

## CAPÍTULO 2

### EFECTOS DEL OZONO Y NO<sub>2</sub>

## 2.1. EFECTOS PRODUCIDOS POR EL OZONO

### 2.1.1. EFECTOS EN LA SALUD

#### 2.1.1.1. Descripción de los daños causados 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 pequeña capacidad de disolución, el ozono penetra en las vías respiratorias e irrita las mucosas y los tejidos pulmonares.

Altas concentraciones de ozono, largas exposiciones temporales y exhaustivos grados de actividad física durante la exposición causan graves efectos en la salud: 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 la gente sea 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante promedios de 1 y 8 horas respectivamente; pudiéndose alcanzar disfunciones pulmonares de un 20% cuando durante con estos mismos promedios horarios se ha expuesto a concentraciones de 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 240  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente (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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante promedios de 1 y 8 horas respectivamente. Este incremento de admisiones puede llegar hasta un 20% cuando ese aumento de los niveles de ozono es de 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante promedios de 1 y 8 horas respectivamente (WHO, 1995; WHO, 2000b)
- Se incrementa un 25% los síntomas de exacerbaciones entre adultos y/o asmáticos realizando actividad normal con concentraciones de ozono promedio de 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio horario y 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio octohorario. Este incremento llega al 100% con concentraciones de 800  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio horarias y 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio octohorarias (WHO, 1995; WHO, 2000b).

Entre los efectos sobre la salud humana antes mencionados se puede 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Irritación del tejido pulmonar interno desde las 160  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  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 reemplazadas y las células viejas se desprenden.

- Cambios transitorios en las funciones pulmonares en exposiciones entre las 160 a 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La población más sensible muestra una reducción promedio en la función pulmonar del 10% a 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y una reducción del 30% a 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Resulta más difícil la respiración profunda y vigorosa normal. Cuando esto sucede, la respiración comienza a sentirse incómoda.
- Reducción de la capacidad física ( incremento de la fatiga), desde 240 a 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en el 15-30% de las personas examinadas. Cuando se realizan ejercicios o se trabaja al 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).

#### 2.1.1.1.1. 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 de 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 reducciones en la función pulmonar pueden ocurrir como resultado de exposiciones de corta duración a concentraciones en el intervalo de 120-240  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  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 de la sensibilidad y de la inflamación de las vías respiratorias. Estos efectos en la salud son estadísticamente significativos con concentraciones de 160  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante 6,6 horas de exposición en grupos de personas sanas realizando 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 crónicas*: el ozono puede llegar a agravar y aumentar la frecuencia de las crisis (WHO, 1995)

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

#### 2.1.1.1.2. Mecanismo de actuación del ozono en la salud

El ozono es un oxidante poderoso que puede reaccionar con una amplia variedad de componentes celulares y materiales biológicos. El ozono actúa mediante los siguientes mecanismos:

- Reacción con grupos sulfidrilos, aldehídos y grupos amino de bajo peso 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 y hidroperóxidos grasos. Estas reacciones llevan a la formación de radicales libres (WHO, 2000b).

#### 2.1.1.1.3. Estudios clínicos

Se ha demostrado un perjuicio significativo de la función pulmonar, generalmente acompañado de síntomas respiratorios en un gran número de estudio 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 litros/minutos) en los se produce cambios en la función pulmonar en los siguientes ensayos. Entre paréntesis aparece en LOAEL (*lowest-observed-adverse-effect level*) menor nivel en el que se producen efectos observables en condiciones de ejercicio enérgico:
  - Volumen forzado de espiración en 1 segundo (FEV<sub>1</sub>)(240 µg/m<sup>3</sup>)
  - Resistencia de las vías respiratorias (360 µg/m<sup>3</sup>)
  - Capacidad vital forzada (FVC) ( 240 µg/m<sup>3</sup>)
  - Incremento de la frecuencia respiratoria (400 µg/m<sup>3</sup>)
- Exposición a ozono de 4-8 horas en sujetos normales realizando ejercicio moderado en los se produce cambios en la función pulmonar en los siguientes ensayos. Entre paréntesis aparece en LOAEL:
  - Volumen forzado de espiración en 1 segundo (FEV<sub>1</sub>)(160 µg/m<sup>3</sup>)
  - Resistencia de las vías respiratorias (160 µg/m<sup>3</sup>)
  - Capacidad vital forzada (FVC) ( 200 µg/m<sup>3</sup>)
  - Incremento de la sensibilidad de las vías respiratorias (160 µg/m<sup>3</sup>)

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.

La severidad de los síntomas respiratorios es paralela al perjuicio de la función pulmonar tanto en magnitud como en ocurrencia en el tiempo. Los efectos agudos de exposiciones cortas son síntomas respiratorios, cambios en la función pulmonar, incremento de la sensibilidad de las vías respiratorias e inflamación de las mismas, irritación de garganta, daño en respiración profunda, presión en el pecho y algunas veces dolor de cabeza y náuseas. El ozono también 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. La respuesta de pacientes con enfermedades crónicas obstructivas de las vías respiratorias no se conoce con exactitud, pero parece apuntar q que los pacientes adultos son menos sensibles que los pacientes jóvenes y que los pacientes fumadores son menos sensibles que los no-fumadores, aunque esta sensibilidad puede incrementarse tras el abandono del hábito de fumar (WHO, 2000b).

#### 2.1.1.1.4. 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 han demostrado

asociaciones entre exposiciones diarias a ozono y mortalidad, admisiones hospitalarias por enfermedades respiratorias y visitas a la sala de emergencias (WHO, 2000b).

#### 2.1.1.1.4.1. *Mortalidad*

Del análisis de series temporales recogidas en varios estudios se demuestra que existe una asociación entre el ozono y la mortalidad positiva, 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

En el caso de la mortalidad, los resultados muestran una relación dependiente de la concentración de ozono, cuyos efectos aumentan conforme aumenta la concentración. Los efectos de mortalidad se han observado a concentraciones muy bajas de ozono (por debajo de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , máximo horario), aunque por debajo de 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , máximo horario, la asociación entre ambas variables no es estadísticamente significativa (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 el número de muertes diarias, niveles de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y altas temperaturas (Sartor et al., 1995). También se observó un incremento de muertes entre la tercera edad con niveles promedio de 24 horas de 68  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Geyh et al., 2000; Sartor et al., 1995). Un estudio realizado en Brisbane (Australia) demostró una asociación entre 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de ozono (promedio horario) y mortalidad diaria entre la tercera edad (Simpson et al., 1997).

Burnett (1998) estimó el riesgo de mortalidad por causas no accidentales en 0,79% por cada incremento de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en la máxima horaria del día (95%, 0,59-0,99%) (Health-Canada and Environment-Canada, 1999). Anderson y col. describieron un aumento del 3,5% en la mortalidad de todas las causas asociada a un incremento de 57  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO, 2000b).

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

#### 2.1.1.1.4.2. *Hospitalizaciones*

En este caso, es más fuerte la evidencia de la relación existente entre hospitalizaciones por problemas respiratorios y la exposición a ozono.

Schwartz realizó un análisis con datos del US Medicare entre los años 1986-1989 para estudiar la relación existente entre concentración de ozono y hospitalizaciones entre la tercera edad. En dicho estudio se encontró una relación significativa entre valores promedio diario (24-h) de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y admisiones hospitalarias por neumonía (Schwartz, 1994). Exposiciones prolongadas de 8 horas a concentraciones de ozono de 160  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  provocan admisiones hospitalarias por asma (Cody et al., 1992; White et al., 1994).

Los promedios ponderados del riesgo de hospitalización por enfermedades respiratorias por incrementos de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de ozono (máximo horario) varían, según diferentes localidades y enfermedades, entre 1,8% (95%, 1,0-2,6%) para admisiones por causas respiratorias en todas las edades en estudio Canada/Nueva York, 1,8% (0,7-3,0%) para admisiones por asma en todas las edades en estudio Canada/Nueva York, 1,9% (1,2-2,6%) para admisiones de neumonía, tos ferina y todas las enfermedades respiratorias en tercera edad extraído de estudios del US Medicare, hasta un 1,14% (0,43 – 1,84%) en el estudio APHEA en ciudades europeas. Estos datos se refieren a modelos considerando únicamente el ozono como variable.

En el caso de los resultados ponderados de modelos multicontaminante, el promedio de hospitalizaciones por causas respiratorias con incrementos de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (máximo horario) es de 1,12% (0,73-1,51%). Dicho valor está en el mismo intervalo que los resultados ofrecidos en modelos univariantes.

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

#### 2.1.1.1.4.3. *Visitas a Emergencias*

Los datos de visitas a emergencia apoyan generalmente los resultados ofrecidos en el caso de hospitalizaciones por causas respiratorias. Por lo tanto, se observa que incrementos de la exposición a concentraciones de ozono provocan un aumento de las visitas a emergencias por causas respiratorias.

El porcentaje de incremento de visitas a emergencias por causas respiratorias fue del 6-8,6% por 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (máximo horario) y entre el 5,6-14,2% por 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (promedio de 5 horas) tras ajustar los datos con los valores de PM, temperatura y otros contaminantes. Estas asociaciones se observaron en cuatro ciudades en áreas diferentes, durante la época de verano y con niveles de ozono que varían entre 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 180  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , máximo horario y promedio de 5 horas.

#### 2.1.1.1.4.4. *Estudios de campo*

Los estudios de campo proporcionan resultados evidentes de que niños y adultos asmáticos y sanos se ven afectados por concentraciones de ozono a niveles promedio horarios desde 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  provocando incrementos en los síntomas respiratorios y en el uso de medicación, decrementos de FEV<sub>1</sub>. Individuos sanos trabajando o realizando ejercicio en el ambiente también han mostrado verse afectados por concentraciones de ozono con promedio máximos horarios de 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Health-Canada and Environment-Canada, 1999). En esta línea, la población sensible puede experimentar efectos respiratorios tras periodos prolongados de exposición de 8 horas en concentraciones de 130-168  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  mientras realiza ejercicio (White et al., 1994). Otros estudios demostraron que exposiciones de 8 horas a 160  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  provocaban efectos adversos en la salud tales como decrementos en la velocidad máxima de flujo de espiración (PEFR) en niños asmáticos (Kryzanowski et al., 1992) y decrementos en la FEV<sub>1</sub> realizando ejercicio intermitentemente en hombres sanos (McKittrick and Adams, 1995). Un estudio llevado a cabo en México estableció la relación entre la exposición de niños asmáticos (5-13 años) y los síntomas de asma. Exposiciones a 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante 1 hora incrementaban la ocurrencia de síntomas respiratorios leves, tales como tos, flema, dificultad en respirar y disminución del PEFR. Otro estudio sugería que tras exposiciones a 130  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante una hora también se producía un aumento en los síntomas respiratorios en niños asmáticos (Gielen et al., 1997; Romieu et al., 1997).

#### 2.1.1.1.4.5. *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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.1.1.4.6. *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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  hasta los 210  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Incrementos en las visitas a Emergencias también se han

observado a niveles reducidos de ozono ( $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio horario). Los estudios de campo con niños y los estudios con individuos asmáticos, sanos, deportistas y escolares dan soporte a estos resultados.

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 extremo inferior de la curva de concentración respuesta y que reaccione a estímulos a bajas concentraciones (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### **2.1.1.2. Interacción del ozono con otros contaminantes**

Exposiciones simultáneas de ozono ( $240\text{-}1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) con SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> 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 a elevados niveles (0,30 ppm) 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<sub>2</sub> existía una interacción entre los dos contaminantes indicando una acción de sinergismo entre los efectos de ambos (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

### **2.1.2. EFECTOS EN LA VEGETACIÓN**

Desde mediados del siglo XX se han estudiado los efectos que provoca la contaminación del aire sobre los cultivos, los árboles y otro tipo de vegetación, revelando que el ozono es tóxico para las plantas y para diversos cultivos comerciales.

Se ha demostrado, además, que las especies vegetales y los cultivos son más sensibles al ozono que los humanos puesto que concentraciones de ozono relativamente bajas tienen efectos perniciosos sobre algunas especies sensibles de árboles (pino, haya, etc.) y sobre un número importante de cultivos agrícolas. Las pérdidas económicas atribuidas a este efecto adverso del ozono superficial sobre la agricultura, han sido estimadas en más de 10<sup>9</sup> dólares por año, sólo en Estados Unidos (Fenger et al., 1999).

#### **2.1.2.1. Descripción de los daños producidos por el ozono**

Los daños producidos por el ozono en la vegetación fueron observados en el campo y documentados por vez primera en el área de Los Ángeles por (Middleton et al., 1950). Estos síntomas eran muy similares a los efectos causados por el peroxiacetilnitrato (PAN) o por mezclas de PAN, aldehídos y otros compuesto químicos oxidantes. Más tarde, Richards et al (1958) describieron motas en la uva cerca de San Bernardino (California) debidas al ozono atmosférico (Richards et al., 1958). En 1952 se observó puntos en el tabaco en Beltsville (Maryland) y en el sur de Ontario en 1959 (MacDowall et al., 1963). En Canada se realizó un estudio etiológico en 1959 (Linzon, 1966) y en Estados Unidos en 1961 (Berry and Ripperton, 1963) para determinar la relación existente entre el ozono troposférico y unos daños observados en los pinos blancos de la zona Este del país.

La mayoría de las investigaciones que se realizaron entonces, entre los años 1950 y 1970, se realizaron en invernaderos y bajo condiciones ambientales controladas con plantas cultivadas en macetas. No fue hasta la década de los ochenta cuando las investigaciones trataron de imitar las condiciones reales del campo mediante cámaras descubiertas y con sistemas de fumigación.

Los síntomas agudos se relacionan con concentraciones de ozono muy elevadas durante cortos espacios de tiempo. Dichos síntomas observados en plantas con amplio follaje consisten en clorosis, motas, puntos y necrosis en una cara o en las dos caras. En coníferas, la respuesta aguda observada son motas o manchas, franjas o tiras y clorosis. En el caso de los efectos agudos, las plantas pueden compensar el estrés durante épocas de bajos niveles de ozono; por lo tanto, la

frecuencia de los episodios de ozono y el tiempo ocurrido entre dichos episodios será crítico para evaluar y modelar la respuesta de las plantas.

Los síntomas crónicos se relacionan con concentraciones de ozono relativamente bajas y frecuentes que sufren picos horarios elevados de forma periódica e intermitente. Dichos síntomas provocan cambios en el crecimiento de la planta, productividad y calidad sin necesidad de que aparezcan síntomas visibles. Cuando estos síntomas aparecen, observamos clorosis, retraso en la época de crecimiento, senescencia prematura y rotura de las hojas (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.2.1.1. Mecanismo de actuación del ozono en las plantas

El ozono entra en la planta principalmente a través de los estomas de las hojas. El grado de intrusión del ozono en la planta depende del área total de poros por unidad de área de hoja. El grado de apertura de los poros estomatales, y por lo tanto su resistencia a la difusión, depende del medioambiente y del estado interior de la planta. Los factores externos más importantes son la luz, la temperatura, la humedad, la cantidad de agua de riego, la velocidad del viento y la altitud. Entre los factores internos se cuentan la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el sistema intercelular, el contenido en agua e iones en los tejidos y los reguladores de crecimiento de la planta (WHO, 2000d).

Como consecuencia de la entrada de ozono a través de los estomas de las hojas, la principal zona de la planta donde se producen los efectos fitotóxicos de la exposición a ozono son las hojas. Estos efectos sólo se producen cuando una cantidad suficiente de ozono alcanza zonas sensibles de la hoja. Por lo tanto, no se producirán daños visibles mientras la velocidad de absorción del ozono sea lo suficientemente lenta para que la planta pueda desintoxicar el ozono y/o reparar y/o compensar los daños ocasionados. Una vez el ozono entra en la hoja a través de los estomas abiertos, tiene la capacidad de alterar la función celular. Las plantas han desarrollado mecanismos enzimáticos que transforman los oxidantes en formas menos tóxicas para eliminar los oxidantes que se producen en las propias células como resultado de los procesos fotosintéticos normales, puesto que dicho oxidantes son perjudiciales para los constituyentes de la célula. Sin embargo, estas enzimas desintoxicantes son saturables, por lo que la presencia de otros oxidantes provenientes de la exposición de la planta al ozono ambiente puede saturar los sistemas celulares, provocando daños en la planta (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

Cuando los enzimas desintoxicantes están saturados, el ozono puede reaccionar con moléculas orgánicas (e.g. etileno, isopreno) en el espacio intercelular o con componentes del fluido extracelular. En ambos casos, se pueden formar oxidantes secundarios (e.g. ozónidos primarios, hidroxihidroperóxido) los cuales pueden a su vez reaccionar con las proteínas que componen la membrana celular. En los tejidos dañados se encuentran acumulaciones de formaldehído, formiato y acetato, posiblemente como productos de la reacción entre el ozono y el etileno o entre el ozono y el fenilpropanoide residuos de la lignina. Elevadas concentraciones de ozono provocan la muerte de células receptoras, provocando una destrucción local del tejido vegetal visible. El efecto del ozono en la membrana de plasma puede causar cambios en las funciones de la membrana que pueden afectar las concentraciones internas de iones (e.g. Ca<sup>2+</sup>), los cuales cambian el potencial osmótico del citoplasma, y a su vez, éste puede reducir los procesos fotosintéticos en los cloroplastos. La reducción en la fijación del CO<sub>2</sub> en las hojas expuestas a ozono tras largos periodos es uno de los síntomas típicos observados. Además se aprecia un aumento de la respiración en la oscuridad el cual se asocia con la necesidad de reparar y mantener los tejidos dañados en la planta. Los efectos combinados de una reducida asimilación de CO<sub>2</sub> y un aumento de su pérdida a través de la respiración redundan en una reducción en la asimilación neta del CO<sub>2</sub>, y una disminución del transporte del mismo desde las hojas a otras zonas de la planta (WHO, 2000d).

En hojas de cultivos expuestos durante largos periodos a concentraciones de ozono se produce un envejecimiento de las hojas más temprano y una catálisis acelerada que lleva a una rápida pérdida de las proteínas y de la clorofila. Como resultado de la reducción de la duración de la



hoja, disminuye el periodo de tiempo en el que se asimila el CO<sub>2</sub> en la planta y por lo tanto se reduce la producción total de la planta (WHO, 2000d). Estos cambios, junto con la energía destinada a la eliminación del ozono y sus subproductos, producen decrementos en la productividad de la planta relacionados directamente con los efectos del ozono en la fotosíntesis (Health-Canada and Environment-Canada, 1999). Como consecuencia se provoca en los cultivos una reducción de la cantidad de granos y semillas o incluso puede alterar la capacidad de la planta de tolerar estrés adicional (sequía o bajas temperaturas)(WHO, 2000d).

En definitiva, el sistema celular integrado es el que confiere y determina la sensibilidad de la planta al ozono. Los efectos a un nivel celular se expresan en último lugar como daños visibles a las hojas y también como reducción del crecimiento de la raíz, reducción de las cosechas de frutos o semillas, o ambos. Estas respuestas únicamente aparecen tras la defensa inicial de la planta, una vez que los mecanismos enzimáticos han sido saturados. Además, se pueden producir cambios bioquímicos y fisiológicos sin necesidad de la aparición de síntomas perjudiciales visibles (Health-Canada and Environment-Canada, 1999)

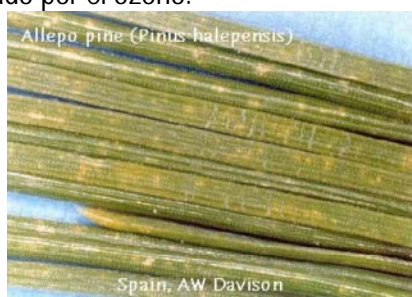
#### 2.1.2.1.2. Interacción del ozono con otros contaminantes

La presencia de otros contaminantes puede influenciar el impacto del ozono. Los estudios europeos más recientes que tratan ozono, dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno arrojan resultados variados. La tendencia es que se observa interacciones sinérgicas entre el ozono y el dióxido de azufre cuando se aplican simultáneamente e interacciones antagónicas cuando el ozono y el dióxido de nitrógeno se aplican secuencialmente (WHO, 2000d).

#### 2.1.2.1.3. Daños producidos en bosques y vegetación natural

Varios estudios publicados recientemente describen numerosos daños producidos en hojas de árboles sensibles como el cerezo (*prunus serotina*), el fresno blanco (*fraxinus americana*), álamo amarillo (*liriodendron tulipifera*) y pino Halepo (*pinus halepensis*). Estudios realizados en Estados Unidos y Europa han demostrado que existe una amplia variedad de especies forestales sensibles a los efectos del ozono, las cuales sufren ennegrecimiento de las hojas y aparición de motas rojizas (Orendovici et al., 2003; Sanz et al., 2000).

En general los daños producidos en los árboles son daños visibles en las hojas (Figura 2.1), reducción de la biomasa y reducción de la función fotosintética. Las alteraciones en el reparto de CO<sub>2</sub> y en el crecimiento de los árboles suele ser la última respuesta que muestran los árboles. En varios estudios realizados con fumigaciones se ha observado que el crecimiento de los árboles se ve afectado por el ozono.



a) Clorosis en *pinus halepensis* (Velissariou, 2003)



b) necrosis y clorosis *pinus sylvestris* (Munster, 1998)

Figura 2.1. Efectos del ozono en las hojas

Sin embargo, el impacto más importante que produce el ozono en comunidades de plantas no es debido a un impacto en el crecimiento o productividad, o mediante un daño visible, sino que es debido a los cambios inducidos en la composición de las especies, pérdida de la biodiversidad y cambios en la composición genética. Esto se puede producir donde las especies están compitiendo

activamente, por lo que una reducción en el crecimiento de una de las especies provocará oportunidades de crecimiento para otras, menos sensibles al ozono (WHO, 2000d).

#### 2.1.2.1.4. Daños producidos en cosechas de cultivos

Desde 1950 se llevan realizando investigaciones de campo para medir los efectos que produce la exposición estacional al ozono troposférico en el rendimiento de las cosechas.

Muchas de estas investigaciones se han realizado utilizando cámaras de techo descubierto, en las cuales las condiciones de crecimiento son similares a las condiciones en el exterior. La investigación más amplia en daños producidos a las cosechas se realizó entre los años 1980 a 1987 en cinco localidades de Estados Unidos, que representaban diferentes condiciones climáticas, como parte de la Red "National Crop Loss Assessment Network (NCLAN) y estudió los efectos de exposición a ozono troposférico de 38 cultivos o especies agrícolas.

En cada localidad se utilizaron numerosas cámaras descubiertas para someter a los cultivos a tratamientos de ozono abarcando el rango de concentraciones de ozono que había en diferentes áreas del mundo. Dichas investigaciones pretendían determinar las alteraciones producidas en la planta, tales como pérdida de valor estético, daños en las hojas, disminución del peso, número y tamaño del fruto o parte de la planta con fines económicos (raíces o semillas). También se incluye las alteraciones en la apariencia física, la composición química y la habilidad de retener las características de calidad durante el almacenamiento. El valor de los daños estéticos provoca impactos negativos en la apariencia y en la venta en plantas ornamentales o en cultivos cuyas hojas sean de suprema importancia (p.ej. la lechuga) (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

Las investigaciones han demostrado que el ozono afecta a cultivos comerciales tales como judías verdes y blancas, remolacha, cucurbitáceas, viñedos, heno, cebollas, patatas, soja, espinacas, maíz, tabaco, tomates, nabos y trigo (Health-Canada and Environment-Canada, 1999). A continuación se describen los daños producidos por el ozono en varios de los cultivos que encontramos en la zona de estudio.

##### 2.1.2.1.4.1. *Naranjas*

Un estudio realizado por el Statewide Air Pollution Research Center en los años 1986-88 demostró que el nivel de oxidantes ambientales reducía dramáticamente la producción de naranjas, estableciendo una relación lineal entre la concentración de ozono y la cosecha de naranjas. La reducción de la cosecha se asoció en principalmente a la reducción del número de frutas por naranjo, aunque también se registraron ligeras disminuciones en el peso, calibre y circunferencia de la naranja. Por otro lado, la calidad del fruto no se veía afectada por el ozono, excepto en que desarrollaban un color ligeramente menos anaranjado.

En dicho estudio también se comprobó que el ozono no producía efectos en el crecimiento del árbol, en la producción de hojas, en pérdidas de fruto inmaduro ni en la caída del azahar. Sin embargo, las hojas del árbol tenían menos peso, en torno al 5% menos, en aquellos naranjos sometidos a elevadas concentraciones de ozono.

En cuanto a la fisiología, se apreciaba que el ozono producía un efecto dramático en las relaciones del agua de las hojas, provocando un cierre de las estomas, una menor conductancia estomatal, mayores transpiraciones y potenciales de humedad en las hojas más negativos, indicando un incremento del estrés a la humedad de las hojas.

La respuesta bioquímica era una mayor concentración de almidón en las hojas del naranjo conforme aumentaba la exposición a ozono. El almidón de las hojas previo a la floración era superior conforme aumentaba la concentración de ozono, indicando un efecto de reparto del carbono que podría llegar a afectar a la floración o a la aparición del fruto. La tasa neta fotosintética no se veía afectada por los oxidantes. El resto de parámetros bioquímicos no se veían afectados por las concentraciones de ozono ambiente (140-160  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Olszyk, 1989; Olszyk et al., 1990)

#### 2.1.2.1.4.2. *Limonas*

Thompson y col. (1967) describieron que el smog fotoquímico presente en Los Angeles reducía el uso de agua y la fotosíntesis en los árboles cítricos (Thompson et al., 1967). En un estudio posterior, 1969, descubrieron que también sufrían una caída de las hojas temprana y una reducción en la cosecha de limones consecuencia de la exposición a ozono (Thompson and Taylor, 1969).

#### 2.1.2.1.4.3. *Otros árboles frutales (Almendros, ciruelos, melocotoneros, nectarinos, albaricoqueros, cerezos, manzanos y perales)*

Un estudio desarrollado en el Valle de San Joaquín en California entre los años 1988-89 describió que la velocidad promedio de asimilación de CO<sub>2</sub> en los ciruelos, albaricoqueros y perales se reducía cuando dichos frutales se veían sometidos a concentraciones de ozono ambiente y al doble de la concentración ambiente en comparación con los frutales sometidos a aire filtrado con carbón activo. Las reducciones de la capacidad de fotosíntesis en dichas especies se encontraba entre un 2-18% en el caso del aire ambiente (100 µg/m<sup>3</sup>) y resultaba superior al 41% en el caso de la atmósfera enriquecida con ozono (230 µg/m<sup>3</sup>). Dichos valores de reducción en la asimilación neta de CO<sub>2</sub> debidas a las concentraciones de ozono en el aire ambiente concordaban con las investigaciones de Reich y Amundson (1985) y las de Roper y Williams (1989) (Reich and Amundson, 1985; Roper and Williams, 1989a; Roper and Williams, 1989b). Por otro lado, tras un mes de exposición a concentraciones de ozono ambiente ligeramente superiores a 100 µg/m<sup>3</sup> se producían reducciones en la asimilación neta del CO<sub>2</sub>, reflejando así un mecanismo de respuesta acumulativo. Sin embargo, no todas las especies estudiadas en dicho estudio se veían afectadas en la función fotosintética, como es el caso de los melocotoneros y los nectarinos.

Las reducciones en la asimilación neta de CO<sub>2</sub> para seis de las especies estudiadas (ciruelo, albaricoquero, almendro, manzano y peral) estaban linealmente relacionadas con la concentración de ozono ambiente. Reich y Amundson (1985) también encontraron que exposiciones largas a ozono estaban linealmente relacionadas con reducciones en la fotosíntesis. En dicho estudio, el área transversal de los frutos se reducían de forma lineal en los ciruelos, albaricoqueros, almendros, manzanos y perales. A elevadas concentraciones de ozono (>200µg/m<sup>3</sup>) la reducción de la fotosíntesis provocaba que el reparto de los carbohidratos a todos los sumideros se redujera, resultando en una reducción del crecimiento de la planta (Reich and Amundson, 1985)..

Atendiendo a las hojas, se observaba clorosis y motas amarillentas en la superficie del follaje más antiguo de los almendros, ciruelos, albaricoqueros y perales. Además de esta coloración en las hojas, dichos frutales mostraban una velocidad acelerada de caída de hojas, seguida de rotura de las hojas y temprana o prematura senescencia (Prinz, 1988). Estos efectos se manifestaban únicamente en el caso de los frutales cultivados en las cámaras cuya concentración de ozono era el doble a la concentración ambiente (230 µg/m<sup>3</sup>).

A modo de resumen, dicho estudio demostraba que a concentraciones de ozono ambiente superiores a los 200 µg/m<sup>3</sup> provocaban reducciones considerables en la asimilación neta de CO<sub>2</sub> y reducía el crecimiento en el caso del ciruelo, el almendro, el albaricoquero, el manzano y el peral. Dichas reducciones aparecen tras un mes de exposición a concentraciones elevadas, indicando un posible mecanismo de respuesta acumulativo. La exposición de los mismos cultivos a concentraciones ambientales de 100 µg/m<sup>3</sup> provocaban unas reducciones de la asimilación del CO<sub>2</sub> y del crecimiento de la planta menor. Sin embargo, tal y como indicaron Reich y Amundson (1985) una reducción anual del 1 o el 2%, puede acarrear a la larga reducciones mucho mayores tras una o dos décadas. Por lo tanto, en el caso de los árboles frutales cuya vida media es de 20 años, 30 años para el almendro, tras el paso del tiempo este efecto puede ser considerable (Williams et al., 1989).

#### 2.1.2.1.4.4. *Olivos*

Estudios realizados con olivos (Frantoio y Moraiolo, *Olea europaea*) de 5 años de edad sometidos a concentraciones muy bajas de ozono, inferior a 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y a concentraciones muy elevadas, 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , durante 5 horas al día en 120 días en cámaras de fumigación detectaron que se producía una reducción significativa de la actividad fotosintética (57%) y de la conductancia estomatal (69%) en el olivo Frantoio expuesto a elevadas concentraciones de ozono. En el caso del olivo Moraiolo, el descenso de la actividad fotosintética (17%) no era estadísticamente significativo, aunque se apreció una reducción de la conductancia estomatal (40%). En ambos cultivos, las hojas que crecieron tras la exposición a elevadas concentraciones mostraban un descenso en la apertura estomatal (65 –55% respecto a la especie Frantoio y a la especie Maraiolo).

Esta gran reducción de la transpiración en la superficie estomatal producida por las elevadas concentraciones de ozono en ambos cultivos puede provocar efectos considerables en la producción de los olivos en el área mediterránea (Minnocci et al., 1999).

#### 2.1.2.1.4.5. *Judías Verdes*

Los efectos agudos y crónicos provocados por el ozono troposférico en las judías verdes son daños en las hojas (Figura 2.2.a) (Blum and Heck, 1980; Meredith et al., 1986). Otros muchos estudios realizados en diferentes condiciones ambientales, distintas concentraciones de ozono y diversos tiempos de exposición, han demostrado que las judías son susceptibles al ozono provocando alteraciones en la acumulación de materia seca, tasa de crecimiento, producción, nodulación y contenido en nitrógeno de las hojas (Blum and Heck, 1980).

En un estudio realizado con cámaras descubiertas en Maryland (1972-79) se demostró que la producción de la cosecha de judías que estaban en cámaras de aire filtrado con carbón activo era de 5-27% superior que la producción de judías que estaba en cámaras con aire no filtrado (Heggestad et al., 1980). El aire no filtrado, aire ambiente, se caracterizaba por presentar valores horarios de ozono iguales o superiores a 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  una media de 14 veces en el periodo comprendido entre Junio y Agosto.

En 1973, MacLean y Schneider (1976) detectaron una reducción del 26% en la cosecha de judías en cámaras de aire ambiente, aire no filtrado, al compararla con plantas similares que habían crecido en aire filtrado con carbón activo (Maclean and Schneider, 1976). La media diaria (06:00-21:00 EST) de ozono en la cámara no filtrada era de 82  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante los 43 días que duró el experimento (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.2.1.4.6. *Cucurbitáceas (Pepinos, melones y calabazas)*

Diversos síntomas como son motas de clorofila en las hojas, temprana senescencia de las hojas y un posible incremento de la susceptibilidad a enfermedades en las cucurbitáceas eran consecuencia de la exposición de dichos cultivos a oxidantes ambientales (Figura 2.2.c).

Entre 1979 y 1980, se realizó un estudio para determinar la relación entre los síntomas observados en las hojas y el desarrollo y reducción de la producción de la cosecha en pepinos. El estudio utilizó dos protectores químicos antioxidantes en un número diferente de lugares. Los resultados revelaron que en algunos lugares había una respuesta del cultivo a la protección química y que a pesar de que se producía una reducción promedio de la cosecha de un 13%, aquellos pepinos que no estaban protegidos contra los oxidantes presentaban una producción del 15% menos que los pepinos protegidos con una capa de antioxidantes.

Estudios realizados en melones y sandías en Indiana confirmaron también que el ozono tenía un importante papel en los amplios daños producidos en las hojas y en la reducción de la cosecha (Decoteau et al., 1986; Eason et al., 1987). En estudios realizados en cámaras descubiertas con aire filtrado con carbón activo y aire ambiente, se producían reducciones significativas de la cosecha de

un 21% en el peso y en el número de frutos de los melones comerciales (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.2.1.4.7. *Viñedos*

Richards y colaboradores descubrieron la presencia de puntos marrones y negros a la vez que motas en las hojas de los viñedos y lo atribuyeron al ozono troposférico (Figura 2.2.b). Estos síntomas, que incluyen además la senescencia prematura de la hoja y su rotura, se conocen comúnmente como "desorden de las hojas marrones" (Richards et al., 1958). Este hecho se observó en viñedos en el estado de Nueva York y en el estado de Ontario (Kender and Carpenter, 1974). En California, se demostró en estudios de campo con cámaras descubiertas utilizando aire filtrado y aire ambiente en uvas Zinfandel que se producían efectos negativos en la calidad y cantidad de la cosecha (Thompson and Kats, 1970)

En una revisión de los efectos de la contaminación ambiental en los viñedos, Weinstein resumió las investigaciones disponibles y concluyó que disminución de la cantidad y calidad de la cosecha puede ocurrir con las concentraciones ambientales de ozono actuales en el campo y que algunos cultivos presentan una sensibilidad extrema mientras que otros demuestran una tolerancia considerable (Health-Canada and Environment-Canada, 1999; Weinstein, 1984).

#### 2.1.2.1.4.8. *Cebollas*

Engle y colaboradores descubrieron que había una estrecha relación entre la presencia de motas y puntos en las cebollas y elevadas concentraciones de ozono (Engle et al., 1965).

En otro estudio realizado en California, utilizando cámaras cerradas con fumigación, se demostró que había una considerable reducción de la producción para cebollas verdes expuestas a diversas concentraciones de ozono durante 12 horas. La respuesta lineal del modelo predecía unas pérdidas de la cosecha de entre el 15 y el 25% para medias estacionales de 80 y 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de ozono, promedio de 12 horas (Health-Canada and Environment-Canada, 1999; McCool et al., 1987).

#### 2.1.2.1.4.9. *Tomates*

El tomate es un cultivo muy sensible al ozono. Un estudio realizado en Nueva York en 1976, documentó un 34% de reducción en la producción de los tomates cultivados en cámaras no filtradas a aire ambiente respecto a tomates cultivados en cámaras con aire filtrado. El promedio estacional de 7 horas de ozono en la cámara de aire filtrado era de 44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  mientras que en la cámara de aire ambiente era de 126  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Schneider, 1976).

En el estado de California, es estudio realizado por NCLAN, estimó las pérdidas en la cosecha en tomates Murrieta entre un 2,5 y 7,5% para exposiciones estacionales promedios de 7 horas de 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y pérdidas entre el 4,9 y el 14,4% para exposiciones estacionales promedios de 7 horas de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en los años 1981 y 1982 respectivamente (Surano et al., 1987). Heggsted y colaboradores presentaron pérdidas del 16% en la cosecha de tomates Jet Star utilizando cámaras descubiertas a 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , aire filtrado, y a 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en aire ambiente (Health-Canada and Environment-Canada, 1999; Heggstad et al., 1986).

#### 2.1.2.1.4.10. *Lechugas*

Según Olszyk y col. el ozono no provoca ningún detrimento ni en el crecimiento ni en la cosecha de las lechugas (Olszyk et al., 1986) , sin embargo, Mill y col. caracterizan a la lechuga como cultivo sensible al ozono (Mills et al., 2003; UNECE, 2004).

#### 2.1.2.1.4.11. *Patatas*

Los síntomas foliares conocidos como "hojas moteadas" en la patata empiezan a aparecer generalmente a mediados de julio cuando la planta ha florecido y los tubérculos se están

desarrollando (Figura 2.2.d). En esos momentos, la demanda fotosintética necesaria para la nutrición es muy importante, por lo tanto, los efectos perjudiciales en la cosecha son considerables. Los síntomas aparecen tanto como necrosis (puntos negros) como motas en la superficie superior de la hoja, los cuales pueden coalescer y convertirse en lesiones necróticas por ambas caras de la hoja. Además de estos daños, el ozono predispone a la planta a ser atacada más tempranamente por plagas y causar enfermedades al organismo, necesitando de esta forma control adicional antiplagas (Bissessar, 1982; Health-Canada and Environment-Canada, 1999; Holley et al., 1985).

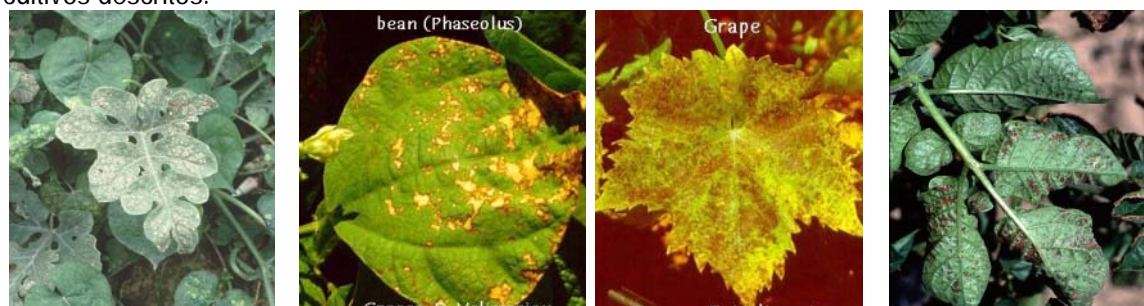
#### 2.1.2.1.4.12. Trigo

Shannon y Mulchi (1974) y Sechler y Davis (1964) indicaron que el trigo era sensible a exposiciones breves y agudas bajo condiciones ambientales controladas y también en invernaderos (Sechler and Davis, 1964; Shannon and Mulchi, 1974). En 1978-79 Mulchi y col. (1986) realizaron un experimento de campo en Maryland utilizando cámaras descubiertas en seis cultivos de trigo (Mulchi et al., 1986). A pesar de que la exposición de ozono no estaba expresada de forma estacional, los seis cultivos exhibieron susceptibilidad a ser dañados por el ozono durante la época de crecimiento. En un estudio anterior (Philips & Runeckles, 1974) vieron que la biomasa del trigo era reducida tras exposiciones de cinco horas en concentraciones de 80 y 100 ppb (Health-Canada and Environment-Canada, 1999; Phillips and Runneckles, 1974).

#### 2.1.2.1.4.13. Cebada

Para la cebada también se han descrito daños en las hojas y reducción de las cosechas, sin embargo los resultados experimentales son limitados (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

En las siguientes fotos se muestran los daños producidos por el ozono en algunos de los cultivos descritos.



a) sandía  
Necrosis bifacial de hojas antiguas  
(Munster, 1998)

b) Judías  
Clorosis y enrojecimiento  
(Velissariou, 2003)

c) viñedos  
necrosis y enrojecimiento  
(Velissariou, 2003)

d) Patata  
Puntos necróticos en la parte inferior  
de las hojas (Munster, 1998)

**Figura 2.2. Daños causados por el ozono troposférico en algunos cultivos**

## 2.1.3. EFECTOS EN MATERIALES

### 2.1.3.1. Descripción de los daños causados por el ozono

A pesar de que el dióxido de azufre sigue siendo uno de los contaminantes más importantes en la degradación de materiales, hay otros contaminantes (el ozono uno de ellos) cuyos efectos están cobrando importancia debido al descenso de las emisiones de SO<sub>2</sub>. El ozono junto con otros foto-oxidantes químicos daña materiales de muchos tipos atacando tanto su funcionalidad como su estética. El ozono es lo suficiente activo químicamente que incluso afecta materiales expuestos a bajas concentraciones (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.3.1.1. Efecto sobre materiales elastoméricos

Es un hecho demostrado que el ozono agrieta las bandas de goma sometidas a tensiones. Tanto el tiempo que transcurre hasta que se produce el agrietamiento, como la profundidad de las grietas puede ser relacionado con la concentración de ozono en el ambiente.

Los materiales elastoméricos son moléculas orgánicas de cadena larga no saturada. Al exponer un elastómero a concentraciones de ozono se produce una rotura de la cadena molecular por los dobles enlaces carbono-carbono. Uno de los posibles mecanismos es que el ozono ataca a los elastómeros por adición de una cadena de tres átomos de oxígeno directamente a través del doble enlace, formando una estructura de anillo de cinco miembros. Esta estructura se reagrupa para formar un zwitterion y un aldehído. El par aldehído- zwitterion se puede formar a cada uno de los lados de la cadena rota. Subsecuentes reacciones del zwitterion llevan permanentemente a un elastómero oxidado. Este mecanismo de escisión de cadena explica porque los polímeros saturados como siliconas, etileno, goma butílica y propileno son inherentemente resistentes al efecto del ozono. Por el contrario, los efectos del ozono en gomas naturales (gomas de dienos) y polímeros sintéticos como poli-isopreno, polibutadieno, acrilonilo-butadieno y estireno-butadieno, pueden ser extremadamente sensibles al ozono debido a su elevado contenido de carbonos insaturados en su cadena principal. Polímeros como polietileno, polipropileno, nylon y poliestireno se muestran quebradizos ante concentraciones de ozono superiores a 2000 µg/m<sup>3</sup>, sin embargo a las concentraciones ambiente estos efectos son insignificantes.

Los elastómeros se utilizan generalmente con diferentes estados de tensión. Tensiones del 2-3% son suficientes para que un elastómero sea vulnerable ante concentraciones de ozono de 20 – 40 µg/m<sup>3</sup>. La rotura aparece perpendicularmente a la dirección de la tensión aplicada. Tal y como la rotura o grieta se hace más profunda, los elastómeros se debilitan mecánicamente. Además de este efecto, algunas gomas pierden sus propiedades adhesivas ante exposiciones de ozono.

La degradación de los polímeros también ocurre como resultado de la exposición a otros contaminantes y debido a procesos ambientales naturales, particularmente la radiación solar.

El menor nivel de concentración de ozono en el que se pueden observar efectos (LOAEL) en materiales elastoméricos es 40 µg/m<sup>3</sup>. A estos niveles, se han observado grietas en gomas vulcanizadas y tensionadas tras periodos relativamente cortos de tiempo (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.3.1.2. Efecto sobre tejidos

Los tejidos que se ven más afectados por el ozono son las fibras de celulosa tales como algodones y sedas. Sin embargo, las fibras sintéticas como tejidos acrílicos, modacrílicos, nylon y poliéster no se ven afectados. El ozono ataca a los tejidos mediante los mismos mecanismos que atacan a los elastómeros. La degradación causada por el ozono se muestra como reducción de la resistencia a la tracción y otras propiedades físicas de los tejidos.

El calor, la radiación, el secado y humidificación alternativos y microorganismos son factores que también afectan al deterioro de los tejidos. El efecto provocado por estos factores es superior a la degradación producida por el ozono y en comparación, la contribución del ozono es insignificante.

El menor nivel de ozono en el cual se observan daños en tejidos es de 40 µg/m<sup>3</sup>. A estos niveles de concentración, la resistencia a la tracción y la fluidez de los algodones se ve considerablemente reducida. Sin embargo, estos efectos sólo ocurren cuando las telas están húmedas; telas secas expuestas a 40 µg/m<sup>3</sup> no sufren ningún deterioro (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).



### 2.1.3.1.3. Efecto sobre colorantes y pigmentos

#### 2.1.3.1.3.1. *Tintes textiles*

Muchos tintes textiles reaccionan con el ozono provocando decoloraciones. El cambio del color es consecuencia de la oxidación que produce roturas en anillos aromáticos que forman parte de la molécula del pigmento. Las moléculas resultantes de este proceso de oxidación pueden ser de diferente color que las moléculas iniciales, por lo que los tintes expuestos pueden decolorarse o cambiar de color.

Los tintes de bajo peso molecular, antraquinonas, se decoloran más rápidamente que pigmentos de elevado peso molecular como el azul de rayón-acetato, rojo de rayón-acetato y morado de algodones.

En determinados tintes, el efecto producido por el ozono no puede diferenciarse del efecto provocado por la luz solar. Por otro lado, al igual que sucede en los tejidos, altos niveles de humedad (HR>65%) favorecen el ataque del pigmento por el ozono y su posterior decoloración.

El menor nivel de ozono en el que se han observado efectos en tintes textiles es 40 µg/m<sup>3</sup>. Sin embargo, este LOAEL ha sido cuestionado y se ha acordado un nuevo LOAEL en 100 µg/m<sup>3</sup> en el cual una gran variedad de tintes textiles es propensa a decolorarse (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.3.1.3.2. *Pigmentos para pinturas artísticas*

El ozono causa la degradación, particularmente decoloración, en pigmentos de pinturas artísticas y otros objetos artísticos. Generalmente estas obras artísticas se encuentran expuestas en condiciones ambientales controladas, protegidas en ambientes interiores. Sin embargo, estos ambientes interiores no están exentos de concentraciones de ozono. Las obras de arte que se encuentren sujetas a gran ventilación (2-3 renovaciones / hora) pueden encontrar elevadas concentraciones de ozono y por lo tanto pueden experimentar una gran degradación. Se ha encontrado que en el interior de museos, galerías de arte y casas históricas las concentraciones de ozono en el interior y exterior guardan una relación entre 0,10 y 0,87.

Existe evidencia en estudios controlados que la decoloración producida en pigmentos de pinturas artísticas es directamente proporcional a la dosis de ozono recibida, es decir al producto concentración ozono X duración de la exposición. Por lo tanto una colección expuesta a 2 µg/m<sup>3</sup> durante 100 años produce un efecto similar al de la misma colección expuesta a 800 µg/m<sup>3</sup> durante 90 días, en la cual se aprecian daños severos por decoloración de los pigmentos de las obras de arte. Estas obras de arte pueden ser protegidas limitando la exposición a ozono mediante pigmentos o revestimientos resistentes al ozono.

El LOAEL se establece en 800 µg/m<sup>3</sup>. En esta concentración se ha observado decoloración en colorantes orgánicos tradicionales, colorantes japoneses y otros varios colorantes en tan sólo 95 días (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.3.1.4. Efecto sobre pinturas

El ozono tiene la capacidad de erosionar superficies revestidas de pinturas o lacas reaccionando con la base o con el pigmento de forma similar a como lo hacía con los materiales elastoméricos. El resultado del daño ocasionado se muestra como erosión de la pintura, agrietamiento, desconchaduras y decoloración.

El ozono sólo provoca agresión a elevadas concentraciones. Las pinturas domésticas en base aceite son las más susceptibles ante el ozono, mientras que los acabados y pinturas de automóviles son los más resistentes ante el ozono.

Otros factores que contribuyen a la erosión de las pinturas es la temperatura, humedad y duración de la humedad, insolación, velocidad del viento y la presencia de otros contaminantes



ambientales. Estos factores tienen un mayor efecto en la erosión de pinturas que el ozono únicamente.

El LOAEL establecido para pinturas es de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

#### 2.1.3.1.5. Efecto sobre metales y materiales de construcción

En contraste con el efecto provocado en los materiales orgánicos, el ozono por sí solo tiene poca capacidad de afectar a los materiales inorgánicos. Sin embargo, en presencia de  $\text{SO}_2$  el ozono acelera el proceso de corrosión. En este caso, el impacto del ozono en metales o materiales de construcción es básicamente el resultado de una sinergia con el  $\text{SO}_2$ . La corrosión de metales como el zinc, plata, aluminio, níquel, cobre y hierro se ve acelerada en la presencia de ozono y  $\text{SO}_2$ . Sin embargo, el ozono por sí sólo, parece tener poco efecto en la corrosión de los metales.

El mecanismo por el cual se produce la sinergia es que el ozono reacciona con los enlaces débiles del azufre en la superficie del metal. La formación del sulfato crea una disolución electrolítica que tiene un poder corrosivo en la superficie oxidada protectora del metal, exponiendo el metal a la acción de la corrosión.

Los materiales de construcción como mármoles, arenisca, caliza, ladrillo, hormigón y grava también se ven afectados por la sinergia que existe entre el ozono y el  $\text{SO}_2$ . El ozono se comporta como oxidante que transforma el dióxido de azufre en sulfato, el cual reacciona con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o el  $\text{CaCO}_3$  formando yeso que cristaliza en los poros del material de construcción.

En el caso de los metales y materiales de construcción no ha podido ser establecido un LOAEL debido a las complejas relaciones sinérgicas existentes entre el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{O}_3$  (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).



a) 1908



b) 1968

*Figura 2.3. Efectos en bienes culturales consecuencia de la contaminación atmosférica. Castillo de Herten (Alemania) (Westfälisches Amt Fur denkmalpflege)*

#### 2.1.3.2. Interacción del ozono con otros contaminantes

El ozono tiene un efecto sinérgico con otros parámetros atmosféricos tales como temperatura, radiación solar y humedad (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

### 2.1.4. EL OZONO TROPOSFÉRICO Y EL EFECTO INVERNADERO

Los rayos luminosos procedentes de la radiación espontánea del Sol, cuya temperatura equivalente es varios miles de grados absolutos o Kelvin, tienen un rango de longitudes de onda relativamente estrecho, correspondientes a esa alta temperatura, de acuerdo a la ley de Stephan-Boltzman. Al llegar a la Tierra atraviesan la atmósfera, que es sustancialmente transparente a ellos e interactúan con la materia. Parte de esa radiación, del orden de un 30%, se devuelve al espacio, es decir, se refleja. El 70% restante, después de numerosas interacciones, calienta la materia a temperaturas muy inferiores a las del Sol, típicamente 300K. La materia emite a su vez energía, pero siempre a longitudes de onda superiores, en la franja del visible e infrarrojo.

En las capas bajas de la atmósfera existen gases que absorben la radiación infrarroja convirtiéndola en calor, por lo que ésta no se emite fuera de la Tierra. Así se forma una capa protectora del calor que origina temperaturas templadas en la superficie terrestre, al impedir su enfriamiento. Este efecto se denomina efecto invernadero (Esteve Cano, 1999).

El calentamiento medio supuestamente debido a este fenómeno es de unos 33K, por lo que la temperatura media en la superficie de la Tierra sea 15°C en lugar de -18°C.

Entre los constituyentes de la atmósfera que absorben la radiación infrarroja podemos destacar el vapor de agua (H<sub>2</sub>O), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el metano (CH<sub>4</sub>), los humos negros (C), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), el ozono (O<sub>3</sub>) y los CFC's.

La eficacia de cada uno de estos gases en el efecto invernadero es distinto, así el metano es 60 veces más absorbente que el dióxido de carbono y los CFC's son del orden de miles de veces más absorbentes que el dióxido de carbono. Sin embargo la concentración de ellos en la atmósfera no es igual para todos, el dióxido de carbono es el componente mayoritario (Jacobson, 2002). En la Tabla 2.1 se muestra la contribución relativa de cada uno de ellos, determinada en 1990, a excepción del agua.

Tabla 2.1. Contribución relativa de los gases de efecto invernadero (Jacobson, 2002)

GAS	FÓRMULA	PORCENTAJE DE EFECTO INVERNADERO NATURAL PRODUCIDO POR CAMBIOS EN LA TEMPERATURA	PORCENTAJE DE CALENTAMIENTO GLOBAL PRODUCIDO POR CAMBIOS EN LA TEMPERATURA
Agua	H <sub>2</sub> O (g)	88.9	0.0
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub> (g)	7.5	46.6
Humos Negros	C (s)	0.2	16.4
Metano	CH <sub>4</sub> (g)	0.5	14.0
Oxido Nitroso	N <sub>2</sub> O (g)	1.5	4.2
CFC's	CFCl <sub>3</sub> y CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	0	6.0
Ozono troposférico	O <sub>3</sub> (g)	1.1	11.9
Otros	Otros	0.3	0.9

En la Figura 2.4 adjunta se esquematiza el fenómeno del Efecto Invernadero.



Figura 2.4. Esquema del Efecto invernadero (Baird, 2001)

Vemos que al igual que el metano y el óxido nitroso, el ozono troposférico es un gas de efecto invernadero natural. Sin embargo tiene un tiempo de residencia troposférico corto.

La aportación del ozono troposférico al efecto invernadero se debe a la vibración antisimétrica de tensión de las moléculas de ozono ocurre entre 9 y 10  $\mu\text{m}$ , es decir, en la ventana del espectro de emisión de IR de la Tierra. De hecho, el mordisco cerca de 9  $\mu\text{m}$  fuera de la distribución IR (infrarroja) térmica saliente que puede observarse en la Figura 2.5 es debido a la absorción por esta vibración de las moléculas de ozono. La vibración de flexión del ozono, ocurre a 14,2  $\mu\text{m}$ , cerca de la correspondiente al CO<sub>2</sub>, por lo que a diferencia de la vibración antisimétrica, ésta no contribuye mucho a la intensificación del efecto invernadero, ya que el dióxido de carbono atmosférico ya elimina gran parte de la luz saliente a esta longitud de onda (Vanloon and Duffy, 2000)

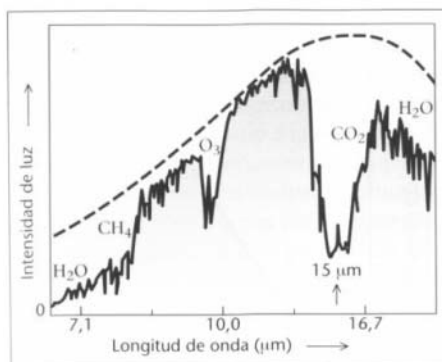


Figura 2.5. Intensidad medida experimentalmente de luz infrarroja térmica que escapa de la superficie terrestre (continua) frente a la intensidad teórica sin la absorción de los gases invernadero (Nesbit, E.S., 1991)

Lo más probable es que aproximadamente el 10% del aumento del potencial de calentamiento global de la atmósfera sea consecuencia de los aumentos de ozono troposférico, aunque este valor es muy incierto. La cantidad de IR térmico (radiación infrarroja emitida por la Tierra) absorbido por el ozono estratosférico ha disminuido algo, probablemente, gracias a la reciente disminución del gas en esta zona (Baird, 2001).

Duplicando la concentración de ozono troposférico la temperatura podría incrementar alrededor de 1°C. Este efecto radiante depende de la masa total de ozono en toda la troposfera.

En la siguiente Figura 2.6 se muestra la fuerza radiativa resultante de algunos gases de efecto invernadero y de aerosoles según estima el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 1996).

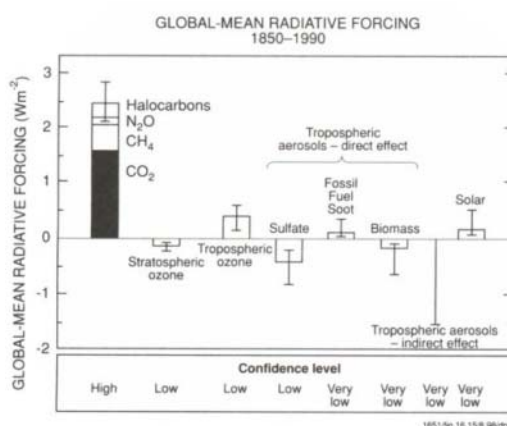


Figura 2.6. Fuerza radiativa resultante de los cambios acontecidos desde la época preindustrial. (IPCC, 1996).

## 2.2. EFECTOS DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO

### 2.2.1. EFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA

#### 2.2.1.1. Descripción de los daños causados por el NO<sub>2</sub>

El dióxido de nitrógeno es un compuesto muy tóxico, pero las concentraciones que se presentan en las ciudades no son lo suficientemente elevadas para desencadenar efectos de consideración (Fenger et al., 1999). Los efectos del NO<sub>2</sub> en la salud humana se centran sobre todo en el aparato respiratorio, habiéndose observado que cuando se supera una concentración media de

NO<sub>2</sub> de 190 µg/Nm<sup>3</sup> en el 40% de los días, aumenta la frecuencia de las infecciones de las vías respiratorias.

Se ha comprobado que el NO<sub>2</sub> 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).

#### 2.2.1.1.1. Estudios clínicos

Se ha comprobado que se necesitan concentraciones superiores a 1880 µg/m<sup>3</sup> para producir daños en adultos sanos. Estas concentraciones son muy elevadas, por lo tanto, la mayoría de los estudios se han centrado en estudiar los efectos del NO<sub>2</sub> en personas con enfermedades respiratorias preexistentes. Existen numerosos estudios realizados con personas que sufren asma, enfermedades crónicas obstructoras del pulmón y bronquitis crónicas que han demostrado efectos en a bajas concentraciones de NO<sub>2</sub>. Estos efectos son reducción del volumen forzado de expiración en 1 segundo (FEV<sub>1</sub>) o incrementos en la resistencia de las vías respiratorias. Se ha encontrado respuestas en la función pulmonar bajo exposiciones de 560 µg/m<sup>3</sup> en asmáticos realizando ejercicio moderado (WHO, 2000a).

#### 2.2.1.1.2. Estudios epidemiológicos

Estudios realizados con niños, muestran la aparición de síntomas leves respiratorios en concentraciones promedio de 14 µg/m<sup>3</sup> con un Odds Ratio de 1,06. Dicho ratio aumenta hasta 1,36 en concentraciones promedio de 27 µg/m<sup>3</sup> y hasta 1,65 en concentraciones promedio de 58 µg/m<sup>3</sup>.

Un estudio trans-seccional realizado en 1987 en niños de 6 años en Stuttgart (Alemania) describía un riesgo relativo de 2,28 en el tercil superior de las concentraciones de NO<sub>2</sub> (60-70 µg/m<sup>3</sup>) comparado con el tercil inferior (40-50 µg/m<sup>3</sup>).

Un análisis reciente de los efectos en la salud de la contaminación en un proyecto europeo en varias ciudades describió los siguientes resultados:

- No se encontró asociación entre las muertes por cualquier causa y los niveles promedio 70 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub> en Lyon (Francia), ni en Colonia (Alemania) con niveles promedio diarios de 45 µg/m<sup>3</sup>, ni tampoco en Paris con el mismo promedio diario.
- Se encontró un incremento significativo en las admisiones hospitalarias por asma con un riesgo relativo de 1,175 por cada incremento de 100 µg/m<sup>3</sup> sobre el valor de referencia en Paris (Francia).
- Róterdam mostraba aumentos en las admisiones hospitalarias por causas respiratorias en todas las edades e incrementos más significativos en admisiones hospitalarias en enfermos crónicos con enfermedades obstructivas del pulmón en todas las edades. Las concentraciones registradas fueron de 54 µg/m<sup>3</sup> promedio diario.
- Sin embargo, existen resultados ofrecidos en otras ciudades, Helsinki, Ámsterdam y Londres, en los cuales el efecto no es tan claro, y aparece confusión con otros contaminantes como el ozono, el SO<sub>2</sub> o los humos negros.

Resultados ofrecidos en otros estudios europeos han demostrado que el riesgo relativo es de un incremento de las admisiones hospitalarias o visitas a Emergencias de un 1,4-3,3 % por cada 10 µg/m<sup>3</sup> de incremento en el promedio diario en las concentraciones de NO<sub>2</sub> por encima del nivel de referencia.

Existen algunos estudios que han examinado los efectos a largo plazo de la exposición a concentraciones de NO<sub>2</sub>. Dichos estudios parecen indicar que aparece un aumento de las enfermedades respiratorias en niños entre 5 y 15 años.

La Organización Mundial de la Salud (WHO), propone unos valores guía de 200 µg/m<sup>3</sup> para exposiciones de 1 hora y de 40 µg/m<sup>3</sup> como promedio anual (WHO, 2000a).

## 2.2.2. EFECTOS EN LA VEGETACIÓN

El dióxido de nitrógeno presenta baja toxicidad frente a la vegetación comparado con el ozono, aunque concentraciones muy altas (del orden de los picos encontrados en una ciudad contaminada) pueden tener como resultado alteraciones como defoliación, clorosis, pérdidas de producción en algunas especies y supresión del crecimiento (Fenger et al., 1999).

El dióxido de nitrógeno puede afectar a la vegetación indirectamente, vía reacciones químicas en la atmósfera o bien directamente tras ser depositados en la vegetación, suelo o agua. En el caso de ser indirectamente se debería tener en cuenta el papel que juegan los óxidos de nitrógeno como precursores del ozono troposférico, el cual actúa tanto como fitotoxina como gas de efecto invernadero. El efecto directo del NO<sub>2</sub> es debido a sus efectos tóxicos, a la eutroficación y a la acidificación.

Evaluar el valor umbral a partir del cual se producen efectos perjudiciales para la vegetación es muy simple en los contaminantes tóxicos con una relación exposición respuesta que siga la típica curva sigmoideal. En esos casos, el menor nivel de exposición que causa una respuesta significativamente diferente que el tratamiento de control es el límite crítico. Sin embargo, esta aproximación es inválida para establecer el umbral límite de protección de la vegetación ante los óxidos de nitrógeno. El nitrógeno es un macronutriente, por lo tanto, la adición de nitrógeno al ecosistema puede causar una respuesta fisiológica: el crecimiento de la planta se estimula gradualmente conforme aumenta la exposición a contaminantes nitrogenados y se produce una inhibición de dicho crecimiento a concentraciones muy elevadas (Figura 2.7) (WHO, 2000c). Además, a diferencia de lo que ocurría con el ozono, los estudios que existen en relación con los efectos del dióxido de nitrógeno en la vegetación, no permiten separar los efectos causados en cultivos, vegetación natural y bosques.

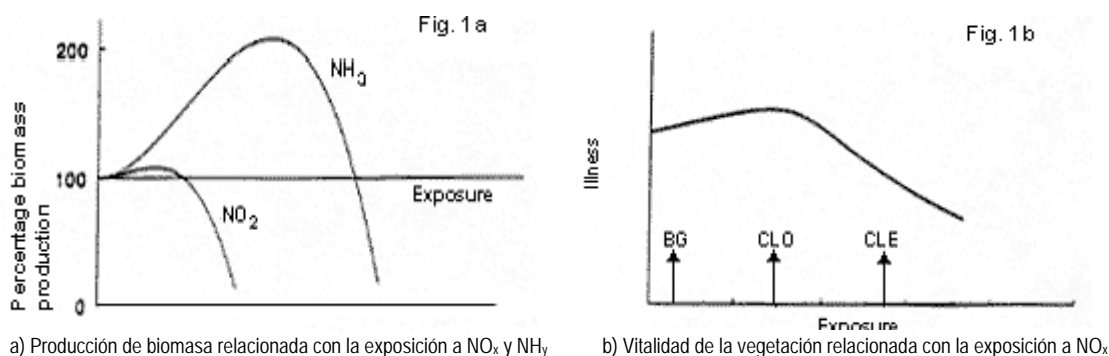


Figura 2.7. Hipotética curva exposición/respuesta para contaminantes nitrogenados. BG es nivel de fondo, CLO es nivel crítico por debajo del cual no se aprecian efectos perjudiciales y CLE es nivel crítico donde se pueden producir efectos adversos. (WHO, 2000c)

### 2.2.2.1. Descripción de los daños producidos por el dióxido de nitrógeno

El impacto de los contaminantes en las plantas viene determinado por la adsorción y la velocidad de entrada (flujo) y de la reacción de las plantas. El NO<sub>2</sub> suele entrar en la planta a través de las hojas.

Para que se llegue a producir efectos en la planta se deben dar una serie de flujos del contaminante hacia la planta. En primer lugar, el flujo desde la atmósfera hacia la superficie de la hoja (y suelo), el cual depende de la resistencia aerodinámica y la resistencia de la capa límite, las cuales a su vez viene determinadas por las condiciones meteorológicas y la forma de la planta y de las hojas. El flujo desde la hoja hacia los puntos finales en los cuales reacciona en las células viene determinado por la resistencia estomatal, cuticular y mesofila. La reacción de la planta hacia el nitrógeno que llega a las células objetivo depende de las propiedades de la planta, de su estado nutricional y de las condiciones ambientales.

La introducción de NO<sub>x</sub> es dirigida por el gradiente de concentraciones entre la atmósfera y la zona mesofila y principalmente esta directamente determinado por la conductancia estomatal, por lo que depende de los factores que influyen la apertura de los estomas y por la resistencia mesófila.

Cuando las condiciones climática acompañan y hay suficientes nutrientes para permitir la producción de biomasa, el efecto del NO<sub>2</sub> es una estimulación de dicho crecimiento a bajas concentraciones y una disminución del crecimiento a elevadas concentraciones, tal y como se ha mostrado en la Figura 2.7.

En experimentos realizados a elevadas concentraciones de NO<sub>2</sub> (>200 µg/m<sup>3</sup>) se observó que se producía una inhibición de la fotosíntesis. El límite para esta respuesta está muy por debajo del límite para el cual se aprecian daños visibles y en la transpiración. Sin embargo, con concentraciones de NO<sub>2</sub> próximas a la concentración ambiente, se puede producir una estimulación de la fotosíntesis.

La exposición a NO<sub>2</sub> causa generalmente un incremento de la relación tallo-raíz, puesto que disminuye la longitud de las raíces. Esta respuesta de las raíces es muy parecida a la respuesta ocasionada al incrementar los nutrientes nitrogenados a la planta.

Como síntesis, los efectos observados en la vegetación como consecuencia de exposiciones a NO<sub>2</sub> son cambios bioquímicos (e.g. actividad enzimática, contenido de clorofila), cambios fisiológicos (e.g. asimilación de CO<sub>2</sub>, conductividad estomatal) y cambios en el crecimiento (e.g. producción de biomasa, reproducción y sensibilidad ante estrés climático) (WHO, 2000c).

#### 2.2.2.1.1. Mecanismo de actuación del dióxido de nitrógeno en las plantas

El dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) se puede incorporar en el metabolismo de las planta utilizando el siguiente mecanismo:

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow (NH_3 \leftrightarrow NH_4^+) \leftrightarrow glutamato \rightarrow glutamato \rightarrow otros \text{ aminoácidos, amida, proteínas, poliaminas, etc.}$

Los enzimas relacionados con dicho mecanismo son la nitro-reductasa (NR), nitri-reductasa (NiR), glutamina-sintetasa (GS) y la glutamato-dehidrogenasa (GDH) la cual juega un papel interno en el ciclo del amoniaco-amonio.

Tras la exposición a NO<sub>2</sub>, el nitrato se puede acumular por algunas semanas. El nitrito puede ser elevado por algunas horas puesto que la actividad de la nitro-reductasa actúa más rápidamente que la nitri-reductasa. En algunos casos, el nitrógeno se ha encontrado almacenado en la forma de arginina, la cual puede durar meses en la planta.

Otro de los efectos adversos causados por el NO<sub>2</sub> puede ser debido a que interfieren en la regulación ácido/base de la célula mediante la producción de protones. La asimilación de nitratos por la planta y una mayor capacidad tampón de la planta puede prevenir estos efectos causados por la acidificación de las células (WHO, 2000c).

### 2.2.2.2. Interacción del dióxido de nitrógeno con otros contaminantes

Al estudiar el NO<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub> conjuntamente se ha encontrado que hay efectos sinérgicos. El SO<sub>2</sub> inhibe la nitr-reductasa, ocasionando una inhabilitación de la planta para desintoxicarse del nitrito (WHO, 2000c).

### 2.2.2.3. Interacción del dióxido de nitrógeno con las condiciones climáticas

Existen evidencias que demuestran que la exposición de la vegetación a mezclas de NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> influyen la respuesta de las plantas ante la sequía y la helada.

La solubilidad de muchos gases, incluido el NO<sub>2</sub> es mayor conforme disminuyen las temperaturas, mientras que la actividad metabólica de la planta y consecuentemente su capacidad desintoxicante es menor. Por otro lado la conductividad estomatal y por lo tanto la entrada de gases es generalmente menor a bajas temperaturas. Estos hechos hacen que la toxicidad del NO<sub>2</sub> en condiciones invernales sea mayor que en condiciones estivales (WHO, 2000c).

## 2.2.3. EFECTOS SOBRE LOS MATERIALES

El dióxido de nitrógeno no causa daños directos en circunstancias normales, pero sin embargo, reacciona con el agua para dar ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), que resulta ser un ácido fuerte y un agente corrosivo. Por lo tanto, afecta a los materiales acelerando la corrosión de los metales.

El NO<sub>2</sub> deteriora las piedras calcáreas (Ca(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub>) mediante ataque ácido. El NO<sub>2</sub> se oxida en presencia de agua para formar nitrato cálcico, que es soluble y es rápidamente eliminado de la superficie de la piedra.

El NO<sub>2</sub> en presencia de SO<sub>2</sub> produce un efecto sinérgico en los daños por corrosión producidos por este último (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

## 2.2.4. EFECTOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE

El dióxidos de nitrógeno es un contaminante primario de mucha trascendencia en los problemas de contaminación. Tienen una gran importancia en la formación del smog fotoquímico, siendo precursor del nitrato de peroaxiacetilo (PAN) e influye en las reacciones de formación y destrucción del ozono, tanto troposférico como estratosférico, así como en el fenómeno de la lluvia ácida. En concentraciones altas producen daños a la salud y a las plantas y corroe tejidos y materiales diversos (Esteve Cano, 1999).

### 2.2.4.1. Acidificación del medio

Se entiende como lluvia ácida una gran variedad de fenómenos que incluyen también a la niebla y a la nieve ácida, y que corresponde con la precipitación atmosférica de ácido. Se entiende como acidificación o contaminación ácida la pérdida de la capacidad neutralizante del suelo y del agua, como consecuencia del retorno a la superficie de la tierra en forma de ácidos, de los óxidos de azufre y nitrógeno descargados en la atmósfera. Este término es más amplio puesto que incluye la lluvia ácida y la deposición seca de los ácidos. Los ácidos y los compuestos que van a formar con el tiempo, retornan a la superficie de la tierra, donde son absorbidos por los suelos, el agua o la vegetación.

Las emisiones de NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> procedentes de los combustibles fósiles pueden mantenerse en el aire varios días y ser transportadas a miles de kilómetros cuando se convierten en los ácidos sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y nítrico HNO<sub>3</sub>. Al depositarse, generan cambios en la composición química del

suelo y de las aguas superficiales, causando grandes daños a aguas dulces, bosques, suelos y ecosistemas naturales sensibles a la acidificación.

La acidificación afecta a los organismos acuáticos, los cuales resultan afectados cuando disminuye el pH del agua de forma que se reducen las poblaciones de peces y la diversidad de otros animales acuáticos que habitan en lagos, ríos y cursos de agua vulnerables a la acidificación. A la vez, esta variación del pH altera la química del suelo, lo que hace que empiecen a diseminarse los metales tóxicos y produce lixiviados al suelo. La vegetación se ve afectada por la alteración química y biológica que sufre el suelo, provocando la defoliación de los árboles y merma de su vitalidad. El efecto sobre las personas viene a través de las aguas potables de la superficie y el subsuelo, las cuales llevan una elevada concentración de metales lixiviados. Gran parte del patrimonio histórico de Europa también se ve deteriorado por la acidificación ya que afecta a los edificios de piedra caliza y mármol y a las vidrieras (Baird, 2001).

En la Figura 2.8 se esquematiza el proceso de la lluvia ácida.

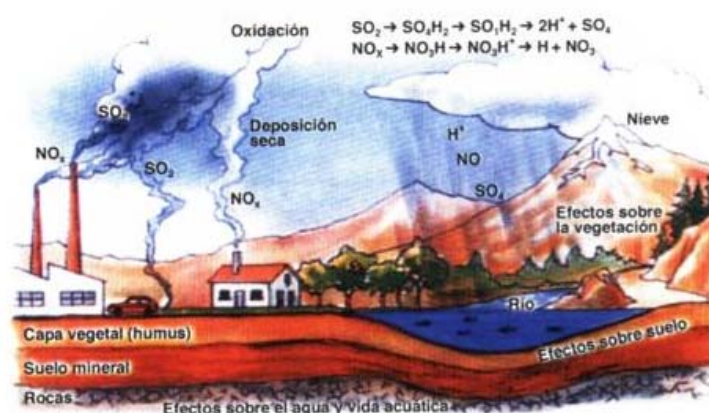


Figura 2.8. Proceso de lluvia ácida

#### 2.2.4.2. Eutrofización

El dióxido de nitrógeno es un agente activo en el fenómeno denominado eutrofización. El depósito de compuestos de nitrógeno tiene efectos eutrofizantes en los ecosistemas terrestres y marinos. La eutrofización es un enriquecimiento de sustancias nutritivas en aguas dulces de lagos y embalses, que originan un exceso de fitoplacton o de algas. Podría parecer a primera vista que es bueno que las aguas estén bien repletas de nutrientes, porque así podrán vivir más fácilmente los seres vivos. Todo lo contrario, si hay un exceso de nutrientes, crece en abundancia las plantas, algas y otros organismos. Cuando éstos mueren, se pudren y llenan el agua de malos olores y le dan un aspecto nauseabundo, disminuyendo drásticamente la calidad de las aguas. El proceso de putrefacción consume una gran cantidad del oxígeno disuelto y las aguas dejan de ser aptas para la mayor parte de los seres vivos. El resultado final es un ecosistema casi desnutrido (Vanloon and Duffy, 2000).



## BIBLIOGRAFÍA

- Baird, C., 2001. Química Ambiental. Ed. Reverté, Barcelona, España.
- Berry, C. and Ripperton, L., 1963. Ozone, a possible cause of white pine emergency tipburn. *Phytopathology*, 53: 552-557.
- Bissessar, S., 1982. Effect of Ozone, Antioxidant Protection, and Early Blight on Potato in the Field. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 107(4): 597-599.
- Blum, U. and Heck, W.W., 1980. Effects of Acute Ozone Exposures on Snap Bean at Various Stages of Its Life-Cycle. *Environmental and Experimental Botany*, 20(1): 73-85.
- Cody, R.P., Weisel, C.P., Birnbaum, G. and Liroy, P.J., 1992. The Effect of Ozone Associated with Summertime Photochemical Smog on the Frequency of Asthma Visits to Hospital Emergency Departments. *Environmental Research*, 58(2): 184-194.
- Decoteau, D.R., Simon, J.E., Eason, G. and Reinert, R.A., 1986. Ozone-Induced Injury on Field-Grown Watermelons. *Hortscience*, 21(6): 1369-1371.
- Eason, G., Reinert, R.A. and Simon, J.E., 1987. Sensitivity and Growth of 3 Watermelon Cultivars to Ozone and Sulfur-Dioxide. *Hortscience*, 22(5): 1121-1121.
- Engle, R.L., Gabelman, W.H. and Romanows.Rr, 1965. Tipburn an Ozone Incited Response in Onion *Allium Cepa* L. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, 86: 468-&.
- Esteve Cano, V.J., 1999. Contaminación Atmosférica, Universitat Jaume I, Castellón, España.
- Fenger, J., Hertel, O. and Palmgren, F., 1999. *Urban Air Pollution - European Aspects*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holand.
- Geyh, A.S., Xue, J.P., Ozkaynak, H. and Spengler, J.D., 2000. The Harvard Southern California chronic ozone exposure study: Assessing ozone exposure of grade-school-age children in two Southern California communities. *Environmental Health Perspectives*, 108(3): 265-270.
- Gielen, M.H., vanderZee, S.C., vanWijnen, J.H., vanSteen, C.J. and Brunekreef, B., 1997. Acute effects of summer air pollution on respiratory health of asthmatic children. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155(6): 2105-2108.
- Health-Canada and Environment-Canada, 1999. National ambient air quality objectives for ground-level ozone. Federal-Provincial Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines. Health Canada & Environment Canada.
- Heggestad, H.E., Bennett, J.H., Lee, E.H. and Douglass, L.W., 1986. Effects of Increasing Doses of Sulfur-Dioxide and Ambient Ozone on Tomatoes - Plant-Growth, Leaf Injury, Elemental Composition, Fruit Yields, and Quality. *Phytopathology*, 76(12): 1338-1344.
- Heggestad, H.E., Heagle, A.S., Bennett, J.H. and Koch, E.J., 1980. Effects of Photochemical Oxidants on the Yield of Snap Beans. *Atmospheric Environment*, 14(3): 317-326.
- Holley, J.D., Hofstra, G. and Hall, R., 1985. Effect of Reducing Oxidant Injury and Early Blight on Fresh Weight and Tuber Density of Potato. *Phytopathology*, 75(5): 529-532.
- Jacobson, M.Z., 2002. *Atmospheric Pollution: History, Science and regulation*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Kender, W. and Carpenter, S., 1974. Susceptibility of grape cultivars and selections to oxidant injury. *Fruit Var. J*, 28: 69-71.
- Krzyzanowski, M., Quackenboss, J.J. and Lebowitz, M.D., 1992. Relation of Peak Expiratory Flow-Rates and Symptoms to Ambient Ozone. *Archives of Environmental Health*, 47(2): 107-115.
- Linzon, S., 1966. Damage to eastern white pine by sulphur dioxide, semi-nature tissue needle blight and ozone. *J. Air Pollut. Control Assoc*, 16: 140-144.
- MacDowall, F., Vickery, L., Runeckles, V. and Patrick, Z., 1963. Ozone damage to tobacco in Canada. *Can. Plant Dis. Surv.*, 43: 131-151.

- Maclean, D.C. and Schneider, R.E., 1976. Photochemical Oxidants in Yonkers, New-York - Effects on Yield of Bean and Tomato. *Journal of Environmental Quality*, 5(1): 75-78.
- McCool, P.M., Musselman, R.C. and Teso, R.R., 1987. Air Pollutant Yield-Loss Assessment for 4 Vegetable Crops. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 20(1): 11-21.
- McKittrick, T. and Adams, W.C., 1995. Pulmonary-Function Response to Equivalent Doses of Ozone Consequent to Intermittent and Continuous Exercise. *Archives of Environmental Health*, 50(2): 153-158.
- Meredith, F.I., Thomas, C.A. and Heggestad, H.E., 1986. Effect of the Pollutant Ozone in Ambient Air on Lima-Beans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34(2): 179-185.
- Middleton, J., Kendrick, J.J. and Schwalm, H., 1950. Injury to herbaceous plants by smog or air pollution. *Plant Dis. Rep.*, 34: 245-252.
- Mills, G. et al. (Editors), 2003. Introducing response modifying factors into a risk assessment for ozone effects on crops in Europe.
- Minnocci, A., Panicucci, A., Sebastiani, L., Lorenzini, G. and Vitagliano, C., 1999. Physiological and morphological responses of olive plants to ozone exposure during a growing season. *Tree Physiology*, 19(6): 391-397.
- Mulchi, C.L., Sammons, D.L. and Baenziger, P.S., 1986. Yield and grain quality of soft red winter wheat exposed to ozone during anthesis. *Agron. J.*, 78: 593-600.
- Munster, M.J., 1998. Photographs of foliar injury caused by ambient ozone near Raleigh, North Carolina. USDA-ARS, North Carolina State University Air Quality Research Unit.
- Olszyk, D.M., 1989. The growth and yield effects of ambient air pollution on Valencia orange trees. Final Report to the California Air Resources Board Contract No A733-087, Statewide Air Pollution Research Center. University of California.
- Olszyk, D.M. et al., 1986. Effects of Sulfur-Dioxide and Ambient Ozone on Winter-Wheat and Lettuce. *Journal of Environmental Quality*, 15(4): 363-369.
- Olszyk, D.M. et al., 1990. Valencia Orange Fruit Yield with Ambient Oxidant or Sulfur-Dioxide Exposures. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 115(6): 878-883.
- Orendovici, T. et al., 2003. Response of native plants of northeastern United States and southern Spain to ozone exposures; determining exposure/response relationships. *Environmental Pollution*, 125(1): 31-40.
- Phillips, S.F. and Runneckles, V.C., 1974. Field responses of a wheat-pea mixture to ozone and ambient oxidants. *Proc. Can. Phytopathol. Soc.*, 41: 28.
- Prinz, B., 1988. Ozone effects on vegetation. *Tropospheric Ozone*: 161-184.
- Reich, P.B. and Amundson, R.G., 1985. Ambient Levels of Ozone Reduce Net Photosynthesis in Tree and Crop Species. *Science*, 230(4725): 566-570.
- Richards, B., Middleton, J. and Hewitt, W., 1958. Air pollution with relation to agronomic crops. V. oxidant stipple of Grape. *Agron. J.*, 50: 559-561.
- Romieu, I. et al., 1997. Effects of intermittent ozone exposure on peak expiratory flow and respiratory symptoms among asthmatic children in Mexico City. *Archives of Environmental Health*, 52(5): 368-376.
- Roper, T.R. and Williams, L.E., 1989a. Effects of Ambient and Acute Partial Pressures of Ozone on Leaf Net Co<sub>2</sub> Assimilation of Field-Grown Vitis-Vinifera L. *Plant Physiology*, 91(4): 1501-1506.
- Roper, T.R. and Williams, L.E., 1989b. Net Co<sub>2</sub> Assimilation and Carbohydrate Partitioning of Grapevine Leaves in Response to Trunk Girdling and Gibberellic-Acid Application. *Plant Physiology*, 89(4): 1136-1140.
- Samet, J.M. and Utell, M.J., 1990. The Risk of Nitrogen-Dioxide - What Have We Learned from Epidemiologic and Clinical-Studies. *Toxicology and Industrial Health*, 6(2): 247-262.

- Sanz, M.J., Calatayud, V. and Calvo, E., 2000. Spatial pattern of ozone injury in Aleppo pine related to air pollution dynamics in a coastal-mountain region of eastern Spain. *Environmental Pollution*, 108(2): 239-247.
- Sartor, F., Snacken, R., Demuth, C. and Walckiers, D., 1995. Temperature, ambient ozone levels, and mortality during summer, 1994, in Belgium. *Environmental Research*, 70(2): 105-113.
- Schwartz, J., 1994. Pm(10) Ozone, and Hospital Admissions for the Elderly in Minneapolis St-Paul, Minnesota. *Archives of Environmental Health*, 49(5): 366-374.
- Sechler, D. and Davis, D.R., 1964. Ozone toxicity in small grain. *Plant Dis. Rep.*, 48: 919-922.
- Shannon, J.G. and Mulchi, C.L., 1974. Ozone Damage to Wheat Varieties at Anthesis. *Crop Science*, 14(2): 335-337.
- Simpson, R.W., Williams, G., Petroeschovsky, A., Morgan, G. and Rutherford, S., 1997. Associations between outdoor air pollution and daily mortality in Brisbane, Australia. *Archives of Environmental Health*, 52(6): 442-454.
- Surano, K. et al., 1987. Dose response of field-grown tomato yield to mixtures of ozone and sulfur dioxide. *J. Amer. Soc. Hortic. Sci.*
- Thompson, C.R. and Kats, G., 1970. Antioxidants Reduce Grape Yield Reductions from Photochemical Smog. *California Agriculture*, 24(9): 12-&.
- Thompson, C.R. and Taylor, O.C., 1969. Effects of air pollutants on growth, leaf drop, fruit drop and yield of citrus trees. *Environ. Sci. Technol.*, 3: 934-940.
- Thompson, C.R., Taylor, O.C., Thomas, M.D. and Ivie, J.O., 1967. Effects of air pollutants on apparent photosynthesis and water use by citrus trees. *Environ. Sci. Technol.*, 3: 644-650.
- UNECE, 2004. Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads & levels and air pollution effects, risks and trends, UNECE Convention on Long-range Transboundary air pollution.
- Vanloon, G.W. and Duffy, S.J., 2000. *Environmental Chemistry*. Oxford University Press., New York, USA.
- Velissariou, D., 2003. Ozone injury in Greece.
- Weinstein, L.H., 1984. Effects of Air-Pollution on Grapevines. *Vitis*, 23(4): 274-303.
- Westfälisches Amt Fur denkmalpflege, M.
- White, M.C., Etzel, R.A., Wilcox, W.D. and Lloyd, C., 1994. Exacerbations of Childhood Asthma and Ozone Pollution in Atlanta. *Environmental Research*, 65(1): 56-68.
- WHO, 1995. Update and revision of the air quality guidelines for Europe. EUR/ICP/EHAZ 94 05/PB01, WHO Regional Office for Europe.
- WHO, 2000a. Chapter 7.1. Nitrogen dioxide. *Air Quality Guidelines - Second Edition*, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO, 2000b. Chapter 7.2. Ozone and other photochemical oxidants. *Air Quality Guidelines - Second Edition*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2000c. Chapter 11. Effects of nitrogen containing air pollutants: critical levels. *Air Quality Guidelines - Second Edition*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2000d. Chapter 12. Effects of ozone on vegetation: critical levels. *Air Quality Guidelines - Second Edition*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- Williams, L.E., DeJong, T.M. and Retzlaff, W.A., 1989. The effects of ozone photosynthesis, vegetative growth and development of woody perennials in The San Joaquin Valley of California. Final Report on ARB Contract A733-126, University of California, Davis.