

CAPÍTULO 9

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

9.1. VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA

En el desarrollo de la tesis se ha medido los niveles de ozono troposférico utilizando dos métodos diferentes de captadores pasivos (Ogawa y Radiello) y los niveles de dióxido de nitrógeno utilizando un método de captación pasiva (Radiello).

Se han realizado estudios tanto en laboratorio como en campo para evaluar la capacidad de las tres metodologías de captadores pasivos para identificar las concentraciones de ozono y NO₂ en el área de estudio y con las técnicas analíticas que se disponen en el propio laboratorio. Para ello se ha validado las técnicas de análisis, el método de medida en el laboratorio y el método de medida en campo.

9.1.1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA OGAWA PARA OZONO

9.1.1.1. Resultados de la validación de la técnica de análisis

Los resultados obtenidos permiten validar la cromatografía iónica como técnica analítica para determinación de las concentraciones de nitrato en las condiciones de trabajo especificadas.

Las concentraciones de nitrato se determina con un coeficiente de variación medio del 2% en concentraciones superiores a 50 µg/m³ de ozono equivalente en el ambiente, aunque esta variación es superior (20%) en concentraciones reducidas de 10 µg/m³ de ozono equivalente en el ambiente. El intervalo de trabajo de concentraciones en las cuales se trabaja está dentro del intervalo de trabajo del cromatógrafo iónico con un límite de detección cualitativo de 0,03 µg/ml y un límite de detección cuantitativo de 0,09 µg/ml. La sensibilidad de la cromatografía iónica es de 0,0026 ppm/cm² con un error estándar relativo del cromatógrafo iónico promedio de 2,3% y un coeficiente de determinación promedio de 0,999.

9.1.1.2. Resultados de la validación del método de medida en laboratorio

Los resultados obtenidos en la validación del método de medida en laboratorio permiten afirmar que el diseño del captador (filtros y reactivos) asegura la fiabilidad de los resultados analíticos tras su manejo en el laboratorio.

El factor de recuperación del nitrato de los filtros muestreados tras una hora de agitación es de 93% ± 2%, el cual está dentro del criterio establecido por NIOSH fijado como mínimo en un 75% (Kennedy et al., 1995).

Se ha analizado el factor almacenamiento en la estabilidad del analito en el filtro en un periodo de 30 días y se ha visto estadísticamente que dicho factor no afecta. También se ha analizado la estabilidad del analito en el extracto durante 7 días y también se ha visto que estadísticamente se mantiene inalterado durante ese periodo de tiempo.

El promedio de los blancos de laboratorio es de una concentración de nitrato de 0,23 ppm, con una desviación estándar de los blancos de 0,15 ppm de nitrato, lo cual supone una concentración de ozono de 5µg/m³ calculado considerando una semana de muestreo y el coeficiente de captación efectivo aplicable a cada semana de muestreo.

Al extraer muestras patrón en el laboratorio se comete un error promedio del 7% ± 2%, se obtiene una precisión del 6% ± 2% y una exactitud de 18% ±10%. Cabe resaltar que a bajas concentraciones el valor de la exactitud es muy elevado 30%, sin embargo, en concentraciones superiores, este valor disminuye hasta alcanzar un valor promedio del 12% de exactitud a partir de concentraciones de 50 µg/m³ de ozono equivalente. El criterio establecido por NIOSH exige que

para que un método pueda ser validado la exactitud del método debe ser inferior a 25% con un nivel de confianza del 95% (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998). La norma europea establecida por el Comité Europeo de Normalización (CEN) para validar un método establece un límite combinado de incertidumbre alrededor del 30% (CEN), el cual es más permisivo que el límite impuesto por el NIOSH. Tan solo a concentraciones bajas, el valor de la exactitud es superior al límite de 25% establecido por NIOSH, aunque no es superior al límite establecido por el CEN.

9.1.1.3. Resultados de la validación del método de medida en campo

La selectividad del método Ogawa es muy buena en las condiciones ambientales en las que se realiza el presente estudio, puesto que en el área de estudio no encontramos concentraciones significativas de ácido nítrico ni de nitrato de peroxiacetilo.

El valor del coeficiente de captación teórico según Koutrakis y colaboradores (Koutrakis et al., 1993) es de $24,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ muy similar al valor promedio de los coeficientes de captación individuales de todas las campañas obtenido en el presente estudio, el cual es de $25,0 \pm 8,3 \text{ cm}^3/\text{min}$. El valor del mismo coeficiente de captación efectivo en los estudios realizados en la comunidad autónoma de Madrid por Galán Madruga y colaboradores (Galan Madruga et al., 2001) es de $18,1 \text{ cm}^3/\text{min}$, el cual es muy próximo a los valores promedios de las campañas Verano 2001 ($23,1 \pm 7,8 \text{ cm}^3/\text{min}$), Invierno 2002 ($21,0 \pm 5,3 \text{ cm}^3/\text{min}$) y Verano 2002 ($20,2 \pm 3,5 \text{ cm}^3/\text{min}$). Por el contrario, el valor obtenido en la campaña Verano 2003 ($29,0 \pm 8,3 \text{ cm}^3/\text{min}$) está muy por encima del valor teórico propuesto por los dos investigadores anteriormente citados.

Al determinar el coeficiente de captación se aprecia que dicho coeficiente no presenta un valor constante a diferencia de lo que establecen Koutrakis y col (Koutrakis et al., 1993). Se ha estudiado la variación del coeficiente de captación en función de las variables meteorológicas y de los niveles de contaminantes y se ha visto que estadísticamente está correlacionada con la variación de la presión atmosférica, las partículas sólidas totales, el monóxido de nitrógeno, el dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno y el ozono. Se ha estimado un modelo matemático que explica la variación del coeficiente de captación a través de la variación de los óxidos de nitrógeno y las partículas sólidas totales con un coeficiente de correlación de 0,49 y un error típico de estimación de $8,58 \text{ cm}^3/\text{min}$.

En función de la variación del coeficiente de captación, se ha propuesto tres métodos para el cálculo del coeficiente de captación efectivo a las medidas. El primero, Método 1, consiste en aplicar el coeficiente de captación promedio de todos los coeficientes de captación individuales. El segundo, Método 2, consiste en aplicar el coeficiente de captación estimado a partir del modelo matemático y el tercero, Método 3, consiste en aplicar el coeficiente de captación propuesto por los investigadores que desarrollaron el captador pasivo.

Tras estudiar la desviación producida por cada uno de los tres métodos propuestos para el cálculo del coeficiente de captación efectivo se determina que el mejor método es el denominado Método 1 presentando una desviación promedio del $15\% \pm 6\%$. La precisión promedio es de $8\% \pm 4\%$ y la exactitud promedio es de $16\% \pm 7\%$ por lo que globalmente en todas las campañas y en todos los puntos de referencia se cumple el límite establecido por el CEN (CEN) y por el NIOSH (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998). Estos resultados son acordes con los datos obtenidos por Koutrakis y col (1993) con valores de desviación promedio de $\pm 20\%$ y valores de precisión de $\pm 9,8\%$ (Koutrakis et al., 1993). Galán Madruga y col (2001) obtuvieron mejores valores con una precisión entorno al $5,53\%$ y una exactitud del $9,55\%$ (Galan Madruga et al., 2001).

Se ha estudiado la correlación de los sistemas pasivos con el método de referencia comparando los valores cedidos por la Conselleria de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana adquiridos a partir de analizadores de referencia y los resultados de ozono obtenidos con el captador pasivo Ogawa utilizando el coeficiente de captación efectivo calculado según el Método 1. Se han comparado ambos pares de valores tanto en las estaciones de referencia, utilizadas para calcular los

coeficientes de captación efectivos, como en las estaciones de contraste, estaciones de referencia no utilizadas en el cálculo del coeficiente de captación efectivo. Se observa que tanto en las estaciones de referencia como en las estaciones de contraste los niveles de ozono medidos con el método pasivo Ogawa siguen las mismas tendencias que los valores registrados con el analizador de referencia, aunque, en general, el método Ogawa suele dar resultados ligeramente inferiores a los niveles medidos con el método de referencia.

Estudiando la correlación entre el método de referencia y el método pasivo Ogawa se observa que la recta de correlación global presenta un coeficiente de determinación de 0,78 en el caso de las estaciones de referencia y un valor de 0,48 en el caso de las estaciones de contraste, siendo en ambos casos significativamente positiva con una probabilidad $p < 0,000$ y unos errores asociados a estimación de $10,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso de las estaciones de referencia y de $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las estaciones de contraste. Atendiendo al valor de la pendiente, se aprecia que el método Ogawa siempre da valores inferiores al método de referencia.

Galán Madruga y col (2001) en su estudio realizado en la Comunidad de Madrid con los mismos captadores pasivos obtuvieron una recta de correlación con un coeficiente de determinación de 0,94, los cuales son unos resultados muy buenos (Galan Madruga et al., 2001).

Analizando todos los datos presentados se puede concluir que los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables entre sí, siguen generalmente las mismas tendencias, el error asociado a la medida con los sistemas pasivos es de $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respecto al método de referencia, presenta una exactitud del 16% y los valores medidos con el método Ogawa son generalmente inferiores a los valores medidos con el método de referencia.

9.1.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA RADIELLO PARA OZONO

9.1.2.1. Resultados de la validación de la técnica de análisis

Los resultados obtenidos permiten validar la espectrofotometría UV-Visible como técnica analítica para determinación de las concentraciones de 4,4-dipiridilaldehído en las condiciones de trabajo especificadas.

Las concentraciones de 4,4-dipiridilaldehído se determinan con un coeficiente de variación medio del 3,2%. El intervalo de trabajo de concentraciones en las cuales se trabaja debe limitarse a concentraciones superiores a $6,10 \mu\text{g}$ de ozono equivalente. Los límites de detección son $0,04 \mu\text{g}$ de ozono equivalente en el caso del límite cualitativo y de $0,10 \mu\text{g}$ en el caso del límite cuantitativo. Sin embargo, estos límites son menores al límite inferior de trabajo. La sensibilidad de la cromatografía iónica es de $9,8524 \mu\text{g}/\text{abs}$ con un coeficiente de determinación promedio de 0,998.

9.1.2.2. Resultados de la validación del método de medida en laboratorio

El factor de recuperación del 4,4-dipiridilaldehído tras una hora de agitación de los filtros muestreados es de $60\% \pm 10\%$, el cual no cumple con el criterio establecido por NIOSH fijado como mínimo en un 75% (Kennedy et al., 1995).

Se ha analizado el factor almacenamiento en la estabilidad del analito en el filtro en un periodo de 30 días y se ha visto estadísticamente que dicho factor afecta a la estabilidad. También se ha analizado la estabilidad del analito en el extracto durante 7 días y también se ha visto que estadísticamente las muestras extraídas no son estables tras el primer día de su extracción en el laboratorio.

El promedio de los blancos de laboratorio es de una concentración de nitrato de $0,31 \mu\text{g}$ de ozono equivalente, con una desviación estándar de los blancos de $0,15 \mu\text{g}$, lo cual supone una

concentración de ozono de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ calculado considerando una semana de muestreo y el coeficiente de captación efectivo aplicable a cada semana de muestreo.

Al extraer muestras patrón en el laboratorio con una hora de agitación se comete un error promedio del $40\% \pm 10\%$, se obtiene una precisión del $5\% \pm 2\%$ y una exactitud de $45\% \pm 11\%$. Los resultados de desviación y exactitud no son satisfactorios. Dichos resultados vienen influidos por el bajo factor de recuperación del método escogido para la extracción del analito. Estos resultados no cumplen ni el criterio establecido por NIOSH ni el establecido por el CEN.

9.1.2.3. Resultados de la validación del método de medida en campo

La selectividad del método Radiello es buena puesto que no interfiere ni con los óxidos de nitrógeno ni con los compuestos orgánicos volátiles ni tampoco con las partículas, ya que no difunden a través de la barrera difusora (Bernard et al., 1999; R&P-Co, 2001)

El valor del coeficiente de captación teórico según el suministrador de los captadores es de $24,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ (R&P-Co, 2002), que es inferior al valor promedio del coeficiente de captación de todas las campañas obtenido en el presente estudio que es de $31,2 \pm 10,2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Al determinar el coeficiente de captación se aprecia que dicho coeficiente no presenta un valor constante. Se ha estudiado la variación del coeficiente de captación en función de las variables meteorológicas y de los niveles de contaminantes y se ha visto que estadísticamente está correlacionada con la variación de la velocidad del viento, la temperatura, la presión atmosférica, las partículas sólidas totales, el monóxido de carbono, el monóxido de nitrógeno, el dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, el ozono, hidrocarburos totales y metano. Se ha estimado un modelo matemático que explica la variación del coeficiente de captación a través de la variación de los óxidos de nitrógeno, el dióxido de nitrógeno y el logaritmo del ozono con un coeficiente de correlación de 0,72 y un error típico de estimación de $7,64 \text{ cm}^3/\text{min}$. Esto supone un inconveniente, puesto que para el cálculo del coeficiente de captación efectivo necesario para calcular posteriormente las concentraciones de ozono, se necesita el valor de la concentración de ozono. Por lo que este modelo genera ecuaciones complicadas de resolver que en algunas ocasiones no tiene solución la ecuación o no hay suficientes datos para resolverla.

En función de la variación del coeficiente de captación, se ha propuesto tres métodos para el cálculo del coeficiente de captación efectivo a las medidas. El primero, Método 1, consiste en aplicar el coeficiente de captación promedio de todos los coeficientes de captación individuales. El segundo, Método 2, consiste en aplicar el coeficiente de captación estimado a partir del modelo matemático y el tercero, Método 3, consiste en aplicar el coeficiente de captación propuesto por los investigadores que desarrollaron el captador pasivo.

Tras estudiar la desviación producida por cada uno de los tres métodos propuestos para el cálculo del coeficiente de captación efectivo se determina que el mejor método es el denominado Método 1 presentando una desviación promedio del $18\% \pm 8\%$. La precisión promedio es de $6\% \pm 4\%$ y la exactitud promedio es de $23\% \pm 8\%$ por lo que globalmente en todas las campañas y en todos los puntos de referencia se cumple el límite establecido por el CEN (CEN) y como promedio también se cumple el criterio NIOSH (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998).

Se ha estudiado la correlación de los sistemas pasivos con el método de referencia comparando los valores cedidos por la Conselleria de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana adquiridos a partir de analizadores de referencia y los resultados de ozono obtenidos con el captador pasivo Radiello utilizando el coeficiente de captación efectivo calculado según el Método 1. Se han comparado ambos pares de valores tanto en las estaciones de referencia como en las estaciones de contraste. Se observa que en ambos tipos de estaciones los niveles de ozono medidos con el método pasivo Radiello siguen las mismas tendencias que los valores registrados con el analizador

de referencia, aunque, en general, el método Radiello suele infravalorar los niveles de ozono troposférico.

Las rectas de correlación obtenidas presentan un coeficiente de determinación de 0,98 en el caso de las estaciones de referencia y un valor de 0,49 en el caso de las estaciones de contraste, siendo en ambos casos la correlación significativamente positiva ($p < 0,000$) y unos errores asociados a estimación de $8,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso de las estaciones de referencia y de $12,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las estaciones de contraste. Bernard y col (1999) en su estudio realizado en Montpellier (Francia) con captadores basados en el mismo principio químico obtuvieron una recta de correlación con un coeficiente de determinación de 0,9 el cual es un resultado muy buenos (Bernard et al., 1999).

Las pendientes de las rectas son de 0,98 en las estaciones de referencia y 0,78 en las de contraste, por lo que el método Radiello siempre da valores inferiores al método de referencia.

Analizando todos los datos presentados se puede concluir que los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables entre si, siguen generalmente las mismas tendencias, el error asociado a la medida con los sistemas pasivos es de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respecto al método de referencia, presenta una exactitud del 23% y los valores medidos con el método Radiello son generalmente inferiores a los valores medidos con el método de referencia.

9.1.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA RADIELLO PARA DIÓXIDO DE NITRÓGENO

9.1.3.1. Resultados de la validación de la técnica de análisis

Los resultados obtenidos permiten validar la espectrofotometría UV-Visible y la cromatografía iónica como técnica analítica para determinación de las concentraciones de nitrito en las condiciones de trabajo especificadas.

Las concentraciones de nitrito se determinan con un coeficiente de variación medio del 1% en el caso de la espectrofotometría UV-Vis y del 2% en el caso de la cromatografía iónica. El intervalo de trabajo de concentraciones en las cuales se trabaja está dentro del intervalo de trabajo del espectrofotómetro UV-Vis y del cromatógrafo iónico con un límite de detección cualitativo de $0,01 \mu\text{g}/\text{ml}$ y $0,02 \mu\text{g}/\text{ml}$ y un límite de detección cuantitativo de $0,03 \mu\text{g}/\text{ml}$ y $0,06 \mu\text{g}/\text{ml}$, respectivamente. La sensibilidad de la espectrofotometría es de $6,0757 \text{ ppm}/\text{abs}$ con un coeficiente de determinación de 0,995 y en el caso de la cromatografía iónica es de $0,0021 \text{ ppm}/\text{cm}^2$ con un coeficiente de determinación promedio de 0,999.

9.1.3.2. Resultados de la validación del método de medida en laboratorio

El factor de recuperación del nitrito tras una hora de agitación de los filtros muestreados es de $68\% \pm 15\%$ en la espectrofotometría UV-Vis y de $63\% \pm 15\%$ en el caso de la cromatografía iónica, por lo que ninguno de los dos cumple con el criterio establecido por NIOSH fijado como mínimo en un 75% (Kennedy et al., 1995). Se ha representado el factor de recuperación frente a la concentración equivalente de NO_2 en el ambiente y se ha ajustado a una curva logarítmica con coeficientes de determinación de 0,99 en ambos casos.

Se ha analizado el factor almacenamiento en la estabilidad del analito en el filtro en un periodo de 30 días y se ha visto estadísticamente que dicho factor no afecta a la estabilidad del analito en las medidas realizadas por cromatografía iónica y sí que afecta en el caso del espectrofotómetro excepto a bajas concentraciones. También se ha analizado la estabilidad del analito en el extracto durante 7 días y también se ha visto que estadísticamente las muestras extraídas son estables en ambos métodos excepto en el caso del espectrofotómetro a altas concentraciones.

El promedio de los blancos de laboratorio es de una concentración de nitrato de $0,23 \mu\text{g/ml}$ de nitrito, con una desviación estándar de los blancos de $0,13 \mu\text{g/ml}$, lo cual supone una concentración de NO_2 de $3 \mu\text{g/m}^3$ calculado considerando una semana de muestreo y el coeficiente de captación efectivo aplicable a cada semana de muestreo.

Al extraer muestras patrón en el laboratorio con una hora de agitación se comete un error promedio del $37\% \pm 15\%$ y $32 \pm 15\%$, se obtiene una precisión del $5\% \pm 4\%$ y del $6 \pm 4\%$ y una exactitud de $38\% \pm 19\%$ y $44 \pm 18\%$ en la espectrofotometría y en la cromatografía iónica respectivamente. Los resultados de desviación y exactitud no son satisfactorios al igual que ocurría con el captador pasivo Radiello para ozono. Dichos resultados vienen influidos por el bajo factor de recuperación del método escogido para la extracción del analito. Estos resultados no cumplen ni el criterio establecido por NIOSH ni el establecido por el CEN.

Una vez estudiadas ambas metodologías de análisis de nitrito, se ha decidido utilizar la espectrofotometría UV para realizar las medidas de nitrito por dos razones fundamentales. La primera es que proporciona resultados ligeramente mejores en cuanto a desviación, precisión y exactitud. La segunda razón es que el método de espectrofotometría UV es el método recomendado en el protocolo de Radiello por la Fundación Salvatore Maugeri (2000; Cocheo et al., 1999)

9.1.3.3. Resultados de la validación del método de medida en campo

La selectividad del método Radiello para medir NO_2 presenta muchas interferencias con SO_2 (Cox, 2003; Ferm and Svanberg, 1998; Heal and Cape, 1997), ozono, NO (Varshney and Singh, 2003), PAN (Sickles and Michie, 1987; Varshney and Singh, 2003) y el HNO_2 . Dicha reacción entre la TEA y el NO_2 también se puede ver afectada por factores meteorológicos, tales como la temperatura, la velocidad del viento (Sickles and Michie, 1987; Varshney and Singh, 2003) y el grado de insolación (Cox, 2003; Tang et al., 2001).

El valor del coeficiente de captación teórico propuesto en el protocolo de muestreo de Radiello (Fondazione-Salvatore-Maugeri) es de $0,200 \pm 0.015 \text{ ng.ppb}^{-1}.\text{min}^{-1}$, que corresponde a $410 \pm 30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Este valor no se obtiene en ninguna de las campañas de muestreo.

Al determinar el coeficiente de captación se aprecia que dicho coeficiente no presenta un valor constante. Se ha estudiado la variación del coeficiente de captación en función de las variables meteorológicas y de los niveles de contaminantes y se ha visto que estadísticamente está correlacionado con la variación de la velocidad del viento, la temperatura, la presión atmosférica, radiación solar, las partículas sólidas totales, el dióxido de azufre, el monóxido de carbono, el dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno y el ozono. Se ha estimado un modelo matemático que explica la variación del coeficiente de captación a través de la variación del dióxidos de nitrógeno, el monóxido de carbono y la velocidad del viento con un coeficiente de correlación de 0,84 y un error típico de estimación de $91,64 \text{ cm}^3/\text{min}$. Esto supone un inconveniente, puesto que para el cálculo del coeficiente de captación efectivo necesario para calcular posteriormente las concentraciones de NO_2 , se necesita el valor de la concentración de NO_2 . Por lo que este modelo también genera ecuaciones complicadas de resolver que en algunas ocasiones no tiene solución la ecuación y en otras no hay suficientes datos para resolverla.

En función de la variación del coeficiente de captación, se ha propuesto tres métodos para el cálculo del coeficiente de captación efectivo. El primero, Método 1, consiste en aplicar el coeficiente de captación promedio de todos los coeficientes de captación individuales en aquellos lugares donde se estime que la concentración de NO_2 será superior a $15 \mu\text{g/m}^3$. El segundo, Método 2, consiste en aplicar el coeficiente de captación estimado a partir del modelo matemático y el tercero, Método 3, consiste en aplicar el coeficiente de captación propuesto por los investigadores que desarrollaron el captador pasivo.

Tras estudiar la desviación producida por cada uno de los tres métodos propuestos para el cálculo del coeficiente de captación efectivo se determina que el mejor método es el denominado Método 1 presentando una desviación promedio del $23\% \pm 10\%$. La precisión promedio es de $12\% \pm 9\%$ y la exactitud promedio es de 13% por lo que globalmente en todas las campañas y en todos los puntos de referencia se cumple el límite establecido por el CEN (CEN) y como promedio también se cumple el criterio NIOSH (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998).

El valor de desviación obtenido es algo mayor a los obtenidos en la mayoría de los estudios, los cuales reportan valores de desviación menores al 10% (Apling et al., 1979; Atkins et al., 1986; Ayers et al., 1998; Boleij et al., 1986; Bush et al., 2001; Campbell, 1988; Glasius et al., 1999; Hangartner et al., 1989; Hansen et al., 2001; Kirby et al., 2001; Wilson, 1987). Sin embargo, los resultados de desviación obtenidos en este estudio son ligeramente menores que otros estudios donde han descrito desviaciones superiores al 28% en áreas urbanas (Campbell et al., 1994; Heal and Cape, 1997; Heal et al., 2000; Heal et al., 1999; Varshney and Singh, 2003). Por otro lado, los resultados de precisión son comparables a los obtenidos por Shooter y col en 1997 con valores de la exactitud de 10% , pero no tan buenos como los conseguidos por Atkins y Lee en 1995 con valores de exactitud entre el $5\text{-}8\%$ (Atkins and Lee, 1995; Heal et al., 1999; Shooter et al., 1997).

Se ha estudiado la correlación de los sistemas pasivos con el método de referencia comparando los valores cedidos por la Conselleria de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana adquiridos a partir de analizadores de referencia y los resultados de NO_2 obtenidos con el captador pasivo Radiello utilizando el coeficiente de captación efectivo calculado según el Método 1. Se han comparado ambos pares de valores tanto en las estaciones de referencia como en las estaciones de contraste. Se observa que en ambos tipos de estaciones los niveles de NO_2 medidos con el método pasivo Radiello siguen las mismas tendencias que los valores registrados con el analizador de referencia, aunque, en general, el método Radiello suele infravalorar los niveles de NO_2 .

Las rectas de correlación obtenidas presentan un coeficiente de determinación de $0,66$ en el caso de las estaciones de referencia y un valor de $0,41$ en el caso de las estaciones de contraste, siendo en ambos casos la correlación significativamente positiva ($p < 0,000$) y unos errores asociados a estimación de $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso de las estaciones de referencia y de $9,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en las estaciones de contraste. Las pendientes de las rectas son de $0,92$ en ambos casos por lo que el método Radiello siempre da valores inferiores al método de referencia. Estos resultados son consistentes con los descritos por Mulik et al (1989) donde usando TEA como reactivo captador del NO_2 obtuvo buena concordancia entre el método pasivo y el analizador de referencia (Mulik et al., 1989).

Analizando todos los datos presentados se puede concluir que los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables entre sí, siguen generalmente las mismas tendencias, el error asociado a la medida con los sistemas pasivos es de $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respecto al método de referencia, presenta una exactitud del 13% y los valores medidos con el método Radiello son generalmente inferiores a los valores medidos con el método de referencia.

9.1.4. INTERCOMPARACIÓN DE MÉTODOS PASIVOS DE MEDICIÓN

9.1.4.1. Resultados de la validación de la técnica de análisis

La capacidad de las técnicas analíticas seleccionadas es satisfactoria en todos los casos.

El intervalo de trabajo de concentraciones en las cuales se trabaja está dentro del intervalo de trabajo de los equipos de medida excepto en el caso del método Radiello para medida de ozono en el cual se establece un límite inferior de $20,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ozono atmosférico.

9.1.4.2. Resultados de la validación del método de medida en laboratorio

Sólo en el caso del captador pasivo Ogawa los resultados obtenidos en la validación del método de medida en laboratorio permiten afirmar que el diseño del captador (filtros y reactivos) asegura la fiabilidad de los resultados analíticos tras su manejo en el laboratorio. En el caso de los captadores pasivos Radiello tanto para ozono como para NO₂ se obtienen factores de recuperación bajos, por debajo del límite establecido por NIOSH fijado como mínimo en un 75% (Kennedy et al., 1995). Este hecho repercute en los valores de desviación y exactitud de la extracción en el laboratorio. Por lo tanto, se deberá optimizar el método de extracción del analito para favorecer factores de recuperación mayores y así obtener valores adecuados de desviación y exactitud.

9.1.4.3. Resultados de la validación del método de medida en campo

El método que mayor interferencias químicas presenta según la bibliografía es el captador Radiello para medir NO₂. Sin embargo en el estudio realizado se aprecia que en el área de estudio, los tres captadores se ven afectados por otras interferencias, tanto químicas como meteorológicas.

Esto es consistente con la bibliografía donde se indica que en estudios de campo, el coeficiente de captación de los captadores pasivos depende de algunos parámetros meteorológicos, tales como la velocidad del viento, la temperatura, la humedad relativa (Brown, 2000; Tang and Lau, 2000) y los niveles de radiación (Krupa and Legge, 2000), a la vez que se ve influenciado por la variación en la concentración del contaminante que se está midiendo (Zhou and Smith, 1997) y por la interferencia con otros contaminantes existentes en la zona de estudio (Krupa and Legge, 2000).

Se ha establecido en cada uno de los tres captadores pasivos un modelo de predicción del coeficiente de captación pasivo. Sin embargo, se ha estudiado que el método de cálculo que mejor resultado proporciona para el cálculo del coeficiente de captación efectivo es aquel que aplica el coeficiente de captación promedio de todos los coeficientes de captación individuales medidos en las estaciones seleccionadas como referencia.

El captador pasivo que mejores resultados presenta de desviación, precisión y exactitud para la medida de ozono es el captador Ogawa con valores de desviación del 15%, precisión del 8% y exactitud del 16%. El captador pasivo Radiello para medida de NO₂ presenta unos valores promedios de 23% de desviación, 12% de precisión y 13% de exactitud. Los tres métodos cumplen el criterio NIOSH y el criterio CEN.

Se ha estudiado la correlación de los sistemas pasivos con los métodos de referencia comparando los valores cedidos por la Conselleria de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana y los resultados de ozono y NO₂ obtenidos con los tres captadores pasivos tanto en las estaciones de referencia como en las de contraste y se observa que ambos pares de valores siguen las mismas tendencias, aunque los captadores pasivos suelen infravalorar las concentraciones de ambos contaminantes.

9.2. ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN DE MÉTODOS DE MEDIDA

9.2.1. OPTIMIZACIÓN DE MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

9.2.1.1. Pruebas en laboratorio

Se han realizado ensayos de optimización en el laboratorio para conseguir que el método de extracción más apropiado para que el factor de recuperación sea superior al 75%.

En el caso de la extracción del PDAL no se ha conseguido con éxito, puesto que en ninguna de las opciones estudiadas a elevadas concentraciones se supera el valor guía. El mejor método propuesto es el método de extracción por vibración puesto que es rápido, presenta factores de recuperación promedios de 68% y una precisión promedio del 3%. Se ha visto, además, que el factor de recuperación sigue una tendencia logarítmica descendiente, la cual es consecuencia en gran medida del efecto de retención que provoca la gel de sílice.

Los ensayos de optimización de la extracción del nitrito muestran que el método de extracción que mejores resultados ofrece de factor de recuperación es el método por ultrasonidos presentando un valor promedio de 98,4% con una precisión del 1%. En este caso, la variación del factor de recuperación se ha ajustado a una curva logarítmica ascendente. Se ha estudiado el efecto del filtro en el medio de recuperación y parece ser que la variación del factor de recuperación es consecuencia del propio método de extracción y no del filtro.

9.2.1.2. Pruebas en campo

Se han realizado pruebas en campo para determinar el método de extracción más apropiado teniendo en cuenta también las condiciones ambientales a las que las muestras están expuestas.

En el caso del captador Ogawa se determina que el mejor método de extracción del nitrato es el método de agitación durante 1 hora. Dicho método presenta mayores valores del coeficiente de captación con respecto al de ultrasonidos con una menor desviación estándar (31 ± 1 y 15 ± 1 cm³/min para las carcassas Tipo G y Tipo B respectivamente), una desviación promedio de 3,2%, una precisión promedio de 10,0% y una exactitud promedio de 3,4%. Finalmente, la correlación entre los resultados obtenidos con los captadores Ogawa con el método de extracción proporciona unos valores comparables con los valores del analizador de referencia con un coeficiente de determinación de 0,99, una pendiente de 1,00 en la recta de correlación y un error asociado a la correlación de 4,3 µg/m³. Dichos valores son considerablemente mejores que los aportados por el método de extracción por ultrasonidos.

En el caso del captador Radiello para medir ozono se determina que el mejor método de extracción del PDAL es el método de extracción por vibración, tal y como apuntaba en los ensayos realizados en el laboratorio. Dicho método presenta mayores valores del coeficiente de captación con una menor desviación estándar (35 ± 4 cm³/min), una desviación promedio de 7,4%, una precisión promedio de 7,0% y una exactitud promedio de 13,1%. La recta de correlación de las concentraciones obtenidas con el método de extracción vibración con las obtenidas en el método de referencia presenta un coeficiente de determinación de 0,98, una pendiente de 0,99 y un error asociado de 5,28 µg/m³, siendo la mejor recta de correlación.

En el caso del captador Radiello para medir NO₂ se determina que el mejor método de extracción del nitrito es el método de extracción por ultrasonidos. Dicho método presenta mayores valores del coeficiente de captación con una menor desviación estándar (78 ± 4 cm³/min), una desviación promedio de 3,8%, una precisión promedio de 10,8% y una exactitud promedio de 5,2%. La recta de correlación de las concentraciones obtenidas con el método de extracción ultrasonidos y las obtenidas en el método de referencia presenta un coeficiente de determinación de 0,99, un error asociado de 1,16 µg/m³ y una pendiente de 0,99, siendo la mejor recta de correlación.

9.2.2. OPTIMIZACIÓN DE CARCASAS PROTECTORAS

Tras realizar los ensayos de optimización de la carcassa protectora para el captador pasivo Ogawa se determina que la mejor carcassa es la Tipo G puesto que ofrece valores del coeficiente de captación de 34 ± 14 cm³/min, una desviación promedio de 26,9%, una precisión del 12,3% y una exactitud del 27,4%. Esta carcassa, al igual que las otras dos estudiadas cumple con el criterio CEN,

sin embargo, debido a la elevada desviación estándar de la exactitud obtenida en las pruebas (23%) puede que en algunas ocasiones no se cumpla con los límites del CEN.

La recta de correlación de las concentraciones obtenidas con el captador Ogawa en la carcasa Tipo G no es la mejor resultados ofrece, comparado con la carcasa Tipo C, pero los malos resultados de precisión y exactitud de esta última hacen decantar el resultado hacia la selección de la carcasa Tipo G.

9.2.3. OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN

Se han realizado ensayos para determinar el tiempo óptimo de exposición de los captadores.

En el caso del captador Ogawa para medir ozono se determina que el tiempo óptimo de exposición en el campo es el semanal. Con exposiciones semanales obtenemos una desviación promedio de 3,2%, una precisión promedio de 10,0% y una exactitud promedio de 3,4%. La recta de correlación de las concentraciones obtenidas semanalmente con las obtenidas en el método de referencia presenta un coeficiente de determinación de 0,94, un error asociado de 4,27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y una pendiente de 1, siendo la mejor recta de correlación.

En el caso del captador Radiello para medir ozono se determina que el tiempo óptimo de exposición en el campo es el quincenal. Con exposiciones quincenales obtenemos una desviación promedio de 19,1%, una precisión promedio de 5,1% y una exactitud promedio de 26,8%. La recta de correlación de las concentraciones obtenidas semanalmente con las obtenidas en el método de referencia presenta un coeficiente de determinación de 0,73, un error asociado de 19,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y una pendiente de 0,95. Los valores semanales están muy ajustados a los valores quincenales.

En el caso del captador Radiello para medir dióxido de nitrógeno se determina que el tiempo óptimo de exposición en el campo es el semanal. Con exposiciones semanales obtenemos una desviación promedio de 0,9%, una precisión promedio de 10,1% y una exactitud promedio de 2,7%. La recta de correlación de las concentraciones obtenidas semanalmente con las obtenidas en el método de referencia presenta un coeficiente de determinación de 0,99, un error asociado de 0,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y una pendiente de 1,00. Los valores semanales están muy ajustados a los valores quincenales.

9.3. DESARROLLO DE NUEVOS CAPTADORES PASIVOS

9.3.1. PROPUESTA DE NUEVOS CAPTADORES

Se han desarrollado dos captadores pasivos nuevos, uno para medir ozono denominado ZA y otro para medir dióxido de nitrógeno denominado ZN. Dichos captadores se han diseñado basándose en la geometría de placa o disco. El principio químico en el caso del captador ZA es el mismo principio que el empleado en los captadores pasivos Ogawa, mientras que el captador pasivo ZN para medir NO_2 se basa en el mismo principio que el captador pasivo Radiello.

Se han caracterizado ambos captadores nuevos. Se ha determinado el coeficiente de captación del captador pasivo ZA resultando ser un valor promedio de $54 \pm 7 \text{ cm}^3/\text{min}$, mostrándose muy estable a lo largo de los periodos y puntos de muestreo analizados. Se ha determinado la desviación promedio del captador en 14,9%, una precisión del 17,3% y una exactitud del 15,2%. La recta de correlación entre los valores de ozono proporcionados por el método de referencia y el captador ZA tiene un coeficiente de determinación de 0,87, una pendiente de 0,99 y un error asociado de 9,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Según estos resultados, el nuevo captador cumple con el criterio establecido por NIOSH y por el CEN.

El captador pasivo ZN presenta un coeficiente de captación promedio de $61 \pm 13 \text{ cm}^3/\text{min}$. Se ha estudiado y se ha visto que dicho captador pasivo depende de algunas variables meteorológicas

fácilmente medibles como son la dirección del viento, la temperatura, la humedad relativa y la presión. Se ha establecido un modelo matemático que explica la variación del coeficiente de captación con la temperatura y la humedad relativa, presentado un coeficiente de correlación de 0,87 y un error de la estimación de 17,8 cm³/min. Se ha determinado la desviación promedio del captador en 14,8%, una precisión del 6,5% y una exactitud del 15,9%. Según estos resultados, el nuevo captador cumple con el criterio establecido por NIOSH y por el CEN. La recta de correlación entre los valores de NO₂ proporcionados por el método de referencia y el captador ZN tiene un coeficiente de determinación de 0,87, una pendiente de 0,99, un error de 2,96 µg/m³ y una pendiente de 0,99. Por lo tanto se estiman correctamente las concentraciones de NO₂ y además, cabe destacar que el nuevo captador tiene un buen comportamiento en intervalos de concentración de NO₂ bajos, cosa que el captador pasivo Radiello no.

9.3.2. ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN DE NUEVOS CAPTADORES

Se han realizado ensayos de campo para optimizar la cantidad de disolución captadora con la que se deben impregnar los filtros para los captadores pasivos ZA y ZN. La mejor combinación del coeficiente de captación y de precisión de la medida se alcanza con el captador ZA con una cantidad de 400 µl, presentando valores del coeficiente de captación de 61,1 cm³/min y una precisión de 6,5%. En el caso de los captadores pasivos ZN la cantidad óptima de disolución impregnante son 600 µl, con valores del coeficiente de captación de 99,2 cm³/min y una precisión de 5,4%.

Se han realizado también estudios con los captadores pasivos ZA y ZN para optimizar el uso de las carcasas. En el caso del captador ZA para medida de ozono se han ensayado las carcasas Tipo G, Tipo C y Tipo B. De entre las tres, se ha seleccionado la carcasa Tipo G puesto que da mejores resultados conjuntamente con respecto a las otras dos carcasas ensayadas.

En el caso del captador pasivo ZN se ha optimizado la carcasa probando las carcasas Tipo G y Tipo R. Ambas carcasas presentan resultados similares. Sin embargo, la carcasa Tipo R presenta un inconveniente, su dependencia con la dirección del viento, lo cual unido a la velocidad con la que sople el viento afectará en mayor medida a las medidas realizadas con dicha carcasa. Por lo tanto se propone utilizar la carcasa Tipo G.

9.4. INTERCOMPARACIÓN DE CAPTADORES PASIVOS

9.4.1. INTERCOMPARACIÓN DE CAPTADORES PASIVOS MEDIDA DE OZONO

9.4.1.1. Intercomparación de captadores en medidas semanales

Se ha realizado un ejercicio de Intercomparación de los captadores pasivos utilizados en la realización del presente estudio (Ogawa y Radiello) con el nuevo captador pasivo desarrollado y optimizado (ZA-400) y con otros dos modelos comerciales disponibles en el mercado (Analyst y Passam). En la Intercomparación se ha analizado los valores del coeficiente de captación, la precisión, desviación y exactitud y los resultados de las rectas de correlación obtenidas entre los valores de ozono medidos con el analizador de referencia y los valores de ozono obtenido con cada uno de los cinco captadores pasivos propuestos.

El captador que mejor coeficiente de captación presenta es el captador nuevo ZA-400 con un valor de 61,1 cm³/min frente al captador que menor coeficiente de captación presenta que es el Passam con 0,85 cm³/min.

El captador pasivo Radiello es el que mejor resultados de desviación presenta con un 7%. El captador Passam es el que peor resultado de desviación muestra con un valor del 80%. Los

captadores pasivos que mejores resultados de precisión ofrecen son Radiello (4,5%), Passam (4,8%) y ZA-400 (5,6%). Sin embargo, el captador Analyst es el que peor comportamiento muestra alcanzando precisiones del orden del 60%.

La exactitud del captador pasivo Radiello es la mejor (9,5%) seguida de la exactitud del captador pasivo Ogawa (16,8%). Ambas cumplen con el criterio tanto del NIOSH del 25% (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998) como del CEN del 30% (CEN). El caso de los captadores Passam y Analyst son los que peor comportamiento tienen puesto que la exactitud de ambos métodos está en torno al 80% en el primer caso y en torno al 50% en el segundo.

La recta de correlación que mejores resultados ofrece tanto en valor del coeficiente de determinación como en la pendiente de la recta es la del captador pasivo Radiello ($R^2=0,96$, error $3,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y pendiente $0,99$). El captador pasivo Analyst infraestima las concentraciones de ozono en un 60%, el coeficiente de determinación es de $0,42$ y el error asociado de $9,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

De los resultados del ejercicio de Intercomparación, el captador pasivo Radiello es el que mejor comportamiento muestra, siendo el Analyst el que peor resultados ofrece.

9.4.1.2. Intercomparación de captadores en medidas quincenales

Se ha intercomparado además, los mismos captadores en medidas quincenales. En este caso, excepto en el captador pasivo ZA-400, disminuyen los valores de desviación, precisión y exactitud, indicando que las medidas quincenales favorecen la bondad de los resultados obtenidos con los captadores.

La desviación del captador pasivo Passam mejora enormemente al realizar medidas quincenales disminuyendo desde 80,8% hasta 12,1%. Con el captador pasivo Analyst también sucede algo similar, aunque menos pronunciado descendiendo desde 49,9% hasta 27,0%. El captador pasivo Radiello sigue siendo el que mejores valores de desviación presenta (4,5%).

La precisión del captador Analyst mejora ligeramente al realizar medidas quincenales, pues desciende del 60,3% hasta un 42%. Sin embargo, la precisión del captador Passam empeora algunos puntos puesto que aumenta desde el 4,8% hasta un 18,1%. El resto de los captadores mantiene los valores de precisión prácticamente inalterados, siendo el captador pasivo Radiello el que mejores resultados de precisión presenta (2,4%).

Excepto en el caso del captador ZA-400, todos los captadores pasivos también mejoran la exactitud en las medidas quincenales. El caso más acusado es el del captador pasivo Passam que pasa de presentar una exactitud promedio del 80% en las medidas semanales a una exactitud del 12% en las medidas quincenales. Según los datos obtenidos, los captadores pasivos Radiello, Passam y Ogawa cumplen con el criterio tanto de NIOSH del 25% (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998) como del CEN del 30% (CEN). El captador Analyst sólo cumple con el criterio del CEN y el captador pasivo ZA-400 no cumple con ninguno de ellos en medidas quincenales.

La recta que mejor respuesta presenta de todas vuelve a ser en este caso la recta del captador pasivo Radiello con coeficiente de determinación de $0,99$, error de $2,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y pendiente de $0,99$. En segundo lugar se observa el comportamiento, positivamente mejorado del captador pasivo Passam respecto a los resultados semanales. En las medidas quincenales presenta una recta de correlación de pendiente $0,98$, un error de $6,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y coeficiente de determinación de $0,92$. En este orden de magnitud también se aprecian los resultados ofrecidos por el captador pasivo Ogawa con coeficiente de correlación de $0,8$, error de $11,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y pendiente de $0,98$. El captador pasivo ZA-400 sobreestima un 35% los valores de ozono medidos con un 91% de confianza en la medida y un error de $9,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el captador pasivo Analyst infraestima los valores en un 26% y con coeficientes de determinación de $0,84$ y un error asociado a la estimación de $7,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

De estos resultados presentados se puede concluir que los resultados del ejercicio de Intercomparación muestran que el captador Radiello es el mejor tanto en las medidas semanales como quincenales. El captador pasivo ZA-400 se comporta mejor en exposiciones semanales que en quincenales. Los captadores pasivos Passam y Analyst mejoran considerablemente los resultados ofrecidos con medidas quincenales, aunque más satisfactoriamente el primero.

9.4.2. INTERCOMPARACIÓN DE CAPTADORES PASIVOS MEDIDA DE NO₂

9.4.2.1. Intercomparación de captadores en medidas semanales

Se ha realizado un ejercicio de Intercomparación del captador pasivo utilizado en la realización del presente estudio (Radiello) con el nuevo captador pasivo desarrollado y optimizado (ZN-600) y con otros tres modelos comerciales disponibles en el mercado (Ogawa, Analyst y Passam).

El captador que mejor coeficiente de captación presenta es el captador nuevo ZN-600 con un valor de 47,9 cm³/min frente al captador que menor coeficiente de captación presenta que es el Passam con 0,85 cm³/min.

El captador pasivo Ogawa es el que mejor resultados de desviación presenta con un 13,3% mientras que el captador Passam es el que peor resultado de desviación muestra con un valor del 62%. Los captadores pasivos que mejores resultados de precisión ofrecen son ZN-600 (6,6%) y Radiello (7,0%). El captador Analyst es el que peores resultados de precisión muestra con un 97,9%.

La exactitud del captador pasivo Radiello es la mejor (22,9%) cumpliendo con el criterio tanto del NIOSH del 25% (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998) y del CEN del 30% (CEN). El captador pasivo ZN-600 (26,7%) no cumple con el criterio de NIOSH, pero sí cumple con el criterio CEN. El captador Ogawa no cumple con ninguno de los dos criterios, pero su valor de exactitud es muy próximo al 30%. El resto de captadores no cumple con ninguno de los criterios propuestos, alcanzando valores de exactitud de 50 y 60%.

La recta de correlación que mejores resultados ofrece tanto en valor del coeficiente de determinación como en la pendiente de la recta es la del captador pasivo Radiello ($R^2=0,86$, error de 5,02 µg/m³ y pendiente 0,88). El captador pasivo Passam infraestima las concentraciones un 65% y presenta un coeficiente de correlación de 0,78 y lleva un error asociado de 2,52 µg/m³.

De los resultados del ejercicio de Intercomparación, el captador pasivo Radiello y el captador ZN-600 son los que mejor comportamiento muestran, siendo el Analyst el que peor resultados ofrece en general.

9.4.2.2. Intercomparación de captadores en medidas quincenales

Se ha intercomparado además, los mismos captadores en medidas quincenales. En este caso, excepto en el captador pasivo ZN-600, aumentan los valores de desviación, precisión y exactitud, indicando que las medidas quincenales no favorecen la bondad de los resultados obtenidos con los captadores.

Las desviaciones aumentan en general, excepto en el caso de ZN-600, pero este aumento es muy importante en el captador Ogawa, puesto que asciende desde 13,3% hasta 114,8%. Por otro lado, los valores de precisión mejoran en las medidas quincenales, siendo el caso de las medidas realizadas con el captador Analyst el más considerable, reduciendo el valor de precisión desde 97,9% hasta 10,1%. Según los datos obtenidos, el captador pasivo Ogawa (14,0%) cumple con el criterio tanto de NIOSH del 25% (Bartley, 2001; Kennedy et al., 1998) como del CEN del 30% (CEN), siendo además el único que mejora el resultado con las medidas quincenales. El captador Analyst (57,2%) y el captador Passam (78,7%) no cumplen con ninguno de ellos, mientras que los captadores Radiello (29,7%) y ZN-600 (25,7%) sólo cumplen con el criterio CEN.

La recta que mejor respuesta presenta de todas vuelve a ser en este caso la recta del captador pasivo ZN-600 y del captador pasivo Radiello con coeficiente de determinación de 0,85 y 0,75 respectivamente, errores de $4,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $8,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y pendientes de 0,86 y 0,83. Esto implica que se produzca una infraestimación de los niveles de NO_2 de entre el 14% y el 17%. Por otro lado apreciamos que el captador Passam infraestima los niveles de NO_2 considerablemente (80%). Sin embargo, presenta un coeficiente de determinación bastante bondadoso con un valor de 0,94 y un error de $0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Finalmente, los captadores Analyst y Ogawa sobrevaloran las concentraciones de dióxido de nitrógeno. El primero da valores un 60% superiores y el segundo un 84% superior. En el caso del captador Analyst la recta de correlación tiene un coeficiente de determinación muy bueno ($R^2 = 0,97$) y un error asociado de $4,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero el captador pasivo Ogawa es el que peor coeficiente de determinación presenta de los cinco captadores pasivos estudiados ($R^2 = 0,67$) y el mayor error $33,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

De estos resultados presentados se puede concluir que los resultados del ejercicio de Intercomparación muestran que los captadores Radiello y ZN-600 son los mejor tanto en las medidas semanales como quincenales. El captador pasivo Ogawa se comporta mejor en exposiciones semanales que en quincenales y los captadores pasivos Passam y Analyst no ofrecen resultados satisfactorios ni en medidas semanales ni en medidas quincenales.

9.5. ESTUDIO DE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO

9.5.1. DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE OZONO

Se han determinado los niveles de ozono troposférico obtenidos a partir de las medidas realizadas con los captadores pasivos Ogawa y Radiello en las campañas de muestreo Verano 2001, Invierno 2002, Verano 2002 y Verano 2003.

También se han conseguido los niveles de ozono proporcionados por las estaciones de referencia propiedad de la Conselleria de Medi Ambient de la Generalitat Valenciana para las mismas campañas de muestreo.

Se ha visto que la evolución de los resultados promedio de cada uno de los periodos de muestreo obtenidos con los captadores pasivos siguen las mismas tendencias que los valores promedio de cada periodo calculados a partir de los datos en continuo obtenidos a partir de los analizadores de referencia. Esto se ha constatado en cada una de las cuatro campañas de muestreo.

Se han obtenido las rectas de correlación de los datos promedio obtenidos con cada uno de los dos captadores pasivos frente al método de referencia. Ambas rectas son buenas, con coeficientes de determinación de 0,63 en el caso del Método Radiello y de 0,61 en el caso del método Ogawa. En ambos casos, se produce una subestimación de los niveles de ozono, como ya se ha apuntado anteriormente, siendo en ambos casos la pendiente de la recta 0,85. Los errores típicos de la estimación suponen $9,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el caso del Método Ogawa y un error de $7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso del Método Radiello.

Se han dibujado con el programa Surfer 7,0 (Surfer) tres mapas de isoconcentración en cada campaña de muestreo (Ogawa, Radiello y Referencia). Se puede observar que los mapas dibujados que tienen mayor detalle son aquellos correspondientes a los dos métodos de medida pasivos frente a los dibujados a partir de los datos de referencia. Esto es debido a que los mapas de referencia tienen un menor número de puntos, por lo que la resolución espacial que ofrecen es peor. Observamos en los mapas de referencia, que a medida que se van incorporando estaciones nuevas, los mapas van mejorando su resolución espacial. Este hecho se aprecia perfectamente en el mapa

de referencia correspondiente al verano 2003, donde al haber instalado una estación de referencia en L'Alcora, aparece un foco frío en esa zona que antes no era capaz de predecir.

Observando estos mapas se aprecia que los menores valores de concentración de ozono se registran en todos los casos en la zona de Castellón y sus alrededores, aumentando la concentración a medida que nos alejamos hacia el interior. Las concentraciones registradas en lugares próximos a focos de precursores son generalmente inferiores al resto del área donde no hay precursores, principalmente debido al efecto de sumidero del ozono que realiza el monóxido de nitrógeno. (WHO, 2000b). En este sentido, los menores niveles de ozono se producen en las proximidades de Fuentes emisoras de NO (Monn, 2001; Winner et al., 1989).

Analizando los mapas obtenidos a partir de método pasivo Ogawa, vemos como en todos los casos identifica un foco frío de ozono en la zona de Castellón y de los alrededores meridionales (40-44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2001, 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Invierno 2002, 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2002 y 34-44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2003), mientras que las zonas de elevadas concentraciones de ozono las sitúa en la zona de Penyeta y del Desert de les Palmes (56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2001, 58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Invierno 2002, 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2002 y 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2003) y también en la zona interior (60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2001, 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Invierno 2002, 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2002 y 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2003). En el caso de los mapas de los veranos 2002 y 2003, aparece un foco frío situado en el eje de la cerámica Onda-Alcora (64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2002 y 42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2003), y en verano 2003 también en la zona de Cabanes (26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Verano 2003). En el caso de los mapas dibujados a partir de los datos ofrecidos por el método pasivo Radiello las interpretaciones son muy similares a las realizadas para los mapas obtenidos con el método Ogawa. Sin embargo, en este caso, el foco frío centrado en el área cerámica ya se identifica desde el primer momento en el verano de 2001.

Los valores medidos en la costa son consistentes con los valores naturales de fondo de ozono descritos por WHO, los cuales están en el intervalo de 40-70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nivel promedio anual (WHO, 2000b), en el intervalo de valores de la red EMEP en Italia los cuales están entre 45-80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en época estival (Buffoni, 2002) y en el intervalo de 20-80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nivel promedio anual en latitudes medias del Hemisferio Norte según una revisión realizada por Vingarzan (Vingarzan, 2004). En zonas del interior, en algunas campañas se supera el nivel superior de fondo establecido por WHO, por lo que podemos afirmar que dichas áreas se encuentran contaminadas debido a la emisión de precursores en la zona de Castellón y alrededores, el área cerámica, el polígono industrial "Serrallo" y las carreteras, y que debido al transporte atmosférico se recogen en estas zonas alejadas de las fuentes de precursores viento arriba el contaminante secundario.

Estos resultados son consistentes con la bibliografía donde se describe que las áreas rurales alejadas de los grandes centros urbanos e industriales tienden a tener niveles más elevados de ozono durante más tiempo, puesto que las masas contaminadas de aire son transportadas viento arriba de los centros urbanos e industriales mientras se favorece la generación fotoquímica del ozono, al no existir sumideros de precursores del ozono (Skelly et al., 2001).

Aunque los datos recogidos están en el intervalo de nivel de fondo reportados en la bibliografía, los datos que encontramos en los identificados focos calientes y áreas con elevado ozono se encuentran en el intervalo de concentraciones medidas en Madrid en 2002, los cuales se encuentran entre 48-105 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Galan Madruga et al., 2001). Por lo tanto, al igual que ocurre en Madrid, en estas zonas del área de estudio se consideran áreas afectadas de ozono, como ya se verá al tratar los efectos ocasionados por el ozono en la salud, la vegetación y los materiales. Por otro lado, cabe recordar que a pesar de ser concentraciones de ozono elevadas, hay otros lugares que se ven más afectados de elevados niveles de ozono, como son Los Ángeles (600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ valor horario) o Ciudad de México (800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ valor horario)(Baird, 2001).

9.5.2. DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE NO₂

Se han determinado los niveles de NO₂ obtenidos a partir de las medidas realizadas con el captador pasivo Radiello en las campañas de muestreo Verano 2001, Invierno 2002, Verano 2002 y Verano 2003. Se han conseguido también los niveles de NO₂ proporcionados por las estaciones de referencia propiedad de la Conselleria de Medi Ambient de la Generalitat Valenciana para las mismas campañas de muestreo.

Se ha visto que la evolución de los resultados promedio de cada uno de los periodos de muestreo obtenidos con los captadores pasivos siguen las mismas tendencias que los valores promedio de cada periodo calculados a partir de los datos en continuo obtenidos a partir de los analizadores de referencia. Esto se ha constatado en cada una de las cuatro campañas de muestreo.

Se ha obtenido una recta muy buena de correlación de los datos promedio obtenidos con el captador pasivo frente al método de referencia. La recta tiene un coeficiente de determinación de 0,65, una pendiente de la recta de 1,24 y un errores típicos de la estimación de 8,4 µg/m³.

Observando los mapas dibujados en cada campaña de muestreo se aprecia que los mayores valores de concentración de NO₂ se registran en todos los casos en la zona de Castellón y sus alrededores (40 µg/m³ en Verano 2001,2002 y 2003, 60 µg/m³ en Invierno 2002), disminuyendo la concentración a medida que nos alejamos hacia el interior (10-14 µg/m³ todas las campañas). En el caso de los mapas dibujados a partir de los niveles de NO₂ obtenidos con el Método Radiello, se observa además un área longitudinal correspondiente con la Autopista A-7, la carretera N-340 (40-50 µg/m³ en Verano 2001,2002 y 2003, 70 µg/m³ en Invierno 2002) y otra área correspondiente a la carretera de Castellón a Alcora (30-40 µg/m³ en Verano 2001,2002 y 2003, 50 µg/m³ en Invierno 2002), la cual es representante de una carretera asociada al sector cerámico. De esto se deduce que los mapas resultantes de los datos del Método Radiello tienen mayor detalle que aquellos dibujados a partir de los datos de referencia debido al mayor número de puntos que aumentan considerablemente la resolución espacial.

Los valores medidos en zonas alejas de núcleos urbanos y de carreteras, zona interior del área de estudio, son consistentes con los valores naturales de fondo de NO₂, los cuales están en el intervalo de 0,4-9,4 µg/m³, mientras que los valores medidos en carreteras y zonas urbanas también se encuentran dentro del intervalo de concentraciones anuales promedio de NO₂ en zonas urbanas, 20-90 µg/m³ (WHO, 2000a). Los valores registrados en el interior son similares a los registrados en las estaciones EMEP/CAMP de España, las cuales están entre 3-8 µg/m³ (MIMAM, 2003).

Por otro lado, se aprecia un incremento de las concentraciones de NO₂ de verano a invierno. Este aumento puede ser atribuible a dos razones principales. La primera es que existe una mayor generación de NO₂ en invierno debido a un mayor consumo de energía, por lo que la contribución de la central térmica al aporte de NO₂ será mayor en esta época del año. Además, la actividad económica en el área de estudio es mayor en invierno que en verano, puesto que los meses estivales son propicios para las vacaciones y como consecuencia desciende la actividad. Este hecho provoca que en verano descienda las emisiones de NO₂ a la atmósfera consecuencia de la reducción en tráfico de materias primas y producto terminado, así como de trabajadores en todo el área de influencia de la industria cerámica. Por lo tanto, en invierno se producen mayores emisiones de NO₂ debido al mayor consumo de energía, mayor transporte de mercancías y mayor actividad de las fábricas. La segunda razón para el descenso de los niveles de NO₂ en la época estival es el incremento de horas de sol y de la radiación solar, la cual favorece las reacciones fotoquímicas que consumen NO₂ para producir ozono troposférico. Como consecuencia de ambos factores, las concentraciones de NO₂ en verano son menores siempre a las concentraciones en invierno.

9.5.3. DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO

Se ha determinado las relaciones existentes entre los niveles de ozono y dióxido de nitrógeno. Para ello se ha obtenido una matriz de correlación en la que se aprecia que los niveles de ozono están correlacionados negativamente con los niveles de NO₂ tanto en los resultados ofrecidos por el método de referencia como por el método pasivo. Cabe decir que la correlación del método de referencia es significativa en un 99% y la del método pasivo es significativa en un 95%.

En ambos casos los valores se han podido ajustar a una recta. En el caso de la recta obtenida con los datos del método de referencia obtenemos un coeficiente de determinación de 0,20 con un error de 0,16 µg/m³ y en el caso del método de Radiello un coeficiente de 0,25 con un error de 0,27 µg/m³.

Observando los mapas de isoconcentraciones de ozono y dióxido de nitrógeno se aprecia que los mapas de ozono troposférico y los de NO₂ son prácticamente la misma imagen, una en positivo y la otra en negativo. Es decir, en el caso del ozono troposférico se aprecia que los niveles más elevados se registran en la zona interior del área estudiada, mientras que en esta área es donde se miden los niveles más bajos de NO₂. Por otro lado, en la zona de la costa, y más concretamente en la zona de Castellón y los alrededores se observa que existe un foco frío de ozono, que en el NO₂ es un foco caliente de contaminación. Observando los mapas a) y b) presentados en la Figura 8.211 se observa que aparece un foco caliente de concentración de NO₂ en el área de Alcora y Ribesalbes, mientras que en el caso del mapa de ozono, esta área representa un foco frío de ozono. Si atendemos a los mapas c) y d) presentados en la Figura 8.211 sucede algo parecido, pero en este caso en el área de La Barona y Peñeta, con un foco frío de NO₂ y un foco caliente de ozono. Por lo tanto, se demuestra que ambos contaminantes están inversamente correlacionados y por lo tanto se confirma la relación existente entre contaminante precursor (NO₂) y contaminante secundario (O₃).

9.5.4. EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO

Con los datos cedidos por la Generalitat Valenciana de los analizadores de referencia localizados en el área de estudio desde el año 1994 hasta el año 2003 se han analizado las tendencias anuales, estacionales y horarias de los niveles de ozono y de NO₂.

9.5.4.1. Evolución de los niveles de ozono

La evolución anual de los datos promedio de ozono es en general constante en todas las estaciones, sin embargo en la estación de Onda se aprecia una tendencia creciente y en Penyeta una tendencia decreciente. Observando los mapas de isoconcentraciones se aprecia como en todos los años se identifica un área de menor concentración de ozono en la zona de Castellón ciudad. Desde esta área fría de ozono, los niveles van aumentando hacia el interior observándose el área de mayor niveles de ozono siempre en la zona norte interior. Por otro lado, se aprecia como al aumentar el número de puntos de referencia, el mapa aumenta en definición identificando nuevas zonas frías y calientes. Este es el caso del año 2003, en el cual se identifica también otro foco frío de ozono (bajos niveles de ozono) en la zona cerámica industrial de L'Alcora.

Observando la tendencia estacional se aprecia como los niveles de ozono varían a lo largo de las distintas estaciones. En primavera se observa que hay más zonas afectadas por altos niveles de ozono, a pesar de que los máximos absolutos de ozono se alcanzan en verano. Por otro lado, los valores mínimos de ozono se registran en la época de otoño. Esta variación de los niveles de ozono a lo largo del año ha sido descrita en la bibliografía como un incremento de la formación de ozono rápidamente en la época de primavera y un descenso rápido en la segunda mitad del verano

(Buffoni, 2002). Esta variación es además consistente con los valores registrados en un estudio realizado en Canada desde 1986 a 1993 (Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

Atendiendo a la distribución espacial de la tendencia estacional, en todos los casos, se registran los menores valores de ozono en el área de Castellón ciudad y su entorno inmediato. Los niveles de ozono aumentan hacia al interior alcanzando sus valores máximos en la zona norte interior. Por otro lado se identifica otra zona claramente diferenciada que corresponde con el área cerámica industrial de L'Alcora. En esta zona se aprecia claramente un foco frío de ozono en verano que se mantiene también en otoño.

Observando la evolución horaria en las estaciones de referencia, en todos los casos se aprecia la curva típica del ozono troposférico, en la cual se observa un máximo que empieza a aparecer a partir de las 8:00 h y alcanza su punto máximo entre las 12:00 h y las 18:00 h para luego disminuir en el atardecer. También se aprecia como en Vilafranca, Onda y Penyeta el nivel de fondo de ozono es superior al de las restantes estaciones. Las estaciones de Castellón ciudad y de L'Alcora son aquellas donde el máximo alcanzado es menor. Esta variación de los niveles de ozono a lo largo del día ha sido ampliamente descrita en la bibliografía (Brasseur et al., 1999; Fenger et al., 1999; Finlaysonpitts and Pitts, 1993; Goody, 1995; Health-Canada and Environment-Canada, 1999).

9.5.4.2. Evolución de los niveles de NO₂

Observando la tendencia anual de los niveles de dióxido de nitrógeno se aprecia como en algunas estaciones se presentan variaciones (Ermita, Onda y Penyeta), otras se mantienen aproximadamente constantes (Vilafranca) y en otras se aprecia una tendencia ascendente, como en el caso de Castellón y el Grao. Observando la distribución de las concentraciones se aprecia como en todos los años se identifica un área de mayor concentración de NO₂ en la zona de Castellón ciudad. Esta área se va definiendo mejor a medida que incrementamos el número de estaciones de referencia. Desde esta área caliente de NO₂, los niveles van disminuyendo hacia el interior observándose el área de menores niveles de NO₂ siempre en la zona norte interior. En el año 2003, al haber mayor número de estaciones de referencia, se identifican dos focos calientes más de NO₂ (altos niveles de NO₂) en la zona cerámica industrial de L'Alcora y en la zona de Benicassim

Observando la tendencia estacional se aprecia como los niveles de NO₂ varían a lo largo de las distintas estaciones siendo máximos en invierno y mínimos en verano. En todos los casos, se registran los mayores valores de NO₂ en el área de Castellón ciudad y su entorno inmediato. Los niveles de NO₂ disminuyen hacia al interior alcanzando sus valores mínimos en la zona norte interior. Por otro lado se identifican otras dos zonas claramente diferenciadas que corresponde con el área cerámica industrial de L'Alcora y con la estación de medida de Benicassim. Por otro lado, en el caso de Penyeta, a pesar de encontrarse entre estas tres zonas identificadas como focos calientes de NO₂ (Castellón, L'Alcora y Benicassim) no se encuentra afectada de elevados niveles de NO₂ debido a que se encuentra en la colina Penyeta Roja.

Atendiendo a la evolución horaria de los datos promedio de NO₂ se aprecia la curva típica del NO₂, en la cual se aprecian dos máximos correspondientes a la franja 7-8 horas y 18-20 horas. Este comportamiento es el patrón horario típico, en el cual sobre una base de bajas concentraciones de fondo, se superponen dos picos de mayor concentración de NO₂ correspondiente a las emisiones del tráfico de las horas punta (WHO, 2000a).

Junto con este comportamiento general, se aprecian unos comportamientos ligeramente diferentes en otras estaciones. Este es el caso de Benicassim, donde el segundo máximo aparece a partir de las 20 horas y se prolonga hasta las 23 horas. Por otro lado, en Alcora y Onda los dos máximos alcanzan niveles muy próximos al valle de media tarde. Es decir, los niveles son más uniformes a lo largo del día. Observando los mapas se aprecia como los niveles de NO₂ varían a lo largo de las horas del día observando el máximo absoluto a las 08:00 h. Por otro lado, también se comprueba la existencia de otro foco caliente de NO₂ en la zona de Benicassim y zona costera al

norte de Castellón. Este foco varía a lo largo de las distintas horas del día, comenzando a surgir a partir de las 20:00 horas y manteniéndose hasta 08:00 h. Desde las 8:00 h hasta las 20:00 h este foco caliente no se distingue de los alrededores.

9.6. EFECTOS EN LA VEGETACIÓN

9.6.1. ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO

9.6.1.1. Estimación de pérdidas de cosechas de cultivos

Se aprecia que el cultivo que más sensibilidad presenta ante el ozono es el tomate, alcanzando pérdidas que superan el 40% de la cosecha. El segundo cultivo que más se ve afectado es el trigo con un 25% de pérdidas en la producción, seguido por los melones y las cebollas con pérdidas en torno al 15%. Las pérdidas de las uvas y los limones son alrededor del 10%, mientras que las patatas, alfalfa y las naranjas son alrededor del 7% de su producción.

Estos resultados son consistentes con la estimación de pérdidas de cultivos realizada por Olszyk en 1989 en las áreas menos contaminadas de California (Olszyk, 1989).

9.6.1.2. Estimación de daños en cosechas de árboles frutales

Analizando los datos del año 2003, como ejemplo de los tres años, puesto que siguen los tres la misma tendencia, se aprecia que existen determinados frutales que se ven muy poco influenciados por las concentraciones de ozono. Este es el caso del melocotón, nectarina y cereza. Otros frutales, sí que sufren daños en las tres características estudiadas, como son la ciruela, el albaricoque y la manzana. Finalmente, encontramos dos frutales que ven afectadas algunas de las características, pero en los que otras permanecen prácticamente inalterables. Este es el caso de la almendra que presenta poco efecto en la asimilación neta de CO₂ en las hojas y la pera con la conductancia estomatal.

Los datos que analizados no pueden relacionarse directamente con pérdidas en la producción de los frutales. Sin embargo, daños en la asimilación neta del CO₂ por las hojas, disminución en la conductancia estomatal y descenso en la velocidad de crecimiento transversal del tronco, probablemente redundarán en una disminución de la producción de las cosechas. El frutal que más se cultiva en la provincia es el almendro, el cual veía disminuidas dos de las tres características estudiadas. El melocotón, el segundo más producido no sufría apenas efectos consecuencia del ozono. Sin embargo, el tercer y cuarto frutal más cultivados, ciruelas y albaricoques, veían disminuidas las tres características, por lo que se espera que repercuta en la cosecha de los frutos.

9.6.1.3. Estimación daños en vegetación según criterio UNECE ICP

La UNE-ICP establece niveles críticos para cultivos agrícolas, hortícolas, vegetación (semi)natural y bosques. Los mapas obtenidos a partir del AOT40 estiman que se producen efectos en los cultivos agrícolas en todo el área en los años 2001, 2002 y 2003. En el caso de los cultivos hortícolas se estima que en el periodo de Marzo al 15 de Junio habrá daños en todo el área excepto en Burriana y alrededores en el año 2001, mientras que esa misma área donde no se estiman daños se amplía a Ribesalbes, Castellón, Cabanes y Oropesa en el año 2002 y 2003. En el caso de los cultivos hortícolas cultivados en el periodo 15 de junio a septiembre, se esperan daños en todo el área de estudio los años 2001 y 2003, y sólo en el año 2002 aparece un área centrada en Burriana

que no sufre daños. Por lo tanto, los cultivos hortícolas cultivados en este segundo periodo sufrirán más daños que los cultivados en el primer periodo. Atendiendo a los daños en la vegetación (semi)natural y en los bosques se estiman daños en toda el área los tres años estudiados.

Los datos presentados están en consonancia con los resultados ofrecidos por el informe del UNECE-ICP "The Condition of Forests in Europe" en el cual se describe que el 95% de los puntos de monitoreo superan el nivel crítico de $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (UNECE, 2004) y el informe "Impacts of Ozone on Natural Vegetation" en el cual se indica que el 70% de los puntos de monitoreo supera el nivel crítico de $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (UNECE).

9.6.1.4. Estimación daños en vegetación según criterio Organización Mundial de la Salud (WHO)

La Organización Mundial de la salud establece niveles críticos para la protección de la vegetación, los bosques y los cultivos. Los daños en los cultivos y vegetación (semi-)natural son los mismos que los estimados según el criterio UNECE-ICP, puesto que los niveles críticos son los mismos. En el caso del nivel de protección de los bosques, la WHO establece un nivel más laxo que la anterior, por lo que en este caso tendremos estimación de daños en todo el área de estudio en el año 2002, la aparición de un área donde no se estiman daños en Burriana y alrededores en el año 2001 y la ampliación de esta área en el año 2003 hasta Ribesalbes, Cabanes y Oropesa.

En general, los resultados de daños ocasionados por el ozono son consistentes con la bibliografía. Buffoni en 2002 describía que en un estudio realizado para el National Integrated Programme for Forest Ecosystem Monitoring (CONECOFOR) realizado desde 1996 a 2000 describía que se superaba en todo el área de estudio el límite establecido de protección de los ecosistemas (Buffoni, 2002).

9.6.1.5. Estimación daños en vegetación según Directiva 2002/3/EC y RD 1796/2003 relativos al ozono en aire ambiente

La Directiva 2002/03/EC y el RD 1796/2003 establecen valores objetivo, valores objetivo a largo plazo y niveles contenidos en informes que deben estar disponibles para la población, la administración sanitaria, sectores interesados y además, deben ser presentados a la Comisión.

De la estimación del cumplimiento de los valores objetivos, observamos que en el área de estudio sólo se cumplen en La Barona y alrededores en el año 2001 y en Burriana y alrededores en los años 2002 y 2003.

Los mapas donde se estima el cumplimiento del valor objetivo a largo plazo y niveles contenidos en informes anuales de protección de la vegetación muestran que dichos niveles no se cumplen en ninguna zona del área de estudio en los tres años estudiados. En el caso de los valores a largo plazo y niveles contenidos en informes anuales de protección de los bosques, se aprecia que en los años 2001 y 2003 sólo se cumplen en la zona de Burriana y alrededores, pero no en el resto del área de estudio. En el año 2002 no se cumple en ninguna zona del área de estudio.

9.6.2. ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO

9.6.2.1. Estimación daños en vegetación según criterio UNECE ICP

La UNECE-ICP establece un nivel crítico de protección de la vegetación, el cual se estima que sólo se cumple en la zona interior del área de estudio. En la costa, y en área de influencia de la cerámica, este nivel se sobrepasa estimándose daños a la vegetación.

9.6.2.2. Estimación daños en vegetación según criterio Organización Mundial de la Salud (WHO)

La Organización Mundial de la Salud define los mismos que los propuestos por el UNECE-ICPPor lo tanto los datos de estimación de daños en la vegetación según criterio WHO son los mismos que se han comentado en el punto anterior.

9.6.2.3. Estimación daños en vegetación según Directiva 1999/30 del Consejo y RD 1073/2002

El Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre de 2002, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono, el cual transpone la Directiva 1999/30 del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente establece el mismo valor límite que el propuesto por el UNECE-ICP y por la Organización Mundial de la Salud (WHO). Por lo tanto sólo se cumplirá la legislación vigente en la zona interior de la provincia de Castellón.

9.7. EFECTOS EN LA SALUD

9.7.1. ESTIMACIÓN DE EFECTOS EN LA SALUD CONSECUENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO

Atendiendo a los mapas se observa que durante el verano de 2002 se estima que habrá aumento de la mortalidad por superarse el LOAEL de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en poblaciones sensibles en toda el área de estudio. También se estima un aumento de las admisiones hospitalarias por superarse el LOAEL de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en toda el área estudiada. Finalmente se estima un incremento de la mortalidad en la tercera edad en la población existente en la zona norte e interior del área estudiada.

Contrariamente, en la campaña de invierno de 2002 no se estiman efectos negativos en la salud de la población debido a los bajos niveles de ozono registrados. En el caso de la campaña de verano de 2001 se aprecia un aumento de la mortalidad en la población sensible en todo el área y un aumento de admisiones hospitalarias por causas respiratorias en todo el área estudiada excepto en la zona de Burriana y alrededores.

Para el verano de 2003 se aprecia la existencia de varias áreas donde no se estima la aparición de efectos perjudiciales para la salud centradas en Ribesalbes, y otra en Castellón y alrededores cubriendo las zonas de Burriana, Cabanes y Oropesa. En el resto del área de estudio se estima aumentos en la mortalidad en la población sensible y sólo en las zonas interiores y norte del área de estudio, más alejadas de Castellón, se estima un aumento de admisiones hospitalarias.

Se han estimado las concentraciones de ozono octohorarias en el área de estudio a partir de una recta de correlación que presenta un coeficiente de determinación de 0,73 y un error de $9,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los mapas obtenidos a partir de las concentraciones octohorarias estimadas estiman que no se producen efectos en la salud de la población.

La Organización Mundial de la Salud establece un valor guía para ozono de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en periodo octohorario, el cual se estima que nunca se rebasa en todo el área de estudio en ninguna de las campañas de muestreo.

El Real Decreto 1796/2003 de 26 de diciembre de 2003, relativo al ozono en el aire ambiente, el cual transpone la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de

2002, relativa al ozono en el aire ambiente exigen tener medidas en continuo del ozono troposférico para aplicar valores horarios y octohorarios. Los captadores pasivos utilizados en este estudio ofrecen medidas promedios semanales generalmente y estiman medias octohorarias de dichos periodos. Por lo tanto, no sirven como medida útil para aplicar la legislación vigente. Sin embargo, pueden ser útiles para estimar posibles superaciones o zonas calientes donde establecer analizadores en continuo que sean útiles para aplicar los requisitos contenidos en la legislación. Con los datos de que se dispone, se estima que en ninguna zona del área de estudio hay superaciones de los límites establecidos por la ley.

Sin embargo, como estos resultados son simplemente indicativos, un buen gestor de sanidad ambiental debería localizar analizadores en continuo en aquellas áreas interiores donde los niveles de ozono son superiores y que fueran representativos de núcleos de población.

9.7.2. ESTIMACIÓN DE EFECTOS EN LA SALUD CONSECUENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO

Observando los mapas de isoconcentración de NO_2 se aprecia que en toda la franja litoral y en el área de asentamiento de la industria cerámica se registran niveles superiores al valor guía establecido por la Organización Mundial de la Salud ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Por lo tanto en estas zonas se estiman efectos perjudiciales en la salud de la población consecuencia de los elevados niveles registrados de NO_2 .

El Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre de 2002, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono, el cual transpone la Directiva 1999/30 del Consejo, de 22 de abril de 1999 exigen tener medidas en continuo del ozono troposférico para aplicar valores horarios. Los captadores pasivos utilizados en este estudio ofrecen medidas promedios semanales generalmente. Por lo tanto, no sirven como medida útil para aplicar la legislación vigente. Sin embargo, pueden ser útiles para estimar zonas calientes donde establecer analizadores en continuo que sean útiles para aplicar los requisitos contenidos en la legislación.

9.8. EFECTOS EN LOS MATERIALES

9.8.1. ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO

En las campañas de muestreo de Verano 2001 y Verano 2002 se registran niveles superiores a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en toda el área de estudio, por lo cual se estima que en todo el área se producirán efectos perjudiciales en los materiales elastoméricos y en tejidos.

Contrariamente, en la campaña de invierno de 2002 no se estiman efectos negativos en materiales debido a los bajos niveles de ozono registrados.

Para el verano de 2003 se aprecia la existencia de varias áreas donde no se estima la aparición de efectos perjudiciales para los materiales centradas en Ribesalbes, y otra en Castellón y

alrededores cubriendo las zonas de Burriana, Cabanes y Oropesa. En el resto del área de estudio se estiman efectos dañinos en los materiales elastoméricos y en tejidos.

9.8.2. ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO

En la bibliografía revisada no se han descrito valores guía para la protección de los materiales de las concentraciones de NO_2 . Los efectos del NO_2 son consecuencia de su acidez cuando se transforma en ácido nítrico afectando a los metales de tal forma que acelera la corrosión de los metales y a las piedras calcáreas mediante ataque ácido.

BIBLIOGRAFÍA

2000. Instructions for NO₂ sampling by Radiello®. NO₂-UK-0900., Fondazione Salvatore Maugeri.
- Apling, A.J., Stevenson, K.J., Goldstein, B.D., Melia, R.J.W. and Atkins, D.H.F., 1979. Air Pollution in Homes 2: Validation of Diffusion Tube Measurements. Report LR 311 (AP), Warren Spring Laboratory, Stevenage, UK.
- Atkins, D.H.F. and Lee, D.S., 1995. Spatial and Temporal Variation of Rural Nitrogen-Dioxide Concentrations across the United-Kingdom. *Atmospheric Environment*, 29(2): 223-239.
- Atkins, D.H.F., Sandalls, J., Law, D.V., Hough, A.M. and Stevenson, K., 1986. The Measurement of Nitrogen Dioxide in the Outdoor Environment Using Passive Diffusion Tube Samplers. Report, AERE R-12133, Harwell Laboratory, United Kingdom Atomic Energy Authority, Oxfordshire.
- Ayers, G.P. et al., 1998. Validation of passive diffusion samplers for SO₂ and NO₂. *Atmospheric Environment*, 32(20): 3587-3592.
- Baird, C., 2001. *Química Ambiental*. Ed. Reverté, Barcelona, España.
- Bartley, D.L., 2001. Definition and assessment of sampling and analytical accuracy. *Annals of Occupational Hygiene*, 45(5): 357-364.
- Bernard, N.L., Gerber, M.J., Astre, C.M. and Saintot, M.J., 1999. Ozone measurement with passive samplers: Validation and use for ozone pollution assessment in Montpellier, France. *Environmental Science & Technology*, 33(2): 217-222.
- Boleij, J.S.M., Leuret, E., Hoek, F., Noy, D. and Brunekreef, B., 1986. The Use of Palmes Diffusion Tubes for Measuring No₂ in Homes. *Atmospheric Environment*, 20(3): 597-600.
- Brasseur, G.P., Orlando, J.J. and Tyndall, G.S., 1999. *Atmospheric Chemistry and Global change*. Oxford University Press, Inc, New York, USA.
- Brown, R.H., 2000. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(1): 1-9.
- Buffoni, A., 2002. Ozone and nitrogen dioxide measurements in the framework of the National Integrated Programme for the Control of Forest Ecosystems (CONECOFOR). Long-term ecological research in Italian forest ecosystems *J. Limnol*, 61(Suppl. 1): 69-76.
- Bush, T., Smith, S., Stevenson, K. and Moorcroft, S., 2001. Validation of nitrogen dioxide diffusion tube methodology in the UK. *Atmospheric Environment*, 35(2): 289-296.
- Campbell, G.W., 1988. Measurements of Nitrogen-Dioxide Concentrations at Rural Sites in the United-Kingdom Using Diffusion Tubes. *Environmental Pollution*, 55(4): 251-270.
- Campbell, G.W., Stedman, J.R. and Stevenson, K., 1994. A Survey of Nitrogen-Dioxide Concentrations in the United- Kingdom Using Diffusion Tubes, July-December 1991. *Atmospheric Environment*, 28(3): 477-486.
- CEN, CEN EN 838 European Standard, Workplace atmospheres Diffusive samplers for the determination of gases or vapours - Requirements and test methods.
- Cocheo, V., Quaglio, F. and Pagani, D., 1999. Simultaneous sampling of NO, NO₂ and SO₂ by means of Radiello® and their separated measurement., *International Conference Air Quality in Europe Challenges for the 2000s*. Ed. V. Cocheo, E. De Saeger, D. Kotzias., Venice, Italy.
- Cox, R.M., 2003. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies. *Environmental Pollution*, 126(3): 301-311.
- Delgado Saborit, J.M., Querol Balaguer, M.A. and Esteve Cano, V.J., 2004. Field Study of Diffusion Collection Rate Coefficient in Nitrogen Dioxide Passive Samplers, XIII World Clean Air and Environmental Protection, London.
- Fenger, J., Hertel, O. and Palmgren, F., 1999. *Urban Air Pollution - European Aspects*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holand.

- Ferm, M. and Svanberg, P.A., 1998. Cost-efficient techniques for urban- and background measurements of SO₂ and NO₂. *Atmospheric Environment*, 32(8): 1377-1381.
- Finlaysonpitts, B.J. and Pitts, J.N., 1993. Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation - Scientific and Regulatory Implications. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 43(8): 1091-1100.
- Fondazione-Salvatore-Maugeri, Instructions for NO₂ - SO₂ sampling by radiello(R). NO₂-so₂-UK-0301, Fondazione Salvatore Maugeri.
- Galan Madruga, D., Fernández Patier, R., Diaz Ramiro, E. and Herce Garraleta, M., 2001. Study of the superficial ozone concentrations in the atmosphere of Comunidad de Madrid using passive samplers. *Revista de Salud Ambiental*, 1(1): 20-29.
- Glasius, M., Carlsen, M.F., Hansen, T.S. and Lohse, C., 1999. Measurements of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tubes. *Atmospheric Environment*, 33(8): 1177-1185.
- Goody, R., 1995. Principles of atmospheric physics and chemistry. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Hangartner, M., Burry, P. and Monn, C., 1989. Passive Sampling of NO₂, SO₂ and O₃ in Ambient Air, 8th World Clean Air Congress, Den Haag, The Netherlands.
- Hansen, T.S., Kruse, M., Nissen, H., Glasius, M. and Lohse, C., 2001. Measurements of nitrogen dioxide in Greenland using Palmes diffusion tubes. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(1): 139-145.
- Heal, M.R. and Cape, J.N., 1997. A numerical evaluation of chemical interferences in the measurement of ambient nitrogen dioxide by passive diffusion samplers. *Atmospheric Environment*, 31(13): 1911-1923.
- Heal, M.R., Kirby, C. and Cape, J.N., 2000. Systematic biases in measurement of urban nitrogen dioxide using passive diffusion samplers. *Environmental Monitoring and Assessment*, 62(1): 39-54.
- Heal, M.R., O'Donoghue, M.A. and Cape, J.N., 1999. Overestimation of urban nitrogen dioxide by passive diffusion tubes: a comparative exposure and model study. *Atmospheric Environment*, 33(4): 513-524.
- 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.
- Kennedy, E.R., Fischbach, T.J., Song, R., Eller, P.M. and Shulman, S.A., 1995. Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation. DHHS (NIOSH) Publication NO.95-117, NIOSH. U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati.
- Kennedy, E.R. et al., 1998. Development and evaluation of methods. In: NIOSH (Editor), NIOSH Manual of Analytical Methods.
- Kirby, C., Fox, M., Waterhouse, J. and Drye, T., 2001. Influence of environmental parameters on the accuracy of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(1): 150-158.
- Koutrakis, P. et al., 1993. Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter. *Analytical Chemistry*, 65(3): 209-214.
- Krupa, S.V. and Legge, A.H., 2000. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution*, 107(1): 31-45.
- MIMAM, 2003. Informe de Coyuntura del MIMAM (Síntesis del 2003), MIMAM.
- Monn, C., 2001. Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment*, 35(1): 1-32.
- Mulik, J.D., Lewis, R.G., McClenny, W.A. and Williams, D.D., 1989. Modification of a High-Efficiency Passive Sampler to Determine Nitrogen-Dioxide or Formaldehyde in Air. *Analytical Chemistry*, 61(2): 187-189.

- 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.
- R&P-Co, 2001. Radiello ® Model 3310 Passive Sampling System .Passive Gas Sampling System for Industrial, Indoor/Outdoor and Personal Exposure Assessment, Rupprecht & Patashnick Co., Inc.
- R&P-Co, 2002. Radiello ® Model 3310 Passive Sampling System .Passive Gas Sampling System for Industrial, Indoor/Outdoor and Personal Exposure Assessment, Rupprecht & Patashnick Co., Inc.
- Shooter, D. et al., 1997. Some characteristics and applications of nitrogen dioxide passive samplers. *Environmental Technology*, 18(3): 243-254.
- Sickles, J.E. and Michie, R.M., 1987. Evaluation of the Performance of Sulfation and Nitration Plates. *Atmospheric Environment*, 21(6): 1385-1391.
- Skelly, J.M., Ferdinand, J.A., Savage, J.E. and Mulik, J.D., 2001. A 13-week comparison of passive and continuous ozone monitors at forested sites in north-central Pennsylvania. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51(9): 1280-1287.
- Surfer, Golden Software, INC., Golden, Colorado, USA.
- Tang, H.M. and Lau, T., 2000. A new all season passive sampling system for monitoring ozone in air. *Environmental Monitoring and Assessment*, 65(1-2): 129-137.
- Tang, Y.S., Cape, J.N. and Sutton, M.A., 2001. Development and types of passive samplers for monitoring atmospheric NO₂ and NH₃ Concentrations., *International Symposium on Passive Sampling of Gaseous Air pollutants in Ecological Effects Research. The Scientific World 1*, pp. 513-529.
- UNECE, Impacts of ozone on natural vegetation, UNECE ICP Vegetation.
- UNECE, 2004. The condition of forests in Europe. 2004 Executive Report, UNECE Convention on Long-range Transboundary air pollution, Geneva.
- Varshney, C.K. and Singh, A.P., 2003. Passive Samplers for NO_x Monitoring: A Critical Review. *The Environmentalist*, 23(2): 127-136.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38: 3431-3442.
- 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.
- Wilson, A.L., 1987. Comparison of Passive and Chemiluminescence Monitors for Determining One-Week Average Nitrogen Dioxide Concentrations, Indoor Air Conference, Berlin.
- Winner, W.E. et al., 1989. Plant Responses to Elevational Gradients of O₃ Exposures in Virginia. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 86: 8828-8832.
- Zhou, J. and Smith, S., 1997. Measurement of ozone concentrations in ambient air using a badge-type passive monitor. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47(6): 697-703.