

DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA



**Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea**

**TESIS DOCTORAL**

**Dña. Juana María Delgado Saborit**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. Vicente José Esteve Cano**

**Castellón de la Plana, 20 de Diciembre de 2004**

A mis padres y hermana

Al Dr. Vicente Esteve Cano

A Carmen y a Marián

A Raúl

## AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento:

... al Dr. D. Vicente Esteve Cano, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo de investigación, por su dedicación e inestimable ayuda, sin la cual no hubiese sido posible la consecución de la misma...

... a Dña. Carmen Clemente y a Dña. Marián Querol, por su inestimable ayuda y colaboración en la realización del este trabajo de investigación...

... a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I, por sus consejos, apoyo y amistad durante la realización del presente trabajo de investigación....

... al Profesor Dr. Roy M. Harrison de la División "Environmental Health and Risk Management" del Departamento "Geography, Earth and Environmental Sciences" de la Universidad de Birmingham (Reino Unido) por brindarme la oportunidad de ampliar mis conocimientos científicos bajo su dirección . ....

... a los investigadores Dr. Petros Koutrakis, Dr. Phil Demokritou y Dr. Mike Wolfson del Departamento de Salud Ambiental de la "Harvard School of Public Health" en la Universidad de Harvard por su confianza en el proyecto, por la inestimable colaboración en el desarrollo del mismo, por el apoyo prestado y por la oportunidad de aprender junto a ellos en mi estancia en la Universidad de Harvard...

... a la Generalitat Valenciana por la concesión de la beca Formación del Personal Investigador, la cual me ha permitido llevar a cabo este trabajo de investigación.

... a mis amigas, por su interés en el desarrollo de mi tarea y por las horas robadas de su compañía para completar este trabajo...

... a mi familia y a Raúl, que me han apoyado, animado, estado a mi lado y ayudado en todo momento y gracias a los que he conseguido llevar adelante este proyecto...

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. EL OZONO.....</b>	<b>1</b>
1.1.1. HISTORIA Y ESTADO NATURAL .....	1
1.1.1.1. Propiedades físicas del ozono .....	1
1.1.1.2. Propiedades químicas del ozono .....	2
1.1.2. EL OZONO EN LA ATMÓSFERA .....	2
1.1.2.1. Distribución del ozono en la atmósfera .....	2
1.1.2.2. Importancia del ozono en la atmósfera .....	3
1.1.3. EL OZONO EN LA TROPOSFERA.....	4
1.1.3.1. Producción fotoquímica del ozono .....	5
1.1.3.1.1. <i>El smog fotoquímico</i> .....	5
1.1.3.1.2. <i>Mecanismo de formación del ozono troposférico</i> .....	7
1.1.3.1.3. <i>Smog fotoquímico: el destino de los radicales libres.</i> .....	13
1.1.3.1.4. <i>Estrategia de Reducción del Ozono Troposférico</i> .....	14
1.1.3.2. Destrucción química de ozono .....	15
1.1.3.2.1. <i>Reacción Química con Oxidantes</i> .....	15
1.1.3.3. Otras fuentes, sumideros de ozono troposférico .....	16
1.1.3.4. Transporte de Ozono troposférico .....	17
1.1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES PRECURSORES .....	17
1.1.4.1. Los óxidos de nitrógeno (NOx) .....	18
1.1.4.2. Los Compuestos Organico Volátiles (COV's) .....	19
1.1.4.3. El Monóxido de Carbono (CO).....	20
1.1.4.4. Metano (CH <sub>4</sub> ).....	22
1.1.5. INVENTARIO DE NIVELES DE OZONO TROPOSFÉRICO .....	23
1.1.5.1. Escala Mundial.....	23
1.1.5.2. Escala Europea.....	25
1.1.5.2.1. <i>Variación Espacial</i> .....	25
1.1.5.2.2. <i>Tendencias temporales</i> .....	26
1.1.5.3. Escala España .....	26
1.1.5.4. Escala Comunidad Valenciana .....	29
<b>1.2. EL DIÓXIDO DE NITRÓGENO .....</b>	<b>30</b>
1.2.1. DEFINICIÓN.....	30
1.2.1.1. El óxido nitroso, N <sub>2</sub> O .....	31
1.2.1.2. El óxido nítrico, NO .....	31
1.2.1.3. Dióxido de nitrógeno, NO <sub>2</sub> .....	32
1.2.1.4. NOx ( conjunto NO y NO <sub>2</sub> ) .....	33
1.2.1.5. Otros Óxidos de Nitrógeno .....	33
1.2.2. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA ATMÓSFERA.....	33
1.2.3. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA TROPOSFERA .....	35
1.2.3.1. Formación de los óxidos de nitrógeno .....	35
1.2.3.2. Principales fuentes de óxidos de nitrógeno .....	39
1.2.4. INVENTARIO DE NIVELES DE NOx.....	39
1.2.4.1. Escala Mundial.....	39
1.2.4.2. Escala Europa.....	43
1.2.4.2.1. <i>Variación Espacial</i> .....	43
1.2.4.2.2. <i>Variación Temporal</i> .....	44
1.2.4.3. Escala España .....	45
1.2.4.4. Escala Comunidad Valenciana .....	47
 <b>CAPÍTULO 2. EFECTOS DEL OZONO Y NO<sub>2</sub>.....</b>	 <b>50</b>
<b>2.1. EFECTOS PRODUCIDOS POR EL OZONO .....</b>	<b>50</b>
2.1.1. EFECTOS EN LA SALUD .....	50
2.1.1.1. Descripción de los daños causados por el ozono .....	50
2.1.1.1.1. <i>Grupos sensibles</i> .....	51
2.1.1.1.2. <i>Mecanismo de actuación del ozono en la salud</i> .....	51
2.1.1.1.3. <i>Estudios clínicos</i> .....	52
2.1.1.1.4. <i>Estudios de campo y epidemiológicos</i> .....	52
2.1.1.2. Interacción del ozono con otros contaminantes.....	55
2.1.2. EFECTOS EN LA VEGETACIÓN .....	55
2.1.2.1. Descripción de los daños producidos por el ozono.....	55
2.1.2.1.1. <i>Mecanismo de actuación del ozono en las plantas</i> .....	56

2.1.2.1.2.	<i>Interacción del ozono con otros contaminantes</i> .....	57
2.1.2.1.3.	<i>Daños producidos en bosques y vegetación natural</i> .....	57
2.1.2.1.4.	<i>Daños producidos en cosechas de cultivos</i> .....	58
2.1.3.	<b>EFFECTOS EN MATERIALES</b> .....	62
2.1.3.1.	Descripción de los daños causados por el ozono .....	62
2.1.3.1.1.	<i>Efecto sobre materiales elastoméricos</i> .....	63
2.1.3.1.2.	<i>Efecto sobre tejidos</i> .....	63
2.1.3.1.3.	<i>Efecto sobre colorantes y pigmentos</i> .....	64
2.1.3.1.4.	<i>Efecto sobre pinturas</i> .....	64
2.1.3.1.5.	<i>Efecto sobre metales y materiales de construcción</i> .....	65
2.1.3.2.	Interacción del ozono con otros contaminantes .....	65
2.1.4.	EL OZONO TROPOSFÉRICO Y EL EFECTO INVERNADERO .....	65
2.2.	<b>EFFECTOS DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO</b> .....	67
2.2.1.	EFFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA .....	67
2.2.2.	EFFECTOS EN LA VEGETACIÓN .....	69
2.2.2.1.	Descripción de los daños producidos por el dióxido de nitrógeno .....	69
2.2.2.1.1.	<i>Mecanismo de actuación del dióxido de nitrógeno en las plantas</i> .....	70
2.2.2.2.	Interacción del dióxido de nitrógeno con otros contaminantes .....	71
2.2.2.3.	Interacción del dióxido de nitrógeno con las condiciones climáticas .....	71
2.2.3.	EFFECTOS SOBRE LOS MATERIALES .....	71
2.2.4.	EFFECTOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE .....	71
<b>CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO</b> .....		<b>76</b>
3.1.	<b>SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y ENTORNO</b> .....	<b>76</b>
3.1.1.	LOCALIZACIÓN Y SITUACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO .....	76
3.1.2.	DESCRIPCIÓN DEL RELIEVE .....	76
3.1.3.	DESCRIPCIÓN CLIMATOLÓGICA DEL ÁREA DE ESTUDIO .....	78
3.2.	<b>DESCRIPCIÓN DE LAS PRINCIPALES FUENTES DE CONTAMINANTES PRECURSORES</b> .....	<b>79</b>
3.2.1.	NÚCLEOS URBANOS .....	79
3.2.2.	AUTOPISTAS Y CARRETERAS .....	80
3.2.3.	POLÍGONO INDUSTRIAL "EL SERRALLO" .....	80
3.2.4.	INDUSTRIA AZULEJERA, FRITERA Y ESMALTERA .....	81
3.2.5.	OTRAS INDUSTRIAS .....	81
<b>CAPÍTULO 4. OBJETIVOS PROPUESTOS</b> .....		<b>82</b>
<b>CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA DE OZONO Y NO<sub>2</sub></b> .....		<b>85</b>
5.1.	<b>MÉTODOS DE MEDIDA EN CONTÍNUO</b> .....	<b>85</b>
5.1.1.	MEDIDA EN CONTINUO DE OZONO .....	85
5.1.1.1.	<i>Quimioluminiscencia en fase gas</i> .....	85
5.1.1.2.	<i>Fotometría ultravioleta</i> .....	86
5.1.2.	MEDIDA EN CONTINUO DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO (NO <sub>2</sub> ) .....	86
5.2.	<b>MÉTODOS DE MEDICIÓN PASIVOS</b> .....	<b>87</b>
5.2.1.	FUNDAMENTOS DE LOS CAPTADORES PASIVOS .....	88
5.2.2.	FACTORES CLAVE EN LOS CAPTADORES PASIVOS .....	89
5.2.2.1.	Elección del absorbente .....	89
5.2.2.2.	Geometría del Captador .....	89
5.2.2.3.	Efectos de los factores ambientales .....	90
5.2.2.3.1.	<i>Temperatura y Presión</i> .....	90
5.2.2.3.2.	<i>Humedad</i> .....	90
5.2.2.3.3.	<i>Variaciones bruscas de la concentración exterior</i> .....	90
5.2.2.3.4.	<i>Velocidad del viento</i> .....	90
5.2.3.	DESARROLLO DE CAPTADORES PASIVOS PARA MEDIR OZONO .....	91
5.2.4.	DESARROLLO DE CAPTADORES PASIVOS PARA MEDIR NO <sub>x</sub> .....	92
5.2.5.	MÉTODO DE MEDICIÓN PASIVO OGAWA .....	93
5.2.6.	MÉTODO DE MEDICIÓN PASIVO RADIELLO .....	94

<b>5.3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE MEDIDA EN CONTÍNUO FRENTE A MÉTODOS PASIVOS</b>	<b>96</b>
5.3.1. VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS PASIVOS FRENTE A LOS MÉTODOS CONTINUOS	97
5.3.1.1. Validación Método de Medida de NO <sub>2</sub>	97
5.3.1.2. Validación Método de Medida de Ozono	98
<b>CAPÍTULO 6. DISEÑO EXPERIMENTAL</b>	<b>101</b>
6.1. PERIODOS Y FRECUENCIA DE MUESTREO	102
6.2. SITUACIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO	102
6.2.1. CONSIDERACIONES PREVIAS	102
6.2.2. LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO	102
6.2.2.1. Puntos de muestreo de ozono	102
6.2.2.2. Puntos de muestreo de NO <sub>2</sub>	104
6.2.3. PROTECCIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES ADVERSAS	105
6.3. SISTEMÁTICA DE MUESTREO	106
6.3.1. TRANSPORTE	106
6.3.2. INICIO DEL MUESTREO	107
6.3.3. FIN DEL MUESTREO	107
<b>CAPÍTULO 7. TÉCNICAS ANALÍTICAS</b>	<b>108</b>
7.1. MEDICIÓN DE OZONO CON CAPTADORES PASIVOS OGAWA	108
7.1.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	108
7.1.1.1. Equipamiento necesario	108
7.1.1.2. Filtros impregnados para medida de ozono troposférico	108
7.1.1.3. Instrucciones de la caja de guantes	108
7.1.1.3.1. Preparación de papel de filtro impregnado para el suelo de la caja de guantes	108
7.1.1.3.2. Operación y Mantenimiento	109
7.1.1.4. Ensamblaje de los captadores pasivos	109
7.1.2. DESENSAMBLAJE Y PREPARACIÓN DE FILTROS MUESTREADOS PARA ANÁLISIS	110
7.1.2.1. Preparación de los viales de extracción	110
7.1.2.2. Preparación de la caja de guantes	110
7.1.2.3. Desmontaje de las muestras	110
7.1.2.4. Limpieza de los componentes del captador	111
7.1.3. ANÁLISIS DE FILTROS MUESTREADOS	111
7.1.3.1. Preparación de muestras para análisis	112
7.1.3.1.1. Preparación de los Viales de Cromatografía Iónica	112
7.1.3.1.2. Extracción de los Filtros Muestreados	112
7.1.3.1.3. Filtración de las Muestras Extraídas	112
7.1.3.2. Análisis de las muestras por cromatografía iónica	113
7.1.3.2.1. Descripción del método de medida	113
7.1.3.2.2. Descripción del cromatógrafo iónico utilizado	113
7.1.3.2.3. Reactivos necesarios	114
7.1.3.3. Cálculo de las concentraciones muestreadas	114
7.2. MEDICIÓN CON CAPTADORES PASIVOS RADIELLO DE OZONO Y NO <sub>2</sub>	115
7.2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	115
7.2.1.1. Equipamiento necesario	115
7.2.1.2. Cartuchos impregnados para medida de ozono troposférico	116
7.2.1.3. Cartuchos impregnados para medida de NO <sub>2</sub>	116
7.2.1.4. Ensamblaje de los captadores pasivos	116
7.2.2. DESENSAMBLAJE Y PREPARACIÓN DE CARTUCHOS MUESTREADOS RADIELLO PARA ANÁLISIS	117
7.2.2.1. Preparación de los viales de extracción	117
7.2.2.2. Desmontaje de las muestras	117
7.2.2.3. Limpieza de los componentes del captador	117
7.2.3. ANÁLISIS DE CARTUCHOS MUESTREADOS DE OZONO	117
7.2.3.1. Preparación de muestras para análisis	117
7.2.3.1.1. Extracción de los Filtros Muestreados	117
7.2.3.1.2. Filtración de las Muestras Extraídas	118
7.2.3.2. Análisis de las muestras por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS	118

7.2.3.2.1. Descripción del método de medida .....	118
7.2.3.2.2. Descripción del espectrofotómetro Ultravioleta utilizado.....	119
7.2.3.2.3. Reactivos necesarios.....	119
7.2.3.3. Cálculo de las concentraciones muestreadas.....	119
7.2.4. ANÁLISIS DE FILTROS MUESTREADOS DE NO <sub>2</sub> .....	121
7.2.4.1. Preparación de muestras para análisis.....	121
7.2.4.1.1. Extracción de los Filtros Muestreados.....	121
7.2.4.2. Análisis de las muestras por Cromatografía iónica.....	121
7.2.4.2.1. Reactivos necesarios.....	121
7.2.4.3. Cálculo de las concentraciones muestreadas.....	121
7.2.4.4. Análisis de las muestras por Espectrofotometría de Absorción UV-VIS.....	121
7.2.4.4.1. Reactivos necesarios .....	122
7.2.4.5. Cálculo de las concentraciones muestreadas.....	122

## CAPÍTULO 8. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS..... 123

### 8.1. VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA..... 123

8.1.1. MÉTODO DE MEDIDA DE OZONO TROPOSFÉRICO OGAWA.....	123
8.1.1.1. Validación de la técnica de análisis .....	123
8.1.1.1.1. Capacidad de la técnica analítica .....	123
8.1.1.1.2. Intervalo de trabajo.....	124
8.1.1.1.3. Límites de detección analíticos .....	125
8.1.1.1.4. Sensibilidad .....	125
8.1.1.2. Validación del método de medida en el laboratorio .....	125
8.1.1.2.1. Factor de recuperación del analito de los filtros.....	125
8.1.1.2.2. Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros.....	126
8.1.1.2.3. Estabilidad de las soluciones extraídas.....	128
8.1.1.2.4. Estabilidad del filtro previo al muestreo.....	130
8.1.1.2.5. Desviación, precisión y exactitud.....	131
8.1.1.3. Validación del método de medida en campo .....	133
8.1.1.3.1. Selectividad .....	133
8.1.1.3.2. Determinación del coeficiente de captación.....	133
8.1.1.3.3. Desviación, precisión y exactitud.....	150
8.1.1.4. Comparación de los resultados obtenidos mediante el método Ogawa con el método de referencia.....	161
8.1.1.4.1. Evolución de los niveles medidos mediante ambos métodos.....	161
8.1.1.4.2. Correlación entre ambos métodos .....	167
8.1.2. MÉTODO DE MEDIDA DE OZONO RADIELLO.....	171
8.1.2.1. Validación de la técnica de análisis .....	171
8.1.2.1.1. Capacidad de la técnica analítica.....	171
8.1.2.1.2. Intervalo de trabajo.....	172
8.1.2.1.3. Límites de detección analíticos .....	172
8.1.2.1.4. Sensibilidad .....	172
8.1.2.2. Validación del método de medida en el laboratorio .....	173
8.1.2.2.1. Factor de recuperación del analito de los filtros.....	173
8.1.2.2.2. Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros.....	174
8.1.2.2.3. Estabilidad de las soluciones extraídas.....	175
8.1.2.2.4. Estabilidad del filtro previo al muestreo.....	177
8.1.2.2.5. Desviación, precisión y exactitud.....	177
8.1.2.3. Validación del método de medida en campo .....	179
8.1.2.3.1. Selectividad .....	179
8.1.2.3.2. Determinación del coeficiente de captación.....	179
8.1.2.3.3. Desviación, precisión y exactitud.....	199
8.1.2.4. Comparación de los resultados obtenidos mediante el método Radiello O <sub>3</sub> con el método de referencia .....	210
8.1.2.4.1. Evolución de los niveles medidos mediante ambos métodos.....	210
8.1.2.4.2. Correlación entre ambos métodos .....	216
8.1.3. MÉTODO DE MEDIDA DE NO <sub>2</sub> RADIELLO .....	220
8.1.3.1. Validación de la técnica de análisis .....	220
8.1.3.1.1. Determinación de Nitritos por espectrofotometría UV-Visible.....	220
8.1.3.1.2. Determinación de Nitritos por cromatografía iónica .....	222
8.1.3.2. Validación del método de medida en el laboratorio .....	223
8.1.3.2.1. Factor de recuperación del analito de los filtros.....	223
8.1.3.2.2. Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros.....	225

8.1.3.2.3.	<i>Estabilidad de las soluciones extraídas</i> .....	228
8.1.3.2.4.	<i>Estabilidad del filtro previo al muestreo</i> .....	230
8.1.3.2.5.	<i>Desviación, precisión y exactitud</i> .....	231
8.1.3.3.	Validación del método de medida en campo .....	234
8.1.3.3.1.	<i>Selectividad</i> .....	234
8.1.3.3.2.	<i>Determinación del coeficiente de captación</i> .....	234
8.1.3.3.3.	<i>Desviación, precisión y exactitud</i> .....	255
8.1.3.4.	Comparación de los resultados obtenidos mediante el método Radiello con el método de referencia .....	266
8.1.3.4.1.	<i>Evolución de los niveles medidos mediante ambos métodos</i> .....	266
8.1.3.4.2.	<i>Correlación entre ambos métodos</i> .....	272
8.1.4.	INTERCOMPARACIÓN DE MÉTODOS PASIVOS DE MEDICIÓN .....	276
8.1.4.1.	Validación de la técnica de análisis .....	276
8.1.4.1.1.	<i>Capacidad de la técnica analítica</i> .....	276
8.1.4.1.2.	<i>Intervalo de trabajo</i> .....	276
8.1.4.1.3.	<i>Límites de detección analíticos</i> .....	276
8.1.4.1.4.	<i>Sensibilidad</i> .....	277
8.1.4.2.	Validación del método de medida en el laboratorio .....	277
8.1.4.2.1.	<i>Factor de recuperación del analito de los filtros</i> .....	277
8.1.4.2.2.	<i>Estabilidad de almacenamiento del analito en los filtros</i> .....	278
8.1.4.2.3.	<i>Estabilidad de las soluciones extraídas</i> .....	279
8.1.4.2.4.	<i>Estabilidad del filtro previo al muestreo</i> .....	279
8.1.4.2.5.	<i>Desviación, precisión y exactitud</i> .....	280
8.1.4.3.	Validación del método de medida en campo .....	281
8.1.4.3.1.	<i>Selectividad</i> .....	281
8.1.4.3.2.	<i>Determinación del coeficiente de captación</i> .....	282
8.1.4.3.3.	<i>Desviación, precisión y exactitud</i> .....	284
8.1.4.4.	Comparación de los resultados obtenidos mediante el métodos pasivos con el método de referencia .....	287
8.1.4.4.1.	<i>Evolución de los niveles medidos mediante ambos métodos</i> .....	287
8.1.4.4.2.	<i>Correlación entre ambos métodos</i> .....	287
8.2.	ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN MÉTODOS DE MEDIDA.....	291
8.2.1.	OPTIMIZACIÓN MÉTODOS DE EXTRACCIÓN.....	291
8.2.1.1.	Pruebas en el laboratorio .....	291
8.2.1.1.1.	<i>Extracción del PDAL en los filtros Radiello para medir ozono</i> .....	291
8.2.1.1.2.	<i>Extracción del nitrito en los filtros Radiello para medir NO<sub>2</sub></i> .....	393
8.2.1.2.	Pruebas en el campo .....	396
8.2.1.2.1.	<i>Optimización método Ogawa para medir ozono</i> .....	396
8.2.1.2.2.	<i>Optimización método Radiello para medir ozono</i> .....	301
8.2.1.2.3.	<i>Optimización método Radiello para medir NO<sub>2</sub></i> .....	306
8.2.2.	OPTIMIZACIÓN DE CARCASAS PROTECTORAS .....	311
8.2.2.1.	Descripción de las carcasas protectoras .....	311
8.2.2.2.	Determinación del coeficiente de captación.....	311
8.2.2.3.	Desviación, precisión y exactitud .....	314
8.2.2.3.1.	<i>Desviación</i> .....	314
8.2.2.3.2.	<i>Precisión</i> .....	315
8.2.2.3.3.	<i>Exactitud</i> .....	315
8.2.2.4.	Comparación de los resultados obtenidos mediante el método Ogawa con el método de referencia .....	315
8.2.2.4.1.	<i>Evolución de los niveles medidos mediante ambos métodos</i> .....	315
8.2.2.4.2.	<i>Correlación entre ambos métodos</i> .....	316
8.2.3.	OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN .....	317
8.2.3.1.	Optimización tiempo medida en el método Ogawa para medir ozono.....	317
8.2.3.1.1.	<i>Determinación del coeficiente de captación</i> .....	317
8.2.3.1.2.	<i>Desviación, precisión y exactitud</i> .....	319
8.2.3.1.3.	<i>Comparación de los resultados obtenidos mediante el método Ogawa con el método de referencia</i> .....	320
8.2.3.2.	Optimización tiempo medida en el método Radiello para medir ozono .....	322
8.2.3.2.1.	<i>Determinación del coeficiente de captación</i> .....	322
8.2.3.2.2.	<i>Desviación, precisión y exactitud</i> .....	324
8.2.3.2.3.	<i>Comparación de los resultados obtenidos mediante el método Radiello con el método de referencia</i> .....	325
8.2.3.3.	Optimización tiempo medida en el método Radiello para medir NO <sub>2</sub> .....	326
8.2.3.3.1.	<i>Determinación del coeficiente de captación</i> .....	326



8.2.3.3.2.	<i>Desviación, precisión y exactitud</i> .....	329
8.2.3.3.3.	<i>Comparación de los resultados obtenidos mediante el método Radiello con el método de referencia</i> .....	330
<b>8.3.</b>	<b>DESARROLLO DE NUEVOS CAPTADORES PASIVOS</b> .....	<b>332</b>
8.3.1.	PROPUESTA DE UN NUEVO CAPTADOR PASIVO .....	332
8.3.1.1.	Descripción del nuevo captador pasivo .....	332
8.3.1.1.1.	<i>Geometría</i> .....	332
8.3.1.1.2.	<i>Disoluciones captadoras</i> .....	335
8.3.1.1.3.	<i>Denominación del nuevo modelo</i> .....	335
8.3.1.2.	Caracterización de los captadores desarrollados .....	335
8.3.1.2.1.	<i>Captador pasivo para medir ozono</i> .....	335
8.3.1.2.2.	<i>Captador pasivo para medir NO<sub>2</sub></i> .....	340
8.3.2.	ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN .....	352
8.3.2.1.	Optimización de la impregnación de los filtros colectores .....	352
8.3.2.2.	Optimización de la carcasa protectora.....	353
8.3.2.2.1.	<i>Captador pasivo para medir ozono</i> .....	353
8.3.2.2.2.	<i>Captador pasivo para medir NO<sub>2</sub></i> .....	559
8.3.2.3.	Optimización del tiempo de medida .....	370
<b>8.4.</b>	<b>INTERCOMPARACIÓN DE CAPTADORES PASIVOS</b> .....	<b>371</b>
8.4.1.	INTERCOMPARACIÓN CAPTADORES PASIVOS MEDIDA OZONO.....	371
8.4.1.1.	Descripción de captadores pasivos utilizados .....	371
8.4.1.1.1.	<i>Radiello (B)</i> .....	371
8.4.1.1.2.	<i>Passam (PA)</i> .....	371
8.4.1.1.3.	<i>Analyst (ANA)</i> .....	372
8.4.1.1.4.	<i>Ogawa (A)</i> .....	373
8.4.1.1.5.	<i>ZA-400</i> .....	373
8.4.1.2.	Diseño de la campaña de intercomparación.....	373
8.4.1.2.1.	<i>Periodos de muestreo</i> .....	373
8.4.1.2.2.	<i>Emplazamientos de muestreo</i> .....	373
8.4.1.3.	Validación de cada método en medidas semanales.....	376
8.4.1.3.2.	<i>Selectividad</i> .....	376
8.4.1.3.3.	<i>Comparación del coeficiente de captación</i> .....	376
8.4.1.3.4.	<i>Estimación de concentraciones de ozono</i> .....	377
8.4.1.4.	Validación de cada método en medidas quincenales.....	381
8.4.1.4.2.	<i>Comparación del coeficiente de captación</i> .....	381
8.4.1.4.3.	<i>Estimación de concentraciones de ozono</i> .....	382
8.4.2.	INTERCOMPARACIÓN CAPTADORES PASIVOS MEDIDA DE NO <sub>2</sub> .....	387
8.4.2.1.	Descripción de captadores pasivos utilizados .....	387
8.4.2.1.1.	<i>Radiello (N)</i> .....	387
8.4.2.1.2.	<i>Passam (PN)</i> .....	387
8.4.2.1.3.	<i>Analyst (ANN)</i> .....	388
8.4.2.1.4.	<i>Ogawa (OGN)</i> .....	388
8.4.2.1.5.	<i>ZN-600</i> .....	389
8.4.2.2.	Diseño de la campaña de intercomparación.....	389
8.4.2.2.1.	<i>Periodos de muestreo</i> .....	389
8.4.2.2.2.	<i>Emplazamientos de muestreo</i> .....	389
8.4.2.3.	Validación de cada método en medidas semanales.....	392
8.4.2.3.1.	<i>Selectividad</i> .....	392
8.4.2.3.2.	<i>Comparación del coeficiente de captación</i> .....	392
8.4.2.3.3.	<i>Estimación de concentraciones de NO<sub>2</sub></i> .....	393
8.4.2.4.	Validación de cada método en medidas quincenales.....	397
8.4.2.4.1.	<i>Comparación del coeficiente de captación</i> .....	397
8.4.2.4.2.	<i>Estimación de concentraciones de NO<sub>2</sub></i> .....	398
<b>8.5.</b>	<b>ESTUDIO DE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO</b> .....	<b>403</b>
8.5.1.	DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE OZONO.....	403
8.5.1.1.	Determinación de los niveles de ozono con captadores pasivos.....	403
8.5.1.1.1.	<i>Determinación de los niveles de ozono con captadores pasivos Ogawa</i> .....	403
8.5.1.1.2.	<i>Determinación de los niveles de ozono con captadores pasivos Radiello</i> .....	406
8.5.1.2.	Determinación de los niveles de ozono con el método de referencia.....	409
8.5.1.3.	Comparación de los niveles obtenidos con los métodos pasivos respecto al método de referencia.....	411
8.5.2.	DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO.....	417
8.5.2.1.	Determinación de los niveles de dióxido de nitrógeno con captadores pasivos.....	417

8.5.2.2.	Determinación de los niveles de NO <sub>2</sub> con el método de referencia .....	422
8.5.2.3.	Comparación de los niveles obtenidos con el método pasivo respecto al método de referencia .....	424
8.5.3.	<b>DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO</b> .....	428
8.5.2.1.	Estudio de las relaciones entre ambos contaminantes.....	428
8.5.2.2.	Comparación mapas isoconcentraciones .....	429
8.5.3.	<b>EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO</b> .....	431
8.5.2.1.	Evolución de los niveles de ozono.....	431
8.5.2.1.1.	<i>Evolución de niveles de ozono de referencia</i> .....	431
8.5.2.2.	Evolución de los niveles de NO <sub>2</sub> .....	438
8.5.2.2.1.	<i>Evolución de niveles de NO<sub>2</sub> de referencia</i> .....	438
<b>8.6.</b>	<b>EFFECTOS EN LA VEGETACIÓN</b> .....	<b>447</b>
8.6.1.	<b>DESCRIPCIÓN DE LA VEGETACIÓN DE LA ZONA</b> .....	447
8.6.1.1.	Vegetación natural y bosques.....	447
8.6.1.2.	Cultivos .....	447
8.6.2.	<b>ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO</b> .....	449
8.6.2.1.	Estimación de pérdidas de cosechas de cultivos.....	449
8.6.2.1.1.	<i>Estimación de las concentraciones (12h, 7h y 10h) en el área de estudio</i> .....	451
8.6.2.1.2.	<i>Estimación de las pérdidas en cosechas</i> .....	455
8.6.2.2.	Estimación de daños en cosechas de árboles frutales .....	476
8.6.2.2.1.	<i>Estimación de las concentraciones 12h en el área de estudio</i> .....	476
8.6.2.2.2.	<i>Estimación de los daños en cosechas</i> .....	477
8.6.2.3.	Estimación daños en vegetación según criterio UNECE ICP .....	496
8.6.2.3.1.	<i>Bases científicas para los niveles críticos de ozono</i> .....	496
8.6.2.3.2.	<i>Estimación de las concentraciones acumuladas AOT<sub>40</sub> en el área de estudio</i> .....	498
8.6.2.3.3.	<i>Estimación de daños según criterio UNECE-ICP</i> .....	500
8.6.2.4.	Estimación daños en vegetación según criterio Organización Mundial de la Salud (WHO) ..	510
8.6.2.4.1.	<i>Estimación de efectos según los criterios establecidos WHO</i> .....	511
8.6.2.5.	Estimación daños en vegetación según Directiva 2002/3/EC y RD 1796/2003 relativos al ozono en aire ambiente .....	514
8.6.2.5.1.	<i>Valores objetivos</i> .....	514
8.6.2.5.2.	<i>Objetivos a largo plazo</i> .....	514
8.6.2.5.3.	<i>Niveles contenidos en informes globales anuales realizados por la Administración competente</i> .....	515
8.6.2.5.4.	<i>Estimación de las concentraciones acumuladas AOT<sub>40</sub> en el área de estudio</i> .....	515
8.6.2.5.5.	<i>Estimación del cumplimiento del RD1796/2003 y la Directiva 2002/3/EC</i> .....	516
8.6.3.	<b>ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO</b> .....	520
8.6.3.1.	Estimación daños en vegetación según criterio UNECE ICP .....	520
8.6.3.1.1.	<i>Estimación de las concentraciones anuales de en el área de estudio</i> .....	520
8.6.3.1.2.	<i>Estimación de daños según criterio UNECE-ICP</i> .....	521
8.6.3.2.	Estimación daños en vegetación según criterio Organización Mundial de la Salud (WHO) ..	523
8.6.3.3.	Estimación daños en vegetación según Directiva 1999/30 del Consejo y RD 1073/2002.....	523
8.6.3.3.1.	<i>Valores límite</i> .....	523
8.6.3.3.2.	<i>Estimación del cumplimiento del RD1796/2003 y la Directiva 1999/30</i> .....	523
<b>8.7.</b>	<b>EFFECTOS EN LA SALUD</b> .....	<b>524</b>
8.7.1.	<b>DISTRIBUCIÓN DE LA POBLACIÓN EN EL ÁREA DE ESTUDIO</b> .....	524
8.7.2.	<b>ESTIMACIÓN DE EFECTOS EN LA SALUD CONSECUENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO</b> .....	524
8.7.2.1.	Estimación de efectos producidos por concentraciones de ozono promedio diario .....	524
8.7.2.2.	Estimación de efectos producidos por concentraciones de ozono promedio octohorario ....	526
8.7.2.2.1.	<i>Estimación de las concentraciones octohorarias en el área de estudio</i> .....	526
8.7.2.3.	Estimación de efectos según criterio de la Organización Mundial de la Salud.....	530
8.7.2.4.	Estimación de efectos en la salud según Directiva 2002/3/EC y RD 1796/2003 relativos al ozono en aire ambiente .....	530
8.7.2.4.1.	<i>Valores objetivos</i> .....	530
8.7.2.4.2.	<i>Objetivos a largo plazo</i> .....	530
8.7.2.4.3.	<i>Niveles contenidos en informes globales anuales realizados por la Administración competente</i> .....	531
8.7.3.	<b>ESTIMACIÓN DE EFECTOS EN LA SALUD CONSECUENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO</b> .....	531
8.7.3.1.	Estimación de efectos según criterio de la Organización Mundial de la Salud.....	531

8.7.3.2.	Estimación de efectos en la salud según Directiva 199/30 DEL Consejo y RD 1073/2002...	532
<b>8.8.</b>	<b>EFFECTOS EN LOS MATERIALES</b> .....	<b>533</b>
8.8.2.	ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUCENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO.....	533
8.8.3.	ESTIMACIÓN DE EFECTOS EN LA SALUD CONSECUCENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO.....	534
<b>CAPÍTULO 9.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>545</b>
<b>9.1.</b>	<b>VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE MEDIDA</b> .....	<b>538</b>
9.1.1.	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA Ogawa PARA OZONO.....	538
9.1.1.1.	Resultados de la validación de la técnica de análisis.....	538
9.1.1.2.	Resultados de la validación del método de medida en laboratorio.....	538
9.1.1.3.	Resultados de la validación del método de medida en campo.....	539
9.1.2.	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA RADIELLO PARA OZONO.....	540
9.1.2.1.	Resultados de la validación de la técnica de análisis.....	540
9.1.2.2.	Resultados de la validación del método de medida en laboratorio.....	540
9.1.2.3.	Resultados de la validación del método de medida en campo.....	541
9.1.3.	VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA RADIELLO PARA DIÓXIDO DE NITRÓGENO.....	542
9.1.3.1.	Resultados de la validación de la técnica de análisis.....	542
9.1.3.2.	Resultados de la validación del método de medida en laboratorio.....	542
9.1.3.3.	Resultados de la validación del método de medida en campo.....	543
9.1.4.	INTERCOMPARACIÓN DE MÉTODOS PASIVOS DE MEDICIÓN.....	544
9.1.4.1.	Resultados de la validación de la técnica de análisis.....	544
9.1.4.2.	Resultados de la validación del método de medida en laboratorio.....	545
9.1.4.3.	Resultados de la validación del método de medida en campo.....	545
<b>9.2.</b>	<b>ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN DE MÉTODOS DE MEDIDA</b> .....	<b>545</b>
9.2.1.	OPTIMIZACIÓN DE MÉTODOS DE EXTRACCIÓN.....	545
9.2.1.1.	Pruebas en laboratorio.....	545
9.2.1.2.	Pruebas en campo.....	546
9.2.2.	OPTIMIZACIÓN DE CARCASAS PROTECTORAS.....	546
9.2.3.	OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN.....	547
<b>9.3.</b>	<b>DESARROLLO DE NUEVOS CAPTADORES PASIVOS</b> .....	<b>547</b>
9.3.1.	PROPUESTA DE NUEVOS CAPTADORES.....	547
9.3.2.	ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN DE NUEVOS CAPTADORES.....	548
<b>9.4.</b>	<b>INTERCOMPARACIÓN DE CAPTADORES PASIVOS</b> .....	<b>548</b>
9.4.1.	INTERCOMPARACIÓN DE CAPTADORES PASIVOS MEDIDA DE OZONO.....	548
9.4.1.1.	Intercomparación de captadores en medidas semanales.....	548
9.4.1.2.	Intercomparación de captadores en medidas quincenales.....	549
9.4.2.	INTERCOMPARACIÓN DE CAPTADORES PASIVOS MEDIDA DE NO <sub>2</sub> .....	550
9.4.2.1.	Intercomparación de captadores en medidas semanales.....	550
9.4.2.2.	Intercomparación de captadores en medidas quincenales.....	550
<b>9.5.</b>	<b>ESTUDIO DE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO</b> .....	<b>551</b>
9.5.1.	DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE OZONO.....	551
9.5.2.	DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE NO <sub>2</sub> .....	553
9.5.3.	DETERMINACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO.....	554
9.5.4.	EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO.....	554
9.5.4.1.	Evolución de los niveles de ozono.....	554
9.5.4.2.	Evolución de los niveles de NO <sub>2</sub> .....	555
<b>9.6.</b>	<b>EFFECTOS EN LA VEGETACIÓN</b> .....	<b>556</b>
9.6.1.	ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUCENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO.....	556
9.6.1.1.	Estimación de pérdidas de cosechas de cultivos.....	556
9.6.1.2.	Estimación de daños en cosechas de árboles frutales.....	556
9.6.1.3.	Estimación daños en vegetación según criterio UNECE ICP.....	557
9.6.1.4.	Estimación daños en vegetación según criterio Organización Mundial de la Salud (WHO)..	557
9.6.1.5.	Estimación daños en vegetación según Directiva 2002/3/EC y RD 1796/2003 relativos al ozono en aire ambiente.....	557
9.6.2.	ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUCENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO.....	558
9.6.2.1.	Estimación daños en vegetación según criterio UNECE ICP.....	558
9.6.2.2.	Estimación daños en vegetación según criterio Organización Mundial de la Salud (WHO)..	558

9.6.2.3. Estimación daños en vegetación según Directiva 1999/30 del Consejo y RD 1073/2002.....	558
<b>9.7. EFECTOS EN LA SALUD .....</b>	<b>558</b>
9.7.1. ESTIMACIÓN DE EFECTOS en la salud CONSECUENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO..	558
9.7.2. ESTIMACIÓN DE EFECTOS en la salud CONSECUENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO.	559
<b>9.8. EFECTOS EN LOS MATERIALES.....</b>	<b>560</b>
9.8.1. ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL OZONO TROPOSFÉRICO.....	560
9.8.2. ESTIMACIÓN DE EFECTOS CONSECUENCIA DEL DIÓXIDO DE NITRÓGENO.....	560
<b>CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES.....</b>	<b>564</b>

## ABREVIATURAS

AOT40	Suma de las diferencias de concentraciones horarias superiores a 40 ppb y 40 ppb entre las 08:00 y las 20:00 horas.
CEN	Comité Europeo de Normalización
COV	Compuesto Orgánico Volátil
DPE	1,2-di(4-dipiridil)etileno
DSR	Desviación estándar relativa
EPA	Environmental Protection Agency
EU	Unión Europea
F	descriptivo estadístico
FEV <sub>1</sub>	Volumen forzado de espiración en 1 segundo
FVC	Capacidad vital forzada
HCT	Hidrocarburos totales
IC	Cromatografía Iónica
LOAEL	Menor nivel de contaminante con efectos adversos observado
LOD	Límite de detección cualitativo
LOQ	Límite de detección cuantitativo
MBTH	3-metil-2-benzotiazolinahidrazona hidrocloreuro
MQ	Agua destilada desionizada
NCLAN	National Crop Loss Assessment Network
NEDA	N-(1-naphtil)etilendiamina bicloruro
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NMHC	Hidrocarburos no metánicos
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno (NO + NO <sub>2</sub> )
P	probabilidad de que se cumpla la hipótesis nula
PAN	Peroxiacetil nitrato
PDAL	4-piridilaldehído
PEFR	Velocidad máxima de flujo de espiración
PFTE	Politetrafluoretileno
PM	Partículas en suspensión
PST	Partículas en suspensión total
R	Coefficiente de correlación
R	Fragmento orgánico
R'	Fragmento orgánico que contiene un átomo menos de carbono que R
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinación
RH	Hidrocarburo no metánico
R'CHO	Aldehídos y cetonas
S <sup>2</sup>	residual de la media cuadrática
TEA	Trietanolamina
UNECE-ICP	United Nations Economic Commissions for Europe – International cooperative programme
UV-Vis	Ultravioleta Visible
VOC	Compuestos orgánico volátiles
WHO	World Health Organisation