientes:

- Temperatura de desorción.
- Relación adsorbente-desorbente.
- Método de determinación de los coeficientes de desorción.
- Cinética de desorción y concentraciones de equilibrio.
- Retención de otros adsorbatos y/o humedad.

Temperatura de desorción

El incremento de la temperatura implica un aumento en la eficacia de desorción; sin embargo, una temperatura elevada supone un mayor riesgo de pérdidas por evaporación del analito y del desorbente.

En la práctica, conviene verter el desorbente manteniendo refrigerado el vial que contiene el carbón activado, para minimizar las pérdidas debidas a la exotermicidad del proceso, y una vez cerrado puede mantenerse a temperatura ambiente, con cierta agitación, hasta alcanzar el equilibrio.

Relación adsorbente-desorbente.

La incidencia de la relación adsorbente-desorbente sobre la eficacia de desorción se comprende mediante el proceso de equilibrio establecido entre la cantidad de analito adsorbida y la que permanece en disolución. En primer lugar la *constante de equilibrio*, K_{eq}, viene dada por la expresión:

$$K_{eq} = \frac{C_{A,ads}}{C_{A,des}} \qquad \text{Ecuación V.32}$$

donde:

$C_{A,ads}$ y $C_{A,dis}$: Concentración del analito en el adsorbente y en la disolución

De modo que, definido el coeficiente de desorción (CD) como el cociente entre la cantidad del analito en la disolución y en el sistema (adsorbida y en disolución), es decir:

$$CD = \frac{C_{A,des} \cdot V_{des}}{C_{A,des} \cdot V_{des} + C_{A,ads} \cdot m_{ads}} \qquad \text{Ecuación V.33}$$

donde:

V_{des}: Volumen del disolvente de extracción.

m_{ads}: Masa del adsorbente.

Puede relacionarse éste con la constante de equilibrio antes citada mediante la expresión:

$$\frac{1}{CD} = K_{eq}\left(\frac{m_{ads}}{V_{des}}\right) + 1 \qquad \text{Ecuación V. 34}$$

Según lo anterior, para aumentar la eficacia interesa que el cociente (m_{ads}/V_{des}) sea lo menor posible; además, el empleo de pequeñas cantidades de disolvente implica mayores pérdidas relativas del mismo por evaporación, debido a la exotermicidad de la desorción; en contrapartida, un exceso del desorbente disminuye la señal analítica del compuesto de interés, por lo que debe llegarse a una situación de compromiso en la elección de la relación citada.

Rudling (*Rudling, 1988*) estudió la desorción con sulfuro de carbono de mezclas binarias de compuestos de distintos grados de polaridad (2-etoxietanos, butanol, acetona y dioxano). Los resultados demuestran un aumento en la eficacia de desorción para los compuestos polares, siendo más significativo con respecto al compuesto minoritario

presente en la mezcla y despreciable en el compuesto de mayor proporción; a su vez, en compuestos apolares de elevados coeficientes de desorción no se observa ninguna incidencia. En definitiva, el aumento de la polaridad del desorbente, en la desorción de compuestos polares, ocasiona unos efectos sinérgico sobre la eficacia de recuperación de los mismos, que explica el fenómeno expuesto.

El vapor de agua es un componente omnipresente en el muestreo ambiental que inevitablemente es retenido durante la captación. La adsorción de agua por el carbón activado puede actuar positiva o negativamente sobre la recuperación de los analitos, especialmente en compuestos polares *(Rudling, 1986).*

Cuando las sustancias polares son adsorbidas en presencia de moléculas de agua, puede producirse una competición por los centros activos hidrofílicos del carbón, llegando, en ocasiones, a desplazar a dichos compuestos hacia zonas superficiales hidrofóbicas, produciéndose, por tanto, una adsorción menos energética que se traduce en un aumento de su coeficiente de desorción.

Capítulo VI
Instrumentación y métodos

"FAUSTO: ¿Cuál es el camino?
MEFISTÓFELES: No lo hay a través de sendas que no han sido ni serán pisadas"

Fausto, J.W. Goethe

VI. INSTRUMENTACIÓN Y METODOS UTILIZADOS

VI.1. Elección de material y métodos

La elección del método de análisis, y por tanto del muestreo, se debe realizar según los objetivos del estudio, siendo recomendable optar por el más sencillo. La utilización de equipos inapropiados, demasiado complejos o con fallos frecuentes puede ocasionar el fracaso del estudio.

VI.2. Material utilizado

VI.2.1. Medidas ambientales: captador pasivo Radiello

El captador elegido para llevar a cabo este estudio se denomina Radiello y se caracteriza por tener simetría radial. El diseño radial permite unas velocidades de difusión extremadamente elevadas y constantes, lo que repercute en una mayor sensibilidad para medir la concentración de los contaminantes (Delgado Saborit).

Estos captadores han sido desarrollados por la Fondazione Salvatore Maugeri (Italia) bajo la denominación de Radiello y se presentaron como novedad en la Conferencia internacional "Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s" que tuvo lugar en Venecia en mayo de 1999.

El captador Radiello está incluido en la ISO 16200-2 "Estándares para la toma de muestras y análisis de compuestos orgánicos volátiles" y juega un papel importante en la mayor parte de los proyectos internacionales para el análisis de la concentración de benceno y precursores del ozono.

En particular, estos captadores están constituidos por una caja cerrada, generalmente cilíndrica, de manera que su superficie lateral es "transparente" a las moléculas gaseosas que la atraviesan (cuerpo difusor o superficie difusora), que pasan a ser adsorbidas en la siguiente superficie que se encuentran (captador o superficie adsorbente).

En la Tabla VI.1 se muestran los caudales de muestreo SR (*sampling rate*) de las sustancias determinadas en este estudio, con dimensiones de flujo gaseoso.

Tabla VI.1. Sampling rate *SR* (*cm^3/min*) de los contaminantes objeto de estudio

Contaminante	**Sampling rate (cm^3/min). Medido a 25ºC /298K y 1013hPa**
NO_2	62 ± 3,0
O_3	24,6 ± 3,6
n-hexano	66,0 ± 1,7
c-hexano	54,0 ± 2,4
Benceno	80,0 ± 1,4
Etilbenzeno	68,0± 1,6
Tolueno	74,0 ± 1,1
m-xyleno	70,0 ± 1,8
o-xyleno	65,0± 1,6
p-xyleno	70,0 ± 1,8

Los valores de SR que aparecen en Tabla VI.1 han sido determinados a 25ºC y 1013hPa, por lo que deben ser corregidos a las condiciones de muestreo.

La corrección a la presión atmosférica es normalmente despreciable ya que su dependencia es lineal y normalmente no hay variaciones mayores de 30 hPa alrededor del valor de 1013 hPa, en el peor de los casos, si se ignoran las variaciones de presión, el error cometido sería del ±3% , estando normalmente dentro del ±1,5%.

Por otra parte, SR depende exponencialmente de las variaciones de temperatura, por lo que se pueden cometer errores de mayor importancia si la temperatura de medida es significativmente diferente a 25ºC, además de los efectos cinéticos de la temperatura en la quimiadsorción. Por tanto, es muy importante conocer la temperatura media de medida de los datos experimentalente.

La temperatura media en Cartagena durante la semana de muestreo ha sido de 22,3ºC, por lo que el error cometido es mínimo.

La preparación del captador para iniciar la medida consiste en ensamblar sus elementos, que son los siguientes:

- Un soporte triangular de policarbonato provisto de un clip, para que pueda sujetarse, de un bolsillo portaetiquetas y de una rosca en la parte inferior donde se ensamblará el cuerpo difusor (Figura VI.1).

Soporte Etiqueta identificativa

Figura VI.1. Soporte y etiqueta identificativa del captador pasivo Radiello

- Un cuerpo difusor cilíndrico de polietileno sinterizado microporoso de 10 mm de diámetro, 1,8 mm de espesor y 50 mm de longitud, que constituye la barrera de viento del captador, siendo además un material hidrófobo, lo que minimiza la difusión del vapor de agua aumentando la capacidad de retención y así la sensibilidad del sistema frente a la velocidad del viento y las turbulencias. Varía en función del gas que va a ser muestreado (Figura VI.2). En este estudio se han utilizado dos tipos distintos, con las siguientes características:
    - Para BTX se ha utilizado un cuerpo difusor blanco (código 120).
    - Para ozono y NO_2 un cuerpo difusor azul (código 120.1), con las mismas propiedades que el anterior, pero con la particularidad de que es opaco a la luz (para compuestos fotosensibles).

Código 120 para BTX Cód. 120.1 para O_3 y NO_2

Figura VI.2. Ejemplos de cuerpos difusores cilíndricos del captador pasivo Radiello

- Un adaptador, que sirve para cambiar la orientación del tubo difusor, permitiendo el muestreo en posición vertical u horizontal (Figura VI.3).

Figura VI.3. Adaptador del captador pasivo Radiello

- Un agente adsorbente, que consiste en un cartucho cilíndrico, situado en el interior del cilindro anterior y concéntrico a él. (Figura VI.4). Según el contaminante a analizar, tiene las siguientes características:

    - Para BTX (Código 130), un cartucho cilíndrico de tela metálica en acero inoxidable de 5.9 mm. de diámetro, en cuyo interior se compacta un lecho de carbón activo (530 ± 30 mg.) que constituye el agente adsorbente y cuya capacidad de retención del orden de 80 mg.

    - Para NO_2 (Código 166), el cartucho cilíndrico está fabricado en polietileno microporoso cubierto de trietanolamina.

    - Para ozono (Código 172), el cartucho adsorbente está formado por un tubo de polietileno microporoso relleno de 1,2-di(4-piridil)etileno (DPE) recubierto de gel de sílice y, cerrando uno de los extremos con una tapa de politetrafluoroetileno (PTFE). La quimiadsorción del ozono se lleva a cabo por reacción con el DPE, el ozónido formado se divide y produce un aldehído.

Figura VI.4. Agente adsorbente del captador pasivo Radiello

- Un tubo, de vidrio con tapón en poliuretano para BTX y de polipropileno para NO_2 y ozono, que sirve para guardar el cartucho adsorbedor y transportarlo al laboratorio. (Figura VI.5)

Para BTX

Para NO_2 y ozono

Figura VI.5. Tubos para guardar el cartucho adsorbedor del captador pasivo Radiello

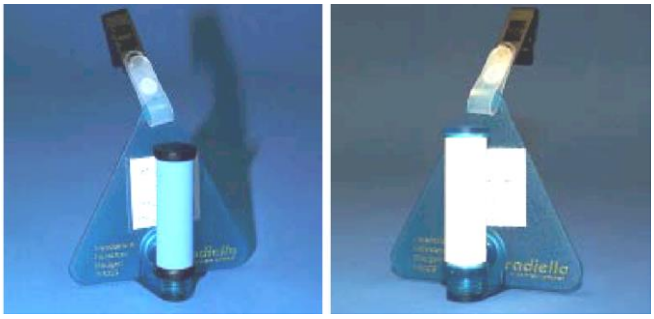


Figura VI.6. Captador pasivo Radiello ensamblado en el soporte

Con el fin de resguardar los muestreadores de la lluvia, de la radiación solar, de la deposición de materia sedimentable y de otros posibles agentes como pájaros, hojas de árboles, etc. se han utilizado cubiertas de protección (Figura VI.7). Las cubiertas están construidas con chapa de aluminio de 0,8 mm de espesor y disponen de una malla extraíble de acero que permite la colocación y retirada de los captadores. Están provistas de unas rejillas laterales con el fin de facilitar la circulación de aire, y en el interior se halla una barra metálica para colgar los muestreadores por medio de su pinza superior.

Figura VI.7. Cubiertas protectoras del captador pasivo Radiello

La carcasa debe cumplir las siguientes consideraciones:

- Debe proteger el captador de elevadas velocidades de viento, pero debe haber el suficiente movimiento de aire dentro de la carcasa para que sea representativo del aire ambiente exterior y para satisfacer los mínimos de velocidad establecidos.

- Las dimensiones deben ser adecuadas para evitar el efecto de estancamiento.

- Su diseño y los medios de colocación no deben interferir en el coeficiente de captación ni en la orientación de la muestra frente a la dirección del viento.
- La construcción, superficie y color de la carcasa debe ser tal que minimice las ganancias térmicas en periodos soleados (Ogawa 2001).

VI.2.2. Equipos analíticos para las medidas ambientales

VI.2.2.1. Equipo analítico para la determinación de ozono y dióxido de nitrógeno

Para la determinación de la concentración de dióxido de nitrógeno y ozono en las muestras se ha utilizado un espectrofotómetro visible de la marca JP Selecta S.A modelo VR 2000. (Figura VI.8).

Figura VI.8. Espectrofotómetro VR-2000

El espectrofotómetro visible "VR-2000", posee posicionamiento automático de la longitud de onda, como fuente luminosa una lámpara halógena, un detector en estado sólido, y tiene un soporte universal para cubetas de 10 mm de paso óptico y para tubos de 12 y 16 mm de diámetro. El volumen mínimo de medida es 1 ml. Tiene una memoria para 50 métodos analíticos. Posee un controlador de temperaturas por células de efecto Peltier a 25, 30 y 37 ºC.

El espectrofotómetro visible utilizado, está constituido por estos componentes fundamentales:

- Fuente de energía radiante (radiación continua) proporcionada por una lámpara de tungsteno (wolframio).

- Selector automático de longitud de onda: monocromador.
- Recipiente de muestra: cubeta de plástico por trabajar en la región visible.
- Detector: estado sólido.
- Sistema de procesamiento.
- Método de cálculo con curvas poligonales.
- Memoria para 50 métodos analíticos.

Las características del espectrofotómetro utilizado, se detallan en la Tabla VI.2.

Tabla VI.2. Características técnicas del espectrofotómetro VR-2000

Característica	**Valor**
Red de difracción	1200 líneas/mm
Paso de banda	10 nm
Rango espectral	320-1000 nm (monocromador con red de difracción)
Precisión espectral	2 nm
Exactitud espectral	±1,0 nm
Repetibilidad espectral	0,5 nm
Luz parásita	< 0,5% a 340 nm
Rango fotométrico ABS	Expandido de -0,3 a 3,5 O.D. en lectura real
Lectura de transmisión	De 0 - 100 T %
Rango fotométrico (%T)	125,0%
Rango fotométrico (C)	9999
Exactitud fotométrica	> 1 % T
Precisión fotométrica	± 1 %
Estabilidad fotométrica	> 0,004 A/h
Repetibilidad fotométrica	0,3% T
Deriva	±0,002 ABS/h
Tensión de alimentación	100...240 V 50/60 Hz
Medidas (cm)	Alto: 18 Ancho: 48 Fondo: 42
Consumo	100 W
Peso	11,5 Kg

VI.2.2.2. Equipo analítico para la determinación de COV

Para la separación, detección y cuantificación de los contaminantes orgánicos volátiles objeto de estudio (benceno, tolueno, m-,p-,xileno, o-xileno, n-hexano, ciclohexano y etilbenceno), se dispone de un cromatógrafo de gases HP 6890, provisto de inyector automático, carro portaviales, estación de datos y detector de ionización de llama FID. (Ver Figura VI.9)

Figura VI.9. Cromatógrafo HP 6890

El cromatógrafo está dotado con una columna semicapilar J&W Scientific de 50 m. de longitud y 320 μm de diámetro interno, revestida con una película de material DB-5 de 1.00 μm de espesor (A. Vázquez Palazón, 2005).

Para el tratamiento de los cromatogramas procedentes del HP 6890 GC, se ha utilizado el Software HP ChemStation para sistemas GC, LC, LC/MS, CE y A/D.

VI.2.3. Encuesta sobre exposición personal

Uno de los objetivos de este trabajo es estimar la exposición personal de la población de Cartagena a los contaminantes estudiados. Para evaluar el comportamiento típico de una población, se pueden utilizar diversos métodos, entre los que se incluyen encuestas, cuestionarios, diarios tiempo/actividad, sistemas automatizados como sensores de posición u observaciones directas.

Con el fin de obtener información representativa sobre los hábitos de la población de Cartagena, y poder determinar quién está expuesto, en qué magnitud, con qué frecuencia, en qué lugares y cuáles son las principales fuentes de exposición, además de recoger información general acerca de las características socio-económicas de la población a partir de los datos del *Instituto Nacional de Estadística*, la metodología

escogida ha sido elaborar una encuesta específica que se ha distribuido por los diferentes sectores de la población.

La encuesta debe proporcionar información general de la población por lo que es totalmente anónima, y la única condición para poder cumplimentarla es ser mayor de 16 años y vivir, trabajar y/o estudiar en Cartagena.

La encuesta diseñada para este trabajo, se encuentra detallada en el Anexo IV y se ha repartido tanto en papel, como a través del link que se indica en la Figura VI.10., el cual se ha distribuido tanto por correo electrónico como por mensajería a través del teléfono móvil, pudiéndose rellenar en cualquiera de las modalidades descritas.

https://ingquimsurvey.typeform.com/to/jFEvTb

Figura VI.10. Aspecto de la encuesta digital distribuida a la población

Para la distribución, se ha contado con la colaboración del Ayuntamiento de Cartagena.

Esta encuesta nos va a permitir obtener información acerca del comportamiento de diferentes sectores de la población, entre la que se incluye el número de cigarrillos fumados, en caso de ser fumador el encuestado, la profesión, la localización de la vivienda y del lugar de trabajo, el tipo de calefacción empleada en casa, el tiempo destinado a pasear, montar en bici, hacer deporte, el uso de los distintos medios de transporte, el combustible empleado, etc.

Los datos recogidos referentes a la actividad diaria de las personas permitirán proporcionar distribuciones, medidas de tendencias generales, así como de variaciones de

comportamiento dentro de una población o de sectores de población a lo largo del tiempo y del espacio. Esta información se utiliza en este estudio como sustituta de medidas directas de exposición.

A continuación, la información se transpone a una base de datos, que será tratada posteriormente en Excel. La base de datos asigna un número único a cada encuestado. Se han recogido 590 encuestas.

Una limitación de la encuesta es que no distingue entre jornadas de diario, fines de semana y vacaciones.

VI.2.4. Programas informáticos

Para el tratamiento de los cromatogramas procedentes del HP 6890 GC, se ha utilizado el Software HP ChemStation for GC, LC, LC/MS, CE and A/D System.

Para los cálculos, gráficas y representaciones llevadas a cabo, se ha utilizado el programa Excel.

Para la interpolación de valores de concentración en los puntos del área muestreada, así como para el cálculo de concentraciones medias se ha utilizado el Programa Surfer 8.0 para Windows.

Las etapas que han de seguirse para operar con este programa se exponen a continuación:

1. Se parte de un mapa base digitalizado de la zona de estudio, utilizando el programa AUTOCAD, donde cada punto tiene un valor de coordenadas espaciales X,Y.
2. Este mapa se carga en Surfer y en él se ubican los puntos de muestreo, obteniéndose las coordenadas espaciales X,Y de cada punto.
3. Se indica el número de intervalos en que se dividirán los ejes X e Y, de este modo, queda establecido el número de celdillas de la malla regular, al igual que las dimensiones de éstas, obtenidas dividiendo la longitud de cada eje por intervalos.
4. Se crea una malla donde cada nodo tiene un valor de concentración interpolado según un método definido previamente de interpolación. En este caso, el método empleado ha sido el método función radial base multicuadrática.

Este modelo establece que la concentración varía linealmente con la distancia. Así, para "n" puntos de muestreo, la concentración interpolada para cada nodo de la malla viene dado por la expresión:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{\sqrt{h_{ij}^2 + R^2}}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{h_{ij}^2 + R^2}}} \qquad \text{Ecuación VI.1.}$$

Donde:

R= Factor direccional

C= Valor interpolado de concentración para un nodo de la malla regular.

C_i= Valor de concentración del punto i de muestreo vecino.

h_{ij}= Distancia entre el nodo de la malla regular y el dato correspondiente al punto "i" de muestreo.

n= Número total de puntos de muestreo.

Este método tiene la ventaja de que permite moderar la forma de unión entre nodos de concentraciones iguales mediante un parámetro R.

5. Una vez creada la malla, se puede elaborar el mapa de contorno bidimensional o el de superficie tridimensional configurado por líneas o superficies de concentración.

VI.3. Estrategia de muestreo

La ciudad elegida para este estudio es Cartagena, municipio situado en el sureste de España, en el denominado Arco Mediterráneo (coordenadas 37° 36' N, 0° 59' W). Su término municipal comprende una extensión de 558,3 km² y cuenta con 215.186 habitantes.

Para seleccionar y ubicar los puntos de muestreo, *el Real Decreto102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire* establece una serie de directrices, que deben cumplirse en la medida de lo posible:

- No deberán existir restricciones al flujo de aire alrededor del punto de entrada del sistema, ni obstáculos que afecten al flujo de aire en la vecindad del equipo

de medición/captación. Por regla general, el punto de entrada del muestreo se colocará a varios metros de edificios, balcones, árboles y otros obstáculos, y, como mínimo, a 0,5 m del edificio más próximo en el caso de puntos de medición representativos de la calidad del aire en la línea de edificios.

- En general, el punto de entrada de medición deberá estar situado entre 1,5 m, que equivale a la zona de respiración, y 4 m sobre el nivel del suelo. En algunos casos podrá resultar necesaria una posición más elevada, de hasta 8 m. También pueden ser adecuadas posiciones más elevadas si la estación es representativa de un área extensa.
- El punto de entrada del muestreo no deberá estar situado en las proximidades de fuentes de emisión para evitar la entrada directa de emisiones sin mezclar con el aire ambiente;
- La salida del sistema de medición/captación deberá colocarse de tal forma que se evite la recirculación del aire saliente hacia la entrada del sistema;
- En los emplazamientos de tráfico, para todos los contaminantes, los puntos de medición deberán estar al menos a 25 m del borde de los cruces principales y a una distancia no superior a 10 m del borde de la acera.

Adicionalmente podrán tenerse en cuenta los factores siguientes: fuentes de interferencias, seguridad, accesos, posibilidad de conexión a las redes eléctrica y telefónica, visibilidad del lugar en relación con su entorno, seguridad de la población y de los técnicos, interés de una implantación común de puntos de medición de distintos contaminantes y normas urbanísticas.

El equipo colector deberá sujetarse al suelo por un medio asequible que evite su caída por el viento. También deberá estar alejado, dentro de lo posible, del alcance de personas o medios que puedan dañar el aparato.

Además de las consideraciones anteriores, a la hora de situar los captadores para la determinación de ozono se ha tenido en cuenta que estén lejos de fuentes locales de óxidos de nitrógeno, como vehículos u otras máquinas de combustión interna, los cuales harían decrecer las concentraciones de ozono por debajo de la concentración ambiental general. (Galan Madruga et al., 2001; Ogawa, 2001).

VI.3.1. Selección y ubicación de los puntos de muestreo

En primer lugar se ha establecido el número de puntos de muestreo necesarios para tener información suficiente sobre la calidad del aire de Cartagena, en lo que respecta a los contaminantes objeto de estudio.

Se ha decidido realizar la campaña con un total de 44 puntos de muestreo. Todos ellos contienen un captador para los COV. Se han seleccionado 13 de estos puntos, y se han incorporado captadores para ozono y dióxido de nitrógeno (puntos triples).

Los puntos de muestreo se han seleccionado de manera que un 60-70 % nos den valores de fondo, es decir valores representativos del grado de contaminación de la zona, para esto se han colocado los captadores a más de 40 metros de vías de tráfico intenso; un 20 % correspondan a valores máximos y un 10% a valores exteriores, que permitan acotar el mapa de concentración.

Teniendo en cuenta las recomendaciones técnicas y legales, se ha decidido la ubicación de los puntos de muestreo sobre un mapa de Cartagena, señalando con un lápiz su posición aproximada de cada uno, de manera que los captadores pasivos queden distribuidos de forma estratégica en el núcleo urbano del municipio, con el fin de que la concentración de contaminantes, en su conjunto, constituya un valor representativo de la contaminación de Cartagena. Se ha hecho una copia de este mapa y se ha entregado a la Policía Local de Medio Ambiente de Cartagena que ha colaborado en todo momento en la consecución del estudio.

En la Figura VI.11 quedan reflejados estos puntos de muestreo seleccionados.

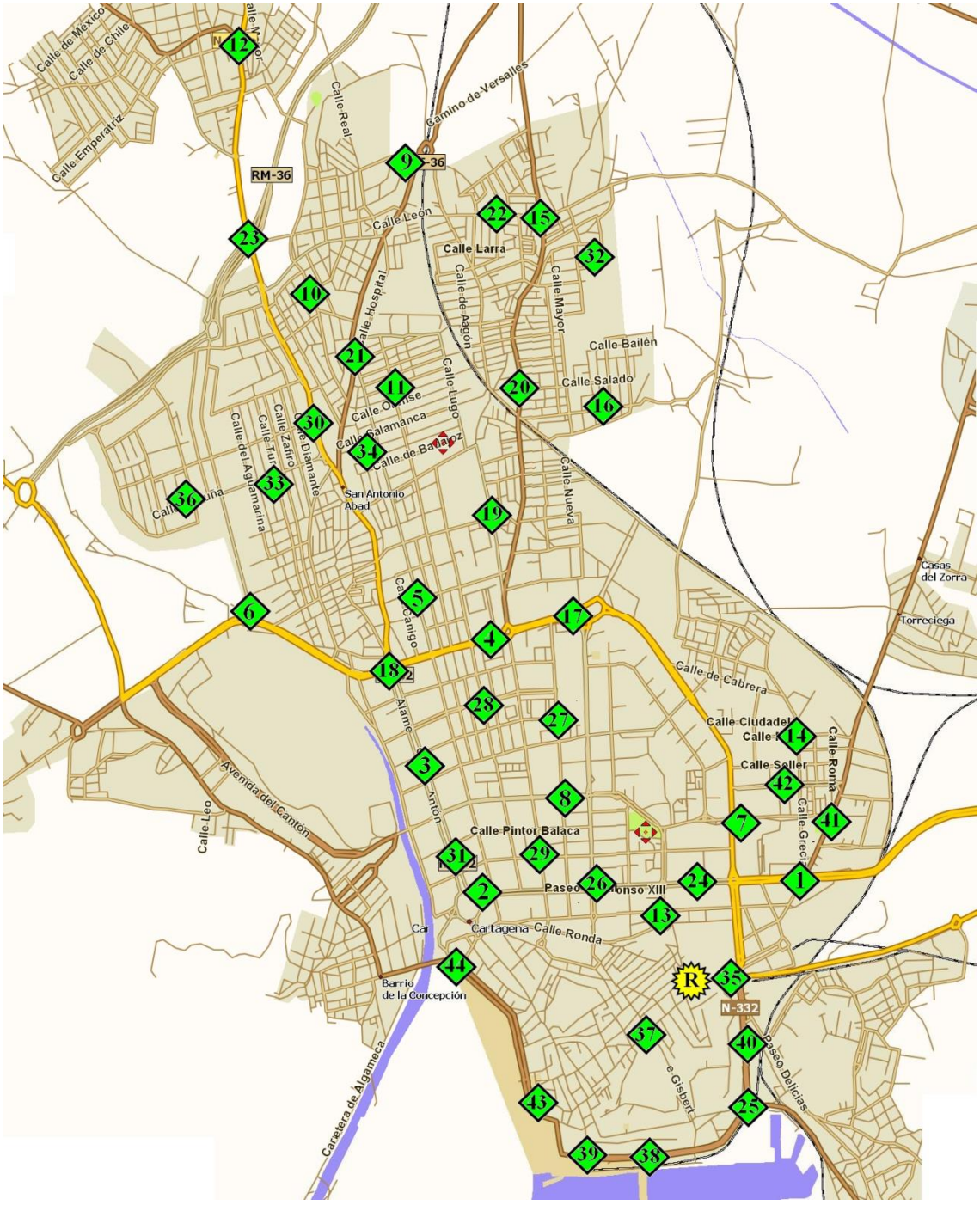


Figura VI.11. Plano urbano con los puntos de medida

La campaña ha durado una semana, comenzando el 15 de julio de 2009 y finalizando el 22 de julio del mismo año. Se ha trasladado el material a Cartagena, se ha instalado y una vez efectuado el análisis se ha procedido a la desinstalación de los equipos, previa descarga de los datos y recogidas las muestras de los captadores. Estas muestras eran selladas “in situ", y almacenadas en condiciones adecuadas (para su posterior análisis. El punto R muestra la localización de la estación meteorológica

portátil, donde se lleva a cabo la toma datos de las variables meteorológicas, y el cuadrado rojo representa la situación de la estación de vigilancia atmosférica de Mompeán perteneciente a la CARM

La sistemática de muestreo ha consistido en:

1. Preparación del captador: En el laboratorio, antes de ir a Cartagena, se ha ensamblado los componentes del captador pasivo, escribiendo, a continuación, en cada tarjeta identificativa un código identificativo que relacione el captador con su ubicación en el mapa de la Ciudad. Para escribir en la tarjeta identificativa se ha utilizado un lápiz para evitar tintas con disolventes que sean captados por el analizador.

   Para montar el captador, se ha abierto cada bolsa de plástico que contiene el cartucho captador, se ha sacado éste del tubo de cristal o plástico que lo contiene y se ha introducido en el cuerpo difusor (Se han guardado los tubos de cristal y de plástico con sus tapones para utilizarlos más adelante para transportar las muestras al laboratorio). La parte inferior del cilindro difusor tiene un asiento para centrar el cartucho, por lo que se acopla fácilmente.

   Manteniendo el cuerpo difusor en posición vertical, se enrosca en el soporte triangular (Figura VI.12).

   A pesar de utilizar guantes, se ha procurado no tocar con los dedos ni el cartucho captador ni el cuerpo difusor para evitar su contaminación.

Figura VI.12. Preparación del captador pasivo Radiello

2. Montaje: Se ha transportado los captadores ya montados en cajas estancas. En cada uno de los puntos de medida se ha instalado un dispositivo de medición consistente en la colocación del captador mediante su pinza en el interior de

una cubierta protectora, que finalmente se ha fijado a una altura aproximada de tres metros sobre el nivel del suelo, sujetándola a farolas u otros elementos urbanos.

Se ha anotado en una tabla la hora de colocación y la ubicación exacta de cada dispositivo de medida.

3. Recogida de muestras: Al cabo de una semana, se ha recogido las muestras introduciendo cada cartucho captador en un tubo de vidrio o plástico, según corresponda, al que se le ha pegado la etiqueta identificativa que tenía su triángulo portador (Figura VI.13). Se ha apuntado la hora de recogida de cada captador en una tabla.

Figura VI.13. Recogida de muestras con el captador pasivo Radiello

4. Transporte de las muestras al laboratorio: Al requerir el transporte de las muestras entre el punto de muestreo y el laboratorio donde se van a analizar, es muy importante que la integridad de la muestra se mantenga durante dicho proceso. Al llegar al laboratorio se han analizado inmediatamente aquellas de ozono y de dióxido de nitrógeno, aunque los cartuchos de NO_2 pueden permanecer estables al menos doce meses antes y cuatro después del muestreo siempre y cuando se guarden a una temperatura de 4ºC y en la oscuridad.

   Las muestras de COV, se han conservado en un congelador (oscuridad) a 4°C, guardando los cartuchos de vidrio en cajas herméticas. Se deben analizar antes de 25 días para evitar posibles contaminaciones o pérdidas de los productos adsorbidos. En Este caso se han analizado a los 2 días de recoger las muestras.

En la Tabla VI.3 se ilustra la ubicación de los captadores con las horas de puesta y recogida.

Tabla VI.3. Ubicación de los captadores. Horas de puesta y recogida

PUNTO	UBICACIÓN	TRIPLE	PUESTA	RECOGIDA
CT 1	Avda. Alfonso XIII (raqueta frente a CARREFOUR, en la calle de la Estación de Ferrocarril)	X	15:05	13:59
CT 2	Plaza de España (frente Colegio Carmelitas)	X	15:27	11:30
CT 3	Alameda de San Antón, intersección con C/Trafalgar	X	15:35	11:44
CT4	C/ Jorge Juan (antes de la rotonda con C/ Juan Fernández)	X	13:45	11:36
CT 5	Plaza Ciudad de Mula	X	13:08	11:40
CT 6	Rotonda C/ Nueva Cartagena con Carretera de Tentegorra	X	12:57	11:47
CT 7	Lateral de la UNED		13:58	12:42
CT 8	C/ Manuel Wsell de Guimbarda, intersección con C/ Reina Victoria	X	15:44	12:07
CT 9	Carretera de la Palma		14:28	12:33
CT 10	Camino Viejo de Pozo Estrecho, intersección con C/ Valencia	X	13:35	12:35
CT 11	C/ Burgos Nº 11, detrás del colegio		13:15	12:23
CT 12	Avda. Juan Carlos I, rotonda con S. Juan Bosco		13:40	12:08
CT 13	Plaza Universidad, raqueta junto a rotonda	X	14:55	13:15
CT 14	C/ Grecia, frente al I.E.S.	X	14:00	11:16
CT 15	C/ Submarino Peral, cruce "cuatro esquinas" con Avda. San Félix		14:20	12:45
CT 16	C/ Guadalete Nº2, frente C.A.I.		14:10	12:08
CT 17	C/ Jorge Juan antes de Plaza Severo Ochoa (en jardín)		13:55	11:33
CT 18	C/ Sebastián Ferigán, frente a El Corte Inglés		13:05	11:50
CT 19	C/ Burgos en Parque de la Rosa		13:10	12:20
CT 20	Plaza Sánchez Domenech		14:15	13:30
CT 21	Ctra. La Palma Nº 58		14:32	12:27
CT 22	Vereda de San Félix (frente a quiosco)		12:25	12:40
CT 23	C/ Juan Carlos I (rotonda con transversal)		13:45	12:00
CT 24	Paseo Alfonso XIII (frente a Asamblea Regional)	X	15:18 (COV); 16:30 (NO_2 y O_3)	11:12
CT 25	Plaza de la Isla (frente a Cofradía de Pescadores y Restaurante Varadero)		16:10	13:04
CT 26	Avda. Alfonso XIII, en el cruce con C/ Juan de la Cosa		15:21	11:17
CT 27	C/ Manuel Wsell de Guimbarda, frente entrada al Pabellón Municipal de Deportes		15:43	11:55
CT 28	C/ Trafalgar, intersección con C/ Carmen Conde		15:40	12:01
CT 29	C/ Juan Fernández		15:47	12:20
CT 30	Avda. Juan Carlos I, Nº 19, frente a farmacia (60 m antes de Repsol)		13:50	12:08
CT 31	Alameda de San Antón, intersección con C/ Pintor Balaca		15:30	11:34
CT 32	Casas del Fundidor		14:20	13:30
CT 33	C/ Jade, frente a "Pinceladas"		12:55	11:57
CT 34	C/ Salamanca		13:00	12:27

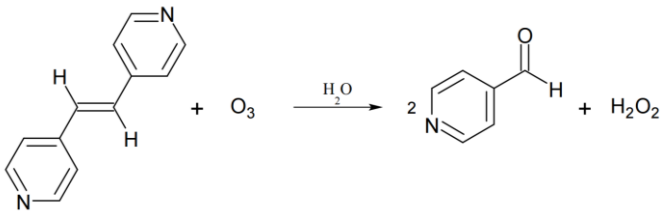
CT 35	Plaza Bastarrecha (junto a parada de autobús)	X	16:00	13:10
CT 36	C/ Mulhacén		12:50	11:52
CT 37	Plaza de la Merced	X	16:20	13:15
CT 38	C/ Alfonso XII (frente a Club Náutico)		16:05	12:55
CT 39	Plaza Héroes de Cavite, C/ J. Navarro Coromina		16:03	12:47
CT 40	Rotonda Estación de Autobuses		16:15	13:06
CT 41	Parque Bernardo García Pagán, intersección con Avda. Pintor Portela		15:10	11:10
CT 42	C/ Ingeniero de la Cierva (antes del cruce Ronda de la UNED)		15:15	11:15
CT 43	Plaza del Rey, frente a Arsenal (frente a Bar "El Galeón")		15:58	12:35
CT 44	C/ Real, en la puerta del Museo Naval		15:55	12:27

VI.4. Métodos analíticos utilizados

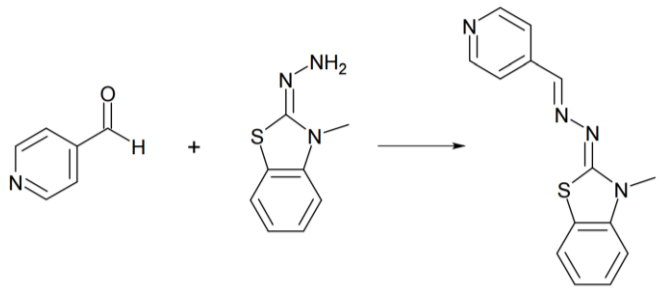
VI.4.1. Determinación de ozono

VI.4.1.1. Principio químico

El captador pasivo Radiello para medir ozono está formado por un cuerpo difusivo cilíndrico y un cartucho de polietileno microporoso relleno de 1,2-di(4,4 dipiridil)etileno (DPE) recubierto de gel de sílice y, cerrando uno de los extremos con una tapa de politetrafluoroetileno (PTFE). El DPE tras la exposición, por ozonolisis se convierte en un ozónido y éste, mediante hidrólisis en un aldehído (4-piridilaldehído). El gel de sílice asegura la humedad suficiente para que se produzca la reacción.



Después del muestreo se hace reaccionar con una solución ácida de 3-metil-2-benzotiazolinon hidrazona (MTBH) produciendo la correspondiente azida de color amarillo a la que se le mide su absorbancia a 430 nm. No se conocen interferencias para esta reacción. A partir de este valor se puede obtener la concentración de ozono en la atmósfera en la zona de muestreo.



VI.4.1.2. Preparación de muestras

El captador pasivo Radiello se ensambla con los componentes específicos para ozono, detallados en los apartados anteriores, y se lleva a cabo la estrategia de muestreo descrita.

VI.4.1.3. Análisis de ozono por espectrofotometría Visible

Reactivos y materiales:

- N-metilbenzotiazolidonhidrazona (MBTH), reactivo específico para grupos aldehídos. Se prepara disolviendo 5 gramos por litro en agua destilada y añadiendo 5 ml de ácido sulfúrico concentrado (esta disolución es estable durante un mes si se conserva en la oscuridad)
- Tubos de Radiello expuestos.
- Tubo de Radiello blanco.

Procedimiento**:**

- Destapar el tubo de plástico que contiene el cartucho adsorbente blanco y el de la muestra.
- Añadir 5 ml de la disolución de MTBH con una pipeta a cada uno de los tubos.
- Agitar de vez en cuando, dejando reaccionar durante una hora.
- Extraer el líquido del tubo blanco con una pipeta de plástico y rellenar la cubeta del espectrofotómetro UV/Visible.
- Encender el espectrofotómetro.
- Fijar la longitud de onda del espectrofotómetro en 430 nm e insertar la cubeta.

- Ajustar el cero de absorbancia con esa cubeta.
- Extraer el líquido del tubo de muestra con una pipeta de plástico (al igual que se hizo con el blanco) y rellenar la cubeta del espectrofotómetro.
- Introducir en el espectrofotómetro y ver directamente la lectura a 430 nm.

En la Tabla VI.4 se indican los valores de absorbancia obtenidos para cada muestra.

Tabla VI.4. Valores de absorbancia en determinación de ozono

PUNTOS	**ABSORBANCIA**	**PUNTOS**	**ABSORBANCIA**
BLANCO	0	**CT 37**	0,047
CT 1	0,07	**CT 8**	0,083
CT 2	0,027	**CT 35**	0,039
CT 3	0,025	**CT 10**	0,153
CT 4	0,665	**CT 24**	0,158
CT 5	0,069	**CT 13**	0,011
CT 6	0,067	**CT 14**	0,001

VI.4.1.4. Cálculo de la concentración de ozono en aire

Una vez conocidos los valores de absorbancia, la concentración de ozono se determina a partir de la recta de calibrado:

$$\text{Concentración de } O_3\,(\mu g/mL) = 17{,}827 \cdot \text{Absorbancia} + 0{,}2569$$

Para conocer la concentración de ozono en aire (C), se utiliza la ecuación:

$$C(\mu g/m^3) = \frac{m\,(\mu g)}{t(min)\cdot SR_K} \qquad \text{Ecuación VI.2.}$$

Donde m es la masa adsorbida por el captador expresada en μg, t es el tiempo de exposición en minutos, SR_K el valor del caudal de muestreo a la temperatura K y C, la concentración de ozono en aire expresada en $\mu g/m^3$.

Como se han preparado disoluciones de 5 mL, la masa de O_3 adsorbida por el captador (m) será:

$$m\,(\mu g) = \text{Concentración de } O_3\,(\mu g/mL) \cdot 5\,(mL) \qquad \text{Ecuación VI.3.}$$

Para el captador Radiello para ozono, el valor del caudal de muestreo SR_{298} a la temperatura de 298 K (25 °C) y 1013 hPa es de 24,6 cm^3/min, siendo lineal en el rango 10.000 a 4.000.000 $\mu g.m^{-3}.min^{-1}$.

El valor del caudal de muestreo SR_K depende de la temperatura como se muestra en la siguiente expresión:

$$SR_K = SR_{K298} \cdot \left(\frac{K}{298}\right)^{1,5} \qquad \text{Ecuación VI.4.}$$

Donde SR_K es el caudal de muestreo a la temperatura K y SR_{298} es el valor de referencia a 298 K. El valor de SR_K no se ve influenciado por la humedad o la velocidad del viento.

De manera que, finalmente, la concentración de ozono en aire, a 25 °C, quedaría expresada como:

$$\text{Concentración de } O_3 \text{ en aire } (\mu g/m^3) = \frac{m(\mu g)}{t(\text{min}) \cdot 24{,}6} \cdot 10^6 \qquad \text{Ecuación VI.5.}$$

VI.4.2. Determinación de dióxido de nitrógeno

VI.4.2.1. Principio químico

El captador pasivo Radiello para determinar dióxido de nitrógeno está formado por un cuerpo difusivo cilíndrico y un cartucho de polietileno microporoso recubierto de trietanolamina (TEA). El NO_2 es quimiadsorbido en el TEA como ión nitrito. El ión nitrito se determina por espectrofotometría visible a 537 nm. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$$

$$N_2O_4 + N(CH_2CH_2OH)_3 + HNO_2 \rightarrow (HOCH_2CH_2)_3NNO^+NO_3^-$$

$$(HOCH_2CH_2)_3NNO^+NO_3^- + H_2O \rightarrow (HOCH_2CH_2)_3NH^+NO_3^- + HNO_2$$

$$HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_2^-$$

VI.4.2.2. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras consiste en ensamblar el captador pasivo Radiello con los componentes específicos para NO_2, detallados en los apartados anteriores, y llevar

a cabo la estrategia de muestreo descrita. No se requiere ninguna preparación adicional de las muestras una vez recogidos los captadores.

VI.4.2.3. Análisis de dióxido de nitrógeno (NO_2) por espectrofotometría visible

Reactivos y materiales:

- Sulfanilamida: Disolver 10g de sulfanilamida en 100 ml de HCl y diluir con agua hasta 1000 ml.
- NEDA: Disolver 250 mg diclorhidrato de N-(1-naftil)etilendiamina en 250 ml de agua (desechar la disolución si tiene apariencia marrón)

Procedimiento:

El NO_2 se convierte cuantitativamente en ion nitrito, el procedimiento a seguir con las muestras y con el blanco es:

- Añadir 5 ml de agua en cada tubo de plástico que contiene el cartucho adsorbente y agitar vigorosamente durante 2 minutos.
- Transferir 0,5 ml de la disolución de extracción del cartucho a otro tubo de 10 mL, añadir 5 mL del reactivo de sulfanilamida. Cerrar bien, agitar y esperar 5 minutos.
- Añadir 1 mL de NEDA, agitar y esperar 10 minutos
- Introducir en el espectrofotómetro y ver directamente la lectura a 537 nm.

Los valores obtenidos han sido:

Tabla VI.5. Valores de absorbancia en determinación de NO_2

PUNTOS	**ABSORBANCIA**	**PUNTOS**	**ABSORBANCIA**
BLANCO	0	**CT 8**	0,047
CT 1	0,08	**CT 10**	0,046
CT 2	0,044	**CT 13**	0,1
CT 3	0,109	**CT 14**	0,142
CT 4	0,076	**CT 24**	0,042
CT 5	0,067	**CT 35**	0,038
CT 6	0,042	**CT 37**	0,075

VI.4.2.4.Cálculo de la concentración de dióxido de nitrógeno en aire

Una vez conocidos los valores de absorbancia, la concentración de NO_2 se determina a partir de la recta de calibrado:

Concentración de NO_2 (μg/mL)=199,67.Absorbancia-1,6239

Ecuación VI.6.

Para conocer la concentración de NO_2 en aire (*C*), se utiliza la siguiente ecuación:

$$SR_K = SR_{K298} \cdot \left(\frac{K}{298}\right)^{1,5}$$ Ecuación VI.7.

Donde *m* es la masa de ión nitrito en μg encontrada en el cartucho adsorbente, *t* es el tiempo de exposición en minutos y SR_K es el caudal de muestreo a la temperatura K (en kelvin).

Teniendo en cuenta las diluciones requeridas para el análisis, la masa de NOx adsorbida se determina:

$$m\ (\mu g) = \text{Concentración de } NO_2\ (\mu g\ /mL) \cdot \frac{7,5 \cdot 5}{0,5}\ (mL)$$ Ecuación VI.8.

El valor del caudal de muestreo para el captador Radiello para NO_2 a 298 K (25 °C) y 1013 hPa es 0.141 ± 0.007 ng·ppb-1·min^{-1}. El valor de SR_K depende de la temperatura como se muestra en la siguiente expresión:

$$SR_K = SR_{K298} \cdot \left(\frac{K}{298}\right)^{1,5}$$ Ecuación VI.9.

Donde SR_K es el valor del caudal de muestreo en un rango de temperaturas 263 a 313 K (de -10 a 40 °C). Este valor es lineal en un rango entre 10.000 y 5.000.000 ppb.min.

El límite de cuantificación tras 7 días de exposición es de 1 ppb. La incertidumbre del 11,9 %.

De manera que, finalmente, la concentración de NO_2 en aire, a 25 °C, quedaría expresada como:

$$\text{Concentración de } NO_2 \text{ en aire } (\mu g\ /m^3) = \frac{m(\mu g)}{t(\text{min}) \cdot 0,141} \cdot 10^3$$ Ecuación VI.10.

VI.4.3. Determinación de compuestos orgánicos volátiles

VI.4.3.1. Principio químico

El captador pasivo Radiello para determinar compuestos orgánicos volátiles es un cartucho cilíndrico de tela metálica en acero inoxidable de 5.9 mm de diámetro, en cuyo interior se compacta un lecho de carbón activo (530 ± 30 mg) que constituye el agente adsorbente y cuya capacidad de retención del orden de 80 mg.

Los compuestos orgánicos volátiles son atrapados por adsorción y, se recuperan mediante desplazamiento con disulfuro de carbono. El análisis se realiza con cromatografía de gases con detector de ionización de llama FID.

VI.4.3.2. Desorción líquida

El procedimiento utilizado para transferir los compuestos orgánicos desde el carbón activo hasta el cromatógrafo se realizó mediante la desorción de tales compuestos con 2 ml de disulfuro de carbono, al que previamente se había añadido el patrón interno.

Haciendo uso de un dosificador de 2 ml, se añadió el disolvente al tubo de vidrio donde se encontraba el cartucho de carbón activo frío y sobre un baño de hielo, con el fin de evitar pérdidas por evaporación (el proceso de deserción es fuertemente exotérmico).

Se mantuvo con agitación constante durante 50 minutos a baja temperatura. Pasado este tiempo, se extrajo el líquido utilizando jeringuillas de 2 ml dotadas de una aguja espinal de 9 cm de longitud y se trasvasó a viales de 2ml especiales para el inyector automático del cromatógrafo.

VI.4.3.3. Análisis de compuestos orgánicos volátiles por cromatografía de gases

El análisis se realiza en el cromatógrafo HP 6890 GC descrito con anterioridad.

La puesta a punto del cromatógrafo de gases requiere los siguientes pasos:

- Selección de columna.
- Establecimiento de condiciones operativas (flujo, temperaturas, tiempos, etc.).
- Determinación del límite de detección.

Con el fin de poner a punto el método analítico utilizado, se ha seguido un procedimiento de prueba y error, que incluye las etapas de selección de columna y el establecimiento de las condiciones operativas.

Una vez considerados aptos el tipo de columna y las condiciones operativas, se inyectan patrones correspondientes a los valores estimados mínimo y máximo que pueden aparecer en las muestras reales. Debe reajustarse la temperatura del detector (FID), así como los flujos de combustible y comburente que llegan al mismo y el volumen de inyección de modo que la variación de la señal del FID sea sensible al nivel mínimo, sin llegar a saturarse en el nivel máximo. Para conseguir este último aspecto se utiliza un patrón interno, se diluye la muestra o se disminuye la masa inyectada. Es por tanto primordial establecer un valor de sensibilidad mínimo (límite inferior de medida) ya que el máximo puede controlarse utilizando alguna de las actuaciones anteriormente citadas.

El límite inferior de detección m_{LID} se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$m_{LID} = m_{blanco} + 2\sigma_{blanco} \qquad \text{Ecuación VI.11.}$$

Al ser nula la masa detectada en el blanco, el límite inferior de detección se calcula como dos veces la desviación estándar residual (RSD) de la recta de calibrado.

$$m_{LID} = 2\ RSD \qquad \text{Ecuación VI.12.}$$

Una vez calculado el m_{LID} se comprueba experimentalmente mediante la inyección de un patrón líquido de concentración igual a ese valor de concentración. Si la reproducibilidad de la medida es adecuada, este límite se considera idóneo.

Reactivos y materiales:

- Disulfuro de carbono: 200-843-6 ALDRICH
- Benceno: 8325 MERK
- Tolueno: 8688 MERK
- m-xileno: F 1532-3 ALDRICH
- c-hexano: 131250 PANREAC
- n-hexano: 132063 PANREAC
- Etilbenceno: 29,684-8 ALDRICH

- o-xileno: 29,588-4 ALDRICH
- 2,4-difluorotolueno (Patrón interno): F 1532-3 ALDRICH
- Aire sintético: 99934 ALPHAGAZ
- Nitrógeno: 35294 LINDE
- Hidrógeno: 99915 ALPHAGAZ

Procedimiento:

- Se introducen 2 mL de CS_2 y 100 µL del estándar interno (2,4-difluorotolueno) directamente en el tubo de vidrio del Radiello sin sacar el cartucho.
- Remover de tiempo en tiempo durante 30 minutos.

NOTA: Si el análisis no se va a realizar inmediatamente después, se debe sacar el cartucho y desecharlo.

Se identifica la muestra que ha estado expuesta durante más tiempo o la que se espera que tenga mayor concentración. Se introducen 2 mL de CS_2 pero no se añade el estándar interno, se agita y se deja reposar durante 30 minutos.

Sin sacar el cartucho, se inyecta 5 µL de la disolución de CS_2 en el cromatógrafo de gases con detector FID, se identifican los compuestos que aparecen en el cromatograma y se hace una estimación del orden de magnitud de las concentraciones.

Se prepara una disolución de CS_2 de los compuestos identificados con el doble de concentración respecto a la muestra. Se diluye la disolución para obtener disoluciones estándar de concentraciones respectivas sobre 0,1, 0,5 y 1 veces la concentración estimada de la muestra. Se introducen 2 mL de cada disolución estándar en un cartucho blanco de código 130 en su tubo de gas, junto con el estándar interno elegido.

El estándar interno elegido debe tener un tiempo de retención que no interfiera con otros compuestos del cromatograma.

Se añaden 2 mL de CS_2 y del estándar interno a las muestras, se agita, se deja reposar 30 minutos y se desechan los cartuchos antes de hacer el análisis.

VI.4.3.4. Cálculo de la concentración de compuestos orgánicos volátiles en aire

La concentración media sobre el intervalo de tiempo de exposición se calcula según la siguiente expresión:

$$C(\mu g/m^3) = \frac{m(\mu g)}{SR(mL/\text{min})\cdot t(\text{min})} \cdot 10^6 \qquad \text{Ecuación VI.13.}$$

Donde:

m= masa del analito en μg

t= tiempo de exposición en minutos

SR_k= caudal de muestreo a la temperatura del experimento

El valor del caudal de muestreo para el captador Radiello para los distintos COV a 298 K (25 °C) y 1013 hPa es:

Tabla VI.6. Valores del caudal de muestreo para distintos COV

Contaminante	**Caudal de muestreo (cm^3/min). Medido a 25ºC /298K y 1013hPa**
n-hexano	66
c-hexano	54
Benceno	80
Etilbenceno	68
Tolueno	74
m-xyleno	70
o-xyleno	65
p-xyleno	70

El valor de SR_K depende de la temperatura como se muestra en la siguiente expresión:

$$SR_K = SR_{K298} \cdot \left(\frac{K}{298}\right)^{1,5} \qquad \text{Ecuación VI.14.}$$

Donde SR_K es el valor del caudal de muestreo en un rango de temperaturas 263 a 313 K (de -10 a 40 °C).

El límite de cuantificación para 7 días de exposición suele variar entre 0,05 y 1 μg/m^3, dependiendo del compuesto.

Capítulo VII
Resultados y discusión

"There are two possible outcomes: if the result confirms the hypothesis, then you've made a measurement. if the result is contrary to the hypothesis, then you've made a discovery"

Enrico Fermi

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el muestreo ambiental realizado -mediante técnicas de captación pasiva- en el núcleo urbano de Cartagena, así como la concentración de exposición personal de la población a los distintos contaminantes evaluados.

En primer lugar, se muestran las concentraciones en aire de ozono, dióxido de nitrógeno, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, n-hexano y ciclohexano en cada punto de muestreo junto a los datos meteorológicos recogidos durante la campaña y otra información de interés que ha servido como base para realizar mapas de isoconcentración de cada contaminante e identificar así puntos álgidos dentro de la ciudad.

A continuación se han confrontado los resultados obtenidos con aquellos procedentes de las estaciones de medida de la Red de Vigilancia Atmosférica que la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia tiene en Cartagena y se han discutido los resultados tomando como base la legislación vigente.

Por último, se ha calculado la exposición personal de la población de Cartagena a los compuestos orgánicos volátiles a partir de los datos anteriores, de ratios y factores procedentes de un minucioso estudio bibliográfico y de la información recabada mediante una encuesta personal, distribuida a 590 ciudadanos, sobre hábitos diarios y tiempos de permanencia en distintos microambientes.

VII.1. Dispersión de contaminantes. Variables relacionadas

VII.1.1. Influencia de la dirección del viento

La Tabla VII.1 recoge la frecuencia absoluta y relativa de cada intervalo de dirección del viento registrados durante la campaña de muestreo. A partir de esta información, se ha elaborado la Figura VII.1, que es una rosa de los vientos, en la que se representa la dirección y sentido del viento que prevalece en Cartagena durante ese periodo.

Tabla VII.1. Datos de frecuencia de cada intervalo de dirección del viento

RANGO (grados)	FRECUENCIA ABSOLUTA	% FRECUENCIA RELATIVA
0-22,5	1	0,01%
22,5-45	183	1,80%
45-67,5	2896	28,53%
67,5-90	2467	24,31%
90-112,5	871	8,58%
112,5-135	422	4,16%
135-157,5	350	3,45%
157,5-180	448	4,41%
180-202,5	882	8,69%
202,5-225	907	8,94%
225-247,5	611	6,02%
247,5-270	91	0,90%
270-292,5	17	0,17%
292,5-315	3	0,03%
315-337,5	0	0,00%
337,5-0	0	0,00%
TOTAL	**10149**	**100%**

La Figura VII.1 muestra el % de tiempo en el que el viento sopla de cada dirección.

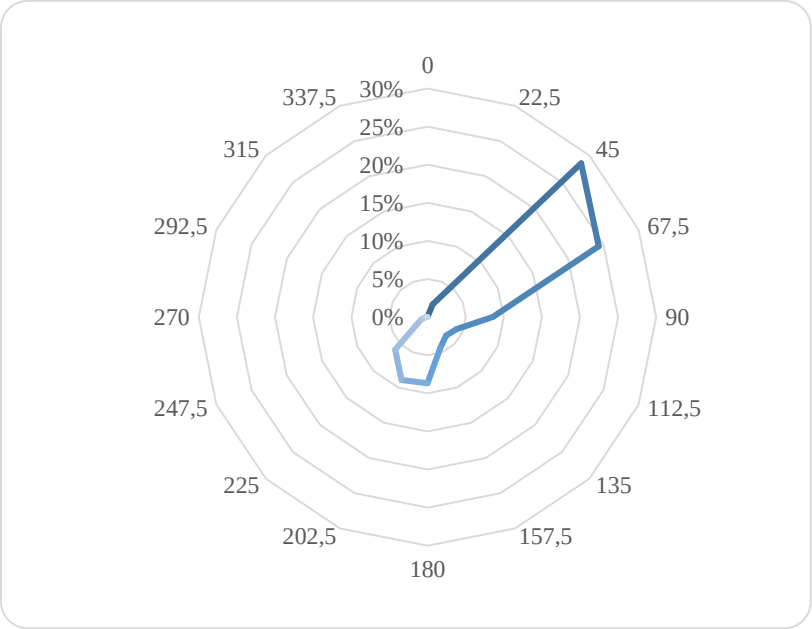


Figura VII.1. Rosa de los vientos en la que se muestra la frecuencia relativa de cada dirección de viento

Como se observa, ha habido un predominio de vientos de dirección Este-noreste (ENE), comprendiendo entre 45 y 67,5º encontrándose también vientos de dirección Sur-suroeste (SSO), entre 180 y 225º procedentes del mar (Figura VII.2).

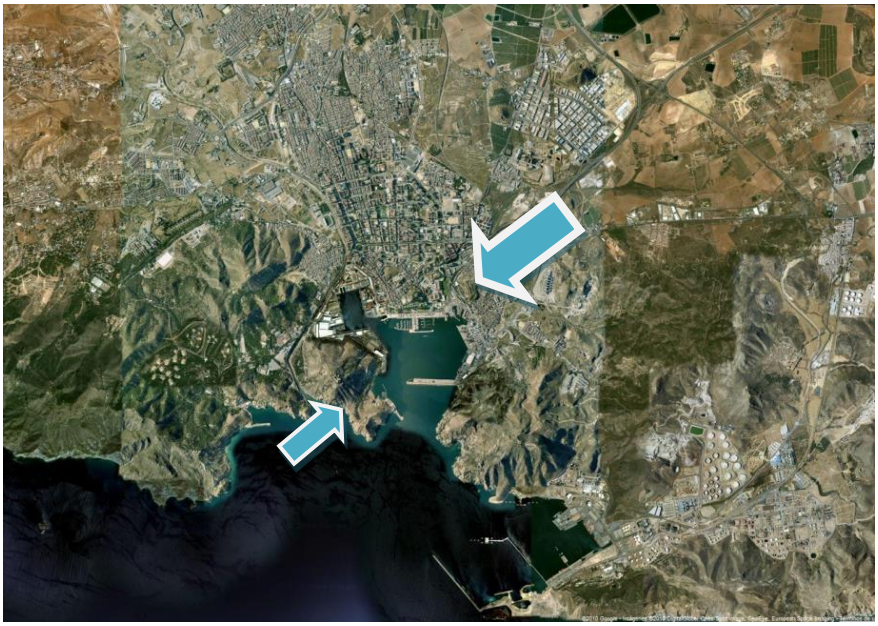
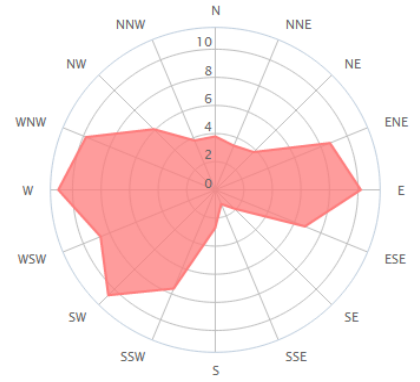
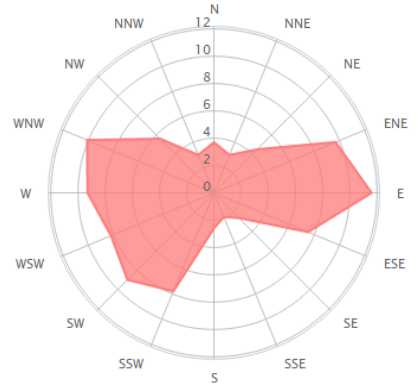
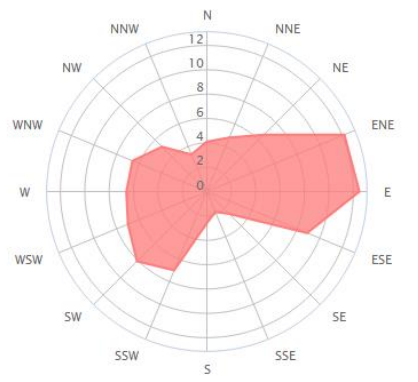
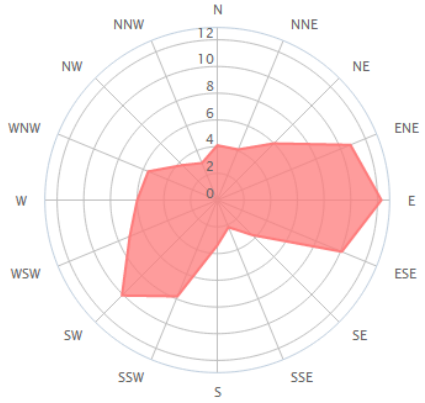
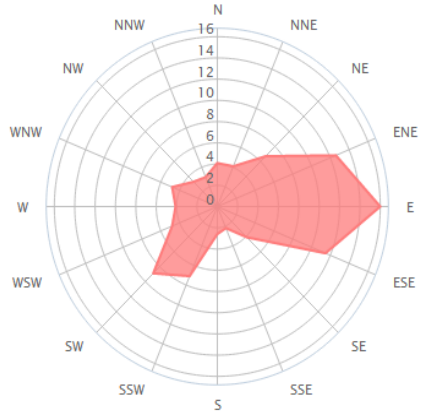
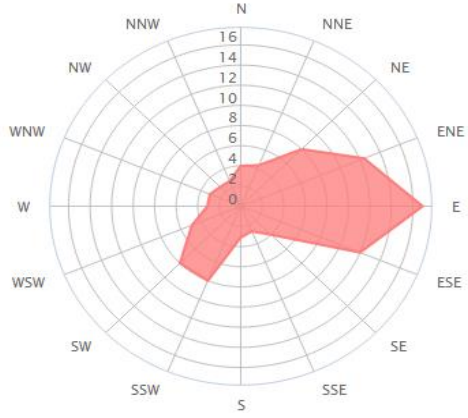
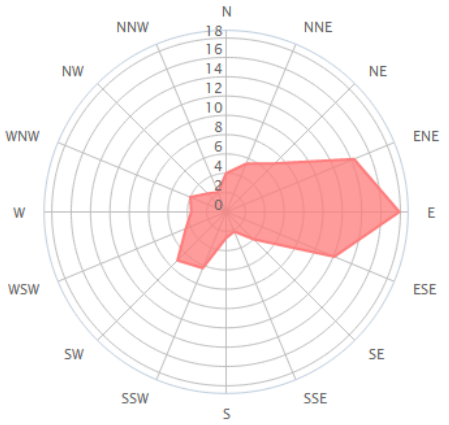


Figura VII.2. Imagen de satélite (Google Maps) en la que se indican las direcciones del viento predominantes en Cartagena en la semana de muestreo

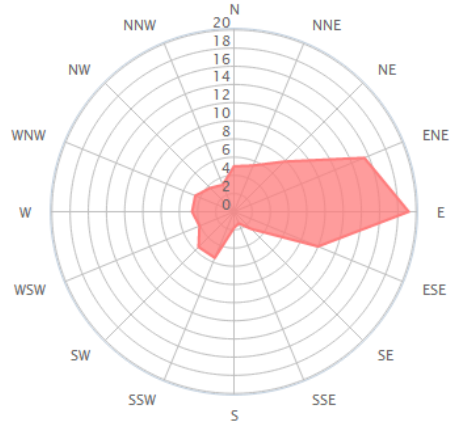
A continuación, y con la finalidad de conocer si el régimen de viento percibido en la semana de muestreo es representativo con respecto a los vientos típicos de Cartagena, se ha comparado con un histórico de vientos realizado por el servicio meteorológico *Windfinder*[24] a partir de observaciones realizadas entre enero de 2009 y mayo de 2014 (Figura VII.3)

[24] *www.windfinder.com*

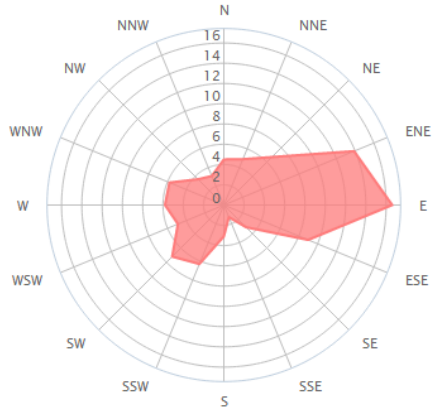
		
Enero	Febrero	Marzo
		
Abril	Mayo	Junio



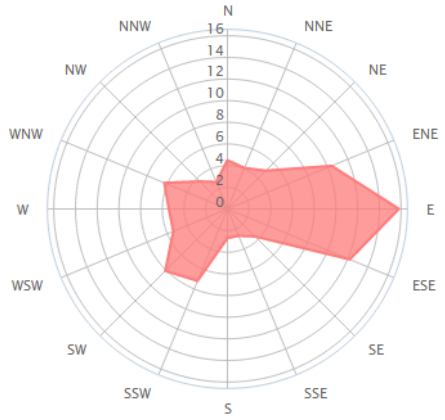
Julio



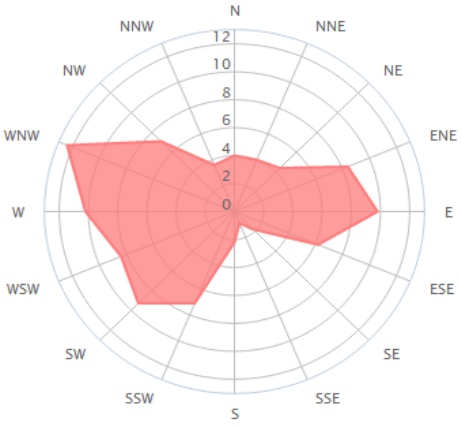
Agosto



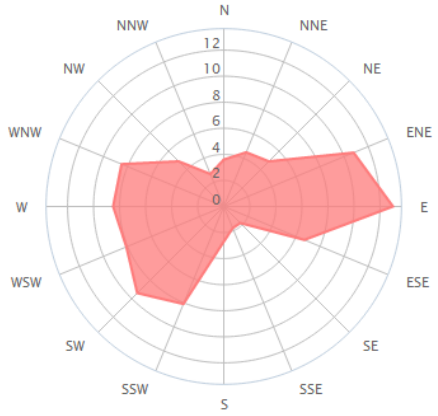
Septiembre



Octubre



Noviembre



Diciembre

Figura VII.3. Histórico de vientos de Cartagena por meses a partir de datos recogidos entre 209 y 2014 (Windfinder)

De esta información, se deduce que el régimen de vientos en Cartagena es muy homogénea durante todo el año, con dos direcciones predominantes, los vientos de componente este (E) y los de componente suroeste (SO). Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la semana de muestreo, se aprecia, en estos últimos, una pequeña desviación de los vientos procedentes de tierra, que viran algo más al norte (dirección NE). Esta diferencia se atribuye a que los valores obtenidos en el histórico de *Windfinder* han sido recogidos en el Puerto de Cartagena, mientras que la estación meteorológica utilizada para este trabajo, estaba situada en el centro de la ciudad (ver Figura VII.6), por lo que, los vientos procedentes del este, se encontraban impedidos por la presencia de varias colinas y cerros colindantes, que pudieron provocar esta variación.

Analizando los datos recogidos, se puede concluir, que, en general, la dispersión horizontal de contaminantes debida al viento no va a diferir mucho entre unos meses y otros, y por tanto, la encontrada en la semana de muestreo es bastante representativa del total anual.

Por otro lado, para evaluar la influencia de las brisas en la dispersión horizontal, se ha realizado un estudio más exhaustivo de la dirección horaria del viento y de la estabilidad atmosférica predominante. En la Tabla VII.2 se han resaltado en color rojo los vientos con dirección tierra-mar, en color azul los de dirección mar-tierra y en negrita las horas en las que la atmósfera es más inestable, para una mejor comprensión.

Tabla VII.2. Comparación horaria entre dirección, velocidad de viento y estabilidad atmosférica

Día 16/7

Hora	Dirección	Velocidad (m/s)	Estabilidad
00,00-01,00	96,236	0,677	F
01,00-02,00	90,77	0,79	F
02,00-03,00	86,913	1,014	F
03,00-04,00	105,004	0,858	F
04,00-05,00	122,839	0,707	F
05,00-06,00	80,16	0,734	F
06,00-07,00	101,17	0,496	D
07,00-08,00	61,201	0,773	D
08,00-09,00	**65,651**	**0,612**	**B**
09,00-10,00	**82,764**	**0,917**	**B**
10,00-11,00	**105,832**	**0,821**	**B**
11,00-12,00	**190,481**	**0,941**	**B**
12,00-13,00	**186,168**	**1,049**	**A**
13,00-14,00	**193,425**	**1,101**	**A**
14,00-15,00	**191,259**	**1,282**	**B**
15,00-16,00	**191,901**	**1,425**	**B**
16,00-17,00	**194,996**	**1,449**	**B**
17,00-18,00	196,784	1,272	D
18,00-19,00	222,485	1,602	F
19,00-20,00	224,925	1,68	F
20,00-21,00	207,221	1,315	F
21,00-22,00	213,239	1,619	F
22,00-23,00	212,069	2,091	E
23,00-00,00	209,366	2,544	D

Día 17/7

Hora	Dirección	Velocidad (m/s)	Estabilidad
00,00-01,00	208,122	2,483	E
01,00-02,00	205,44	2,048	E
02,00-03,00	207,774	1,463	F
03,00-04,00	219,701	1,422	F
04,00-05,00	203,724	0,893	F
05,00-06,00	209,004	1,923	F
06,00-07,00	215,324	1,674	D
07,00-08,00	212,712	0,863	D
08,00-09,00	**137,252**	**0,467**	**B**
09,00-10,00	**199,78**	**0,543**	**B**
10,00-11,00	**159,779**	**0,529**	**B**
11,00-12,00	**191,695**	**1,207**	**A**
12,00-13,00	**199,635**	**1,223**	**A**
13,00-14,00	**213,733**	**1,584**	**B**
14,00-15,00	**197,033**	**1,551**	**B**
15,00-16,00	**212,605**	**1,731**	**B**
16,00-17,00	**210,311**	**1,792**	**B**
17,00-18,00	212,715	1,408	D
18,00-19,00	**189,554**	**1,377**	**B**
19,00-20,00	195,072	1,271	F
20,00-21,00	181,117	0,946	F
21,00-22,00	201,257	1,278	F
22,00-23,00	162,566	0,989	F
23,00-00,00	65,179	3,933	D

Día 18/7

Hora	Dirección	Velocidad (m/s)	Estabilidad
00,00-01,00	66,599	4,216	D
01,00-02,00	65,038	4,33	D
02,00-03,00	66,78	4,207	D
03,00-04,00	65,29	4,275	D
04,00-05,00	66,475	3,899	D
05,00-06,00	65,671	3,508	D
06,00-07,00	65,361	2,891	D
07,00-08,00	67,419	2,562	D
08,00-09,00	67,739	2,786	C
09,00-10,00	67,565	3,135	C
10,00-11,00	72,396	2,873	C
11,00-12,00	**76,358**	**2,374**	**B**
12,00-13,00	**71,489**	**2,338**	**B**
13,00-14,00	**76,569**	**1,972**	**A**
14,00-15,00	68,169	2,149	C
15,00-16,00	**76,699**	**1,621**	**B**
16,00-17,00	**145,512**	**0,773**	**B**
17,00-18,00	166,963	0,71	D
18,00-19,00	152,296	0,633	D
19,00-20,00	95,612	1,431	F
20,00-21,00	73,162	2,409	E
21,00-22,00	78,478	1,445	F
22,00-23,00	75,819	1,335	F
23,00-00,00	71,606	1,182	F

Día 19/7

Hora	Dirección	Velocidad (m/s)	Estabilidad
00,00-01,00	77,886	0,766	F
01,00-02,00	134,159	0,569	F
02,00-03,00	125,537	0,58	F
03,00-04,00	65,751	0,81	F
04,00-05,00	83,798	0,793	F
05,00-06,00	91,901	0,775	F
06,00-07,00	84,456	0,585	D
07,00-08,00	93,653	0,634	D
08,00-09,00	**81,26**	**0,769**	**B**
09,00-10,00	**81,016**	**1,344**	**B**
10,00-11,00	**71,618**	**1,997**	**B**
11,00-12,00	**73,01**	**2,004**	**B**
12,00-13,00	**74,944**	**2,113**	**B**
13,00-14,00	**78,981**	**1,993**	**A**
14,00-15,00	77,609	2,255	C
15,00-16,00	73,232	2,535	C
16,00-17,00	76,606	2,346	C
17,00-18,00	71,994	2,57	C
18,00-19,00	75,41	2,205	D
19,00-20,00	73,936	2,237	E
20,00-21,00	72,365	2,196	E
21,00-22,00	69,336	1,834	F
22,00-23,00	71,551	1,794	F
23,00-00,00	70,927	1,798	F

Día 20/7

Hora	Dirección	Velocidad (m/s)	Estabilidad
00,00-01,00	68,599	1,39	F
01,00-02,00	89,645	0,91	F
02,00-03,00	93,377	0,847	F
03,00-04,00	107,902	0,761	F
04,00-05,00	115,127	0,915	F
05,00-06,00	115,555	0,884	F
06,00-07,00	113,228	0,811	D
07,00-08,00	69,135	0,906	D
08,00-09,00	**74,458**	**1,022**	**B**
09,00-10,00	**78,635**	**1,651**	**B**
10,00-11,00	**66,358**	**1,94**	**B**
11,00-12,00	**68,259**	**1,916**	**A**
12,00-13,00	**77,805**	**1,727**	**A**
13,00-14,00	**73,272**	**1,868**	**A**
14,00-15,00	**71,355**	**1,932**	**B**
15,00-16,00	**77,895**	**1,685**	**B**
16,00-17,00	**74,737**	**1,869**	**B**
17,00-18,00	68,138	2,012	D
18,00-19,00	72,747	2,219	D
19,00-20,00	70,365	2,328	E
20,00-21,00	76,047	1,855	F
21,00-22,00	83,258	1,444	F
22,00-23,00	101,575	0,604	F
23,00-00,00	113,629	0,353	F

Día 21/7

Hora	Dirección	Velocidad (m/s)	Estabilidad
00,00-01,00	109,425	0,449	F
01,00-02,00	87,628	0,604	F
02,00-03,00	154,56	0,242	F
03,00-04,00	112,418	0,457	F
04,00-05,00	80,378	0,484	F
05,00-06,00	77,674	0,652	F
06,00-07,00	84,288	0,594	D
07,00-08,00	77,408	0,696	D
08,00-09,00	**89,198**	**0,904**	**B**
09,00-10,00	**88,716**	**0,989**	**B**
10,00-11,00	**88,25**	**1,038**	**B**
11,00-12,00	**168,842**	**0,934**	**B**
12,00-13,00	**209,764**	**1,287**	**B**
13,00-14,00	**200,381**	**0,945**	**B**
14,00-15,00	**154,097**	**0,988**	**B**
15,00-16,00	**78,031**	**1,462**	**B**
16,00-17,00	**80,963**	**1,259**	**B**
17,00-18,00	70,928	2,061	D
18,00-19,00	71,509	2,106	D
19,00-20,00	68,402	1,853	F
20,00-21,00	71,696	1,48	F
21,00-22,00	68,804	1,763	F
22,00-23,00	85,624	1,416	F
23,00-00,00	83,484	0,634	F

En general, en las ciudades costeras, las brisas se ven favorecidas si se agudiza el gradiente de presión entre el mar y la tierra. En Cartagena, durante la semana de muestreo, la insolación ha sido bastante elevada y los cielos despejados, lo que favorece el gradiente térmico diurno y nocturno y por tanto el de presión.

La inestabilidad atmosférica observada durante las horas de máxima insolación, permite que el aire caliente ascienda con mayor facilidad, generando una mayor depresión y favoreciendo la formación de brisas.

Asimismo, el terreno de la zona tiene un alto coeficiente de absorción de calor, debido a su escasa vegetación, la presencia de concentraciones urbanas, automóviles e industrias cercanas (Valle de Escombreras), que ceden aún más calor al aire.

A pesar de lo expuesto, atendiendo a los resultados obtenidos, no se observa una clara presencia de las esperadas brisas. Esto podría explicarse por la orografía de Cartagena. La existencia de montes y colinas (ver apartado ad hoc), unido a la presencia de edificios de distintas alturas, es un freno considerable para que se aprecien de brisas en el casco urbano, zona donde se estudia la exposición personal a los contaminantes.

VII.1.2. Influencia de la velocidad del viento

La velocidad del viento encontrada en Cartagena durante el periodo de muestreo ha sido relativamente baja, predominando velocidades entre 0,5 y 1,5 m/s.

A velocidades superiores a 5 m/s el viento es el parámetro que condiciona la dispersión. Cuando la velocidad del viento es suave (< 5 m/s), como ocurre en este caso, la zona de flujo laminar en la superficie del terreno es considerable, por lo que otras variables como el gradiente de temperatura con la altura cobran importancia al ser la dispersión vertical predominante en ese caso. A niveles muy bajos (< 1m/s) es el gradiente vertical de temperatura el único que influye en la dispersión global de los contaminantes (Berkowik, 1998).

La Tabla VII.3 y la Figura VII.4 recogen la frecuencia absoluta y relativa de cada intervalo de velocidad del viento.

Tabla VII.3. Frecuencia absoluta y relativa para cada intervalo de velocidad del viento

RANGO (m/s)	FRECUENCIA ABSOLUTA	% FRECUENCIA RELATIVA
0-0,5 m/s	1.167	11,50%
0,5-1 m/s	2.845	28,03%
1-1,5 m/s	2.106	20,75%
1,5-2 m/s	1.466	14,44%
2-2,5 m/s	1.050	10,35%
2,5-3 m/s	638	6,29%
3-3,5 m/s	370	3,65%
3,5-4 m/s	217	2,14%
4-4,5 m/s	138	1,36%
4,5-5 m/s	72	0,71%
5-5,5 m/s	47	0,46%
5,5-6 m/s	15	0,15%
6-6,5 m/s	10	0,10%
6,5-7 m/s	5	0,05%
7-7,5 m/s	2	0,02%
7,5-8 m/s	0	0,00%
8-8,5 m/s	1	0,01%
TOTAL	**10.149**	**100%**

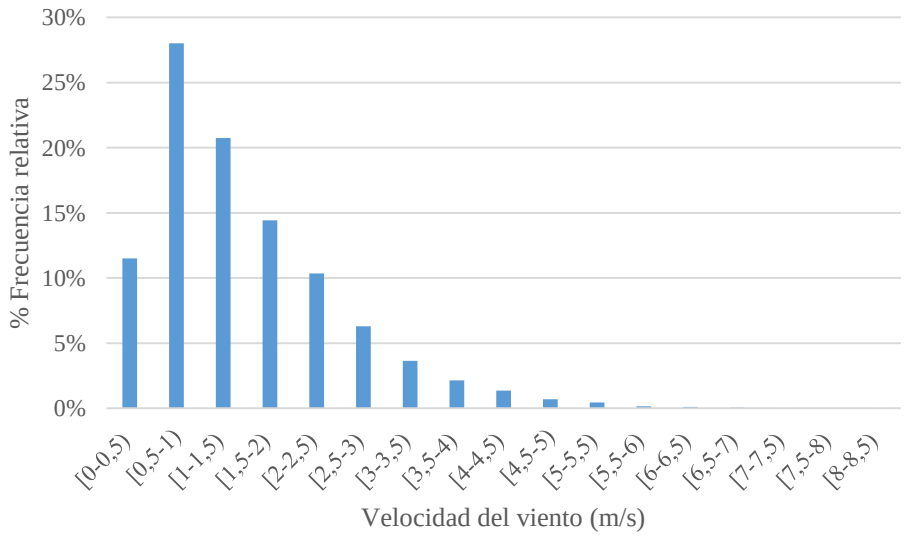


Figura VII.4. Histograma de velocidad del viento y su % de frecuencia relativa

Estas velocidades de viento se han medido en la estación meteorológica situada en el casco urbano de Cartagena, por lo que, un factor a tener en cuenta es la altura de los edificios de la zona (ver apartado VII.1.4).

Por último, se debe puntualizar, que los captadores pasivos utilizados, constan de un cuerpo difusor cilíndrico de polietileno sinterizado microporoso, que actúa como barrera de viento minimizando así la dependencia de los resultados experimentales con la velocidad del viento, que sólo la tendremos en cuenta como factor influyente de la dispersión horizontal de los contaminantes estudiados en aire.

VII.1.3. Influencia de la humedad y de la temperatura

En la Tabla VII.4, se detalla el porcentaje de humedad y la temperatura ambiente medidos por la estación meteorológica durante la campaña de muestreo en Cartagena.

Tabla VII.4. Tanto por ciento de humedad y temperatura en Cartagena durante la semana de muestreo

	HUMEDAD (%)	**TEMPERATURA (ºC)**
Promedio	62,30	22,36
Desviación típica	11,01	1,97
Percentil 25	53,52	20,82
Percentil 50	64,58	22,21
Percentil 75	70,56	23,90

La humedad relativa de Cartagena durante la campaña de muestreo no debe afectar a los resultados analíticos. El captador pasivo *Radiello*[25] permite dar unas medidas muy precisas ya que se ha estudiado y calibrado experimentalmente en distintas condiciones de concentración, temperatura, humedad y con otras posibles interferencias etc. Se ha comprobado que el captador pasivo *Radiello* permite dar buenos resultados incluso en condiciones de lluvia puesto que el cuerpo difusor es repelente del agua.

Los valores de los caudales de muestreo utilizados para el cálculo de las concentraciones de los compuestos estudiados han sido determinados a 25ºC, por tanto, atendiendo a las temperaturas encontradas durante el muestreo, el error cometido en el cálculo de las concentraciones en aire va a ser despreciable.

Asimismo, como la temperatura registrada durante el muestreo ambiental es muy cercana a 25ºC, la información de partida utilizada para la discusión de los resultados es adecuada sin necesidad de correcciones.

[25] Radiello manual user.

VII.1.4. Influencia de la orografía del terreno

La velocidad del viento, y en consecuencia la dispersión atmosférica horizontal, dependen en gran medida de la orografía del terreno.

La velocidad y dirección del aire se puede ver afectada por la rugosidad de la superficie terrestre, la cual se caracteriza por dos parámetros, la clase de rugosidad (escala cualitativa de las condiciones del terreno respecto a su oposición al viento) y la longitud de rugosidad (cuantificación en metros de la importancia de los obstáculos superficiales).

En algunos casos, la orografía del terreno propicia efectos aceleradores, como es el caso del "efecto túnel", que se produce por el paso del viento entre edificios altos o montañas y que se caracteriza por un aumento notable de la velocidad; y el "efecto colina" originado por la compresión del aire en la cara de la montaña situada a barlovento, que al llegar a la cima puede volver a expandirse por la ladera de barlovento.

Como se ha citado en el apartado IV.1 Cartagena es una ciudad costera, caracterizada por tener un núcleo urbano ubicado entre cinco colinas. Además de las colinas, hay que tener en cuenta que hay zonas con edificios altos, y con poca distancia entre ellos, por lo que el viento no puede recorrer las estrechas calles con facilidad y se dan movimientos de microescala por las calles estrechas, donde el paso del aire está dificultado, con el consiguiente impedimento de la dispersión de los contaminantes emitidos en la misma.

En las Figuras VII.5 y VII.6 se muestra la orografía de Cartagena, la situación de los puntos de muestreo en relación con estas colinas y con el mar, y la altura de los edificios según las zonas, variables que en conjunto contribuyen a la interpretación de los resultados experimentales obtenidos.

Figura VII.5. Imagen del mapa topográfico de Cartagena (Google Maps) donde se muestra la orografía de la zona

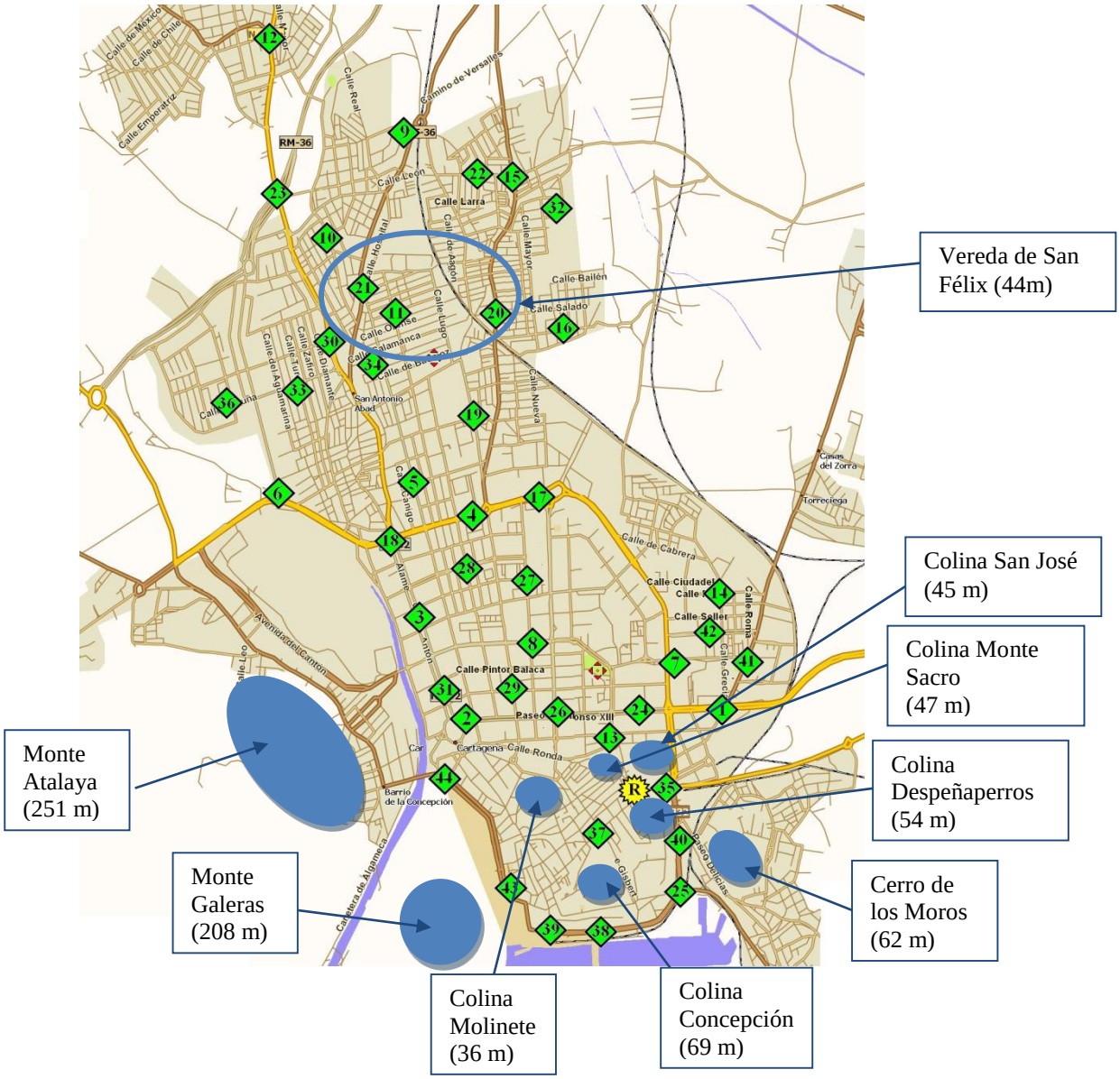


Figura VII.6. Representación de las colinas existentes en el núcleo urbano de Cartagena y la situación de los puntos de muestreo (Figura de Google Maps retocada)

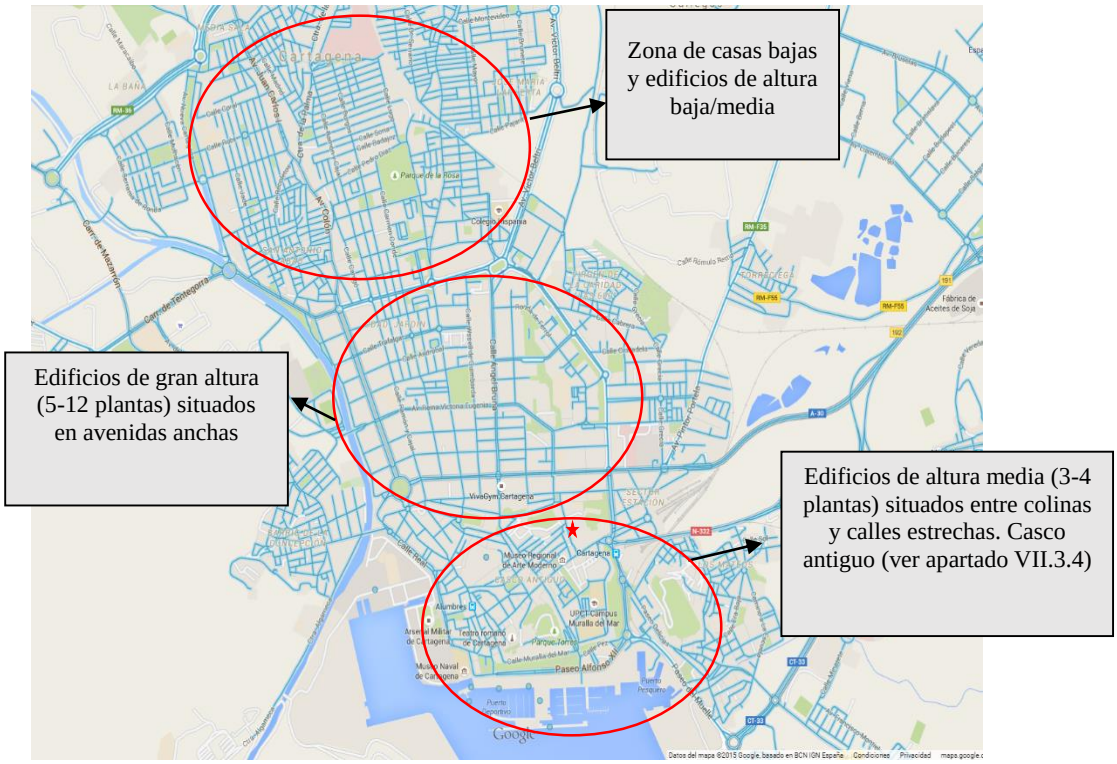


Figura VII.7. Identificación de zonas con edificios de alta o baja altura en el núcleo urbano de Cartagena (la estrella roja indica la situación de la estación meteorológica). (Figura de Google Maps retocada)

VII.1.5. Categorización de la atmósfera

Por último, y con la finalidad de estimar la dispersión vertical de los contaminantes estudiados, se ha categorizado la atmósfera de Cartagena, mediante el método de Pasquill-Gifford durante la campaña de muestreo establecido para este estudio. Los resultados obtenidos son los siguientes:

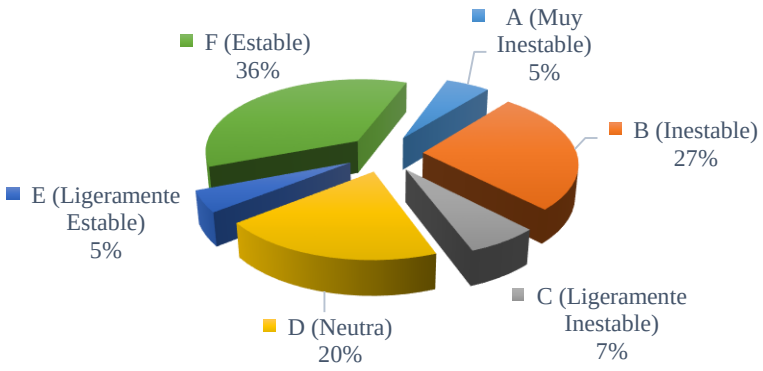


Figura VII.8. Clases de estabilidad atmosférica predominantes en Cartagena durante el periodo de muestreo

En las horas centrales del día predomina una atmósfera inestable (tipo A y B) que facilita la dispersión vertical de los compuestos químicos. En cambio, en general, , ha predominado una atmósfera bastante estable (tipo "E" y "F"), impidiendo la correcta dispersión vertical de los contaminantes. En estas condiciones, los gases no pueden ascender, y los contaminantes se acumulan debido a que los fenómenos de transporte y difusión se ralentizan, al haber un gradiente positivo de temperatura con la altura.

Teniendo en cuenta las 2 direcciones de viento predominantes observadas durante el periodo de muestreo (vientos procedentes de tierra-dirección ENE-y vientos procedentes del mar-dirección SSO), se ha calculado la frecuencia de cada tipo de estabilidad atmosférica predominante, como se indica en las Tablas VII.5 y VII.6 y en las Figuras VII.9 y VII.10.

Tabla VII.5. Frecuencia de cada tipo de estabilidad atmosférica para vientos procedentes de tierra (dirección 45-67,5º) y su frecuencia relativa

ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA	**FRECUENCIA ABSOLUTA**	**% FRECUENCIA RELATIVA**	**TIPO DE ESTABILIDAD**
A	5	5,43%	**Superadiabática (42,39 %)**
B	23	25,00%	
C	11	11,96%	
D	22	23,91%	**Adiabática (23,91%)**
E	5	5,43%	**Subadiabática (33,70)**
F	26	28,26%	

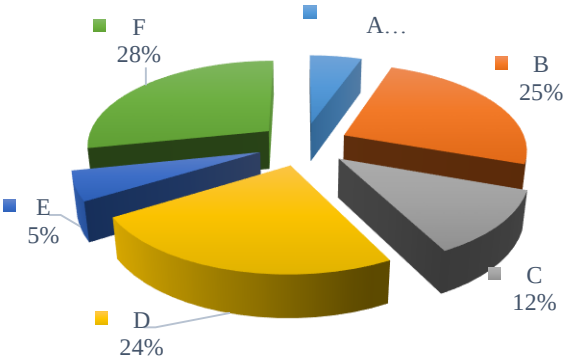


Figura VII.9. Estabilidad atmoférica predominante para vientos procedentes de tierra ENE (dirección 45-67,5º) y su frecuencia relativa

Tabla VII.6. Frecuencia de cada tipo de estabilidad atmosférica para vientos procedentes de mar (dirección 112,5-225º) y su frecuencia relativa

ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA	FRECUENCIA ABSOLUTA	% FRECUENCIA RELATIVA	TIPO DE ESTABILIDAD
A	4	6,67%	**Superadiabática (40%)**
B	20	33,33%	
C	0	0,00%	
D	10	16,67%	**Adiabática (16,67%)**
E	3	5,00%	**Subadiabática (43,33%)**
F	23	38,33%	

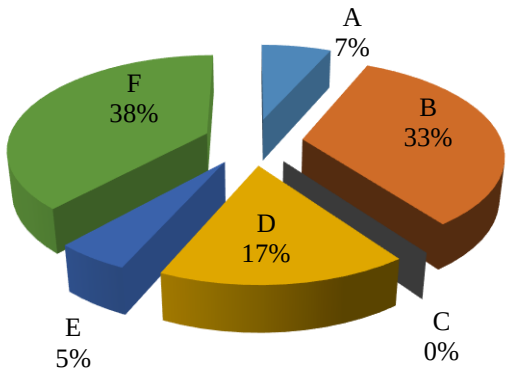


Figura VII.10. Estabilidad atmoférica predominante para vientos procedentes de mar SSO (dirección 112,5-225º) y su frecuencia relativa

A continuación, en la Tabla VII.7 se ha determinado el gradiente medio (*Gm*) mediante la expresión:

$$Gm = \frac{\sum n \cdot Gc}{\sum n} \qquad \text{Ecuación VII.1.}$$

donde *Gc* es el valor medio del gradiente de cada tipo de estabilidad y n su frecuencia.

Tabla VII.7. Frecuencias de las clases de estabilidad y velocidades medias del aire durante la campaña de medida

	Tipo de estabilidad y su gradiente térmico representativo (ºC/100m)						**Gradiente térmico medio (ºC/100m)**
	A (-2,0)	**B (-1,8)**	**C (-1,6)**	**D (-1,0)**	**E (+0,5)**	**F (+2,0)**	
Viento procedente del interior (dirección ENE)	5	23	11	22	5	26	-0,40
Viento procedente del mar (dirección SSO)	4	20	0	10	3	23	-0,11

De esta información se deduce que, cuando el viento procede del interior, la atmósfera es algo más inestable que cuando procede del mar. Durante el muestreo, los vientos de interior coinciden con atmósferas adiabáticas (neutras), mientras que los vientos procedentes del mar coinciden con atmósferas de tipo subadiabáticas (ligéramente estables), ambas situaciones impiden la correcta dispersión vertical de los contaminantes, y favorecen su acumulación.

Si se analizan los valores horarios, durante las horas centrales del día hay una mayor inestabilidad, que favorecería algo más la dispersión vertical de los compuestos químicos, mientras que cuando cae el sol, la atmósfera pasa a situaciones de mayor estabilidad (subadiabática y adiabática) por lo que este ascenso de los contaminantes en aire se vería dificultado.

VII.2. Resultados de concentraciones de contaminantes en aire durante el periodo de muestreo

VII.2.1. Concentración de ozono

Los valores de concentración de ozono, medidos en $\mu g/m^3$, obtenidos durante el muestreo, se detallan en la Tabla VII.8 así como en la Figura VII.11.

Tabla VII.8. Concentración de ozono en los puntos de muestreo

PUNTOS	Concentración de O_3 ($\mu g/m^3$)	PUNTOS	Concentración de O_3 ($\mu g/m^3$)
CT 1	25,36	**CT 14**	0,39
CT 2	10,06	**CT 24**	58,81
CT 3	9,32	**CT 35**	14,11
CT 4	241,22	**CT 37**	16,97
CT 5	25,07	**PROMEDIO**[26]	22,82
CT 6	24,17	**DESV.TÍPICA**	18,44
CT 8	30,14	**PERCENTIL 95**	56,97
CT 10	55,45	**PERCENTIL 50**	20,57
CT 13	4,01	**PERCENTIL 5**	2,38

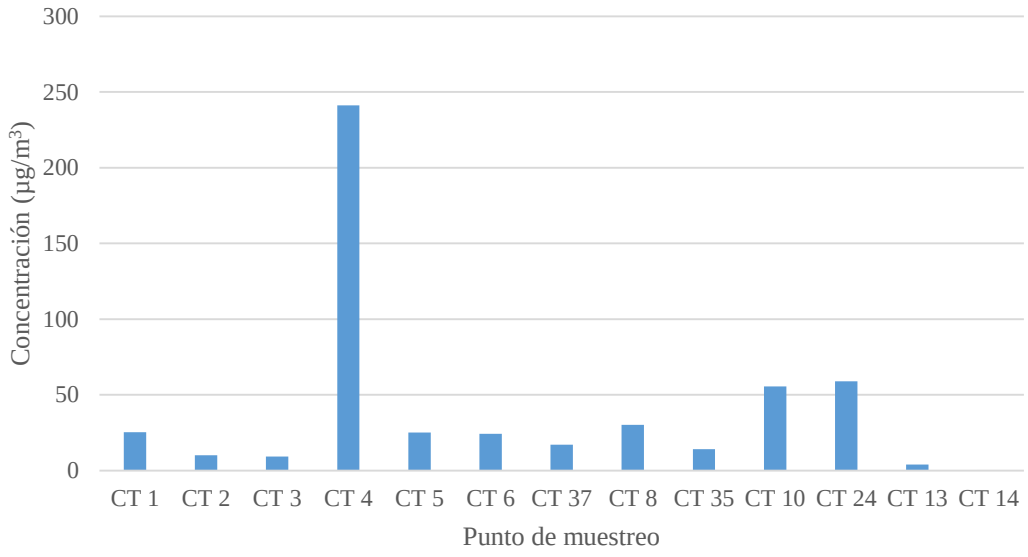


Figura VII.11. Concentración de ozono en los puntos de muestreo

De los resultados obtenidos, se observa que el valor de concentración en el punto de muestreo CT 4 es apreciablemente alto y se aparta ostensiblemente del resto de concentraciones encontradas. El captador se situó en una zona de tráfico intenso, pero bien aireada, pues se encuentra en un cruce y no se han identificado fuentes externas de ozono ni una justificación para este valor tan alto, por lo que se ha considerado un valor anómalo, posiblemente consecuencia de una contaminación del captador. Para realizar el análisis estadístico se ha omitido este punto.

[26] Para realizar los cálculos estadísticos se ha eliminado el dato correspondiente al captador CT4, por posible contaminación.

La Figura VII.12 corresponde al mapa de isoconcentración de ozono en Cartagena. No se ha representado el valor de concentración obtenido en el punto CT 4 (marcado en rojo en el mapa).

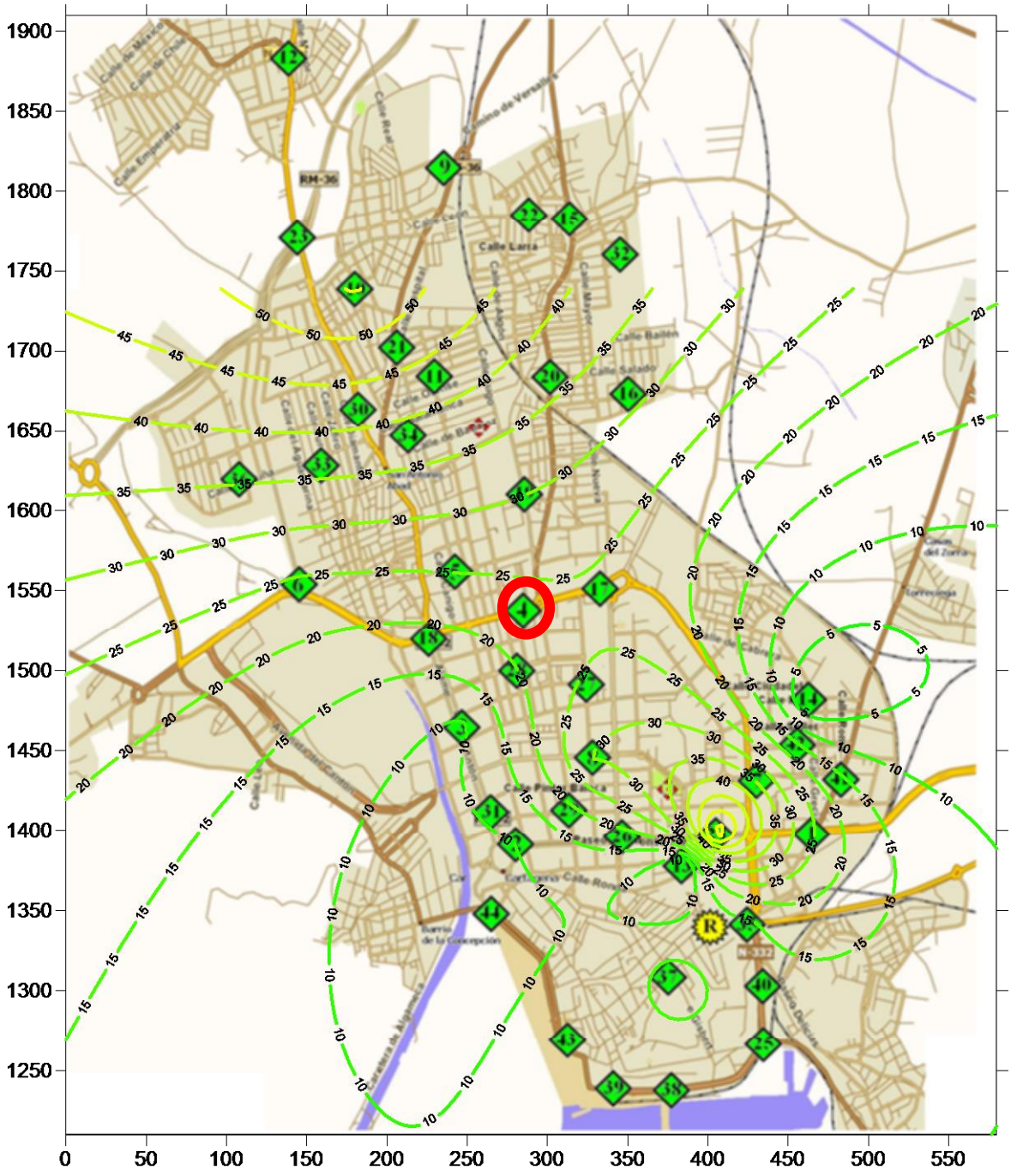


Figura VII.12. Mapa de isoconcentración de ozono en Cartagena

El ozono troposférico aparece como producto fotoquímico secundario en la oxidación de CO e hidrocarburos. Para esta reacción es necesaria la presencia de precursores como los NOx y los compuestos orgánicos volátiles. Todos los posibles mecanismos de reacción fotoquímicos (ver Apartado V.3.1.4.2) coinciden en que son

catalíticos respecto a los NOx, ya que se produce una interconversión de NO a NO_2 sin pérdida neta de NOx, mientras que los COV, actúan como combustibles, debido a que se consumen en las reacciones.

En Cartagena, una ciudad con una intensidad media-alta de tráfico, y una importante zona industrial cercana (Valle de Escombreras), van a tener un papel fundamental en la formación del ozono tanto los COV procedentes del tráfico y de los disolventes orgánicos (que predominan en la zona cercana al astillero) como los NOx y el CO emitidos por el transporte y los procesos de combustión.

La formación y acumulación de ozono, requiere la presencia de la luz solar y la existencia de zonas que favorezcan la acumulación tanto de las especies precursoras, como del ozono en sí.

Los núcleos urbanos constituyen *islas de calor*, es decir, se produce un calentamiento adicional del suelo y de la atmósfera debido a la presencia de edificios, de asfalto, de combustiones, etc. Esto favorece las reacciones de formación de contaminantes fotoquímicos como el ozono.

Una vez formado el ozono, como el resto de contaminantes, sufre una serie de procesos de mezcla, advección y dispersión por la acción del viento, el cual varía en dirección y velocidad con la altura. En Cartagena, como en la mayoría de las ciudades, hay zonas mejor y peor ventiladas, lo que conlleva lugares donde la dispersión de contaminantes se ve favorecida y otros en los que se ve impedida, dando lugar a una concentración dispar de ozono según las características de la zona, como se aprecia en la Figura VII.12.

Respecto a las pérdidas de ozono, las suaves temperaturas de Cartagena también favorecen que el equilibrio de descomposición de ozono (exotérmico) se desplace a la izquierda (*Le Chatelier*), reduciendo así las pérdidas de ozono por descomposición.

$$O_3 \rightleftarrows O_2 + O \qquad \Delta H^o: -24{,}75 \text{ Kcal}$$

Con todo esto, los valores obtenidos de ozono en Cartagena, no son muy elevados en general, y aunque las condiciones meteorológicas han beneficiado su formación, parece que la buena ventilación de la ciudad, por la existencia de vientos constantes, aunque suaves, evita su excesiva acumulación. Por otro lado, si se comparan los valores de concentración de sus precursores, se observa que en Cartagena, el ozono se ha formado

en condiciones de exceso de NOx, siendo los COV el reactivo limitante. Analizando esta situación en el diagrama de isopletas de ozono (Figura V.10), se aprecia que, al estar por debajo del óptimo de la relación COV/NOx, los incrementos de NOx disminuyen el O_3.

Por último, en la zona norte y este de la ciudad, se observa una mayor concentración de ozono, que se puede atribuir a distintos factores:

- La zona situada al este coincide con una de las entradas principales a la ciudad por autovía, por lo que hay una alta y constante producción de COV procedente del tráfico de vehículos, uno de los principales precursores de ozono. Al aumentar la concentración de COV, se va a ver favorecida la formación de ozono (ver Figura V.10 de isopletas de concentración de ozono) y aumenta la concentración de NO_2.
- En esta zona este la dispersión horizontal se ve impedida por la presencia de varias colinas, favoreciéndose su acumulación (ver apartado VII.1.4)
- Pueden existir otros precursores de origen industrial, generados en el complejo de Escombreras y transportados por el viento, ya que es una de las direcciones preferentes del viento en Cartagena. (ver apartado VII.1.1)

VII.2.2. Concentración de dióxido de nitrógeno

Los resultados de concentración obtenidos de las medidas de óxidos de nitrógeno en los puntos de muestreo se muestran en la Tabla VII.9 y en las Figura VII.13 y VII.14.

Tabla VII.9. Concentración de NO_2 en los puntos de muestreo

PUNTOS	**Concentración de NO_2 ($\mu g/m^3$)**	**PUNTOS**	**Concentración de NO_2 ($\mu g/m^3$)**
CT 1	105,52	**CT 14**	196,20
CT 2	53,58	**CT 24**	51,01
CT 3	150,58	**CT 35**	43,78
CT 4	99,88	**CT 37**	97,86
CT 5	86,62	**PROMEDIO**	90,94
CT 6	49,55	**DESV. TÍPICA**	46,75
CT 8	57,19	**PERCENTIL 95**	168,83
CT 10	55,65	**PERCENTIL 50**	86,62
CT 13	134,80	**PERCENTIL 5**	47,24

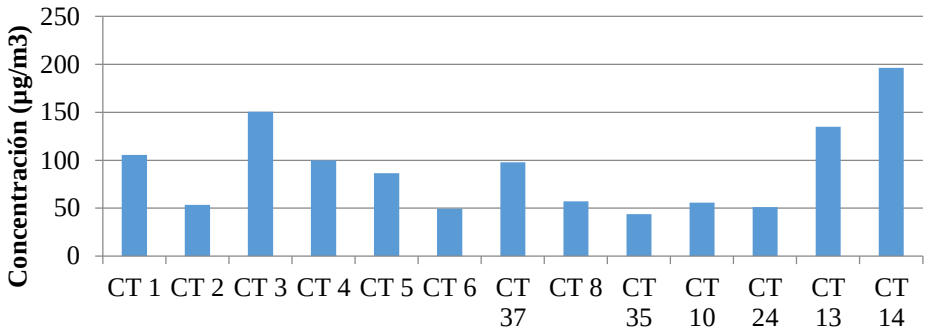


Figura VII.13. Concentración de NO_2 en los puntos de muestreo

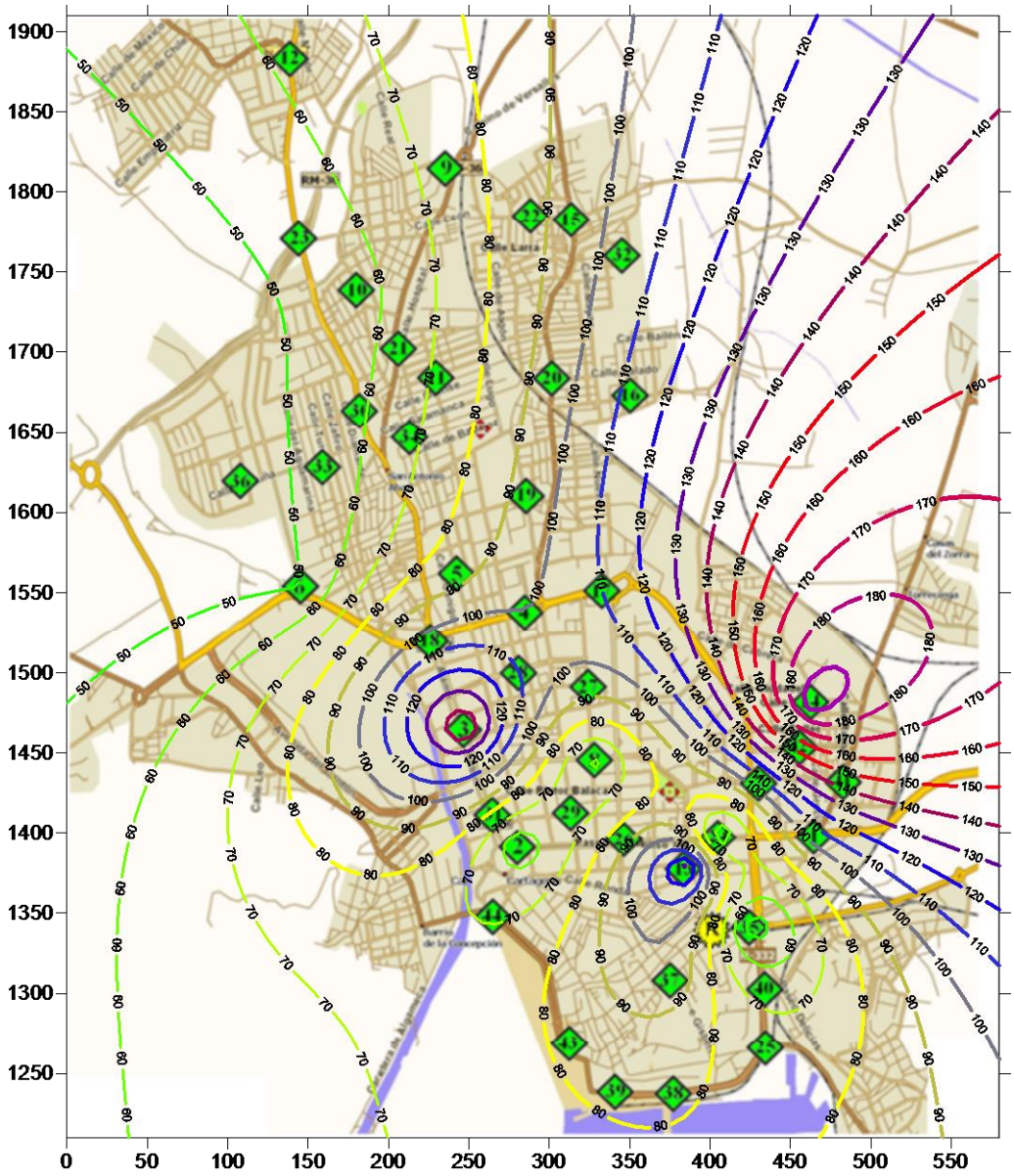


Figura VII.14. Mapa de isoconcentración de NO_2 en Cartagena

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son contaminantes primarios, la fuente más importante de NOx en las ciudades suele ser los motores de combustión interna. Según

indica la IPCC (2007), sobre dos tercios de las emisiones de los óxidos de nitrógeno proceden de las combustiones de combustibles fósiles, recayendo en los motores de vehículos diésel la producción mayoritaria. En Cartagena, se ha incrementado el número de vehículos diésel en los últimos años (ver Figura IV.12) con respecto a los que utilizan gasolina como combustible.

Debido a su relativamente corto tiempo de vida, la importancia de los fenómenos de transporte es menor que para otros contaminantes. Aunque la vida media de un compuesto químico en aire está influenciada por muchos factores, tales como las condiciones meteorológicas, las pérdidas por fotolisis, y la concentración de radicales ȮH, Beierle et al. (2003) estiman unos tiempos de vida media para NO_2 de alrededor de 6 horas en los meses de verano y de 18-24 horas durante el invierno.

Los valores de concentración de NO_2 encontrados en Cartagena, son considerablemente altos. Aunque las elevadas concentraciones de dióxido de nitrógeno son típicas de núcleos urbanos con alta densidad de tráfico de vehículos, en Cartagena se suma la presencia de una importante zona industrial, el Valle de Escombreras, en la que se encuentran, entre otros, una refinería de petróleo y tres instalaciones de producción de energía (ciclos combinados). Estos focos de emisión, pueden haber contribuido a elevar los niveles de NO_2. En la zona más oeste del casco urbano, se observan unos valores excepcionalmente altos, que podrían ser consecuencia de la existencia de fuentes adicionales de NO_2 al tráfico de vehículos (probablemente debidas a la presencia del Astillero y del Arsenal Militar).

Aunque los vientos predominantes en el periodo de muestreo provienen de algo más al norte del Valle de Escombreras, los vientos típicos de Cartagena sí proceden de esta zona la mayor parte del año. El monte del Castillo de San Julián (296 m), que se encuentra entre Escombreras y el centro de Cartagena, puede obstaculizar la llegada de contaminantes de esta zona, pero para poder obtener conclusiones precisas es necesario realizar un estudio más profundo.

Los puntos de muestreo que presentan una mayor contaminación, son CT 1, 3, 4, 5, 37, 13 y 14, que coinciden con zonas de mala aireación por encontrarse al resguardo del viento por las colinas que configuran el núcleo urbano de Cartagena (ver apartado VII.1.4).

VII.2.3. Concentración de compuestos orgánicos volátiles

Los resultados obtenidos de las medidas de concentración de compuestos orgánicos volátiles en los puntos de muestreo se indican en la Tabla VII.10 A continuación se muestran los mapas de concentración obtenidos para los distintos COV (Figuras VII.18 a VII.28).

Tabla VII.10. Concentración de los distintos COV en los puntos de muestreo

Concentración[27] de COV (µg/m^3)							
PUNTO	**n-hexano**	**benceno**	**c-hexano**	**tolueno**	**Etilbenceno**	**m,p-xileno**	**o-xileno**
CT 1	1,02	1,60	1,32	7,33	1,26	4,11	2,04
CT 2	1,00	0,73	0,45	5,46	0,77	2,58	1,20
CT 3	1,88	2,13	0,95	12,97	2,50	7,54	3,21
CT 4	1,63	1,64	0,71	9,16	1,68	5,13	2,20
CT 5	1,33	0,72	0,37	4,94	0,75	2,27	0,98
CT 6	1,21	0,57	0,16	3,35	0,46	1,42	0,70
CT 7	1,84	1,11	0,43	6,43	1,15	3,31	1,54
CT 8	1,90	0,96	0,38	6,18	0,86	2,79	1,39
CT 9	1,72	1,02	0,46	5,32	0,94	2,80	1,34
CT 10	1,27	0,83	0,44	7,15	0,93	2,84	1,19
CT 11	1,40	0,75	0,32	4,84	0,71	2,22	1,04
CT 12	1,64	1,32	0,59	7,65	1,29	4,15	1,86
CT 13	1,58	1,12	0,55	7,38	1,27	3,76	1,56
CT 14	1,03	0,10	0,96	3,50	0,48	1,59	0,84
CT 15	2,66	1,79	0,99	11,98	1,76	5,38	2,33
CT 16	1,70	1,05	0,55	7,88	1,21	3,78	1,66
CT 17	1,39	0,73	0,32	4,28	0,60	1,94	0,89
CT 18	2,18	0,67	3,37	8,16	1,32	4,08	1,75
CT 19	1,14	0,69	0,30	4,35	0,55	1,94	0,94
CT 20	1,37	1,44	0,64	9,40	1,69	5,24	2,32
CT 21	1,68	1,32	0,61	8,41	1,37	4,35	1,82
CT 22	1,87	0,96	0,47	5,88	0,82	2,61	1,19
CT 23	1,76	1,28	0,65	7,29	1,15	3,55	1,55
CT 24	1,47	0,35	2,10	5,93	0,95	2,84	1,27
CT 25	1,22	0,18	1,33	5,22	0,77	2,37	1,20
CT 26	1,21	0,26	1,75	5,99	1,01	2,96	1,45

[27] Todos los resultados de esta Tabla se encuentran por encima del Límite Inferior de Detección (L.I.D.) del equipo analítico utilizado, calculado como dos veces la Desviación Residual del Blanco (R.S.D.)

PUNTO	n-hexano	benceno	c-hexano	tolueno	Etilbenceno	m,p-xileno	o-xileno
CT 27	1,01	0,20	1,46	4,44	0,63	1,89	0,95
CT 28	0,86	0,17	1,21	3,73	0,56	1,62	0,79
CT 29	1,17	0,34	1,88	6,48	0,99	2,95	1,35
CT 30	1,85	0,85	3,80	10,91	1,92	6,09	2,60
CT 31	1,00	0,30	1,89	6,27	0,97	3,07	1,31
CT 32	1,19	0,08	0,84	3,23	0,44	1,45	0,68
CT 33	1,42	0,47	2,04	9,59	0,95	3,02	1,37
CT 34	1,18	0,35	1,65	5,79	0,90	2,77	1,36
CT 35	1,97	0,96	4,27	11,68	2,25	6,83	2,87
CT 36	0,99	0,21	1,33	4,44	0,63	2,13	0,94
CT 37	1,04	0,28	1,68	5,45	0,87	2,69	1,19
CT 38	1,04	0,75	0,40	4,99	0,93	2,81	1,30
CT 39	0,77	0,16	1,17	3,50	0,52	1,82	0,98
CT 40	0,80	0,20	1,34	4,12	1,11	3,17	1,32
CT 41	1,25	0,34	1,84	8,31	1,11	3,36	1,42
CT 42	0,70	0,14	1,02	3,85	0,48	1,83	0,92
CT 43	0,92	0,17	1,28	4,27	0,83	3,84	1,61
CT 44	1,98	0,66	3,19	37,97	1,48	4,52	1,90
Promedio	1,39	0,73	1,21	7,17	1,04	3,26	1,46
Desv. típica	0,43	0,51	0,96	5,34	0,47	1,41	0,57
Percentil 95	1,98	1,63	3,34	11,94	1,90	5,98	2,56
Percentil 50	1,35	0,71	0,97	5,96	0,94	2,90	1,34
Percentil 5	0,81	0,14	0,32	3,50	0,48	1,59	0,80

Las principales fuentes de compuestos orgánicos volátiles en los núcleos urbanos son los vehículos, incluyendo las emisiones procedentes de los tubos de escape y las producidas por la evaporación directa.

En la Tabla VII.10 y en la Figura VII.17 se observan valores particularmente altos de concentración en aire para tolueno en los algunos puntos de muestreo (el tolueno y los xilenos son más abundantes en las gasolinas). Entre estos, el Punto CT 3 (al oeste), en el cual, además de ser alta la concentración de tolueno (y del resto de COV estudiados), la de NO_2 es de las más elevadas, sin embargo es uno de los puntos de menor concentración de ozono.

Se puede deber a que se encuentra al resguardo de una colina, por lo que la dispersión de contaminantes aparece bastante impedida, en la dirección habitual de dispersión horizontal.

El Punto CT 30, está situado en una de las principales entradas a la ciudad, con un intenso tráfico rodado y el CT 44, con un pico mucho más importante, debido probablemente a la existencia de otros focos de emisión. Por estar situado junto al Astillero de Cartagena y al Arsenal militar, es posible que este valor tan alto en la concentración de tolueno se deba a emisiones difusas procedentes de las pinturas y disolventes aquí utilizados, ya que esta es una de las dos direcciones de viento predominantes (tanto en la semana de muestreo como a lo largo del año). Asimismo, se debe remarcar, que la dispersión de contaminantes en esta zona está altamente impedida por la presencia del Cerro de la Atalaya.

En la figura VII.15 se muestra la concentración de benceno en cada punto de muestreo, ya que es el único de los COV regulado por la legislación vigente, y en la figura VII.16 se ha representado de forma acumulada la concentración relativa de cada sustancia química, eliminando el punto 44, que quedaría fuera de escala, por los motivos anteriormente indicados.

En los mapas de concentración se observa como además del tolueno, otros COV se encuentran en concentraciones elevadas en ciertos puntos de muestreo, probablemente, esto ocurre porque en estas áreas la dispersión horizontal se ve dificultada por estar al resguardo del viento, aunque no se descarta la existencia de otras fuentes adicionales al tráfico de vehículos, bien de origen industrial, bien de los disolventes y pinturas utilizadas en el citado astillero.

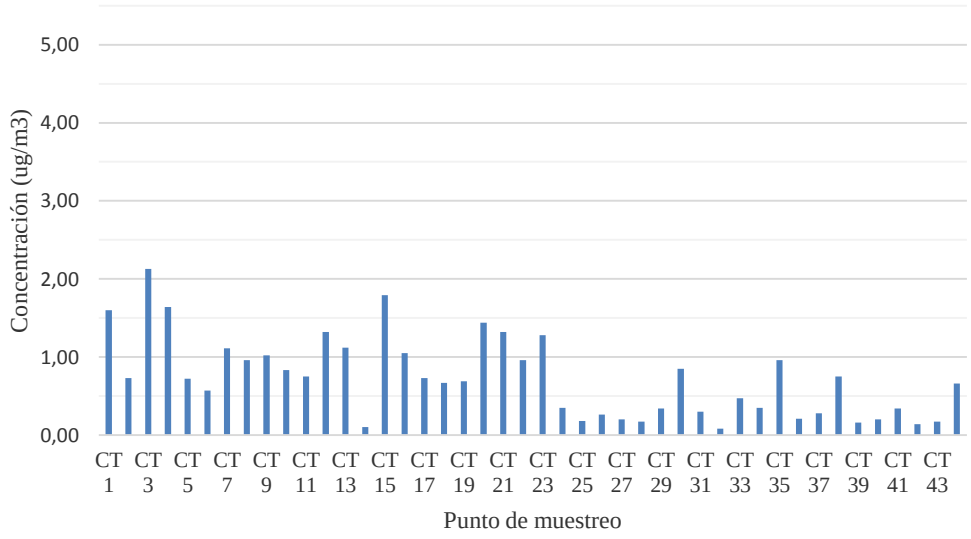


Figura VII.15. Concentración de benceno en los puntos de muestreo

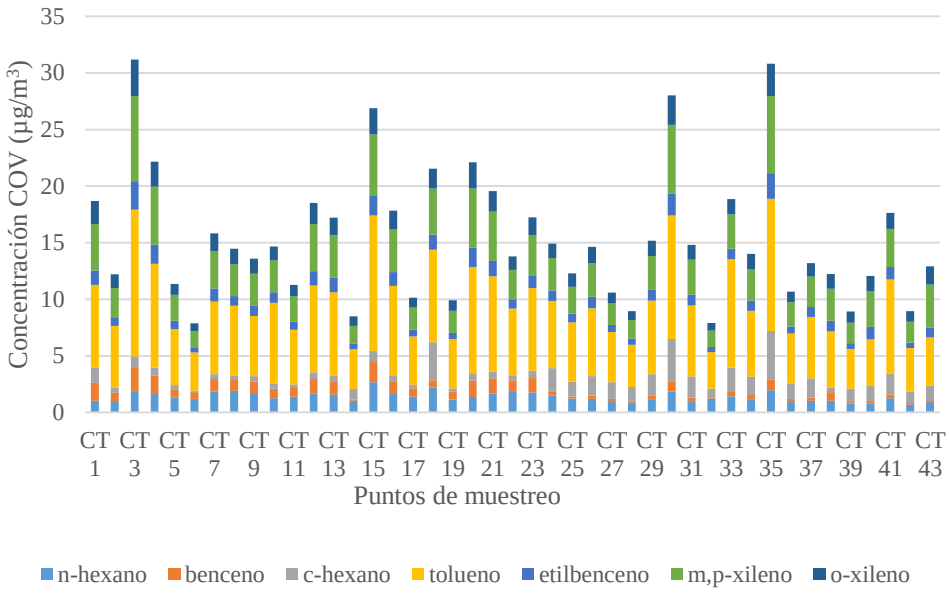


Figura VII.16. Concentración de los distintos COV estudiados en los puntos de muestreo (sin el punto CT 44)

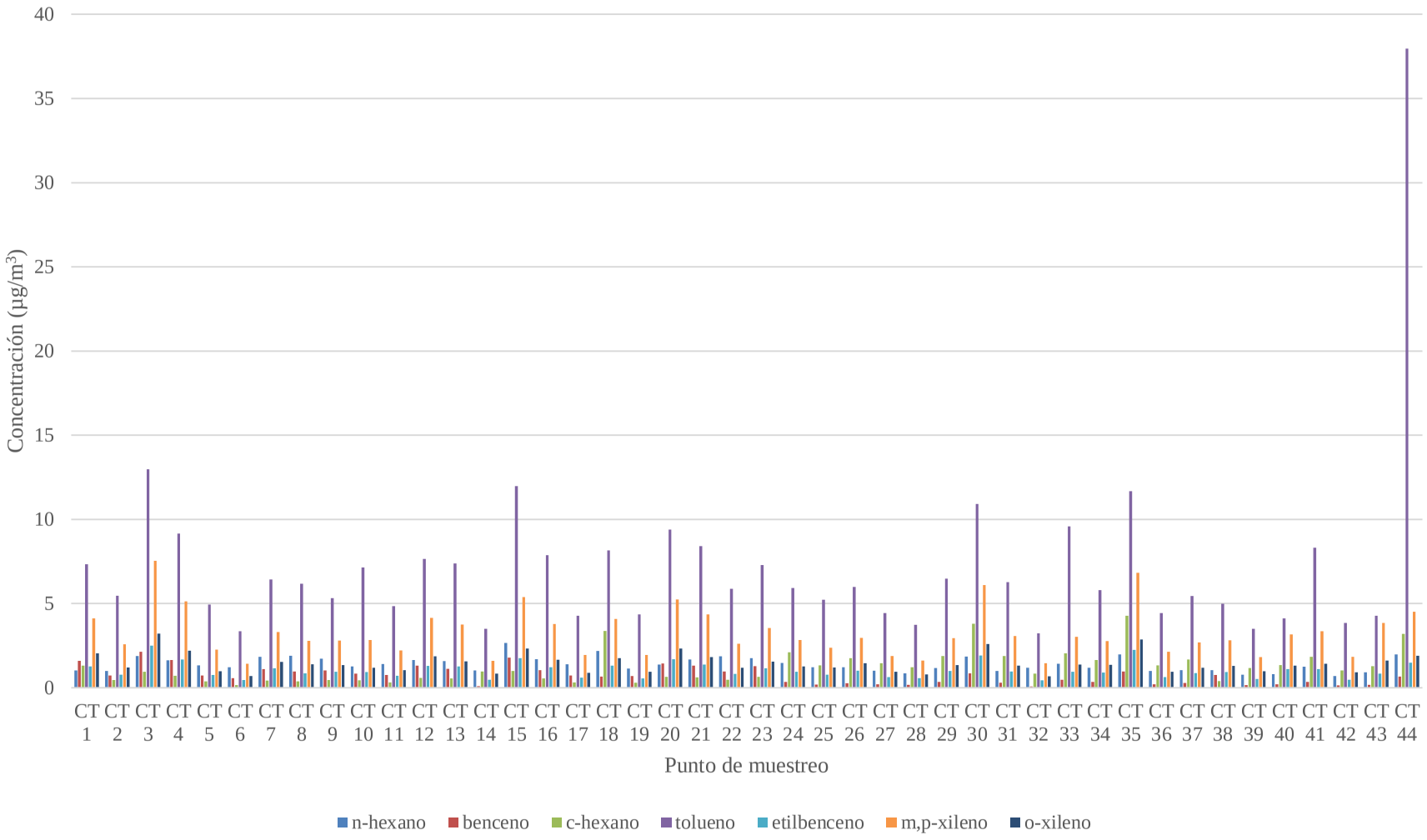


Figura VII.17. Concentración de los distintos COV estudiados en los puntos de muestreo

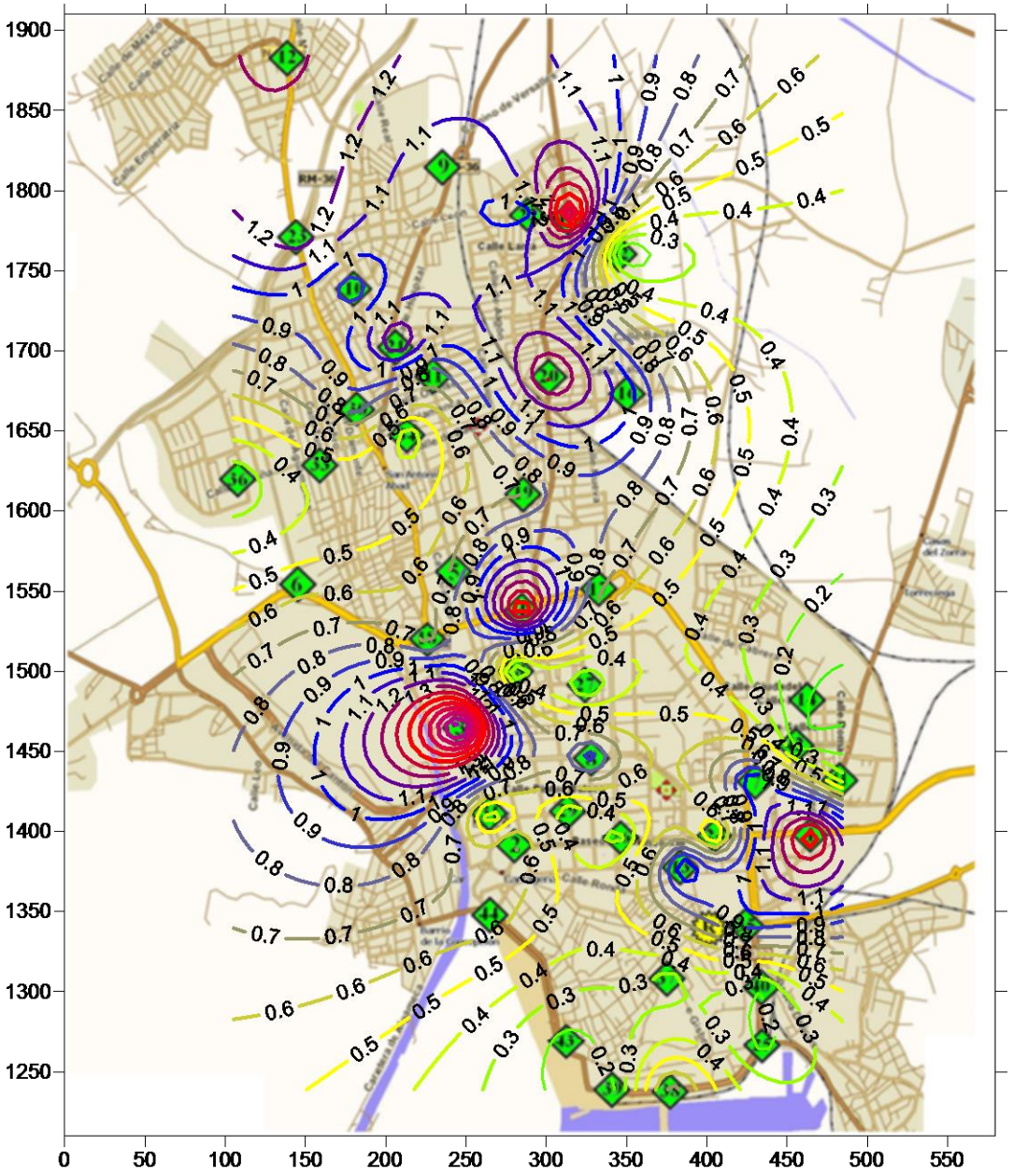


Figura VII.18. Mapa de isoconcentración de benceno en Cartagena

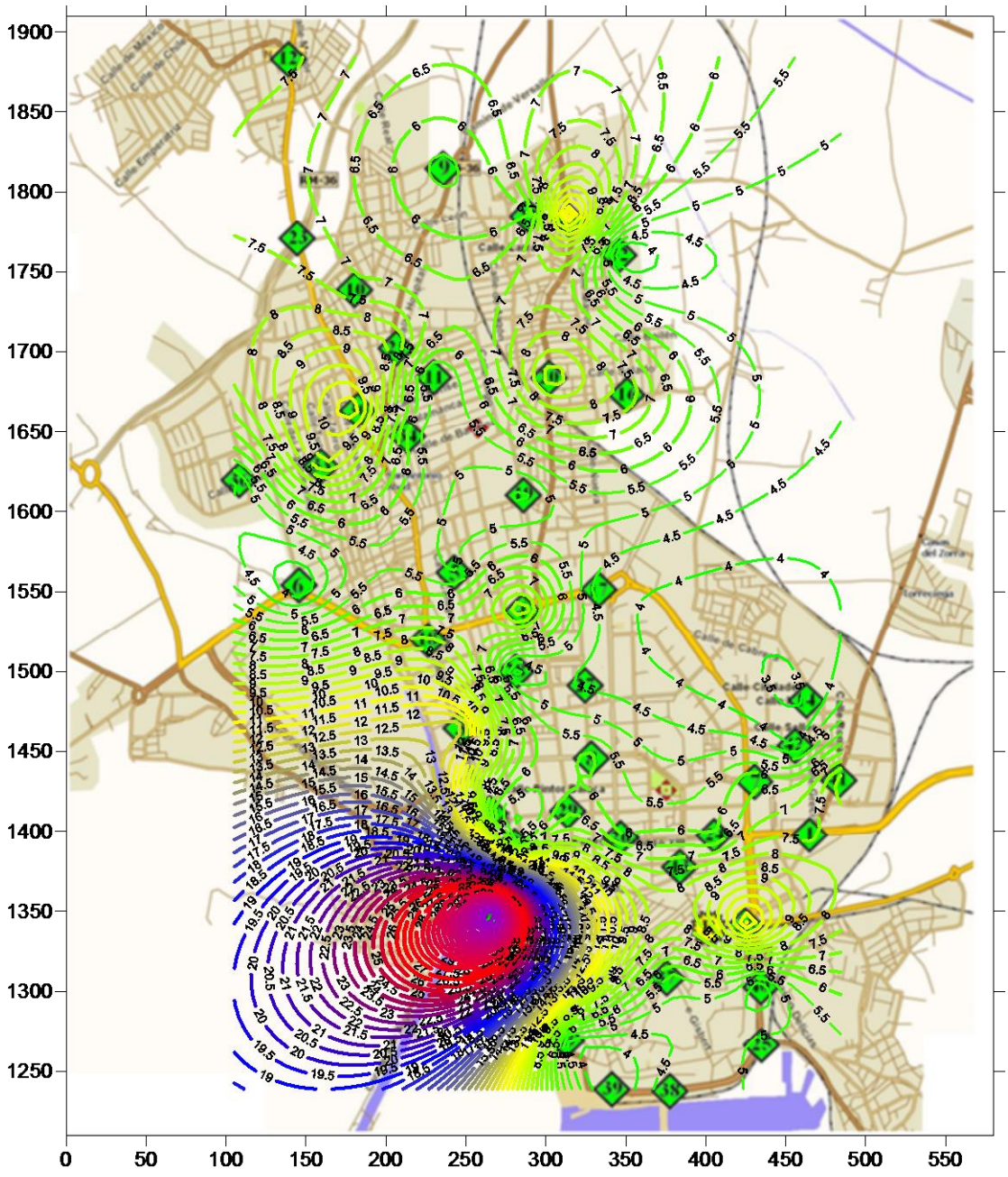


Figura VII.19. Mapa de isoconcentración de tolueno en Cartagena

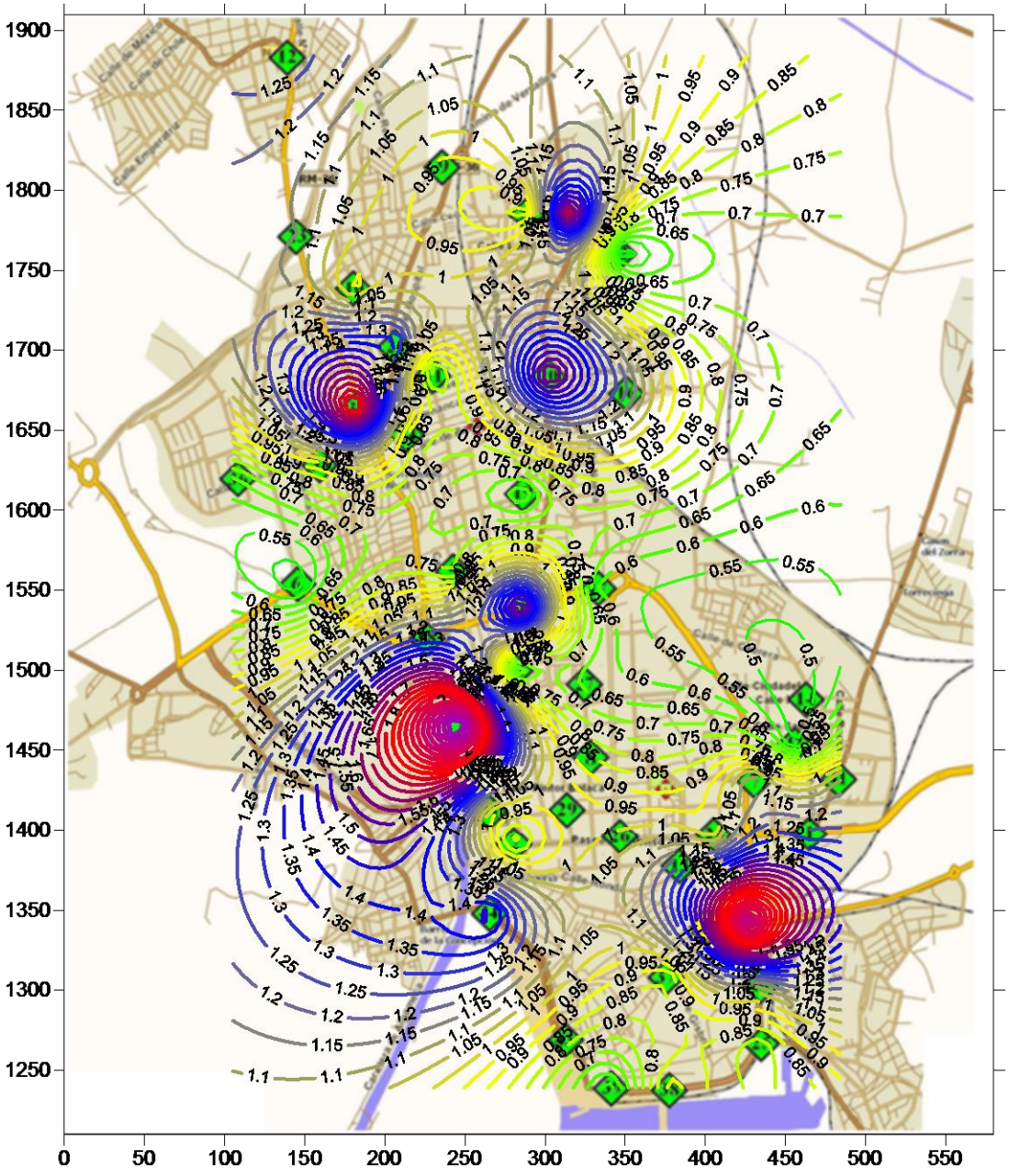


Figura VII.20. Mapa de isoconcentración de etilbenceno en Cartagena

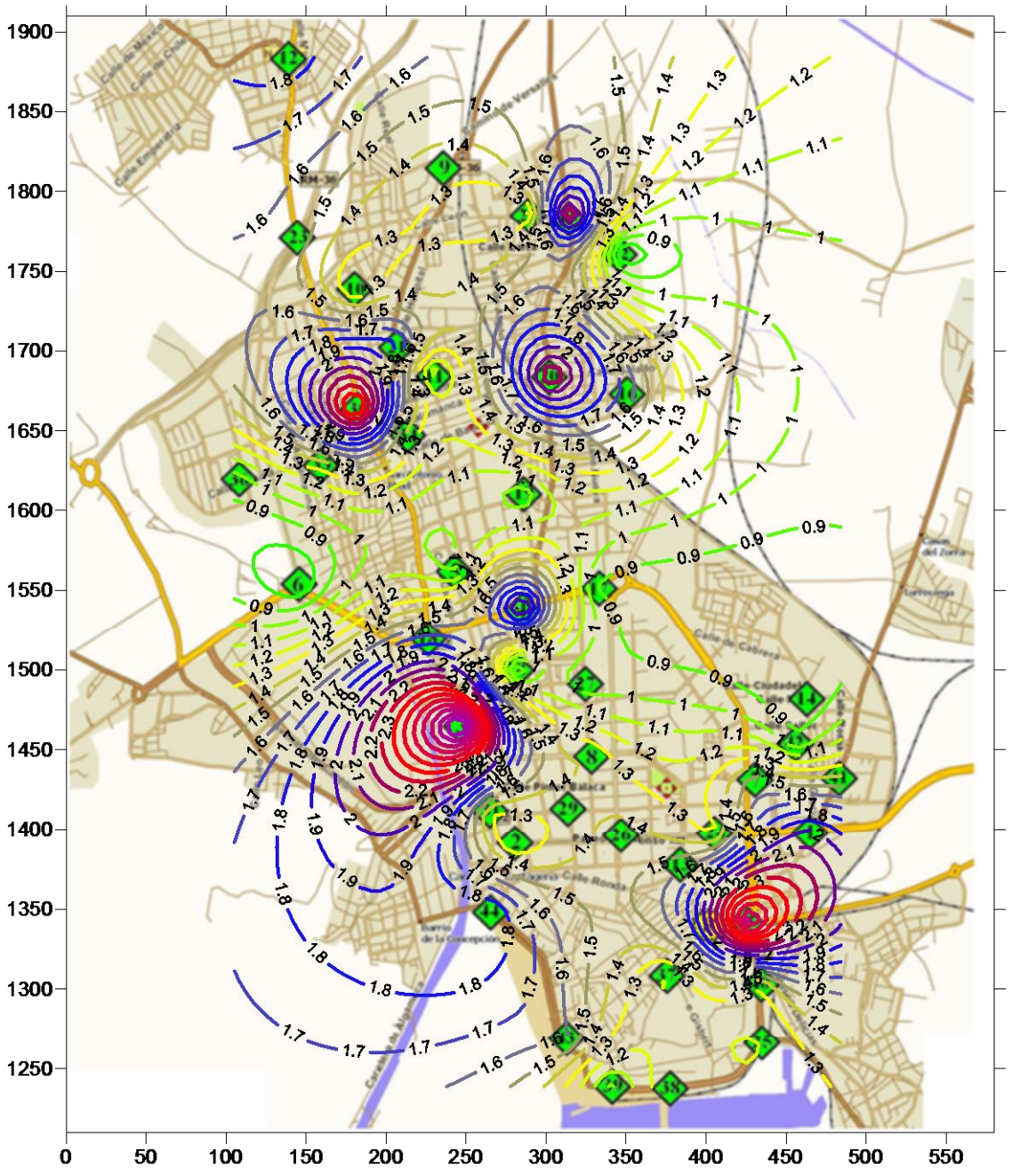


Figura VII.21. Mapa de isoconcentración de o-xileno en Cartagena

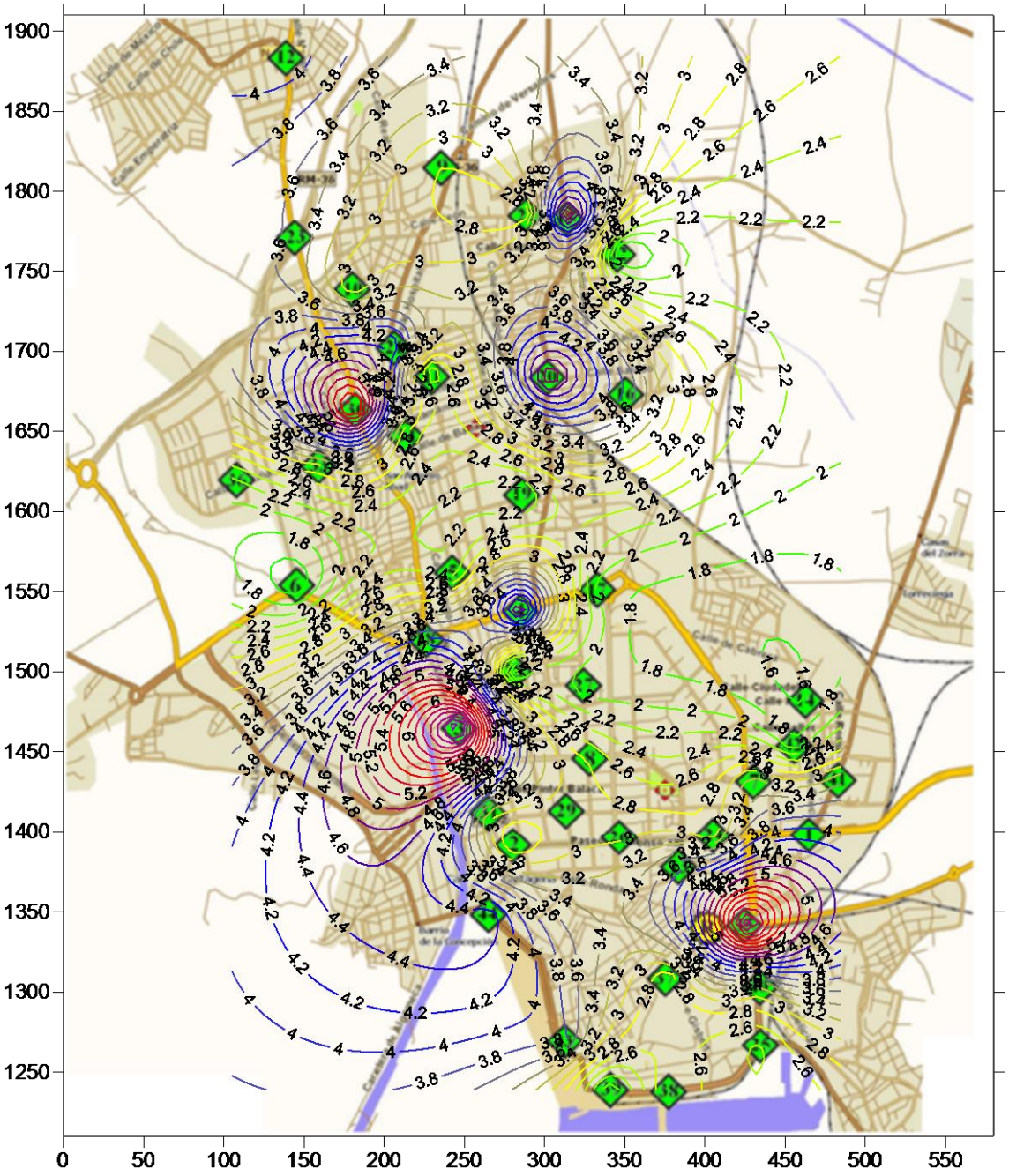


Figura VII.22. Mapa de isoconcentración de m,p-xileno en Cartagena

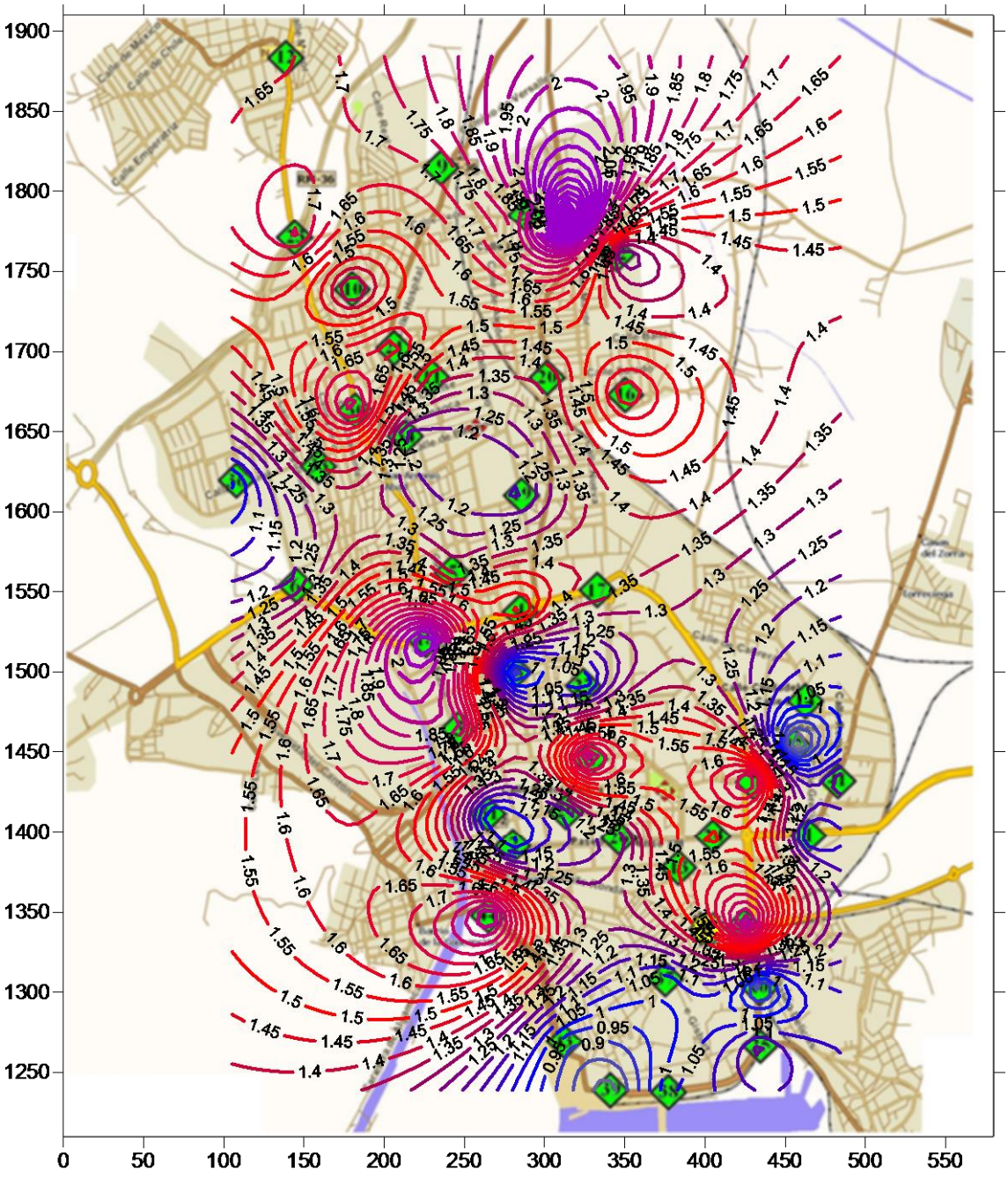


Figura VII.23. Mapa de isoconcentración de n-hexano en Cartagena

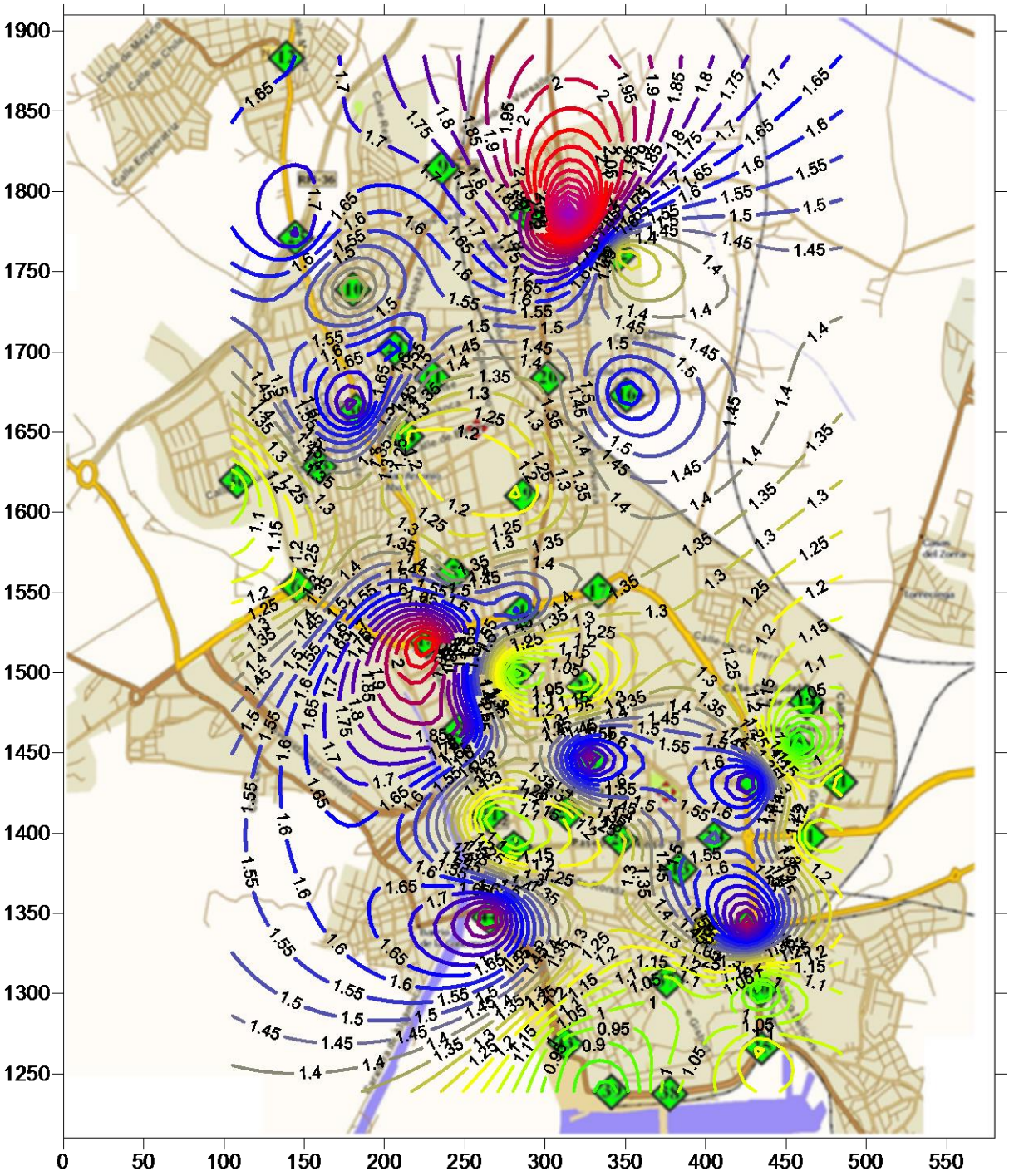


Figura VII.24. Mapa de isoconcentración de c-hexano en Cartagena

VII.3. Relación entre contaminantes

La mayor o menor acumulación de una sustancia química en el aire viene determinada fundamentalmente por su grado de dispersión y su velocidad de degradación.

El grado de dispersión depende principalmente de la estabilidad atmosférica (vertical), de la velocidad y dirección del viento (horizontal) y de la orografía del terreno. En cambio, la velocidad de degradación, es función de la reactividad del compuesto

químico, de su concentración en aire (ecuación cinética) y de la temperatura (ecuación de Arrhenius). La concentración final de cada contaminante vendrá determinada por el proceso que gobierne en cada momento y en cada caso.

VII.3.1.Relación entre las concentraciones de los distintos COV

Según las características fisico-químicas analizadas en el apartado V.3.3, los compuestos orgánicos estudiados, se pueden clasificar en dos grupos. Al primero pertenecen benceno, ciclohexano y n-hexano, compuestos ligeros y poco reactivos (degradación lenta y por tanto mayor vida media); y al segundo tolueno, etilbenceno y xilenos, compuestos en este caso más pesados pero que se degradan más rápidamente por ser más reactivos y tienen una menor vida media. En la Tabla VII.11 se pueden consultar los tiempos de vida media de los COV, en días, y las referencias de sus valores, aunque se debe tener en cuenta que estos tiempos dependen de la temperatura (ecuación de Arrhenius) y de la composición del aire en el que se encuentran, por lo que se van a considerar sólo a nivel orientativo.

Tabla VII.11. Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de los COV evaluados

Contaminante	**$t_{1/2}$**	**Referencia**
Benceno	9,5 días[28]	Atkinson (2000)
Tolueno	2,1 días[29]	Atkinson (2000)
Etilbenceno	1,5	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)
m-xileno	0,6	Pérez Juárez (2012)
p-xileno	1	Pérez Juárez (2012)
o-xileno	1	Pérez Juárez (2012)
Contaminante	**$t_{1/2}$**	**Referencia**
n-hexano	2,9	United States Environmental Protection Agency (EPA)
c-hexano	2,2	United States Environmental Protection Agency (EPA)

Con la finalidad de conocer la procedencia de los contaminantes evaluados (emisiones procedentes del tráfico de vehículos y casos en los que hay fuentes adicionales) y la capacidad de dispersión de los contaminantes en función de la

[28] El tiempo de vida media del benceno es de 9,5 días por reacción con radicales hidroxilo (por reacción con radicales nitrato es de más de 4 años y por reacción con ozono de más de 5 años).

[29] El tiempo de vida media del tolueno es de 2,1 días por reacción con radicales hidroxilo (por reacción con radicales nitrato es de 1,8 años y por reacción con ozono de más de 4,5 años).

ventilación de la zona, se ha representado la relación existente entre las concentraciones de los distintos contaminantes estudiados en cada punto de muestreo.

Para que el estudio sea sistemático y poder extraer conclusiones adecuadas, se han representado las relaciones (o ratios) de las concentraciones de todos los contaminantes frente al benceno (poco reactivo) en primera instancia, y en segunda frente al o-xileno (más reactivo).

VII.3.1.1. Estudio de COV de reactividad y velocidad de reacción similar

VII.3.1.1.1. Relación entre las concentraciones de COV con velocidad de degradación lenta

En primer lugar, se han comparado las relaciones o ratios entre las concentraciones de los tres compuestos más ligeros y de menor reactividad en aire, es decir, los que tienen unas velocidades de degradación más baja. Por tener un mayor tiempo de vida media en la atmósfera, la concentración en aire de estos compuestos se va a ver muy influenciada por los fenómenos dispersivos de la zona.

Se ha tomado como referencia el benceno ya que, en ambientes urbanos, su presencia en el aire procede casi exclusivamente del tráfico, y es el único de los contaminantes orgánicos estudiados que está regulado por la legislación vigente.

Al representar las concentraciones de n-hexano y c-hexano frente a benceno (ratios) se aprecian dos rectas de distinta pendiente, como se puede ver en las Figuras VII.25 y VII.26.

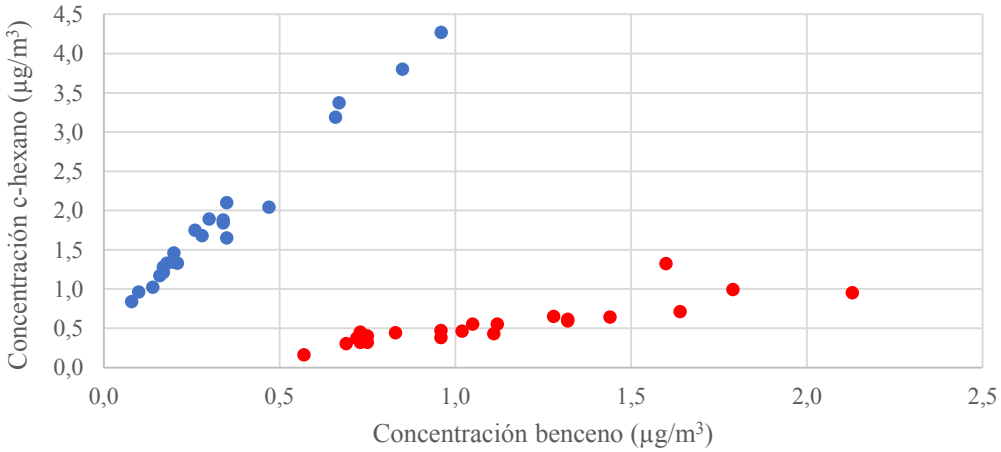


Figura VII.25. Concentración de c-hexano respecto a benceno en cada punto de muestreo

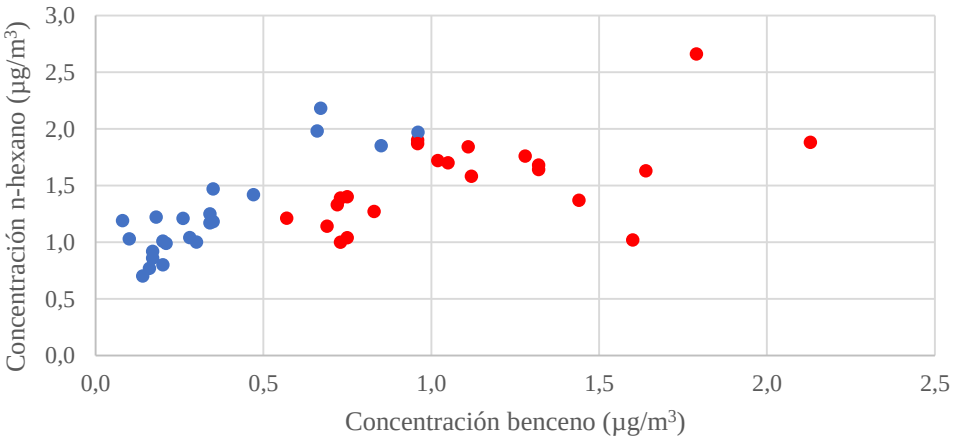


Figura VII.26. Concentración de n-hexano respecto a benceno en cada punto de muestreo

Para estudiar las características de las zonas donde están ubicados los puntos de muestreo y poder entender las diferentes tendencias de los ratios encontrados, se han identificado y situado sobre el mapa de Cartagena los puntos de muestreo, señalando en rojo los pertenecientes a la recta de mayor pendiente en cada caso (Figura VII.27).

Se observa que, del total de 44 puntos de muestreo, en los dos casos (Figuras VII.25 y VII.26), tanto la recta de mayor pendiente, como la de menor, están formadas por los mismos puntos de muestreo, lo que apunta a que la diferencia entre una y otra recta se debe más a la zona en la que se han tomado las muestras que al tipo de contaminante estudiado.

Los valores más bajos de concentración de benceno en aire corresponden, en ambos casos, a la recta de mayor pendiente. Dado que la estabilidad atmosférica es equivalente de forma simultánea en toda la ciudad, parece que la dispersión vertical no debería ser un aspecto diferenciador y, puesto que todos son compuestos ligeros, el factor controlante debería estar en la dispersión horizontal, cuyo responsable es el viento. Según esto, y tras evaluar la zona in situ, se podría estimar que la diferencia entre ambos comportamientos se puede atribuir a la existencia de zonas de diferente aireación en la ciudad.

En la recta de mayor pendiente (puntos azules), por tanto, se encontrarían representados los puntos de muestreo situados en zonas en las que (por tener buena aireación) la dispersión horizontal está favorecida y estos contaminantes ligeros se

dispersan con facilidad, coincidiendo la concentración encontrada a la típica de su fuente de emisión (el tráfico de vehículos). La segunda tendencia (puntos rojos) corresponde a puntos de muestreo situados en zonas de mala aireación, en la que el factor limitante de la concentración de los contaminantes es su velocidad de degradación, que al ser distinta para cada uno de ellos, da un perfil distinto al típico esperado para contaminantes procedentes del tráfico de vehículos.

La diferencia entre pendientes es más acusada para el ratio c-hexano/benceno que para el del n-hexano/benceno, debido a la mayor diferencia existente entre el tiempo de vida media entre el c-hexano y el benceno que entre el n-hexano y el benceno. Por tanto, en zonas de buena aireación la pendiente es similar, mientras que en las de peor aireación, como el factor controlante es la reactividad en aire de los contaminantes, la pendiente varía de una Figura a otra.

Según lo estudiado en la sección VII.1.1 el régimen de vientos de la semana de muestreo es bastante representativo del total anual, por lo que se podría generalizar señalando que en las zonas identificadas como de mala aireación en este análisis, la dispersión horizontal se vería impedida durante todo el año.

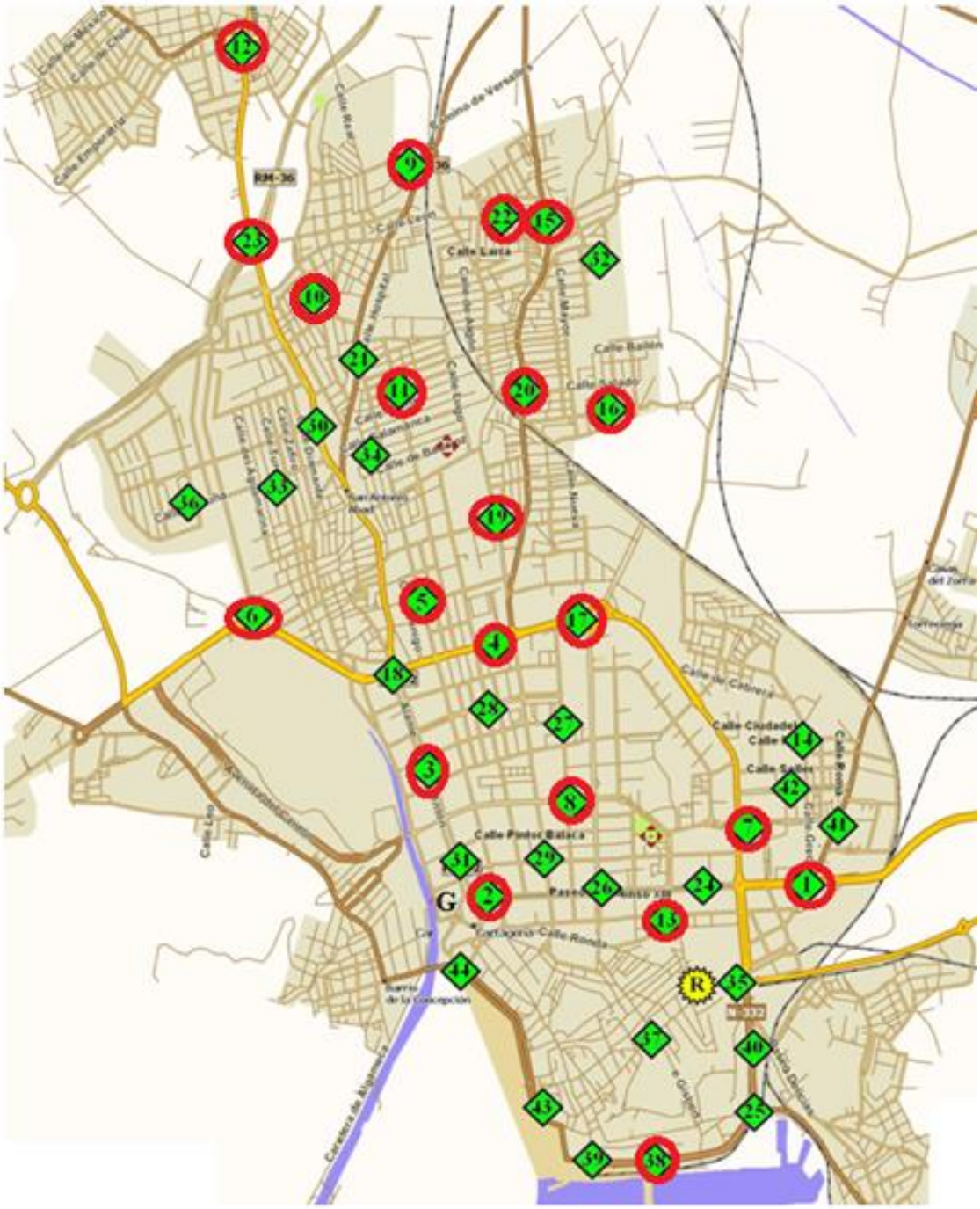


Figura VII.27. Identificación de los puntos de muestreo situados en zonas de mala aireación según los ratios estudiados. (Señalados en rojo los puntos en los que no se encuentra favorecida la dispersión horizontal)

VII.3.1.1.2. Relación entre las concentraciones de COV con velocidad de degradación rápida

Al comparar las relaciones entre las concentraciones de los contaminantes de reactividad parecida y velocidad de degradación rápida en cada punto de muestreo, no se aprecian dos tendencias tan marcadas entre las zonas de buena y de mala aireación.

La concentración en aire de estos contaminantes, por ser más reactivos y tener unos tiempos de vida bastante menores, se va a ver mucho menos influenciada por las características de la zona, ya que el factor controlante de su concentración va a ser su velocidad de emisión y no tanto la velocidad de dispersión.

En las Figuras VII.28, VII.29 y VII.30 se traduce en una única recta (o dos casi coincidentes), haciendo pensar que la presencia de estos contaminantes en el aire de Cartagena se debe fundamentalmente al tráfico de vehículos.

Hay un punto que se desvía de la tendencia general, correspondiente al CT 44 que está situado en las inmediaciones del Astillero y Arsenal Militar donde se trabaja con pinturas de base toluénica.

La representación de relación de concentración en función de la velocidad de degradación de los contaminantes químicos constituye un método sencillo para la identificación de zonas dentro del casco urbano de una ciudad donde existen fuentes adicionales de contaminantes ya que, los puntos en los que hay una contribución adicional se encontrarían fuera de la tendencia general.

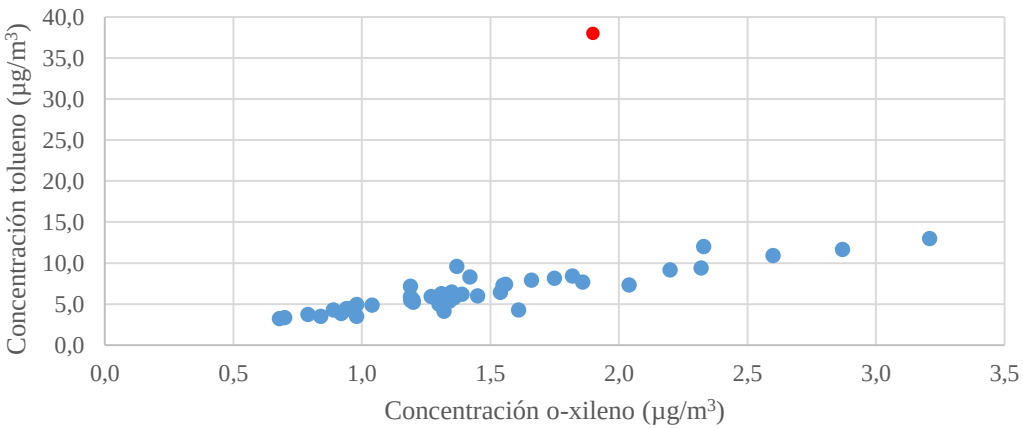


Figura VII.28. Concentración de tolueno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

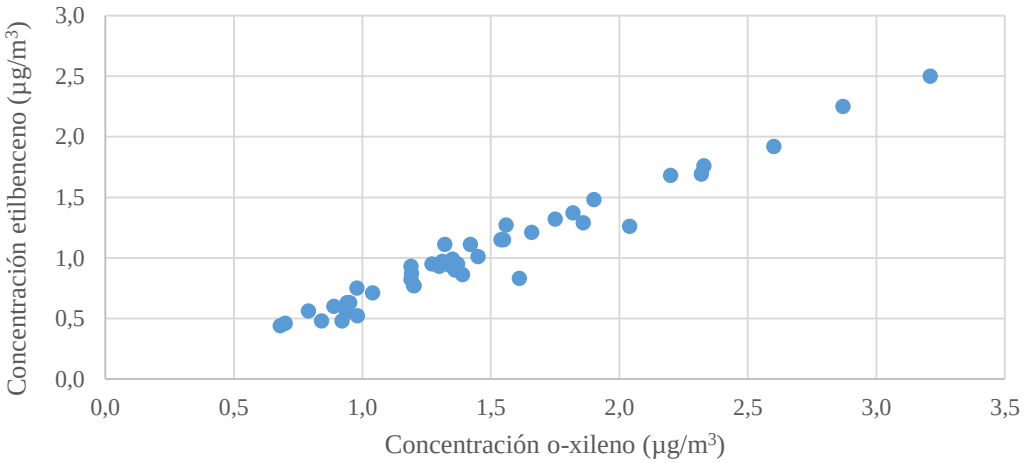


Figura VII.29. Concentración de etilbenceno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

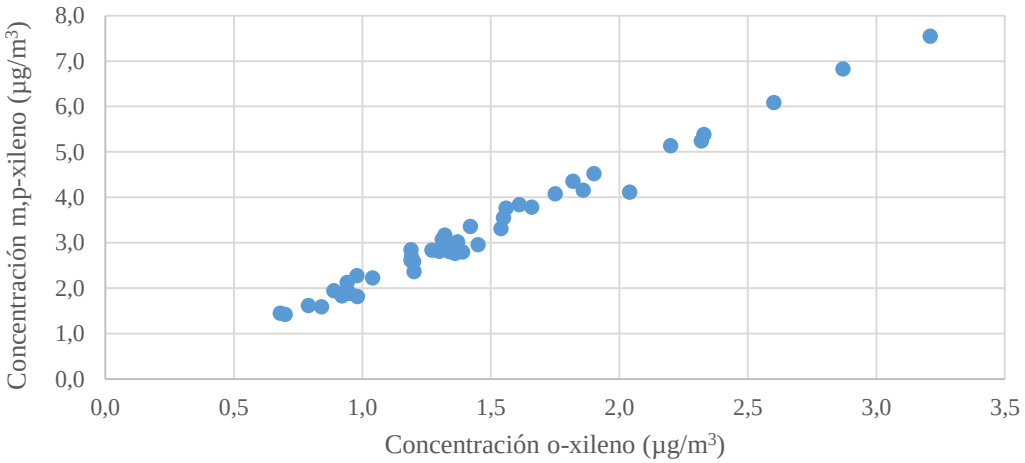


Figura VII.30. Concentración de m,p-xileno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

VII.3.1.2. Relación entre las concentraciones de COV con reactividad y velocidad de degradación diferente.

Por último, al estudiar las relaciones entre las concentraciones de los contaminantes de distinta velocidad de degradación se observa, al igual que ocurría en la comparación de compuestos orgánicos volátiles de degradación lenta, dos tendencias diferentes.

Si se representa la concentración de compuestos orgánicos de degradación rápida, frente a benceno (ligero y de degradación más lenta) se puede ver como los valores más bajos de contaminación se encuentran en las zonas de buena aireación (identificados en color azul en las gráficas), situándose los valores más altos de concentración (identificados en color rojo en las gráficas) en las zonas en las que se encuentra más impedida la dispersión horizontal ya que la presencia de benceno vendría controlada por su velocidad de degradación.

En caso de representar compuestos de degradación lenta frente a o-xileno (más pesado y de degradación más rápida), no se aprecia esta diferencia ya que, debido a que el contaminante que está en abscisas es de degradación rápida, y aunque la dispersión en la zona esté impedida, su tiempo de vida media es bajo.

De nuevo el punto CT 44, aparece fuera de las dos rectas, confirmando la hipótesis mantenida de la existencia de fuentes adicionales al tráfico de vehículos.

VII.3.1.2.1. Relación entre las concentraciones de COV con velocidad de degradación rápida frente a lenta

Siguiendo la misma metodología, se ha representado la relación entre la concentración de los COV de velocidad de degradación más rápida (tolueno, etilbenceno y los tres isómeros del xileno) frente a benceno, obteniéndose, como en los casos anteriores, dos marcadas tendencias.

Si se comparan las Figuras VII.31, VII.32, VII.33 y VII.34 con las Figuras VII.25 y VII.26, en las que se representan los ratios de las concentraciones de COV de degradación lenta, se comprueba que, en todos ellos, cada una de las dos rectas está constituida por los mismos puntos de muestreo, con lo que se confirma la hipótesis de que, estas dos tendencias, se debe a la existencia de zonas de buena aireación (identificados en azul) o de mala aireación (identificados en rojo) dentro de la ciudad.

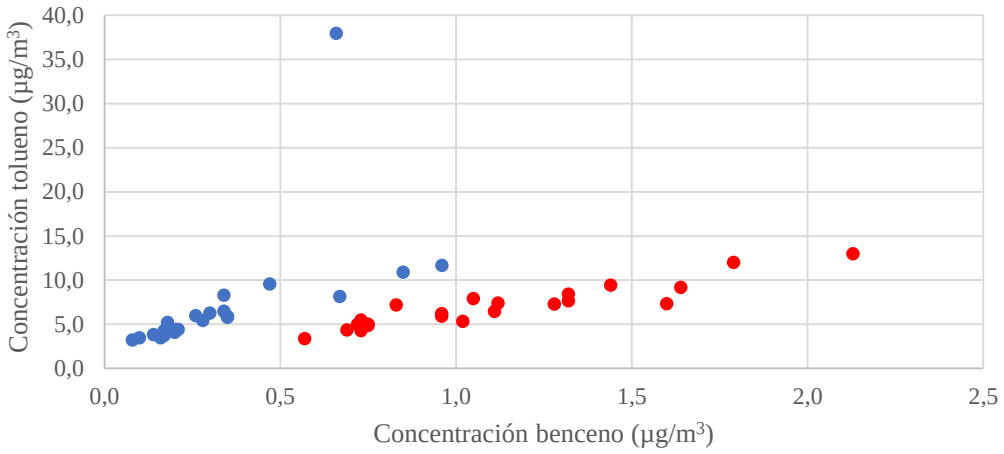


Figura VII.31. Concentración de tolueno respecto a benceno en cada punto de muestreo

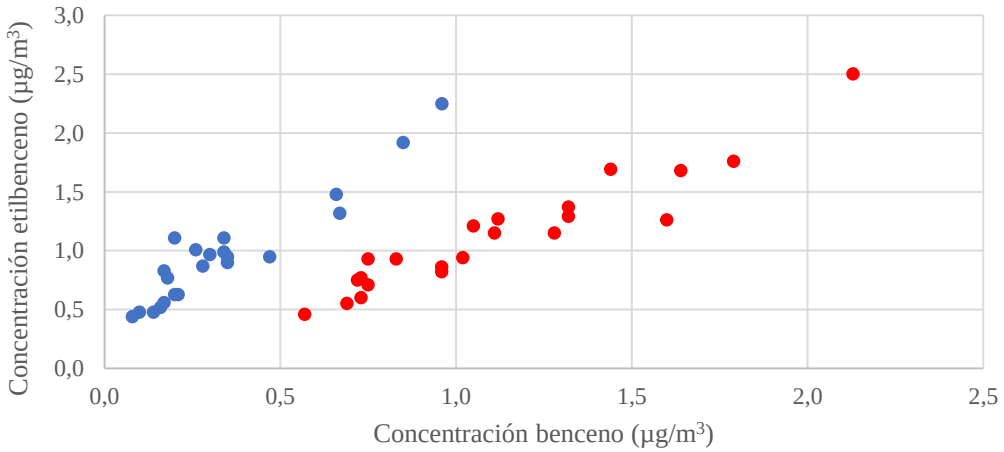


Figura VII.32. Concentración de etilbenceno respecto a benceno en cada punto de muestreo

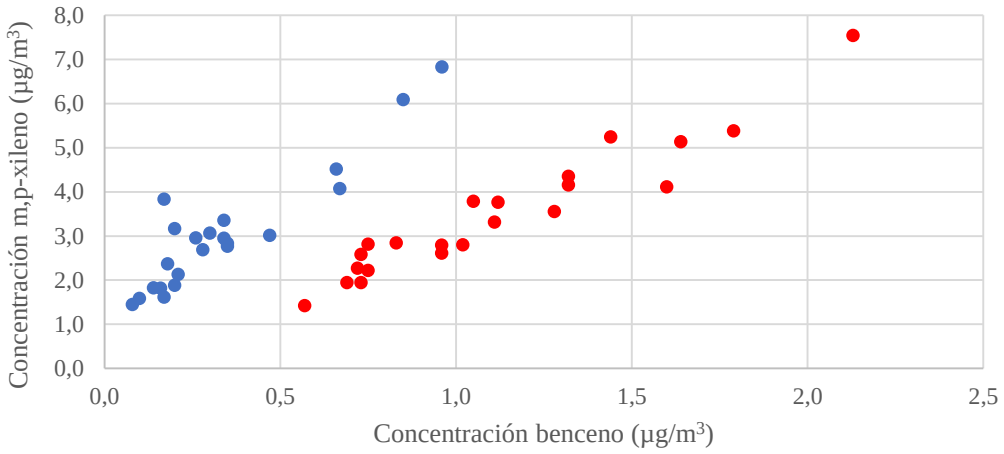


Figura VII.33. Concentración de m,p-xileno respecto a benceno en cada punto de muestreo

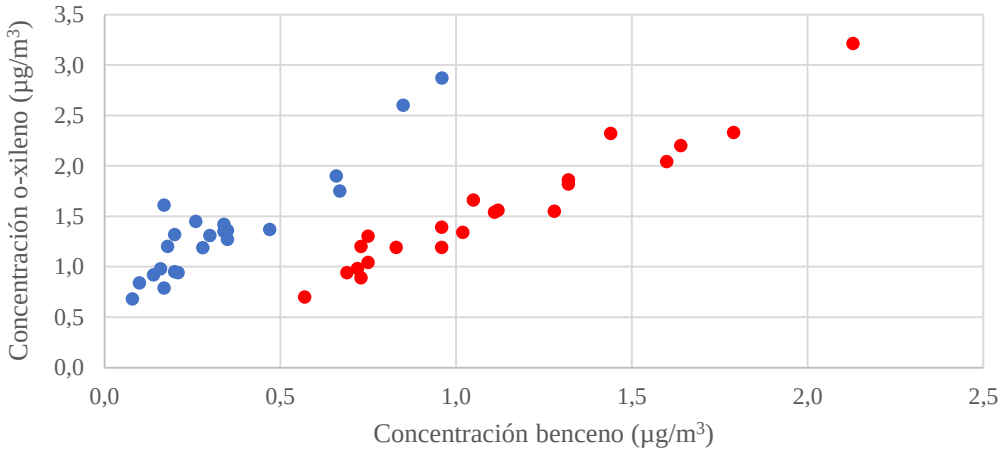


Figura VII.34. Concentración de o-xileno respecto a benceno en cada punto de muestreo

VII.3.1.2.2. Relación entre las concentraciones de COV con velocidad de degradación lenta frente a rápida

En último lugar, en las Figuras VII.35 a VII.37, se ha comparado el ratio de concentración de los compuestos orgánicos volátiles con velocidades de degradación más lenta (c-hexano, benceno y n-hexano) frente a o-xileno, que se trata de un compuesto con una mayor reactividad en aire y, cuya procedencia suele ser exclusiva del tráfico. Al igual que ocurría en los casos anteriores, se observan dos marcadas tendencias en forma de dos rectas de distinta pendiente. Debido a que la diferencia entre los tiempos de vida media benceno/o-xileno es mayor que entre n-hexano/o-xileno, en la primera gráfica se observan

las dos rectas con mucha más claridad que en la segunda. En estos casos, las zonas del núcleo urbano en las que la dispersión se encuentra más impedida aparecen representadas en la curva que se encuentra por encima, ya que, en ellas el factor controlante de la concentración de los compuestos químicos es su velocidad de degradación en aire.

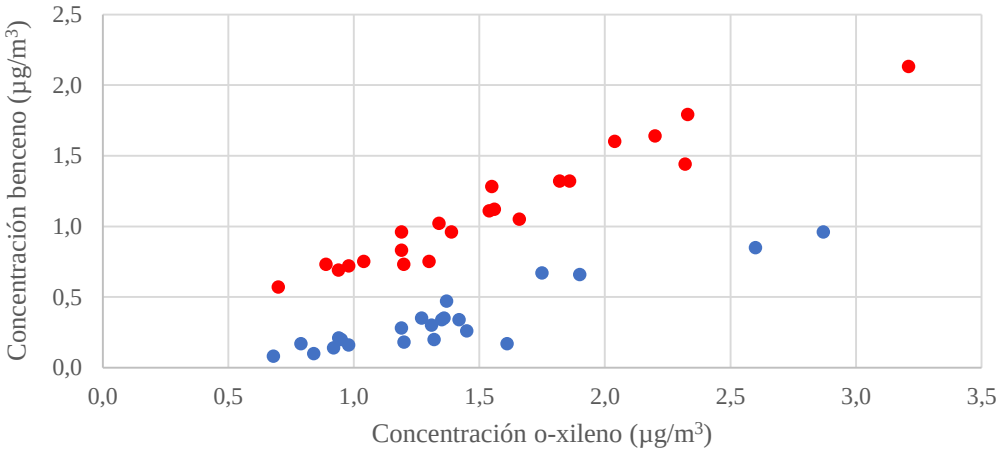


Figura VII.35. Concentración de benceno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

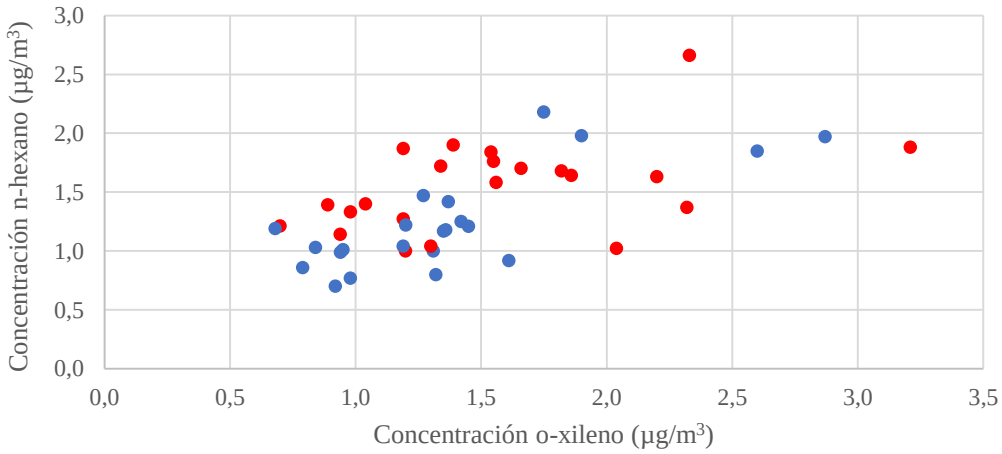


Figura VII.36. Concentración de n-hexano respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

En el caso del ratio de concentración ciclohexano/o-xileno, ambas rectas nuevamente están constituidas por los mismos puntos de muestreo que en los casos anteriores, pero en este caso, las rectas aparecen en posición contraria a lo que cabría esperar. Esta situación hace dudar del valor del tiempo de vida media tomado de la bibliografía del c-hexano, que probablemente es menor del propuesto en la Tabla VII.12.

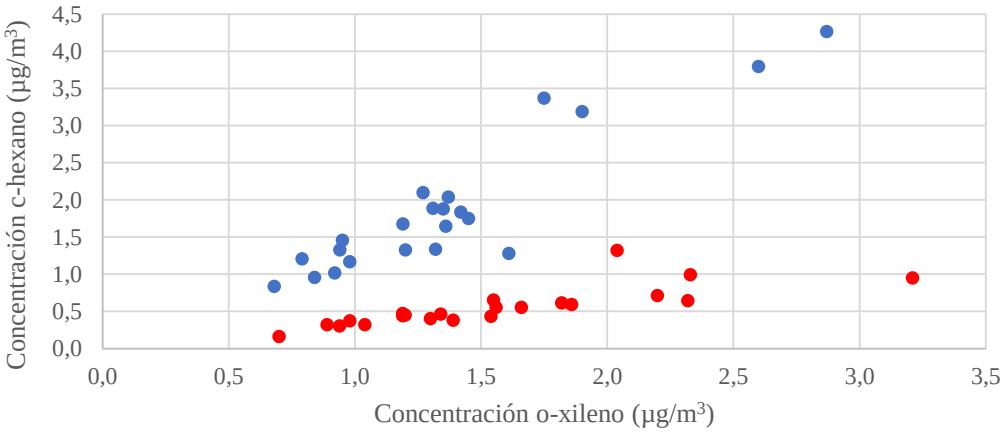


Figura VII.37. Concentración de c-hexano respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

VII.3.2. Estudio de la relación entre las concentraciones de ozono, NO_2 y COV

Las Figuras VII.38 a VII.41 muestran la relación entre las concentraciones de ozono y NO_2 frente a benceno y o-xileno respectivamente.

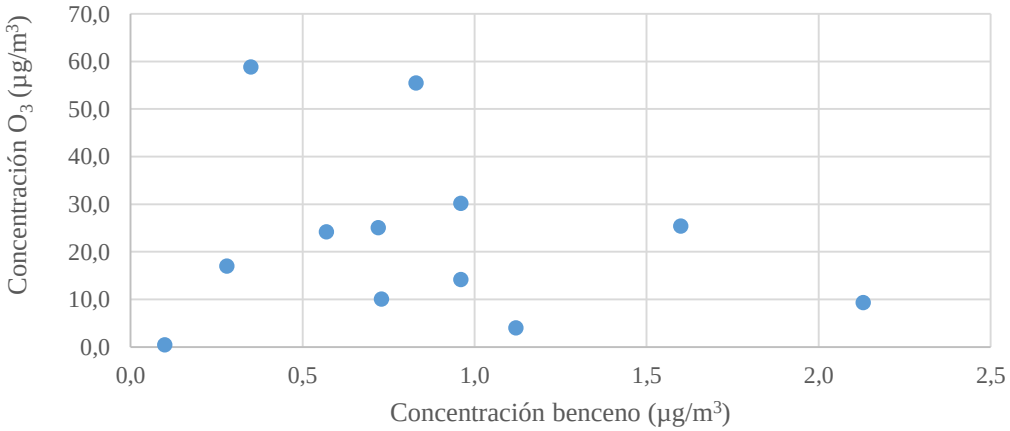


Figura VII.38. Concentraciones de ozono respecto a benceno en cada punto de muestreo

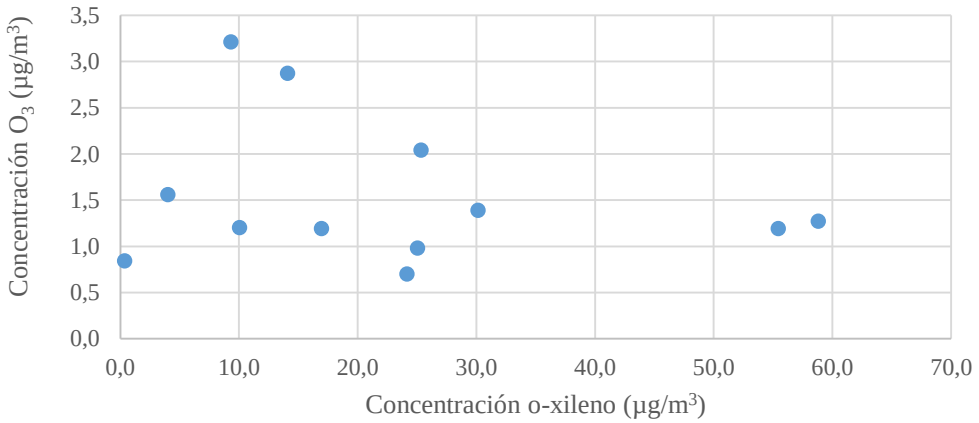


Figura VII.39. Concentraciones de ozono respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

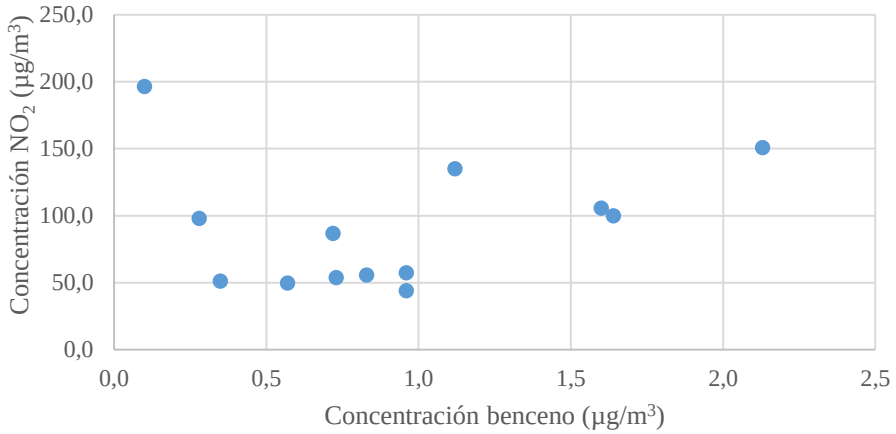


Figura VII.40. Concentraciones de NO_2 respecto a benceno en cada punto de muestreo

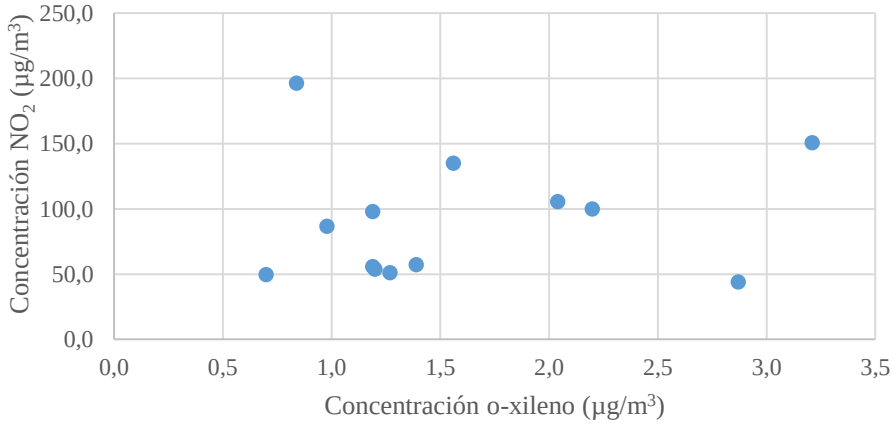


Figura VII.41. Concentraciones de NO_2 respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

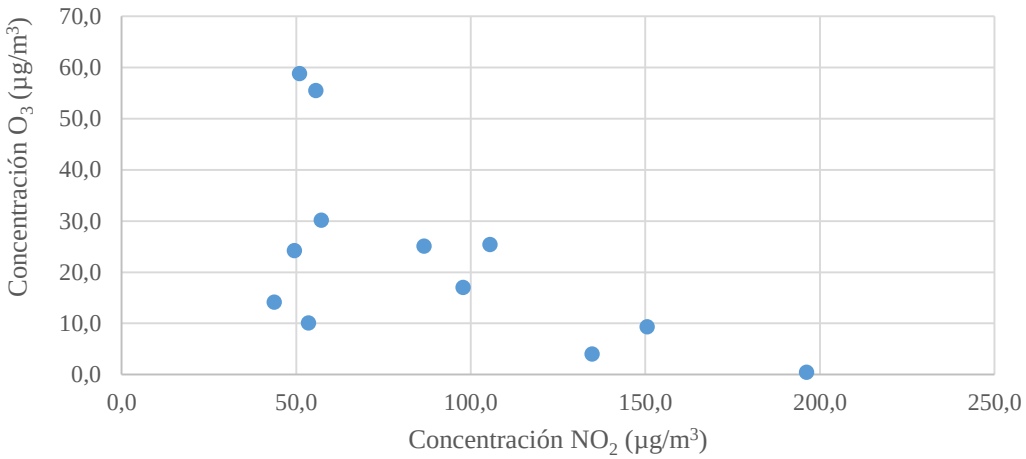


Figura VII.42. Concentraciones de ozono respecto a NO_2 en cada punto de muestreo

En cuanto a los ratios de concentración ozono/benceno y ozono/o-xileno (Figuras VII.41 y VII.42)), no se encuentra una dependencia directa. Esto indica que las reacciones de formación de ozono han sido muy rápidas como consecuencia de que, por la alta intensa de radiación solar, los precursores orgánicos han debido intervenir por vía radical libre en más de una reacción de transformación. Como se ha visto en el Capítulo V, la formación de ozono está relacionadada de forma directa con la concentración de óxidos de nitrógeno, es decir, las moléculas de NO_2 que se degradan originan ozono de forma inmediata. Esto queda evidenciado en la Figura VII.42, en la que, aunque a primera vista se observa una dispersión de valores, se intuye que hay una tendencia inversamente proporcional entre la concentración de ozono y la de NO_2.

Por otro lado, de los ratios de concentración NO_2/benceno y NO_2/o-xileno tampoco se encuentra una dependencia directa[3]).

La Figura VII.43 muestra las isopletas de concentración constante de ozono, en $\mu g/m^3$, en función de la concentración de NO_2 y COV (suma de todos los COV medidos) durante el periodo de muestreo.

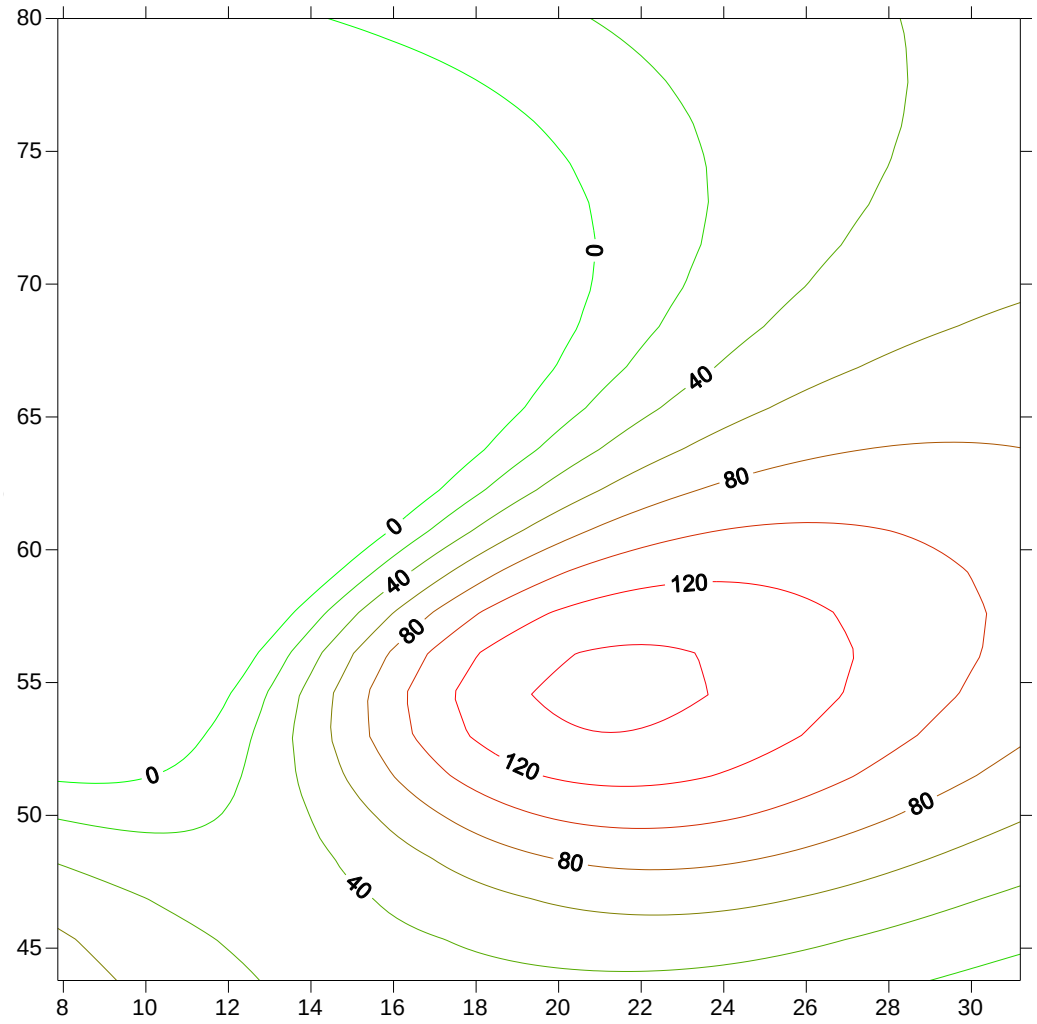


Figura VII.43. Diagrama de isopletas de ozono en función de la concenetración (en µg/m^3) de NO_2 (ordenadas) y COV totales (abcisas)

Para realizar este diagrama, se ha despreciado la medida correspondiente al punto CT4 por considerar que una concentración puntual tan elevada de ozono debe ser consecuencia de un error, como se ha descrito en el apartado VII.2.1.

El diagrama obtenido coincide con el diagrama típico de zonas urbanas expuesto en la Figura V.12, en el que un aumento en la concentración de COV conlleva un incremento de la de ozono, mientras que el dióxido de nitrógeno puede ocasionar aumentos o reducciones de la concentración de ozono.

VII.4. Comparación de los resultados del estudio con los obtenidos en la red de vigilancia de la CARM

VII.4.1. Ubicación del periodo de muestreo en los datos anuales

La evaluación de episodios de contaminación atmosférica a partir de la información de una estación de la Red de Vigilancia presenta la dificultad de que sólo se dispone de un punto de medida. Las concentraciones elevadas solamente se detectarían cuando coincidieran temporalmente con la dirección de viento desde el emisor a la estación de medida y el episodio álgido. Relacionando cronológicamente las direcciones predominantes del viento con las medidas de concentraciones elevadas se pueden establecer hipótesis que, aproximadamente, permitan justificar la procedencia de dichas emisiones, pero para ello debe realizarse un estudio cronológicamente extenso y producirse un número significativamente elevado de episodios emisivos. Una metodología más segura consiste en establecer una red de puntos de medida en Cartagena, como se ha llevado a cabo en este estudio para completar la información adquirida.

En la Figura VII.44, se indica la ubicación de las cuatro estaciones de medida próximas a Cartagena de la Red de Vigilancia de la CARM que se han tenido en cuenta para este estudio y cuyas características se han detallado en el capítulo VI.

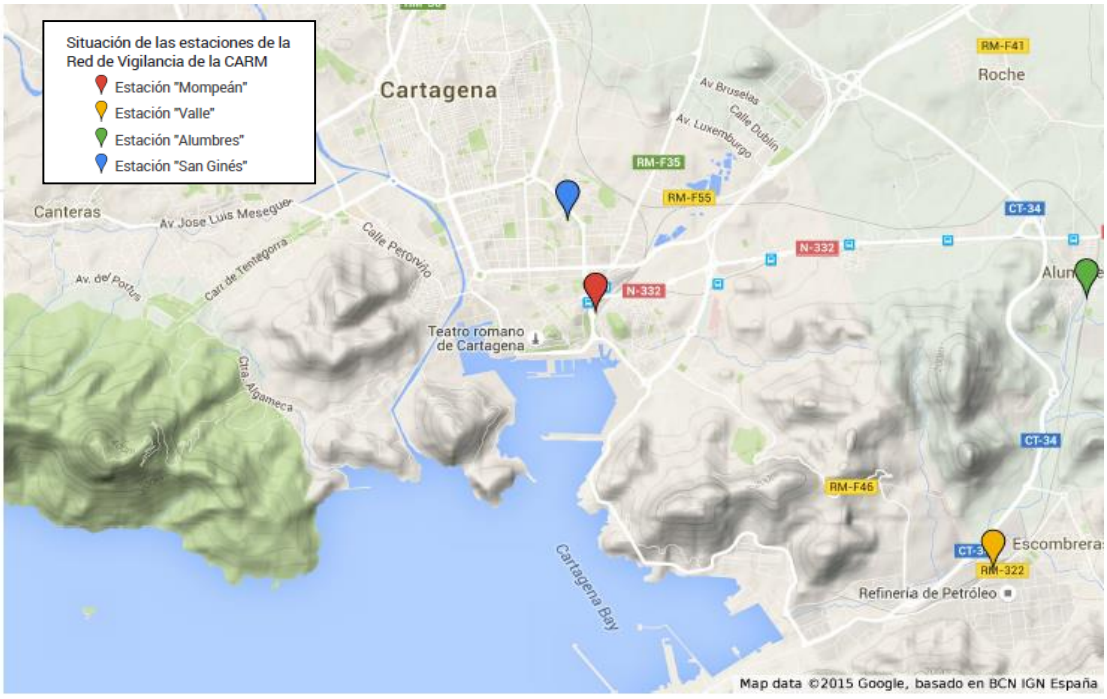


Figura VII.44. Situación de las Estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM en Cartagena

La metodología seguida en esta sección, ha consistido en ubicar el periodo de muestreo (marcado en rojo en cada Figura) dentro de los valores diarios de concentración de las distintas sustancias químicas suministrados por la Red de Vigilancia de la CARM, para el año 2009. A continuación se ha establecido una distribución de frecuencias de concentración para calcular el percentil correspondiente al periodo evaluado y comprobar si la campaña de medida ha sido representativa para dar valores de concentración de contaminantes en Cartagena y se han incluido Figuras representando la concentración diaria de los distintos contaminantes durante los años siguientes, para poder observar si durante el año 2009, la tendencia ha sido la habitual para Cartagena o si, por el contrario, se ha tratado de un año particular.

En las Figuras de esta sección, aparecen algunos huecos ya que no se dispone de los valores de concentración de todos los días debido a posibles roturas en los equipos analíticos.

VII.4.1.1. Tendencia anual de la concentración de ozono

Para el ozono, del año 2009 se dispone solo de datos diarios de concentración de la estación de San Ginés. En el Figura VII.45 se ha ubicado la semana de muestreo, coloreada de rojo, dentro de los datos anuales.

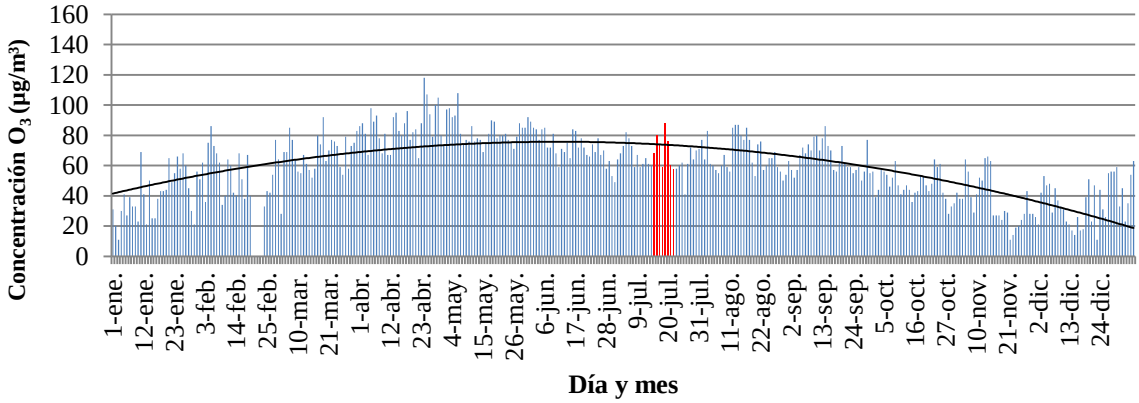


Figura VII.45. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

En la Figura VII.46, se ha representado el histograma de frecuencias acumuladas relativas de cada concentración de ozono, para los datos procedentes de la estación de San Ginés en Cartagena, a partir de los datos resumidos en la Tabla VII.12.

Para el cálculo del percentil (k) al que pertenece la concentración de O_3 de la campaña de muestreo respecto al total anual, se ha utilizado la siguiente expresión:

$$P_k = e_i + \frac{\frac{k \cdot N}{100} - F_{i-1}}{f_i} \cdot a_i \qquad \text{Ecuación VII.2.}$$

Siendo:

P_k: valor de concentración del percentil de orden k

$\frac{k \cdot N}{100}$: el lugar que ocupa el dato (siendo N el número total de datos de la muestra)

f_i: la frecuencia absoluta del intervalo al que pertenece el dato

F_i: la frecuencia acumulada del intervalo anterior al que pertenece el dato

a_i: nº de valores de cada intervalo

Tabla VII.12. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de O_3. Estación de Mompeán (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Rango de concentración O_3 (µg/m³)	Frecuencia absoluta (fi) (días)	Frecuencia acumulada (Fi) (días)	Frecuencia acumulada relativa (Ni)	% Frecuencia acumulada relativa	Frecuencia relativa (ni)
[0,10)	0	0	0,00	0,00%	0,00
[10,20)	9	9	0,02	2,49%	0,02
[20,30)	29	38	0,11	10,53%	0,08
[30,40)	27	65	0,18	18,01%	0,07
[40,50)	38	103	0,29	28,53%	0,11
[50,60)	64	167	0,46	46,26%	0,18
[60,70)	69	236	0,65	65,37%	0,19
[70,80)	62	298	0,83	82,55%	0,17
[80,90)	45	343	0,95	95,01%	0,12
[90,100)	13	356	0,99	98,61%	0,04
[110,120)	5	361	1,00	100,00%	0,01

Concentración media anual de O_3: 59,96 µg/m^3 (Estación de San Ginés, año 2009)

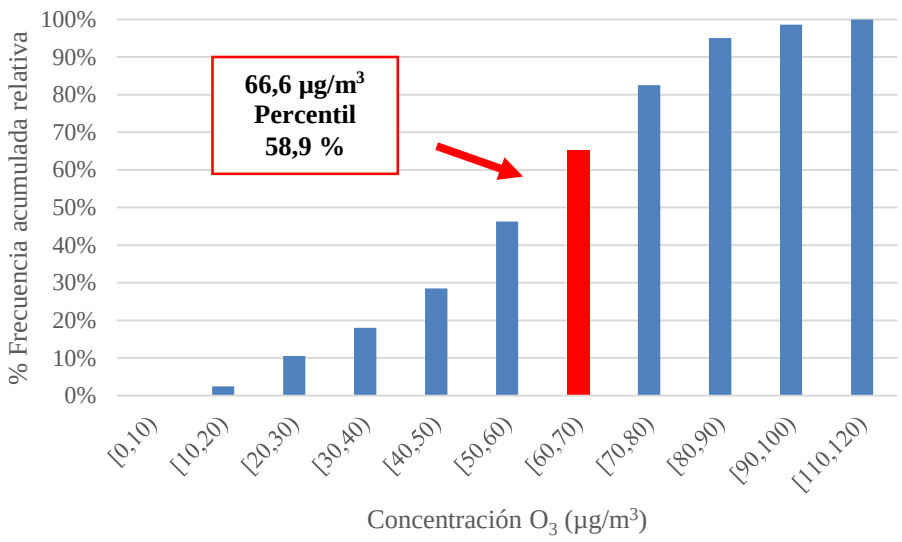


Figura VII.46. Histograma de distribución de frecuencia de ozono e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado (Datos Estación de San Ginés, año 2009)

El percentil de concentración de ozono en la semana evaluada respecto al conjunto anual es del 59%. Como era de esperar para un contaminante secundario de origen fotoquímico como es el ozono, los valores de concentración en aire obtenidos en el mes de julio, donde las altas temperaturas y la insolación favorecen su formación, se encuentran algo por encima del percentil 50. Aun así, y observando la tendencia anual recogida en la Figura VII.45, se puede concluir que la semana elegida para el muestreo ha sido bastante representativa de la situación general anual, no obstante, los resultados de concentración obtenidos estarían algo por encima de los valores medios anuales.

A continuación, se ha representado la concentración diaria de ozono a lo largo de los años 2010, 2011, 2012 y 2013, medidos por la Red de Vigilancia atmosférica de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, esta vez procedentes de la estación de Mompeán, ya que no se dispone de información de la concentración de ozono de la estación de San Ginés.

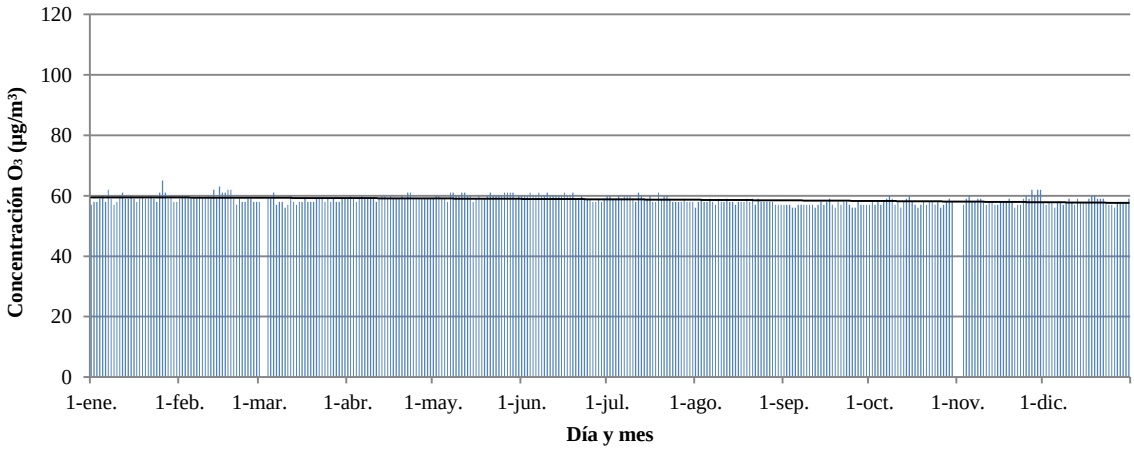


Figura VII. 47. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2010. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

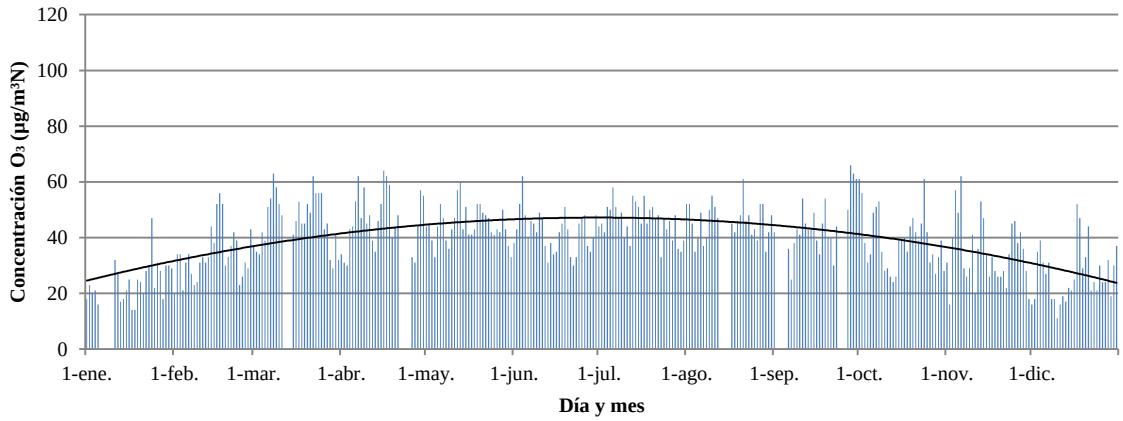


Figura VII. 48. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2011. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

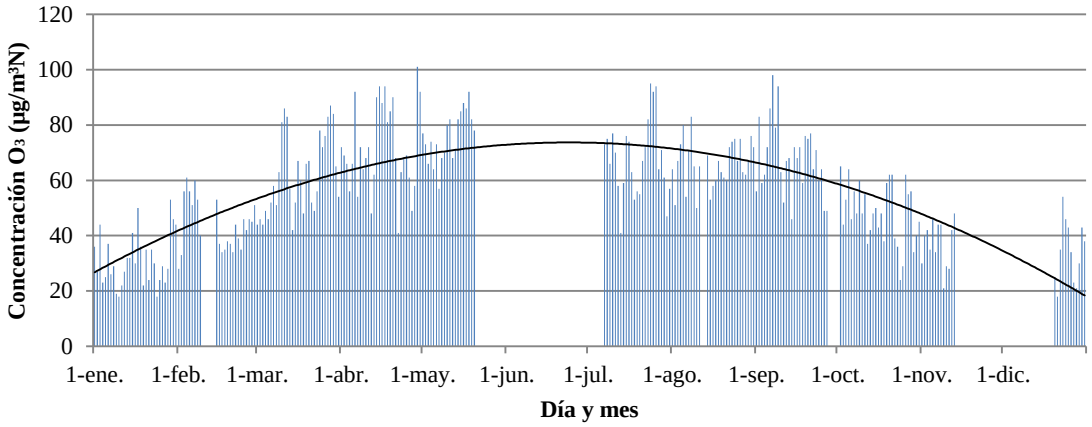


Figura VII. 49. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2012. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

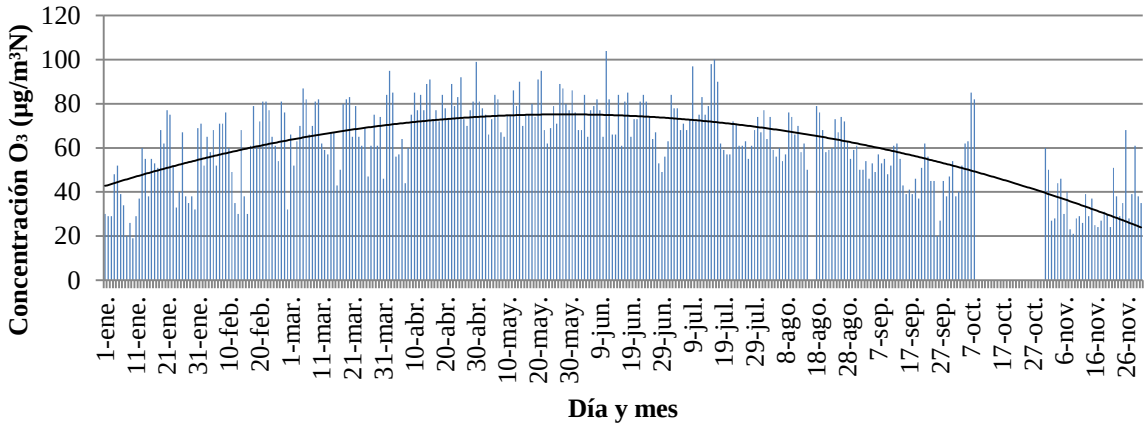


Figura VII. 50. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2013. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

En la mayoría se observa una mayor concentración durante los meses de mayor insolación, como cabe esperar para un contaminante de origen fotoquímico. Los huecos que presentan las Figuras VII.47 a 50 corresponden a averías en la estación de medida.

Sin embargo, en el año 2010 (Figura VII.47), se aprecian unos niveles más altos de lo habitual en los meses de menor insolación (enero-marzo), obteniéndose un perfil casi constante a lo largo del año. Unos valores anómalos de ozono, podrían justificarse atendiendo a que, aunque su ciclo de generación está condicionado por la luz solar, hay otros parámetros meteorológicos tales como la cobertura nubosa, la temperatura, la humedad relativa, la presión atmosférica y la velocidad y dirección del viento que ejercen

cierta influencia sobre la cinética de producción y distribución de esta especie química. Pero, todo parece apuntar a un mal funcionamiento de la Estación de Mompeán y su inoperancia a lo largo de este periodo.

VII.4.1.2. Tendencia anual de la concentración de dióxido de nitrógeno, NO_2, y de óxidos de nitrógeno, NOx

En este apartado, se ha ubicado la campaña de muestreo (señalado en rojo en las Figuras) en los datos anuales de NO_2 procedentes de las estaciones de Mompeán y San Ginés, respectivamente, de la Red de Vigilancia de la CARM

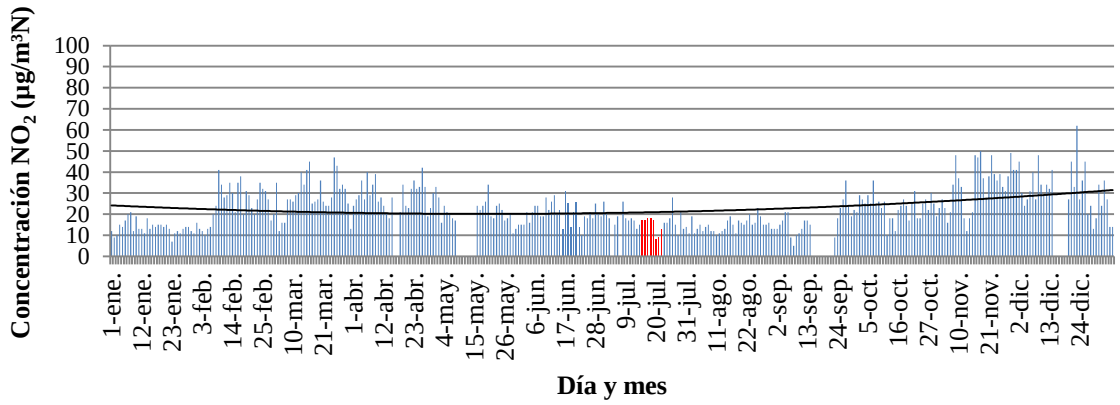


Figura VII.51. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

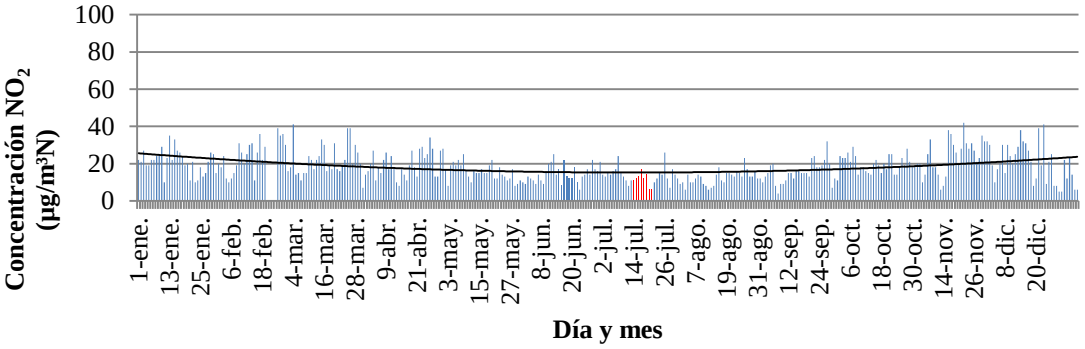


Figura VII.52. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

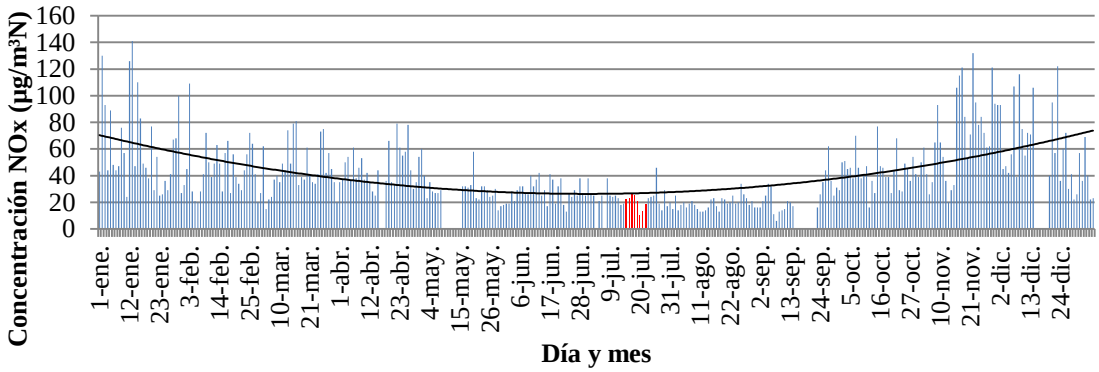


Figura VII.53. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_x a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

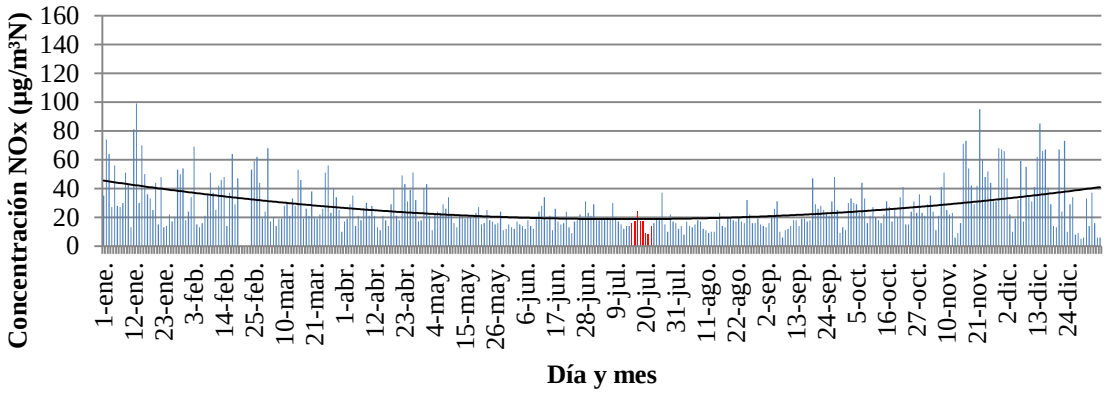
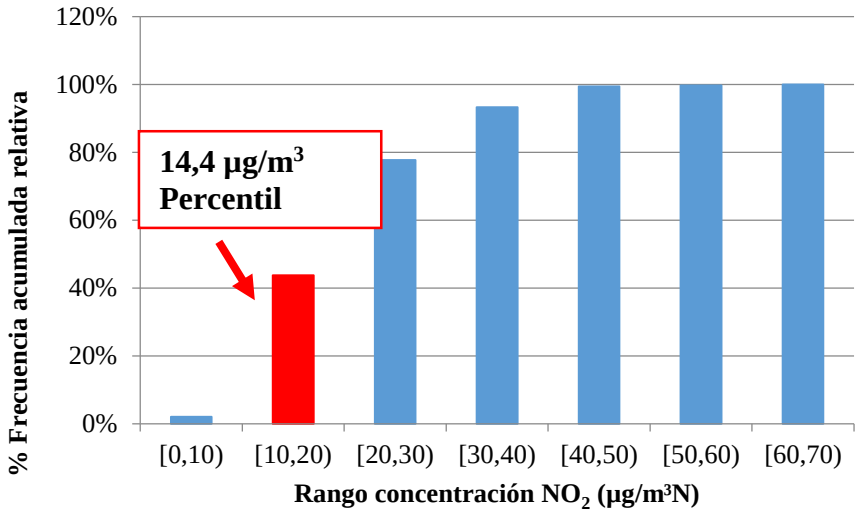


Figura VII.54. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_x a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

A continuación, se han realizado sendos histogramas de frecuencias acumuladas relativas de cada concentración de NO_2 y NOx (Figuras VII.55 a VII. 59) a partir de los datos procedentes de ambas estaciones, y se ha identificado en rojo el percentil al que corresponde el periodo evaluado, a partir de los datos resumidos en las Tablas VII.13 a VII.16.

Tabla VII.13. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_2. Estación de Mompeán (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Rango de concentración NO_2 (µg/m³)	Frecuencia absoluta (días)	Frecuencia acumulada (días)	Frecuencia acumulada relativa	%Frecuencia acumulada relativa	Frecuencia relativa
[0,10)	7	7	0,0205	2%	0,0205
[10,20)	142	149	0,4370	44%	0,4164
[20,30)	116	265	0,7771	78%	0,3402
[30,40)	53	318	0,9326	93%	0,1554
[40,50)	21	339	0,9941	99%	0,0616
[50,60)	1	340	0,9971	100%	0,0029
[60,70)	1	341	1,0000	100%	0,0029

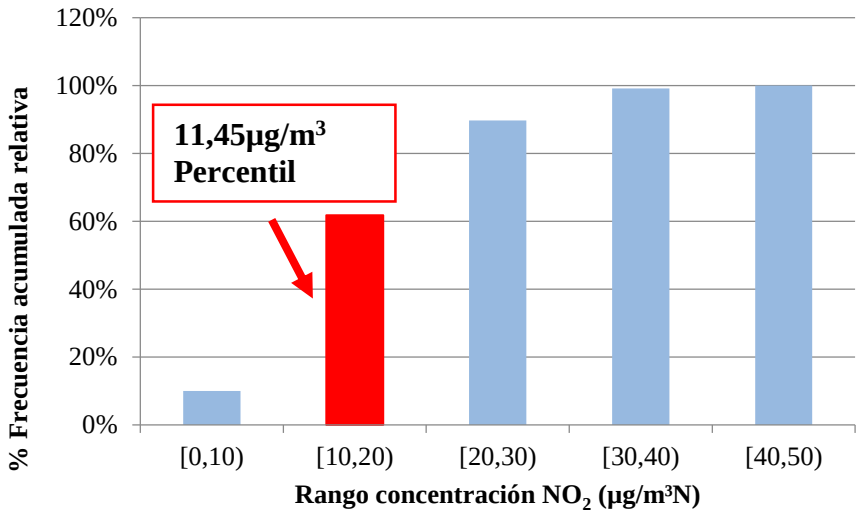


Concentración media anual de NO_2: 23,01 µg/m^3 (Estación de Mompeán, año 2009)

Figura VII.55. Histograma de distribución de frecuencia de NO_2 e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Tabla VII.14. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_2. Estación de San Ginés (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Rango de concentración NO_2 (µg/m³)	Frecuencia absoluta (días)	Frecuencia acumulada (días)	Frecuencia acumulada relativa	%Frecuencia acumulada relativa	Frecuencia relativa
[0,10)	36	36	0,0997	10%	0,0997
[10,20)	187	223	0,6177	62%	0,5180
[20,30)	101	324	0,8975	90%	0,2798
[30,40)	34	358	0,9917	99%	0,0942
[40,50)	3	361	1,0000	100%	0,0083



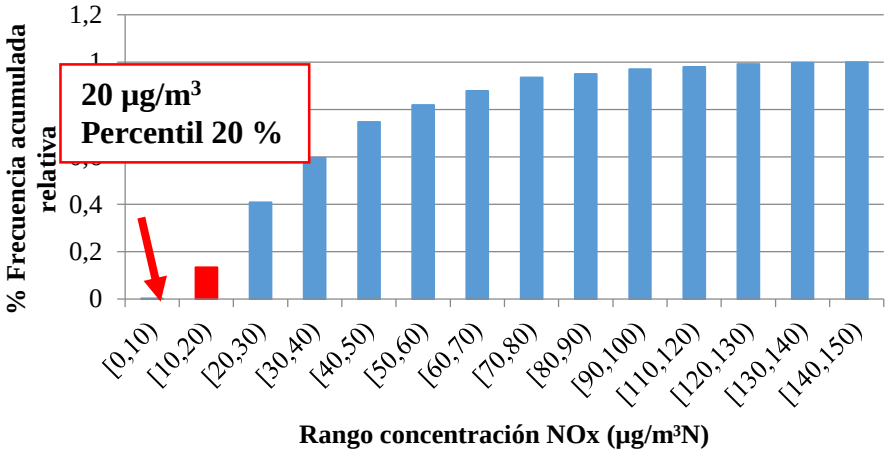
Concentración media anual de NO_2: 18,34 µg/m^3 (Estación de San Ginés, año 2009)

Figura VII.56. Histograma de distribución de frecuencia de NO_2 e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Tabla VII.15. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_x. Estación de Mompeán (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Rango de concentración NO_x (µg/m³)	Frecuencia absoluta (días)	Frecuencia acumulada (días)	Frecuencia acumulada relativa	%Frecuencia acumulada relativa	Frecuencia relativa
[0,10)	1	1	0,0030	0%	0,0030
[10,20)	44	45	0,1339	13%	0,1310
[20,30)	92	137	0,4077	41%	0,2738
[30,40)	63	200	0,5952	60%	0,1875
[40,50)	51	251	0,7470	75%	0,1518
[50,60)	24	275	0,8185	82%	0,0714
[60,70)	20	295	0,8780	88%	0,0595
[70,80)	19	314	0,9345	93%	0,0565
[80,90)	5	319	0,9494	95%	0,0149
[90,100)	7	326	0,9702	97%	0,0208
[110,120)	3	329	0,9792	98%	0,0089
[120,130)	4	333	0,9911	99%	0,0119
[130,140)	2	335	0,9970	100%	0,0060
[140,150)	1	336	1,0000	100%	0,0030

Concentración media anual de NO_x: 41,87 µg/m^3 (Estación de Mompeán, año 2009)

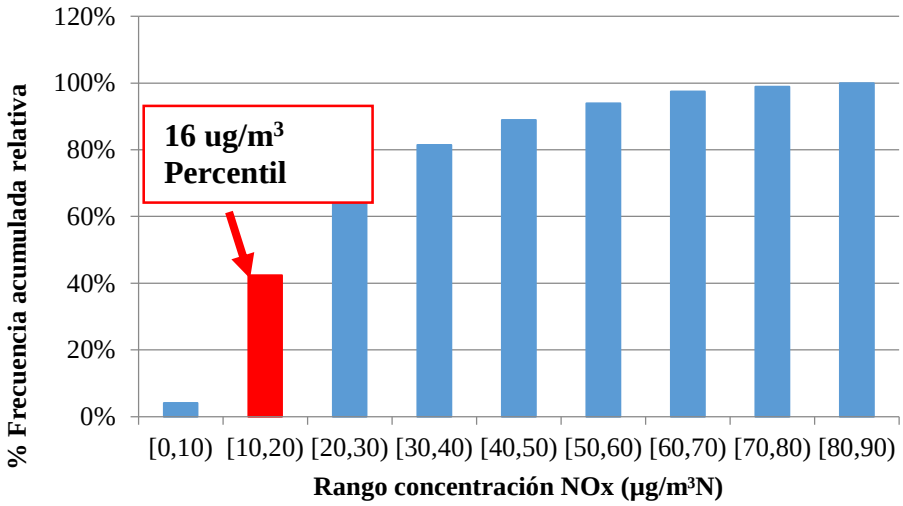


Concentración media anual de NO_x: 41,87 µg/m^3 (Estación de Mompeán, año 2009)

Figura VII.57. Histograma de distribución de frecuencia de NOx e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Tabla VII.16. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_x. Estación de San Ginés (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Rango de concentración NO_x (µg/m³)	Frecuencia absoluta (días)	Frecuencia acumulada (días)	Frecuencia acumulada relativa	%Frecuencia acumulada relativa	Frecuencia relativa
[0,10)	15	15	0,0416	4%	0,0416
[10,20)	138	153	0,4238	42%	0,3823
[20,30)	98	251	0,6953	70%	0,2715
[30,40)	43	294	0,8144	81%	0,1191
[40,50)	27	321	0,8892	89%	0,0748
[50,60)	18	339	0,9391	94%	0,0499
[60,70)	13	352	0,9751	98%	0,0360
[70,80)	5	357	0,9889	99%	0,0139
[80,90)	4	361	1,0000	100%	0,0111



Concentración media anual de NO_x: 26,89 µg/m^3 (Estación de San Ginés, año 2009)

Figura VII.58. Histograma de distribución de frecuencia de NOx e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Como puede observarse en las Figuras VII.55 y VII.56 el percentil de la semana evaluada en el conjunto anual está entre el 18-20 % por lo que, la concentración de NO_2 evaluada en la semana de muestreo sería bastante inferior a la concentración media anual de Cartagena.

Por último, se ha representado la concentración diaria de NO_2 medida en la estación de Mompeán a lo largo de los años 2010, 2011, 2012 y 2013, determinada por la Red de Vigilancia atmosférica de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, con la finalidad de ver si otros años ha seguido la misma tendencia.

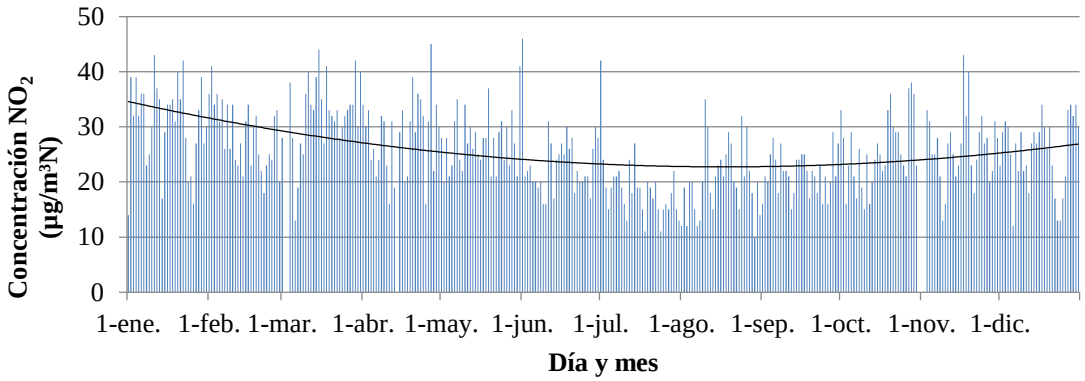


Figura VII. 59. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2010. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

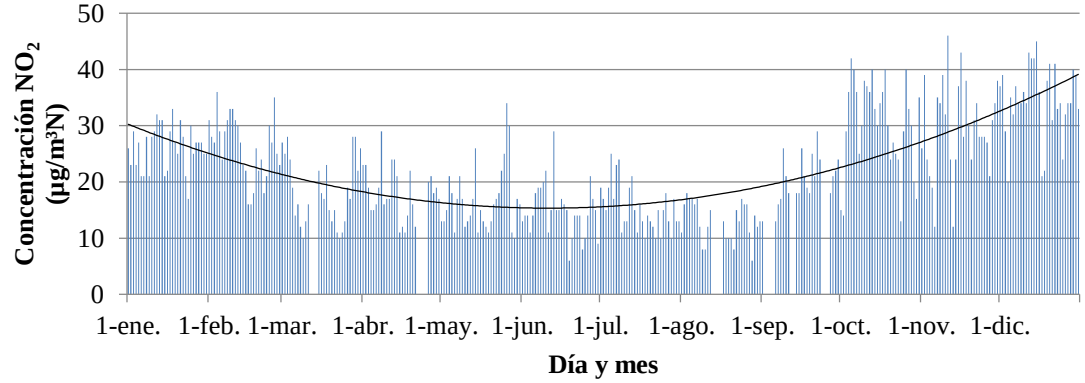


Figura VII. 60. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2011. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

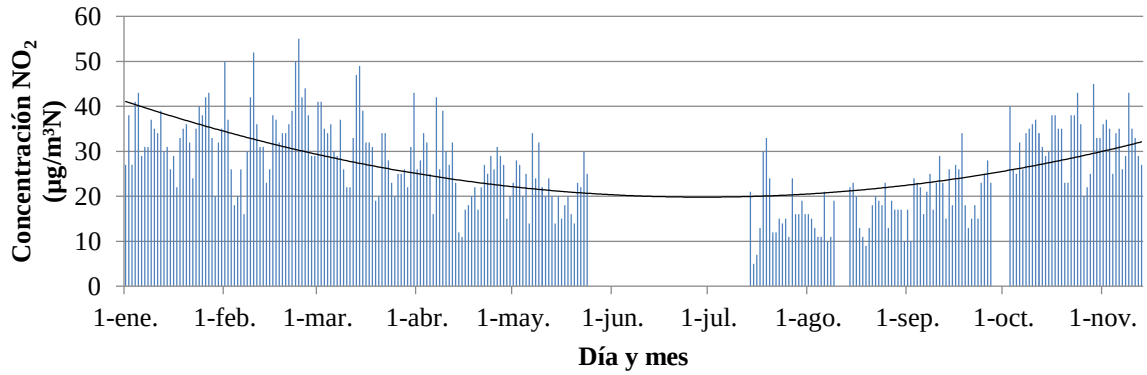


Figura VII. 61. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2012. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

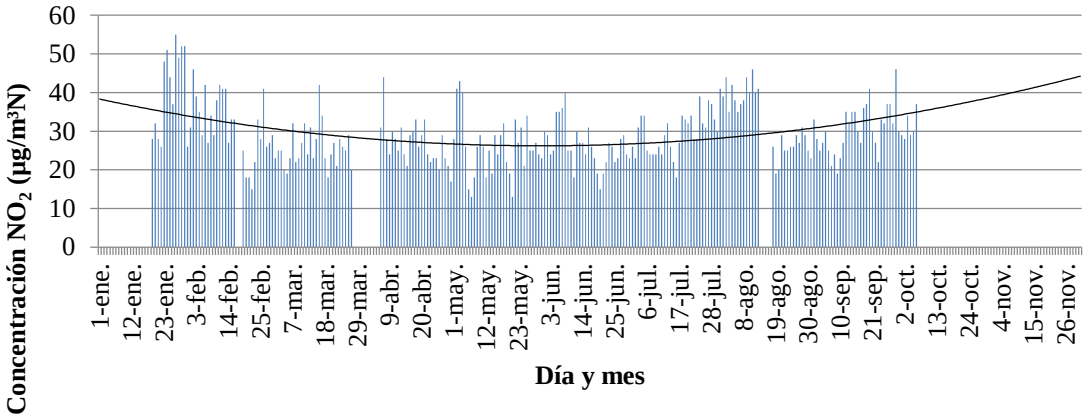


Figura VII. 62. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2013. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

En las Figuras VII.59 a VII.62 se observan concentración menores de NO_2 durante los meses de verano, siendo mayor en los de invierno. Los huecos que presentan las Figuras corresponden a averías en la estación de medida.

El NO_2 troposférico tiene un carácter dual como especie gaseosa ya que puede emitirse directamente (contaminante primario) en algunos de los procesos antes descritos o puede ser producido en la atmósfera (contaminante secundario) a partir de especies precursoras.

Durante los meses de invierno, en los que las horas de sol son menores, las pérdidas de NOx por reacción química con los radicales hidroxilo (cuya concentración

es superior en verano) se ven reducidas. Esto, en combinación con el aumento de emisiones antropogénicas de NO_2 debidas al mayor tráfico de vehículos en estos meses y a la utilización de calefacciones por combustión, suele provocar una dependencia estacional de los óxidos de nitrógeno, con una mayor acumulación en las estaciones frías.

VII.4.1.3. Tendencia anual de la concentración de compuestos orgánicos volátiles

En relación a los compuestos orgánicos volátiles estudiados, sólo se dispone de información de la Red de Vigilancia de la CARM de benceno, tolueno y xileno, hasta el 19 de agosto de 2009. Se ha señalado en rojo los días correspondientes a la campaña de muestreo.

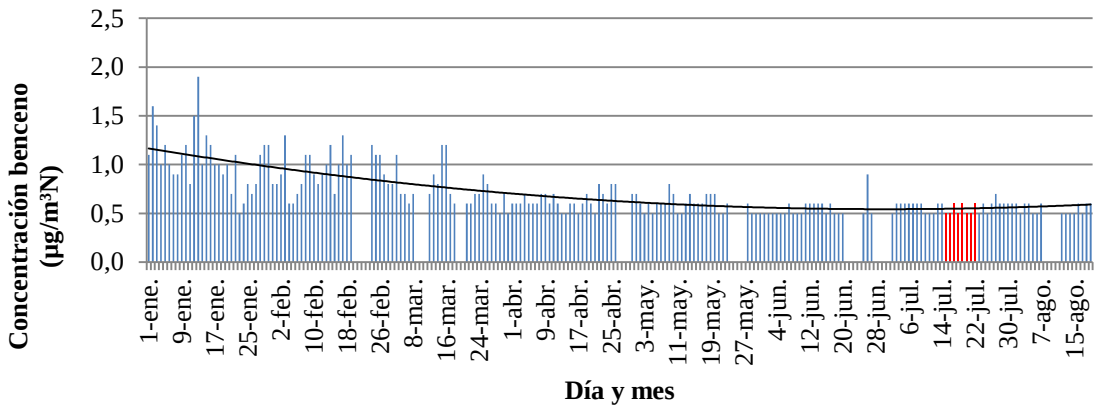


Figura VII. 63. Perfil de las concentraciones medias diarias de benceno a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

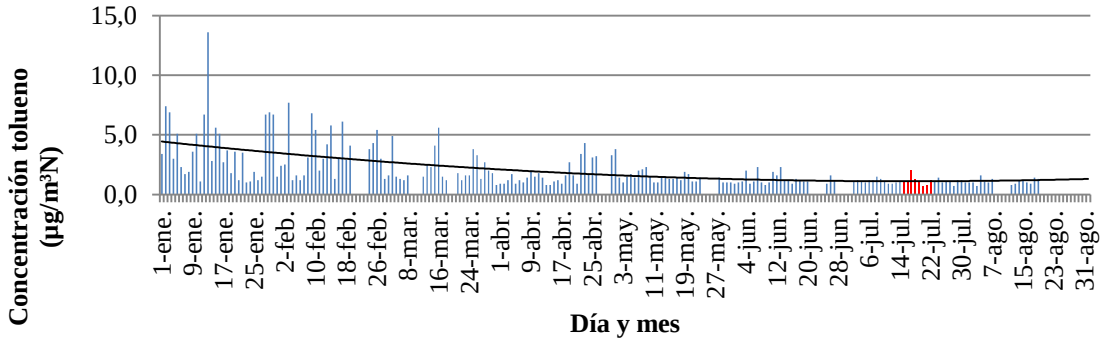


Figura VII.64. Perfil de las concentraciones medias diarias de tolueno a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

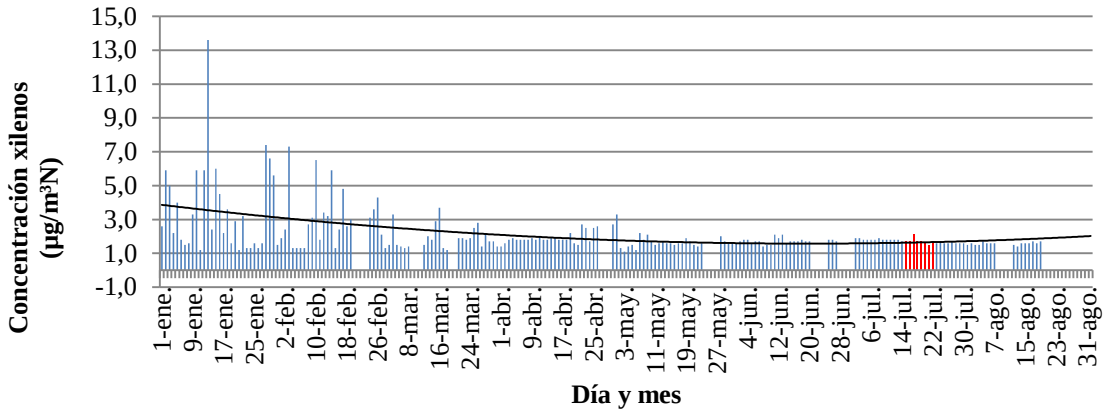


Figura VII. 65. Perfil de las concentraciones medias diarias de xilenos a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Dado que no se dispone de información suficiente para evaluar la tendencia anual de estos compuestos, se ha intentado estudiar la evolución a lo largo del año del monóxido de carbono.

En los núcleos urbanos, el monóxido de carbono (CO) atmosférico procede casi exclusivamente de los vehículos de motor, y se puede utilizar para normalizar otras emisiones, tales como los COV para realizar comparaciones entre ciudades (Grosjean et al., 1998; Rappenglueck et al., 2005; Baker et al., 2008; Erika von Schneidemesser et al., 2010). Diversos estudios afirman que el CO y los COV están fuertemente correlacionados debido a su origen común, el tráfico de vehículos (Erika von Schneidemesser et al., 2010). Se ha cuantificado, para los países del Anexo I de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, entre los que se encuentra España (y la mayoría de los países europeos), la relación entre la concentración urbana de CO y de los distintos COV, encontrándose una fuerte correlación (> 0,8) para todos los COV con el CO, con la única excepción de los alcanos de cadena corta (entre 2 y 4 carbonos). Adicionalmente, se ha hallado una fuerte correlación (>0,8) entre los alcanos de cadenas entre 5 y 8 carbonos, alquenos y COV aromáticos. Esto reafirma, que la mayoría de las emisiones tanto de CO como de COV que ocurren en las ciudades proceden del tráfico de vehículos. (Warneke et al., 2007; Baker et al., 2008; Parrish et al., 2009; Erika von Schneidemesser et al., 2010).

La relativa estabilidad de la relación entre COV y CO a lo largo del tiempo, debería permitir estudiar la variación anual de los BTEX en Cartagena, utilizando los

datos de concentración de CO procedentes de la Estación de Mompeán de la Red de Vigilancia de la CARM debido a que no se dispone de información directa completa sobre los COV. Pero tras analizar la información disponible, no se ha encontrado la suficiente coherencia como para continuar por este camino.

VII.4.2. Concentración horaria de los contaminantes en la semana de muestreo

VII.4.2.1. Concentración horaria de ozono

En la Tabla VII.17 se detallan los datos horarios de concentración procedentes de la estación de Mompeán de la Red de Vigilancia de la CARM

Tabla VII.17. Datos horarios de concentración de ozono. Estación de Mompeán

	CONCENTRACIÓN DE O_3 (µg/m3)							
Hora	**Miércoles 15/7/09**	**Jueves 16/7/09**	**Viernes 17/7/09**	**Sábado 18/7/09**	**Domingo 19/7/09**	**Lunes 20/7/09**	**Martes 21/7/09**	**Miércoles 22/7/09**
0:00	103	69	68	98	64	59	63	63
1:00	95	62	83	90	53	52	64	56
2:00	92	60	87	86	46	45	58	51
3:00	77	48	89	79	44	38	57	45
4:00	74	53	93	73	41	44	50	37
5:00	61	50	77	71	43	48	46	25
6:00	48	39	89	68	44	45	38	17
7:00	17	25	79	66	41	39	19	16
8:00	10	21	68	64	40	19	14	7
9:00	11	17	26	66	45	17	17	16
10:00	52	46	48	68	56	40	39	35
11:00	81	67	62	70	73	63	72	62
12:00	86	77	73	73	78	77	75	67
13:00	106	76	80	78	77	77	69	70
14:00	112	74	87	80	79	76	72	79
15:00	96	75	99	84	77	77	77	88
16:00	92	76	113	86	76	77	82	88
17:00	90	77	113	86	75	78	77	96
18:00	92	80	112	87	73	76	74	87
19:00	90	75	113	85	71	75	74	82
20:00	86	67	109	77	71	68	71	80
21:00	84	62	105	72	66	63	61	82
22:00	80	59	107	74	63	61	59	85
23:00	73	59	104	65	60	64	62	83

A partir de esta información, se puede estudiar la evolución diaria de la concentración de ozono en aire durante la semana de muestreo (Figura VII.66).

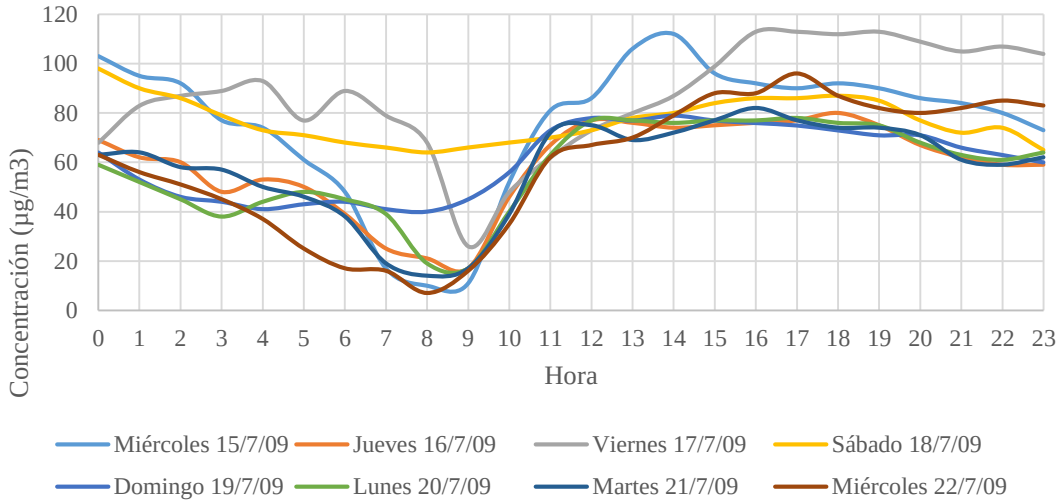


Figura VII.66. Perfil diario de concentración de ozono durante la semana de muestreo. Estación de Mompeán

A primera vista el ozono no muestra el perfil diario teórico estudiado en el apartado V.3.1.9. La curva típica tiene forma gaussiana y alcanza niveles mínimos de concentración (próximos a cero) durante la noche y máximos durante el día.

El comportamiento diurno de esta especie en Cartagena, sí sigue los patrones característicos de los contaminantes fotoquímicos secundarios, como es el caso del ozono, cuya formación se ve favorecida por la alta intensidad de la radiación solar. Los valores más altos se registran hacia el mediodía (entre 13-14 h), cuando la actividad solar es máxima y la atmósfera está cargada de hidrocarburos. Aun así, los valores encontrados no son muy elevados. Esto se debe a que durante la semana de muestreo la atmósfera predominante durante las horas centrales del día ha sido inestable, de tipo superadiabática ("A" y "B") lo que facilita la dispersión vertical del contaminante y evita su acumulación.

El descenso que va experimentando con el avance de la tarde es debido a la combinación entre el aumento del tráfico y descenso de la radiación solar, que trae como resultado un incremento de la reacción de formación de NO_2 y consecuente destrucción del ozono:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Sin embargo, el comportamiento nocturno difiere del teórico (se debería observar una notable disminución de su concentración). Durante la noche, no es posible la producción fotoquímica de ozono. De existir algún tipo de reacción química, sería

siempre de pérdida del contaminante por destrucción mediante reacción con NO. En estas horas, la concentración de ozono también debería verse reducida por los fenómenos de deposición en superficie. Pero, en el caso de Cartagena, los mecanismos de eliminación de ozono no parecen resultar eficaces hasta primeras horas de la mañana y la concentración nocturna no desciende hasta entonces (entre 6 y 9 de la mañana) debido a la presencia de una atmósfera nocturna bastante estable (tipo subadiabática "E" y "F") que, por presentar un gradiente positivo de temperatura con la altura, impide la correcta dispersión vertical del ozono. En estas condiciones, las moléculas de ozono no pueden ascender, y se acumulan más de lo esperado debido a la ralentización de los fenómenos de transporte y difusión (ver Capítulo VII.3.5). A la salida del sol, los procesos convectivos rompen la estratificación nocturna, y el ozono atrapado en el aire se mezcla con la capa superficial, haciendo disminuir la concentración a nivel del suelo.

Las noches despejadas, como las de julio en Cartagena, favorecen el rápido enfriamiento del suelo, las capas más densas de la atmósfera permanecen próximas a la superficie, y actúan a modo de techo, reteniendo los contaminantes en las zonas bajas e impidiendo su dispersión. Por la mañana, va disminuyendo la estabilidad de la atmósfera con los primeros rayos de sol; en los casos de capa de inversión, ésta se rompe por calentamiento del aire que está en contacto directo con el suelo, permitiendo una mayor dispersión vertical tanto del ozono como de sus precursores.

En relación a los días de la semana, se observa un perfil menos marcado el fin de semana (Figura VII.67), siendo éste mucho más suave el sábado (18/7) que el domingo (19/7). Las concentraciones de ozono son más elevadas en las horas nocturnas que los días de semana. La Agencia Europea del Medio Ambiente denomina al aumento excepcional en la concentración de ozono los días del fin de semana como "efecto fin de semana". Este fenómeno se puede observar en mayor medida en estudios llevados a cabo en otras ciudades, como los de Brönniman y Neu realizados en Suiza en 1997 y los de Dumont en Bélgica, en 1996, donde se encuentra un considerable incremento de la concentración respecto a los días laborables.

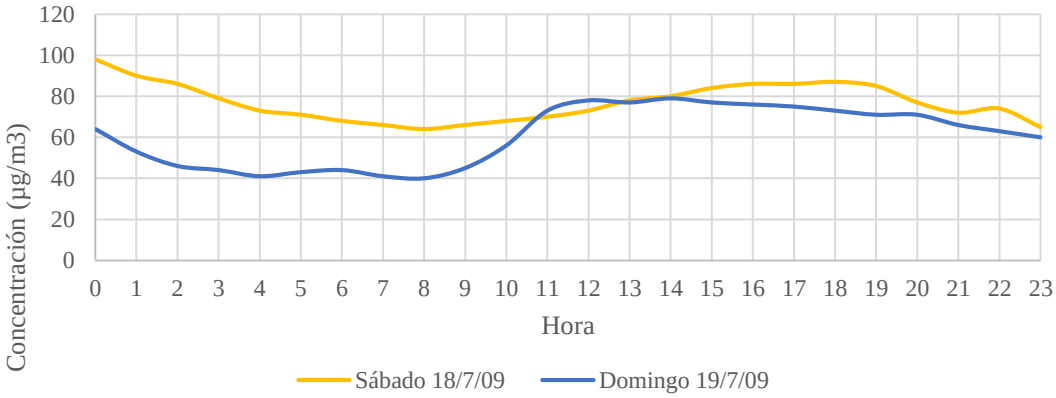


Figura VII.67. Perfil diario de concentración de ozono durante el fin de semana muestreado. Estación de Mompeán

Los fines de semana, debido a la menor actividad comercial e industrial en comparación con días laborales, se suelen reducir las emisiones de contaminantes antropogénicos y especialmente de los precursores de O_3. Aunque se pueden proponer varias hipótesis para explicar un aumento en su concentración, como son la reducción de las concentraciones de NOx por el descenso del tráfico de vehículos, el incremento de luz solar debido a la disminución de partículas atmosféricas, los cambios en el patrón de emisiones de los óxidos de nitrógeno, etc., la complejidad de los mecanismos químicos y atmosféricos que describen la formación del ozono dificultan llegar a conclusiones sin un considerable nivel de incertidumbre.

Sin embargo, en Cartagena no se observa este marcado "efecto fin de semana" encontrado en la bibliografía. Además, los picos de concentración presentados en las horas de mayor insolación son inferiores a los de los días de diario. Brönniman y Neu, hacen referencia a este fenómeno en su estudio sobre ciudades suizas, explicando que cuando la meteorología no es favorable a la formación de ozono, se observan mayores concentraciones durante los fines de semana que durante los días de semana, sin embargo, cuando las condiciones son favorables, como ocurre en Cartagena, los picos medios de ozono suelen ser inferiores a los de los días laborables.

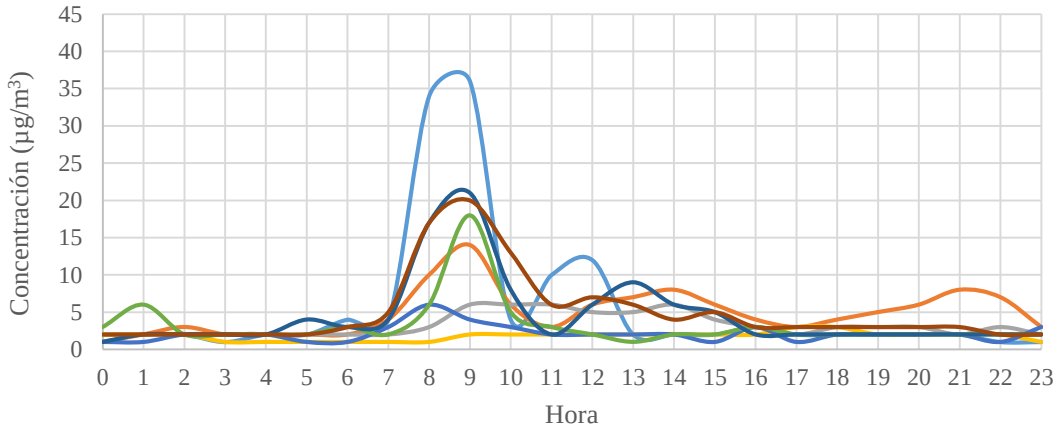
VII.4.2.2. Concentración horaria de dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno

En la Tabla VII.18 se muestran los datos horarios de concentración de NOx, NO y NO_2 procedentes de la estación de Mompeán de la Red de Vigilancia de la CARM

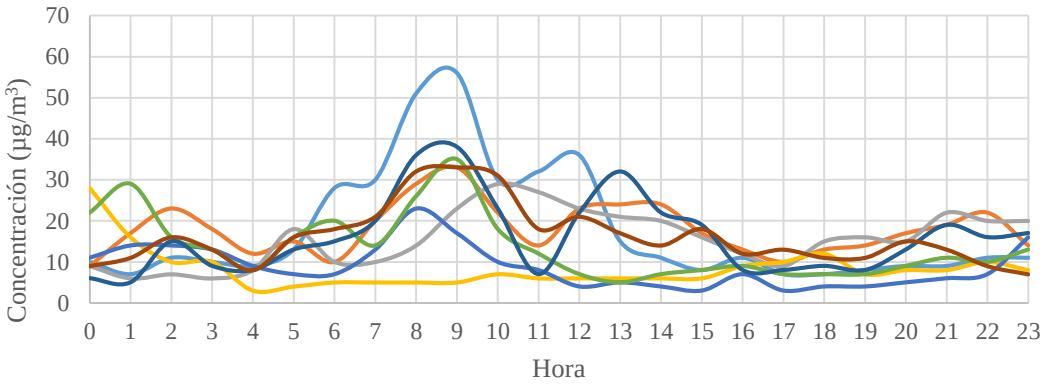
Tabla VII.18. Datos horarios de concentración (µg/m^3) de NO, NO_2 y NOx. Estación de Mompeán

C(µg/m^3)	Miércoles 15/07			Jueves 16/7			Viernes 17/7			Sábado 18/7			Domingo 19/7			Lunes 20/07			Martes 21/7			Miércoles 22/7		
Hora	**NO**	**NO_2**	**NOx**	**NO**	**NO_2**	**NOx**	**NO**	**NO_2**	**NOx**	**NO**	**NO_2**	**NOx**	**NO**	**NO_2**	**NOx**	**NO**	**NO_2**	**NOx**	**NO**	**NO_2**	**NOx**	**NO**	**NO_2**	**NOx**
0:00	2	10	13	1	9	11	2	9	12	2	28	32	1	11	13	22	22	27	1	6	8	2	9	11
1:00	2	7	9	2	17	19	2	6	9	2	16	20	1	14	16	29	29	38	2	5	7	2	11	13
2:00	2	11	14	3	23	27	2	7	9	2	10	12	2	14	16	16	16	19	2	15	17	2	16	19
3:00	1	10	12	2	18	21	2	6	8	1	10	12	2	13	15	13	13	17	2	9	11	2	13	15
4:00	2	9	12	2	12	15	2	8	10	1	3	5	2	9	11	8	8	11	2	8	10	2	8	11
5:00	2	13	15	2	15	18	2	18	21	1	4	6	1	7	10	16	16	19	4	13	20	2	16	19
6:00	4	28	33	2	10	13	2	10	13	1	5	7	1	7	9	20	20	25	3	15	20	3	18	22
7:00	4	30	37	4	20	25	2	10	14	1	5	7	3	13	17	14	14	17	4	20	26	5	21	29
8:00	34	51	103	10	29	44	3	14	20	1	5	7	6	23	32	26	26	35	17	36	62	17	32	59
9:00	36	56	111	14	33	55	6	23	33	2	5	8	4	17	22	35	35	63	21	38	70	20	33	64
10:00	4	30	37	6	22	31	6	29	39	2	7	10	3	10	14	18	18	27	8	23	34	13	31	51
11:00	10	32	47	3	14	19	6	27	36	2	6	9	2	8	12	12	12	17	2	7	10	6	18	28
12:00	12	36	54	6	23	32	5	23	31	2	6	8	2	4	7	7	7	11	6	22	32	7	21	32
13:00	2	15	18	7	24	35	5	21	29	2	6	8	2	5	7	5	5	7	9	32	46	6	17	26
14:00	2	11	14	8	24	36	6	20	28	2	6	8	2	4	7	7	7	10	6	22	31	4	14	20
15:00	2	8	10	6	17	26	4	16	21	2	6	9	1	3	6	8	8	11	5	19	27	5	18	25
16:00	3	11	16	4	13	20	3	12	16	2	9	13	3	7	11	9	9	13	2	8	12	3	12	18
17:00	2	7	9	3	10	14	2	9	13	3	10	14	1	3	6	7	7	11	2	8	11	3	13	18
18:00	2	7	9	4	13	19	3	15	20	3	12	16	2	4	7	7	7	10	2	9	12	3	11	16
19:00	2	8	10	5	14	22	3	16	20	2	7	11	2	4	7	7	7	10	2	8	11	3	11	16
20:00	2	9	12	6	17	25	3	15	19	2	8	12	2	5	7	9	9	13	2	13	16	3	15	20
21:00	2	9	12	8	19	31	2	22	25	2	8	10	2	6	8	11	11	14	2	19	23	3	13	17
22:00	1	11	14	7	22	32	3	20	24	2	10	13	1	7	9	10	10	12	2	16	20	2	9	13
23:00	1	11	13	3	14	19	2	20	24	1	8	11	3	16	21	13	13	16	2	17	20	2	7	9

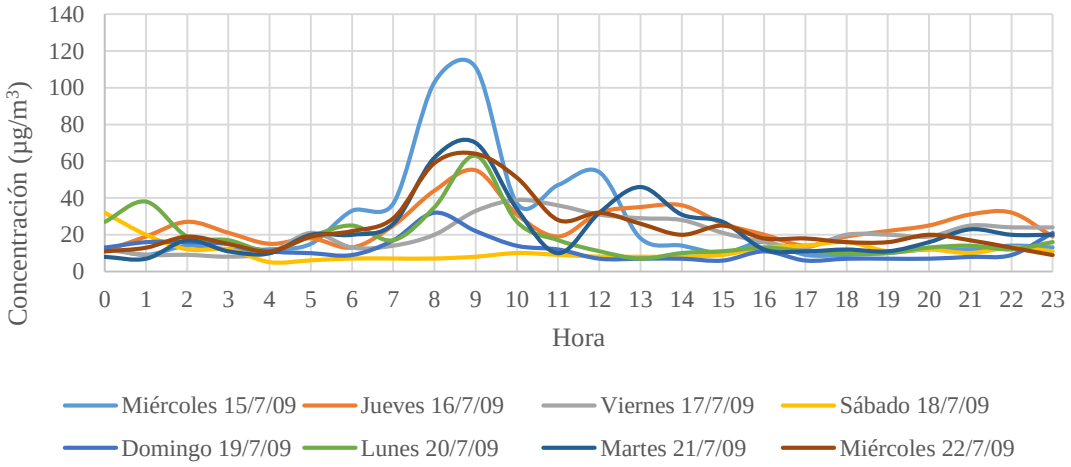
A partir de esta información, se pueden estudiar los perfiles diarios de concentración durante la semana de muestreo.



Perfil diario de NO



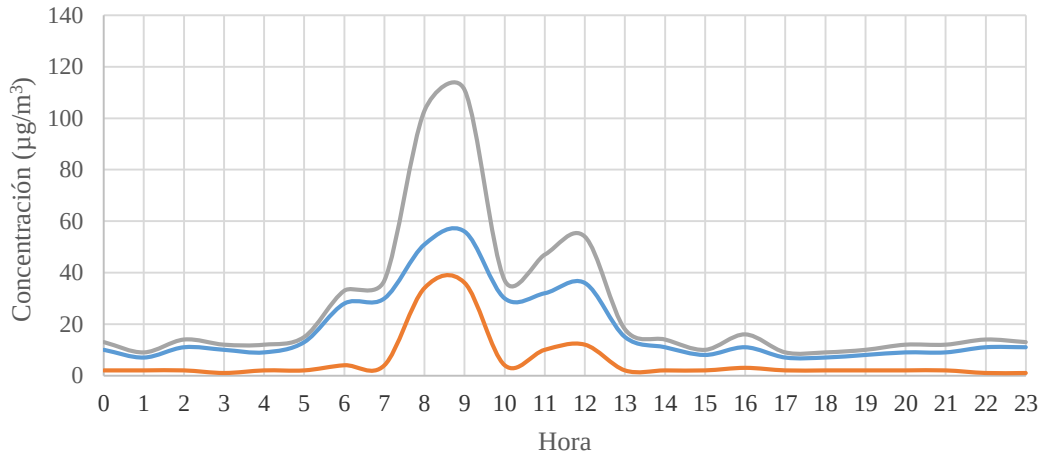
Perfil diario de NO_2



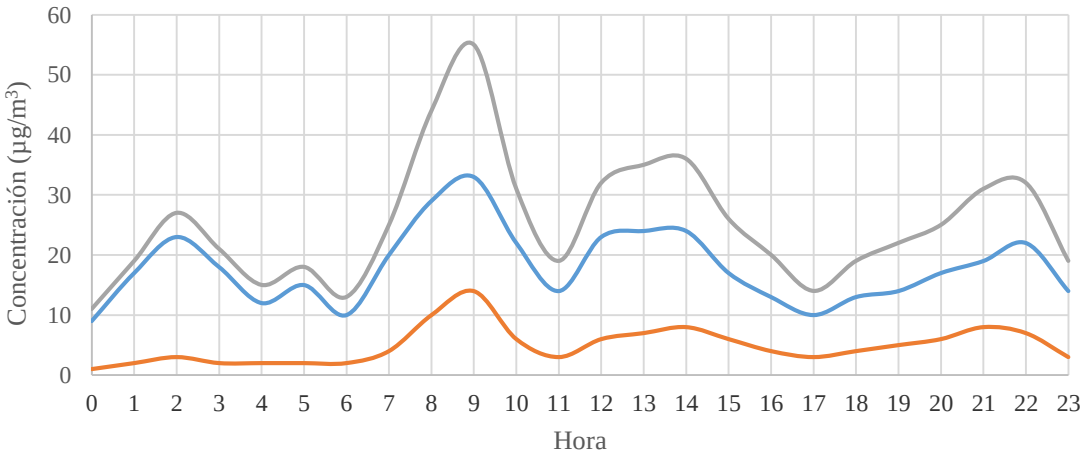
Perfil diario de NOx

Figura VII.68. Perfil diario de concentración de NO, NO_2 y NOx durante la semana de muestreo. Estación de Mompeán

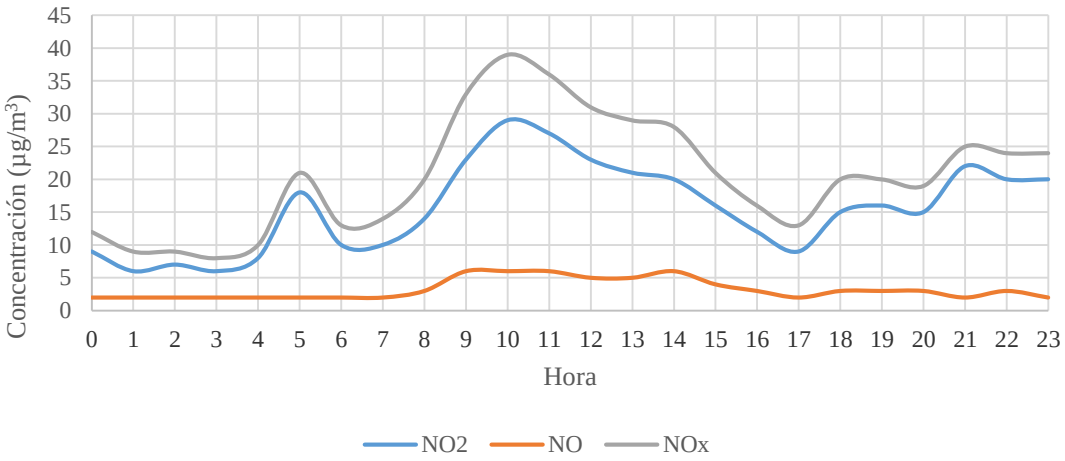
En la Figura VII. 69 se ha representado de forma comparativa para cada día de la semana muestreada, el perfil de concentración de NO, NO_2 y NOx para comprobar si se corresponde con los típicos de estos contaminantes.



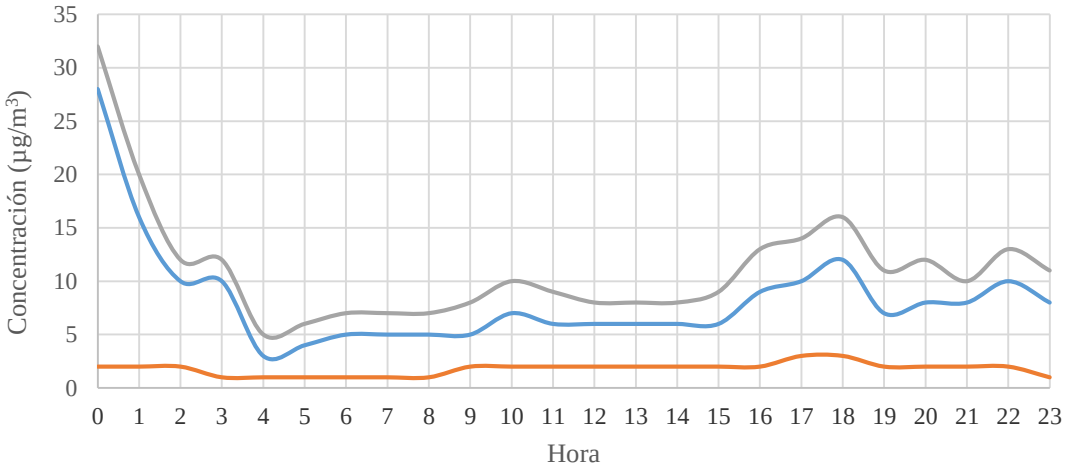
miércoles 15/7



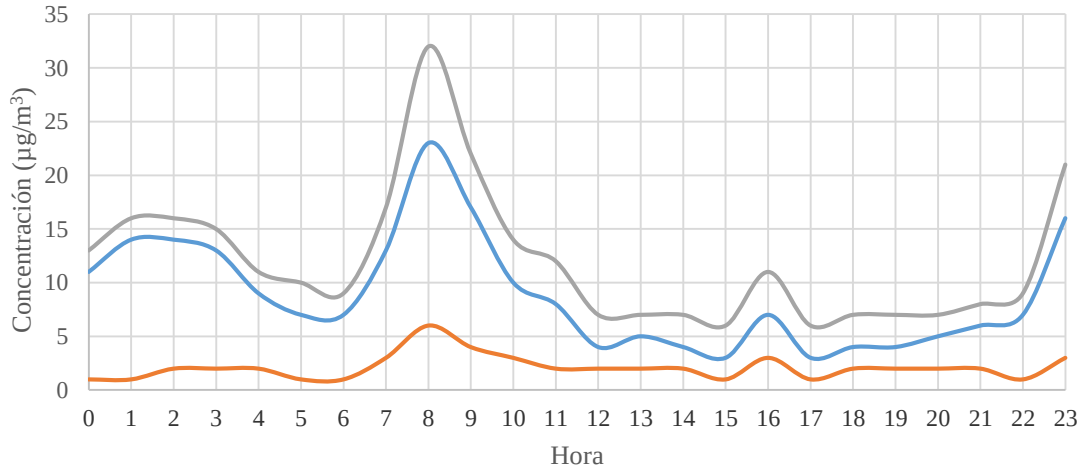
jueves 16/7



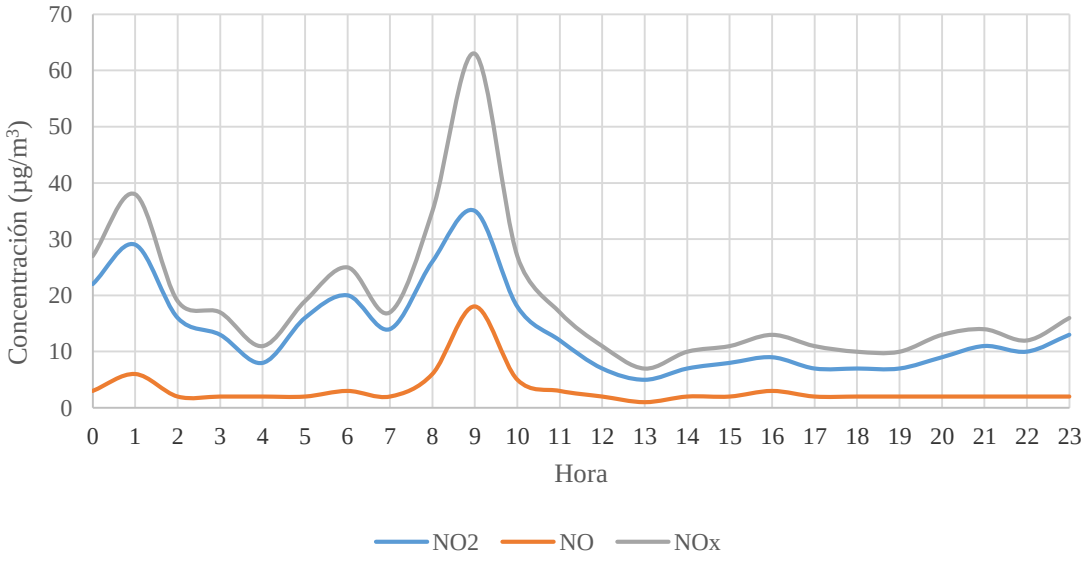
viernes 17/7



sábado 18/7



domingo 19/7



lunes 20/7

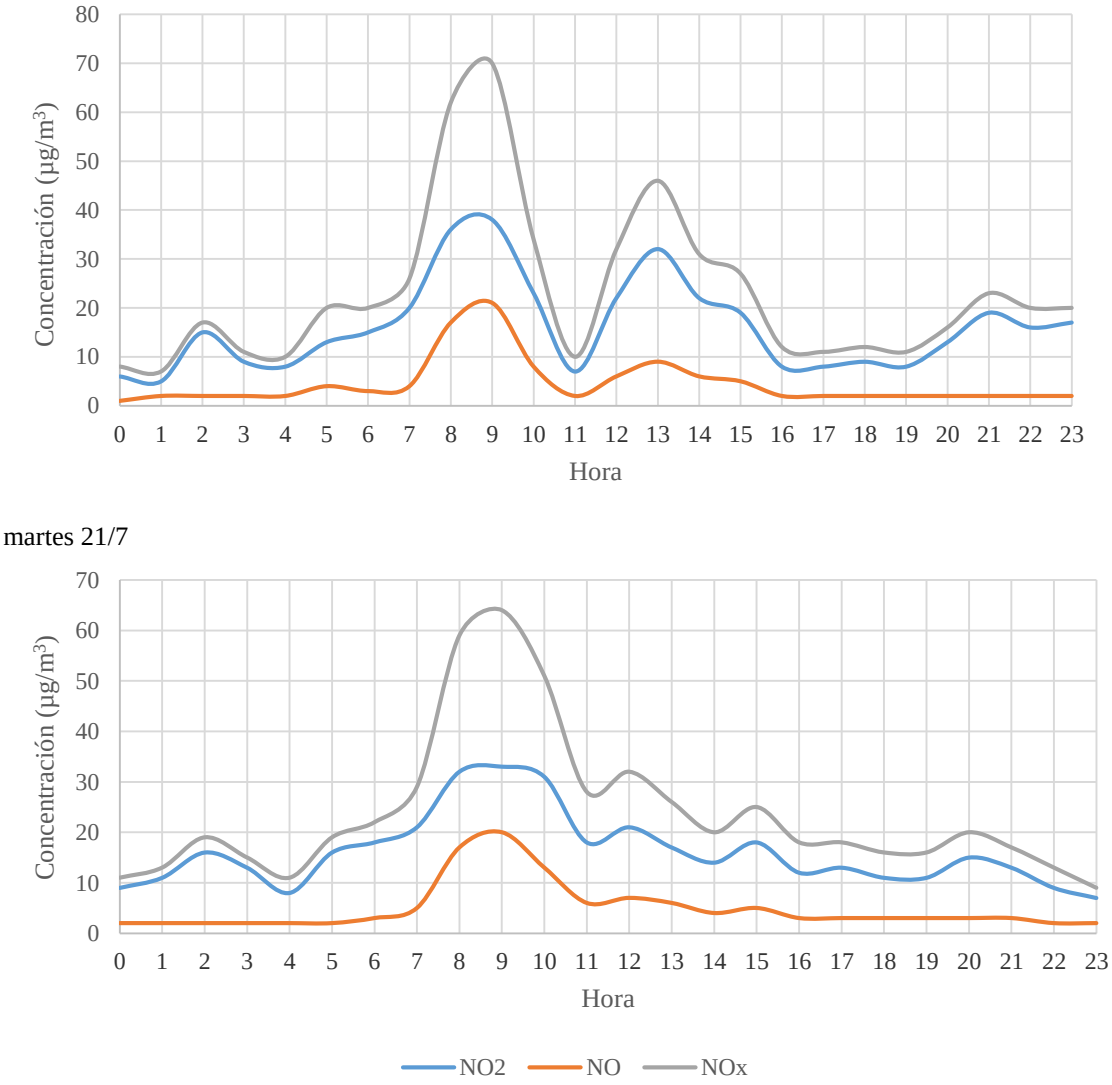


Figura VII.69. Comparación de los perfiles diarios de concentración de NO_2, NO y NOx durante la semana de muestreo. Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM

Los perfiles diarios de concentración encontrados para los distintos óxidos de nitrógeno representados a partir de los datos recogidos por la estación de Mompeán en Cartagena se ajustan bastante a los perfiles teóricos típicos, mostrados en la Figura V.13.

Generalmente, los vehículos de gasolina emiten menos del 5% de sus emisiones de NOx como NO_2. Para los vehículos diésel equipados con tecnología de tratamiento de gases, la cantidad es entre el 20 % y el 70 % (EEA, 2011b). La presencia de autobuses, taxis y otros vehículos diésel en las ciudades puede conducir a un mayor número de emisiones primarias de NO_2 procedentes del tráfico.

Las horas en las que la concentración de NO_2 son máximas, es decir, primeras horas de la mañana, y medio día, corresponden con las horas de máxima intensidad de tráfico de vehículos en la ciudad, como cabe esperar de un contaminante primario.

De los óxidos de nitrógeno, el emitido en mayor proporción es el NO, ya que la principal fuente de compuestos de nitrógeno en la atmósfera es la combustión ocurrida en los motores de los vehículos a alta temperatura, y el dióxido de nitrógeno, en estas condiciones de temperatura se descompone en NO y O_2. Pero, al llegar a la atmósfera, el NO sufre una rápida oxidación a NO_2, siendo éste el que predomina en la atmósfera. Las dos especies se encuentran fuertemente unidas a través de equilibrios fotolíticos y químicos.

Durante las horas de máxima insolación (entre las 13-14 horas), se aprecia cómo los niveles de NO_2 se reducen. Como se ha explicado en los fundamentos teóricos (Capítulo V), esto ocurre por su descomposición fotoquímica para dar monóxido de nitrógeno y oxígeno atómico (el cual participa en la formación de ozono, especie que aumenta su concentración en estas horas de máxima insolación, como se ha observado en este estudio) llegando a valores mínimos de concentración al caer la tarde.

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

Por otro lado, tanto el NO_2 en particular, como los NOx, reaccionan con los radicales hidroxilo (formados indirectamente a partir del ozono y el vapor de agua de la atmósfera durante las horas de luz solar) para dar ácido nitríco y ácido nitroso (según ocurra la reacción con NO_2 o con NO, respectivamente). Estos ácidos se suelen eliminar de la atmósfera mediante deposición seca o húmeda constituyendo el principal sumidero de NOx atmosféricos.

Es obvio que por la noche no hay luz solar. Por tanto, la concentración nocturna de los radicales hidroxilo es prácticamente cero. En su lugar, existe otro oxidante, el radical nitrato, que se genera por la reacción noctrurna del NO_2 con ozono. Los radicales NO_3, continuan reaccionando con NO_2 para establecer un equilibrio químico que tiene como producto N_2O_5.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$

$$NO_3 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_5$$

La reacción con ozono ocurre también durante el día. Sin embargo, el radical NO_3 se descompone fotolíticamente rápidamente con la luz solar, y el equilibrio con NO_3 se ve muy reducido durante estas horas.

$$NO_3 + h\nu\ (\lambda < 590\ nm) \rightarrow NO_2 + O(^3P)$$

En las Figura VII.69 se observa una reducción muy marcada de la concentración de los óxidos de nitrógeno durante el fin de semana (fundamentalmente el sábado) en relación a los días laborables. Este fenómeno puede ser consecuencia del escaso tráfico observado en Cartagena los sábados y los domingos del mes de julio, en cuyo parque de vehículos predominan los motores diésel, principales emisores de NOx. Los fines de semana también se reduce cuantitativamente la cantidad de vehículos de transporte de mercancías, cuyo combustible también suele ser gasoil.

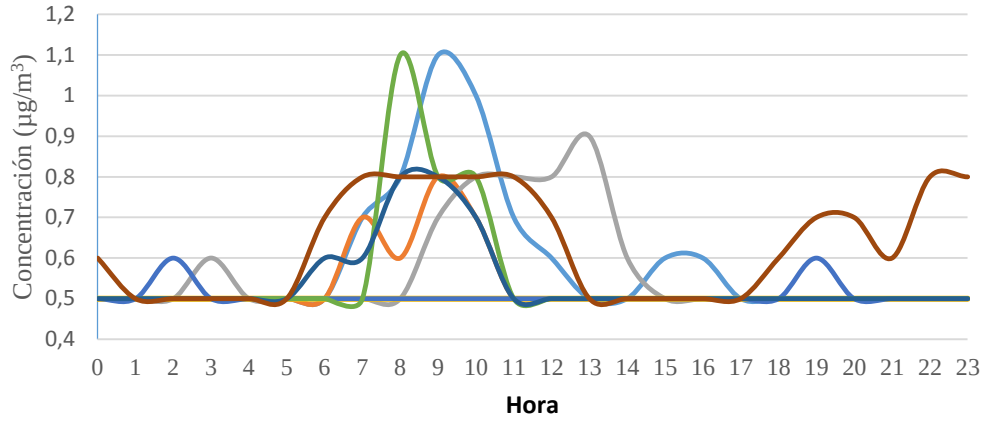
Esta tendencia semanal también aparece citada en los estudios realizados por Beirle et al. (2003) en distintas ciudades europeas.

VII.4.2.3. Concentración horaria de COV

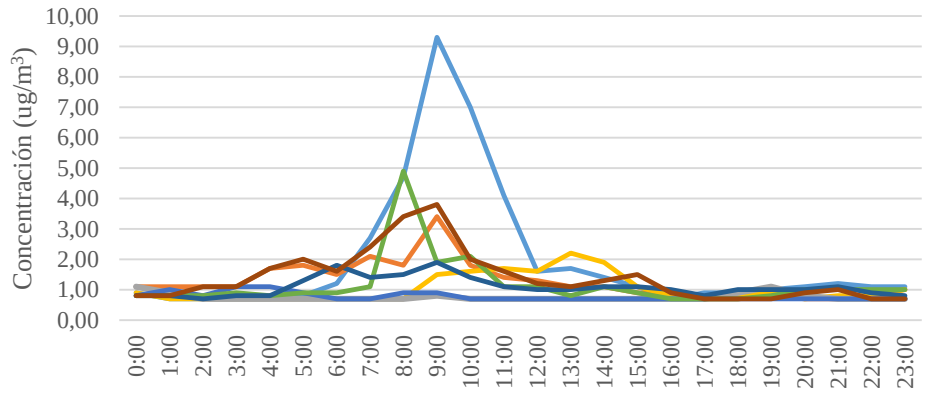
La Tabla VII.19 muestra, de forma comparativa, los datos horarios de concentración de benceno, tolueno y xileno en la semana de muestreo procedentes de la estación de San Ginés de la Red de vigilancia Atmosférica de la CARM

Tabla VII.19. Datos horarios de concentración (µg/m^3**)** de benceno, tolueno y xileno. Estación de San Ginés

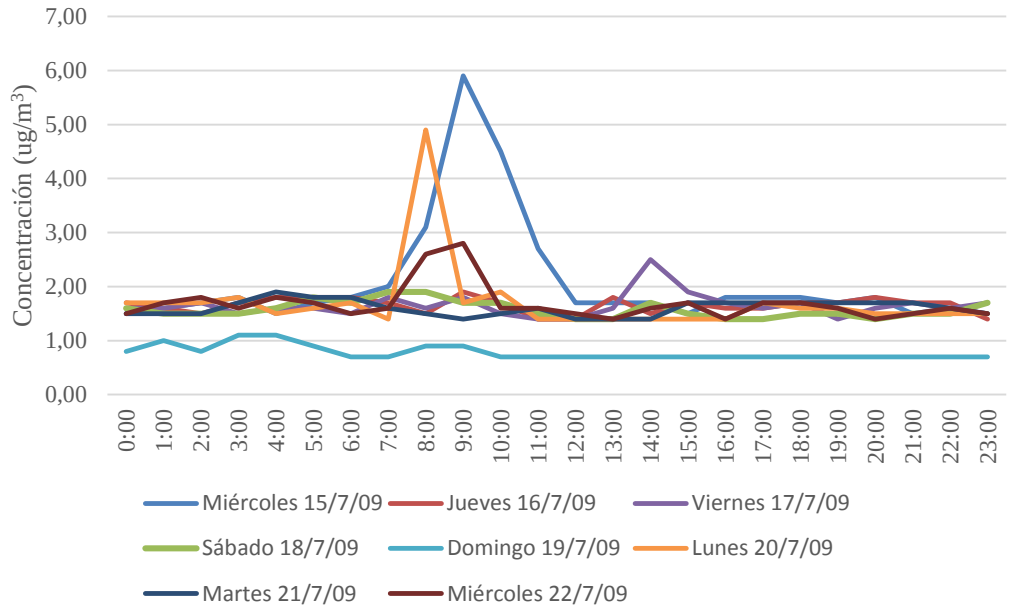
C(µg/m^3)	Miércoles 15/07			Jueves 16/7			Viernes 17/7			Sábado 18/7			Domingo 19/7			Lunes 20/07			Martes 21/7			Miércoles 22/7		
Hora	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**	**Ben.**	**Tol.**	**Xil.**
0:00	0,5	0,9	1,5	0,5	1,1	1,7	0,5	0,9	1,6	0,5	1,1	1,6	0,5	0,8	1,7	0,5	0,8	1,7	0,5	0,8	1,5	0,6	0,8	1,5
1:00	0,5	0,7	1,6	0,5	1,1	1,6	0,5	0,7	1,6	0,5	0,9	1,5	0,5	1	1,7	0,5	0,8	1,7	0,5	0,8	1,5	0,5	0,8	1,7
2:00	0,5	0,7	1,7	0,5	1,1	1,5	0,5	0,7	1,7	0,5	0,7	1,5	0,6	0,8	1,8	0,5	0,8	1,7	0,5	0,7	1,5	0,5	1,1	1,8
3:00	0,5	0,7	1,8	0,5	1,1	1,7	0,6	0,7	1,5	0,5	0,7	1,5	0,5	1,1	1,7	0,5	0,9	1,8	0,5	0,8	1,7	0,5	1,1	1,6
4:00	0,5	0,7	1,5	0,5	1,7	1,8	0,5	0,7	1,6	0,5	0,7	1,6	0,5	1,1	1,6	0,5	0,8	1,5	0,5	0,8	1,9	0,5	1,7	1,8
5:00	0,5	0,8	1,7	0,5	1,8	1,8	0,5	0,7	1,6	0,5	0,7	1,8	0,5	0,9	1,6	0,5	0,9	1,6	0,5	1,3	1,8	0,5	2	1,7
6:00	0,5	1,2	1,8	0,5	1,5	1,8	0,5	0,7	1,5	0,5	0,7	1,7	0,5	0,7	1,4	0,5	0,9	1,7	0,6	1,8	1,8	0,7	1,6	1,5
7:00	0,7	2,7	2	0,7	2,1	1,7	0,5	0,7	1,8	0,5	0,7	1,9	0,5	0,7	1,5	0,5	1,1	1,4	0,6	1,4	1,6	0,8	2,4	1,6
8:00	0,8	4,7	3,1	0,6	1,8	1,5	0,5	0,7	1,6	0,5	0,7	1,9	0,5	0,9	1,4	1,1	4,9	4,9	0,8	1,5	1,5	0,8	3,4	2,6
9:00	1,1	9,3	5,9	0,8	3,4	1,9	0,7	1,5	1,8	0,5	0,8	1,7	0,5	0,9	1,4	0,8	1,9	1,7	0,8	1,9	1,4	0,8	3,8	2,8
10:00	1	7	4,5	0,7	1,8	1,7	0,8	1,6	1,5	0,5	0,7	1,7	0,5	0,7	1,4	0,8	2,1	1,9	0,7	1,4	1,5	0,8	2	1,6
11:00	0,7	4,1	2,7	0,5	1,4	1,4	0,8	1,7	1,4	0,5	0,7	1,5	0,5	0,7	1,4	0,5	1,1	1,4	0,5	1,1	1,6	0,8	1,6	1,6
12:00	0,6	1,6	1,7	0,5	1,3	1,4	0,8	1,6	1,4	0,5	0,7	1,4	0,5	0,7	1,4	0,5	1,1	1,4	0,5	1	1,4	0,7	1,2	1,5
13:00	0,5	1,7	1,7	0,5	1,1	1,8	0,9	2,2	1,6	0,5	0,7	1,4	0,5	0,7	1,5	0,5	0,8	1,4	0,5	1	1,4	0,5	1,1	1,4
14:00	0,5	1,4	1,7	0,5	1,1	1,5	0,6	1,9	2,5	0,5	0,7	1,7	0,5	0,7	1,5	0,5	1,1	1,4	0,5	1,1	1,4	0,5	1,3	1,6
15:00	0,6	1,1	1,5	0,5	0,9	1,7	0,5	1,1	1,9	0,5	0,7	1,5	0,5	0,7	1,4	0,5	0,9	1,4	0,5	1,1	1,7	0,5	1,5	1,7
16:00	0,6	0,7	1,8	0,5	0,8	1,6	0,5	0,8	1,7	0,5	0,7	1,4	0,5	0,7	1,4	0,5	0,7	1,4	0,5	1	1,7	0,5	0,9	1,4
17:00	0,5	0,9	1,8	0,5	0,7	1,6	0,5	0,7	1,6	0,5	0,7	1,4	0,5	0,7	1,5	0,5	0,7	1,7	0,5	0,8	1,7	0,5	0,7	1,7
18:00	0,5	0,9	1,8	0,5	0,7	1,7	0,5	0,8	1,7	0,5	0,9	1,5	0,5	0,7	1,5	0,5	0,7	1,6	0,5	1	1,7	0,6	0,7	1,7
19:00	0,5	1	1,7	0,5	0,8	1,7	0,5	0,9	1,4	0,5	1,1	1,5	0,6	0,7	1,4	0,5	0,8	1,6	0,5	1	1,7	0,7	0,7	1,6
20:00	0,5	1,1	1,8	0,5	0,7	1,8	0,5	0,7	1,6	0,5	0,8	1,4	0,5	0,7	1,5	0,5	1	1,5	0,5	1	1,7	0,7	0,9	1,4
21:00	0,5	1,2	1,5	0,5	0,7	1,7	0,5	0,8	1,7	0,5	0,7	1,5	0,5	0,7	1,8	0,5	1	1,5	0,5	1,1	1,7	0,6	1	1,5
22:00	0,5	1,1	1,6	0,5	0,8	1,7	0,5	0,8	1,6	0,5	0,7	1,5	0,5	0,7	1,7	0,5	1	1,5	0,5	0,9	1,6	0,8	0,7	1,6
23:00	0,5	1,1	1,5	0,5	1	1,4	0,5	1	1,7	0,5	0,7	1,7	0,5	0,7	1,8	0,5	1	1,5	0,5	0,8	1,5	0,8	0,7	1,5



Perfil diario de benceno



Perfil diario de tolueno



Perfil diario de xilenos

Figura VII.70. Comparación de los perfiles diarios de concentración de benceno, tolueno y xilenos durante la semana de muestreo. Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM

En la Figura VII.70 se observa para los tres contaminantes unos picos de concentración entre las 6 y las 12 de la mañana. Estos horas coinciden con las de máxima intensidad de tráfico en Cartagena, pero para poder obtener conclusiones más ajustadas de su causa, habría que realizar más medidas en otros puntos de la ciudad y realizar un análisis más profundo.

VII.5.Discusión de los resultados en relación a los valores límite ambientales legales

Los compuestos químicos evaluados en este estudio, se consideran "dependientes del tiempo", es decir, son sustancias cuyos efectos están relacionados con la dosis y su toxicidad depende, por tanto, de la concentración y del tiempo de exposición.

La mayoría de los valores límite ambientales o valores objetivo que aparecen en la legislación, se refieren a concentraciones promedio en periodos específicos que no deben ser sobrepasados para prevenir efectos nocivos. Aun así, conviene indicar que, sobrepasar esporádicamente un determinado valor límite no significa que se produzcan de inmediato efectos negativos ya que dichos valores son, generalmente, conservadores.

VII.5.1. Discusión de los niveles de ozono en relación con la legislación vigente

El *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire ambiente*, establece el valor objetivo para la protección de la salud humana y los umbrales de alerta e información, descritos en la Tabla VII.20.

Tabla VII.20. Valor objetivo, umbral de información y umbral de alerta para el ozono. (*Real Decreto 102/2011*)

Valor objetivo, umbral de información y umbral de alerta para el ozono (*Real Decreto 102/2011*)	
Valor objetivo para la protección de la salud humana (máxima diaria de las medias móviles octohorarias):	**120 µg/m^3** *(no deberá superarse más de 25 días por cada año civil de promedio en un período de 3 años).*[30]
Umbral de información (promedio horario):	**180 µg/m^3**
Umbral de alerta (promedio horario):	**240 µg/m^3** *(A efectos de la aplicación del artículo 25 del citado Real Decreto, la superación del umbral se debe medir o prever durante tres horas consecutivas*).

[30] Si las medias de tres o cinco años no pueden determinarse a partir de una serie completa y consecutiva de datos anuales, los datos anuales mínimos necesarios para verificar el cumplimiento de los valores objetivo serán los siguientes: Para el valor objetivo relativo a la protección de la salud humana: datos válidos correspondientes a un año. Para el valor objetivo relativo a la protección de la vegetación: datos válidos correspondientes a tres años.

Debido al sistema de muestreo pasivo utilizado en este estudio, no se dispone de medias móviles octohorarias para poder comparar con el valor objetivo para la protección de la salud establecido en la legislación. La media diaria determinada no es representativa para alegar el cumplimiento o incumplimiento de la legislación vigente, ya que el perfil diario de concentración de ozono viene fuertemente determinado por las intensidad de la radiación solar (hora del día).

Para estimar los valores anuales medios de concentración de ozono, se ha calculado el valor de concentración medio anual en cada punto de muestreo, teniendo en cuenta el percentil al que corresponde la semana en la que se ha realizado la campaña respecto al conjunto anual de valores de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM (Figura VII.46).

- Concentración media anual de O_3: 59,96 µg/m^3
- Concentración a la que corresponde la semana de muestreo (percentil 58,9%) : 66,63 µg/m^3

Para estimar el valor medio anual en cada punto de muestreo y poder comparar los resultados de la campaña de muestreo con la legislación vigente, se ha seguido el siguiente procedimiento:

$$Valor\ medio\ anual\ estimado = valor\ medido \cdot \frac{Media\ anual\ Red\ Vigilancia}{Percentil\ semana\ muestreo}$$

Ecuación VII.3.

Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente Tabla VII.21:

Tabla VII.21. Estimación de los valores medios anuales de concentración de ozono en cada punto de muestreo.

CONCENTRACIÓN DE O_3 (µg/m^3)		
PUNTOS	**Valor medio semana muestreo (Captación pasiva)**	**Valor medio anual estimado**
CT 1	25,3623	22,82
CT 2	10,0639	9,06
CT 3	9,3188	8,39
CT 4	-	0,00
CT 5	25,0669	22,56

PUNTOS	Valor medio semana muestreo (Captación pasiva)	Valor medio anual estimado
CT 6	24,1713	21,75
CT 37	16,9672	15,27
CT 8	30,1437	27,13
CT 35	14,1147	12,70
CT 10	55,4548	49,90

En la Figura VII.71 siguiente, aparecen comparados los valores determinados en este estudio con el valor medio anual estimado.

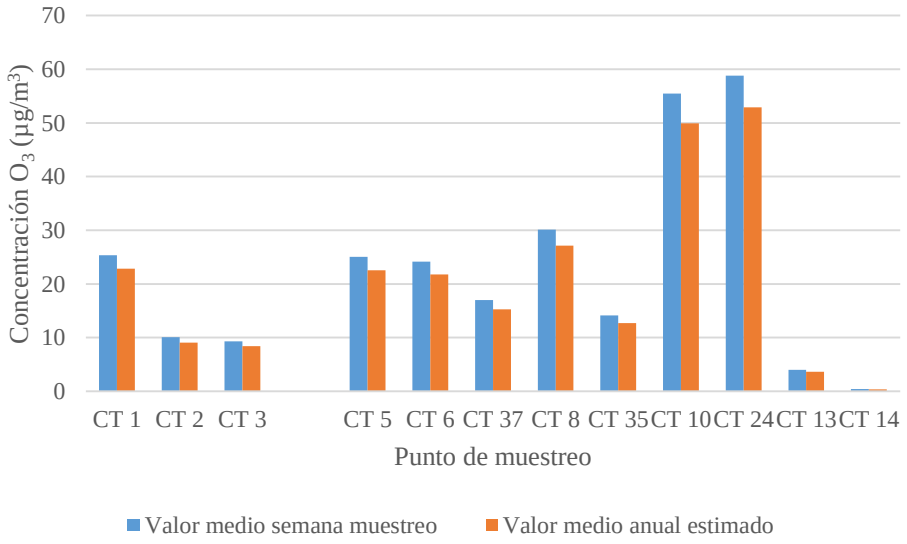


Figura VII.71. Comparación de los valores medios anuales de concentración de ozono estimados y los valores medios de concentración determinados en la campaña de muestreo

VII.5.2. Discusión de los niveles de NO_2 obtenidos en relación con la legislación vigente

Para discutir el cumplimiento de la legislación vigente en relación a la concentración dióxido de nitrógeno determinada en este estudio, se han estimado los valores de concentración media anual para cada punto de muestreo a partir del percentil al que corresponde la campaña de muestreo respecto al total anual (Figuras VII.55 y VII.56).

En este caso, tratando los datos de concentración diaria disponibles, procedentes de la Estación de Mompeán de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM, se ha determinado:

- Concentración media anual de NO_2: 41,87 µg/m^3
- Concentración a la que corresponde la semana de muestreo (percentil 20,3%): 20 µg/m^3

Para estimar el valor medio anual en cada punto de muestreo para comparar con la legislación, se ha seguido de nuevo el procedimiento:

$$Valor\ medio\ anual\ estimado = valor\ medido \cdot \frac{Media\ anual\ Red\ Vigilancia}{Percentil\ semana\ muestreo}$$

Ecuación VII.4

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla VII.22:

Tabla VII.22. Estimación de los valores medios anuales de concentración de NO_2 en cada punto de muestreo.

CONCENTRACIÓN DE NO_2 (µg/m^3)		
PUNTOS	**Valor medio semana muestreo (Captación pasiva)**	**Valor medio anual estimado**
CT 1	105,5202	220,91
CT 2	53,5774	112,16
CT 3	150,5811	315,24
CT 4	99,8765	209,09
CT 5	86,623	181,35
CT 6	49,5478	103,73
CT 37	97,8563	204,86
CT 8	57,193	119,73
CT 35	43,7829	91,66
CT 10	55,6546	116,51

En la Figura VII.72 se comparan los valores de concentración en cada punto de muestreo medidos en este estudio, con el valor medio anual estimado mediante la Ecuación VII.4.

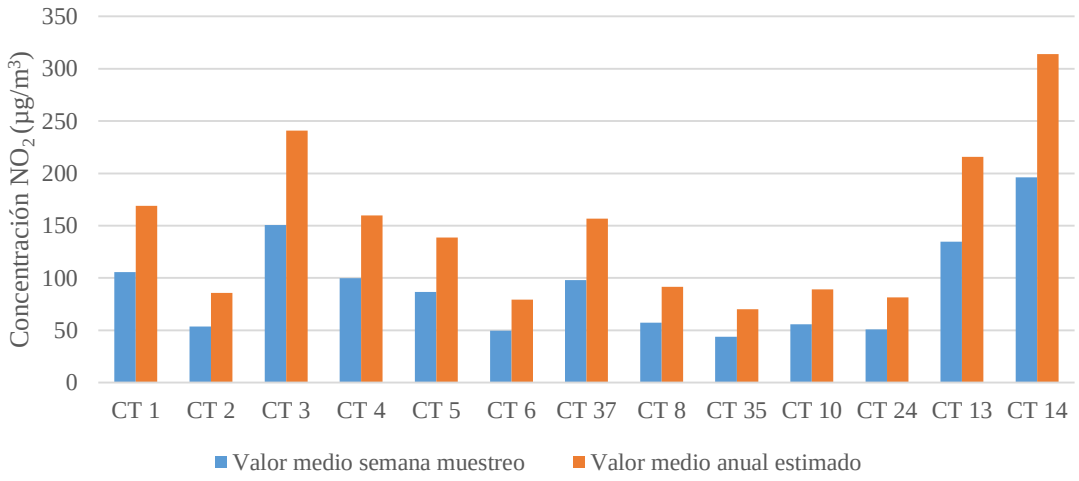


Figura VII.72. Comparación de los valores medios anuales de concentración de NO_2 estimados y los valores medios de concentración determinados en la campaña de muestreo

Estos valores anuales de concentración de NO_2 se han comparado con los valores límite horario, límite anual, crítico y umbral de información establecidos en el *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire ambiente*, que se recogen en Tabla VII.23:

Tabla VII.23. Valor límite horario, límite anual, crítico y umbral de información para NO_2 y para NOx. (*Real Decreto 102/2011*)

Valor límite horario, límite anual, crítico y umbral de información para NO_2 y para NOx (*Real Decreto 102/2011*)	
Valor límite horario *(promedio de una hora):*	**200 µg/m^3 de NO_2** *(no deberá superarse más de 18 ocasiones por año civil).*
Valor límite anual *(promedio de 1 año civil):*	**40 µg/m^3 de NO_2**
Nivel crítico *(promedio de 1 año civil):*	**30 µg/m^3 de NO_x** *(expresado como NO_2)*
Umbral de alerta	**400 µg/m^3 de NO_2** *(se considerará superado cuando durante tres horas consecutivas se exceda dicho volar cada hora en lugares representativos de la calidad del aire en un área de, como mínimo, 100 km^2 o en una zona de aglomeración entera, tomando la superficie que sea menor).*

El *Real Decreto 102/2011*, establece objetivos para la calidad del aire en relación a la concentración de NO_2, excepto para el nivel crítico, en el que la concentración está referida a NOx (aunque expresada como NO_2).

Para poder comparar con este nivel crítico, se ha estimado la concentración de NO_x a la que corresponde cada valor de NO_2 medido. Par realizar este cálculo, se ha partido de la información diaria a lo largo del año 2009 procedente de las Estaciones de Mompeán y de San Ginés y se ha calculado la relación entre la concentración NO_2/NOx, obteniéndose en ambos casos el mismo valor, 0,68.

En la Tabla VII.24 se reflejan las concentraciones estimadas de NO_x calculadas como media semanal (campaña de muestreo) y media anual, siguiendo el procedimiento antes descrito.

Tabla VII.24. Estimación de los valores medios anuales de concentración de NO_x en cada punto de muestreo

CONCENTRACIÓN DE NO_x (µg/m^3)		
PUNTOS	**Valor medio estimado semana muestreo (Captación pasiva)**	**Valor medio anual estimado**
CT 1	155,18	324,86
CT 2	78,79	164,95
CT 3	221,44	463,59
CT 4	146,88	307,49
CT 5	127,39	266,68
CT 6	72,86	152,54
CT 37	143,91	301,27
CT 8	84,11	176,08
CT 35	64,39	134,79
CT 10	81,85	171,34

Según los resultados obtenidos, el valor medio anual de concentración estimado para NO_2, se encontraría por encima del valor límite anual establecido en el *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire* ambiente en todos los puntos de muestreo. Estos resultados no son concluyentes para determinar el cumplimiento o no del valor límite establecido en algunas zonas de la ciudad, ya que el perfil anual de concentración de NO_2 no es constante, y las estimaciones realizadas llevan una alta incertidumbre asociada. Por otro lado, observando los mapas de isoconcentración de NOx y las diferencias de concentración encontradas con los valores procedentes de la Red de Vigilancia Atmosférica, se plantea que debería estudiarse modificar la ubicación de las estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica en la ciudad de Cartagena, con la finalidad de tener información más representativa de la calidad del aire urbano.

Aun así, los valores de concentración obtenidos en este estudio apuntan a que los niveles de dióxido de nitrógeno en aire, en el casco urbano de Cartagena, son ostensiblemente elevados.

VII.5.3. Discusión de los niveles de COV obtenidos en relación con la legislación vigente

De los compuestos estudiados, tan sólo el benceno está sometido a regulación. Como no se dispone de información diaria de la concentración de benceno de las estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica en Cartagena (sólo se midió en la estación de San Ginés hasta el 18 de agosto de 2009), no se puede estimar el valor medio anual de concentración de benceno que habría en cada punto de muestreo. No obstante, considerando que los mapas de concentración de COV cambian poco a lo largo del año, como se observa en la Tabla VII.25, no parece que los valores de benceno en aire superen los límites legales.

Tabla VII.25. Comparación de los niveles de benceno obtenidos con los valores objetivo para la protección de la salud humana (*Real Decreto 102/2011*)

Concentración de benceno ($\mu g/m^3$) (campaña de muestreo)		Valor límite para la protección de la salud (*Real Decreto 102/2011*)
Promedio	0,73	Valor límite anual (referido a 1 año civil): 5 $\mu g/m^3$ de benceno
Desviación típica	0,51	
Percentil 95	1,63	
Percentil 50	0,71	
Percentil 5	0,14	

VII.6. Exposición personal a benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, ciclohexano y n-hexano

La principal vía de entrada de algunos contaminantes al cuerpo humano es el sistema respiratorio por lo que la contaminación atmosférica puede provocar efectos sobre la salud. Para poder conocer los efectos potenciales que tendrían los niveles de concentración de COV encontrados en Cartagena, se ha evaluado la exposición personal a benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, ciclohexano y n-hexano de una muestra representativa de la población; entendiendo exposición a la contaminación atmosférica como la concentración media de contaminantes del aire que una persona respira.

Para determinar la exposición personal, hay que tener en cuenta la multitud de microambientes en los que cada individuo permanece a lo largo del día. En este estudio se ha estimado teóricamente la composición del aire interior (de la vivienda y lugar de trabajo) así como los movimientos típicos realizados durante el día y los medios de transporte utilizados.

La estrategia llevada a cabo ha consistido en un análisis indirecto de la exposición personal de la población, mediante la combinación de los resultados de las medidas de concentración de COV (con sus respectivos mapas de dispersión expuestos anteriormente), la estimación de las concentraciones en distintos interiores y la información sobre los hábitos de la población de Cartagena, evaluada mediante la distribución de una encuesta personal a 590 ciudadanos no fumadores. La Figura VII.73 esquematiza las principales etapas que se han llevado a cabo en este proceso:

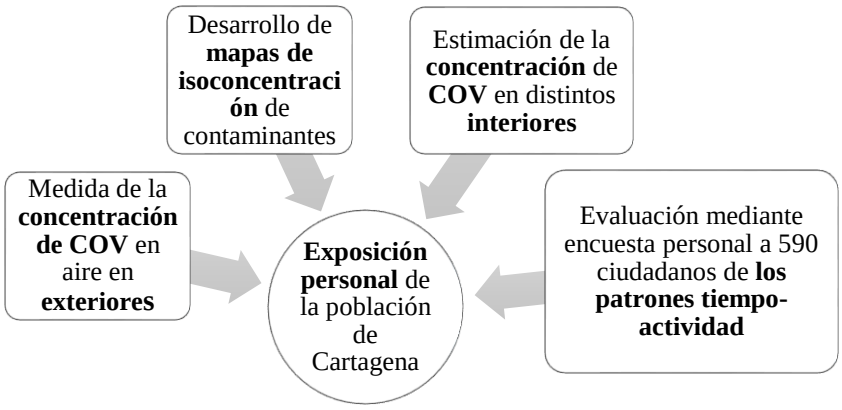


Figura VII.73. Etapas de la evaluación de la exposición personal a compuestos orgánicos volátiles de la población de Cartagena

VII.6.1. Información de base para el cálculo de la exposición personal

Con la finalidad de evaluar la exposición personal de la población a los COV a partir de sus patrones de comportamiento, se ha tratado la información recopilada en la encuesta distribuida por la población de Cartagena. La encuesta se ha repartido a 590 ciudadanos, mayores de 16 años y no fumadores. De los cuales el 44,4% son hombres y el 55,6% mujeres. Los rangos de edad de los ciudadanos encuestados se muestran en la Figura VII.74:

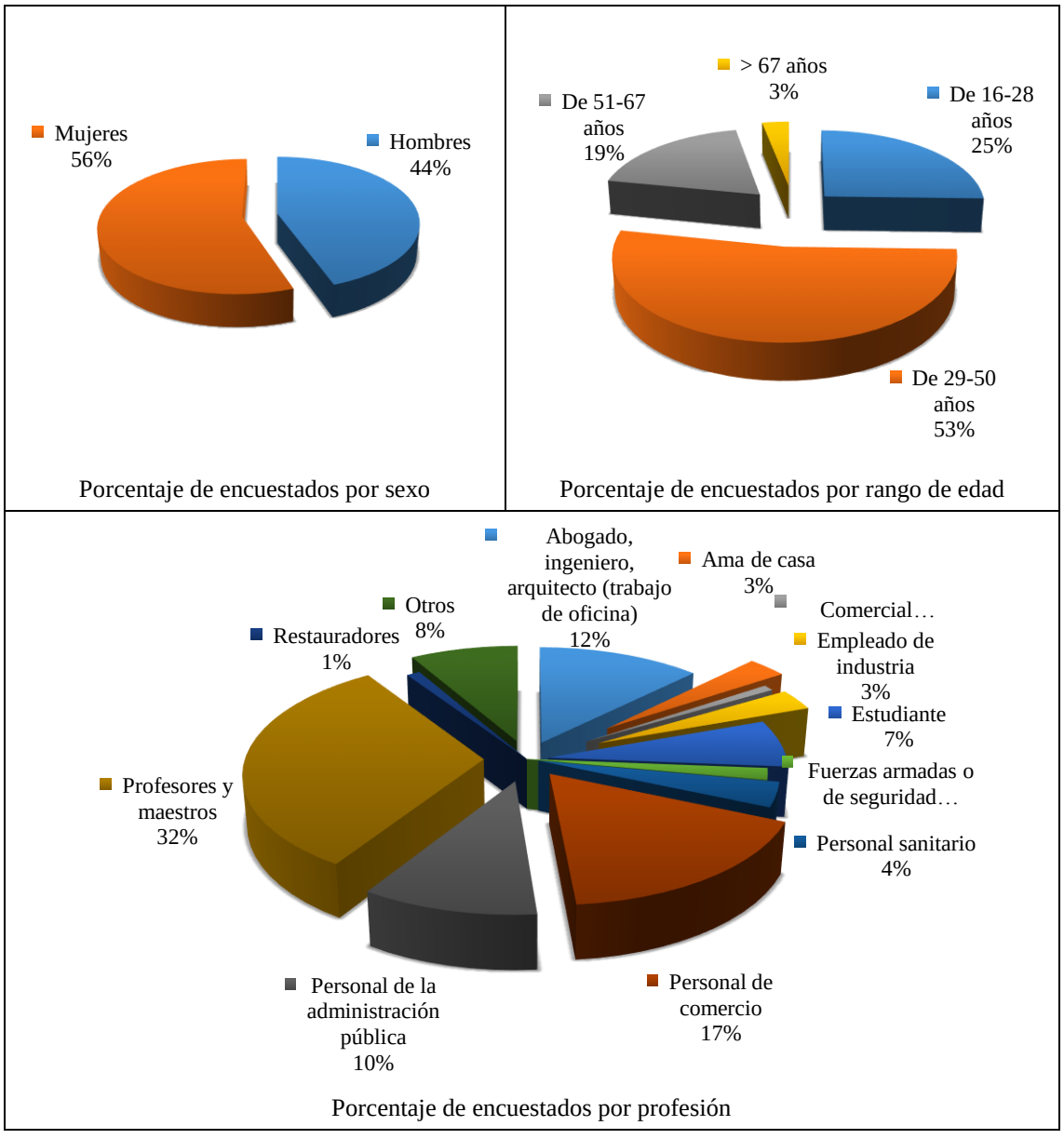


Figura VII.74. Perfil de los individuos encuestados para la evaluación de la exposición personal a COV

VII.6.1.1. Determinación de la concentración en interiores

A partir de la información recopilada en la encuesta personal detallada en el Anexo IV, se ha calculado la concentración de cada contaminante a la que están expuestos los individuos el tiempo que permanece en interiores utilizando la siguiente expresión:

$$C_{interiores} = (t_{casa} \cdot C_{casa} + t_{zona\ recreativa} \cdot C_{zona\ recreativa} + t_{hospitales} \cdot C_{hospitales} + t_{bares} \cdot C_{bares} + t_{trabajo\ interiores.} \cdot C_{trabajo\ interiores} + t_{otros\ interiores.} \cdot C_{otros\ interiores})/t_{interiores}$$

Ecuación VII.5.

Donde t representa los tiempos semanales -expresados en horas- transcurridos en cada tipo de interior y C las concentraciones en µg/m^3.

Los valores de los tiempos proceden directamente de las respuestas de la encuesta, y las distintas concentraciones se han calculado utilizando las siguientes expresiones:

- Concentración casa:

$$C_{casa} = C_{Calle} \cdot Ratio_{planta} \cdot Ratio_{hora\ ventilación} \cdot Ratio_{interior/exterior}$$

Ecuación VII.6

- Concentración trabajo:

$$C_{trabajo} = C_{calle} \cdot Ratio_{planta} \cdot Ratio_{interior/exterior}$$

Ecuación VII.7

- Concentración otros interiores:

$$C_{otros} = C_{fondo} \cdot Ratio_{interior/exterior}$$

Ecuación VII.8

Donde:

- $C_{\ calle}$: Corresponde a la concentración exterior de la calle donde habita o trabaja el individuo encuestado. Los valores de concentración proceden de los mapas de isoconcentración de este estudio.

- *Ratio* $_{planta}$: La concentración exterior va disminuyendo con la altura ya que se favorece la dispersión de los compuestos químicos, por tanto, para determinar los ratios utilizados en función de la planta en la que habita o trabaja el individuo encuestado proceden de la Tesis doctoral de Isabel Mª Morales Terrés y se detallan a continuación.

Tabla VII.26. Ratios medios de concentración de benceno, ciclohexano, tolueno, n-hexano, etilbenceno y xilenos en función de la altura (Tesis doctoral de Isabel Mª Morales Terrés)

Planta	Ratio Benceno	Ratio Ciclohexano	Ratio Tolueno	Ratio n-hexano	Ratio Etilbenceno	Ratio Xileno
Primera	1	1	1	1	1	1
Segunda	0,83	0,82	0,77	0,82	0,74	0,73
Tercera	0,68	0,65	0,72	0,64	0,69	0,66
Cuarta	0,68	0,68	0,64	0,65	0,52	0,46
Quinta	0,57	0,53	0,58	0,52	0,57	0,51
Sexta	0,4	0,36	0,42	0,39	0,35	0,33

- *Ratio* $_{hora\ de\ ventilación}$: La hora de ventilación de la vivienda va a influir en la concentración interior. Para determinar este ratio se ha partido de las concentraciones horarias de benceno, tolueno y xileno procedentes de la Estación de San Ginés de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM y se ha dividido la concentración media horaria entre la media diaria, obteniéndose:

Tabla VII.27. Ratios medios de concentración de benceno, tolueno, xilenos y ratios medios de COV en función de la hora a la que se realiza la ventilación

Hora de ventilación	Ratio COV	Ratio benceno	Ratio tolueno	Ratio xileno
Primera hora de la mañana	1,34	1,17	1,67	1,18
A media mañana	1,12	1,11	1,27	0,97
A medio día	0,90	0,93	0,83	0,95
Tarde	0,86	0,93	0,68	0,96
Noche	0,88	0,95	0,74	0,95

- *Ratio* $_{Cint/Cext}$: Para determinar la concentración interior en función de la concentración exterior se han utilizado los siguientes ratios, procedentes de las fuentes bibliográficas indicadas:

Tabla VII.28. Ratios medios de concentración de COV interior/exterior en Valencia (Esplugues et al., 2010)

Contaminante	**Ratio "Cinterior/Cexterior"** [31]
Benceno	$1{,}9 \pm 6{,}5$
Tolueno	$2{,}3 \pm 22{,}9$
m,p-xileno	$1{,}7 \pm 6{,}5$
o-xileno	$1{,}9 \pm 5{,}7$
etilbenceno	$1{,}9 \pm 4{,}4$
hexano	$1{,}8 \pm 1{,}6$

VII.6.1.2. Determinación de la concentración en exteriores

De forma similar, se ha calculado la concentración de contaminantes a la que está expuesta un individuo el tiempo que permanece en exteriores mediante la siguiente expresión:

$$C_{exteriores} = (t_{jardines} \cdot C_{jardines} + t_{cerca\ mar} \cdot C_{cerca\ mar} + t_{vía\ principal} \cdot C_{vía\ principal} + t_{vía\ secundaria} \cdot C_{vía\ secundaria} + t_{alejado\ vía\ principal.} \cdot C_{alejado\ vía\ principal} + t_{gasolinera.} \cdot C_{gasolinera} + t_{viajando.} \cdot C_{viajando})/t_{exteriores}$$

Ecuación VII.9.

Donde t representa a los tiempos semanales en horas transcurridos en cada tipo de interior y C a las concentraciones en µg/m^3.

En este caso, la concentración en los jardines, se ha asimilado a la concentración de fondo de la ciudad y la concentración en zonas cercanas al mar a la encontrada en el paseo Alfonso XII. Para la concentración de contaminantes en vías principales se ha tomado el valor del percentil 75; en vías secundaras el percentil 50; en zonas alejadas de vías principales, el percentil 25 y en la gasolinera la media encontrada en esta zona en el mapa de isoconcentración.

[31]Fuentes: ratios benceno, tolueno, etilbenceno y xileno Esplugues et al., 2010 y ratio hexano Silke Matysik et al., 2007

Tabla VII.29. Concentración de benceno, tolueno, xilenos en función de la zona y el tipo de vía

	C jardines (µg/m^3)	C mar (µg/m^3)	C vía principal (µg/m^3)	C vía 2ª (µg/m^3)	C zonas alejadas vía tráfico (µg/m^3)	C Gasolinera (µg/m^3)
Benceno	1,04	0,75	1,04	0,71	1,04	0,6
Tolueno	4,44	4,99	8,09	5,96	4,44	30
Etilbenceno	0,72	0,93	1,27	0,94	0,72	1,1
m,p-xileno	2,23	2,81	4,02	2,9	2,23	3,8
o-xileno	1	1,3	1,73	1,34	1	1,6
n-hexano	1,03	1,04	1,72	1,35	1,03	1,65
c-hexano	0,46	0,4	1,67	0,97	0,46	1,65

Tabla VII.30. Ratios de COV en función del modo de transporte utilizado. Fuente: El ratio para el benceno procede del proyecto PEOPLE y para el resto de compuestos orgánicos volátiles se ha asimilado a benceno

Compuesto	**Ratios en función del modo de transporte**			
	Coche	**Moto**	**Autobús/camión**	**bicicleta**
Benceno	1,7	1,7	2,4	1,4
Tolueno	1,7	1,7	2,4	1,4
Etilbenceno	1,7	1,7	2,4	1,4
m,p-xileno	1,7	1,7	2,4	1,4
o-xileno	1,7	1,7	2,4	1,4
n-hexano	1,7	1,7	2,4	1,4
c-hexano	1,7	1,7	2,4	1,4

Tabla VII.31. Concentración de COV en función del modo de transporte utilizado

Compuesto	**Concentración en función del modo de transporte (µg/m^3) Concentración = C_{fondo} . ratio**			
	Coche	**Moto**	**Autobús/camión**	**bicicleta**
Benceno	1,768	1,768	2,496	1,456
Tolueno	7,548	7,548	10,656	6,216
Etilbenceno	1,224	1,224	1,728	1,008
m,p-xileno	3,791	3,791	5,352	3,122
o-xileno	1,7	1,7	2,4	1,4
n-hexano	1,751	1,751	2,472	1,442
c-hexano	0,782	0,782	1,104	0,644

VII.6.2. Resultados de exposición personal a COV de la población de Cartagena

Los resultados de exposición personal obtenidos en este estudio, y expresados en unidades de concentración, se presentan en el Anexo III y se sintetizan este apartado. En los diagramas de cajas, cada caja cubre el 50% de los datos, siendo su parte superior el cuartil 0,25 (Q_1) y la inferior el cuartil 0,75 (Q_3). La línea que presenta la caja en la mitad corresponde al cuartil 0,50 (Q_2 o mediana) y los extremos muestran los valores máximos y mínimos sin tener en cuenta los datos atípicos, que son aquellos que están más allá de 1,5 veces el rango intercuartílico (Q_3-Q_1) y que no se han representado para mayor claridad de la gráfica.

En todos los casos se ha calculado, además de la exposición general de la población, la correspondiente a ambientes interiores y exteriores.

VII.6.2.1. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV

En la Tabla VII.32 y la Figura VII.75 se presentan los resultados de concentración calculados para evaluar la exposición personal a COV de la población de Cartagena.

Tabla VII.32. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50 respectivamente)

		Benceno (µg/m³)	**Tolueno (µg/m³)**	**Etilbenceno (µg/m³)**	**m,p-xileno (µg/m³)**	**o-xileno (µg/m³)**	**n-hexano (µg/m³)**	**c-hexano (µg/m³)**
Interior	**P_{25}**	1,07	13,15	1,64	4,14	2,20	1,61	1,52
	P_{75}	1,93	21,21	2,69	6,69	3,36	2,94	2,74
	P_{50}	**1,35**	**17,65**	**2,24**	**5,63**	**3,05**	**2,51**	**2,14**
Exterior	**P_{25}**	0,99	5,65	0,91	2,82	1,27	1,24	0,65
	P_{75}	1,24	6,87	1,06	3,29	1,47	1,46	0,89
	P_{50}	**1,09**	**6,18**	**0,98**	**3,03**	**1,37**	**1,35**	**0,77**
Total	**P_{25}**	1,08	11,78	1,48	3,91	2,00	1,57	1,37
	P_{75}	1,80	19,54	2,44	6,22	3,17	2,79	2,40
	P_{50}	**1,32**	**15,88**	**2,05**	**5,18**	**2,73**	**2,28**	**1,91**

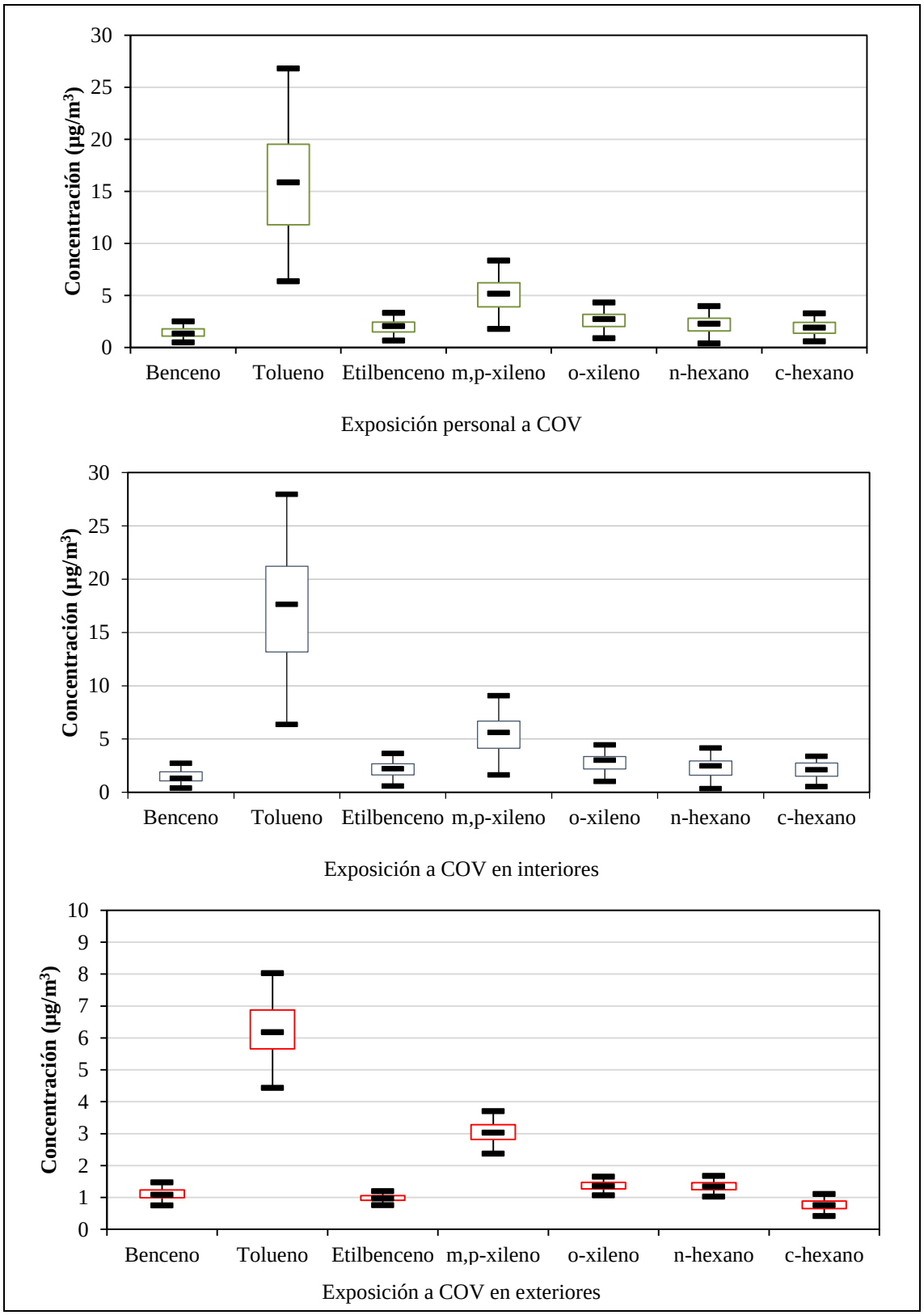


Figura VII.75. Exposición personal a COV de la población de Cartagena

De los resultados obtenidos se observa que la concentración de exposición personal a tolueno, es la mayor en todos los casos. Por debajo de ésta se encuentra la

concentración de la mezcla de m,p-xileno y a continuación la del resto de COV evaluados. Esta tendencia se repite tanto en el estudio general, como en ambientes interiores y exteriores. Este mismo comportamiento se ha observado en los resultados de calidad del aire de este estudio, donde, en todos los puntos de muestreo, la concentración de tolueno era superior a la del resto de COV. Por otro lado, los resultados muestran para todos los COV estudiados concentraciones superiores en interiores que en exteriores.

VII.6.2.2. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV en función del sexo.

La Tabla VII.33 y las Figuras VII.76 y VII.77, expresados en unidades de concentración, los resultados de exposición personal a COV en función del sexo, tanto en general, como en ambientes interiores y exteriores.

Tabla VII.33. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV en función del sexo. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50)

			Benceno (µg/m³)	**Tolueno (µg/m³)**	**Etilbenceno (µg/m³)**	**m,p-xileno (µg/m³)**	**o-xileno (µg/m³)**	**n-hexano (µg/m³)**	**c-hexano (µg/m³)**
HOMBRES	**Interior**	**P_{25}**	1,04	12,10	1,46	3,71	1,89	1,64	1,40
		P_{75}	1,98	20,47	2,93	6,50	3,32	2,95	2,46
		P_{50}	**1,38**	**16,96**	**2,15**	**5,37**	**2,92**	**2,44**	**2,05**
	Exterior	**P_{25}**	1,01	5,69	0,91	2,82	1,27	1,25	0,65
		P_{75}	1,26	6,88	1,04	3,23	1,45	1,45	0,85
		P_{50}	**1,10**	**6,22**	**0,97**	**3,02**	**1,36**	**1,34**	**0,76**
	Total	**P_{25}**	1,07	11,11	1,37	3,57	1,81	1,58	1,30
		P_{75}	1,87	18,33	2,51	5,97	3,05	2,76	2,21
		P_{50}	**1,32**	**14,99**	**1,96**	**4,93**	**2,58**	**2,16**	**1,78**
MUJERES	**Interior**	**P_{25}**	1,11	14,15	1,70	4,36	2,35	1,60	1,66
		P_{75}	1,80	21,28	2,52	6,75	3,39	2,94	2,82
		P_{50}	**1,34**	**18,45**	**2,28**	**5,82**	**3,15**	**2,54**	**2,21**
	Exterior	**P_{25}**	0,98	5,59	0,91	2,82	1,26	1,24	0,65
		P_{75}	1,23	6,87	1,06	3,32	1,48	1,48	0,91
		P_{50}	**1,09**	**6,13**	**0,98**	**3,05**	**1,37**	**1,35**	**0,77**
	Total	**P_{25}**	1,11	12,39	1,56	4,13	2,12	1,57	1,51
		P_{75}	1,72	20,03	2,41	6,40	3,21	2,82	2,51
		P_{50}	**1,32**	**16,54**	**2,10**	**5,34**	**2,87**	**2,36**	**2,02**

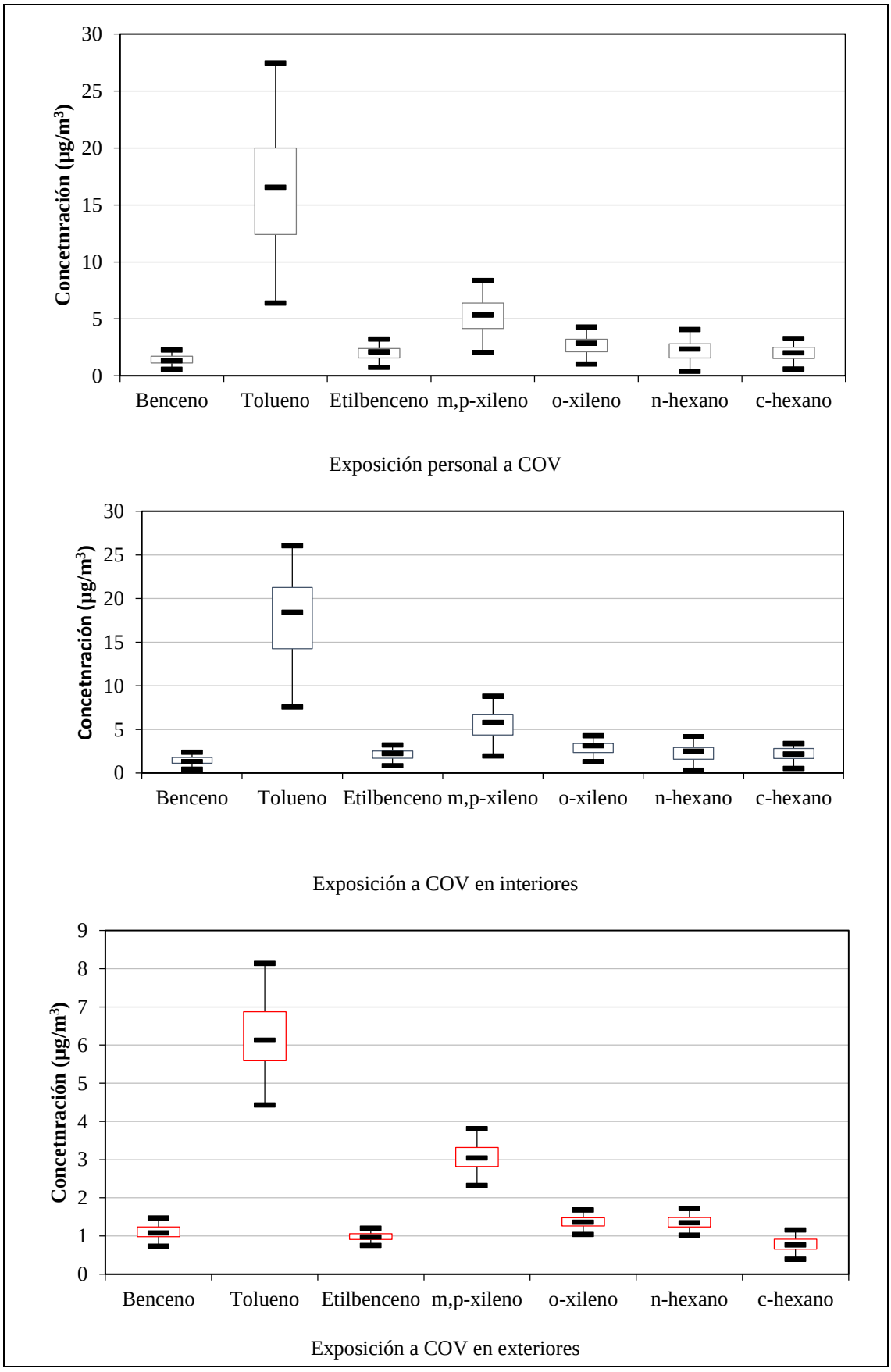


Figura VII.76. Exposición personal a COV de las mujeres encuestadas

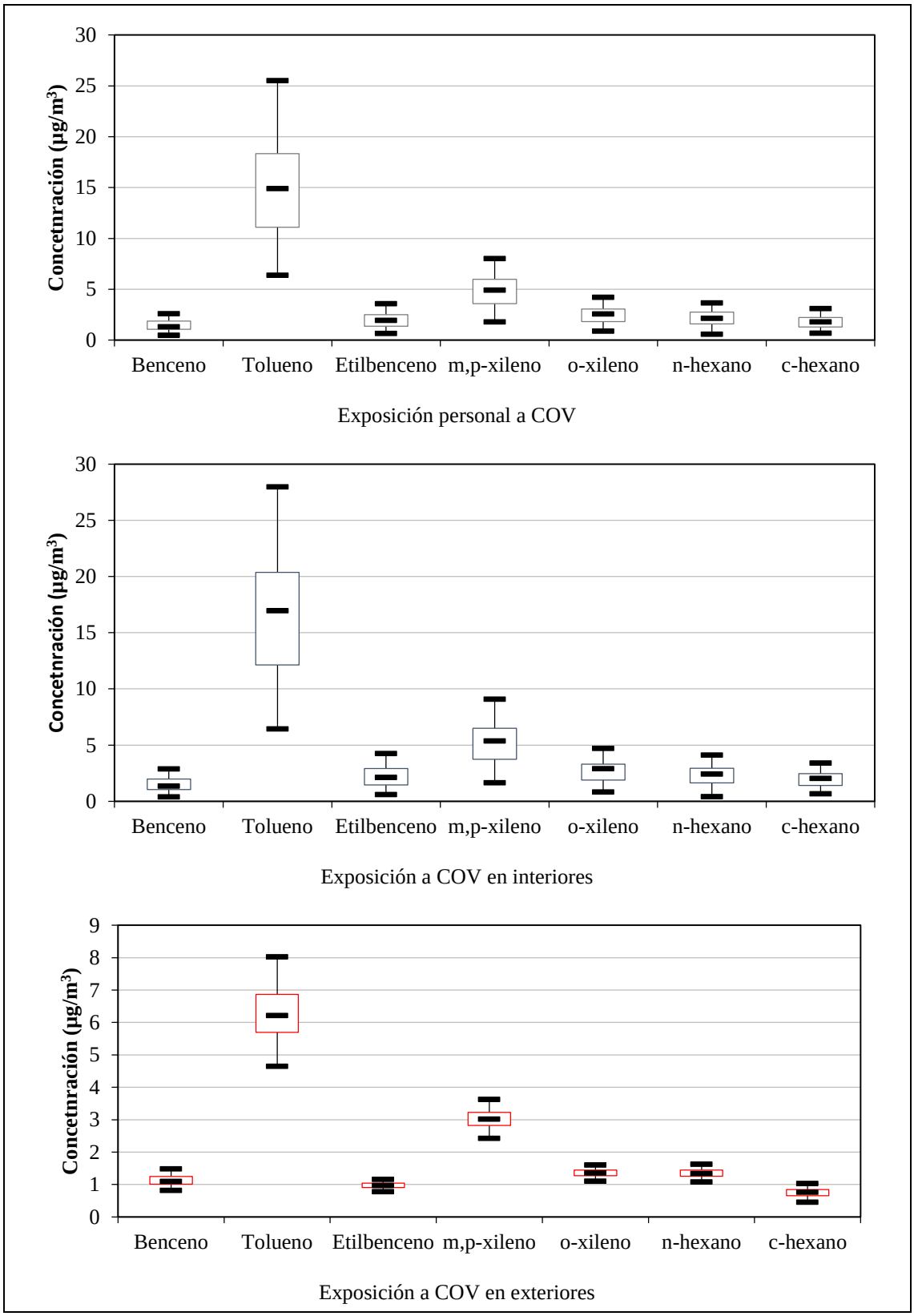


Figura VII.77. Exposición personal a COV de los hombres encuestados

Si se analizan los resultados de exposición personal en función del sexo, no se aprecian diferencias significativas entre la concentración de cada contaminante a la que están expuestos hombres y mujeres. Si bien, en todos los casos, la exposición de las mujeres encuestadas es algo superior que la de los hombres.

VII.6.2.3. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV, en función de la edad.

La Tabla VII.34 y las Figuras VII.78 a VII.81 muestran la concentración de exposición personal a COV, por edades, según los siguientes rangos: de 16-28 años, de 29-50 años, de 51-67 años, más de 67 años. Se han excluido de este estudio los niños menores de 16 años por su mayor vulnerabilidad a enfermedades como la leucemia.

Tabla VII.34. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV en función de la edad. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50)

			Benceno (µg/m³)	**Tolueno (µg/m³)**	**Etilbenceno (µg/m³)**	**m,p-xileno (µg/m³)**	**o-xileno (µg/m³)**	**n-hexano (µg/m³)**	**c-hexano (µg/m³)**
De 16 a 28 años	**Interior**	**P_{25}**	1,06	12,43	1,49	3,80	1,97	1,59	1,46
		P_{75}	1,98	21,23	3,33	6,69	3,36	2,92	2,59
		P_{50}	**1,34**	**16,98**	**2,15**	**5,38**	**2,92**	**2,45**	**2,01**
	Exterior	**P_{25}**	1,01	5,78	0,93	2,90	1,31	1,28	0,69
		P_{75}	1,31	7,05	1,08	3,36	1,50	1,50	0,94
		P_{50}	**1,11**	**6,38**	**1,00**	**3,11**	**1,40**	**1,40**	**0,80**
	Total	**P_{25}**	1,07	11,34	1,35	3,66	1,82	1,57	1,36
		P_{75}	1,91	19,83	3,09	6,37	3,20	2,79	2,31
		P_{50}	**1,32**	**15,21**	**1,98**	**5,04**	**2,60**	**2,24**	**1,79**
De 29 a 50 años	**Interior**	**P_{25}**	0,99	12,70	1,51	3,87	2,00	1,57	1,40
		P_{75}	1,96	21,09	2,88	6,63	3,34	2,95	2,58
		P_{50}	**1,35**	**17,39**	**2,24**	**5,42**	**3,03**	**2,45**	**2,09**
	Exterior	**P_{25}**	1,00	5,66	0,91	2,82	1,26	1,24	0,64
		P_{75}	1,23	6,88	1,05	3,26	1,46	1,45	0,86
		P_{50}	**1,10**	**6,12**	**0,97**	**3,00**	**1,35**	**1,33**	**0,76**
	Total	**P_{25}**	1,00	11,07	1,40	3,71	1,87	1,54	1,33
		P_{75}	1,87	18,95	2,57	6,13	3,13	2,79	2,33
		P_{50}	**1,33**	**15,63**	**2,05**	**4,98**	**2,70**	**2,19**	**1,90**

			Benceno ($\mu g/m^3$)	**Tolueno ($\mu g/m^3$)**	**Etilbenceno ($\mu g/m^3$)**	**m,p-xileno ($\mu g/m^3$)**	**o-xileno ($\mu g/m^3$)**	**n-hexano ($\mu g/m^3$)**	**c-hexano ($\mu g/m^3$)**
De 51 a 67 años	**Interior**	**P_{25}**	1,20	15,53	1,94	5,03	2,57	1,77	1,89
		P_{75}	1,72	21,34	2,43	6,77	3,41	2,94	2,86
		P_{50}	**1,35**	**18,65**	**2,29**	**5,83**	**3,17**	**2,71**	**2,32**
	Exterior	**P_{25}**	0,97	5,27	0,88	2,73	1,24	1,18	0,61
		P_{75}	1,19	6,63	1,05	3,28	1,46	1,46	0,91
		P_{50}	**1,06**	**6,13**	**0,99**	**3,06**	**1,37**	**1,35**	**0,74**
	Total	**P_{25}**	1,17	12,96	1,60	4,52	2,26	1,74	1,56
		P_{75}	1,67	20,13	2,36	6,44	3,23	2,83	2,63
		P_{50}	**1,31**	**16,78**	**2,12**	**5,39**	**2,88**	**2,45**	**2,07**
> 67 años	**Interior**	**P_{25}**	1,24	18,11	2,03	5,38	2,91	2,10	2,16
		P_{75}	1,80	21,26	3,16	6,78	3,41	2,95	2,83
		P_{50}	**1,39**	**20,02**	**2,37**	**5,85**	**3,28**	**2,53**	**2,47**
	Exterior	**P_{25}**	0,95	5,25	0,84	2,61	1,19	1,17	0,64
		P_{75}	1,29	6,52	1,06	3,27	1,46	1,47	0,96
		P_{50}	**1,03**	**5,88**	**0,95**	**2,93**	**1,34**	**1,30**	**0,75**
	Total	**P_{25}**	1,18	15,76	1,85	5,00	2,65	1,96	1,93
		P_{75}	1,75	20,30	3,00	6,54	3,27	2,85	2,70
		P_{50}	**1,35**	**18,14**	**2,18**	**5,57**	**2,99**	**2,44**	**2,24**

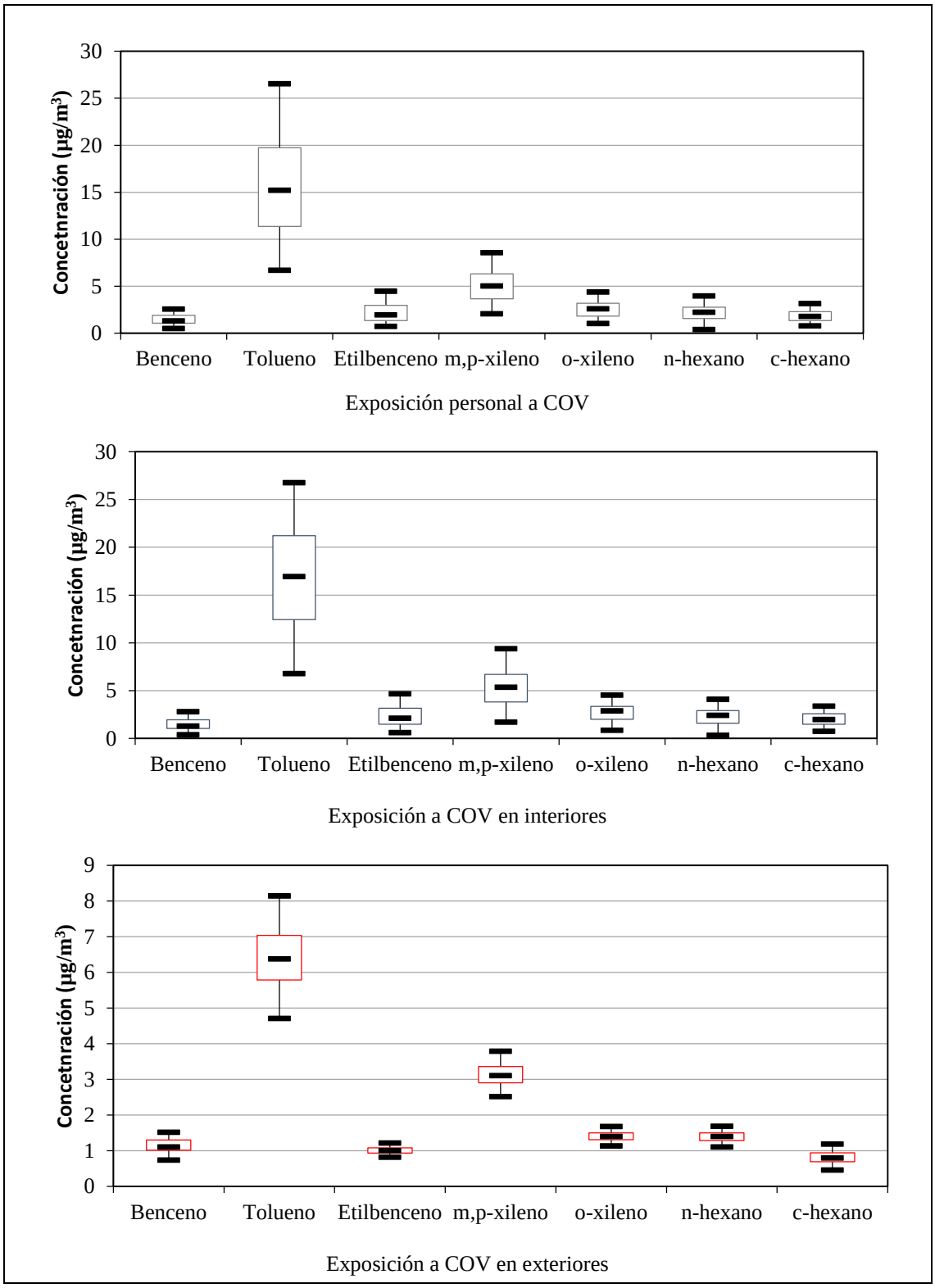


Figura VII.78. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Edades comprendidas entre 16 y 28 años

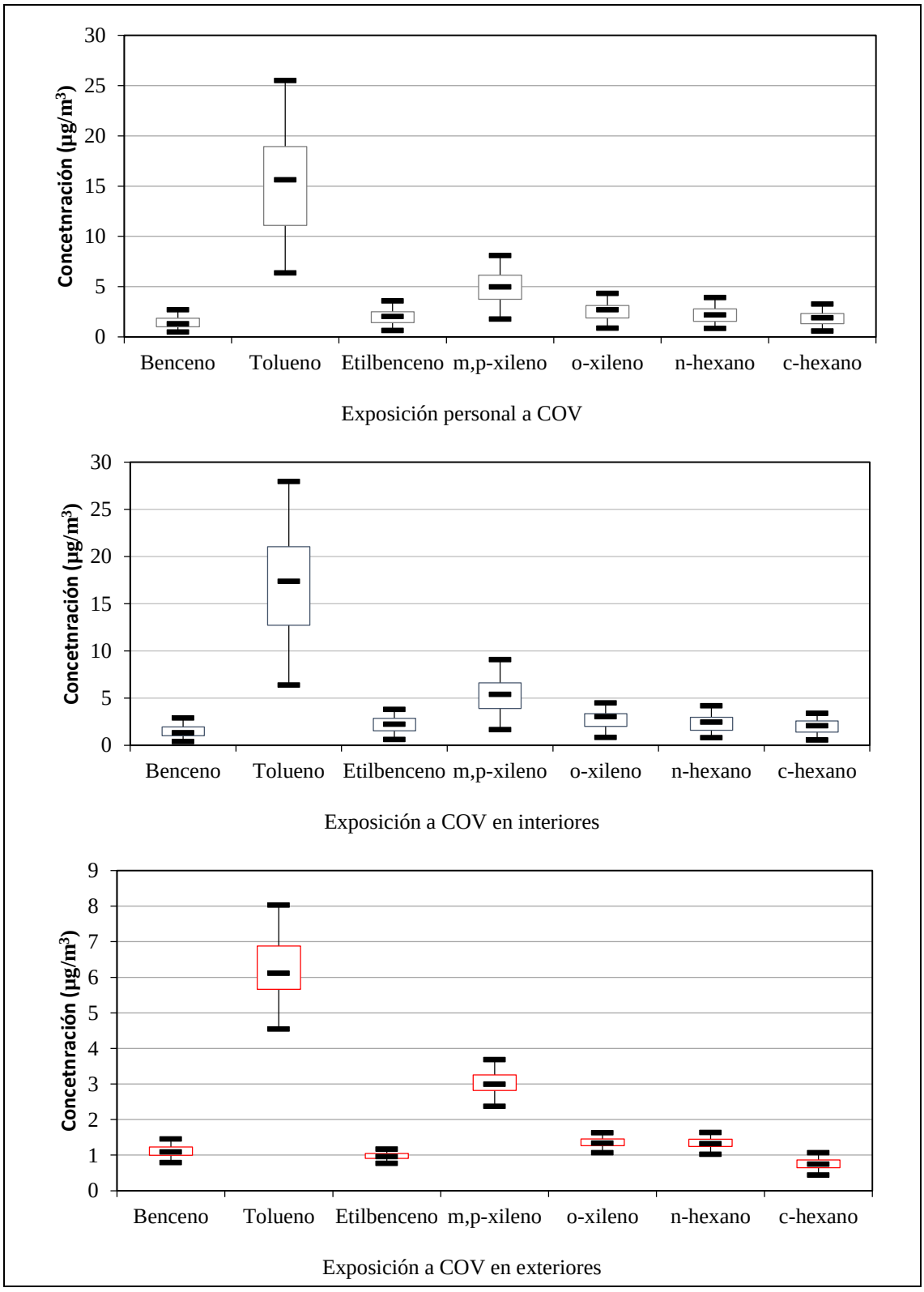


Figura VII.79. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Edades comprendidas entre 29 y 50 años

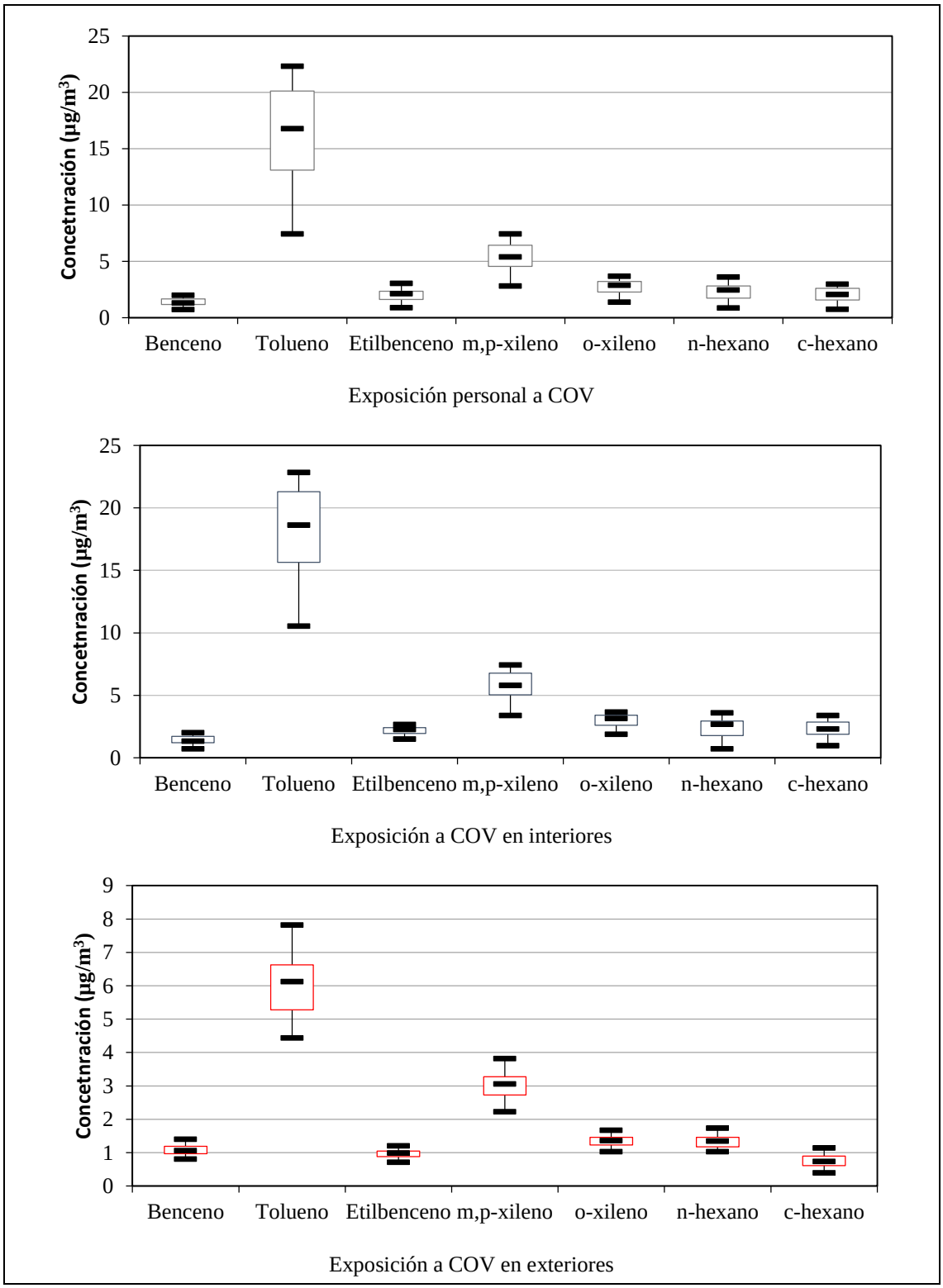


Figura VII.80. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Edades comprendidas entre 51 y 67 años

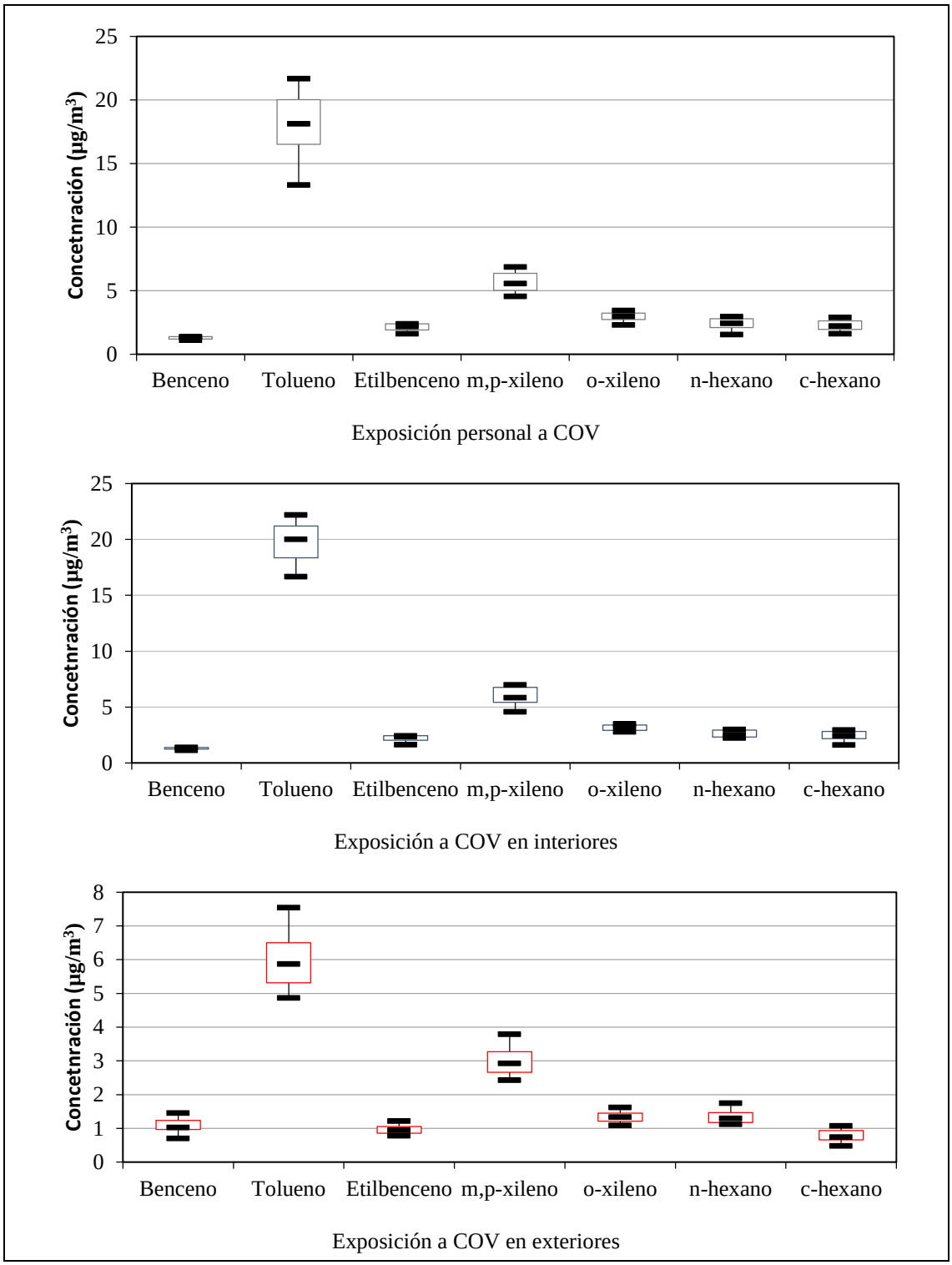


Figura VII.81. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Mayores de 67 años

Si se analizan los resultados de exposición personal en función la edad, se observa que en general, la exposición va aumentando conforme se asciende en los intervalos de edad, encontrándose niveles de concentración de exposición superiores, para la mayoría de los COV estudiados en mayores de 67 años.

VII.6.2.4. Concentraciones de exposición personal de la población de Cartagena a COV en función de la profesión

La Tabla VII.35 y las Figuras VII.82 a VII.92 muestran, en unidades de concentración, los resultados de exposición personal a COV en función de la profesión, tanto en general, como en ambientes interiores y exteriores.

Tabla VII.35. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV en función de la profesión. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50)

			Benceno (µg/m^3)	**Tolueno (µg/m^3)**	**Etilbenceno (µg/m^3)**	**m,p-xileno (µg/m^3)**	**o-xileno (µg/m^3)**	**n-hexano (µg/m^3)**	**c-hexano (µg/m^3)**
Abogado, ingeniero, arquitecto	**Interior**	**P_{25}**	0,93	12,19	1,35	3,66	1,85	1,57	1,49
		P_{75}	2,81	21,59	5,02	6,70	3,33	2,90	2,51
		P_{50}	**1,32**	**17,02**	**2,14**	**5,26**	**2,92**	**2,16**	**2,03**
	Exterior	**P_{25}**	0,99	5,75	0,91	2,83	1,27	1,25	0,69
		P_{75}	1,21	7,07	1,05	3,26	1,46	1,45	0,87
		P_{50}	**1,10**	**6,28**	**0,96**	**2,99**	**1,34**	**1,33**	**0,76**
	Total	**P_{25}**	0,92	10,81	1,29	3,54	1,76	1,45	1,32
		P_{75}	2,41	19,47	4,48	6,04	3,12	2,76	2,27
		P_{50}	**1,31**	**15,02**	**2,00**	**4,85**	**2,57**	**2,00**	**1,78**
Ama de casa	**Interior**	**P_{25}**	1,38	18,56	2,35	5,69	3,04	2,28	2,31
		P_{75}	2,02	22,64	3,05	7,12	3,56	3,06	3,03
		P_{50}	**1,40**	**21,22**	**2,47**	**6,70**	**3,41**	**2,96**	**2,84**
	Exterior	**P_{25}**	0,88	5,22	0,84	2,60	1,18	1,18	0,64
		P_{75}	1,17	6,61	1,03	3,19	1,43	1,47	0,86
		P_{50}	**1,05**	**5,94**	**0,96**	**2,95**	**1,36**	**1,28**	**0,70**
	Total	**P_{25}**	1,28	17,11	2,04	5,34	2,82	1,98	2,12
		P_{75}	1,90	20,83	2,83	6,54	3,32	2,89	2,79
		P_{50}	**1,37**	**18,63**	**2,25**	**5,94**	**3,14**	**2,65**	**2,42**

			Benceno (µg/m³)	Tolueno (µg/m³)	Etilbenceno (µg/m³)	m,p-xileno (µg/m³)	o-xileno (µg/m³)	n-hexano (µg/m³)	c-hexano (µg/m³)
Comercial	**Interior**	**P_{25}**	0,91	10,89	1,24	3,45	1,72	1,73	1,10
		P_{75}	1,70	19,63	2,27	6,40	3,20	2,94	2,62
		P_{50}	**1,32**	**16,95**	**2,02**	**5,78**	**2,90**	**2,51**	**1,27**
	Exterior	**P_{25}**	1,08	6,05	0,93	2,89	1,31	1,31	0,72
		P_{75}	1,51	8,41	1,17	3,65	1,63	1,63	0,92
		P_{50}	**1,16**	**6,88**	**1,05**	**3,24**	**1,46**	**1,49**	**0,79**
	Total	**P_{25}**	0,99	10,19	1,22	3,45	1,68	1,68	1,00
		P_{75}	1,69	18,41	2,20	6,23	3,11	2,86	2,22
		P_{50}	**1,31**	**12,74**	**1,59**	**4,69**	**2,26**	**2,08**	**1,25**
Empleado de industria	**Interior**	**P_{25}**	1,17	10,31	1,75	3,05	1,59	1,41	1,17
		P_{75}	1,97	19,55	2,99	6,11	3,17	2,90	2,25
		P_{50}	**1,58**	**16,08**	**2,09**	**5,42**	**2,92**	**2,48**	**1,93**
	Exterior	**P_{25}**	0,98	6,11	0,93	2,89	1,31	1,24	0,65
		P_{75}	1,23	7,16	1,09	3,40	1,52	1,53	0,83
		P_{50}	**1,07**	**6,79**	**0,98**	**3,02**	**1,36**	**1,35**	**0,75**
	Total	**P_{25}**	1,17	9,89	1,63	3,05	1,56	1,35	1,10
		P_{75}	1,81	17,82	2,63	5,97	3,02	2,66	2,12
		P_{50}	**1,50**	**14,08**	**1,98**	**4,75**	**2,52**	**2,27**	**1,56**
Estudiante	**Interior**	**P_{25}**	1,18	14,21	1,81	4,87	2,51	2,07	1,56
		P_{75}	2,89	23,03	5,36	7,59	3,80	3,16	2,64
		P_{50}	**1,46**	**20,14**	**2,35**	**6,17**	**3,18**	**2,84**	**2,13**
	Exterior	**P_{25}**	1,01	5,68	0,91	2,83	1,27	1,27	0,65
		P_{75}	1,27	6,99	1,04	3,25	1,46	1,45	0,91
		P_{50}	**1,09**	**6,18**	**1,00**	**3,08**	**1,40**	**1,36**	**0,80**
	Total	**P_{25}**	1,20	13,18	1,66	4,52	2,36	1,89	1,38
		P_{75}	2,58	21,82	5,08	7,29	3,59	2,93	2,44
		P_{50}	**1,42**	**17,58**	**2,25**	**5,84**	**2,90**	**2,59**	**1,84**
Fuerzas armadas o de seguridad	**Interior**	**P_{25}**	0,98	11,10	1,39	3,53	1,82	1,74	1,32
		P_{75}	1,95	17,44	2,93	6,16	3,18	3,03	2,19
		P_{50}	**1,36**	**14,82**	**1,82**	**4,71**	**2,50**	**2,18**	**1,83**
	Exterior	**P_{25}**	0,98	4,94	0,81	2,51	1,13	1,11	0,52
		P_{75}	1,19	6,40	1,04	3,23	1,44	1,41	0,89
		P_{50}	**1,05**	**5,74**	**0,93**	**2,86**	**1,29**	**1,26**	**0,59**
	Total	**P_{25}**	0,99	9,44	1,24	3,37	1,66	1,58	1,15
		P_{75}	1,92	16,58	2,86	5,69	2,98	2,61	2,01
		P_{50}	**1,27**	**11,60**	**1,53**	**4,18**	**2,09**	**2,01**	**1,44**

			Benceno ($\mu g/m^3$)	**Tolueno ($\mu g/m^3$)**	**Etilbenceno ($\mu g/m^3$)**	**m,p-xileno ($\mu g/m^3$)**	**o-xileno ($\mu g/m^3$)**	**n-hexano ($\mu g/m^3$)**	**c-hexano ($\mu g/m^3$)**
Personal sanitario	**Interior**	**P_{25}**	1,29	14,28	1,79	4,93	2,53	2,05	1,74
		P_{75}	2,47	21,94	5,64	6,93	3,40	2,93	2,68
		P_{50}	**1,43**	**16,61**	**2,15**	**5,73**	**2,99**	**2,68**	**2,08**
	Exterior	**P_{25}**	1,05	5,81	0,93	2,88	1,30	1,30	0,69
		P_{75}	1,26	7,02	1,06	3,33	1,48	1,48	0,84
		P_{50}	**1,15**	**6,44**	**0,99**	**3,06**	**1,37**	**1,38**	**0,76**
	Total	**P_{25}**	1,29	12,89	1,66	4,66	2,34	1,91	1,53
		P_{75}	2,27	20,37	4,63	6,49	3,24	2,84	2,12
		P_{50}	**1,35**	**14,98**	**1,90**	**5,00**	**2,57**	**2,38**	**1,79**
Personal de comercio	**Interior**	**P_{25}**	0,97	14,56	1,58	4,35	2,19	1,63	1,77
		P_{75}	1,63	21,32	2,36	6,69	3,35	2,95	2,86
		P_{50}	**1,31**	**17,28**	**2,22**	**5,73**	**3,17**	**2,46**	**2,08**
	Exterior	**P_{25}**	1,02	5,74	0,94	2,90	1,30	1,23	0,61
		P_{75}	1,41	7,57	1,07	3,36	1,49	1,50	0,93
		P_{50}	**1,17**	**6,47**	**1,01**	**3,12**	**1,40**	**1,43**	**0,76**
	Total	**P_{25}**	0,97	13,14	1,48	4,14	2,06	1,57	1,51
		P_{75}	1,58	19,33	2,28	6,21	3,14	2,81	2,56
		P_{50}	**1,30**	**15,91**	**2,09**	**5,22**	**2,85**	**2,32**	**1,98**
Personal de la Admón. Pública	**Interior**	**P_{25}**	0,99	12,08	1,43	3,91	2,01	1,51	1,41
		P_{75}	1,87	19,25	2,48	6,21	3,25	2,85	2,33
		P_{50}	**1,31**	**16,51**	**2,04**	**5,26**	**2,91**	**2,39**	**2,03**
	Exterior	**P_{25}**	0,98	5,76	0,94	2,89	1,31	1,26	0,65
		P_{75}	1,25	6,96	1,05	3,24	1,46	1,45	0,88
		P_{50}	**1,05**	**6,21**	**0,98**	**3,06**	**1,37**	**1,36**	**0,76**
	Total	**P_{25}**	0,99	10,75	1,27	3,65	1,77	1,53	1,33
		P_{75}	1,77	17,75	2,43	5,91	3,08	2,71	2,17
		P_{50}	**1,28**	**14,04**	**1,82**	**4,86**	**2,45**	**2,09**	**1,79**
Profesores y maestros	**Interior**	**P_{25}**	0,97	12,68	1,64	4,06	2,14	1,52	1,43
		P_{75}	1,70	21,29	2,40	6,72	3,37	2,93	2,83
		P_{50}	**1,34**	**17,92**	**2,27**	**5,72**	**3,05**	**2,51**	**2,20**
	Exterior	**P_{25}**	1,01	5,57	0,90	2,77	1,25	1,24	0,63
		P_{75}	1,26	6,82	1,06	3,29	1,48	1,46	0,86
		P_{50}	**1,11**	**6,13**	**0,97**	**3,02**	**1,36**	**1,35**	**0,76**
	Total	**P_{25}**	1,00	11,68	1,51	3,83	2,01	1,50	1,35
		P_{75}	1,66	20,08	2,35	6,43	3,21	2,82	2,55
		P_{50}	**1,31**	**16,28**	**2,07**	**5,27**	**2,80**	**2,32**	**2,01**

			Benceno ($\mu g/m^3$)	**Tolueno ($\mu g/m^3$)**	**Etilbenceno ($\mu g/m^3$)**	**m,p-xileno ($\mu g/m^3$)**	**o-xileno ($\mu g/m^3$)**	**n-hexano ($\mu g/m^3$)**	**c-hexano ($\mu g/m^3$)**
Restauradores	**Interior**	**P_{25}**	1,21	12,05	1,53	4,19	2,15	1,36	1,30
		P_{75}	2,43	18,61	4,28	5,61	3,18	2,70	2,09
		P_{50}	**1,68**	**16,48**	**2,11**	**5,18**	**2,87**	**2,14**	**1,84**
	Exterior	**P_{25}**	1,07	5,26	0,87	2,69	1,21	1,19	0,61
		P_{75}	1,42	6,79	1,03	3,19	1,43	1,47	0,75
		P_{50}	**1,13**	**6,13**	**0,98**	**3,04**	**1,37**	**1,33**	**0,71**
	Total	**P_{25}**	1,11	8,01	1,09	3,14	1,51	1,38	0,88
		P_{75}	2,24	16,46	3,68	4,98	2,73	2,23	1,85
		P_{50}	**1,50**	**13,13**	**1,74**	**4,64**	**2,44**	**1,70**	**1,40**
Otros	**Interior**	**P_{25}**	1,14	14,30	1,65	4,36	2,30	1,60	1,70
		P_{75}	1,73	21,12	2,42	6,67	3,35	2,96	2,75
		P_{50}	**1,38**	**18,25**	**2,24**	**5,79**	**3,13**	**2,59**	**2,21**
	Exterior	**P_{25}**	0,97	5,59	0,90	2,79	1,26	1,24	0,68
		P_{75}	1,23	6,87	1,07	3,30	1,48	1,48	0,97
		P_{50}	**1,06**	**6,14**	**0,99**	**3,06**	**1,37**	**1,35**	**0,79**
	Total	**P_{25}**	1,11	11,84	1,46	4,03	2,07	1,58	1,49
		P_{75}	1,70	18,94	2,34	6,09	3,18	2,79	2,38
		P_{50}	**1,32**	**15,96**	**2,00**	**5,22**	**2,81**	**2,29**	**1,99**

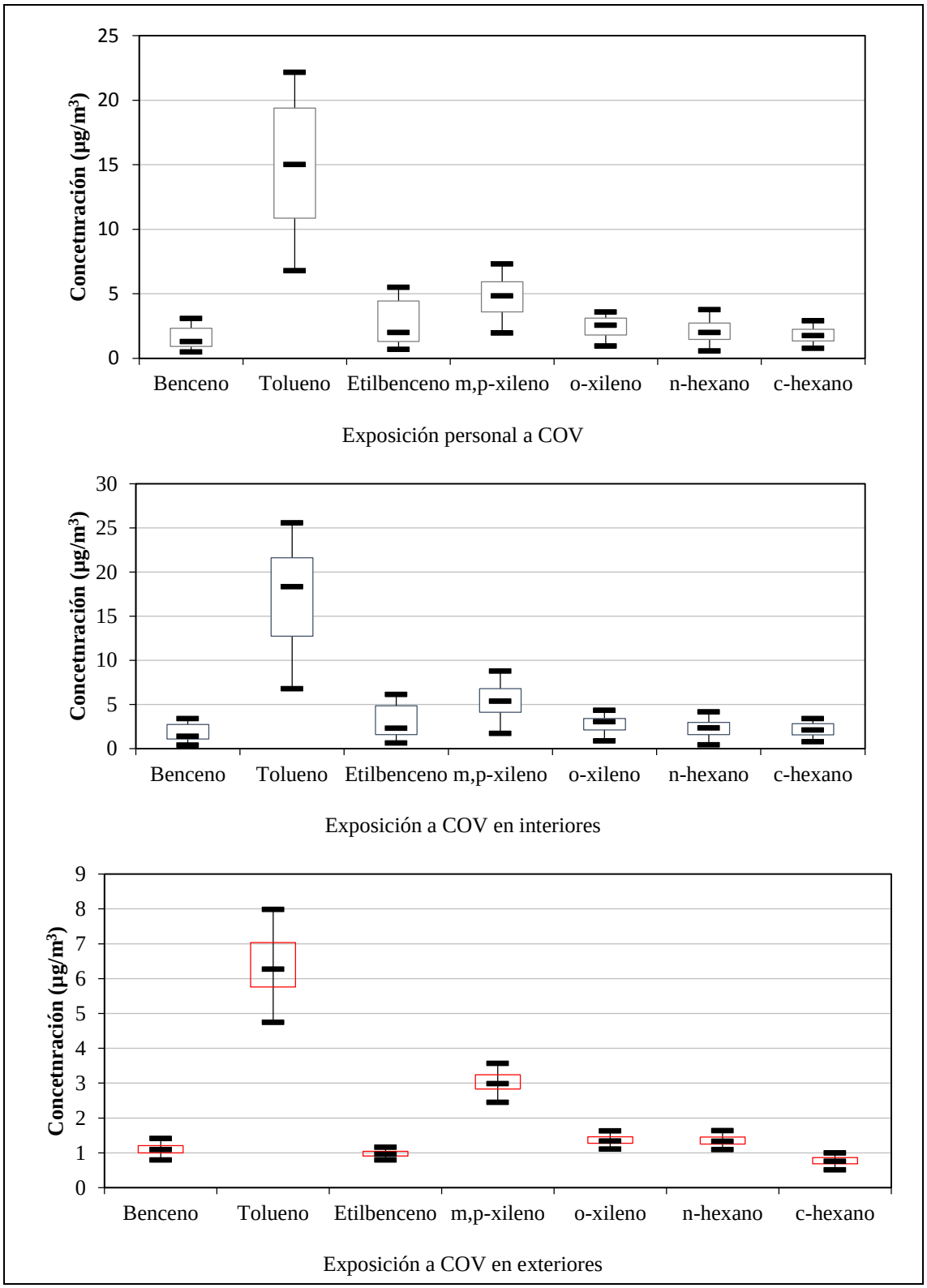


Figura VII.82. Exposición personal a COV. Abogados, ingenieros, arquitectos y otros trabajos de oficina

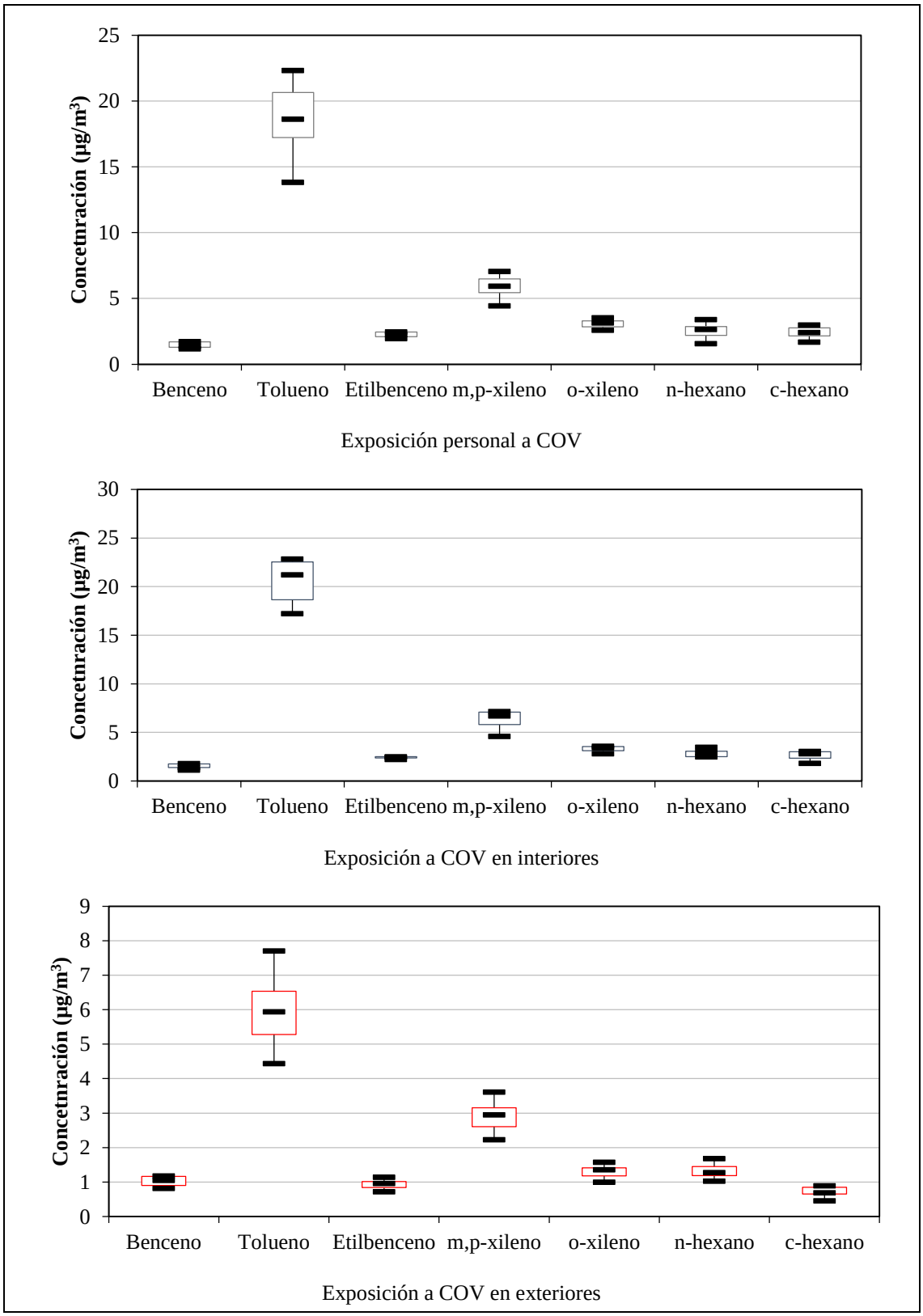


Figura VII.83. Exposición personal a COV. Amas de casa

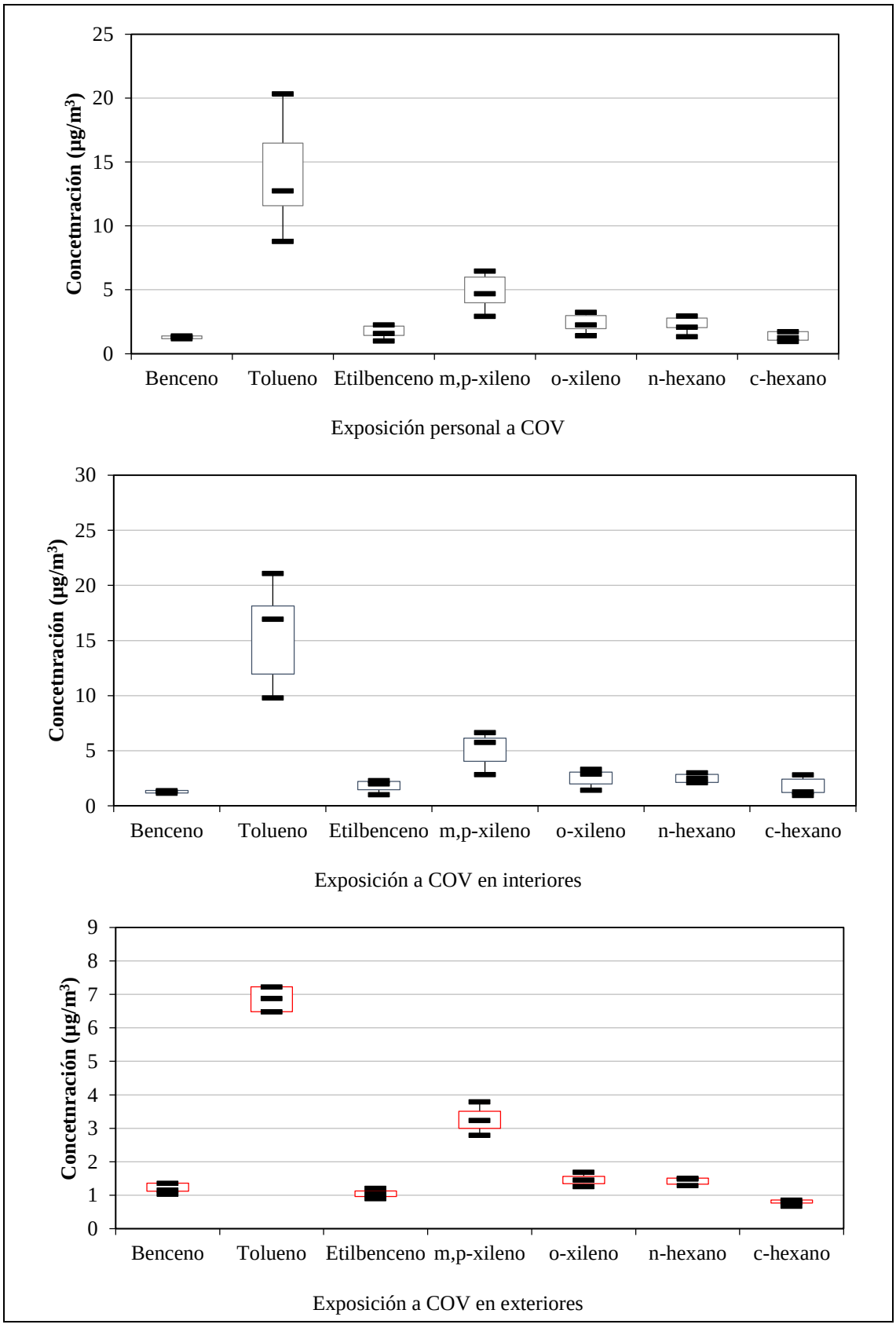


Figura VII.84. Exposición personal a COV. Comerciales

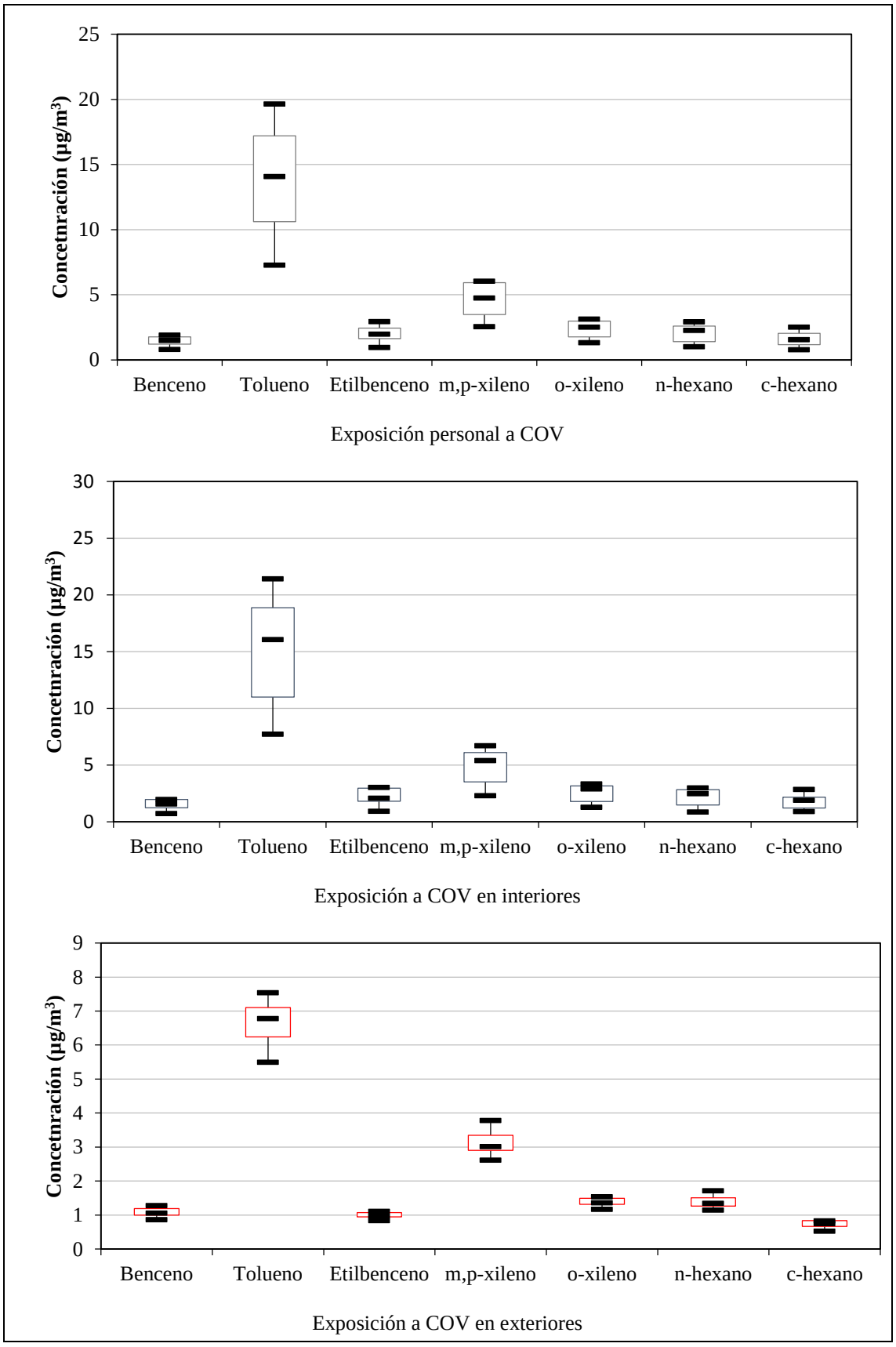


Figura VII.85. Exposición personal a COV. Trabajador de industria

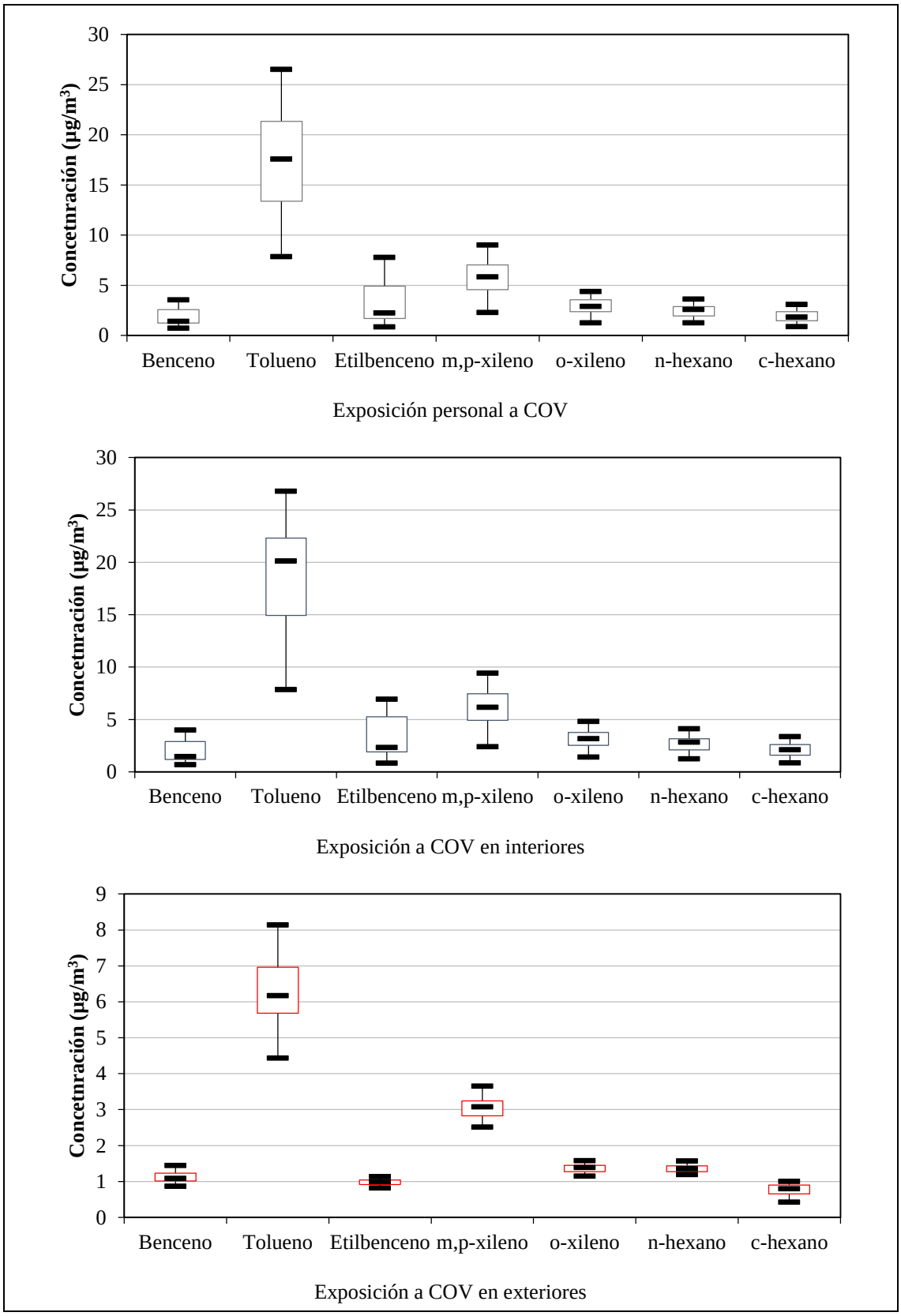


Figura VII.86. Exposición personal a COV. Estudiantes

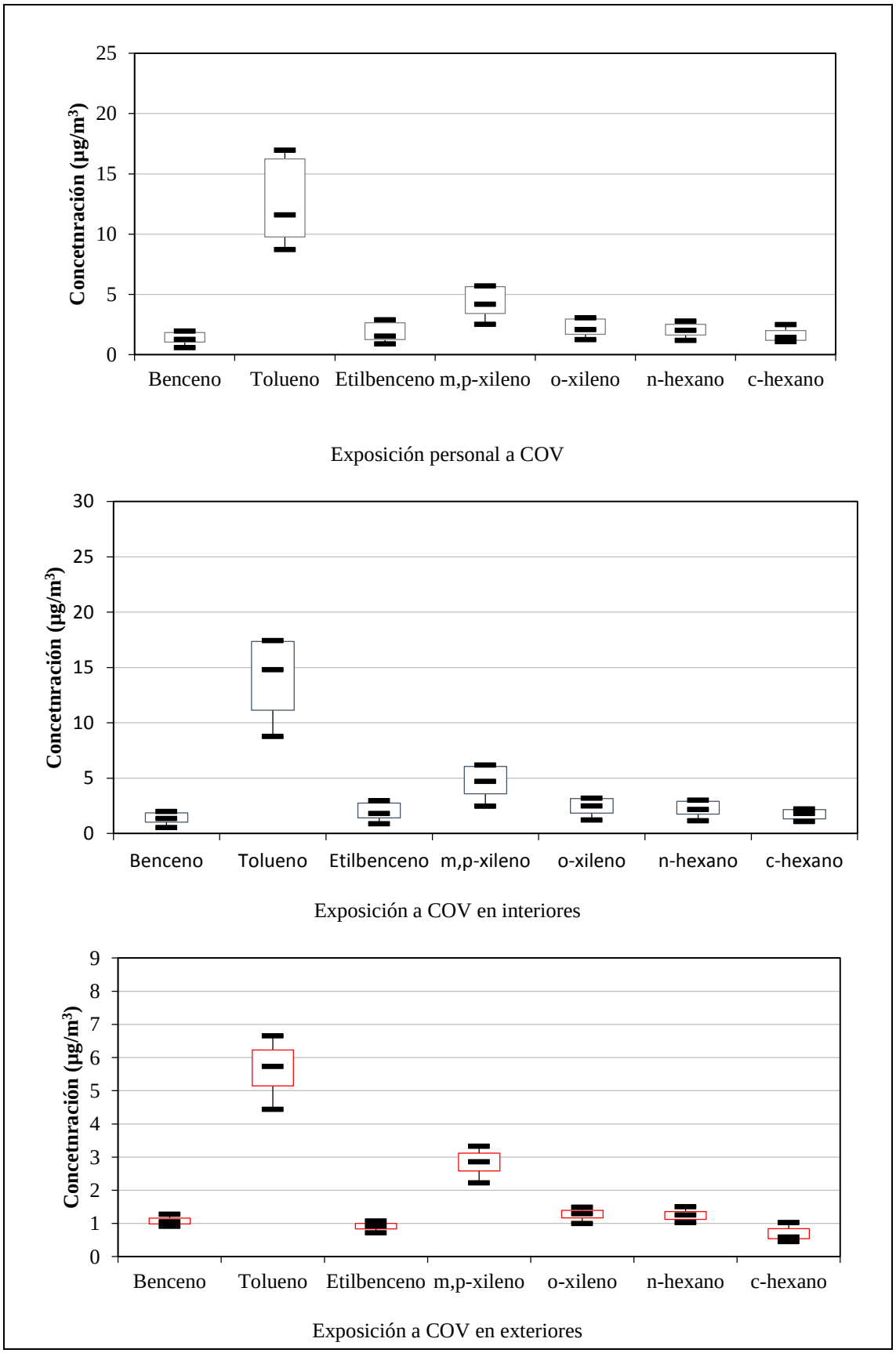


Figura VII.87. Exposición personal a COV. Personal de las fuerzas armadas o de seguridad

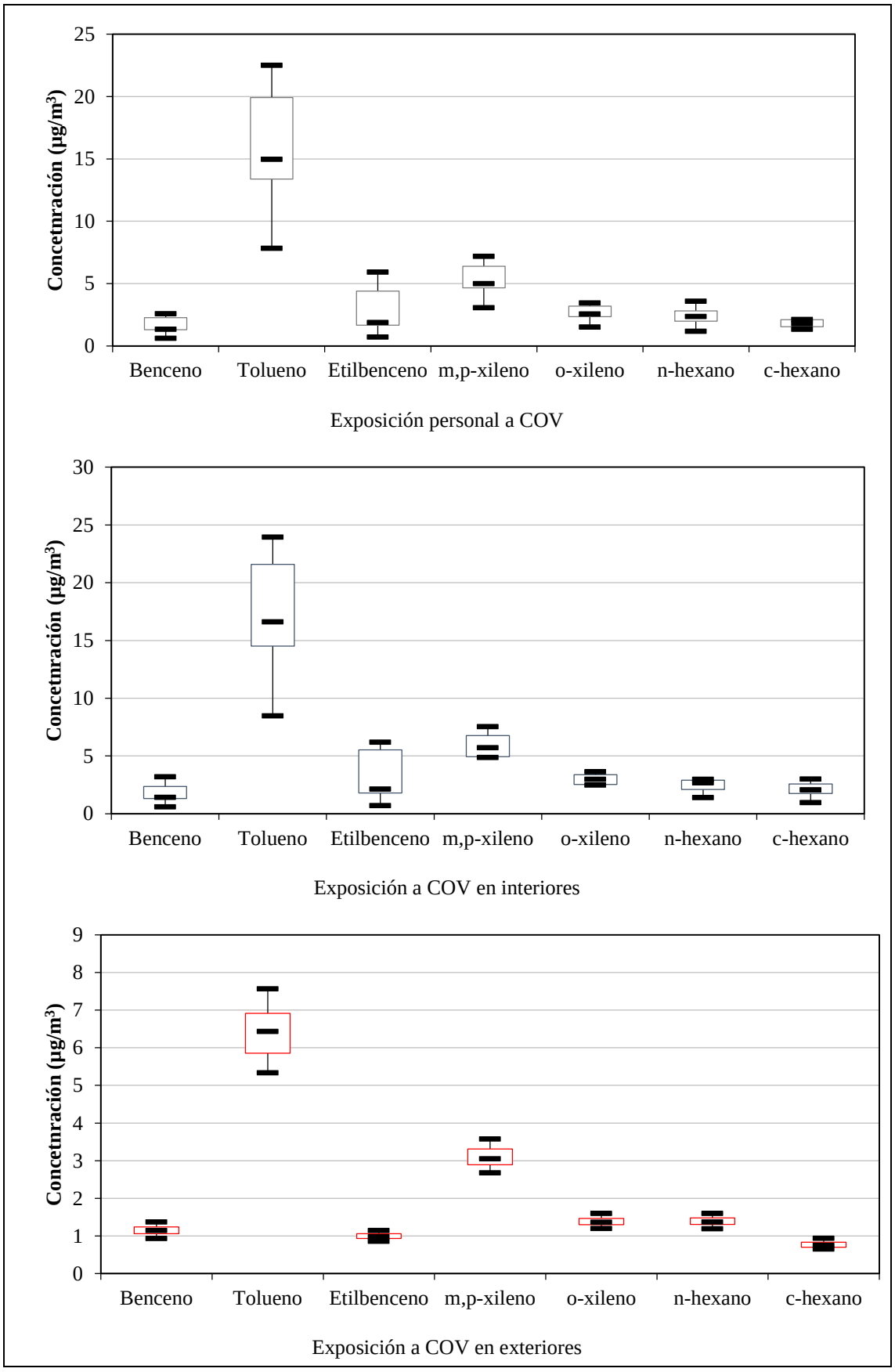


Figura VII.88. Exposición personal a COV. Personal sanitario

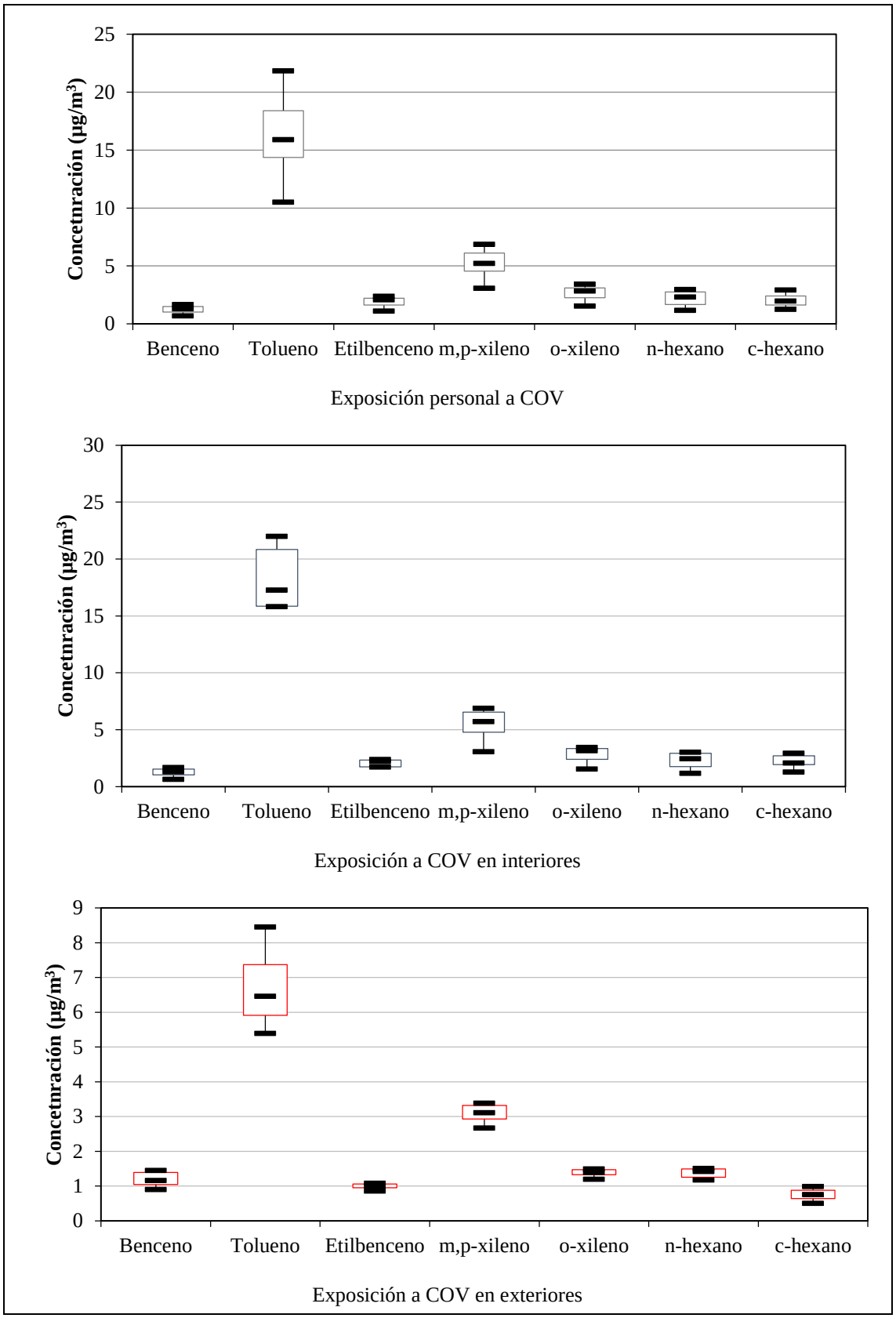


Figura VII.89. Exposición personal a COV. Personal de comercio

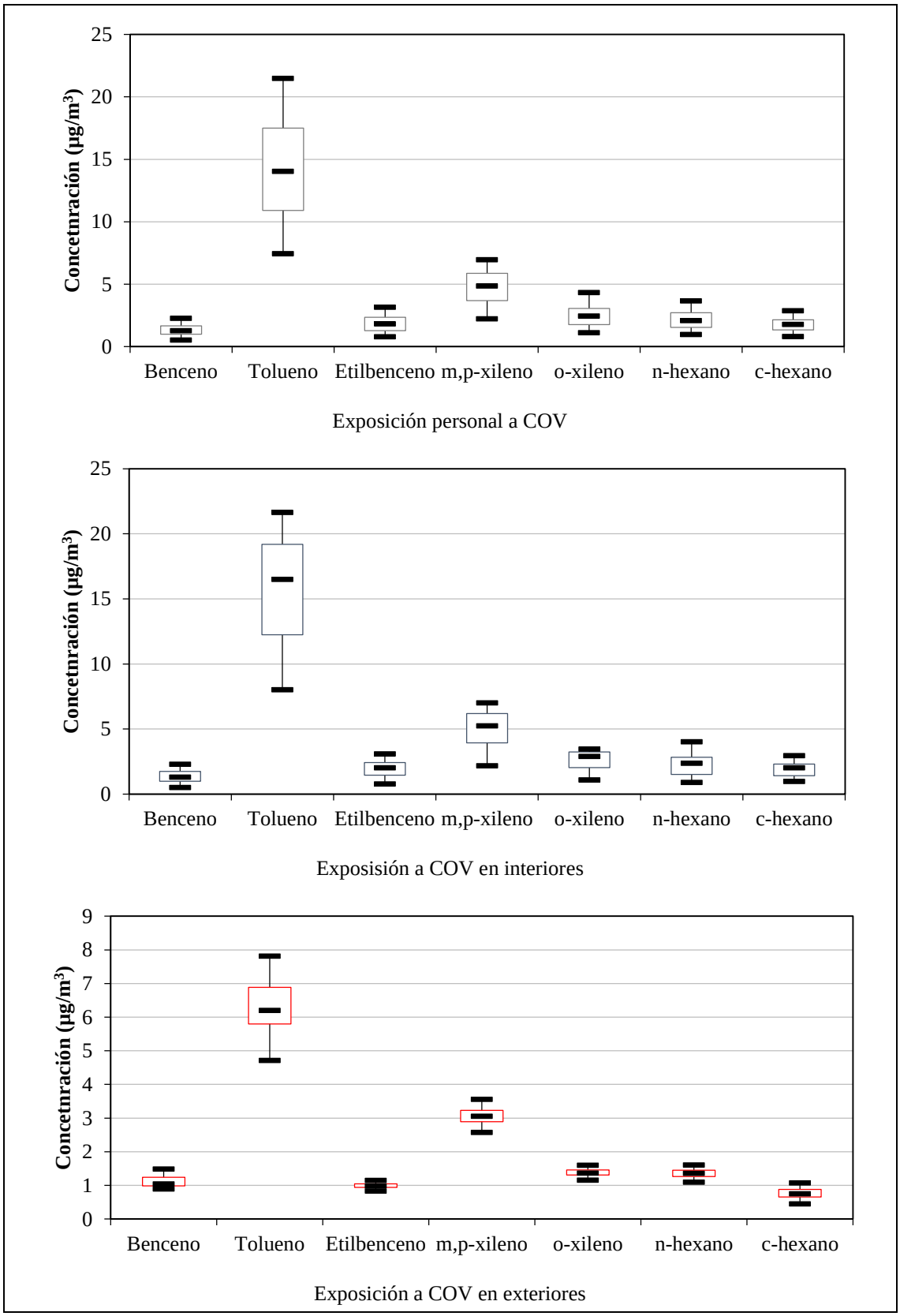


Figura VII.90. Exposición personal a COV. Personal de la administración pública

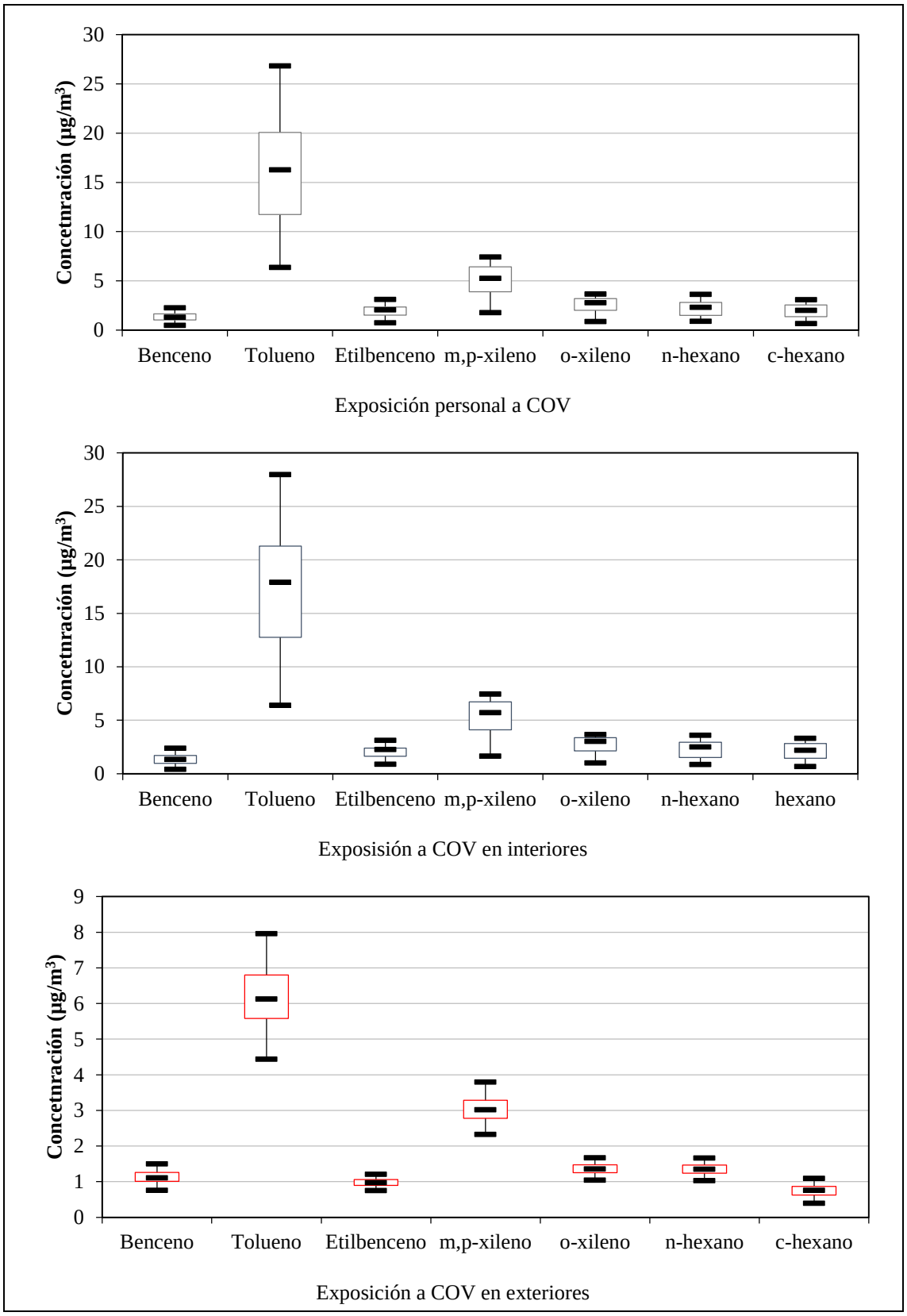


Figura VII.91. Exposición personal a COV. Profesores

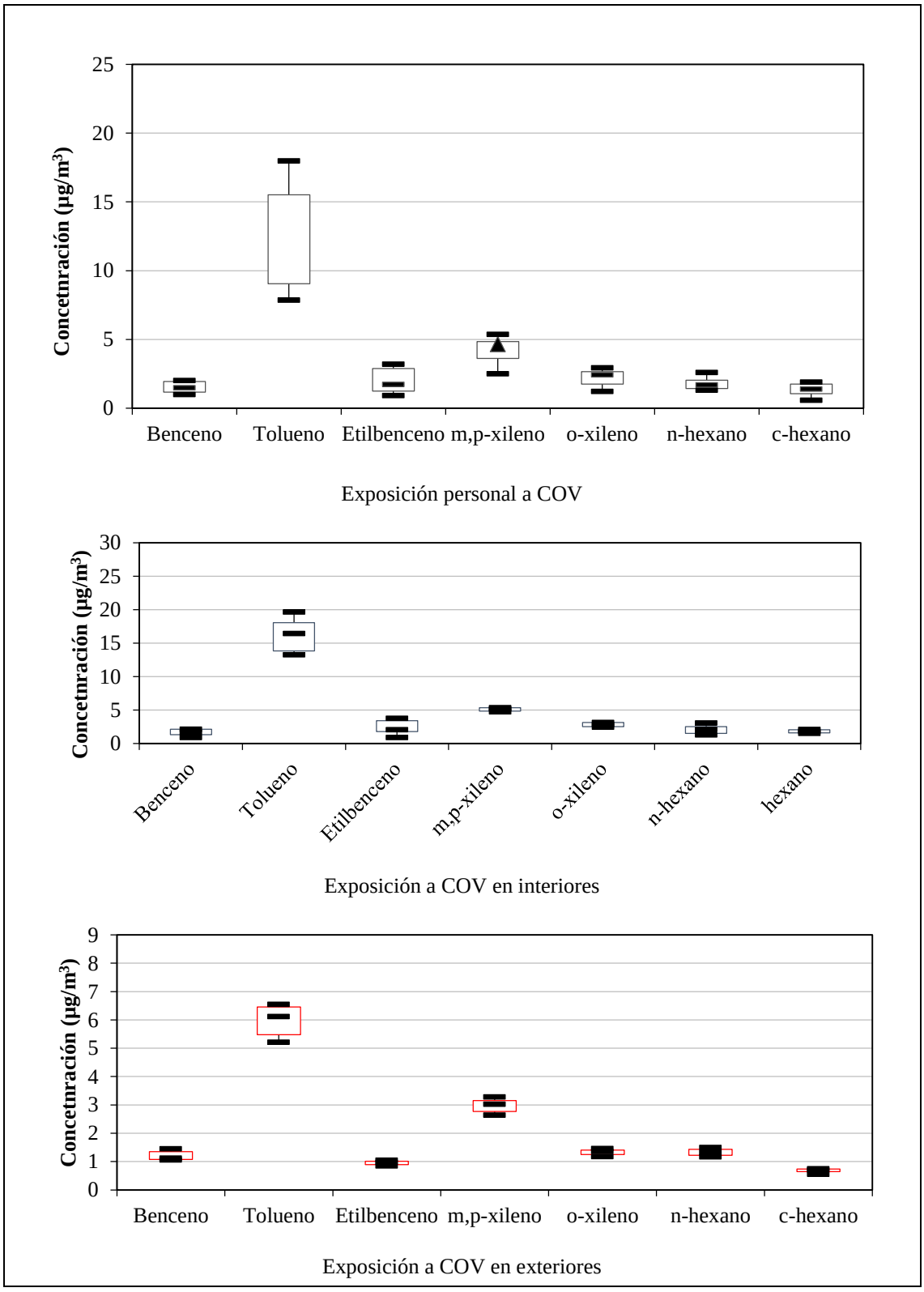


Figura VII.92. Exposición personal a COV. Personal de restauración

Puesto que la concentración de COV es superior en ambientes interiores que en exteriores, en general, las profesiones que implican un mayor tiempo de estancia en interiores tienen mayores niveles de exposición.

VII.7. Estimación del riesgo y cálculo de dosis

VII.7.1. Estimación del riesgo a contraer leucemia por exposición a benceno

Los valores de concentración para los que el benceno tiene efectos perjudiciales para la salud, de acuerdo con el apartado V.5.3.1.1 son muy superiores a los encontrados en Cartagena durante la semana de muestreo. La concentración de benceno en Cartagena está incluso por debajo del mínimo riesgo de aparición de otros efectos distintos del cáncer (0,01 ppm que corresponde a 32,46 µg/m^3)[32].

Aun así, la Organización Mundial de la Salud (OMS) afirma que no hay una concentración de benceno que garantice seguridad a su exposición, por lo que se ha calculado el riesgo de la población de Cartagena.

VII.7.1.1. Riesgo Unitario a contraer leucemia por benceno (RU)

La OMS ha estimado el riesgo unitario para el benceno en $6 \cdot 10^{-6}$ casos por (µg/m^3) de benceno y por habitante es decir, se produce un aumento de 6 casos extra de cáncer por cada µg/m^3 de concentración de benceno en aire a la que estuviera expuesto un millón de habitantes durante toda una vida.

$$RU = 6 \cdot 10^{-6}\, casos\ extra/habitante \cdot (\mu g\ benceno/m^3)$$

Ecuación VII.10.

VII.7.1.2. Riesgo total de los habitantes de Cartagena

Para determinar el riesgo total de los habitantes de Cartagena a contraer leucemia, se parte del riesgo unitario establecido por la OMS y se tiene en cuenta el número de habitantes de Cartagena y la concentración media de exposición a benceno:

$$RT = 6 \cdot 10^{-6} \cdot N\º\ habitantes \cdot C_{benceno}$$

Ecuación VII.11.

[32] *Conversión de ppm a µg/m^3* $C(\mu g/m^3) = C(ppm) \cdot \frac{Mm\ (g/mol)}{Vm(293K,101,3kPa)\left(\frac{L}{mol}\right)} \cdot 10^3 \left(\frac{\mu g}{g}\right)$ *; por tanto, para el benceno:*

$$C_{benceno}(\mu g/m^3) = C_{benceno}(ppm) \cdot \frac{78}{24{,}03} \cdot 10^3$$

Siendo:

RT: Riesgo total de contraer leucemia de los habitantes de Cartagena.

Nº habitantes: Población de Cartagena (número de habitantes).

$C_{benceno}$: Concentración media de exposición a benceno de la población de Cartagena ($\mu g/m^3$).

La población de Cartagena es de 216.655 habitantes (Tabla IV.2), y, para la concentración de exposición, se ha tomado 1,32 $\mu g/m^3$ que corresponde con el percentil 50 de los valores de concentración obtenidos a partir del tratamiento de la encuesta personal (Tabla VII.32), de manera que el riesgo total es:

$$Riesgo\ Total = 6 \cdot 10^{-6} \cdot 216.655 \cdot 1{,}32 = 1{,}71\ casos\ extra\ de\ leucemia$$

Ecuación VII.12.

Por tanto, el riesgo de casos extra de leucemia por exposición a benceno para la población de Cartagena es inferior a dos casos al año.

Hay que tener en cuenta que esta ecuación está referida a que toda la población de control permanece 24 horas al día en la zona de estudio durante un año. Cualquier exposición adicional a benceno en interiores o zonas de alta concentración (gasolineras, humo de tabaco, etc.) aumentarán este nivel aquí calculado de forma proporcional al tiempo que dure la exposición.

VII.7.2. Cálculo de la dosis de exposición a COV

La exposición personal a las sustancias químicas estudiadas está condicionada por tres factores fundamentales, la intensidad (dosis, concentración), el tiempo de exposición y la frecuencia de la exposición.

La concentración de exposición no experimenta cambios durante la práctica de actividad física, en cambio, la dosis de exposición es distinta, pues el ritmo respiratorio experimenta un incremento, que aumenta conforme lo hace la intensidad del ejercicio, de manera que se toma mayor volumen de aire por minuto y con ello mayor cantidad de compuesto químico.

Por otro lado, los hombres tienen un caudal respiratorio superior al de las mujeres, por lo que, en general, durante la práctica de una actividad física, en igualdad de condiciones, los hombres se encuentran sometidos a mayores dosis.

Los efectos que ocasiona la contaminación atmosférica en la población únicamente pueden ser conocidos a partir de la experimentación, de manera que se requiere la participación tanto de especialistas como de la propia población para obtener resultados que permitan facilitar y orientar la toma de decisiones. Los resultados de estos estudios permiten informar y educar a la población, permitiendo mejorar su comportamiento individual.

Cuando se trata de efectos no cancerígenos, se procede a la determinación de la dosis de exposición, que está relacionada con los efectos no estocásticos descritos en el apartado V.5.3. Se entiende como dosis la cantidad expresada en masa de una sustancia química que se absorbe. Para el cálculo de la Dosis -expresada en µg- de los compuestos orgánicos volátiles estudiados, se utiliza la siguiente expresión:

$$Dosis = \alpha \sum_{actividad\ i} C_i \cdot Q_i \cdot t_i$$ Ecuación VII.9.

Siendo:

α: capacidad de retención. Parámetro característico de cada contaminante

C: concentración de exposición (µg/m^3)

Q: caudal respiratorio (m^3/h)

t: tiempo de exposición o duración de la actividad (h)

VII.7.2.1. Cálculo de α

La capacidad de retención de un compuesto químico (α) es un parámetro característico de cada contaminante y que toma un valor de 0 a 1 en función del nivel de absorción de los contaminantes en el organismo y de todos los procesos subsiguientes, como el transporte por los fluidos corporales, la distribución y acumulación en tejidos y órganos, su biotransformación en metabolitos y la eliminación del organismo (excreción) de los compuestos químicos.

Al no disponer de valores concretos de α para cada contaminante, los cálculos de las dosis se han realizado desde un enfoque conservador, considerando una retención total de los contaminantes (α=1).

VII.7.2.2. Determinación bibliográfica del caudal respiratorio

Los caudales respiratorios medios para mujeres y hombres en los estados de reposo, ejercicio ligero y ejercicio intenso (expresados en m^3/h) se han calculado tomando como base la información sobre capacidad funcional residual, frecuencia respiratoria y volumen tidial recopilada en el informe *Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection* del ICRP (International Commission on Radiological Protection).

Tabla VII.36. Parámetros de ventilación procedentes del modelo ICRP (ICRP, 1994)

		Capacidad funcional residual (L)	**Frecuencia respiratoria (respiraciones/min)**	**Volumen tidal[33] (L)**	**Caudal respiratorio (m^3/h)**
Mujeres	**Reposo**	2,68	14	0,46	0,39
	Ejercicio ligero	2,68	21	0,99	1,25
	Ejercicio intenso	2,68	33	1,36	2,69
Hombres	**Reposo**	3,30	12	0,75	0,54
	Ejercicio ligero	3,30	20	1,25	1,50
	Ejercicio intenso	3,30	26	1,92	3,00

VII.7.2.3. Cálculo de la dosis

Finalmente se han determinado las dosis de cada contaminante para cada uno de los individuos encuestados. En la tabla VII.37 se muestran las dosis a las que se encuentra sometida la población cartagenera en general y en la tabla VII.38 clasificada según el sexo del individuo.

Los cálculos de la dosis se encuentran detallados en el Anexo III.

[33] Volumen de aire inspirado o espirado en cada respiración tranquila.

Tabla VII.37. Tratamiento estadístico de las dosis semanales de COV a las que está expuesta la población expresadas en µg (P_{25}, P_{50} y P_{75} se refieren al percentil 25, 50 y 75 respectivamente)

	Dosis Benceno (µg)	**Dosis Tolueno (µg)**	**Dosis Etilbenceno (µg)**	**Dosis m,p-xileno (µg)**	**Dosis o-xileno (µg)**	**Dosis n-hexano (µg)**	**Dosis c-hexano (µg)**
P25	132,29	1573,70	195,46	518,24	264,04	222,96	192,23
P50	**175,96**	**1875,68**	**240,16**	**628,01**	**318,34**	**280,26**	**234,86**
P75	244,20	2302,80	341,33	802,33	402,41	358,18	276,44

Tabla VII.38. Tratamiento estadístico de las dosis semanales de COV a las que está expuesta la población expresadas en µg, según sexo (P_{25}, P_{50} y P_{75} se refieren al percentil 25, 50 y 75 respectivamente)

		Dosis Benceno (µg)	**Dosis Tolueno (µg)**	**Dosis Etilbenceno (µg)**	**Dosis m,p-xileno (µg)**	**Dosis o-xileno (µg)**	**Dosis n-hexano (µg)**	**Dosis c-hexano (µg)**
Mujeres	**P25**	121,22	1497,97	181,98	488,47	252,29	205,37	181,10
	P50	**151,46**	**1727,74**	**213,56**	**577,85**	**293,25**	**254,24**	**219,08**
	P75	209,42	1952,57	291,46	656,10	328,71	291,47	249,11
Hombres	**P25**	165,94	1821,44	231,37	621,54	316,95	273,55	222,75
	P50	**211,87**	**2247,94**	**282,11**	**773,44**	**391,64**	**346,09**	**270,95**
	P75	300,87	2546,51	431,64	872,95	445,09	396,11	320,69

Dado que los hombres tienen un mayor caudal respiratorio que las mujeres, la dosis de cada contaminante a la que encuentran sometidos es mayor.

VII.7.3. Riesgos para la población diferentes del cáncer

Riesgo por benceno:

La concentración de benceno encontrada en Cartagena, se encuentra muy por debajo de los niveles para los cuales existe riesgo diferente de cáncer establecidos en el apartado V.5.3.1.1.

Riesgo por tolueno:

Aunque la normativa europea no haga mención alguna al tolueno, la Organización Mundial de la Salud fija un valor guía de protección de la salud para este contaminante

en 260 µg/m^3, valor medio semanal (WHO, 2000), debido a los efectos nocivos que este contaminante tiene sobre el sistema nervioso central.

La concentración promedio de tolueno encontrada en la semana de muestreo es de 7,17 µg/m^3 y el percentil 50 es de 5,96 µg/m^3, muy por debajo del valor promedio semanal fijado por la OMS, por lo que a primera vista, la presencia de tolueno en Cartagena no supone un riesgo importante para la Población.

Riesgo por xileno:

Como se indica en el apartado V.4.3.1.3 a dosis bajas, el tolueno es más tóxico que el xileno, mientras que a dosis altas se invierte la tendencia. En Cartagena, se han encontrado concentraciones de xileno por debajo de las que se pueden considerar perjudiciales para la salud.

Capítulo VIII
Conclusiones

"No basta abrir los ojos,
hay que abrir lo mirado"

Hugo Mújica

En esta memoria se recoge la metodología y los resultados de un estudio ambiental llevado a cabo en la ciudad de Cartagena, en el que, por una parte, se han evaluado las incidencias de benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, c-hexano, n-hexano, ozono y dióxido de nitrógeno en el aire urbano de Cartagena y, por otra, se ha estimado la exposición personal de la población y el riesgo extra a contraer cáncer por exposición a benceno.

La determinación de la concentración de los compuestos químicos en aire se ha realizado utilizando como sistema de toma de muestras un captador pasivo radial previamente evaluado por el Laboratorio de Referencia Europeo del Joint Research Center y posterior análisis en laboratorio. El muestreo ha tenido una duración de una semana (del 15 de julio al 22 de julio de 2009) y ha consistido en una distribución uniforme y estratégica por la ciudad de 44 muestreadores pasivos para captar COV, 13 de los cuales permiten muestrear adicionalmente dióxido de nitrógeno y ozono, de manera que se ha sido posible calcular tanto la concentración de fondo de la ciudad, como los puntos álgidos.

El análisis de los resultados ambientales permite concluir:

CONCENTRACIÓN DE OZONO

1. Los valores de concentración de ozono encontrados en Cartagena, no son muy elevados. El clima de Cartagena -clasificado como subtropical mediterráneo árido o semiárido- y en particular las condiciones meteorologícas encontradas durante la campaña de muestreo (realizada en verano) favorecen la formación de contaminantes fotoquímicos como el ozono, pero la buena ventilación de la ciudad, en la que abundan vientos suaves y constantes evita su excesiva acumulación.

2. En relación a sus precursores, el ozono en Cartagena se ha formado en situación de exceso de NOx siendo los COV el reactivo limitante. Al formarse por debajo del óptimo de la relación COV/NOx, los incrementos en la concentración de NOx provocan disminución en la de O_3.

3. La campaña de muestreo ha sido bastante representativa respecto al total anual. Se encuentra en el percentil 59 respecto al total anual de concentración (información deducida a partir de la ubiación de la semana de muestreo respecto al total anual determinado en las estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia), lo que indica que los resultados de concentración de ozono estarían un poco por encima de los valores medios anuales, como cabe esperar de un contaminante fotoquímico medido en verano.

4. Los datos de concentración horaria de ozono recogidos por la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM muestran un comportamiento que difiere del perfil típico teórico. Durante el día, el ozono sigue los patrones característicos de los contaminantes fotoquímicos secundarios en los que la formación se ve favorecida por la radiación solar, pero no alcanza valores muy elevados por encontrarse durante esas horas una atmósfera de tipo superadiabática que facilita la dispersión vertical del ozono y evita su acumulación. Durante el periodo nocturno se han encontrado concentraciones superiores a lo previsto, que se atribuyen a la existencia de atmósferas mucho mas estables durante las noches, que impiden una dispersión eficaz. Se observa un marcado efecto fin de semana con curvas mucho más suaves que durante los días laborables.

5. Los valores de concentración de ozono a lo largo del año en Cartagena están por debajo de los valores establecidos por la legislación vigente.

CONCENTRACIÓN DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO

1. La concentración de NO_2 encontrada en Cartagena durante la campaña de muestreo es considerablemente alta. La presencia de una importante zona industrial próxima al núcleo urbano, el Valle de Escombreras, puede haber contribuido a elevar los niveles de NO_2 que se encuentran por encima de los típicos para una zona con una densidad de tráfico media-alta.

2. La campaña de muestreo se encuentra en el precentil 20 respecto al conjunto anual. Este resultado es coherente ya que durante los meses fríos se incrementan las emisiones de NO_2, por el aumento del tráfico de vehículos, la utilización de

calefacciones de combustión y la mayor actividad de la mayoría de las instalaciones industriales del Valle. Adicionalmente, debido a la escasez de horas de sol, se reduce la pérdida de NOx por reacción química con los radicales hidroxilo, cuya concentración en verano es mayor.

3. Los perfiles horarios de concentración de NO_2 determinados por las estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM se ajustan bastante a los perfiles teóricos típicos, si bien, se observa un marcado "efecto fin de semana".

4. El valor medio anual de concentración estimado para NO_2 se encuentra por encima del valor límite anual establecido en la legislación vigente.

CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

1. De los ocho compuestos orgáncios volátiles estudiados, el tolueno es el que se encuentra en mayor proporción, seguido de la mezcla de m,p-xilenos. La relación promedio de tolueno frente a m,p-xilenos es de 2,2 y la de tolueno frente a benceno de 5,1.

2. El estudio y representación sistemática de las relaciones entre las concentraciones de los distintos COV teniendo en cuenta su reactividad y por tanto su tiempo de vida media en la atmósfera, ha permitido clasificar el núcleo urbano de Cartagena en zonas en las que la dispersión horizontal de contaminantes se ve favorecida y zonas donde se ve impedida (en las que se produce la acumulación de los contaminantes). Mediante el análisis de estas relaciones ha sido posible identificar de manera visual las zonas en las que existen fuentes adicionales al tráfico de alguno de los COV estudiados. Este sistema constituye un método rápido y sencillo para la clasificación de las distintas calles de una ciudad en función de sus características dispersivas, pudiendo ser una herramienta útil para las autoridades competentes a la hora de la planificación urbanística y de la distribución del tráfico en las ciudades.

3. La campaña de muestreo se encuentra en el percentil 50 respecto al total anual, siendo por tanto representativa para su estudio.

4. Los datos de concentración horaria de benceno, tolueno y mezcla de xilenos recogidos por la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM muestran un perfil atípico, observándose importantes picos de concentración entre las 6 y las 12 de la mañana de lunes a viernes, siendo el perfil de los fines de semana muy suave.

5. Los valores de benceno encontrados en el núcleo urbano de Cartagena se encuentran por debajo del valor límite anual establecido por la legislación.

El estudio de la exposición personal a COV y la estimación del riesgo extra de la población de Cartagena de contraer leucemia por exposición a benceno se ha llevado a cabo a partir de la evaluación de los patrones de comportamiento de la población de Cartagena estudiados mediante el análisis de una encuesta personal distribuida entre 590 ciudadanos no fumadores y mayores de 16 años. La determinación de los valores de concentración media de cada microambiente se ha realizado combinando los resultados experimentales de este estudio con una serie de ratios obtenidos tanto por tratamiento de los propios datos experimentales como mediante análisis bibliográfico.

De los resultados obtenidos, en cuanto a exposición personal, se extraen las siguientes conclusiones:

CONCENTRACIÓN DE EXPOSICIÓN PERSONAL A COV

1. La concentración de los 8 compuestos orgánicos estudiados es superior en ambientes interiores que en exteriores debido a la existencia de otras fuentes.

2. La concentración de exposición personal a tolueno es la mayor tanto en ambientes interiores como exteriores, seguida por la de la mezcla de m,p-xileno.

3. No se aprecian diferencias significativas entre la concentración de exposición a COV entre hombres y mujeres.

4. La concentración de exposición a COV aumenta en cierto grado conforme se incrementa el rango de edad de la población, debido principalmente a la mayor permanencia en ambientes interiores.

5. En cuanto a las distintas profesiones, la concentración de exposición a COV es superior en aquellas que requieren un mayor tiempo de permanencia en interiores.

RIESGO DE LEUCEMIA POR EXPOSICIÓN A BENCENO

1. El riesgo extra a contraer leucemia por exposición a benceno de la población de Cartagena es de 1,71 casos anuales.

RIESGO PARA LA POBLACIÓN DIFERENTE DEL CÁNCER

1. Los niveles de concentración de los COV estudiados se encuentran por debajo de aquellos para los cuales existe riesgo diferente de cáncer establecidos por la Organización Mundial de la Salud.

A partir de las conclusiones extraídas de este estudio se plantea una serie de propuestas a las autoridades compentenes para mejorar la calidad del aire urbano y de recomendaciones a la población para reducir su exposición personal.

PROPUESTAS A LAS AUTORIDADES COMPETENTES

1. Se propone a la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia modificar la ubicación de la estación de la Red de Vigilancia Atmosférica, denominada "estación de Mompeán" a una zona donde las concentraciones de los distintos contaminantes sean más representativas.

2. Se plantea al Ayuntamiento de Cartagena y a la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia la creación de una herramienta informática en su página web para que los ciudadanos puedan estimar su exposición personal a benceno, tolueno, o-xileno, m,p-xileno, etilbenceno, n-hexano y c-hexano facilitando sus datos sobre hábitos diarios mediante la encuesta ensayada en este trabajo.

3. Se recomienda al Ayuntamiento de Cartagena, así como a la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia que velen para que en la planificación urbanística de las ciudades se tenga en cuenta las características dispersivas de las zonas a diseñar con la finalidad de garantizar la calidad del aire, utilizando métodos sencillos como el propuesto en este estudio.

4. Se insta a la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia que estuide la procedencia de las emisiones de NO_2 así como los picos de concentración de benceno, tolueno y xilenos que aparecen entre las 6 y las 12 de la mañana los días laborables.

5. En este estudio se ha identificado una importante fuente de tolueno, concretamente procedente de las emisiones difusas de la Estación de Servicio situada en la Plaza de España, de manera que se propone al Ayuntamiento de Cartagena que garantice la redución de las emisiones difusas de compuestos orgánicos volátiles mediante los métodos adecuados.

6. Se anima al Ayuntamiento de Cartagena a continuar trabajando en la movilidad sostenible.

RECOMENDACIONES A LA POBLACIÓN PARA MINIMIZAR LA EXPOSICIÓN

1. Se recomienda modificar los hábitos que conlleven altas exposiciones a contaminantes como evitar la realización de ejercicio físico en horas punta o cerca de vías principales de tráfico, no fumar y evitar ambientes con humo de tabaco.

2. Dadas las perfiles diarios de concentración de los contaminantes estudiados, se recomienda ventilar las viviendas en las horas centrales del día o por las noches, momentos en los que las concentraciones exteriores son menores.

3. Se invita a atender a las Recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud para evitar el denominado Síndrome del Edificio Enfermo (SEE).

Referencias bibliográficas

"Citadme diciendo que me han citado mal"

Groucho Marx

BIBLIOGRAFÍA DE REFERENCIA

AHRENS, C. D.: *Essentials of Meteorology: an invitation to the atmosphere*, Wadsworth Publishing Company, United States, 1998.

ASCHMANN, S.M. y ATKINSON, R.: "Products of the gas-phase reactions of the OH radical with *n*-butyl methyl ether and 2-isopropoxyethanol: Reactions of ROC(O·) radicals", *Int. J. Chem. Kinet*., núm. 31, 1999, pp. 501-513.

ASHLEY D.L., BONIN M. A., CARKINALI L., MCCRAW J. M. y WOOTEN J. V.: "Blood concentrations of volatile organic compounds in a non occupationally exposed US population and in groups with suspected exposure", *Clin Chem*, núm. 40, 1994, pp. 1401-1404.

ATKINSON R.: "Evaluation of kinetic and statistic data for modeling of photochemical smog", con Lloyd T.C., 1984, *Journal of Phisical Chemistry*, núm. 13, pp. 315-444.

- "Studies of the atmospheric chemistry of volatile organic compounds and of their atmospheric reaction products", *Final Report to the California Air Resources Board Contract*, núm. 99-330, June 30, 2000 – October 31, 2003.
- "Studies of the Atmospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds and of their Atmospheric Reaction Products", con Janet Arey, *Air Pollution Research Center University of California Riverside*, January 2004, CA 92521.

ATKINSON, R., AREY, .J: "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compound". *Air Pollution Research Center and Department of Environmental Sciences, University of California, Riverside, California*, *Chem. Rev.*, 2003, pp. 4605–4638.

ATKINSON, R., CARTER, W.: "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions", *Chem. Rev*., 1984, pp. 437–470

BABOR, J.A., IBARZ, J.: *Química General Moderna*, Marín, Barcelona (España), 1974.

BAEZA CARACENA, A.: *Incidencia del benceno, tolueno y xilenos en la calidad del aire de la Región de Murcia* (Proyecto LIFE-MACBETH), Tesis doctoral, Universidad de Murcia, España, 2001.

BAIRD, C.: *Química Ambiental*, Reverté, Barcelona (España), 2001.

BAKER, A.K., BEYERSDORF, A.J., DOEZEMA, L.A., KATZENSTEIN, A., MEINARDI, S., SIMPSON, I.J., BLAKE, D.R., ROWLAND, F.S.: "Measurements of

nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities", *Atmospheric Environment*, num. 42, 2008, pp. 2008170-182.

BANDOW H., OKUDA M., y AKIMOTO H.: "Mechanism of the gas-phase reactions of C_3H_6 and NO_3 radicals", *Journal of Phisical Chemistry*, núm. 84(26), 1980, pp. 3604-3608.

BATTERMAN S., HATZIVASILIS G., JIA C.: "Concentrations and emissions of gasoline and other vapors from residential vehicle garages", *Atmos Environ*, núm. 40, 2006, pp. 1828–1844.

BERKOWICZ, R. Fenger, J., Hertel, O., Palmgren, F.: "Street scale models. In urban air pollution european aspects", *Kluwer Academic Publishers*, 1998, pp. 223-251.

BIDLEMAN, T.F.: "Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning", *Environ. Sci. Technol*, 1988, núm. 22, pp. 361-367.

BRASSEUR, G. P., ORLANDO, J.J. y TYNDALL, G. S.: *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, New York (USA), 1999.

BROCCO, D., FRATARCANGELI, R., LEPORE, L., PETRICCA, M., VENTRONE, I.: "Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome", *Atmospheric Environment* , num. 31, 1997, pp. 557–566.

BROWN, R.H.: "General principles of diffusive sampling" en E. De Saeger (Editor): *The prodeedings of the International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling held in Montpellier*, 26-28 September 2001, European Comunities.

BROWN, S.K., SIM, M.R., ABRAMSON, M.J., GRAY, C.N.: "Concentrations of volatile organic-compounds in indoor air- a review". *Indoor Air Int J Indoor Air Qual Clim*, num. 4, 1994, pp. 123–34.

CANTRELL C.A.: "kinetic study of the NO3CHO2 reaction and its possible role in nighttime tropospheric chemistry", *Journal of Phisical Chemistry*, núm. 89(1), 1985, pp. 139-146.

CHAN, C. C., OZKAYNAK, J. D.: Spengler, and L. Sheldon. : "Driver exposure to volatile organic compounds, carbon monoxide, ozone and nitrogen dioxide under different driving conditions", *Environmental Science & Technology*, vol. 25, num. 5, 1991, pp. 964-972.

CHEN, X., HOPKE, P.K.: "A Chamber Study of Secondary Organic Aerosol Formation by Limonene Ozonolysis", *Indoor Air*, num. 20, 2010, pp. 320-328.

CHEN, X., HOPKE, P.K. and CARTER, W.P.L.: "Secondary Organic Aerosol from Ozonolysis of Biogenic Volatile Organic Compounds: Chamber Studies of Particle and Reactive Oxygen Species Formation", *Environmental Science and Technology*, num. 45, 2011, pp. 276-282.

CHENG, L., FU, L., ANGLE, R.P., SANDHU, H.S.: "Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta", *Atmospheric Environment*, num. 31, 1997, pp. 239–246.

CLAUSEN, PA.: "Chemical and biological evaluation of a reaction mixture of R-(+)-limonene/ozone: formation of strong airway irritants", *Environment International*, num. 26(7-8), 2001, pp. 511–522.

CLAYTON M., EVANS M., GENNART J.P., ROYTHORNE C., SIMPSON B., URBANUS J.: "Environmental exposure to benzene", *report CONCAWE no 2/99*, Brussels,1999.

CLAYTON, C.A., PERRITT, R.L., PELLIZZARI, E.D., THOMAS, K.W., WHITMORE, R.W., WALLACE, L.W.: "Particle total exposure assessment methodology (PTEAM) study", *Journal of Exposure and Analytical Environmental Epidemiology*, vol. 3, 1993, pp. 227-250.

COUTANT, R.W., LEWIS, R.G., MULIK, J.D.: "Modification and evaluation of a thermally desorbable passive sampler for volatile organic compounds in air", *Anal. Chem.*, num.58, 1986, pp. 445–48.

CRUMP D. R.: "Indoor air pollution. In: Air Pollution in the United Kingdom", *The Royal Society of Chemistry*, University of Cambridge (UK), Davison G. (ed.), Hewitt C. N. (ed.), 1997.

DEICHMANN, W.B., GERARDE, H. W.: "Toxicology of Drugs and ChemicalsAcademic Press, New York u. London, 1969.

DELGADO SABORIT, J.M., QUEROL BALAGUER, M.A. and ESTEVE CANO, V.J., 2004. "Field Study of Diffusion Collection Rate Coefficient in Nitrogen Dioxide Passive Samplers", *XIII World Clean Air and Evironmental Protection*, London, 2004.

DIAZ-BAUTISTA, C. A.: "La protección civil frente a las agresiones medioambientales en Derecho Romano", *Revista Jurídica de la Región de Murcia*, núm. 38, 2007, pp. 13-42.

DIMOSTHENIS, A. S., SPYROS, P., KARAKITSIOS, GOTTI, A., IOANNIS L. LIAKOS, ATHANASIOS, K.: "Exposure to major volatile organic compounds and

carbonyls in European indoor environments and associated health risk", *Environment International*, num. 37, 2011, pp. 743–765.

EMMERICH, S. J., GORFAIN, J. E., HOWARD-REED, C.: "Air and pollutant transport from attached garages to residential living spaces", *The International Journal of Ventilation*, num. 2, 2003, pp. 265–276.

ESTEVE CANO, V. J.: *Contaminación atmosférica*, Universitat Jaume I, Castellón, (España), 1999.

ETKINS, D. S.: *Volatile Organic Compounds in the Indoor Environments*, Cutter Information Corps., Arlington, MA, USA, 1996.

FENGER, J., HERTEL, O., PALMGREN, F.,: *Urban Air Pollution_ European Aspects*. Kluver Academic Publishers, Dordrecht, Holand. 1999.

FENIMORE, C.P.: "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames". *Proceedings of the13th Symposium (International) on Combustión. Pittsburg*, The Combustion Institute, 1970.

FERNÁNDEZ-PATIER, R. BALLESTER, F.: "Objetivo 21. Mejorar la calidad del aire. En: Informe SESPAS 2000", Barcelona: DOYMA, 2000. pp. 279-289.

FIELD, R.A., PÉREZ BALLESTA, P., BAEZA CARACENA, A., NIKOLOVA, I., CONNOLLY, R., CAO, N., GERBOLES, M., BUZICA, D., AMANTINI, L., LAGLER, F., BOROWIAK, A., MARELLI, L., DE SANTI, G., DE SAEGER, E.: "Population Exposure to Air Pollutants in Europe (PEOPLE). Methodological Strategy and Basic Results", *Report EUR 21810*, EN: 10-19, 2005.

FORESTER C.D., WELLS J.R..: "Yields of carbonyl products from gas-phase reactions of fragance compounds with OH radical and ozone", *Environmental Science and Technology*, num. 43 (10), 2009, pp.3561-3568.

GALÁN MADRUGA, D., FERNÁNDEZ PATIER, R., DÍAZ RAMIRO, E., HERCE GARRALETA, M.: "Study of the superficial ozone concentrations in the atmosphere of Comunidad de Madrid using passive samplers". *Revista de Salud Ambiental*, num. 1(1), 2001, pp. 20-29.

GARRITZ A., CHAMIZO J. A. y WESLEY, A.: *Química*, Iberoamericana Wilmington Delawere, 1994.

GEYH, A.S., XUE, J.P., OZKAYNAK, H., SPENGLER, J.D.: "The Harvard Sothern California chronic ozone exposure study: Assessing ozone exposure of grade-school-age

children in two Southern California communities", *Environmental Health Perspectives*, num. 108(3), 2000, pp. 265-270.

GITELSON, S., ALADJEMOFF, L., BEN-HADOR, S., KATZNELSON, R.: "Poisoning by a malathion-xylene mixture", *J. Am. Med Assoc.*, num. 197, 1966, pp. 819-821.

GROSJEAN, E., RASMUSSEN, R.A., GROSJEAN, D.: "Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil", *Atmospheric Environment*, 1998, num. 32, pp. 3371-3379.

GRYPARIS, A. et al.: "Acute effects of ozone on mortality from the 'air pollution and health: a European approach' project", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, num. 170(10), 2004, pp. 1080–1087.

GUENTHER, A., GERON, C., PIERCE, T., LAMB, B., HARLEY, P., FALL, R.: "Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America" *Atmos. Environ.*, num. 34, 2000, pp. 2205-2230.

GUENTHER, A., HEWITT, C. N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T., HARLEY, P., KLINGER, L., LERDAU, M., MCKAY, W. A., PIERCE, T., SCHOLES, B., STEINBRECHER, R., TALLAMRAJU, R., TAYLOR, J., ZIMMERMAN, P.: "A global model of natural volatile organic compound emissions*", J. Geophys. Res.-Atmos*., num. 100, 1995, pp. 8873–8892.

GUILLÉN PÉREZ, J. CIRERA SUÁREZ, L., GARCÍA-MARCOS ÁLVAREZ, L., JIMÉNEZ TORRES, E., BARBER VALLÉS, X., MARTÍNEZ GARCÍA, M.J., MORENO GRAU, S.: "Efectos a corto plazo de la contaminación atmosférica sobre la mortalidad: resultados del proyecto EMECAM en Cartagena, 1992-961999", *Rev Esp Salud Pública*, num.73, 1999; pp. 215-224.

HARNER, T., BIDLEMAN, T.F.: "Octanol air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air", *Environmental Science and Technology*, num. 32, 1998, pp. 1494-1502.

ILGEN E, KARFICH N, LEVSEN K, ANGERER J, SCHNEIDER P, HEINRICH J, WICHMANN H E, DUNEMANN L, BEGEROW J.: "Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic" *Atmos Environ*, num. 35, 2001a, pp. 1235–1252.

JAPAR, S.M., NIKI, H.: 1975, "Gas phase reactions of nitrate radical with olefins", *Abstract of papers of the American Chemical Society*, num.170, 1975, pp. 95-99.

JOYNER, R.E., PEGHES, W.L.: "A health hazard associated with eposy resin-concrete dust", *J. Occup. Med.*, num. 3, 1961, pp. 211-214.

KHALEK, ,I.A. BOUGHNER, T.L., MERRITT, P.M., ZIELINSKA, B.: "Regulated and unregulated emissions from highway heavy-duty diesel engines complying with US Environmental Protection Agency 2007 Emissions Standards", *J. Air Waste Manag. Assoc.*, num. 61, 2011, pp. 427–442.

LAGORIO S., TAGESSON C., FORASTIERE F., IAVARONE I., AXELSON O., CARERE A.: "Exposure to benzene and urinary concentrations of 8-hydroxydeoxyguanosine, a biological marker of oxidative damage to DNA", Occup. Environ. Med, num.51, 1994, pp. 739-743.

LEE, Y.L. et al.: "Climate, traffic-related air pollutants and allergic rhinitis prevalence in middle-school children in Taiwan", *European Respiratory Journal*, num. 21(6), 2003 , pp. 964–970.

LIPFERT FW et al.: "Traffic density as a surrogate measure of environmental exposures in studies of air pollution health effects: long-term mortality in a cohort of US veterans", *Atmospheric Environment*, num.40(1), 2006, pp.154–169.

LIOY P. J.: "Measurement methods for human exposure analysis", *Environmental Health Perspectives Supplements*, num.103- S3, pp. 35-44.

- "Greenberg A. Factors associated with human exposures to polycyclic aromatic-hydrocarbons", *Toxicology and Industrial Health, num. 6,* 1990, pp. 209–223.

LOH, M.M., LEVY, J.I., SPENGLER, J.D., HOUSEMAN, E.A., BENNETT, D.H.: "Ranking cancer risks of organic hazardous air pollutants in the United States", Environ Health Perspect, num. 115(8), 2007, pp. 1160–8.

MONN, C.; "Exposure assessment of air pollutants:a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone", *Atmospheric Environment*, num. 35, 2001, pp. 1-32.

MORALES TERRÉS, I., DOVAL MIÑARRO, M., González Ferradas, E., BAEZA CARACENA, A., BARBERÁ RICO, J.: "Assessing the impact of petrol stations on their immediate surroundings", *Department of Chemical Engineering, School of Chemistry, University of Murcia*, 2010.

MORÁN, F.: *Apuntes de termodinámica de la atmósfera*, Instituto Nacional de Meteorología, Madrid, 1984.

MORRIS E.D., NIKI, H.: "Reaction of nitrate radical with acetaldehyde and propylene", *Journal of Phisical Chemistry*, num. 78(13), 1974, pp. 1337-1338.

NA, K., KIM, K.Y.: "Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea", *Atmospheric Environment*, num. 35, 2001, pp. 2603–2614.

NOXON, J.F., NORTON, R.B., HENDERSON, W.R.: "Comment on 'The problem of nighttime stratospheric NO_3' by J. R.,Herman". *Journal of Geophysical Research*, num. 85. 1980, pp. 0148-0227.

PANKOW, JF.: "Review of comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere" *Atmos. Environ*, num. 21, 1987, pp. 2275-2283.

PANKOW, JF.: "An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosols", *Atmos. Eviron.*, num. 28, 1994, pp. 189-193.

PARMEGGIANI L., SASSI C.: "Occupational risk of toluene: Atmospheric investigations and clinical findings in chronic poisoning", *Med. Lav.*, num. 45 (11), 1954, pp. 574-587.

PARRISH, D.D., KUSTER, W.C., SHAO, M., YOKOUCHI, Y., KONDO, Y., GOLDAN, P.D., DE GOUW, J.A., KOIKE, M., SHIRAI, T.: "Comparison of air pollutant emissions among mega-cities", *Atmospheric Environment*, num. 43, 2009, pp. 6435-6441.

PELLIZARI E.: "Special issue on total exposure and assessment methodology" *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 1 & 2, 1 ff. Editor, 1992.

PELLIZARI E.: "Special issue on national human exposure assessment study", *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 9, 369 ff. Editor, 1999.

PERBELLINI I., FACCINI G.B., PASINI F., CAZZOLI F., PISTOIA S., ROSELLINI R., VALSECCHI M., BRUGNONE F.: "Environmental and occupational exposure to benzene by analysis of breath and blood", *Br J Ind Med* , num. 45, 1988, pp. 345–352.

PERNER, D., PLATT, U.: "Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption". *Geophysical Research Letters*, num.*6*, 1978, pp 0094-8276.

PETRICK SVIDOVSKY, L., DUBOWSKI, A., THIRDHAND, Y.: "Smoke: heterogeneous oxidation of nicotine and secondary aerosol formation in the indoor environment", *Environmental Science & Technology*, num. 45, 2011, pp. 328-333.

PHILLIPS J.L., FIELD R.A., GOLDSTONE M.E., REYNOLDS G.L., LESTER J.N., PERRY R.: "Relationships between indoor and outdoor air quality in four naturally ventilated offices in the United Kingdom", *Atmospheric Environment*, num. 27A, 1993, pp. 1743-1753.

PUJADAS M.: "Formación y transporte de dióxido de nitrógeno en la cuenca aérea de

Madrid en situaciones episódicas de invierno", *Tesis doctoral del Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I*, 2002.

RAPPENGLUECK, B., SCHMITZ, R., BAUERFEIND, M., CERECEDA-BALIC, F., VON BAER, D., JORQUERA, H., SILVA, Y., OYOLA, P.: "An urban photochemistry study in Santiago de Chile", *Atmospheric Environment, num.* 39, 2005, pp. 2913-2931.

SAMET, J.M. ,UTELL, M.J.: "The Risk of Nitogen_Dioxide – What Have We Learned from Epidemiologic and Clinical_Studies", *Toxicology and Industrial Health*, num. 6(2), 1990, pp. 247_262.

SARTOR F., SNACKEN, R., DEMUTH, C., WALCKIERS, D.: "Temperature, ambient ozone levels, and mortality during summer 1994, in Belgium", *Evironmental Research*, num. 70(2), 1995, pp. 105-113.

SCHNEIDER, P., GEBEFUGI, I, RICHTER, K., WOLKE, G., SCHNELLE, J., WICHMANN, H. E., HEINRICH, J..: "Indoor and outdoor BTX levels in German cities", *Sci Total Environ*, num. 267, 2001, pp. 41–51.

SHAOBIN WANG, H. M., ANG MOSES O.: "Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art", *Tade. Environment International*, num. 33, 2007, pp. 694–705.

SIMPSON, D. OLENDRZYNSKI, K., SEMB, A., STOREN, E., UNGER, S.: "Photochemical oxidant modeling in Europe: multi-annual modelling and source-receptor relationships". *EMEP-7MSC-W Report 3/97*, DNMI, Oslo, Norway. 1997.

SLEIMAN, M.: "Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential *thirdhand smoke* hazards". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, num. 107(15), 2010, pp. 6576–6581.

VANLOON G.W., DUFFY S.J.: *Environmental Chemistry: A Global perspective*. Oxford University Press, Oxford, UK. 2000

VAZQUEZ PALAZÓN, A., BAEZA CARACENA, M .E., REQUENA CANDELA, M., SÁNCHEZ LÓPEZ, J. M., BOLARÍN GUILLÉN, A., BASTIDA PASCUAL, J., ZÚÑIGA ROMÁN, L. M., TOMÁS BALIBREA, E., GONZÁLEZ FERRADÁS, E., BUITRAGO MARTÍNEZ, J., RUIZ GIMENO, M., DOVAL MIÑARRO, A., MIÑANA AZNAR y REQUENA RODRÍGUEZ, A.: "Irradiación solar, ozono y contaminación urbana en municipios de la Región de Murcia", Consejería de Industria y Medio Ambiente, Dirección General de Calidad Ambiental (Comunidad Autónoma Región de Murcia), Noviembre 2005.

VON SCHNEIDEMESSER E., MONKS P. PLASS-DUELMER, C.: "Global comparison of VOC and CO observations in urban areas", *Atmospheric Environment*, num. 44, 2010, pp. 5053-5064.

WALLACE L A.: "Major sources of exposure to benzene and other volatile organic compounds", *Risk Anal*, num. 10, 1990, pp. 59–64.

WARNECK P.: *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, Inc., London, UK. 1988

WARNEKE, C., MCKEEN, S.A., de GOUW, J.A., GOLDAN, P.D., KUSTER, W.C., HOLLOWAY, J.S., WILLIAMS, E.J., LERNER, B.M., PARRISH, D.D., TRAINER, M., FEHSENFELD, F.C., KATO, S., ATLAS, E.L., BAKER, A., BLAKE, D.R.: "Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database", *Journal of Geophysical Research*, num. 112, 2007, pp. D10S47.

WESCHLER C.J..et al.: "Workgroup report: indoor chemistry and health", *Environmental Health Perspectives*, 2006, num. 114, pp. 442–446.

WESCHLER, C.J.: "Chemistry in indoor environments: 20 years of research" *Indoor Air*, num. 21(3), 2011, pp. 205–218.

WOLKOFF, P. et al.: "Acute airway effects of ozone-initiated d-limonene chemistry: importance of gaseous products", *Toxicology Letters*, num. 181(3), 2008, pp. 171–176.

BIBLIOGRAFÍA DOCUMENTAL

Derecho Internacional y Europeo:

- Convenio Internacional para prevenir la contaminación por los buques, de 2 de noviembre de 1973 Convenio MARPOL.
- Directiva 2010/75/UE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales.
- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

- Directiva 2001/80/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001 sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión.
- Directiva 1998/70/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, del 13 de octubre de 1998, relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo.
- WHO, 200, Framework Convention on Tobacco Control, WHO FCTC ***
- WHO, 1995, Update and revision of the air quality guidelines for Europe. EUR/ICP/EHAZ 94 05/PB01, WHO Regional Office for Europe.
- WHO, 2000b, Chapter 7.2. Ozone and other photochemical oxidants. Air Quality Guidelines-Second Edition. WHO Regional Office for Europe, Copenhaguen, Denmark.
- WHO 2013. WHO regional offices [web site]. Geneva, World Health Organization (http://www.who.int/about/regions/en/index.html, accessed 9 March 2013).
- OMS 2000. OMS Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Regional Office for Europe Copenhagen. OMS Regional publications, European Series, Nº 91 (2000).

Derecho Español:

- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire ambiente.
- Real Decreto 1197/1979, de 20 de febrero, por el que se declara aplicable a parte del término municipal de Cartagena (Murcia) las medidas y beneficios previstos en la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, y Reglamentación complementaria de protección del ambiente atmosférico.
- Informe Anual del 2012, del Instituto Nacional de Estadística (INE).
- Informe Anual de Calidad del Aire de Cartagena, CARM.
- Estudio conjunto del Grupo de Higiene y Seguridad Industrial de la Universidad de Murcia y el Servicio de Vigilancia e Inspección Ambiental de la C.A.R.M.

Otros:

- US EPA 1986. US Environmental Protection Agency. Guidelines for carcinogen risk assessment. Fed. Regist. 1986;51:33992–5003 September 24.
- OEHHA, 2009. (Office of Environmental Health Hazard Assessment) Toxicity criteria
- Health Hazard Assessment) Toxicity criteria

Anexo I

Información meteorológica recogida durante la campaña de muestreo

"Si esperas hasta que el viento y el tiempo sean los adecuados,
nunca sembrarás ni cosecharás nada"

Eclesiastés 11.4

ANEXO I: INFORMACIÓN METEOROLÓGICA RECOGIDA DURANTE LA CAMPAÑA DE MUESTREO

Día	Hora	Presión (HPa)	Temperatura (ºC)	Humedad (%)	Velocidad viento (m/s)	Radiación solar (W/m2)	Dirección viento (grados)	ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA
15/07/2009	12,18-13,00	864,944	25,839	43,363	2,031	682,242	68,814	B
15/07/2009	13,00-14,00	865,002	25,566	51,057	1,983	628,263	67,596	B
15/07/2009	14,00-15,00	864,877	25,040	54,920	2,133	511,514	71,680	C
15/07/2009	15,00-16,00	864,626	25,041	51,807	2,528	370,740	68,527	C
15/07/2009	16,00-17,00	878,847	25,379	49,899	2,538	214,971	68,208	C
15/07/2009	17,00-18,00	864,257	24,674	48,766	2,816	89,536	67,008	D
15/07/2009	18,00-19,00	864,224	24,430	49,285	2,841	21,168	66,439	D
15/07/2009	19,00-20,00	864,182	24,079	52,436	2,614	1,157	68,288	D
15/07/2009	20,00-21,00	864,641	23,617	59,330	2,174	0,083	69,957	E
15/07/2009	21,00-22,00	865,381	23,153	63,422	1,638	0,084	69,281	F
15/07/2009	22,00-23,00	866,246	22,725	67,973	0,854	0,084	100,739	F
15/07/2009	23,00-00,00	866,758	22,412	71,536	0,948	0,084	74,363	F
16/07/2009	00,00-01,00	867,105	22,124	74,766	0,677	0,080	96,236	F
16/07/2009	01,00-02,00	867,134	21,996	73,965	0,790	0,084	90,770	F
16/07/2009	02,00-03,00	866,904	21,474	75,710	1,014	0,078	86,913	F
16/07/2009	03,00-04,00	866,477	21,224	77,134	0,858	0,083	105,004	F
16/07/2009	04,00-05,00	866,419	21,021	76,173	0,707	0,176	122,839	F
16/07/2009	05,00-06,00	866,489	20,470	76,535	0,734	7,761	80,160	F
16/07/2009	06,00-07,00	866,926	20,222	77,537	0,496	53,121	101,170	D
16/07/2009	07,00-08,00	867,413	20,318	76,706	0,773	160,268	61,201	D
16/07/2009	08,00-09,00	867,868	21,446	70,550	0,612	300,773	65,651	B
16/07/2009	09,00-10,00	868,146	22,797	66,443	0,917	305,163	82,764	B

Día	Hora	Presión (HPa)	Temperatura (ºC)	Humedad (%)	Velocidad viento (m/s)	Radiación solar (W/m2)	Dirección viento (grados)	ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA
16/07/2009	10,00-11,00	868,197	24,360	60,777	0,821	277,538	105,832	B
16/07/2009	11,00-12,00	868,152	24,579	61,569	0,941	450,664	190,481	B
16/07/2009	12,00-13,00	868,186	24,265	63,099	1,049	756,195	186,168	A
16/07/2009	13,00-14,00	867,997	24,590	62,037	1,101	706,678	193,425	A
16/07/2009	14,00-15,00	867,667	25,192	60,391	1,282	586,091	191,259	B
16/07/2009	15,00-16,00	867,334	24,938	63,749	1,425	415,871	191,901	B
16/07/2009	16,00-17,00	866,931	24,803	65,142	1,449	243,927	194,996	B
16/07/2009	17,00-18,00	866,577	24,939	63,901	1,272	104,663	196,784	D
16/07/2009	18,00-19,00	866,177	24,268	66,321	1,602	24,341	222,485	F
16/07/2009	19,00-20,00	865,680	23,908	67,794	1,680	1,225	224,925	F
16/07/2009	20,00-21,00	865,546	23,504	70,943	1,315	0,068	207,221	F
16/07/2009	21,00-22,00	865,496	22,735	74,962	1,619	0,068	213,239	F
16/07/2009	22,00-23,00	866,025	22,430	78,038	2,091	0,067	212,069	E
16/07/2009	23,00-00,00	866,347	22,356	75,293	2,544	0,070	209,366	D
17/07/2009	00,00-01,00	866,175	22,175	71,425	2,483	0,069	208,122	E
17/07/2009	01,00-02,00	865,801	21,737	74,206	2,048	0,072	205,440	E
17/07/2009	02,00-03,00	865,434	21,639	74,897	1,463	0,068	207,774	F
17/07/2009	03,00-04,00	865,250	21,662	69,698	1,422	0,068	219,701	F
17/07/2009	04,00-05,00	865,051	21,807	69,075	0,893	0,158	203,724	F
17/07/2009	05,00-06,00	864,863	21,743	76,456	1,923	7,973	209,004	F
17/07/2009	06,00-07,00	865,023	21,538	76,298	1,674	59,009	215,324	D
17/07/2009	07,00-08,00	865,277	21,632	74,363	0,863	168,237	212,712	D
17/07/2009	08,00-09,00	865,601	22,857	66,666	0,467	324,659	137,252	B
17/07/2009	09,00-10,00	866,031	23,765	61,262	0,543	494,500	199,780	B

Día	Hora	Presión (HPa)	Temperatura (ºC)	Humedad (%)	Velocidad viento (m/s)	Radiación solar (W/m2)	Dirección viento (grados)	ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA
17/07/2009	10,00-11,00	865,837	26,244	51,312	0,529	643,152	159,779	B
17/07/2009	11,00-12,00	865,632	24,888	60,517	1,207	729,322	191,695	A
17/07/2009	12,00-13,00	865,557	24,725	63,663	1,223	720,471	199,635	A
17/07/2009	13,00-14,00	865,176	24,633	63,691	1,584	670,220	213,733	B
17/07/2009	14,00-15,00	864,808	24,688	61,396	1,551	565,914	197,033	B
17/07/2009	15,00-16,00	864,380	24,644	62,020	1,731	413,006	212,605	B
17/07/2009	16,00-17,00	863,974	25,230	52,953	1,792	246,602	210,311	B
17/07/2009	17,00-18,00	863,484	24,694	59,465	1,408	106,960	212,715	D
17/07/2009	18,00-19,00	863,372	24,432	57,942	1,377	24,278	189,554	B
17/07/2009	19,00-20,00	863,040	23,899	63,583	1,271	1,157	195,072	F
17/07/2009	20,00-21,00	863,137	23,498	65,512	0,946	0,026	181,117	F
17/07/2009	21,00-22,00	863,478	23,005	64,990	1,278	0,028	201,257	F
17/07/2009	22,00-23,00	864,454	22,862	66,325	0,989	0,028	162,566	F
17/07/2009	23,00-00,00	865,622	22,819	69,558	3,933	0,028	65,179	D
18/07/2009	00,00-01,00	866,425	22,840	61,293	4,216	0,029	66,599	D
18/07/2009	01,00-02,00	867,265	22,874	49,627	4,330	0,029	65,038	D
18/07/2009	02,00-03,00	867,620	22,240	45,910	4,207	0,029	66,780	D
18/07/2009	03,00-04,00	868,091	21,578	44,471	4,275	0,029	65,290	D
18/07/2009	04,00-05,00	868,342	20,764	47,898	3,899	0,111	66,475	D
18/07/2009	05,00-06,00	868,664	20,345	48,542	3,508	7,497	65,671	D
18/07/2009	06,00-07,00	869,238	20,105	49,132	2,891	58,144	65,361	D
18/07/2009	07,00-08,00	869,724	20,078	46,750	2,562	169,324	67,419	D
18/07/2009	08,00-09,00	870,042	20,503	43,440	2,786	326,033	67,739	C

Día	Hora	Presión (HPa)	Temperatura (ºC)	Humedad (%)	Velocidad viento (m/s)	Radiación solar (W/m2)	Dirección viento (grados)	ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA
18/07/2009	09,00-10,00	870,296	20,922	43,700	3,135	498,532	67,565	C
18/07/2009	10,00-11,00	870,527	21,336	41,882	2,873	650,726	72,396	C
18/07/2009	11,00-12,00	870,544	21,621	41,696	2,374	748,542	76,358	B
18/07/2009	12,00-13,00	870,439	21,873	41,188	2,338	769,161	71,489	B
18/07/2009	13,00-14,00	870,104	22,493	38,080	1,972	711,142	76,569	A
18/07/2009	14,00-15,00	869,640	22,871	37,488	2,149	589,011	68,169	C
18/07/2009	15,00-16,00	869,305	23,821	35,371	1,621	420,793	76,699	B
18/07/2009	16,00-17,00	868,715	25,514	33,753	0,773	247,420	145,512	B
18/07/2009	17,00-18,00	868,360	25,767	30,337	0,710	105,314	166,963	D
18/07/2009	18,00-19,00	868,135	25,758	31,267	0,633	23,816	152,296	D
18/07/2009	19,00-20,00	867,858	24,113	45,186	1,431	1,101	95,612	F
18/07/2009	20,00-21,00	868,042	21,722	57,622	2,409	0,023	73,162	E
18/07/2009	21,00-22,00	868,595	20,979	62,313	1,445	0,025	78,478	F
18/07/2009	22,00-23,00	869,057	20,608	66,025	1,335	0,027	75,819	F
18/07/2009	23,00-00,00	869,370	20,342	68,661	1,182	0,026	71,606	F
19/07/2009	00,00-01,00	869,355	20,049	68,897	0,766	0,027	77,886	F
19/07/2009	01,00-02,00	869,342	19,790	68,857	0,569	0,025	134,159	F
19/07/2009	02,00-03,00	869,079	19,486	68,470	0,580	0,024	125,537	F
19/07/2009	03,00-04,00	868,868	18,849	69,827	0,810	0,026	65,751	F
19/07/2009	04,00-05,00	868,607	18,481	71,298	0,793	0,100	83,798	F
19/07/2009	05,00-06,00	868,576	18,449	71,330	0,775	7,264	91,901	F
19/07/2009	06,00-07,00	868,882	18,267	72,084	0,585	56,810	84,456	D
19/07/2009	07,00-08,00	869,083	18,217	71,331	0,634	147,921	93,653	D
19/07/2009	08,00-09,00	869,354	19,097	66,908	0,769	281,036	81,260	B

Día	**Hora**	**Presión (HPa)**	**Temperatura (ºC)**	**Humedad (%)**	**Velocidad viento (m/s)**	**Radiación solar (W/m2)**	**Dirección viento (grados)**	**ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA**
19/07/2009	09,00-10,00	869,412	20,314	64,049	1,344	445,515	81,016	B
19/07/2009	10,00-11,00	869,554	21,184	59,423	1,997	560,750	71,618	B
19/07/2009	11,00-12,00	869,587	22,015	53,957	2,004	681,425	73,010	B
19/07/2009	12,00-13,00	869,419	22,304	52,036	2,113	733,194	74,944	B
19/07/2009	13,00-14,00	869,207	22,757	49,127	1,993	706,927	78,981	A
19/07/2009	14,00-15,00	868,893	22,978	49,214	2,255	582,955	77,609	C
19/07/2009	15,00-16,00	868,486	22,879	51,132	2,535	421,775	73,232	C
19/07/2009	16,00-17,00	868,381	22,981	49,153	2,346	246,024	76,606	C
19/07/2009	17,00-18,00	868,119	22,777	51,130	2,570	104,875	71,994	C
19/07/2009	18,00-19,00	867,798	22,734	50,479	2,205	23,612	75,410	D
19/07/2009	19,00-20,00	867,876	22,275	54,200	2,237	1,067	73,936	E
19/07/2009	20,00-21,00	867,786	21,605	58,577	2,196	0,028	72,365	E
19/07/2009	21,00-22,00	868,152	20,876	63,212	1,834	0,029	69,336	F
19/07/2009	22,00-23,00	868,746	20,666	64,248	1,794	0,029	71,551	F
19/07/2009	23,00-00,00	869,095	20,461	64,756	1,798	0,028	70,927	F
20/07/2009	00,00-01,00	869,201	20,345	64,631	1,390	0,028	68,599	F
20/07/2009	01,00-02,00	869,220	19,833	66,628	0,910	0,028	89,645	F
20/07/2009	02,00-03,00	869,029	19,204	69,020	0,847	0,028	93,377	F
20/07/2009	03,00-04,00	868,785	19,235	69,236	0,761	0,028	107,902	F
20/07/2009	04,00-05,00	868,596	19,115	70,202	0,915	0,087	115,127	F
20/07/2009	05,00-06,00	868,551	18,845	70,946	0,884	6,597	115,555	F
20/07/2009	06,00-07,00	868,265	18,690	71,493	0,811	53,057	113,228	D
20/07/2009	07,00-08,00	868,403	18,161	72,238	0,906	144,067	69,135	D

Día	Hora	Presión (HPa)	Temperatura (ºC)	Humedad (%)	Velocidad viento (m/s)	Radiación solar (W/m2)	Dirección viento (grados)	ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA
20/07/2009	08,00-09,00	868,570	18,875	69,979	1,022	256,884	74,458	B
20/07/2009	09,00-10,00	868,968	20,407	66,482	1,651	456,805	78,635	B
20/07/2009	10,00-11,00	869,130	21,339	61,277	1,940	598,572	66,358	B
20/07/2009	11,00-12,00	869,209	22,155	57,332	1,916	699,643	68,259	A
20/07/2009	12,00-13,00	869,204	22,975	53,595	1,727	702,944	77,805	A
20/07/2009	13,00-14,00	868,928	23,297	53,257	1,868	692,077	73,272	A
20/07/2009	14,00-15,00	868,424	23,436	53,485	1,932	563,128	71,355	B
20/07/2009	15,00-16,00	868,211	24,018	51,150	1,685	394,963	77,895	B
20/07/2009	16,00-17,00	867,619	24,139	50,450	1,869	201,502	74,737	B
20/07/2009	17,00-18,00	867,226	24,023	50,390	2,012	94,627	68,138	D
20/07/2009	18,00-19,00	866,803	23,376	55,370	2,219	18,290	72,747	D
20/07/2009	19,00-20,00	866,532	22,555	61,266	2,328	0,978	70,365	E
20/07/2009	20,00-21,00	866,059	21,936	64,917	1,855	0,030	76,047	F
20/07/2009	21,00-22,00	866,461	21,432	67,361	1,444	0,029	83,258	F
20/07/2009	22,00-23,00	867,383	21,520	66,627	0,604	0,028	101,575	F
20/07/2009	23,00-00,00	867,770	21,767	65,041	0,353	0,031	113,629	F
21/07/2009	00,00-01,00	867,652	21,605	64,874	0,449	0,032	109,425	F
21/07/2009	01,00-02,00	867,298	21,147	65,703	0,604	0,032	87,628	F
21/07/2009	02,00-03,00	867,075	20,936	66,404	0,242	0,032	154,560	F
21/07/2009	03,00-04,00	866,675	20,571	67,930	0,457	0,031	112,418	F
21/07/2009	04,00-05,00	866,058	20,107	68,995	0,484	0,085	80,378	F
21/07/2009	05,00-06,00	865,655	19,468	70,836	0,652	6,049	77,674	F
21/07/2009	06,00-07,00	865,627	18,968	70,566	0,594	47,525	84,288	D
21/07/2009	07,00-08,00	865,643	18,712	71,491	0,696	140,970	77,408	D

Día	Hora	Presión (HPa)	Temperatura (ºC)	Humedad (%)	Velocidad viento (m/s)	Radiación solar (W/m2)	Dirección viento (grados)	ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA
21/07/2009	08,00-09,00	865,583	19,636	68,890	0,904	234,092	89,198	B
21/07/2009	09,00-10,00	865,965	21,354	66,067	0,989	417,809	88,716	B
21/07/2009	10,00-11,00	866,066	22,422	63,828	1,038	563,746	88,250	B
21/07/2009	11,00-12,00	865,956	23,848	59,207	0,934	654,060	168,842	B
21/07/2009	12,00-13,00	865,658	23,751	60,668	1,287	650,495	209,764	B
21/07/2009	13,00-14,00	865,059	25,061	56,280	0,945	572,950	200,381	B
21/07/2009	14,00-15,00	864,414	25,707	53,492	0,988	471,600	154,097	B
21/07/2009	15,00-16,00	863,973	25,453	53,103	1,462	296,409	78,031	B
21/07/2009	16,00-17,00	863,705	25,897	52,192	1,259	188,506	80,963	B
21/07/2009	17,00-18,00	863,405	25,340	54,541	2,061	79,383	70,928	D
21/07/2009	18,00-19,00	862,790	24,674	56,907	2,106	18,324	71,509	D
21/07/2009	19,00-20,00	862,458	24,077	60,979	1,853	0,853	68,402	F
21/07/2009	20,00-21,00	862,461	23,654	64,537	1,480	0,074	71,696	F
21/07/2009	21,00-22,00	862,763	22,458	71,906	1,763	0,075	68,804	F
21/07/2009	22,00-23,00	863,518	21,966	75,974	1,416	0,072	85,624	F
21/07/2009	23,00-00,00	864,271	21,972	76,144	0,634	0,074	83,484	F
22/07/2009	00,00-01,00	863,732	21,792	76,720	0,745	0,074	83,278	F
22/07/2009	01,00-02,00	863,633	21,626	77,615	0,600	0,074	142,061	F
22/07/2009	02,00-03,00	863,513	21,618	77,004	0,464	0,075	133,802	F
22/07/2009	03,00-04,00	862,623	21,175	77,607	0,571	0,072	107,135	F
22/07/2009	04,00-05,00	861,992	20,754	79,124	0,434	0,124	104,102	F
22/07/2009	05,00-06,00	861,801	20,717	78,412	0,334	5,808	114,310	F
22/07/2009	06,00-07,00	861,785	20,481	78,295	0,485	47,890	116,723	D

Día	Hora	Presión (HPa)	Temperatura (ºC)	Humedad (%)	Velocidad viento (m/s)	Radiación solar (W/m2)	Dirección viento (grados)	ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA
22/07/2009	07,00-08,00	861,730	20,347	79,490	0,385	140,552	168,041	D
22/07/2009	08,00-09,00	862,065	20,843	76,963	0,713	280,572	97,535	B
22/07/2009	09,00-10,00	862,295	22,121	75,860	0,793	437,311	203,717	B
22/07/2009	10,00-11,00	862,127	22,869	72,134	0,920	580,886	190,917	B
22/07/2009	11,00-12,00	862,054	23,335	69,796	1,057	376,556	193,606	B
22/07/2009	12,00-13,00	861,998	23,848	67,456	1,184	0,000	193,015	B
22/07/2009	13,00-13,26	861,868	24,476	65,046	1,003	0,000	188,704	B

Anexo II

Resultados de las calibraciones y de las determinaciones analíticas

"Mide lo que se pueda medir,
Y haz medible aquello que no lo sea"

Galileo Galilei

ANEXO II: RESULTADOS DE LAS CALIBRACIONES

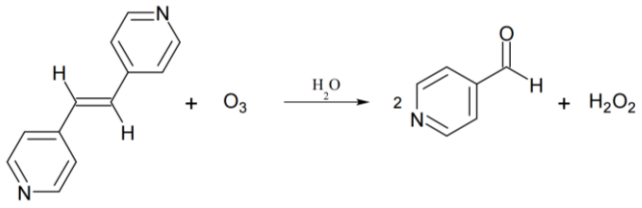
ANEXO II.1. DETERMINACIÓN DE OZONO

La calibración del espectrofotómetro UV/Visible descrito en el apartado VI.2.2.1, utilizado para analizar las muestras de ozono, se ha realizado de la siguiente manera:

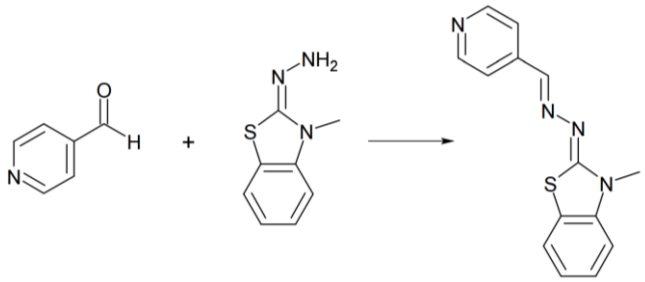
En primer lugar, se ha preparado una disolución patrón disolviendo 100 µL de 4-piridilaldehído del 97% de pureza y densidad 1,137 g/mL en 1 litro de agua (que corresponde a 0,1103 g/L de aldehído).

A continuación se han obtenido las disoluciones estándar transfiriendo 1 mL, 2 mL, 5 mL etc. del patrón de trabajo a sendos matraces aforados de 10 mL de capacidad.

Para determinar la concentración de ozono en las disoluciones estándar se ha partido de que, según la reacción de ozonolisis que se muestra a continuación, ya que la reacción ocurre mol a mol, para la formación de cada µg de 4-piridilaldehído, se han consumido 0,224 µg de ozono, por tanto, en la formación de los 0,1103 g/L de 4-piridilaldehido utilizados en el patrón, se han consumido 0,224 µg de ozono. En la Tabla A.II.1 se muestran las concentraciones de ozono a las que corresponderían las distintas disoluciones estándar.



Posteriormente, se ha transferido 0,5 mL de cada disolución estándar a un tubo de vidrio con 4,5 mL de MTBH, se ha agitado y se ha dejado reposar durante una hora, para que se forme la azida de color amarillo a analizar por espectrofotometría.



Por último se ha determinado la absorbancia en el espectrofotómetro UV/Visible seleccionando una longitud de onda de 430 nm y ajustando a cero el espectrofotómetro con agua destilada. En la Tabla A.II.1 se muestran los resultados de la absorbancia y la concentración de O_3 a la que corresponden, basándose en la Ley de Lambert-Beer y en la Figura A.II.1 se ha representado la recta de calibrado resultante.

Tabla A.II.1. Disoluciones estándar para el calibrado para el calibrado del espectrofotómetro para la determinación de ozono

Absorbancia	**Concentración O_3 (µg/ml)**
0	0
0,18	2,47
0,235	4,94
0,619	12,35
0,912	17,29
1,149	19,76
1,219	22,23
1,39	24,7

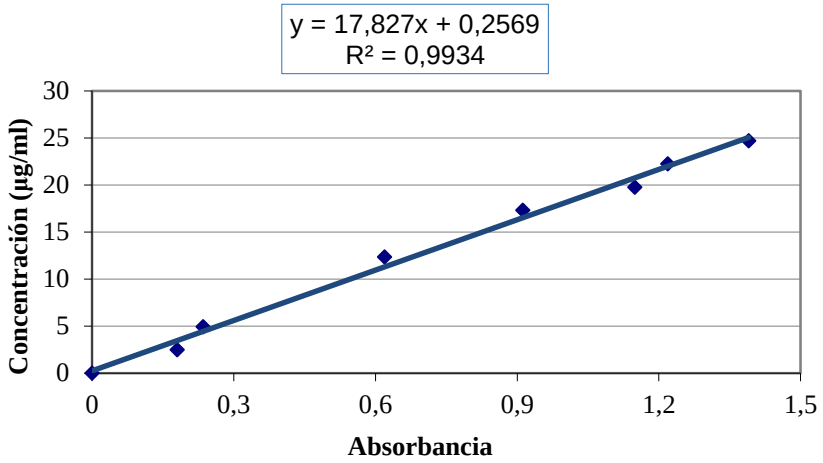


Figura A.II.1. Recta de calibrado del ozono

En la Tabla A.II.2 se detallan los resultados de los análisis realizados el miércoles 22/7/2009 a las 18,30h de las muestras de ozono recogidas en aire mediante captación pasiva con Radiello. Para calcular la concentración de O_3, se ha utilizado la Ecuación VI.5.

Tabla A.II.2. Resultados de los análisis de las muestras de ozono en aire recogidas en Cartagena

Puntos	**Absorbancia**	**Concentración O_3 (µg/ml)**	**Masa O_3 (µg)**	**Tiempo (min)**	**Concentración O_3 (µg/m^3)**
BLANCO	0	0,257	1,285	10.080	5,1801
1	0,07	1,505	7,524	10.014	25,3623
2	0,027	0,738	3,691	9.843	10,0639
3	0,025	0,703	3,513	9.849	9,3188
4	0,665	12,112	60,559	9.991	241,2176
5	0,069	1,487	7,435	9.992	25,0669
6	0,067	1,451	7,257	10.050	24,1713
37	0,047	1,095	5,474	10.047	16,9672
8	0,083	1,737	8,683	9.992	30,1437
35	0,039	0,952	4,761	10.030	14,1147
10	0,153	2,984	14,922	10.004	55,4548
24	0,158	3,074	15,368	9.762	58,8138
13	0,011	0,453	2,265	10.020	4,0088
14	0,001	0,275	1,374	10.032	0,3860

ANEXO II.2. DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO

La calibración del espectrofotómetro UV/Visible descrito en el apartado VI.2.2.1, utilizado para analizar las muestras de dióxido de nitrógeno, se ha realizado de la siguiente manera:

La disolución patrón se ha preparado tomando 2 mL de una disolución patrón concentrada y llevándolos a un matraz aforado de 50 mL usando trietanolamina (TEA). La disolución patrón concentrada se elaboró previamente disolviendo 0,5698 g de $NaNO_2$ en 1 L de agua destilada,

Las disoluciones estándar se han obtenido disolviendo 0, 1, 2 hasta 10 mL de esta disolución patrón, hasta completar un volumen de 10 mL con TEA. A continuación se han transferido 0,5 mL de cada una de estas disoluciones a viales de 8 mL añadiéndoles 5 mL de sulfanilamida, se han tapado, agitado y dejado reposar durante 5 minutos.

Transcurrido dicho periodo, se añadió a cada vial 1 mL de NEDA, se volvió a agitar y se dejó reposar durante 10 min.

La absorbancia del ion nitrito en cada una de las disoluciones se ha determinado a una longitud de onda de 537 nm, ajustando a cero el aparato con la disolución denominada "Estándar 0". En la Tabla A.II.3 se muestran los resultados de la absorbancia y la concentración de NO_2 a la que corresponden, basándose en la Ley de Lambert-Beer y en la Figura A.II.2 se ha representado la recta de calibrado resultante.

Tabla A.II.3. Disoluciones estándar para el calibrado del espectrofotómetro para la determinación de NO_2

Absorbancia	**Concentración NO_2 (µg/ml)**
0	0
0,101	16,66
0,187	33,32
0,241	49,98
0,35	66,64
0,423	83,3
0,501	99,96
0,617	116,62
0,657	133,28

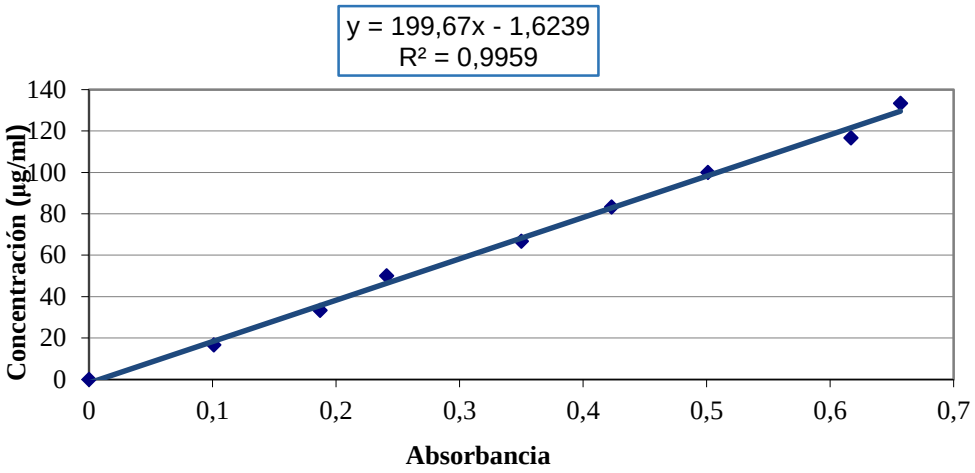


Figura A.II.2. Recta de calibrado del NO_2

En la Tabla A.II.4 se detallan los resultados de los análisis realizados de las muestras de NO_2 recogidas en aire mediante captación pasiva con Radiello. Para calcular la concentración de NO_2, se ha utilizado la Ecuación VI.10.

Tabla A.II.4. Resultados de los análisis de las muestras de NO_2 en aire recogidas en Cartagena

Puntos	Absorbancia	C NO_2 (mg/ml)	Masa NO_2 (mg)	Tiempo (min)	C NO_2 (µg/m^3)
BLANCO	0	0,000	0,000	0	0,0000
1	0,08	14,350	71,749	10.014	105,5202
2	0,044	7,162	35,808	9843	53,5774
3	0,109	20,140	100,701	9849	150,5811
4	0,076	13,551	67,755	9991	99,8765
5	0,067	11,754	58,770	9992	86,6230
6	0,042	6,762	33,811	10050	49,5478
37	0,075	13,351	66,757	10.047	97,8563
8	0,047	7,761	38,803	9992	57,1930
35	0,038	5,964	29,818	10.030	43,7829
10	0,046	7,561	37,805	10.004	55,6546
24	0,042	6,762	33,811	9.762	51,0096
13	0,1	18,343	91,716	10.020	134,8048
14	0,142	26,729	133,646	10.032	196,2001

ANEXO II.3. DETERMINACIÓN DE COV

Para determinar n-hexano, benceno, c-hexano, tolueno, etilbenceno, m,p-xileno y o-xileno en aire, se ha utilizado el cromatógrafo descrito en el apartado VI.2.2.2. Para calibrar el cromatógrafo, se han preparado una serie de patrones mediante una disolución primaria de los contaminantes en un disolvente constituido por 2,4-difluorotolueno (patrón interno o ISTD) en disulfuro de carbono puros, al 0,04% en volumen.

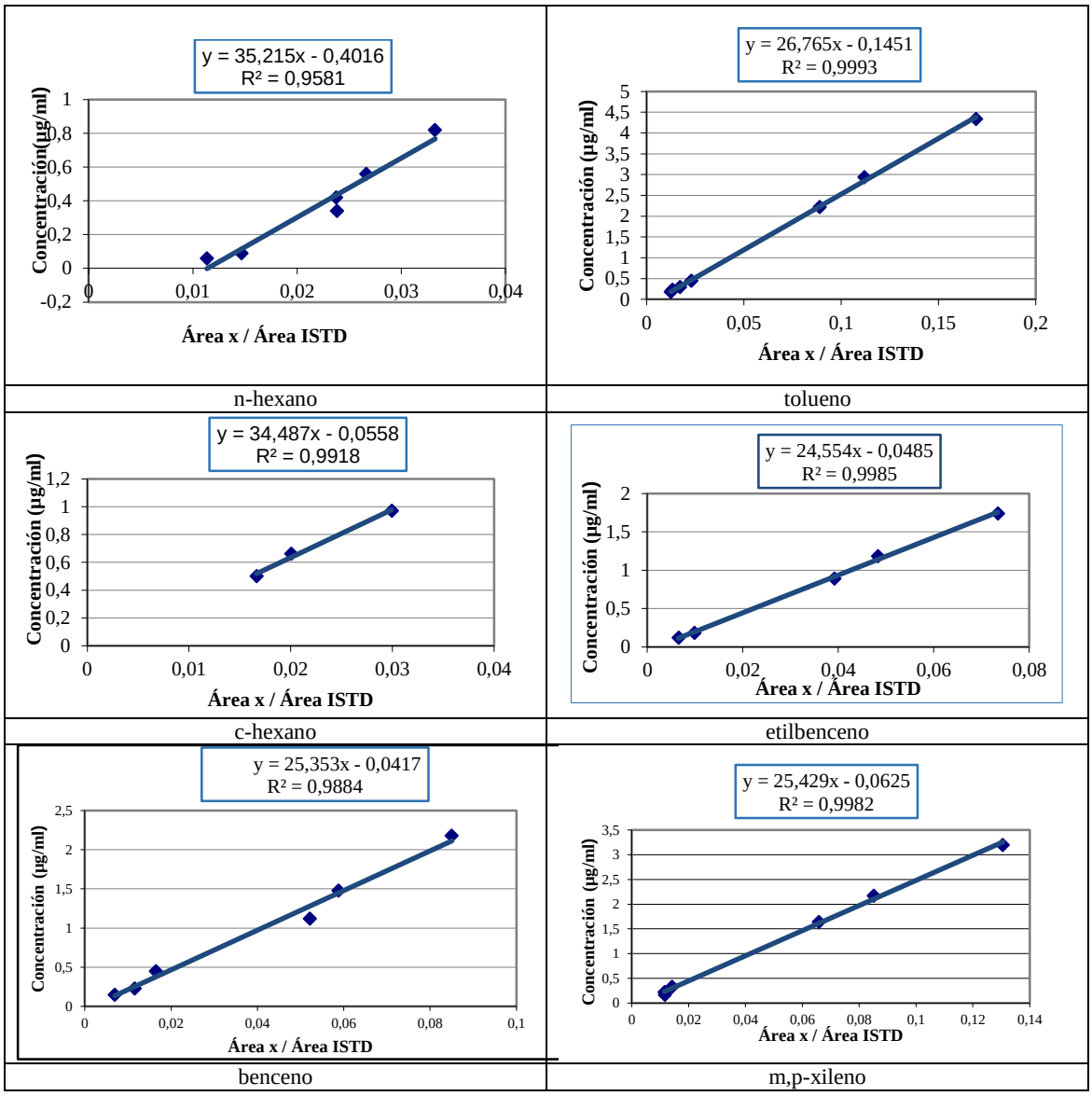
Los patrones de trabajo se han preparado transfiriendo 100 µL de la disolución primaria a un vial de 8 mL al que se le añadieron 5 mL del disolvente que contenía el patrón interno. En la Tabla A.II.5 se muestran las concentraciones de estos patrones de trabajo.

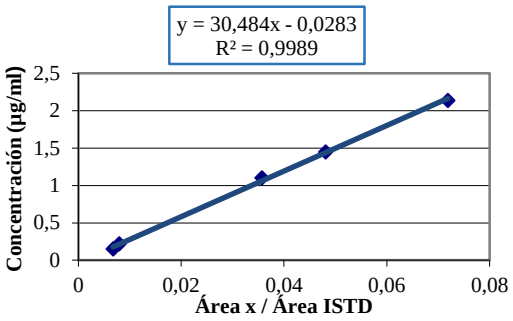
Tabla A.II.5. Patrones de trabajo para el calibrado del cromatógrafo para la determinación de COV

	PATRÓN	Patrón 7	Patrón 8	Patrón 9	Patrón 10	Patrón 11	Patrón 12	Patrón 13	Patrón 14	Patrón 15
n-hexano	Área (x)	3,63467	2,90898	2,58345	2,27248		1,43117	1,04603		
	A(x)/ A(ISTD)	0,03323316	0,02664432	0,02374145	0,02383068		0,01466842	0,01134035		
	Concentrac. (µg/mL)	0,82	0,56	0,42	0,34		0,09	0,06	0,04	0,03
c-hexano	Área (x)	3,27289	2,18975	1,81032						
	A(x)/ A(ISTD)	0,02992527	0,02005665	0,01663652						
	Concentrac. (µg/mL)	0,97	0,66	0,5	0,33	0,2	0,1	0,07	0,05	0,04
benceno	Área (x)	9,30082	6,41972	5,68		1,71066	1,13356	0,641818		
	A(x)/ A(ISTD)	0,08504091	0,05880035	0,05219821		0,01652051	0,01161814	0,00695816		
	Concentrac. (µg/mL)	2,18	1,48	1,12		0,45	0,23	0,15	0,11	0,09
tolueno	Área (x)	18,51933	12,22333	9,67706			2,24903	1,59075	1,18733	0,65657
	A(x)/ A(ISTD)	0,16932923	0,11195755	0,08893049			0,02305088	0,01724584	0,01326857	0,01245728
	Concentrac. (µg/mL)	4,34	2,94	2,22		0,9	0,45	0,3	0,23	0,18
ISTD	Área (x)	109,368677	109,17826	108,816	95,35941	103,54762	97,56809	92,23963	89,4844	52,70571
	A(x)/ A(ISTD)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Concentrac. (µg/mL)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
etilbenceno	Área (x)	8,03009	5,27394	4,26442			0,958008	0,602407		
	A(x)/ A(ISTD)	0,07342215	0,04830577	0,03918927			0,00981887	0,00653089		
	Concentrac. (µg/mL)	1,74	1,18	0,89			0,18	0,12	0,09	0,07

m,p-xileno	**Área (x)**	14,27263	9,29246	7,16106			1,38317	1,05778	1,04306	
	A(x)/ A(ISTD)	0,13050005	0,08511273	0,06580889			0,01417646	0,01146774	0,01165633	
	Concentrac. (µg/mL)	3,2	2,17	1,64		0,67	0,33	0,22	0,17	0,13
o-xileno	**Área (x)**	7,86575	5,25458	3,89204			0,78217	0,627334		
	A(x)/ A(ISTD)	0,07191953	0,04812845	0,03576717			0,00801666	0,00680113		
	Concentrac. (µg/mL)	2,14	1,45	1,1		0,44	0,22	0,15	0,11	0,09

La figura A.II.3 muestra las rectas de calibrado para cada uno de los siete COV determinados.





o-xileno

Figura A.II.3. Recta de calibrado de los distintos COV estudiados

Anexo
Hojas de cálculo

III

"Tómatelo con calma,
si hay luz
ya te encontrará"

Charles Bukowski

Anexo IV
Encuesta personal

"Para mejorar nuestro conocimiento
debemos aprender menos y contemplar más"

René Descartes

Departamento de Ingeniería Química
Grupo de Seguridad e Higiene

ENCUESTA. EXPOSICIÓN PERSONAL A CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

1. Sexo

- ☐ Hombre
- ☐ Mujer

2. ¿Es usted fumador?

- ☐ Sí. Indique el número de cigarrillos diarios: ___ cigarrillos
- ☐ No

3. ¿Qué edad tiene?

- ☐ 16-28 años
- ☐ 28-50 años
- ☐ 50-67 años
- ☐ Más de 67 años

4. ¿En qué zona vive?

- ☐ Ciudad. Indique la ciudad: _____
- ☐ Pueblo (con pocos habitantes)
- ☐ Zona rural

5. En caso de ciudad costera, ¿a cuántos metros del mar vive?

- ☐ Menos de 100m
- ☐ 100 m-1 km
- ☐ Más de 1 km

6. ¿Trabaja o estudia fuera de casa?

- ☐ Sí
- ☐ No

7. En caso afirmativo ¿En qué trabaja o estudia? _____

8. ¿En qué zona estudia o trabaja?

- ☐ Ciudad. Indique la ciudad: _____
- ☐ Pueblo (con pocos habitantes)
- ☐ Zona rural

9. En caso de trabajar/estudiar en ciudad costera, ¿a cuántos metros del mar trabaja/estudia?

- ☐ Menos de 100 m
- ☐ 100 m-1 km
- ☐ Más de 1 km

10. En caso de trabajar/estudiar fuera de casa, en su jornada laboral ¿cuánto tiempo permanece en interiores?

- ☐ 0-4 horas
- ☐ 4-6 horas
- ☐ 6-8 horas
- ☐ Más de 8 horas

11. En caso de trabajar/estudiar en interiores, ¿en qué tipo de interior trabaja?

- ☐ Oficina, aula o similar

- ☐ Bar, café, restaurante
- ☐ Tiendas, cines, centros de ocio, etc.
- ☐ Otros: _____

12. En su trabajo, ¿está expuesto a vapores de pinturas, barnices o humos?

- ☐ Sí
- ☐ No

13. En caso afirmativo, ¿cuántas horas a la semana está expuesto? ____ horas

14. Tiempo total empleado en interiores <u>a lo largo de la semana</u>, sin incluir las horas de trabajo:

- ☐ Casa: ___ horas
- ☐ Zonas recreativas, cines, tiendas, etc. ___ horas
- ☐ Bibliotecas: ___ horas
- ☐ Hospitales y centros de salud: ___ horas
- ☐ Bares y restaurantes: ___ horas
- ☐ Zonas con humo de tabaco: ___ horas
- ☐ Gasolinera: ___ horas
- ☐ Otros: ___ horas

15. Tiempo empleado en exteriores <u>a lo largo de la semana</u>:

- ☐ Jardines: ___ horas
- ☐ Cerca del mar: ___ horas
- ☐ Cerca de una vía principal de tráfico: ___ horas
- ☐ Cerca de una vía secundaria de tráfico: ___ horas
- ☐ Alejado más de 40 metros de una vía de tráfico: ___ horas

16. ¿Cuánto tiempo permanece en la calle, <u>a lo largo de la semana</u>?

- ☐ A horas punta (8.00-9.30h; 13.30-20.30h; 19.00-20.30h): ___ horas
- ☐ De noche (a partir de 20.30h): ___ horas
- ☐ A otras horas del día: ___ horas

17. Realiza alguna actividad física intensa en exteriores

- ☐ Sí
- ☐ No

18. En caso afirmativo:

- ☐ Tiempo semanal empleado: ___ horas
- ☐ Franja horaria: _____
- ☐ Zona (intenso tráfico, tráfico bajo, jardín, cerca del mar, otros):

19. Tiempo empleado en medios de transporte, <u>en la ciudad</u> <u>a lo largo de la semana</u>:

- ☐ Coche o furgoneta: ___ horas
- ☐ Camión: ___ horas
- ☐ Motocicleta: ___ horas
- ☐ Autobús: ___ horas
- ☐ Tren: ___ horas
- ☐ Barco de motor: ___ horas

- ☐ Bicicleta: ___ horas
- ☐ Andando: ___V horas
- ☐ Otros: _____; ___ horas

20. ¿Suele repostar combustible en gasolinera?

- ☐ Sí
- ☐ No

21. En caso afirmativo, ¿cuántas veces al mes reposta? ___

22. ¿Qué tipo de combustible emplea?

- ☐ Diesel
- ☐ Gasolina
- ☐ Ambos

23. En su hogar, ¿A qué horas ventila la casa?

- ☐ Primera hora de la mañana
- ☐ A media mañana
- ☐ A medio día
- ☐ Tarde
- ☐ Noche

24. ¿Dispone en casa de cocina de gas?

- ☐ Sí
- ☐ No

25. En caso afirmativo, ¿cuántos minutos al día de media tiene la cocina encendida? ___ minutos

26. ¿Posee en casa productos químicos, lacas, pinturas, barnices, etc. que provocan olor intenso?

- ☐ Sí
- ☐ No

27. ¿Suele encender velas en casa o en el trabajo?

- ☐ Sí
- ☐ No

28. En caso afirmativo, ¿cuántas horas a la semana? ___ horas

29. ¿Suele encender chimenea en invierno en casa o en el trabajo?

- ☐ Sí
- ☐ No

30. En caso afirmativo, ¿cuántas horas a la semana? ___ horas

Gracias por su participación.

Índice de Tablas y de Figuras

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III.1. Valores límite para NO_2, benceno y CO establecidos por *Real Decreto 102/2011*

Tabla III.2. Valores objetivo y objetivos a largo plazo relativos al ozono troposférico establecidos por el *Real Decreto 102/2011*

Tabla III.3. Umbrales superior e inferior de evaluación para NO_2, NOx, benceno y CO establecidos por el *Real Decreto 102/2011*

Tabla IV.1. Reparto de la población de Cartagena en función de la edad y el sexo (INE, 2012)

Tabla IV.2. Parque de vehículos de Cartagena en función del tipo de vehículo y el combustible utilizado (INE, 2012)

Tabla IV.3. Evolución del parque de vehículos de Cartagena en función del combustible utilizado (INE, 2012)

Tabla IV.4. Evolución de la tasa de vehículos por cada 1000 habitantes (INE, 2012)

Tabla IV.5. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de Mompeán de la Red de Vigilancia CARM

Tabla IV.6. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de San Ginés de la Red de Vigilancia CARM

Tabla IV.7. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de Alumbres de la Red de Vigilancia CARM

Tabla IV.8. Contaminantes medidos, equipos y técnicas analíticas de la Estación de Valle de Escombreras de la Red de Vigilancia CARM

Tabla V.1. Composición media del aire troposférico limpio (base seca). (Química. Garritz A., Chamizo J.A.)

Tabla V.2. Valores del exponente *p* para determinar la velocidad del viento a una altura dada en función de los obstáculos del terreno y la clase de estabilidad atmosférica.

Tabla V.3. Tipos de estabilidad atmosférica Pasquill-Guifford.

Tabla V.4. Valores del Índice de radiación neta (IRN) en periodo diurno

Tabla V.5. Valores del Índice de radiación neta (IRN) en periodo nocturno

Tabla V.6. Estabilidad atmosférica en función de la velocidad del viento y del Índice de radiación neta (IRN).

Tabla V.7. Método de Pasquill-Gifford para la estimación de la estabilidad atmosférica en función de la radiación solar y la velocidad del viento

Tabla V.8. Emisiones de distintas fuentes de BTX (Baeza Caracena A, 2001)

Tabla V.9. Emisiones de vehículos diésel según edad de la flota (Khalek et al. 2011)

Tabla V.10. Cálculo de tiempos de vida media según el orden de reacción.

Tabla V.11. Tiempo de vida media de los COV evaluados con fuente bibliográfica

Tabla V.12. Ratios medios de concentración de contaminantes interior/exterior y sus fuentes bibliográficas

Tabla V.13. Guía de calidad del aire de la OMS y objetivo intermedio para el ozono: concentraciones de ocho horas.

Tabla V.14. Estudio APHENA. Asociación entre exposiciones de corto tiempo a ozono, mortalidad y admisiones hospitalarias en ciudades europeas (WHO, 2013)

Tabla V.15. Efectos del benceno respirado sobre la salud

Tabla V.16. Efectos del tolueno sobre los seres humanos (vía respiratoria)

Tabla V.17. Efectos del tolueno sobre los animales (vía respiratoria)

Tabla V.18. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de medida de contaminantes atmosféricos (Fernández Patier; Delgado Saborit)

Tabla VI.1. Sampling rate *SR* (*cm^3/min*) de los contaminantes objeto de estudio.

Tabla VI.2. Características técnicas del espectrofotómetro VR-2000

Tabla VI.3. Ubicación de los captadores. Horas de puesta y recogida

Tabla VI.4. Valores de absorbancia en determinación de ozono

Tabla VI.5. Valores de absorbancia en determinación de NOx

Tabla VI.6. Valores del caudal de muestreo para distintos COV

Tabla VII.1. Datos de frecuencia de cada intervalo de dirección del viento

Tabla VII.2. Comparación horaria entre dirección, velocidad de viento y estabilidad atmosférica

Tabla VII.3. Frecuencia absoluta y relativa para cada intervalo de velocidad del viento

Tabla VII.4. Tanto por ciento de humedad y temperatura en Cartagena durante la semana de muestreo

Tabla VII.5. Frecuencia de cada tipo de estabilidad atmosférica para vientos procedentes de tierra (dirección 45-67,5º) y su frecuencia relativa

Tabla VII.6. Frecuencia de cada tipo de estabilidad atmosférica para vientos procedentes de mar (dirección 112,5-225º) y su frecuencia relativa

Tabla VII.7. Frecuencias de las clases de estabilidad y velocidades medias del aire durante la campaña de medida.

Tabla VII.8. Concentración de ozono en los puntos de muestreo

Tabla VII.9. Concentración de NO_2 en los puntos de muestreo

Tabla VII.10. Concentración de los distintos COV en los puntos de muestreo

Tabla VII.11. Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de los COV evaluados

Tabla VII.12. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de O_3. Estación de Mompeán (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Tabla VII.13. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_2. Estación de Mompeán (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Tabla VII.14. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_2. Estación de San Ginés (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Tabla VII.15. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_x. Estación de Mompeán (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Tabla VII.16. Distribución de frecuencias para los datos de concentración diaria de NO_x. Estación de San Ginés (Red de vigilancia de la CARM). Año 2009

Tabla VII.17. Datos horarios de concentración de ozono. Estación de Mompeán

Tabla VII.18. Datos horarios de concentración ($\mu g/m^3$) de NO, NO_2 y NOx. Estación de Mompeán

Tabla VII.19. Datos horarios de concentración (µg/m^3) de benceno, tolueno y xileno. Estación de San Ginés

Tabla VII.20. Valor objetivo, umbral de información y umbral de alerta para el ozono. (*Real Decreto 102/2011*)

Tabla VII.21. Estimación de los valores medios anuales de concentración de ozono en cada punto de muestreo.

Tabla VII.22. Estimación de los valores medios anuales de concentración de NO_2 en cada punto de muestreo.

Tabla VII.23. Valor límite horario, límite anual, crítico y umbral de información para NO_2 y para NOx. (*Real Decreto 102/2011*)

Tabla VII.24. Estimación de los valores medios anuales de concentración de NO_x en cada punto de muestreo.

Tabla VII.25. Comparación de los niveles de benceno obtenidos con los valores objetivo para la protección de la salud humana (*Real Decreto 102/2011*)

Tabla VII.26. Ratios medios de concentración de benceno, ciclohexano, tolueno, n-hexano, etilbenceno y xilenos en función de la altura (Tesis doctoral de Isabel Mª Morales Terrés)

Tabla VII.27. Ratios medios de concentración de benceno, tolueno, xilenos y ratios medios de COV en función de la hora a la que se realiza la ventilación

Tabla VII.28. Ratios medios de concentración de COV interior/exterior en Valencia (Esplugues et al., 2010)

Tabla VII.29. Concentración de benceno, tolueno, xilenos en función de la zona y el tipo de vía

Tabla VII.30. Ratios de COV en función del modo de transporte utilizado. Fuente: El ratio para el benceno procede del proyecto PEOPLE y para el resto de compuestos orgánicos volátiles se ha asimilado a benceno

Tabla VII.31. Concentración de COV en función del modo de transporte utilizado.

Tabla VII.32. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50 respectivamente)

Tabla VII.33. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV en función del sexo. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50)

Tabla VII.34. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV en función de la edad. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50)

Tabla VII.35. Tratamiento estadístico de las concentraciones de exposición personal a COV en función de la profesión. (P_{25}, P_{75} y P_{50} se refieren al percentil 25, 75 y 50)

Tabla VII.36. Parámetros de ventilación procedentes del modelo ICRP (ICRP, 1994)

Tabla VII.37. Tratamiento estadístico de las dosis semanales de COV a las que está expuesta la población expresada en µg (P_{25}, P_{50} y P_{75} se refieren al percentil 25, 50 y 75 respectivamente)

Tabla VII.38. Tratamiento estadístico de las dosis semanales de COV a las que está expuesta la población expresadas en µg, según sexo (P_{25}, P_{50} y P_{75} se refieren al percentil 25, 50 y 75 respectivamente)

Tabla A.II.1. Disoluciones estándar para el calibrado para el calibrado del espectrofotómetro para la determinación de ozono

Tabla A.II.2. Resultados de los análisis de las muestras de ozono en aire recogidas en Cartagena

Tabla A.II.3. Disoluciones estándar para el calibrado del espectrofotómetro para la determinación de NO_2

Tabla A.II.4. Resultados de los análisis de las muestras de NO_2 en aire recogidas en Cartagena

Tabla A.II.5. Patrones de trabajo para el calibrado del cromatógrafo para la determinación de COV

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura IV.1. Foto satélite en la que se muestra la orografía de Cartagena (Google Maps)

Figura IV.2. Reparto de la población de Cartagena en función del sexo (INE, 2012)

Figura IV.3. Reparto de la población de Cartagena en función de la edad y el sexo (INE, 2012)

Figura IV.4. Parque de vehículos de gasolina y gasoil en Cartagena (INE, 2012)

Figura IV.5. Evolución del parque de vehículos de Cartagena según tipo de combustible (INE, 2012)

Figura IV.6. Evolución de la tasa de vehículos en Cartagena por cada 1000 habitantes (INE, 2012)

Figura IV.7. Imagen de satélite con la situación del Valle de Escombreras (zona industrial), del puerto de Cartagena y del Astillero y Arsenal militar (Google Maps)

Figura IV.8. Imagen de la página Web de la CARM en la que se hace público el índice diario y horario de la calidad del aire ambiente en cada una de las estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica

Figura IV.9. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de Mompeán (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

Figura IV.10. Imagen y características de la Estación de Mompeán de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

Figura IV.11. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de San Ginés (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

Figura IV.12. Imagen y características de la Estación de San Ginés de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

Figura IV.13. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de Alumbres (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

Figura IV.14. Imagen y características de la Estación de Alumbres de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

Figura IV.15. Imagen de satélite (Google Maps) con la ubicación de la Estación de Medida de Valle de Escombreras (Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM) señalizada con una estrella amarilla

Figura IV.16. Imagen y características de la Estación de Valle de Escombreras de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM

Figura V.1. Imagen de una Rosa de los vientos típica para la representación de los vientos

Figura V.2. Altura de la capa de mezcla y curvas de estado de las distintas situaciones

Figura V.3. Diagrama de isopletas de ozono (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos E.P.A.)

Figura V. 4. Esquema de los mecanismos de reacción de los COV (Atkinson, R., 2004)

Figura V.5. Esquema de los mecanismos de reacción de los alcanos en la atmósfera. (Atkinson et al, 2003)

Figura V. 6. 2º Esquema de los mecanismos de reacción de los alcanos en la atmósfera. (Atkinson et al, 2003)

Figura V.7. Esquema de los mecanismos de reacción del benceno y de los bencenos alquilsustituidos en la atmósfera. (Atkinson et al, 2003)

Figura V.8. 2º Esquema de los mecanismos de reacción del benceno y de los bencenos alquilsustituidos en la atmósfera. (Atkinson et al, 2003)

Figura V.9. Captador pasivo elemental propuesto por Palmes y perfil de concentraciones asociado.

Figura V.10. Tubo de difusión con barrera de pantalla de viento o membrana y perfil de concentraciones de la especie difusiva.

Figura V.11. Esquema de un captador de geometría cilíndrica (Radiello, 2006).

Figura VI.1. Soporte y etiqueta identificativa del captador pasivo Radiello

Figura VI.2. Ejemplos de cuerpos difusores cilíndricos del captador pasivo Radiello

Figura VI.3. Adaptador del captador pasivo Radiello

Figura VI.4. Agente adsorbente del captador pasivo Radiello

Figura VI.5. Tubos para guardar el cartucho adsorbedor del captador pasivo Radiello

Figura VI.6. Captador pasivo Radiello ensamblado en el soporte.

Figura VI.7. Cubiertas protectoras del captador pasivo Radiello

Figura VI.8. Espectrofotómetro VR-2000

Figura VI.9. Cromatógrafo HP 6890.

Figura VI.10. Aspecto de la encuesta digital distribuida a la población

Figura VI.11. Plano urbano con los puntos de medida

Figura VI.12. Preparación del captador pasivo Radiello

Figura VI.13. Recogida de muestras con el captador pasivo Radiello

Figura VII.1. Rosa de los vientos en la que se muestra la frecuencia relativa de cada dirección de viento

Figura VII.2. Imagen de satélite (Google Maps) en la que se indican las direcciones del viento predominantes en Cartagena en la semana de muestreo

Figura VII.3. Histórico de vientos de Cartagena por meses a partir de datos recogidos entre 209 y 2014 (Windfinder)

Figura VII.4. Histograma de velocidad del viento y su % de frecuencia relativa

Figura VII.5. Imagen del mapa topográfico de Cartagena (Google Maps) donde se muestra la orografía de la zona

Figura VII.6. Representación de las colinas existentes en el núcleo urbano de Cartagena y la situación de los puntos de muestreo (Figura de Google Maps retocada)

Figura VII.7. Identificación de zonas con edificios de alta o baja altura en el núcleo urbano de Cartagena (la estrella roja indica la situación de la estación meteorológica). (Figura de Google Maps retocada)

Figura VII.8. Clases de estabilidad atmosférica predominantes en Cartagena durante el periodo de muestreo

Figura VII.9. Estabilidad atmoférica predominante para vientos procedentes de tierra ENE (dirección 45-67,5º) y su frecuencia relativa

Figura VII.10. Estabilidad atmoférica predominante para vientos procedentes de mar SSO (dirección 112,5-225º) y su frecuencia relativa

Figura VII.11. Concentración de ozono en los puntos de muestreo

Figura VII.12. Mapa de isoconcentración de ozono en Cartagena

Figura VII.13. Concentración de NO_2 en los puntos de muestreo

Figura VII.14. Mapa de isoconcentración de NO_2 en Cartagena

Figura VII.15. Concentración de benceno en los puntos de muestreo

Figura VII.16. Concentración de los distintos COV estudiados en los puntos de muestreo (sin el punto CT 44)

Figura VII.17. Concentración de los distintos COV estudiados en los puntos de muestreo

Figura VII.18. Mapa de isoconcentración de benceno en Cartagena

Figura VII.19. Mapa de isoconcentración de tolueno en Cartagena

Figura VII.20. Mapa de isoconcentración de etilbenceno en Cartagena

Figura VII.21. Mapa de isoconcentración de o-xileno en Cartagena

Figura VII.22. Mapa de isoconcentración de m,p-xileno en Cartagena

Figura VII.23. Mapa de isoconcentración de n-hexano en Cartagena

Figura VII.24. Mapa de isoconcentración de c-hexano en Cartagena

Figura VII.25. Concentración de c-hexano respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.26. Concentración de n-hexano respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.27. Identificación de los puntos de muestreo situados en zonas de mala aireación según los ratios estudiados. (Señalados en rojo los puntos en los que no se encuentra favorecida la dispersión horizontal)

Figura VII.28. Concentración de tolueno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.29. Concentración de etilbenceno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.30. Concentración de m,p-xileno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.31. Concentración de tolueno respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.32. Concentración de etilbenceno respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.33. Concentración de m,p-xileno respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.34. Concentración de o-xileno respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.35. Concentración de benceno respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.36. Concentración de n-hexano respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.37. Concentración de c-hexano respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.38. Concentraciones de ozono respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.39. Concentraciones de ozono respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.40. Concentraciones de NO_2 respecto a benceno en cada punto de muestreo

Figura VII.41. Concentraciones de NO_2 respecto a o-xileno en cada punto de muestreo

Figura VII.42. Concentraciones de ozono respecto a NO_2 en cada punto de muestreo

Figura VII.43. Diagrama de isopletas de ozono en función de la concenetración (en $\mu g/m^3$) de NO_2 (ordenadas) y COV totales (abcisas)

Figura VII.44. Situación de las Estaciones de la Red de Vigilancia Atmosférica de la CARM en Cartagena

Figura VII.45. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.46. Histograma de distribución de frecuencia de ozono e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado (Datos Estación de San Ginés, año 2009)

Figura VII. 47. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2010. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 48. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2011. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 49. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2012. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 50. Perfil de las concentraciones medias diarias de O_3 a lo largo del año 2013. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.51. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.52. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.53. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_x a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.54. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_x a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.55. Histograma de distribución de frecuencia de NO_2 e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.56. Histograma de distribución de frecuencia de NO_2 e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.57. Histograma de distribución de frecuencia de NOx e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.58. Histograma de distribución de frecuencia de NOx e identificación del percentil correspondiente al periodo evaluado. (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 59. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2010. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 60. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2011. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 61. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2012. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 62. Perfil de las concentraciones medias diarias de NO_2 a lo largo del año 2013. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 63. Perfil de las concentraciones medias diarias de benceno a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.64. Perfil de las concentraciones medias diarias de tolueno a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII. 65. Perfil de las concentraciones medias diarias de xilenos a lo largo del año 2009. Situación de la campaña de muestreo en el perfil (Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM)

Figura VII.66. Perfil diario de concentración de ozono durante la semana de muestreo. Estación de Mompeán

Figura VII.67. Perfil diario de concentración de ozono durante el fin de semana muestreado. Estación de Mompeán

Figura VII.68. Perfil diario de concentración de NO, NO_2 y NOx durante la semana de muestreo. Estación de Mompeán

Figura VII.69. Comparación de los perfiles diarios de concentración de NO_2, NO y NOx durante la semana de muestreo. Estación de Mompeán. Red de Vigilancia de la CARM

Figura VII.70. Comparación de los perfiles diarios de concentración de benceno, tolueno y xilenos durante la semana de muestreo. Estación de San Ginés. Red de Vigilancia de la CARM

Figura VII.71. Comparación de los valores medios anuales de concentración de ozono estimados y los valores medios de concentración determinados en la campaña de muestreo.

Figura VII.72. Comparación de los valores medios anuales de concentración de NO_2 estimados y los valores medios de concentración determinados en la campaña de muestreo.

Figura VII.73. Etapas de la evaluación de la exposición personal a compuestos orgánicos volátiles de la población de Cartagena.

Figura VII.74. Perfil de los individuos encuestados para la evaluación de la exposición personal a COV

Figura VII.75. Exposición personal a COV de la población de Cartagena

Figura VII.76. Exposición personal a COV de las mujeres encuestadas

Figura VII.77. Exposición personal a COV de los hombres encuestados

Figura VII.78. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Edades comprendidas entre 16 y 28 años

Figura VII.79. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Edades comprendidas entre 29 y 50 años

Figura VII.80. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Edades comprendidas entre 51 y 67 años

Figura VII.81. Exposición personal a COV de la población de Cartagena. Mayores de 67 años

Figura VII.82. Exposición personal a COV. Abogados, ingenieros, arquitectos y otros trabajos de oficina

Figura VII.83. Exposición personal a COV. Amas de casa

Figura VII.84. Exposición personal a COV. Comerciales

Figura VII.85. Exposición personal a COV. Trabajador de industria

Figura VII.86. Exposición personal a COV. Estudiantes

Figura VII.87. Exposición personal a COV. Personal de las fuerzas armadas o de seguridad

Figura VII.88. Exposición personal a COV. Personal sanitario

Figura VII.89. Exposición personal a COV. Personal de comercio

Figura VII.90. Exposición personal a COV. Personal de la administración pública

Figura VII.91. Exposición personal a COV. Profesores

Figura VII.92. Exposición personal a COV. Personal de restauración

Figura A.II.1. Recta de calibrado del ozono

Figura A.II.2. Recta de calibrado del NO_2

Figura A.II.3. Recta de calibrado de los distintos COV estudiados

Siglas y Nomenclatura

SIGLAS Y NOMENCLATURA

AOT40	Exposición acumulada de ozono superior a un umbral de 40 ppb, se expresa en partes por mil millones (ppb) durante una hora (h)
BTX	Benceno, Tolueno y Xilenos
CARM	Comunidad Autónoma de la Región de Murcia
CG	Cromatografía de Gases
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
D	Coeficiente de difusión
DPE	1,2-di(4-piridil)etileno
EPA	Agencia de Protección Ambiental (EEUU)
FEV_1	Volumen forzado de expiración en 1 segundo
FID	Flame Ionization Detector (detector de ionización de llama)
FVC	Capacidad Vital Forzada
GCA	Guía de Calidad del Aire
GLP	Gas Licuado de Petróleo
HAP	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
FEV	Volumen Forzado de Expiración en un segundo
HEC	Hora Central Europea
IARC	International Agency for Research on Cancer
IPPC	Prevención y Control Integrados de la Contaminación
IRN	Índice de Radiación Neta
LC	Cromatografía de Líquidos
LOAEL	Menor Nivel de efecto Adverso Observado
MTBH	3-metil-2-benzotiazolinon hidrazona
MRL	Nivel Mínimo de Riesgo
NEDA	N-(1-naptil)dihidrocloruro de etilendiamina
NMHC	Hidrocarburos No Metánicos
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAN	Nitrato de Peroxiacetilo
PM_{10}	Partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM_{10} de la norma UNE-EN 12341, para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %.

$PM_{2,5}$	Partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de $PM_{2,5}$ de la norma UNE-EN 14907, para un diámetro aerodinámico de 2,5 µm con una eficiencia de corte del 50 %.
PTFE	Politetrafluoroetileno
Q	Caudal Respiratorio
RU	Riesgo Unitario
SNC	Sistema Nervioso Central
SR	Sampling Rate o caudal de muestreo
TR	Tracto Respiratorio
UV	Ultravioleta
WHO	World Health Organitation