

CALIDAD DEL AIRE

2001

**LA CALIDAD DEL AIRE EN EL TERMINO MUNICIPAL DE
VALLADOLID**



Advertencia

Los resultados referidos al análisis de la calidad del aire en la ciudad de Valladolid se han realizado en base a los datos existentes en el archivo histórico de la Red de Gestión de la Calidad del aire de Valladolid hasta el 31 de diciembre de 2001.

Los cálculos estadísticos realizados sobre estos datos se han verificado sobre la base de lo previsto en las diferentes Directivas y normas reguladoras en vigor en el momento de redactarse este documento.

El instrumental implantado en la RCCAVA se encuentra identificado coherentemente en el correspondiente inventario municipal de bienes, certificado por el fabricante de acuerdo a lo establecido por cada una de las normas tecnológicas que le afectan en cada caso particular, y en su proceso de recepción técnica superó en banco de pruebas los procedimientos especificados en la correspondiente sección del manual de calidad destinados a la determinación de características de funcionamiento de los métodos de medida y de su grado de incertidumbre como instrumentos individuales.

El Documento técnico correspondiente a cada recepción así como las fichas de acompañamiento que se señalan en la instrucción técnica que corresponda se encuentran debidamente archivados dentro de los registros de control de la RCCAVA.

CONTENIDOS

1. Introducción.

1.1 La calidad del aire

2. Calidad del aire y exposición a los contaminantes atmosféricos

2.1 Material Particulado

2.1.1 El transporte de la materia particulada

2.1.2 Métodos de medida de la materia particulada

2.1.3 Exposición humana a la fracción PM_{10} / $PM_{2.5}$

2.1.4 Aspectos epidemiológicos

2.1.5 Efectos sobre la visibilidad

2.1.6 Cambio climático

2.1.7 Daños sobre los materiales

2.2 Óxidos de azufre

2.2.1 El SO_2 en la atmósfera

2.2.2 Oxidación catalítica del SO_2

2.2.3 Oxidación fotoquímica del SO_2

2.2.4 Métodos de medida del SO_2

2.2.5 Aspectos epidemiológicos de la exposición al SO_2

2.2.6 Daños sobre los materiales por deposición del SO_2 y partículas en suspensión

2.3 Óxidos de Nitrógeno

2.3.1 El NO_x en la atmósfera

2.3.2 El ciclo fotoquímico básico del NO_2

2.3.3 Métodos de medida del NO_2

2.3.4 Aspectos epidemiológicos de la exposición al NO_x

2.3.5 Efectos ecológicos sobre las plantas y la vegetación asociados al NO_x

2.3.6 Efectos del NO_2 sobre la visibilidad

2.3.7 Daños sobre los materiales por deposición del NO_2

2.4 Ozono y oxidantes fotoquímicos

2.4.1 Procesos químicos en la oxidación atmosférica

2.4.2 Foto-oxidantes. Acidificación y herramientas

2.4.3 Métodos de medida del O_3

2.4.4 Efectos del ozono sobre los ecosistemas naturales

2.4.5 Epidemiología de la exposición al ozono de baja cota

2.5 Visibilidad

2.6 Hidrocarburos con presencia en las atmósferas urbanas

2.6.1 Benceno

2.6.2 Tolueno

2.6.3 O, M, y P Xileno

2.6.4 Etil - Benceno

2.7 Plomo

3. Control de calidad

3.1 Política de calidad en la RCCAVA

3.2 Programa de calibración de instrumental

3.3 Procedimiento operativo de calibración

4. La calidad del Aire en Valladolid a lo largo de 2001

4.1 Óxidos de Azufre SO₂

4.2 Material particulado fracción PM₁₀

4.3 Óxidos de Nitrógeno NO/NO₂

4.4 Ozono O₃

4.5 Monóxido de Carbono CO

4.6 BTX

5. Conclusiones

6. Referencias bibliográficas

7. Redacción

1. INTRODUCCION

1.1 La calidad del aire

La protección integral del medio ambiente, así como la protección de la salud humana, obliga a prevenir y reducir las concentraciones de contaminantes atmosféricos nocivos, manteniendo sus niveles de inmisión por debajo de unos valores umbrales establecidos por la comunidad científica.

El concepto de calidad del aire como tal es sumamente amplio, e implica no solo el análisis y determinación de las concentraciones de los contaminantes en la atmósfera, sino de manera asociada el estudio y conocimiento de su origen, las técnicas y metodologías de evaluación del impacto de los contaminantes sobre el medio físico y finalmente el estudio epidemiológico de sus efectos sobre la población inmediatamente afectada.

Dentro de las diferentes actuaciones que la gestión de la calidad del aire provoca, debe de prestarse especial atención a los mecanismos de formación del ozono como medio de preservar la salud humana evitando su formación cuando exista el riesgo de ello.

Desde que la vida existe sobre la tierra, las diferentes formas han ido adaptándose gradualmente a las condiciones de disponibilidad tanto de alimentos, como de materias primas, y evidentemente a la composición natural del aire. Sin embargo desde que el hombre inició su interrelación con el medio, desarrolló su actividad alterando este o interviniendo de manera directa sobre la secuencia natural, alterándola o modificándola en ocasiones de manera irreversible.

La composición del aire es un dato de suma importancia a la hora de llevar de manera coherente un sistema integrado de protección ambiental. El aire que nos rodea es un elemento vital para el sostenimiento de la vida sobre la tierra en la forma que conocemos. En función de la constitución física, el hombre necesita diariamente de 6 a 12 metros cúbicos de aire y muchos más si practica trabajos físicos intensos o actividades deportivas violentas, por esta razón la presencia en el aire de contaminantes en mayor o menor medida tendrá necesariamente consecuencias de morbilidad a medio o largo plazo sobre su organismo.

La aplicación inmediata de la Directiva de la Unión Europea 96/62/CE del 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, aparte de considerar las aglomeraciones urbanas como las zonas que deben ser sometidas a una especial atención en cuanto a la vigilancia de la calidad del aire se refiere, establece una serie de protocolos referidos tanto a los sistemas de vigilancia y gestión como a los procedimientos apropiados para la selección de los contaminantes atmosféricos presentes en una determinada aglomeración urbana.

Finalmente el apartado 10 del artículo segundo de la Directiva de la Unión Europea antes citada establece claramente la obligación de aquellas aglomeraciones urbanas con población superior a los 250.000 habitantes de vigilar y evaluar la calidad de su aire ambiente.

2. Calidad del aire y exposición a los contaminantes atmosféricos

2.1 Material Particulado

La materia particulada presente en la atmósfera, varía ampliamente en su composición química y física en función de la fuente emisora y del tamaño de la partícula emitida. Las partículas PM_{10} (fracción de partículas de tamaño menor que 10 micras) constituyen la fracción del material particulado cuya masa se mide en las atmósferas urbanas. Las partículas de mayor tamaño, no son realmente inhaladas y se expulsan de manera relativamente eficaz, o sedimentan. La materia particulada puede ser clasificada como primaria si se emite directamente a la atmósfera o secundaria si se forma o se modifica en la atmósfera por condensación y crecimiento.

La materia particulada como tal no es un contaminante único sino una mezcla de diferentes subclases de contaminantes que contienen numerosos compuestos químicos. La materia particulada aparece finalmente en la atmósfera como resultado de interacciones de carácter químico, mediante diferentes mecanismos de formación, diferente composición química y diferentes relaciones frente a su exposición.

La principal fuente de partículas en suspensión son los procesos de combustión, en particular de la combustión del carbón y otros combustibles fósiles, tráfico e industria, combustión de la vegetación e incendios forestales así como procesos de fusión y afinación de metales. Estas partículas son transportadas por gases calientes a lo largo de un tubo o chimenea donde pueden aparecer nucleaciones espontáneas de partículas de carbón con posterioridad a la emisión. Las partículas secundarias se forman típicamente a partir de productos de baja volatilidad que se generan dentro de la atmósfera, por ejemplo por la oxidación del dióxido de azufre a ácido sulfúrico.

El tiempo de vida en la atmósfera de la materia particulada se encuentra estrechamente unida al tamaño de la partícula, pero puede llegar a los 10 días para partículas de menos de 1 micra de diámetro.

La distribución de las partículas en la atmósfera, depende de la denominada distribución numérica de las partículas, distribución que es una función de su superficie, volumen, masa y diámetro aerodinámico, siendo frecuente que sus tamaños se aproximen a una distribución de carácter lognormal.

El diámetro aerodinámico d_{ae} depende íntimamente de la densidad de la partícula y es definido como el diámetro de una partícula con la misma velocidad de caída que una partícula esférica que tuviera la unidad de densidad.

Las investigaciones para determinar la masa como una función del tamaño se verifican utilizando de manera simultáneamente mediante el uso de impactores y sistemas de conteo del número de partículas capaces de determinar su tamaño en función de la masa con un mínimo en la distribución de tamaños comprendido entre 1 y 3 μm d_{ae} . La vigilancia y monitorización de rutina se encuentra generalmente limitada a la medida de las partículas en suspensión totales TSP incluyendo en la mayoría de los casos partículas finas y gruesas.

Las partículas torácicas o fracción PM_{10} (cuyo punto de corte superior está limitado al 50% del total de partículas con d_{ae} menor que 10 μm) y las partículas finas $\text{PM}_{2.5}$ (cuyo punto de corte superior está limitado al 50% del total de partículas con d_{ae} menor que 2.5 μm). Sin embargo los puntos de corte y el hecho de que reste una fracción residual $\text{PM}_{10-2.5}$ hace que aparezcan solapamientos entre estos dos indicadores PM.

La complejidad química de las partículas en suspensión implica la obligación de considerar un gran número de fuentes y de componentes primarios y secundarios. Los componentes mayoritarios de las partículas en suspensión son: Sulfatos, Ácidos fuertes, Amonio, Nitrato, Compuestos orgánicos, Elementos traza (incluyendo metales), Carbono elemental y Agua.

El dióxido de azufre SO_2 , óxidos de nitrógeno NO_x , y un cierto número de contaminantes orgánicos constituyen los mayores precursores de partículas en suspensión de origen secundario. el NO reacciona con el ozono O_3 para formar NO_2 . El SO_2 y el NO_2 reaccionan con radicales hidroxilo OH durante el día para formar ácidos sulfúrico y nítrico. A lo largo de la noche el NO_2 reacciona con el ozono y forma ácido nítrico siguiendo una secuencia de reacciones que implican a los radicales nitrato NO_3 . Estos ácidos son capaces de reaccionar posteriormente con el amoniaco para formar sulfatos amónicos y nitratos. Algunos tipos de compuestos orgánicos de elevado peso molecular reaccionan con los radicales OH y los compuestos olefínicos reaccionan con el ozono para formar compuestos orgánicos oxigenados que se condensaran sobre las partículas preexistentes.

El SO_2 también se disuelve en las gotas de agua presentes en las nubes o en la niebla donde reaccionará con el O_3 disuelto y el H_2O_2 o/y sobre ciertos metales que actúan como catalizadores en la formación inicial de ácido sulfúrico y sales sulfato que aparecerán como residuo seco al evaporarse las gotas de agua.

La formación de partículas de carácter secundario dependerá de las reacciones entre el OH, el O_3 y el H_2O_2 , especies químicas normalmente presentes en la atmósfera, pero que también se generan en grandes concentraciones durante los procesos de formación de nieblas fotoquímicas (smog).

El fondo de emisiones de carácter geogénico y biogénico incluyen: levantamiento de polvo por el viento procedente de la erosión efectos de resuspensión y transporte a larga distancia de polvo procedente del desierto del Sahara, este último supone en países del sur de Europa como España hasta un 60% de las aportaciones externas de material particulado de grano fino al que se suma en las zonas costeras el aerosol marino; material formado por microgotas en suspensión cargadas de compuestos procedentes de la oxidación de derivados del azufre emitidos por los océanos y humedales terrestres; la oxidación del NO_x procedentes de los incendios forestales y de la combustión; y la oxidación de los hidrocarburos emitidos por la vegetación (u.s. terpenos e isoprenos).

Los componentes mayoritarios del material particulado con diámetros aerodinámicos superiores a las 10 µm son aluminosilicatos y otros óxidos metálicos procedentes de las rocas (ej. Fe, Ca, etc.) presentes en el polvo del suelo. Polvo procedente de la degradación de las carreteras, de la actividad industrial, de la actividad agrícola, de la demolición y construcción de edificios; Finalmente entre el material particulado presente en el aire ambiente de los centros y aglomeraciones urbanas se encuentran cenizas volantes procedentes de la combustión del fuel gasoleos y carbón.

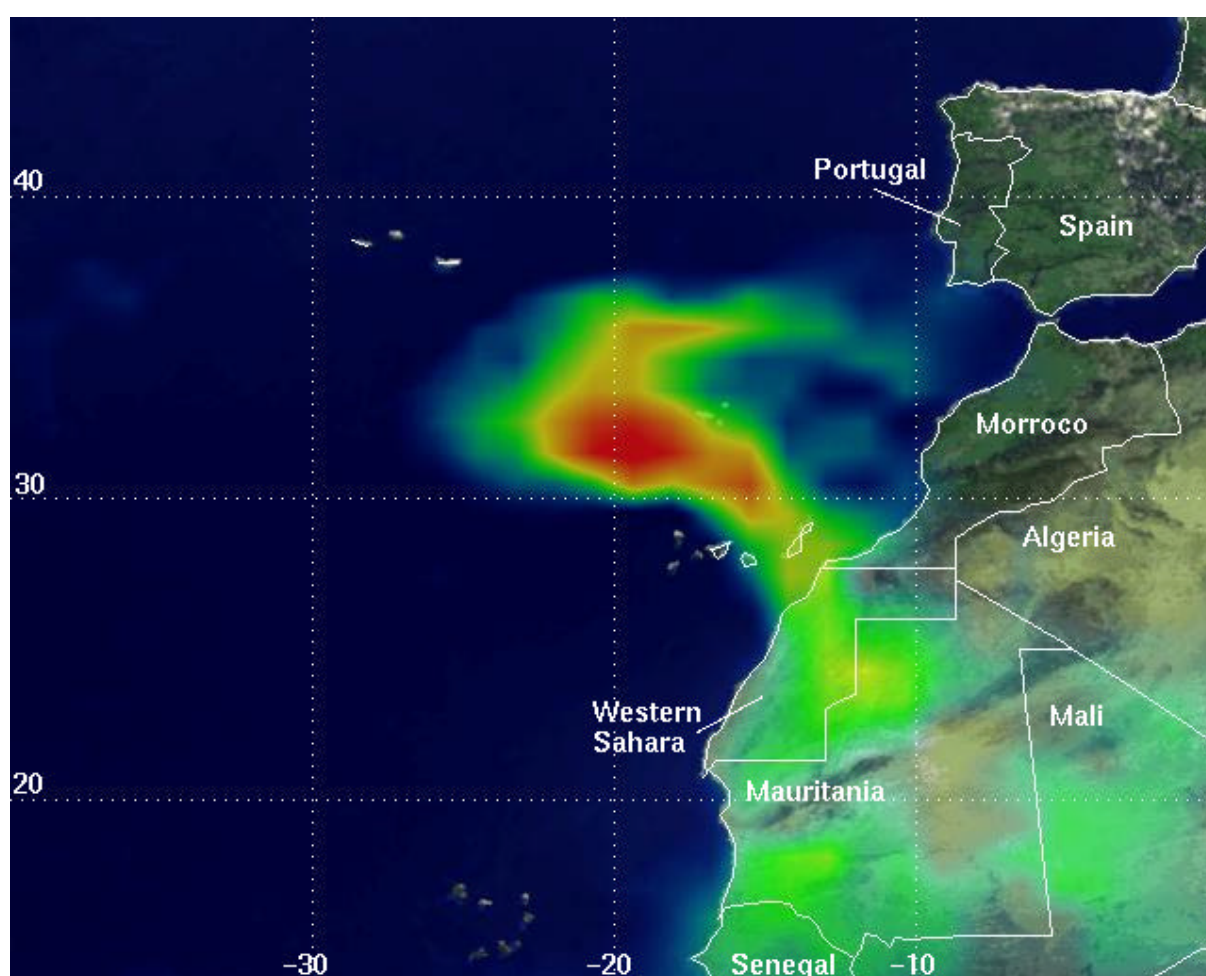
Las emisiones de polvo fugitivas constituyen alrededor del 90% de las emisiones de partículas estimadas en España y los restantes países de la Unión Europea. Estas emisiones son esporádicas y aleatorias en el espacio. Solo un pequeño porcentaje de este material particulado es emitido en forma de partículas finas.

Los modelos de recepción de partículas nos proveen de un método apto para identificar las contribuciones de los diferentes tipos de fuentes especialmente para los componentes primarios de las partículas en suspensión. La identificación de la materia particulada de origen secundario es mucho más difícil a causa de que se requiere considerar las tasas de reacción de la atmósfera así como los procesos típicos de cada lugar geográfico.

Los resultados conocidos para algunas ciudades europeas nos señalan que el polvo fugitivo, los vehículos de motor y el quemado de combustibles fósiles suponen las mayores contribuciones a la aportación secundaria de materia particulada. Le siguen en importancia los aportes de las fuentes estacionarias de combustión sobre todo en las zonas más antiguas de las ciudades donde aparece también el ion sulfato como un componente secundario de gran importancia.

2.1.1 El transporte de la materia particulada

La deposición seca de las partículas finas es muy lenta. Cuando se encuentran en modo de nucleación (ultrafinas) las partículas son rápidamente eliminadas mediante procesos de coagulación o acumulación. Los procesos de acumulación constituyen la forma primaria de eliminación de la materia particulada de la atmósfera, dando lugar a la aparición de gotas de agua que caerán posteriormente hasta la tierra. Las partículas de tamaño medio o grande son eliminadas mediante procesos gravitacionales.



Las partículas finas de carácter primario y secundario poseen largos periodos de vida en la atmósfera (de días a semanas) y son capaces de viajar largas distancias (hasta cientos de kilómetros). Esto tiende a uniformar la distribución de tamaños sobre las áreas urbanas de regiones diferentes, no siendo fácil trazar hacia atrás sus orígenes individuales salvo cuando tratamos con intrusiones de polvo procedente del desierto norteafricano Sahara o Sahel que por sus características de carácter químico le hacen fácilmente identificable a través de un análisis de cationes o mediante el uso de modelos de retrotrayectorias.

Las partículas finas y muy finas, tienen normalmente periodos de vida cortos o muy cortos (de segundos a horas) y son capaces de ser transportados a cortas distancias (< 10 Km.). Sin embargo las partículas finas tienen la tendencia a reentrar en la atmósfera al ser levantadas por el viento de los lugares donde han sido depositadas. (Las tormentas de polvo pueden dar lugar ocasionalmente a un transporte a larga distancia de partículas finas).

2.1.2 Métodos de medida de la materia particulada

La medida de la masa de materia particulada presente en una atmósfera urbana así como de su composición química es importante para: atribución a la fuente; verificación de inventarios de masas observadas; estudios epidemiológicos y de impacto sobre la salud; y determinación del cumplimiento de los valores límite impuestos por la legislación. Una aproximación comprensiva requiere una combinación de técnicas analíticas que permitan contrastar: masa; composición elemental; especies iónicas solubles en agua, y compuestos orgánicos presentes.

Varios sistemas de muestreo y monitorización se basan en la medida gravimétrica (peso) de las partículas recolectadas a partir de medidas directas en campo. Muestreadores de alto volumen suelen ser utilizados de forma extensiva con carácter previo al establecimiento de los indicadores para establecer los valores límite a la fracción PM. En estos casos las medidas incluyen tanto la presencia de materia fina como gruesa. Posteriormente se recurrirá a la aplicación de muestreadores dicotómicos capaces de determinar las diferentes fracciones PM.

La precisión de las medidas de masas puede ser estimada comparando los resultados entre diferentes muestreadores localizados en el mismo punto. Utilizando técnicas diferentes, y muestreadores de diferente diseño y fabricación pueden llegar a observarse desviaciones de hasta un 50% o más entre las diferentes medidas. Las medidas de concentración de masas con una precisión mejor que un 10% pueden obtenerse solo cuando se utilizan muestreadores idénticos, con idéntico diseño e idénticos tiempos de integración.

Los estudios de campo para evaluar métodos equivalentes al método de referencia PM₁₀ muestran desviaciones substanciales en diferentes muestreadores bajo ciertas condiciones. Estas desviaciones resultan de: (a) diferente tolerancia de $\pm 0.5 \mu\text{m}$ para el punto de corte 10; (b) restricciones inadecuadas en el trayecto interno de las partículas; (c) estrangulamiento de ciertos tipos de sondas PM₁₀; y pérdidas de componentes semivolátiles. Los compuestos orgánicos semivolátiles y los compuestos de amonio semivolátiles (como el NH₄NO₃) pueden perderse por volatilización cuando se produce un calentamiento a 40°C de la línea de muestreo.

En los sistemas instalados en las redes de medida, la atenuación beta, la microbalanza de vibración y los métodos de monitorización óptica han sido utilizados de manera extensiva, aunque en estudios de intercomparación han demostrado que en todos los casos aparecen pérdidas de componentes por volatilización de compuestos semivolátiles.

La presencia en las áreas urbanas de este tipo de componentes entre la distribución de masas y especies químicas de la materia particulada implica la inducción de errores externos no atribuibles al instrumento ni al operador en la determinación de masas de material particulado presente en la atmósfera.

La especiación de contraste destinada a la identificación de los componentes químicos de la materia particulada y sobre todo de la fracción PM es sumamente costosa y difícil debido a la compleja mezcla de cientos de componentes. Los análisis de compuestos orgánicos utilizan sistemas de cromatografía líquida de elevado rendimiento (HPLC) y cromatografía de gases combinada con espectroscopia de masas (GC/MS), pero solo entre el 10% y el 20% de la masa orgánica total puede ser identificada correctamente en sus componentes químicos básicos.

Por último existen una diversidad grande de metodologías destinadas al análisis y determinación de los bioaerosoles grupo en el que se incluyen esporas fúngicas, bacterias, polen y fragmentos de animales y plantas. Los métodos analíticos utilizados usualmente incluyen: cultivos celulares, microscopia, inmunoensayos, ensayos químicos y técnicas moleculares de análisis para partículas que contienen DNA/RNA.

2.1.3 Exposición humana a la fracción PM

La exposición de las personas a la materia particulada y en especial a la fracción PM puede realizarse tanto en el interior de los edificios (indoor) o en el ambiente exterior (outdoor). Condiciones no ambientales de exposición aparecen de manera sistemática en el interior de edificios y locales de trabajo, lugares donde por otra parte las personas pasan una gran parte de su tiempo activo. Habitualmente un 85% de la población pasa una media de 20h/día en el interior de edificios o recintos cerrados, junto algunos periodos adicionales de 1 a 2 horas en microambientes cerrados (ej. vehículos en tránsito).

La fracción PM_{10} presente en el aire ambiente, penetra en los microambientes residenciales y llega a alcanzar un equilibrio con las concentraciones del exterior. A posteriori la fracción PM del ambiente interior decrece debido a la exposición de la fracción a campos electrostáticos de atracción que genera su depósito sobre superficies, o al depósito debido a fuerzas gravitacionales. Las partículas más gruesas de la fracción PM tienden a depositarse mucho más rápidamente que la fracción PM fina.

La actividad humana en el interior de los edificios, provoca una resuspensión de la fracción $PM_{>5\mu m}$ previamente depositada sobre otras materiales esta actividad incrementa la fracción PM_{10} pero no la $PM_{2.5}$. En microambientes residenciales, una parte de la fracción PM es generada en fuentes internas del edificio (coccción, humo de tabaco, aspiradores, barrido de superficies, etc.) y de igual manera es vehiculada hacia el exterior por deposición gravitacional y otros medios mecánicos (ej. climatizadores de aire, filtros, etc.).

Las medidas diarias de concentraciones ambientales de la fracción PM son utilizadas en los estudios de series temporales epidemiológicos, para permitir una unión consistente entre las variaciones diarias de la exposición humana a la fracción PM de fuentes ambientales, para poblaciones representativas del ambiente próximo a las estaciones de vigilancia.

Para propósitos de contraste del riesgo, los modelos de exposición dosis respuesta, permiten examinar los efectos en diferentes huéspedes, los grados de actividad, y las respuestas biológicas a diferentes exposiciones a la fracción PM. El desarrollo de un modelo comprensivo dosis - respuesta de carácter biológico ayuda en consecuencia a contrastar el riesgo, aunque requiere mucha más información de los mecanismos de acción de las partículas en el tracto respiratorio, incluyendo un conocimiento más profundo de los grupos de partículas que son inhalados o depositados (ej. crecimiento higroscópico, desagregación o agregación de partículas) , procesos patológicos que afectan a la deposición de las partículas, y factores que afectan en la respuesta de los tejidos al impacto de las partículas.

Las partículas pueden depositarse en (a) las vías aéreas extratorácicas (boca, nariz y laringe) (b) en vías aéreas de la región traqueobronquial; y (c) en la región alveolar donde se producen los intercambios de gases. Existen diferencias en los mecanismos de deposición y en la distribución de la dosis en cada una de estas áreas dependiendo del tamaño de la partícula y de la geometría de la vía aérea. La mayor parte de los mecanismos de deposición de partículas en las superficies aéreas del tracto respiratorio se basan en el impacto, la sedimentación, difusión, intercepción y precipitación electrostática.

Los gradientes de deposición en el tracto respiratorio dependen primariamente del tamaño de las partículas y de su distribución (indicada como la masa media, el diámetro aerodinámico y la desviación geométrica estándar de este tamaño) en el aire aspirado. Los efectos biológicos serán función no solo de la masa de partículas depositadas sino también del número de partículas y de la superficie total de estas.

Los estudios epidemiológicos muestran estadísticamente las asociaciones significativas de los niveles ambientales de la fracción PM con una variedad de hechos puntuales afectantes a la salud humana incluyendo la mortalidad, admisiones hospitalarias, síntomas respiratorios y enfermedades menores medidas en ensayos sobre comunidades. También y muy importantes en estos estudios resultan los contrastes relativos a los cambios en la función pulmonar mecánica.

2.1.4 Aspectos epidemiológicos

Los resultados de los estudios epidemiológicos se expresan en términos de riesgo relativo (RR) que indica la tasa de probabilidad de que ocurra un determinado efecto entre dos condiciones diferentes de exposición o grupos de exposición. También la tasa impar, similar al parámetro RR para condiciones relativamente infrecuentes (mortalidad por exposición PM). Por ejemplo un $RR=1.05$ por $50 \text{ Fg/m}^3 \text{ PM}_{10}$ de incremento implica que aproximadamente el nivel de riesgo se incrementará en un 5% cuando se produzca un incremento de $50 \text{ Fg/m}^3 \text{ PM}_{10}$ sobre la línea de base para una determinada zona sometida a estudio, asumiendo una linealidad de las relaciones dosis - respuesta y una ausencia de umbrales.

La mayor parte de la información o datos toxicológicos de la fracción PM se deriva de la exposición controlada en laboratorio de humanos y animales. Estos estudios han estado enfocados de manera extensiva hacia el conocimiento del impacto epidemiológico de los aerosoles ácidos, generalmente aerosoles de los ácidos sulfúrico y nítrico, y han incluido habitualmente la caracterización del aerosol ácido y sus efectos sobre la función pulmonar, mecanismos de dispersión de las partículas en el interior del pulmón así como los mecanismos de defensa de este frente a la fracción PM.

Otros experimentos relativos a la exposición a la fracción PM han sido diseñados sobre otros constituyentes incluyendo metales, emisiones diesel, sílice cristalino, y una miscelánea de materia particulada.

La susceptibilidad de las personas expuestas a diferentes aerosoles puede verse afectada por factores que influirán en la respuesta de los tejidos al depósito de partículas. Los mecanismos por los que diferentes tamaños y constituyentes ambientales de la fracción PM pueden llegar a modificar el estado de salud de las personas expuestas no son conocidos correctamente. Los estudios dedicados a la mecánica pulmonar han enfocado sus objetivos y su atención en los mecanismos de deposición y limpieza y mucho menos en la respuesta biológica de los tejidos a la fracción PM. Factores que afectan al huésped pueden incrementar la susceptibilidad incluyendo algunos cambios de factores fisiológicos que afectaran a la deposición en el tracto respiratorio y sobre factores de respuesta psicopatológica. Por ejemplo los asmáticos ven incrementada su respuesta a los aerosoles ácidos y a los bioaerosoles.

Determinados grupos susceptibles se encuentran claramente afectados por un especial riesgo en su exposición a la fracción PM sobre todo cuando padecen determinadas afecciones cardiopulmonares, constituyendo en este caso un grupo objetivo primario de cualquier análisis epidemiológico.

Los fumadores constituyen una fracción significativa (c.80%) de los individuos que padeciendo la enfermedad obstructiva crónica ven incrementado su riesgo ante exposiciones prolongadas a la fracción PM.

Niños y adolescentes constituyen también un grupo de población muy susceptible a la exposición y efectos ambientales de la fracción PM debido a su necesidad de mantener una frecuencia de ventilación elevada, de este hecho aparecerá un depósito incrementado de fracción PM en su tracto respiratorio. Diferentes estudios epidemiológicos revelan claramente la asociación entre la exposición a niveles elevados de la fracción PM y una exacerbación de los síntomas de bronquitis, y reducciones de la función pulmonar.

2.1.5 Efectos sobre la Visibilidad.

Las relaciones entre la calidad del aire y la visibilidad son claramente conocidos. Un ambiente cargado de partículas finas reducirá la visibilidad interna de forma evidente. La evidencia científica significativa existe desde el momento en el que si se reduce la concentración de la fracción PM la visibilidad se acrecienta.

La definición de visibilidad de forma cualitativa es “el grado en que la atmósfera es transparente a la luz visible” esta definición puede ser expresada cuantitativamente en términos de transmitancia por contraste. Una definición más vulgar puede darse como una reducción de la distancia visual y una coloración de la atmósfera.

La fracción PM_{10} presente en un determinado ambiente tiene la capacidad de reducir la intensidad de la luz que transporta información sobre la escena (radianza transmitida), como consecuencia de una difracción y una retrodifusión de la luz por parte de las partículas presentes entre el observador y la escena. La visibilidad de una determinada localidad se ve entonces afectada por la calidad del aire como consecuencia de los constituyentes de la atmósfera, en especial la fracción PM y el resto de masa de contaminantes atmosféricos.

En consecuencia la visibilidad se constituye cada vez más en un indicador potencial de la calidad del aire de un ambiente, nos informará sobre la transmitancia del lugar geográfico concreto, sobre el aspecto del escenario visual, y provee además información sobre las estrategias de control utilizadas para mantener la calidad del aire.

2.1.6 Cambio climático

La materia particulada presente en la atmósfera afecta al balance de energía sobre la tierra y tiene un impacto claro sobre el clima: (a) directamente al incrementar la reflexión de la radiación solar en aquellas porciones de la atmósfera libres de nubes, y (b) indirectamente afecta a las propiedades microfísicas de las nubes al incrementar su brillo y estabilidad.

Se estima que el efecto sobre la radiación solar del aerosol sulfato (expresado como forzamiento de la radiación) se encuentra en un rango comprendido entre -0.3 W m^2 y -1.1 W m^2 como efecto directo y en un rango comprendido entre -0.4 y -1.6 W m^2 para los efectos indirectos.

En consecuencia, existe una base promediada global, de enfriamiento radiativo debido a la presencia de partículas de origen antropogénico que compensan mínimamente el calentamiento global de la atmósfera debido a las concentraciones atmosféricas de gases con efecto invernadero como el dióxido de carbono, el metano y los clorofluorocarbonos.

2.1.7 Daños sobre los materiales

La exposición a la materia particulada presente en la atmósfera da lugar a manchas sobre superficies pintadas y otros materiales de construcción, incrementando la necesidad de su limpieza y una reducción de su vida útil.

Las evidencias muestran efectos claros e inmediatos de las partículas sobre obras de fábrica, edificios históricos, elementos electrónicos y objetos de arte. La deposición de aerosoles ácidos incrementa la corrosión de los metales al reaccionar directamente con la película de corrosión.

La presencia en la fracción PM de sales delicuescentes o higroscópicas, depositadas sobre los metales, aceleran su corrosión como resultado de un descenso de la humedad relativa crítica de la superficie, incrementándose la capacidad de mezcla de los metales con las especies químicas presentes en el depósito. La formación de gases ácidos disueltos en la capa de mezcla, causa una generación de ácidos corrosivos y otras especies iónicas. La exposición a estos ácidos limitará necesariamente la vida esperada de pinturas y causará otro tipo de daños en materiales rocosos, cementos, y otros elementos expuestos de forma natural al depósito de la materia particulada.

2.2 Óxidos de azufre SO_2

El dióxido de azufre es un gas corrosivo que combinado con el vapor de agua presente en la atmósfera produce lluvia ácida. Tanto la deposición húmeda como la seca de estas emisiones, se encuentran implicadas en daños y destrucción de la vegetación y en la degradación de los suelos y edificios, materiales y cursos de agua. El SO_2 en el aire ambiente se encuentra también asociado a problemas de salud como el asma o la bronquitis crónica.

La principal fuente en la atmósfera de este gas son las centrales térmicas que queman combustibles fósiles que contienen azufre. Los mayores problemas generados por el SO_2 no solo aparecen en ciudades donde se utiliza el carbón como combustible para la calefacción doméstica, sino también en la industria y en las ciudades cercanas a centrales productoras de energía. Las centrales térmicas no suelen encontrarse cercanas a las áreas urbanas pero sus emisiones afectan sensiblemente a la calidad del aire de las zonas rurales y urbanas próximas. Sin embargo el uso doméstico del carbón en las ciudades y en las centrales generadoras de energía eléctrica se encuentra en franca recesión, de esta forma las emisiones de SO_2 han disminuido en la mayoría de las naciones europeas, aunque a largo plazo no se considera que la situación pueda mejorar significativamente en su impacto para la salud humana.

Un hecho particular fue desde el pasado la combinación de los humos negros y la materia particulada; Las directivas de la Unión Europea sobre valores límite para el SO_2 se definen en términos de asociación a los niveles de humos negros, aunque todo esto se encuentra actualmente en fase de cambio en una futura directiva comunitaria a punto de aprobación a la hora de redactar el presente documento.

2.2.1 El SO_2 en la atmósfera

El principal enfoque de los estudios sobre la presencia del SO_2 en la atmósfera se refiere a sus efectos sobre la salud de las personas, solo o en combinación con otros contaminantes. Otros óxidos de azufre (SO_x) vapores como el trióxido de azufre SO_3 no son tan comunes en las atmósferas de las aglomeraciones urbanas.

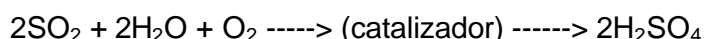
El dióxido de azufre es un gas reactivo que se difunde muy rápidamente y es muy soluble en agua. Concorre en la atmósfera con toda una variedad de contaminantes gaseosos y materia particulada, y sufre interacciones químicas y físicas en las que formará sulfatos y otros productos de transformación. Esta capacidad de reacción es la causa de la baja persistencia del **SO₂** en la atmósfera (vida media 4 - 5 días), y de su dificultad de recuperación a partir de los productos de reacción.

Los óxidos de azufre, y en particular, el dióxido de azufre han sido el tema de numerosos estudios en relación con la química de la atmósfera. Sin embargo el conocimiento del comportamiento químico de esta especie química en la atmósfera es relativamente incompleto. La mayoría de los resultados concluyen en que el destino final del **SO₂** es su oxidación hacia la forma sulfato, siendo la oxidación catalítica la más probable cuando se dan condiciones de elevada humedad relativa y concentraciones altas de materia particulada en la atmósfera. En días soleados con concentraciones elevadas de **NO_x** - hidrocarburos se hace necesaria una secuencia de reacciones fotoquímicas para poder explicar de forma consistente las velocidades de oxidación observadas.

2.2.2 Oxidación catalítica del **SO₂**

En el aire, el **SO₂** se oxida muy lentamente hacia **SO₃** por medio de reacciones homogéneas, aunque la velocidad de oxidación en el interior de un penacho llega a ser hasta 100 veces superior a la velocidad de fotoxidación en el aire limpio. Esta elevada velocidad solo es posible si existe un agente catalizador.

El dióxido de azufre se disuelve rápidamente en las gotitas de agua presentes en la atmósfera, donde el oxígeno disuelto lo oxida rápidamente hasta ácido sulfúrico en presencia de sales de diferentes metales como el hierro o el manganeso. La reacción total puede describirse así:



Las sales metálicas que actúan como catalizadores se encuentran presentes en el penacho de emisión en forma de materia particulada. A elevados niveles de humedad relativa, estas partículas ejercen la función de núcleos de condensación o incluso sufren un proceso de hidratación que los transforma en gotitas en suspensión. A partir de este momento el proceso de oxidación continua por absorción tanto del **SO₂** como del **O₂** por el aerosol líquido, seguida de una reacción química en fase líquida. A medida que la gotita se vuelve más ácida, la velocidad de oxidación se reduce de manera considerable debido a la disminución de la solubilidad del **SO₂**. Sin embargo ante la presencia de concentraciones variables de amoníaco, la acumulación de ácido sulfúrico no dificulta el proceso.

Las etapas de la oxidación catalítica del **SO₂** en fase líquida son las siguientes:

1. Difusión en fase gaseosa del **SO₂** hacia la gota de agua.
2. Difusión del **SO₂** desde la superficie de la gota hacia el interior.
3. Reacción catalítica en el interior.

Bajo condiciones estacionarias, la velocidad de transformación del **SO₂** estará controlada por la más lenta de las tres etapas antes mencionadas. La mayoría de los datos experimentales indican que la oxidación catalítica del **SO₂** puede representarse por una reacción de primer orden con respecto a la concentración de **SO₂** en fase gaseosa, con una constante de velocidad variable en función del metal que actúe de catalizador y de la humedad relativa.

2.2.3 Oxidación fotoquímica del **SO₂**

En presencia del aire y expuesto a la radiación solar, el **SO₂** se oxida lentamente a **SO₃**. En presencia de agua, el **SO₃** se transforma rápidamente en ácido sulfúrico. Considerando que casi ninguna radiación con longitud de onda inferior a 2900 Å llega a la superficie de la tierra, y dado que la disociación del **SO₂** en **SO** y **O** solo es posible por la absorción de luz con longitudes de onda inferiores a 2180 Å (correspondiente a una energía de disociación de enlace de 135 Kcal) los principales procesos fotoquímicos posteriores a la absorción luminosa por **SO₂** han de tener lugar a través de moléculas activadas de **SO₂** y no por disociación directa.

En este sentido la transformación del **SO₂** en **SO₃** en el aire limpio es el resultado de una reacción en varias etapas, en las que intervienen moléculas excitadas de **SO₂**, oxígeno y óxidos de azufre diferentes del **SO₂**. En presencia de hidrocarburos reactivos y de **NO₂** la velocidad de transformación del **SO₂** en **SO₃** se incrementa notablemente.

Los últimos resultados obtenidos del proyecto BEKMA nos señalan la aparición de al menos tres familias de moléculas de **SO₂** con niveles de excitación electrónica diferente en función de la longitud de onda de la radiación solar incidente, familias denominadas (**¹SO₂**, **²SO₂**, y **³SO₂**).

El rango de velocidades de oxidación oscila desde $2.71 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para el primer caso a $>235 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, considerando que los óxidos de nitrógeno presentes se oxidan a una velocidad hasta un 30% más elevada dentro del complejo.

Finalmente comienza a investigarse la participación del **SO₂** en la formación de derivados azufrados de compuestos orgánicos por reacción final de los hidrocarburos presentes en la atmósfera con el **SO₂**.

2.2.4 Métodos de medida del SO₂

La medida del **SO₂** presente en la atmósfera urbana es de suma importancia para conocer dos aspectos. Primero el efecto y la dispersión causada por las diferentes fuentes industriales y domésticas tal y como se estudiará en otros apartados de este informe. Segundo poder verificar un seguimiento epidemiológico sobre los diferentes grupos de población afectados por la presencia de este contaminante en la atmósfera.

De forma sistemática en las redes urbanas europeas se utilizan para la medición del **SO₂** , métodos automáticos basados en analizadores en continuo. Las medidas obtenidas por estos analizadores están basadas en la norma ISO/F DIS 10498. Aire Ambiente. Determinación de dióxido de azufre. Método de fluorescencia de ultravioleta.

La mayoría de los instrumentos actuales existentes en el mercado tienen una respuesta lenta y mantienen una tendencia a subestimar los promedios de concentraciones sobre todo cuando se enfrentan a la medida de picos de corta duración, la incertidumbre eléctrica de la medida se sitúa como media en un 5%, al que hay que sumar la incertidumbre existente sobre las concentraciones de los gases de calibración.

2.2.5 Aspectos epidemiológicos de la exposición al SO₂

El Dióxido de azufre **SO₂** es un gas muy irritante, carece de color y es muy soluble en agua y posee un fuerte olor punzante. Como al disolverse en agua se transforma rápidamente en ácido sulfúrico, este tiene una elevada capacidad de irritación de los ojos, mucosas y membranas.

Es detectable directamente de forma olfativa a partir de concentraciones en la atmósfera de 1,33 mg/m³, la irritación inmediata de las membranas y mucosas, aparece a partir de concentraciones de 15,9 mg/m³. Otros síntomas que aparecen en estas concentraciones incluyen irritación ocular extrema, síntomas de nariz ocluida, dificultades respiratorias y sensación de calor.

Las poblaciones de personas sanas reciben con una menor incidencia tanto la exposición prolongada a concentraciones bajas como los efectos a picos o episodios de concentración. Sin embargo los grupos de población compuestos por niños, ancianos y personas asmáticas presentan impactos de morbilidad severa con exposiciones cortas a concentraciones superiores a los 530 µg/m³, sobre todo cuando realizan actividades que suponen un cierto esfuerzo físico al aire libre.

Los resultados obtenidos en diferentes estudios epidemiológicos señalan que el riesgo de inducción de efectos respiratorios es directamente proporcional a la concentración de **SO₂** en la atmósfera urbana. La línea de base para el cálculo del riesgo sobre la población afectada se reduce notablemente cuando nos acercamos al grupo de población sano.

Las personas afectadas de enfermedades de tipo bronco-obstructivas, presentan un periodo de tiempo refractario entre la exposición y la aparición de efectos de morbilidad tanto por agravamiento de su propia enfermedad como por la aparición de otro tipo de síntomas oportunistas.

Los estudios verificados hasta el momento en pacientes asmáticos europeos señalan el impacto del **SO₂** sobre este grupo de población en una tasa de hospitalización de 45 pacientes por cada millar de asmáticos para exposiciones superiores a las ocho horas, a concentraciones superiores a los 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, la mortalidad debida a este fenómeno es escasa situándose entorno a una muerte por año y por cada 10.000 asmáticos.

Efectos sobre la salud debidos a exposiciones a corto plazo. La literatura científica reseña los impactos a picos de exposición entre 2 y 10 minutos realizados de manera controlada sobre diferentes grupos de personas y poblaciones sometidas a estudio. El efecto más notable aparece de nuevo en personas del grupo asmático con la presentación de efectos de broncoconstricción con un incremento de la resistencia aérea y un decremento del volumen de espiración forzada.

La magnitud de la respuesta y la aparición de síntomas de carácter clínico se encuentra directamente unida al incremento de las concentraciones del **SO₂**. Numerosos estudios muestran no obstante que la función pulmonar retorna a la normalidad para la mayoría de los sujetos expuestos una vez transcurrida una hora de la exposición. Respuestas atípicas tras una fase de latencia pueden aparecer en personas de diferentes grupos de población cuando a la exposición del **SO₂** se asocian otro tipo de estímulos (ej. polen, partículas fracción PM 10 u otro tipo de alérgenos).

Como resumen. Aproximadamente el 70% de las personas expuestas a picos o episodios de corta duración sufren cambios claros de su función pulmonar, valor que se incrementa cuando nos referimos en exclusiva a la población asmática. La resistencia aérea puede llegar a incrementarse hasta en un 120% cuando las personas investigadas se encontraban practicando algún tipo de ejercicio moderado llegando a encontrarse casos clínicamente significativos entre este grupo.

Exposiciones a concentraciones en la atmósfera superiores a 2.6 mg/m^3 , pueden significar la incapacitación de algunos individuos para continuar con su actividad normal. Estas concentraciones pueden provocar esta incapacitación hasta en el 53% de las personas asmáticas estudiadas.

En base a los diferentes estudios consultados, debe entenderse que existen un número adicional de factores que son de suma importancia a la hora de contrastar la significación de los efectos sobre la salud humana por la exposición a concentraciones de **SO₂** en la atmósfera urbana, de manera que deberán ser tenidos en cuenta a la hora de determinar los porcentajes y las concentraciones de **SO₂** correctas para cada grupo de personas y su especial situación dentro de un ambiente urbano.

2.2.6 Daños sobre los materiales por deposición del SO₂ y partículas en suspensión

La deposición de la materia particulada sobre la superficie de los materiales de construcción empleados en edificios, y sobre elementos culturales e históricos de estos, causa un daño y ensuciamiento inmediatos, reduciendo la vida útil y provocando daños estéticos plenamente valorables sobre estos. Además la presencia de partículas sobre las superficies, dará lugar a una exacerbación de la degradación química y física de estos materiales que se sumará a la erosión generada por el viento, la lluvia o la nieve, y las fluctuaciones térmicas.

Las partículas depositadas sobre las superficies o suspendidas en la atmósfera tienen la capacidad de adsorber y absorber los gases ácidos provocados por otros contaminantes como el SO₂. La deposición de estas partículas acidificadas sobre superficies de materiales susceptibles, será capaz de acelerar su degradación y/o corrosión. Estas acciones suponen unos elevados costes económicos, aunque la insuficiencia de datos impide alcanzar un umbral correcto de percepción con respecto a la concentración de contaminantes, tamaño de las partículas y composición química final de estas para poder determinar la función relativa de todos estos factores en su contribución final al daño causado por la contaminación sobre los materiales.

Corrosión y erosión. Los mecanismos que controlan la corrosión atmosférica por parte de los metales son sobradamente conocidos, básicamente cualquier metal sometido a la exposición o interacción con la temperatura, oxígeno o presencia de diferentes agentes ya sean biológicos o químicos, o incluso puestos en presencia de contaminantes atmosféricos diversos, inician y aceleran según los casos diferentes procesos de corrosión.

En origen la corrosión de los metales se ve inducida por un proceso de difusión controlada electroquímicamente, como resultado de la aparición de una fuerza electromotriz entre dos puntos diferentes de la superficie del metal, el mecanismo de transferencia de cargas aparece entre dos puntos que se convierten en ánodo y cátodo respectivamente.

La aparición de capas de mezcla, principalmente por condensación húmeda, sobre la superficie de los metales expuestos a los contaminantes atmosféricos como el SO₂ dependerá del grado de precipitación y proveerá de un medio conductor a las reacciones de carácter electroquímico sobre la superficie del metal.

De particular importancia es la aparición de corrosión hidratada sobre la superficie del metal como consecuencia de la absorción de agua por las capas del metal inicialmente atacadas, al depositarse en la estructura interna sales que incrementan la reactividad y la velocidad de degradación.

Cuando la temperatura del metal se encuentra por debajo del punto de rocío, el agua condensa sobre su superficie, iniciándose una serie de reacciones de transferencia que se verán incrementadas si la deposición diluye productos de la corrosión inicial. La tasa de corrosión de una superficie metálica puede verse incrementada hasta en un 20% por cada incremento de un 1% en la humedad relativa por encima de un valor crítico de esta humedad relativa (Concentración mínima de vapor de agua requerida para el inicio de la corrosión).

Desarrollo de una función dosis respuesta para la corrosión. Existen numerosos factores que afectan a la importancia de los procesos de corrosión. En primer lugar, la tasa de corrosión decrece en ausencia de capa de mezcla húmeda sobre la superficie. En segundo lugar, la tasa de deposición de un contaminante, es más importante para determinar la corrosión que la propia concentración del contaminante. Por último la existencia de una capa de protección, se verá afectada en función de que nos encontremos ante una deposición seca o húmeda.

El siguiente modelo *dosis - respuesta* se basa en la existencia de procesos competitivos que contribuyen a desarrollar y disolver las capas de protección de las superficies metálicas expuestas. La función matemática expresa la relación existente entre la corrosión y los factores ambientales.

$$C = b t_w + \frac{a}{\left(\frac{D c}{d t_w} \right)}$$

donde C es la cantidad de corrosión, t_w se corresponde con el tiempo de impregnación a es el término de difusividad de la película húmeda, y b es la tasa de disolución de la película. Los dos últimos términos se encuentran asociados con las condiciones ambientales y con los productos de corrosión contenidos en la película húmeda.

Acción sobre el patrimonio. Es sobradamente conocido el daño causado por los contaminantes atmosféricos sobre los elementos pétreos que forman parte de las superficies exteriores de nuestros edificios históricos y otros elementos artísticos localizados en nuestras ciudades. Algunas de las piedras más susceptibles de sufrir el ataque de los contaminantes atmosféricos son las rocas calcáreas (mármoles y piedras calizas). El deterioro de estos materiales aparece inicialmente como efecto de la humidificación de sus superficies. Las mezclas de contaminantes y la formación de sales asociados a ellos son considerados como los factores más importantes que afectan a la edificación.

El mecanismo básico, implica la formación de sales mediante reacciones sobre la misma roca, subsecuentemente, estas sales de superficie, disolverán la humedad del aire y serán lavadas por la lluvia. La documentación científica disponible asocia el inicio del daño a humedades relativas superiores al 65% unida a periodos de hielo y deshielo de carácter meteorológico. La deposición seca del **SO₂** entre periodos de elevada humedad o lluvia causa entre el 5 y el 20% de la erosión química de las rocas calcáreas.

Las rocas porosas que contienen limos en su interior, tienden a la acumulación de sulfato cálcico dihidratado en la región superficial. El efecto de los contaminantes atmosféricos, y la tasa de acción se encuentra controlada predominantemente por la permeabilidad de la roca. Las mezclas de contaminantes en fase húmeda son inicialmente transportadas en el medio rocoso. El dióxido de azufre es absorbido por los limos y sufre una traslocación interna mientras se oxida a la forma de sulfato.

La reacción ulterior con los componentes de la roca se inicia en este momento, los compuestos más solubles tienden a emigrar hacia el interior de esta roca mientras que los más insolubles permanecen cerca de la superficie. El resultado final de esta traslocación de los compuestos de reacción es la aparición de costras superficiales.

La absorción del **SO₂** por parte de la roca implica la aparición de cambios físicos en algunas de sus propiedades como su porosidad y su capacidad de retención de agua, la alteración del carbonato cálcico modifica la naturaleza física de la superficie de la piedra. En profundidad, las capas menos porosas van sufriendo alternativamente procesos de congelación y calentamiento actuando como si dobláramos una lámina plástica, al final esta resultará exfoliada y se separará de su superficie de contacto. Si la roca posee sustancias o componentes que reaccionen a mayor velocidad con el sulfato cálcico, la superficie de la roca se deteriorará a mayor velocidad.

Las medidas físicas verificadas sobre probetas de rocas calizas expuestas a condiciones ambientales diversas muestran daños superficiales que varían entre 15 y 30 $\mu\text{m}/\text{año}$ para el mármol y entre 25 y 45 $\mu\text{m}/\text{año}$ para la roca caliza. Estas tasas de degradación se doblan cuando la roca contiene internamente limos. La erosión provocada por pérdida de granos no aparece de inmediato como impacto de la lluvia ácida, sino más bien como influencia directa de la deposición seca del **SO₂** entre eventos de lluvia intensa.

El análisis químico de las soluciones de agua que han lavado las probetas expuestas, muestran que hasta el 30% de la erosión por disolución de la propia roca, puede ser atribuida a la deposición seca de iones hidrógeno así como a la deposición seca del **SO₂** el 70% de la erosión remanente aparece como efecto de la solubilización del carbonato en equilibrio con el **CO₂** existente en la propia atmósfera.

Webb y Butlin realizaron un estudio genérico en 1992 para toda la Unión Europea y determinaron la existencia de una tendencia significativa a la pérdida de peso en las superficies de mármol y rocas de tipo calizo en torno a las 24 $\mu\text{m}/\text{año}$ en espesor y 1 $\mu\text{m}/\text{año}/\text{ppb}$ de **SO₂** encontrando que el mármol de Carrara es el más reactivo de las rocas empleadas en la construcción de edificios, seguido del mármol de la cuenca del Pentélico en Grecia. Los mármoles de Almería y Lisboa resultaron ser los menos reactivos y consecuentemente los más resistentes al impacto del **SO₂**.

2.3 Óxidos de Nitrógeno NO_2

Los principales compuestos del nitrógeno presentes en la atmósfera son N_2O , NO , NO_2 , NH_3 y las sales de NO_2^- , NO_3^- , y NH_4^+ . El primero de estos compuestos, el óxido nitroso (N_2O) es un gas incoloro emitido en casi su totalidad por fuentes naturales, principalmente por la acción bacteriana en el suelo y por reacción entre N_2 y O y O_3 en la alta atmósfera. Se emplea este gas como anestésico. Es inerte químicamente bajo condiciones ordinarias de temperatura y no está considerado como un contaminante atmosférico. El segundo, el óxido nítrico (NO), es emitido tanto por fuentes naturales como antropogénicas. La combustión de carburantes a elevadas temperaturas es la principal fuente artificial de NO .

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es emitido en pequeñas cantidades junto con el NO pero fundamentalmente se origina por oxidación del NO en la atmósfera. Tanto NO como NO_2 están considerados como contaminantes del aire y son conocidos conjunta y habitualmente bajo el nombre de NO_x . Aunque el amoníaco (NH_3) es emitido fundamentalmente por fuentes naturales, puede llegar a ser un contaminante atmosférico cuando se emite en cantidades lo suficientemente elevadas como para producir concentraciones locales más elevadas que la concentración ambiental de fondo. Por último, las sales amónicas y los nitratos aparecen como contaminantes secundarios, resultado de la reacción y conversión en la atmósfera del NO , NO_2 , y NH_3 .

Los óxidos de nitrógeno, son habitualmente eliminados de la atmósfera a través de la formación de materia particulada y aerosoles. La mayor parte de estos compuestos, terminan en forma de nitratos eliminados por su retención en las nubes, arrastre por agua de lluvia y sedimentación por deposición en forma seca.

2.3.1 El NO_x en la atmósfera

Los óxidos de nitrógeno desempeñan un papel muy importante en la contaminación del aire de las zonas urbanas. La vida media del NO_x oscila entre cinco días y dos semanas pasando a ser de ocho días cuando adquiere la forma de ion nitrato. Los compuestos de nitrógeno se comportan dentro de las atmósferas urbanas siguiendo procesos de carácter cíclico cuyo conocimiento es de suma importancia por algunas razones que exponemos a continuación:

- El contraste cuantitativo del transporte a larga distancia de los NO_x y sus productos de reacción.
- La estimación del impacto ambiental provocado por los NO_x , y sus productos de reacción en áreas habitadas localizadas en la dirección de los vientos dominantes, aguas abajo del punto de emisión.
- Para un mejor conocimiento de las reacciones químicas que tienen lugar a baja cota en la troposfera.

Todas aquellas actuaciones que impliquen un incremento de las actividades humanas, incrementarán necesariamente las emisiones de **NO_x** a la atmósfera, sin que estas queden limitadas a una simple escala urbana o a nivel de mesoescala regional.

Las tendencias observadas en diferentes trabajos de investigación demuestran como la tendencia de los **NO_x** es de crecimiento en cualquier punto del planeta, y sobre todo en las áreas urbanas. En España esta tendencia al incremento se sitúa en un 7% anual desde el comienzo de los años sesenta.

Los **NO_x** son investigados por diferentes causas, pero la más importante viene marcada por ser uno de los precursores más importante del smog fotoquímico. Este tipo de contaminación fue descrita con precisión en Los Ángeles en el año 1944. Con independencia del daño que produce sobre las plantas y los materiales, los productos de reacción de este tipo de contaminación, causan irritación ocular, amplifica los ataques de asma y reduce la visibilidad en los centros urbanos, como si de una niebla de verano se tratase.

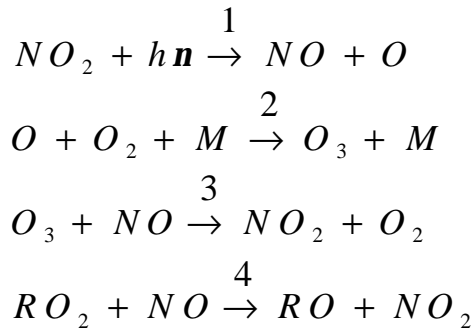
La aparición de este tipo de contaminación ha sido reconocida, en la mayoría de las grandes áreas urbanas de todo el mundo. El incremento de la contaminación por **NO_x** está considerado como uno de los más serios problemas en el contexto de la acidificación de la precipitación al tratarse de un gas precursor de la deposición ácida.

2.3.2 El ciclo fotoquímico básico del NO₂

Los óxidos del nitrógeno en la atmósfera, **NO** y **NO₂**, desempeñan un importante papel en la química de la contaminación del aire. La principal fuente en la atmósfera urbana son los diferentes procesos de combustión. Hasta un 90% del **NO_x** producido por combustión en **NO**. Sin embargo una cierta cantidad de **NO₂** es producida a partir del **NO** presente en los gases calientes dentro del mismo tubo de escape según la relación $2 \text{ NO} \rightarrow 2 \text{ NO}_2$.

Por tanto, siempre habrá pequeñas cantidades de **NO₂** presentes en una atmósfera urbana procedentes de la emisión del **NO**. Con independencia de sus efectos sobre la visibilidad y la salud humana, el **NO₂** desempeña un papel primordial en la formación de la contaminación atmosférica de carácter fotoquímico, así como catalizador en la oxidación del **SO₂** a sulfato. De hecho, la presencia simultánea en la atmósfera de **SO₂** y **NO_x** hace que la conversión generalmente lenta de **SO₂** en **H₂SO₄** se acelere de manera notable.

Se ha determinado que las cuatro reacciones básicas más importantes entre el NO_2 , el NO y el aire en presencia de luz solar son:



donde M es un tercer cuerpo (N_2 o O_2 , generalmente), y ($\text{R}=\text{H}$, radical orgánico).

El nivel de generación de ozono en una región particular de la troposfera, viene determinada por la perturbación del estado fotoestacionario local del NO_x debido a la oxidación del NO hacia NO_2 primario por la inducción de radicales peroxy.

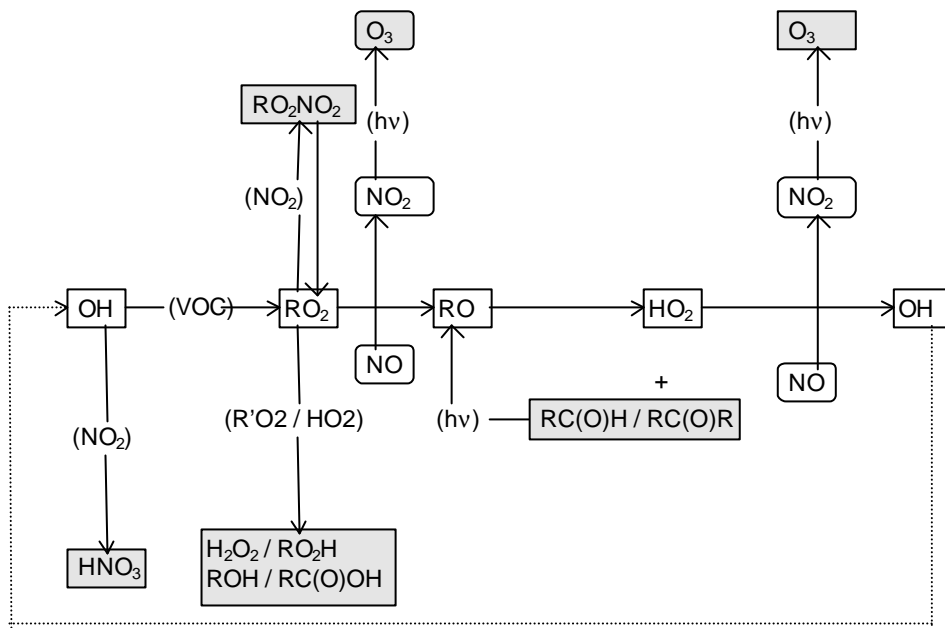


Fig. 2.3.2.1 Mecanismos de oxidación a la luz solar

La importancia de esta serie de reacciones dependerá de la presencia de reacciones en competencia por los radicales RO_2 , y muy en particular, por la reacción del NO_2 para formar peroxinitratos, siendo secundaria la reacción con el HO_2 para dar lugar a hidroperóxidos y la reacción con otros RO_2 para formar una diferente variedad de productos.

Bajo la luz solar, en la troposfera libre, la competencia entre las reacciones: RO_2+HO_2 y RO_2+NO constituyen la clave para la producción efectiva de ozono a nivel local. Los NO_x jugarán en consecuencia una función central en la producción de ozono a nivel de las troposferas urbanas como resultado de la fotodisociación del NO_2 generando átomos de O , que subsecuentemente reaccionarán con el O_2 para producir O_3 si seguimos investigando cual es la distribución del NO_x en la troposfera, podremos definir y contrastar la producción fotoquímica de ozono. El transporte del NO_x dependerá de su conversión química hacia diferentes especies de compuestos nitrogenados, con diferentes tiempos de vida en la atmósfera. Las investigaciones actuales se desarrollan con el objetivo de obtener los datos cinéticos que gobiernan la partición del nitrógeno activo total (NO_y) en diferentes formas.

Los nitratos de peroxiacetilo (**PAN**) constituyen una de las especies químicas más importantes para el transporte del NO_y a causa de su baja reactividad relativa, sobre todo en las regiones frías de la troposfera. Los datos obtenidos a partir de diferentes especies de peroxiacetilnitratos formados a partir de diferentes compuestos VOC, indican que la estabilidad térmica y estructural de las diferentes especies tipo, provee la suficiente información para contrastar el transporte en la baja atmósfera del NO_y . Estos compuestos por su estabilidad en las regiones frías se convierten en reservorios para la reproducción del NO_x en estas zonas de la atmósfera.

Los alquil nitratos forman un canal secundario en la reacción del RO_2 con el NO hacia la producción de NO_y estable. Las tasas de degradación de los nitratos de carácter orgánico, mediante fotólisis y su posterior reacción con radicales **OH** permiten reducir la incertidumbre en la producción y transformación de los alquil nitratos.

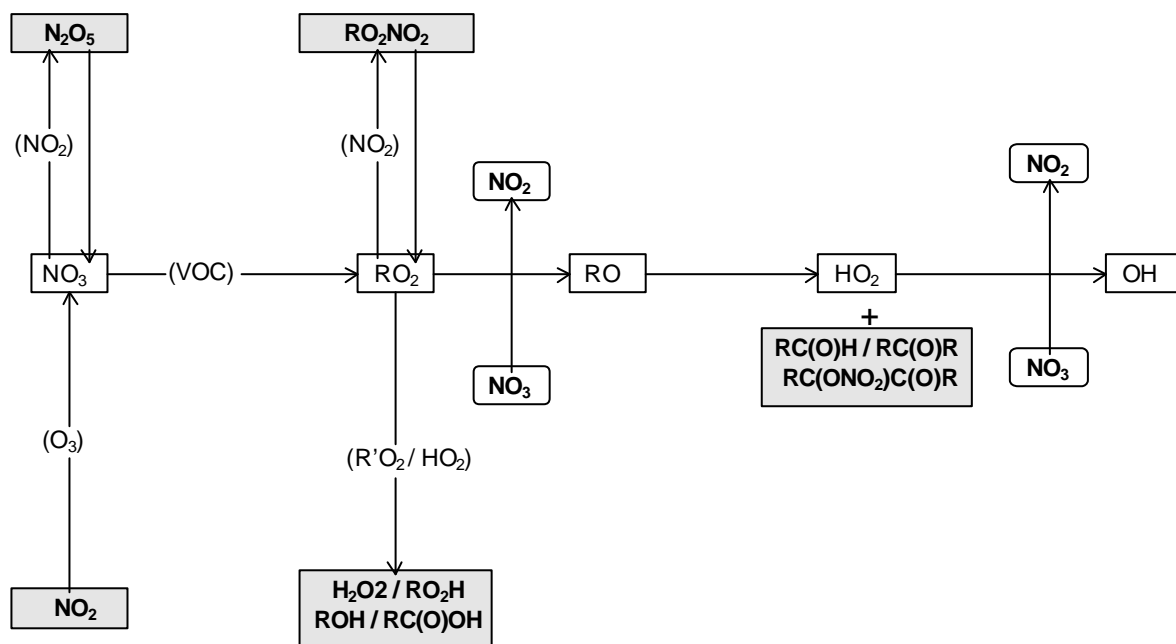


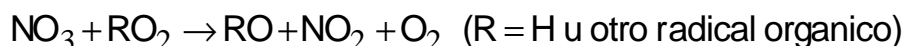
Fig. 2.3.2.2 Mecanismos de reacción del sistema NO_y

La fotólisis en la atmósfera constituye una fuente predominante de radicales libres. La fotólisis del **NO₂** produce átomos de **O** que formarán posteriormente ozono; La fotólisis del ozono en la región del ultravioleta cercano da lugar a la aparición de átomos **O**(¹D) que reaccionan con el **H₂O** para producir radicales **OH**. Un número indeterminado de especies químicas orgánicas absorben la luz **UV** y sufren una disociación para generar peróxidos orgánicos y radicales **HO₂** en presencia de **O₂**.

La reacción del ozono con alquenos da lugar a **OH** y otros radicales, marcando estas reacciones más del 50% de las fuentes en la atmósfera de los radicales libres, siendo especialmente significativa en el periodo nocturno cuando las fuentes de fotólisis se encuentran ausentes.

La identificación de las reacciones químicas detalladas que transforman los radicales **NO₃** e inician la degradación de los **VOC** en frío, es uno de los objetivos actuales en las investigaciones de punta sobre la química de la atmósfera urbana. Se ha reconocido hasta el momento como el **NO₃** inicia la degradación nocturna de los **VOC** siendo especialmente significativa la cadena subsecuente de reacciones que marcan la especiación de los compuestos del nitrógeno presentes en la atmósfera.

El descubrimiento más significativo de esta cadena de reacciones de oxidación ha sido el conocimiento del mecanismo de las cadenas de oxidación que involucran al **NO₃** y su propagación en reacciones del tipo:



La cuantificación del número de moléculas precisas de **NO₃** para iniciar una degradación encadenada de los **VOC** en el período de noche, requiere el establecimiento de coeficientes de amplio rango para los **VOC** presentes en la atmósfera urbana. En la literatura científica existe una excelente base de datos que cubre la mayoría de los **VOC** de origen natural y antropogénico. Como resultado es posible estimar cuantitativamente la tasa nocturna de generación del **HNO₃** producido a partir del **NO_x** a partir de diferentes vías, también el nivel de producción nocturna de nitratos orgánicos que actuarán más tarde como reservorios de **NO_x**.

2.3.3 Métodos de medida del **NO₂**

El método de medida de los óxidos de nitrógeno presentes en las atmósferas urbanas se basa en la norma ISO 7996:1985 equivalente a la UNE 77-213-93 Aire Ambiente. Determinación de la concentración máscica de óxidos de nitrógeno. Método de quimiluminiscencia.

Pero ¿que es la quimiluminiscencia? . Es una característica de gran número de especies químicas de emitir luz bajo el efecto de una excitación. Cuando este efecto tiene lugar como resultado de una reacción química recibe el nombre de quimiluminiscencia. Este fenómeno fue observado por vez primera por Lord Rayleigh cuando como resultado de impulsos eléctricos continuados el aire era capaz de emitir una cierta luminosidad de manera continuada. En el caso de los óxidos de nitrógeno la reacción entre el óxido nítrico NO y el ozono es capaz de proveer este mismo resultado variando su intensidad como una función directa de la concentración de NO presente en la muestra determinada mediante calibraciones de atmósferas de composición conocida.

El **NO₂** electrónicamente excitado como resultado de la reacción del **NO** con el **O₃** genera una emisión de fotones en un rango de longitudes de onda desde los 600 nm con un centro de espectro cerca de los 1200 nm. La luz es detectada mediante un fotomultiplicador sensibilizado al rojo por medio de filtros ópticos que previenen de las interferencias por radiaciones situadas a longitudes de onda menores de los 600 nm producidas en la ozonólisis de otros materiales.

Este método de medida de los óxidos de nitrógeno, se ha utilizado desde hace muchos años cuando comenzó a investigarse su presencia en las capas altas de la atmósfera a bordo de aviones instrumentados a tal fin.

A lo largo del tiempo se han utilizado también numerosos métodos para el análisis de los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera. Algunos por vía húmeda como el método de Jacobs-Hochleiser, 1958, y fue utilizado como método de referencia por la EPA (Purdue y Hauser, 1980) para la determinación del NO_2 pero sufría fuertes interferencias como efecto del NO. Las pruebas sobre el método mostraban que la eficacia de recolección del NO_2 era de aproximadamente un 35% y no era constante sino que sufría una variación no lineal con la concentración de NO_2 . El resultado de esta situación provocó su retirada en 1973 y fue considerado inaceptable para el muestreo y análisis del aire.

En nuestro país se utilizó hasta finales de los 80 el método de Saltzman, el principio de medida se basaba en la reacción de Griess - Saltzman, en este método el aire era aspirado de manera continua a través de un vaso donde se producía una reacción continua del NO_2 sin embargo el hecho de que la medida del color generado no tuviera lugar hasta días después daba lugar a errores que se acrecentaban por el efecto de interferencia negativa del ozono y los nitritos presentes en las atmósferas urbanas.

2.3.4 Aspectos epidemiológicos de la exposición al NO_x

La presencia de óxidos de nitrógeno en la atmósfera urbana, es plenamente reconocida por la totalidad de la población. En el curso de sus actividades diarias, las personas humanas se encuentran expuestas al NO_2 en un número diferente de situaciones o ambientes (residenciales, industriales, ocupacionales, transporte o actividades al aire libre). La exposición de las personas al NO_2 consiste en su contacto con el aire a través de la capa más cercana a su organismo en un ambiente con una concentración variable o específica y a lo largo de un determinado periodo de tiempo. La exposición integrada al NO_2 es la suma de todas las exposiciones individuales en todos los intervalos posibles para todo un conjunto de ambientes, donde las unidades de exposición y concentración se multiplican por el tiempo.

La importancia de su conocimiento primario se debe al interés que suscita la toxicidad de los compuestos químicos considerados de forma individual, sus mezclas, o la reacción de estos óxidos de nitrógeno con otras especies químicas presentes en el aire urbano, y sus productos de reacción con hidrocarburos o incluso con el ozono.

Como ya hemos explicado de la totalidad de compuestos del nitrógeno presentes en las atmósferas urbanas los más importantes son el NO y el NO_2 . Es posible después de un rastreo somero realizado en diferentes bases de datos, encontrar más de 100.000 referencias a publicaciones científicas relativas al ámbito de la toxicidad de estos dos compuestos químicos y a sus efectos sobre las personas, los animales o las plantas. Sus mecanismos de acción, efectos sobre los sistemas enzimáticos. Daños sobre la morfología del tejido pulmonar etc., aunque al final, la mayoría de los estudios epidemiológicos en sentido estricto componen un rompecabezas de difícil solución.

Por ello es importante no limitar cualquier estudio al efecto del **NO₂** y si extenderlo al estudio de los **NO_x**. Cualquier recopilación moderna que tienda al análisis de los efectos de este conjunto de especies químicas, demanda de un análisis previo de la información clínica existente con carácter previo a cualquier evaluación epidemiológica o a estudios de carácter ocupacional.

Estudios verificados sobre animales de laboratorio (ratas) sometidos a exposiciones controladas al **NO₂** determinan que los cambios más importantes aparecen cuando estos animales se encuentran sometidos a exposiciones prolongadas. La secuencia de cambios en ratas sometidas a exposiciones al **NO₂** siguen el siguiente esquema:

- Daños agudos en las células epiteliales.
- Edema pulmonar.
- Cambios morfológicos en las pequeñas vías aéreas y en el parénquima pulmonar.
- Enfermedad y enfisema pulmonar.

Los resultados finales muestran una reducción del flujo de aire en los pulmones, como resultado de una reducción del diámetro interno de los bronquiolos, así como una acumulación de las secreciones mucosas y serosas al aparecer una exacerbación de las células bronquiales. Pueden aparecer de forma paralela exudados de carácter fibroso.

Los estudios clínicos verificados sobre personas, se han realizado hasta la fecha sobre voluntarios expuestos a concentraciones variables de **NO₂** durante cortos periodos de tiempo y en condiciones controladas. Los estudios se han realizado sobre grupos de voluntarios que eran expuestos tanto a exposiciones únicas al **NO₂** como a este contaminante en presencia de otros, **SO₂**, partículas en suspensión y en algunos casos oxidantes fotoquímicos.

Los resultados obtenidos mostraron que la aparición de alteraciones sucede a partir de las dos horas de exposición a concentraciones superiores a los 2 mg/m³ donde se detectaban incremento a la resistencia de las vías aéreas.

Estos estudios verificados sobre pacientes sanos fueron comparados con los resultados de exponer a voluntarios que acarreaban algún tipo de enfermedad pulmonar crónica como la bronquitis obstructiva observándose como las concentraciones que daban lugar a este incremento de la resistencia aérea de las vías respiratorias aparecía a partir de concentraciones superiores a 0.94 mg/m³. Cuando el grupo de pacientes expuestos estaba caracterizado por padecer asma, estos niveles de concentración se reducían aún más apareciendo la resistencia a partir de concentraciones superiores a los 0.19 mg/m³ en periodos no superiores a una hora. Estos últimos pacientes incrementaban sus síntomas si eran tratados con algún tipo de agente broncoconstrictor.

La presencia de otro tipo de contaminantes unidos al **NO₂** y sobre todo si este actúa conjuntamente a la presencia de oxidantes de carácter fotoquímico, da lugar a una exacerbación de los síntomas en todos los casos a concentraciones mucho menores llegando a ser letales en algún caso especialmente sensible.

La totalidad de los estudios epidemiológicos consultados, demuestran la existencia de riesgo a la aparición de enfermedades pulmonares de carácter agudo, y una disminución clara de la función pulmonar cuando el grupo de personas expuestas se trata de niños o de personas mayores de 70 años. En algunos casos aparecen afectaciones graves en amas de casa expuestas a los contaminantes emitidos directamente por las cocinas domésticas, encontrando en estos casos exposiciones prolongadas, en ocasiones superiores a las dos horas, a niveles de **NO₂** en el rango de 0.5 a 1.9 mg/m³, existiendo una correlación positiva con la aparición en estas personas de enfermedades respiratorias agudas.

De todas formas y a pesar del gran número de estudios que intentan verificar una correlación positiva entre los datos de carácter epidemiológico, y la exposición a concentraciones variables de óxidos de nitrógeno, no permiten definir de manera concluyente sobre la posibilidad de que se produzcan daños de carácter reversible o irreversible. Esto no es sino por que nos encontramos ante un severo problema de análisis toxicológico, donde no solo se inhala una concentración variable y única de **NO₂**, sino que este viene acompañado de otra serie de contaminantes atmosféricos y de sus productos de reacción, la presencia de aerosoles asociados, y los efectos derivados de la inhalación y la aparición de enfermedades pulmonares de carácter oportunista, no provocadas exclusivamente por el efecto de los contaminantes atmosféricos y si con el concurso de otros agentes biogénicos.

Sin embargo si que está suficientemente demostrada la correlación positiva existente entre la exposición no solo al **NO₂** sino a este unido a otros contaminantes y sus productos de reacción, al afectar a grupos de población de alto riesgo. Personas asmáticas e individuos que padecen enfermedad obstructiva crónica en estado avanzado.

La complejidad de los efectos causados por la unión de la totalidad de los contaminantes atmosféricos sobre el pulmón, requiere la realización de estudios de integración, donde los análisis más recientes se enfocan también sobre el impacto metabólico de estos contaminantes sobre las personas expuestas.

La exposición de la población en general y sus relaciones causa efecto en los episodios de Londres y Los Ángeles, se vio acompañada de una elevada publicidad que permitió el desarrollo de un esfuerzo intensivo a la hora de enfocar diferentes tipos de estudios de carácter epidemiológico. Sin embargo el trabajo inicial verificado sobre los animales de laboratorio revela ya el grado de extrema complejidad toxicológica que acompaña al **NO₂**.

2.3.5 Efectos ecológicos sobre las plantas y la vegetación asociados al NO_x

Los diferentes componentes del complejo **NO_x** producen diferentes y numerosos tipos de efectos biológicos.

Los contaminantes atmosféricos, afectan a los organismos vivos a través de diferentes vías, por acción directa de la atmósfera, o de manera indirecta después de haber sido depositados en otros compartimentos del medioambiente, el agua o el suelo. Son los contaminantes gaseosos y las partículas más finas, los que tienen la capacidad de penetrar más fácilmente en el interior de los organismos vivos, animales y plantas, a través de las diferentes vías que estos organismos mantienen abiertas al ambiente exterior, (sistema respiratorio en animales y estomas en las plantas).

Las partículas gruesas rara vez tienen la capacidad de penetrar en los organismos o en las plantas, y solo pueden llegar a ser tomadas si sufren una disolución o suspensión previa en el agua.

El primer tipo de efectos que pueden ser observados en organismos vivos son daños o cambios morfológicos, histológicos o incluso anatómicos. El segundo tipo de efectos surge de cambios físicos y químicos que afectan a la estructura y actividad del organismo, aunque también pueden aparecer cambios que afecten a la vitalidad, productividad o calidad del ser vivo.

Los efectos causados por exposiciones cortas a concentraciones elevadas de contaminantes atmosféricos son conocidos como efectos agudos, los efectos debidos a exposiciones prolongadas a bajas concentraciones son denominados como efectos de carácter crónico, y se trata de efectos que aparecen a lo largo del tiempo. Es evidente que aunque los mayores o menores efectos agudos pueden verse reducidos al descender la concentración de contaminantes en un área urbana, sin embargo cada vez tiene más interés el conocimiento de los efectos crónicos que indefectiblemente aparecerán y se incrementarán al permanecer concentraciones reducidas de estos mismos contaminantes.

La contaminación atmosférica, debida a mezclas complejas de contaminantes donde no solo se encuentra el complejo **NO_x** sino este acompañado de otros contaminantes, productos de reacción y oxidantes fotoquímicos, sufre una deposición inmediata de carácter húmedo y seco sobre la totalidad de los organismos vivos que se encuentran dentro de nuestro ecosistema, causando efectos primarios que afectan directamente a la capacidad de crecimiento, desarrollo y reproducción, a la vez que induce una evolución en la dirección de incrementar su propia resistencia a esta contaminación.

El impacto es cada vez más complejo cuando tratamos de ecosistemas muy estabilizados, donde pueden aparecer cambios drásticos en la vitalidad por reducción de esta, reducción de la abundancia y diversidad de especies, y daños en la capacidad productiva y reproductiva del medio. Solo las especies más tolerantes tendrán la capacidad de sobrevivir, y las especies más resistentes evolucionarán a largo plazo. Sin embargo estos organismos más resistentes, suelen ser menos productivos a causa de que precisan de una parte de su energía para conducir reacciones de desintoxicación, en estos casos las especies más tolerantes pueden sobrevivir pero a cambio de un deterioro en la calidad total del ecosistema.

El NO_2 es altamente fitotóxico, siendo posible observar a simple vista daños y necrosis en plantas expuestas a concentraciones elevadas, con pérdida de su coloración clorofílica, y muerte de áreas en las hojas. Los efectos crónicos son igualmente visibles con la aparición de manchas amarillas en las hojas al destruirse una parte de sus pigmentos verdes, una prematura senescencia y la abscisión y caída de las hojas afectadas.

El NO_2 es causa de una fuerte reducción en la producción de las plantas de tomate, por inhibición de la fotosíntesis, y una reducción de la resistencia de estas plantas a las plagas o enfermedades de carácter fúngico.

Los nitratos depositados por su disolución en el agua de lluvia, afectan al tejido del parénquima foliar de manera directa, apareciendo lesiones por erosión y necrosis de la cutícula exterior, también clorosis del mesófilo.

En el suelo las soluciones de ácido nítrico y el exceso de nitratos, toman parte en una progresiva acidificación de las soluciones del suelo, sobre todo si este no se encuentra suficientemente tamponado. Esta acción presenta efectos muy negativos al afectar severamente a la capacidad de crecimiento de las plantas y de producción de biomasa. Importantes procesos microbiológicos de descomposición y mineralización se detienen impidiendo la incorporación a las capas superiores del suelo de nutrientes de carácter orgánico.

2.3.6 Efectos del NO_2 sobre la visibilidad

Las emisiones de Óxidos de Nitrógeno a la atmósfera contribuyen significativamente a la pérdida de la visibilidad por la aparición de nieblas o capas de smog. Estas nieblas no solo tienen un claro efecto antiestético provocado por la pérdida de coloración de los elementos naturales del paisaje urbano o natural, como efecto de la decoloración de la atmósfera por nieblas amarillo amarronadas. También se reduce el rango visual, disminuyendo el contraste con los objetos lejanos vistos a través de una atmósfera que contiene NO_x .

Solo algunas de las especies químicas que constituyen los óxidos de nitrógeno son ópticamente activas y tienen un efecto claro sobre la visibilidad. El **NO₂** es un gas que absorbe la luz solar, apagando el azul del cielo por absorción de este rango de longitudes de onda en el espectro.

Los óxidos de nitrógeno juegan una función importante en el impacto estético causado por los penachos procedentes de las grandes plantas de combustión. Este impacto es causado por una coloración amarronada causada por el **NO₂** que se mantiene dentro de la corriente hasta distancias superiores a los 100 Km. de la chimenea. Los aerosoles de nitratos son los que juegan una función más importante en las atmósferas urbanas particularmente a lo largo del invierno. Este aerosol unido al aerosol sulfato juega una función muy importante en la aparición de brumas invernales dentro de las grandes ciudades europeas.

2.3.7 Daños sobre los materiales por deposición del NO₂

Los materiales expuestos a la atmósfera tanto en ambientes interiores como exteriores van a sufrir necesariamente daños químicos y cambios en sus propiedades físicas. La mayoría de estos cambios sucederán en presencia de diferentes contaminantes atmosféricos, pero esta plenamente demostrado el efecto negativo que los contaminantes atmosféricos causan en solitario o en una acción conjunta.

Con respecto al conjunto formado por los óxidos de nitrógeno, esta perfectamente documentado su acción negativa sobre la coloración y pigmentación de fachadas, y otros elementos de nuestro patrimonio artístico. Actúa eficazmente en la corrosión de los metales y en una reducción de la vida útil de los componentes electrónicos.

El daño de los materiales expuestos procede de un ataque en el que se interrelacionan aspectos tanto físicos como químicos, y también procedente de una acción sinérgica con el **SO₂** desvelada en sus aspectos fundamentales por Graedel y McGill (1986). Los procesos físicos incluyen la erosión por el aerosol nitrato, el calentamiento diferencial de las superficies expuestas y el ataque por el hielo. Los procesos químicos incluyen la corrosión, el ataque biológico y un ataque mixto provocado por la acción combinada de mezclas de ácidos, y la deposición de materia particulada donde se suceden toda una cadena de reacciones subsecuentes. (Tombach, 1982) y (Yocom y Beer, 1983). Es la dificultad de diferenciar un único agente causal para un determinado daño de una superficie expuesta a diferentes agentes la que incrementa el número de agresores ambientales que actúan sobre una determinada superficie a lo largo de su vida útil.

La contaminación de la atmósfera es perfectamente conocida por sus daños sobre las piedras de monumentos artísticos, algunos edificios famosos a lo largo del mundo presentan efectos reconocidos en numerosos documentos de literatura científica. Las piedras calcáreas, el mármol y las piedras cementadas mediante morteros carbonatados son objetivos inmediatos de los ataques producidos por la contaminación atmosférica.

La interacción del **NO_x** sobre las piedras y rocas es sumamente compleja no solo porque los compuestos de nitrógeno reaccionan directamente con la piedra, sino también porque determinadas bacterias endolíticas presentes dentro de la matriz de la piedra o roca desarrollan ciertas interacciones de carácter bioquímico (Baumgaertner, 1990). Las especies de *Nitrosomonas* oxidan los iones Amonio a HONO y las *Nitrobacter* oxidan este compuesto a HNO₃. La generación de este ácido en el interior de la piedra da lugar a un ataque químico directo sobre las piedras calizas o el hormigón.

El mismo autor citado en último lugar, determina que las superficies de hormigón recientemente levantadas constituyen una fuente significativa de emisiones de NO, producido biológicamente.

Mansfeld (1980) documenta por medios estadísticos en nivel de degradación del mármol expuestas a lo largo de 30 meses en diferentes puntos significativos por sus concentraciones de óxidos de nitrógeno concluyendo en la existencia de una muy buena correlación entre las concentraciones ambientales de **NO₂** y partículas en suspensión con el grado de degradación de las superficies de mármol expuestas.

Baer y Banks (1985) determinaron los efectos de la contaminación atmosférica sobre el papel y otros medios de almacenamiento permanente de la información en archivos y bibliotecas.

La primera conclusión obtenida aparece en la expectativa de que el **NO₂** y otros gases ácidos provocarán en cortos espacios de tiempo el colapso de las fibras de celulosa que componen el papel, sugiriendo que como condiciones de almacenamiento normalizado, dentro de los archivos, bibliotecas y museos, no deberán superarse los 5 µg/m³.

Estos mismos autores determinaron en base a pruebas sobre los materiales más típicos presentes tanto en archivos como en bibliotecas que los daños procedentes de dosis acumulativas de **NO₂** cuando se superaban en el interior concentraciones de 300 µg/m³ eran absolutamente inaceptables al cabo de dos años, al observarse cambios sobre la totalidad de los colorantes orgánicos empleados habitualmente en imprenta, así como en la aparición de una decoloración gradual sobre las tintas inorgánicas y basadas en negro de humo, el papel tiende a enrojecer o amarillear en función del proceso inicial de producción.

2.4 Ozono y oxidantes fotoquímicos

La aparición del ozono en la atmósfera, sucede como resultado de la existencia de procesos de carácter fotoquímico que juegan una función crítica en la química de la atmósfera, desde el control de la producción diurna de radicales libres, a la iniciación de reacciones y transformaciones químicas de algunos compuestos traza.

La fotodisociación de las moléculas de la atmósfera sucede por la absorción de radiación ultravioleta procedente del sol (UV) y/o también de la radiación visible. La tasa de fotólisis vendrá determinada por las secciones atmosféricas de absorción de las moléculas disociables así como por el campo cuántico de energía presente en función de las longitudes de onda disponibles.

La producción del ozono en la troposfera viene acompañada de forma sistemática por una serie de reacciones referidas en la literatura científica como el mecanismo del smog fotoquímico. Hasta no hace mucho tiempo se utilizaba para explicar este conjunto de reacciones un proceso simplificado de reacción triangular donde tan solo intervenían el **NO** y el **NO₂**. Sin embargo, el conocimiento actual nos lleva a explicar la aparición del ozono de baja cota como el resultado de las siguientes reacciones fotoquímicas:

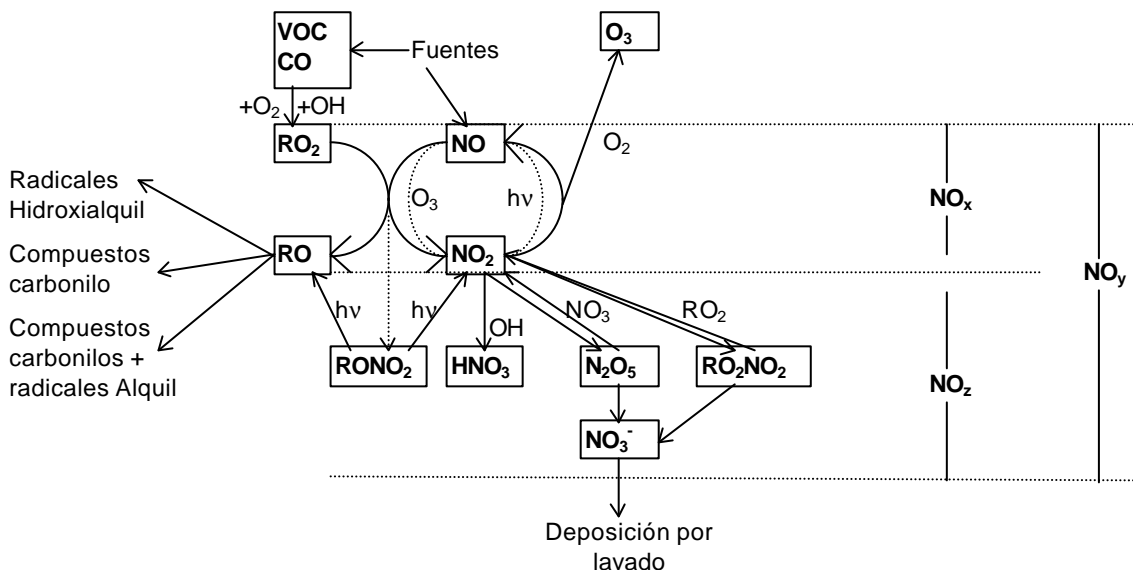


Figura 2.4.1 Ciclo químico de los precursores en la formación del ozono

La variabilidad diaria de las concentraciones de ozono, depende sobre todo de la variación diaria de las condiciones meteorológicas, incluyendo la temperatura, radiación solar y el grado de mezcla existente entre los contaminantes precursores desde que estos son emitidos hasta su llegada a un receptor.

La conversión del **NO** a **NO₂** sucede de manera continuada mediante una reacción constante con el ozono. Este proceso constituye por si mismo una fuente del ozono presente en la troposfera a causa de que el **NO** es regenerado en la fotólisis del **NO₂**.

El ciclo ajusta de forma autónoma su estado fotoestacionario entre el O_3 en NO y el NO_2 y también la tasa de conversión NO / NO_2 .

A causa de la rápida interconversión entre el NO y el NO_2 durante el periodo diurno la cantidad NO_x se mantiene de forma conservativa. El NO_x cataliza la formación continuada de ozono a la vez que este es permanentemente removido mediante procesos físicos de deposición o de transformación química en otros compuestos que se convierten en este acto en reservorios permanentes. La eficacia de la producción catalítica del NO_x constituye la primera aproximación a la hora de determinar el número de moléculas de NO convertidas en NO_2 y las pérdidas de O_3 del proceso.

El transporte del ozono y de sus precursores en los alrededores de las áreas urbanas ≤ 50 Km hacia las zonas rurales, se encuentra bien documentado en estos momentos, apareciendo episodios por elevadas concentraciones de ozono en estas zonas secuencialmente a episodios de ozono en las zonas urbanas.

2.4.1 Procesos químicos en la oxidación atmosférica

Los mecanismos que conforman las reacciones en fase gaseosa, la producción química del ozono de baja cota a partir de las moléculas de sus precursores, los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánico volátiles implican inicialmente una degradación oxidativa por vías fotoquímicas de diferentes especies químicas desde el monóxido de carbono CO a hidrocarburos simples, y también de hidrocarburos de carácter insaturado, unido todo esto a la química de los NO_x como elemento relevante en la producción de ozono en la troposfera.

La degradación oxidativa de compuestos orgánicos complejos (benceno, tolueno y compuestos aromáticos de elevado peso molecular, isopreno y otros compuestos orgánicos de origen biogénico así como VOC de carácter oxigenado) tienen también su importancia a la hora de la producción del ozono troposférico o de baja cota.

Todas las reacciones implican un cambio en la especiación resultante de los compuestos de carácter nitrogenado con la formación de nitratos de carácter orgánico con los VOC de peso molecular más elevado.

Los compuestos orgánicos aromáticos, (benceno, tolueno, xileno y sus isómeros) constituyen el grupo de compuestos químicos más importante asociados al medio ambiente urbano como elementos precursores del ozono, y consecuentemente utilizados en los modelos de cálculo al contribuir hasta en un 30% en la formación de compuestos foto-oxidados dentro de las áreas urbanas.

Terpenos e isoprenos emitidos por las amplias zonas boscosas presentes en Europa, son importantes en función de cada compuesto individual, presentando una importante variación de carácter diurno que dependerá de la temperatura y la humedad. Isoprenos y terpenos son atacados por radicales **OH**, **NO₃** y el ozono para formar radicales peroxi e hidroxi-peroxi que posteriormente reaccionaran con los radicales nitrato para formar hidroxi-nitratos de estos compuestos orgánicos. Un producto típico resultado de estas fotoreacciones es la metacroleína y el resultado de su generación es la eliminación del **NO₂** de la atmósfera en forma de un epóxido.

2.4.2 Foto-oxidantes. Acidificación y herramientas.

La atmósfera es el recipiente general para la basura gaseosa procedente de la sociedad industrializada. El quemado de combustibles fósiles para calefacción, producción de electricidad, desarrollo de procesos industriales y el transporte, constituyen en si mismos las más importantes fuentes de contaminantes en la atmósfera. También los procesos industriales de manufactura y la agricultura son causa significativa de las emisiones a la atmósfera.

En la atmósfera, los contaminantes son diluidos durante el transporte desde las fuentes en lugares más o menos remotos hasta áreas limpias. En el pasado la capacidad de la atmósfera para diluir las emisiones hacían aceptable un cierto grado de contaminación, pero solo cuando las fuentes se han hecho más grandes y densas es cuando se han reconocidos los efectos que estos contaminantes tienen sobre el medio ambiente.

Como media las emisiones en la atmósfera son transportadas a velocidades que oscilan entre los 20 y los 40 Km./h como una parcela de aire que se desplaza en las tres direcciones del espacio. Pero en ocasiones estas emisiones permanecen estabilizadas sobre la misma superficie donde fueron emitidas por periodos de tiempo que pueden llegar a exceder las 24 horas. Desde el mismo momento en que el tiempo de residencia en la atmósfera de un contaminante puede exceder este tiempo, la contaminación del aire es un problema transfronterizo.

De igual manera la atmósfera es un reactor químico, en donde los contaminantes emitidos inician una serie de reacciones entre ellos mismos, sufriendo transformaciones químicas. Algunos compuestos insolubles en agua, se convierten en solubles después de sufrir oxidaciones, siendo fácilmente eliminados de la atmósfera por lavado y deposición húmeda. Las reacciones químicas convierten contaminantes orgánicos en dióxido de carbono y agua, aunque también son capaces de formar oxidantes fotoquímicos que pueden resultar peligrosos para el hombre y el medio ambiente.

La atmósfera juega por lo tanto una función crucial en la distribución del impacto causado por los contaminantes. El conocimiento y la cuantificación de las relaciones existentes entre fuentes, receptores y los efectos que causan sobre estos, constituyen uno de los más importantes objetivos a la hora de desarrollar estrategias de reducción de emisiones, así como a la hora de adoptar decisiones de control de emisiones desde las autoridades nacionales.

Los oxidantes fotoquímicos son contaminantes secundarios, formados en la atmósfera bajo la influencia de la luz solar. Los precursores de la formación de estos oxidantes son los compuestos orgánicos volátiles (COV), el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno. Los VOC y el CO actúan de combustibles que son oxidados por los óxidos de nitrógeno que actúan como catalizadores sin que sean consumidos de manera notable en la reacción. El subproducto más importante de esta reacción es el ozono y la mayoría de los efectos medioambientales provocados por estos oxidantes fotoquímicos son agravados por la presencia del ozono.

La formación de oxidantes fotoquímicos tiene lugar a diferentes escalas, Local en áreas urbanas, Regional (centro y noroeste de Europa) y Global al incrementarse las concentraciones de fondo en latitudes medias del hemisferio norte. La formación local de oxidantes muestra unas amplias variaciones temporales y espaciales con picos muy elevados de concentración causados por emisiones que se repiten en el mismo día de la semana.

La formación a nivel regional sucede en conexión con situaciones de estabilidad y altas presiones que provocan una remanencia de precursores durante espacios prolongados de tiempo.

La formación local de estos oxidantes y en especial de la aparición del ozono, es conocida correctamente desde hace décadas, a causa de los problemas de salud y los daños ocasionados sobre cultivos agrícolas intensivos.

La acidificación del suelo y de la superficie de las aguas continentales es el mayor problema ambiental en Europa. Los procesos de precipitación de contaminantes fueron descubiertos en 1967 y se reconoció el efecto a gran escala de la contaminación atmosférica que requería de una intervención conjunta a nivel internacional. Los foto-oxidantes y sustancias ácidas contribuyen de forma clara y positiva al cambio climático y sus efectos siguen varias vías. El efecto directo del ozono troposférico ha sido mencionado suficientemente en la literatura científica como la capacidad de modificar la función oxidante de la atmósfera así como en la modificación de los tiempos de vida de estos gases contaminantes en la atmósfera afectando en este momento al presupuesto energético de la tierra.

Las herramientas aplicables desde el punto de vista político proceden todas ellas del campo científico y se encuentran avaladas suficientemente por la investigación desarrollada en diferentes proyectos de carácter paneuropeo.

Estrategias de monitorización de los contaminantes al objeto de detectar y conocer tanto los niveles de contaminantes presentes en las áreas urbanas como los procesos atmosféricos involucrados, verificación de modelos de comportamiento y determinación de tendencias de concentración y deposición.

Modelos que unan relaciones causa efecto sobre los receptores.

Modelos que permitan una predicción de las consecuencias generadas por cambios en las emisiones, o requerimiento de reducción de estas emisiones para lograr unos determinados objetivos.

La unión entre las ciencias ambientales y las políticas ambientales no siempre se realizan siguiendo unos criterios rigurosos. Por regla general puede observarse un incremento en el conocimiento por parte de la sociedad de los problemas ambientales, mientras que las decisiones políticas consecuentes se toman muchas veces sobre una evidencia científica muy limitada.

La evaluación científica y el contraste de criterios son las herramientas fundamentales a la hora de adoptar decisiones tendentes a una reducción de emisiones de precursores del ozono en la baja atmósfera, y así se establece en el convenio de Viena para la protección de la capa de ozono estratosférico. Cuando el conocimiento de los efectos es limitado las decisiones deben tomarse basándose en un contraste del riesgo asociado, debiendo optar por aquellas opciones que tengan un mínimo de evidencia científica aunque esta sea limitada.

Por último se debe tener en cuenta a la hora de la toma de decisiones la definición realizada de la carga crítica para una atmósfera urbana:

Una estimación cuantitativa de la exposición a uno o más contaminantes que encontrándose por si mismos por debajo de sus niveles de toxicidad, son capaces conjuntamente de causar efectos significativos sobre elementos sensibles o específicos del medio ambiente que con anterioridad no recibían ningún tipo de impacto significativo del que se tenga conocimiento.

2.4.3 Métodos de medida del O₃

Los métodos usualmente utilizados en la medida del O₃ se basan en la espectroscopía de absorción ultravioleta; en la actualidad se desarrollan métodos espectroscópicos basados en la retroreflexión de haces láser sintonizados en determinadas frecuencias que permiten la medida de concentraciones a lo largo de un segmento o una calle en lugar de los muestreadores actuales que solo permiten una medida puntual.

Los espectrómetros comerciales UV para la medida del O_3 tienen límites inferiores de detección cercanos a los $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y tiempos de respuesta inferiores al segundo. A causa de que la medida es absoluta la espectroscopía ultravioleta es utilizada como sistema de calibración de otros métodos utilizados para la determinación del ozono.

Recientemente se ha informado en la literatura científica de la existencia de posibles interferencias cuando en la atmósfera urbana se encuentran presentes concentraciones elevadas de tolueno, estireno, cresoles y nitrocresoles.

2.4.4 Efectos del ozono sobre los ecosistemas naturales

El ozono es quizás el más insidioso y ubicuo de los contaminantes atmosféricos que afectan a los sistemas ecológicos tanto en España como a nivel mundial. En una lectura apresurada de la reglamentación que afecta a este contaminante podemos observar la existencia singular de valores en inmisión cuya misión es la protección de los ecosistemas, al considerar que los valores que afectan a la salud de la población no son lo suficientemente estrictos para proteger a los ecosistemas sensibles.

Sin embargo la ausencia de datos fiables y las incertidumbres sobre la calidad de los datos, hacen difícil la justificación técnica de este valor de protección conocido comúnmente como nivel secundario. No obstante a la hora de manejar este tipo de valores debe tenerse en cuenta que las plantas responden a largo plazo de forma acumulativa a las exposiciones al ozono siendo en este aspecto mucho más sensibles que los humanos al impacto directo de las exposiciones agudas a concentraciones de ozono. Es importante por tanto que el público llegue a reconocer el ozono como un agente agresivo agudo que actúa sobre los ecosistemas naturales.

El contraste de los impactos requiere una investigación que permita la identificación y priorización de los efectos ecológicos que causa el ozono.

El ozono afecta con preferencia, a las zonas rurales próximas a las grandes ciudades y es un importante agente negativo sobre la vegetación, los cultivos extensivos, los bosques y los ecosistemas de carácter natural. En la práctica el ozono actúa de manera conjunta con otros agentes contaminantes en su acción agresiva sobre los objetivos descritos con anterioridad, y en consecuencia causa diferentes respuestas en función de los diferentes sistemas de plantas. Lo importante en cualquier caso es el reconocimiento de la importancia del impacto del ozono sobre ecosistemas sensibles y la capacidad potencial de producir daños en otros ecosistemas.

Como tal el ozono se mantiene como un tipo de contaminación atmosférica, sobre la que existen graves dificultades de intervención técnica en cualquier país desarrollado del globo. Como tal es identificado inicialmente como el agente causal de daños sobre la vegetación una vez han sido descartados otros agentes tras la verificación de investigaciones intensas sobre el caso. Y sobre todo el ozono se revela como un agente dañino, como el resultado de numerosos esfuerzos verificados en el sur de California tras identificar daños no habituales sobre la vegetación principalmente sobre las plantas de viñedo y tabaco.

Estas investigaciones se inician en 1950 y tras dos largas décadas de trabajos se llega a la conclusión de que el ozono de baja cota es el causante de los daños y aparición de enfermedades de carácter oportunista sobre los viñedos, enfermedades que causaban daños de carácter económico y pérdidas tanto en la producción como en la calidad final del vino de la zona. Con posterioridad a la investigación de estos efectos, se inició el análisis del impacto que el ozono podría estar causando en las personas residentes en estas zonas rurales que recibían una contaminación secundaria exportada desde las grandes ciudades de su entorno. Es en el escenario Europeo donde realmente se inicia el tratamiento del ozono como un problema de salud pública dando prioridad a los valores de protección a la población frente a los valores de protección a la vegetación.

En el momento presente se han abierto dos vías de investigación, dentro del denominado escenario europeo la primera de ellas busca el reconocimiento y acumulación de un volumen crítico de información relativo a los daños que el ozono pudiera estar causando sobre cultivos, bosques y ecosistemas naturales del territorio europeo. No debemos de olvidar que en el sur de Europa, como consecuencia de sus especiales condiciones naturales existe plenamente asentada un tipo de vegetación que secularmente ha sufrido el impacto de concentraciones elevadas de ozono de origen enteramente natural y que en consecuencia esta vegetación ha evolucionado hacia estructuras biológicas resistentes al daño.

Y una segunda vía que pretende la adquisición de datos clínicos sobre los efectos que el ozono pudiera causar o estar causando sobre las personas habitualmente expuestas.

En el análisis de los sistemas forestales las investigaciones actuales, buscan la localización de las relaciones entre el ozono y dos parámetros que afectan de manera homogénea a todas las plantas, en primer lugar la reducción en la producción de semillas y en segundo lugar la reducción o disminución en el crecimiento anual de los árboles.

Se busca de igual forma encontrar gradientes de ozono dentro de las zonas forestales, y dentro de las zonas determinadas, demostrar el grado de mortalidad, crecimiento, nivel de reproducción, calidad de las hojas y daños sobre tipos específicos de especies forestales.

En la investigación sobre ecosistemas naturales, el principal indicador del efecto del daño provocado por el ozono es el análisis y determinación del daño foliar, determinando la superficie dañada y el grado de abscisión foliar existente dentro del ecosistema. Se busca de igual forma la determinación de bioindicadores de ozono dentro del ecosistema que permitan evaluar de forma directa el impacto al momento presente del ozono sobre el ecosistema.

La figura siguiente muestra la secuencia de procesos que tienen lugar en las plantas cuando sufren exposiciones prolongadas al ozono inicialmente picos agudos durante cortos periodos de tiempo y a largo plazo exposiciones continuadas a concentraciones más bajas. En la verificación de la secuencia de daños que el ozono causa a la planta, se ha analizado inicialmente el recorrido que este gas sigue dentro de ella, primeramente el ozono se difunde a través de los estomas de la hoja. Algunos factores afectan inicialmente a la apertura de estos estomas y consecuentemente afectará al volumen de ozono que penetrará al interior del organismo vegetal.

Si el ozono absorbido no es destruido por los antioxidantes naturales de la planta, comenzará el funcionamiento anormal de las células vegetales, aunque los daños iniciales serán reparados compensando el daño celular, mediante la derivación de recursos energéticos destinados a otras actividades.

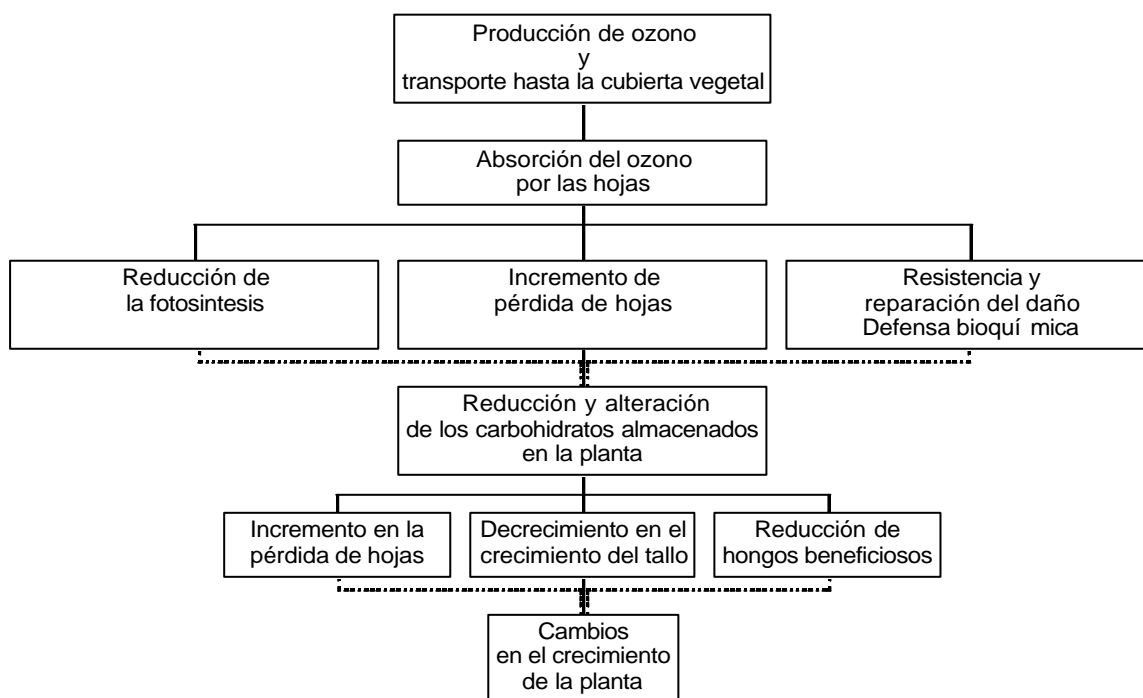


Figura 2.4.4.1 Modelo conceptual de daños por exposición de las plantas al ozono

Finalmente y en bosques creados con fines puramente experimentales donde las condiciones naturales son estrechamente controladas, se intenta determinar el flujo de ozono a través de la superficie foliar, como forma de determinar mediante la investigación el grado de resistencia a la penetración de los diferentes contaminantes atmosféricos, de forma simultánea se mide la resistencia interna de las hojas al flujo de ozono y se desarrollan modelos que permitan estimar sobre terrenos complejos y en condiciones no controladas el flujo estructural del ozono en función de la edad para la vegetación autóctona de la zona.

Los resultados finales de las investigaciones que en el momento presente se encuentran en desarrollo permitirán conocer con un grado de precisión e incertidumbre perfectamente identificados, los efectos e impactos que el ozono causa sobre el escenario europeo a nivel de la vegetación, bosques y ecosistemas naturales.

2.4.5 Epidemiología de la exposición al ozono de baja cota

La monitorización de las concentraciones de ozono en estaciones urbanas ha suministrado la información precisa para su uso en modelos de exposición humana que permitan estimar los riesgos asociados con la exposición al ozono de baja cota. La razón del uso de estos modelos es debida a que en la mayoría de los casos no es posible estimar el número de personas que componen la población realmente expuesta en función de los datos procedentes de las estaciones.

Algo que también afecta al impacto del ozono sobre las personas es la co-exposición de las personas no solo al O_3 sino de manera simultánea al NO_2 co-exposición que los diferentes estudios analizados consideran existe en una frecuencia superior al 50% de los casos estudiados.

Algunos investigadores que han analizado la exposición de humanos en zonas rurales han determinado una co-exposición en la que intervienen también los gases sulfurosos SO_2 combinándose en estos casos la exposición al ozono con una deposición seca del dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno.

En la recopilación de información sobre exposición a este contaminante se ha determinado también la existencia en un 20% de los casos analizados de una co-exposición con la precipitación de lluvia ácida en condiciones de elevadas concentraciones de ozono de baja cota. Esta circunstancia es especialmente característica de las precipitaciones sobre bosques de alta montaña.

2.4.5.1 Efectos bioquímicos

El conocimiento de los objetivos moleculares da las bases para conocer los mecanismos de la acción del ozono sobre los sistemas bioquímicos del organismo humano. El ozono reacciona de forma inmediata con los ácidos grasos poliinsaturados y las aminas sulfurosas dando lugar a la aparición de radicales libres. Basándonos en este conocimiento, se extrapola la forma en que la molécula de ozono penetra a través de los sistemas líquidos del tracto respiratorio.

El nivel del metabolismo antioxidante del pulmón, incrementado tras una exposición prolongada al ozono da como resultado un incremento de las células colágenas ricas en enzimas antioxidantes. Esta situación provoca finalmente un incremento permanente de este tipo de células componentes mayoritarios de la estructura proteínica de la fibrosis.

Finalmente y como resultado del incremento de estas estructuras puede apreciarse un cambio morfológico en el grosor de la pared pulmonar que dificultará en el futuro los intercambios gaseosos propios de la función y el metabolismo pulmonar.

2.4.5.2 Inflamación pulmonar y cambios en la permeabilidad

La exposición por periodos de tiempo medios o prolongados al ozono, provoca rupturas en las barreras de las capas pulmonares, generando como resultante la entrada de compuestos no deseados desde los espacios aéreos a la sangre como componentes del suero, también se produce en ocasiones una salida de componentes del suero a los espacios pulmonares. Este último impacto refleja el estado inicial de la inflamación.

El incremento de la permeabilidad y la inflamación, han sido observados a partir de exposiciones a niveles bajos ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 2 horas al día 6 días a la semana. Después de exposiciones agudas, la influencia del tiempo de exposición, a partir de dos hasta numerosas horas, incrementa los efectos iniciales del daño.

A elevadas concentraciones de exposición (a partir de $1.400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) durante 28 días la capacidad de difusión del oxígeno decrece como resultado del engrosamiento fibroso de la pared pulmonar; de manera paralela se observa un incremento de la muerte celular como resultado de las enzimas liberadas por las células inflamatorias.

2.4.5.3 Efectos sobre los mecanismos de defensa inmunitaria

La exposición a elevadas concentraciones de ozono da como resultado una alteración sintomática en todos los mecanismos de defensa del cuerpo humano, viéndose implicados en estas acciones negativas los mecanismos de retención mucociliar y de limpieza alveolobronquial. Sufren alteraciones documentadas la actividad de los macrófagos alveolares y sobre todo su competencia inmunológica.

Los mecanismos de limpieza mucociliar que remueven partículas y restos celulares a través de los conductos respiratorios, sufren un frenado abrupto cuando se ven expuestos a concentraciones agudas de ozono aunque estas no sean repetidas al destruirse una parte del epitelio bronquial. Los mecanismos de limpieza alveolar, sufren daños en principio de carácter reversible cuando este epitelio sufre exposiciones a concentraciones bajas (a partir de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) dos horas al día. En esta región pulmonar, los macrófagos engloban y matan las bacterias y otro tipo de organismos microbianos patógenos antes de que penetren más lejos en el organismo humano.

Los estudios actuales se dirigen a la determinación de los efectos a exposiciones prolongadas en el tiempo sobre la respuesta inmunitaria y el grado de depresión que esta sufre, habiéndose comprobado un incremento en la susceptibilidad a la contracción de enfermedades bacterianas del pulmón. Aparentemente sin embargo el ozono carece de influencia en los mecanismos de defensa antiviral sobre todo en los daños agudos provocados por la gripe y otras infecciones vírales típicas.

2.4.5.4 Efectos por co-exposición junto a otros contaminantes

Los estudios realizados sobre animales donde se ha relacionado el efecto del ozono en combinación con otros contaminantes del aire, nos muestran tanto antagonismo, como adición y sinergia en los resultados obtenidos.

Dependiendo de la especie animal, el régimen de exposición y la situación de salud del propio animal, estos estudios han demostrado cuando menos la complejidad e importancia de las interacciones existentes entre los diferentes contaminantes, interacciones que impiden en este momento la obtención de bases científicas serias para predecir resultados objetivos resultantes de escenarios de exposición combinada.

Hasta el momento solo la concurrencia del ozono junto a otros oxidantes fotoquímicos como el PAN, en una nube de smog, ha demostrado sobre las personas una actividad incrementada, detectándose en las poblaciones expuestas una limitación de la función pulmonar y una irritación combinada de los ojos cuando las concentraciones expuestas superan los $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ozono junto a concentraciones de PAN o precursores superiores a los $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En esta situación se han determinado reducciones de la capacidad pulmonar caracterizadas por decrementos del volumen pulmonar y del flujo y resistencia aérea, específicamente se han comprobado en estos casos también reducciones de la capacidad vital forzada y del volumen expiratorio forzado.

La máxima capacidad de toma de oxígeno por un adulto realizando ejercicio físico se ve modificada con una reducción de hasta un 20% de su capacidad, volumen suficiente para que las personas afectadas sufran una ausencia de confort respiratorio. En estas circunstancias se deben de imponer limitaciones a los rendimientos físicos con el objeto de no incrementar los síntomas anteriormente descritos.

2.4.5.5 Población de riesgo a la exposición por ozono

Los grupos de población que han demostrado a través de los diferentes estudios, modelizaciones y extrapolaciones que se encuentran entre los grupos de riesgo a tener una respuesta negativa a la exposición al ozono, aparecen inicialmente entre los adultos realizando ejercicio físico de alto rendimiento, y, los individuos asmáticos, incluyendo a niños, adolescentes y adultos.

La evidencia disponible demuestra que en estudios de exposición controlada al ozono, por parte de individuos donde preexisten infecciones o enfermedades pulmonares, las respuestas negativas a la exposición son más exacerbadas que en los individuos sanos. Desgraciadamente las limitaciones existentes a la hora de la selección de los sujetos que deberán componer la muestra, la normalización de los métodos de ensayo y la caracterización de los sujetos, impiden o limitan de una forma clara la obtención de conclusiones definitivas sobre todo en relación con la respuesta esperada de individuos con enfermedades pulmonares de carácter crónico.

2.5 Visibilidad

El efecto de los contaminantes sobre la visibilidad, aparece como una redifusión de la radiación solar y una absorción de la luz directa por los contaminantes presentes en la atmósfera, estando incluidos en este impacto tanto los contaminantes gaseosos como las partículas en suspensión.

Como resultado del impacto de la presencia de contaminantes en la atmósfera, se reduce de forma más o menos drástica la distancia a la que podemos mirar u observar objetos, elementos del paisaje o edificios, resultando de forma paralela degradados el color, la claridad y el contraste de los diferentes escenarios.

Dos fuentes de partículas tienen su efecto sobre la reducción de la visibilidad, por una parte se encuentran las partículas primarias como resultado de las emisiones directas a la atmósfera procedentes del polvo existente en las carreteras y vías urbanas, o las partículas finas de carbón elemental procedente de la combustión de productos fósiles o de derivados del petróleo. Por otra aparecen partículas de origen secundario, formadas a partir de los contaminantes primarios generalmente aerosoles de tipo sulfato y nitrato.

La principal reducción de la visibilidad dentro de las áreas urbanas procede de la aparición de partículas secundarias, que contribuyen de una forma importante a la existencia de materia de carácter particulado o de aerosoles dentro de las atmósferas urbanas.

La presencia en la atmósfera de cantidades importantes de humedad, va a incrementar los efectos que la contaminación atmosférica tiene sobre la visibilidad. Algunas partículas como el aerosol sulfato, es capaz de adsorber agua hasta 10 veces su volumen inicial incrementando su tamaño y su peso. La reducción de la visibilidad por nieblas urbanas en los periodos invernales tiene mucho que ver con la existencia de aerosoles del tipo sulfato o nitrato que favorecen de una forma clara la aparición del fenómeno meteorológico y paralelamente de una reducción clara de la visibilidad.

Un mismo nivel de contaminación puede tener efectos absolutamente diferentes en cuanto a su interferencia sobre la visibilidad, en función del escenario de humedad preexistente.

La reducción de la visibilidad es especialmente importante a lo largo de los veranos en las áreas rurales como efecto de las tareas agrícolas de recolección que introducen en la atmósfera grandes cantidades de polvo de muy pequeño diámetro aerodinámico y con una elevada capacidad de persistencia en la atmósfera. También la entrada en las capas medias y altas de la atmósfera de la península ibérica de polvo procedente de las tormentas del desierto del Sahara da lugar a importantes reducciones de la visibilidad que afectan principalmente a escenarios naturales.

Una adición de 1 g/m^3 de partículas finas en la atmósfera, origina una reducción media de un 10 a un 15% de la extinción total de la luz directa procedente del sol.

2.6 Hidrocarburos con presencia en las atmósferas urbanas

La existencia de compuestos orgánicos en la atmósfera, y sobre todo de especies químicas de elevado peso molecular clasificables en la familia del benceno es conocida desde los años cincuenta aunque es en el trabajo de Graedel, T.E. (1978) donde se verifica por vez primera una completa descripción de los orígenes y fuentes de estas especies químicas en la atmósfera en diferentes ciudades americanas.

Trabajos posteriores de investigación desarrollados a comienzos de la década de los 80 determinaron la existencia de concentraciones de compuestos como el benceno o sus derivados en una generalidad de ciudades a lo largo del mundo sobre todo en aquellas pertenecientes al mundo desarrollado donde se concitaban además problemas de congestión derivados del tráfico rodado. Las observaciones y mediciones fueron realizadas en todas las estaciones, delimitando que estos compuestos eran mucho más abundantes durante el invierno y su importancia relativa decrecía a lo largo del verano.

A lo largo de 1998 la Red de vigilancia de la calidad del aire de Valladolid implantó tres instrumentos destinados a la medida de las concentraciones de compuestos orgánicos en la atmósfera, incluidos en la familia del benceno, utilizando para la correspondiente determinación la cromatografía de gases, usando como elemento detector la ionización de llama. El sistema mantiene una capacidad de determinación de estos compuestos con una resolución mínima de $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y una incertidumbre de $\pm 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.6.1 Benceno

El benceno presente en la atmósfera (C_6H_6) procede fundamentalmente de emisiones provocadas por la actividad humana en las ciudades. La fuente más común es el uso del automóvil en las ciudades, la producción de diferentes compuestos químicos, la evaporación de gasolinas y gasóleos, emisiones procedentes de la combustión incompleta de productos derivados del petróleo, y la manufactura de pinturas o su utilización por cualquier tipo de industria. También se ha determinado en los últimos años la presencia de emisiones de este compuesto químico en los vertederos de residuos sólidos de media y alta densidad.

El benceno reacciona en la atmósfera con radicales OH manteniendo unos periodos de latencia que varían de uno a dos meses manteniendo una característica de acumulación logarítmica en función del nivel de emisiones. Estos periodos de vida varían enormemente en función de la latitud y la estación.

La distribución latitudinal para el benceno tiende a mostrar concentraciones elevadas en localizaciones industriales de las zonas continentales o costeras a lo largo del hemisferio norte, las concentraciones decrecen con la altitud aunque varían de año en año para una misma localización, estas variabilidades no pueden explicarse de forma coherente con los datos y el conocimiento actual.

2.6.1.1 Riesgos de exposición al benceno

Entre los años 1992 y 1994 la EPA (Agencia ambiental americana) y el NOAA (1995) desarrollaron un estudio epidemiológico de gran calado para determinar los riesgos de exposición por parte de las personas a diferentes contaminantes atmosféricos del tipo COV, entre otros contaminantes sometidos a evaluación se encontraron todos los pertenecientes a la familia de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (benzopireno, fenantreno, criseno y otros compuestos químicos próximos hasta un total de dieciséis) y también sobre el benceno y un derivado con presencia habitual en las atmósferas urbanas como el nitrobenceno, el tolueno y otros compuestos de esta familia.

El objetivo del estudio planteaba una actualización de las bases del conocimiento en cuanto al análisis de los riesgos de exposición a estos contaminantes al objeto de actualizar documentos con una antigüedad de 10 años o más.

Como resultado del estudio, se desarrollaron una serie de documentos donde se analiza la magnitud del riesgo para los humanos derivado de la exposición a bajos niveles de estos contaminantes en este caso del benceno. A partir de los estudios de exposición de trabajadores a elevados niveles hasta el gran público.

Se estableció en estos estudios de forma clara y aceptada que la exposición prolongada a bajos niveles de benceno es causa de leucemia no linfocíticas y de toda una variedad de desórdenes en el comportamiento del tejido sanguíneo de los humanos. Para ello la base del conocimiento se basó en la mejor base de datos publicada sobre la evaluación del cáncer en humanos como consecuencia de su exposición al benceno.

El documento final realiza una estimación de riesgo calculada como la media geométrica máxima de unidades de riesgo para las diferentes poblaciones sometidas a estudio, dando como resultado una probabilidad de 2.6×10^{-2} . La continuación y extensión de estos estudios hacia el gran público han detectado la existencia de riesgos aún mayores cuando se trata de exposiciones de carácter crónico a niveles extremadamente bajos como efecto secundario y coordinado del benceno y de sus metabolitos que mantienen efectos carcinogénicos remanentes. El análisis de las vías de toxicidad sugieren que la conversión hepática del benceno en metabolitos fenólicos constituye el evento primario más importante en la acción tóxica de este contaminante, por su acción como potenciador de la actividad de las peroxidasas que los transformarán en derivados mucho más reactivos del grupo de las quinonas.

Otro de los efectos del benceno aparece por su ataque al genoma celular verificado a través de diferentes vías. Basándonos en el conocimiento presente, el benceno interacciona con múltiples metabolitos celulares dando lugar a efectos genotóxicos, siendo este uno de los componentes críticos del origen de las leucemias. Las evidencias estadísticas soportan esta hipótesis como resultado de que los metabolitos bencénicos poseen la potencialidad de dañar el genoma humano y causar disfunciones en los procesos de reconstrucción proteínica. Finalmente el daño sobre el genoma significará la modificación o alteración del DNA celular con una especial incidencia sobre las células hemopoyéticas.

Los efectos de la exposición al benceno tienen una particular importancia cuando se trata de la población infantil, aunque en este momento se carece del volumen de información necesaria para ajustar un factor de riesgo con la suficiente exactitud a este subgrupo de población.

En el caso de la población adulta la EPA ha estimado que el riesgo de exposición a una concentración ambiental de 3.26 mg/m^3 produce un riesgo probabilístico de desarrollar algún tipo de leucemia comprendido entre 7.1×10^{-3} a 2.5×10^{-2} .

El valor del riesgo acumulativo para la población en general considerado en términos de concentración ambiental respirable del benceno multiplicada por el tiempo de la exposición y por millar de habitantes sitúan este riesgo en los siguientes valores:

Exposición acumulativa Años X 3.26 mg/m³	Riesgo relativo por millar de habitantes
0 - 40	1.1
40 - 200	3.2

Crump, (1992, 1994) presentó nuevas pruebas de análisis dosis respuesta a muy bajas concentraciones en torno a 3.2 µg/m³ situando para exposiciones prolongadas este riesgo en un valor cercano a 1.2 por millón de habitantes y año de exposición.

En cuanto a los niños, los actuales estudios consideran que su cuerpo presenta un mayor grado de exposición que el cuerpo de un humano adulto como efecto de una actividad física más elevada al tener unos niveles de ventilación interna mucho más altos. Por ello se estima en estos momentos que el riesgo de sufrir efectos negativos por exposición al benceno se sitúan en niveles ligeramente superiores a los de los adultos, siendo mucho más vulnerables a la aparición de leucemia como resultado de que sus células hemopoyéticas se encuentran aún en fase de maduración.

En suma debe de considerarse a los niños como un subgrupo de la población con un riesgo incrementado debido a factores que aumentan su susceptibilidad a este contaminante. También la actividad parental en trabajos que supongan una exposición asociada al benceno o incluso su permanencia en recintos donde habitualmente conviven fumadores supone una clave para la investigación de los efectos negativos del benceno sobre niños afectados.

2.6.2 Tolueno

El tolueno presente en la atmósfera (C₇H₈) procede fundamentalmente de emisiones provocadas por la actividad humana en las ciudades. La fuente más común es el uso del automóvil en las ciudades, la producción de diferentes compuestos químicos, la evaporación de gasolinas y gasóleos, emisiones procedentes de la combustión incompleta de productos derivados del petróleo, y con una elevada significación, la manufactura de pinturas o su utilización por cualquier tipo de industria. También se ha determinado en los últimos años la presencia de emisiones de este compuesto químico en los vertederos de residuos sólidos de media y alta densidad.

El tolueno reacciona en la atmósfera con radicales OH manteniendo unos periodos de latencia que varían de uno a dos días. Este período de vida varia en función de la latitud y la estación.

La distribución de las concentraciones de tolueno en la atmósfera mantiene una variabilidad que resulta ser inversamente proporcional a las concentraciones de OH, esta hipótesis se soporta en las bases actuales del conocimiento sobre este nuevo contaminante atmosférico. Deberemos esperar elevadas variaciones estacionales en zonas latitudinalmente elevadas y concentraciones muy estables según nos encontremos en zonas tropicales siendo su periodo de semivida aproximadamente igual a cuatro días en el verano y de 10 a 20 días en el invierno.

Existe una elevada correlación en las concentraciones urbanas entre los valores en inmisión del benceno y del tolueno, siempre que el origen de ambos contaminantes sea el mismo. El coeficiente de correlación encontrado en diversos autores Rasmussen, R.A (1983) y Perry, R.A. (1977) se sitúa en un valor próximo a 0.6 en las diferentes localidades sometidas a estudio y balance de reacciones.

2.6.2.1 Riesgos de exposición al tolueno

El sistema nervioso central aparece como el objetivo primario a la exposición al tolueno en todos los humanos y animales que se encuentran afectados a exposiciones agudas en corto periodo de tiempo (accidentes), o por exposición crónica en períodos largos de tiempo. Disfunciones que pueden ser reversibles y narcosis han sido frecuentemente observadas sobre personas afectadas por exposiciones debidas a inhalación de concentraciones moderadas; los síntomas incluyen fatiga, somnolencia, dolor de cabeza, nauseas. En exposiciones agudas se han detectado arritmias cardiacas por efectos secundarios de los metabolitos sobre el sistema nervioso vegetativo.

Se han encontrado depresiones del sistema nervioso central en drogadictos crónicos autoexpuestos a elevados niveles de tolueno, entre los síntomas mostrados aparecen temblores, ataxia, y atrofia cerebral.

La inhalación crónica por parte de trabajadores profesionalmente expuestos es causa de una irritación crónica del tracto respiratorio superior, irritación ocular, nauseas, jaquecas y dificultad para conciliar normalmente el sueño.

Elevadas concentraciones de tolueno se producen generalmente en el interior de viviendas como resultado del uso o utilización de productos comunes de mantenimiento de viviendas y residencias (ej. pinturas, barnices y adhesivos) también el humo del cigarro contiene concentraciones elevadas de este compuesto químico.

La exposición laboral al tolueno tiene lugar habitualmente en el lugar de trabajo, especialmente en oficios de pintor o ebanista donde el tolueno es utilizado de forma habitual como disolvente primario de los productos típicos utilizados en estos trabajos.

Las emisiones procedentes del tubo de escape de los automóviles constituyen la principal fuente de tolueno en el aire ambiente de las ciudades, también procede de las emisiones por evaporación en el uso habitual de este compuesto o de sus mezclas.

El Servicio de salud pública americano a través de la agencia para las sustancias tóxicas y registro de enfermedades estableció en 1992 el perfil toxicológico para el tolueno, determinando que el riesgo de padecer algún tipo de neoformación debido a la exposición al tolueno no es estadísticamente significativo, aunque matizando que la evidencia científica es muy limitada debido al pequeño tamaño de la población sometida a evaluación y a las lagunas existentes en los datos de vigilancia de la calidad del aire reducidos hasta 1994 a campañas de vigilancia ambiental limitadas tanto en el espacio y tiempo como en la población de humanos sometidos a evaluación.

La EPA clasificó en 1994, como resultado del estudio llevado a cabo a través del análisis del riesgo integrado de exposición al tolueno, dentro del grupo D, no clasificable como carcinógeno humano.

2.6.3 O, M, y P Xileno

Los xilenos inicialmente son disolventes químicos utilizados para todo. La industria química produce xileno a partir del petróleo y en muy pequeñas cantidades a partir de destilados del carbón. Es un producto que está presente de forma natural en los crudos petrolíferos y en el alquitrán de carbón siendo emitido durante los incendios forestales. Las tres formas típicas del xileno denominadas orto, meta y para xileno se encuentran naturalmente mezcladas en el xileno comercial y en pequeñas cantidades en otros disolventes como el benceno, tolueno o etilbenceno.

Habitualmente es utilizado como disolvente de pinturas y barnices siendo esta una de las principales fuentes que conducen a su presencia libre en la atmósfera. También es utilizado como parte constituyente de los combustibles de automoción y aviación por su facilidad en la evaporación y en su combustión, siendo la evaporación del combustible en los depósitos de carburantes la segunda fuente de emisión en importancia relativa .

Tras su emisión a la atmósfera se comporta como un contaminante estable y poco reactivo con una vida media que oscila de hasta tres meses en los periodos invernales a un mes en verano. Es en este último periodo cuando es capaz de reaccionar con más facilidad con otros contaminantes atmosféricos orgánicos o inorgánicos o ser oxidado por intermedio del ozono.

La exposición al xileno por parte del público en general tiene lugar como resultado del uso o consumo de aquellos productos que lo contienen, pintores, trabajadores de gasolineras, trabajadores de laboratorios, es decir la mayor exposición concurre sobre personas expuestas por razones de tipo profesional, el público en general no suele encontrarse sometido a niveles excesivamente altos. Los análisis del aire ambiente en nuestra ciudad muestran la existencia de concentraciones relativamente bajas o incluso muy bajas del orden de 3 a 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La epidemiología resultante de la exposición al xileno muestra que este tiende a ser un contaminante no acumulativo que es degradado en el pulmón y en el hígado de las personas afectadas donde sufre diferentes procesos metabólicos. Es posible encontrar metabolitos derivados en la orina de personas dos horas después de una exposición a una atmósfera conteniendo concentraciones de xileno superiores a 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Habitualmente estos metabolitos desaparecen del cuerpo humano a partir de las 18 horas de haber terminado la exposición.

La exposición de personas a concentraciones elevadas de xileno da lugar a la aparición de irritación ocular, enrojecimientos en la piel y dificultad respiratoria reduciendo la respuesta de estímulos visuales con efectos secundarios como irritación gástrica, náuseas y vómitos.

Las exposiciones crónicas propias de trabajadores del sector químico determinan la aparición de efectos adversos tras largos periodos laborales que afectan al hígado, pulmón y corazón, sin embargo no parece que sea un agente causal del cáncer en los humanos. Tanto la EPA como la Agencia Internacional para la investigación sobre el cáncer han determinado que el xileno en cualquiera de sus formas no es clasificable en la categoría de agente carcinógeno para los humanos, sin embargo también han determinado que la exposición de mujeres en situación prenatal, es causa de efectos adversos sobre el feto, incrementándose el número de muertes prenatales, reducción del peso en los recién nacidos y algunos cambios en la estructura esquelética.

2.6.4 Etil - Benceno

El Etil - benceno es un líquido incoloro que huele a gasolina, se evapora muy rápidamente a temperatura ambiente y arde con mucha facilidad. Se encuentra habitualmente como componente natural del alquitrán de carbón y en los crudos petrolíferos. De forma genérica es utilizado como el xileno como disolvente químico para todo (pinturas, tintas e insecticidas contienen el Etil - benceno como disolvente de carga), las gasolinas contienen en su composición hasta un 2% de Etil - benceno en peso y es el componente habitual de los vapores de gasolina que se emiten a la atmósfera desde los depósitos de los vehículos en carga.

Esta forma de emisión como evaporación desde los tanques de combustible le conduce muy fácilmente a la atmósfera donde reacciona con gran facilidad con otros contaminantes para entrar a formar parte del smog fotoquímico. Su vida media en el aire no supera los tres días y puede ser incluso menor en los días cálidos del verano donde reacciona con mucha velocidad con el ozono y los óxidos de nitrógeno presentes en las atmósferas urbanas siendo aquí uno de los principales precursores del ozono de baja cota. Desde este punto de vista su peligrosidad en la atmósfera no la tiene en si mismo sino a través de sus productos de reacción y formación de radicales libres.

La concentración habitual en las áreas urbanas oscila entre los 2.6 y los 8.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ siendo mucho más abundante en las proximidades de las estaciones de servicio y su zona de influencia por dispersión y transporte sobre la atmósfera, y en las cercanías de los vertederos de residuos sólidos urbanos donde el Etil - benceno es emitido en concentraciones relativamente elevadas.

Existe una enorme variedad de vías por las que el público en general puede recibir exposiciones a este contaminante atmosférico, pero las más habituales son como consecuencia de actos normales en nuestra vida cotidiana, repostar de gasolina a nuestro vehículo supone de forma obligada una exposición por inhalación, además de la posible ingesta a través de la piel en el caso de que se produzcan salpicaduras. También otro camino hacia una exposición a pequeñas cantidades pero a en largos períodos de tiempo existe por la inhalación crónica de vapores de gasolina en personas que residen en las cercanías a las estaciones de servicio.

Finalmente recibiremos exposiciones al Etil - benceno en el uso de una variada gama de productos domésticos y dedicados al mantenimiento de nuestras viviendas, el uso de pesticidas, colas rápidas, barnices y pinturas con una base orgánica dará lugar a la aparición de concentraciones que ingeriremos a través de la respiración.

En el organismo humano el Etil - benceno es transformado rápidamente en otros compuestos metabólicos, pudiendo detectarse en la orina hasta dos días después de haber cesado la exposición. También es posible detectar pequeñas cantidades no transformadas en las heces, sobre todo en fumadores de alto nivel.

A partir de un determinado nivel la exposición al Etil - benceno va a causar daños detectables sobre el organismo humano. Se debe insistir de nuevo en que este contaminante se encuentra clasificado como no responsable de la carcinogénesis en humanos. La exposición a concentraciones medias o elevadas dará lugar a la aparición de efectos respiratorios acompañados de irritación y estornudos, irritación ocular y a más largo plazo efectos de carácter neurológico hasta la pérdida de la conciencia.

La exposición crónica por parte de trabajadores y profesionales da lugar después de un periodo de tiempo diferente en función de la sensibilidad de las personas a la aparición de daños o efectos severos sobre el tejido sanguíneo, cambios en la estructura hepática y daños renales severos.

2.7 Plomo

El plomo es un metal de origen natural de color gris brillante y que existe en pequeñas cantidades sobre la superficie de la tierra, no tiene un tacto u olor especial y de forma natural puede aparecer en cualquier lugar de nuestro entorno, pero sobre todo su presencia como contaminante procede de la actividad humana como desecho en explotaciones mineras, en forma de emisiones a la atmósfera procedentes de instalaciones de fusión y/o afinado de metales, y en la combustión de algunas gasolinas que contienen compuestos orgánicos del plomo como antidetonantes.

El plomo tiene muy diferentes usos en la vida diaria, el más importante en estos momentos lo sitúa como un componente esencial en las baterías plomo - ácido utilizadas en automoción, productos metalúrgicos diversos sobre todo material de soldadura y como pantalla protectora contra la radiación.

Los efectos nocivos sobre la salud proceden del uso del plomo en la gasolina, pinturas o productos cerámicos.

El plomo como tal no sufre una retirada y eliminación después de su emisión al medio ambiente, los compuestos de plomo sobre todo los de carácter orgánico sufren cambios bajo el efecto de la radiación solar, convirtiéndose en precursores del ozono y de radicales libres de elevado peso molecular donde la molécula de plomo actúa como catalizador nuclear a la hora de facilitar el crecimiento molecular.

La reducción en el uso de las gasolinas con plomo, y su futura retirada del mercado han marcado una drástica reducción o eliminación de las emisiones de plomo a la atmósfera, donde en el momento actual y en ciudades europeas se produce el tratamiento de este contaminante como de un marcado carácter residual.

Su prohibición en pinturas y otros artículos de consumo doméstico ha supuesto la eliminación de otra de sus fuentes de emisión más importante y en un futuro solo deberá ser considerado en aquellos lugares donde existan industrias metalúrgicas que trabajen con esta materia prima en el desarrollo de aleaciones o en primera fusión.

La exposición humana al plomo sucede como una combinación de la inhalación y la ingestión o exposición oral. El primero de los casos concurre fundamentalmente en grupos expuestos de carácter laboral o profesional y la ruta oral concurre de forma mayoritaria sobre la población en general.

Los efectos del plomo sobre los diferentes grupos de personas expuestas van a variar en función de la ruta de entrada al cuerpo humano, y se van a correlacionar con la denominada exposición interna del propio organismo, y con los niveles de plomo en sangre. Por esta razón deberá tratarse de manera separada los posibles efectos en función de la ruta de entrada al cuerpo humano.

La exposición al plomo es especialmente peligrosa en niños y en niños no nacidos cuando reciben su exposición a través de sus madres, los efectos más inmediatos incluyen nacimientos prematuros, enanismo, deficiencias mentales, dificultades en el aprendizaje y talla reducida en jóvenes y adolescentes.

Sobre los adultos el tiempo de reacción decrece sobre todo con pérdida de la movilidad manual, y una rápida afección sobre la memoria, especialmente perceptible en trabajadores afectados de forma crónica.

Tanto la EPA como la Organización Mundial de la Salud, estiman que no existen evidencias claras de la relación del plomo con un incremento del riesgo a contraer un cáncer, aunque se mantienen el criterio de considerarle un probable agente carcinogénico humano, sin embargo esta ausencia de evidencia clara desaparece cuando se trata de la exposición a compuestos como el acetato y el fosfato de plomo.

Los efectos crónicos sobre adultos expuestos conducen a la aparición de daños hepáticos, y desórdenes en el funcionamiento del intestino, con afección clara sobre el sistema nervioso central, daños renales y modificación de las rutas metabólicas de la vitamina C.

Las actuales normas reguladoras sitúan que la concentración en inmisión del plomo en las atmósferas urbanas no debe superar un valor medio de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anual. Este se trata de un valor a muy largo plazo y la futura directiva de la UE sobre la calidad del aire prevé regular que este valor medio se situará en tan solo $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anual.

3. Control de calidad

El objetivo del Control de Calidad es describir de forma pormenorizada los criterios técnicos utilizados en el funcionamiento de la Red de Control de Contaminación Atmosférica de Valladolid (RCCAVAL), sobre la información generada por esta, y en el cumplimiento de sus objetivos y alcance de su actuación.

La implantación en una red de control de la calidad del aire de procedimientos aprobados y contrastados supone el primer paso en el camino hacia una garantía de calidad en la información final obtenida.

Entre los objetivos de la RCCAVA podemos destacar los siguientes:

- Análisis continuo de la evolución de la contaminación y sus tendencias temporales.
- Control del cumplimiento de la legislación.
- Alertar a la población ante episodios de contaminación atmosférica que pueden aparecer en condiciones meteorológicas específicas.
- Investigación de posibles reclamaciones administrativas.
- Establecimiento de una base de datos para la evaluación de riesgos en la salud humana, planificación de usos del suelo, etc.
- Suministrar a terceros en las condiciones que se establezcan, series temporales de datos referidos a la contaminación atmosférica y de otros parámetros asociados.
- Facilitar de forma continuada a la población el acceso a los datos instantáneos relativos a la calidad del aire a través de documentos específicos o a través de Internet.

En el desarrollo de los manuales y métodos de gestión, se debe asegurar que el procedimiento utilizado va a producir unos resultados aceptables con respecto a las diferentes fases de explotación, desde las operaciones de mantenimiento preventivo, la reposición de piezas averiadas o las acciones de calibración y certificación interna del instrumental, y sobre todo garantizaremos que vamos a obtener la suficiente información estadística que nos permita contrastar adecuadamente el rendimiento y las características del método analítico.

Es de vital importancia la existencia de medios externos que controlen de una forma eficaz y contrasten el rendimiento del método utilizado, este tipo de operaciones de contraste del rendimiento no deben hacerse de forma continuada pero si de manera regular.

El análisis gráfico de los datos y su contraste con las curvas de operación del instrumento o método, nos dará la información suficiente para poder asegurar y validar la información ambiental obtenida.

3.1 Política de calidad en la RCCAVA

La norma UNE EN ISO 17025 establece unos parámetros mínimos de control de calidad que deberán garantizar en todo momento los resultados obtenidos a partir de estudios, investigaciones o trabajos de campo.

Las Redes de Vigilancia de la Calidad del Aire, tienen entre sus objetivos, el servir de método directo de evaluación sobre la calidad del aire en un entorno determinado, y se encuentran siempre integradas sobre un sistema de gestión de la Calidad del Aire. Su utilidad inmediata permite valorar la calidad del aire que respiran todos los ciudadanos y constituyen una de las herramientas básicas a la hora de elaborar los planes de reducción de emisiones y la política ambiental a nivel local, regional y del Estado, para su implantación debe comenzarse por una recopilación de datos a nivel local y es una responsabilidad inmediata de las diferentes autoridades locales del país en en que se encuentren implantadas.

La experiencia desarrollada por la ciudad de Valladolid, desde su primera red que data de principios de los años 80 hasta la actualidad donde se gestiona una red totalmente automática, ha permitido implementar una serie de procedimientos tendentes a la detección de errores, así como qué tipo de caminos deben seguirse para alcanzar la máxima precisión posible a la hora de obtener los resultados finales.

En este sentido se ha avanzado en la implantación de diferentes aplicaciones informáticas hasta alcanzar procesos uniformes y homogéneos en la recogida de datos que impiden cualquier manipulación intermedia de los mismos.

La RCCAVA ha implantado como primera medida una política de calidad que afecta en su alcance a cuantas operaciones o acciones tienen lugar dentro de la organización. Esta política cumple los siguientes preceptos:

1. La imparcialidad, independencia e integridad y la competencia técnica de sus actuaciones, es un objetivo imprescindible, permanente y prioritario, para potenciar la confianza en los resultados de sus análisis en su entorno de actuación.
2. La comunicación y cooperación eficaz con su entorno social que propicie la adaptación a sus necesidades y expectativas, y el conocimiento de su nivel de satisfacción.
3. Buscar la excelencia y la mejora continuada, mediante la identificación de oportunidades de mejora, orientando los esfuerzos a la prevención de errores con una perspectiva de optimización como objetivo final.
4. Realizar sistemáticamente auditorias de Calidad, sobre la información y el análisis de datos.

5. Potenciar el factor humano ya que la Calidad solo puede conseguirse con la comunicación, la participación activa y el trabajo en equipo de todos.
6. Proporcionar formación e información, planificada y permanente, en las técnicas aseguramiento de la Calidad a todos los niveles tanto de la Red de Control de la Contaminación Atmosférica de Valladolid como hacia el resto de la organización Municipal como fórmula y compromiso trascendente que permita una mejor comprensión de los métodos y procedimientos por las restantes áreas municipales.
7. Integrar de forma activa y dinámica a los suministradores en el compromiso de la calidad.

El manual de control de calidad mantiene establecido una serie de programas de trabajo que garantizan en primer lugar, la tenencia de todas y cada una de las normas tecnológicas que afectan a las técnicas analíticas destinadas a la determinación de las concentraciones de contaminantes en el aire ambiente, la existencia de los documentos de operación actualizados para cada uno de los instrumentos localizados en las estaciones de control, así como los documentos metodológicos y a las herramientas informáticas necesarias para una operación normalizada de las estaciones y de la transmisión de datos de forma que finalmente sea aplicable un procedimiento que sirva para evaluar la calidad de la información obtenida desde la totalidad de los elementos que componen la red.

Se han redactado hasta este momento tanto los procedimientos generales que regulan la operación de las instalaciones y su documentación como los procedimientos operativos que atienden en su diferente alcance desde la recepción de instrumentos o infraestructuras a la operación y mantenimiento del instrumental no dejando de lado las operaciones de calibración y cálculo de la incertidumbre de los diferentes equipos e instrumentos el archivo de datos y documentos, la información al público o la formación del personal implicado en la operación continuada de la red que monitoriza la calidad del aire de la ciudad.

3.2 Calibración de instrumental

La función de la calibración y sus efectos sobre la exactitud y precisión de un método analítico son claramente conocidos. Una calibración afecta al conjunto de análisis en términos de velocidad, exactitud y precisión. El número de puntos de calibración, la frecuencia de recalibración, como son marcadas las muestras si se trata de un conjunto de muestras individuales y los patrones se encuentran firmemente ligados a la curva donde la curva real contiene todos los factores que afectan a la exactitud. Si se trabaja con un procedimiento aprobado, la sistemática de calibración debe encontrarse perfectamente definida y unida al propio método.

Por regla general un instrumento dedicado a la medida de niveles en inmisión de diferentes especies químicas presentes en la atmósfera se calibra mediante el uso de una serie de patrones de referencia que contienen con una exactitud conocida una determinada concentración de la especie química a analizar y mide la respuesta del instrumento para cada patrón utilizando siempre el mismo protocolo de calibración. La respuesta del instrumento para cada patrón se dibuja en el eje Y de una gráfica de calibración donde la concentración del patrón se dibuja en el eje X. una línea o curva que enlace estos puntos dará lugar a la curva de calibración. Es importante que los patrones se encuentren certificados y referenciados a un patrón primario o secundario de manera que pueda asegurarse en todo momento su exactitud y estabilidad.

Es importante realizar también un blanco o cero de calibración, el análisis de una muestra carente de contaminación es de suma importancia para reconocer la posible presencia de elementos traza que pueden interferir en el resto de los análisis desarrollados. El siguiente esquema muestra de forma simplificada el protocolo interno de control de calidad aplicado al instrumental de la red:

3.3 Procedimiento operativo de calibración

El procedimiento de calibración del instrumental que opera de forma continuada en la red de vigilancia de la calidad del aire define los términos y características de actuación en la calibración del instrumental destinado a: 1º la medida o determinación másica de contaminantes en el aire ambiente dentro de la Red de Control de la Contaminación Atmosférica. 2º en la medida de la temperatura y humedad relativa dentro de las estaciones de medida. 3º la medida del nivel de ruido ambiente urbano. El procedimiento operativo sirve para determinar los pasos y actuaciones de calibración mediante la aplicación de instrucciones técnicas específicas para cada instrumento desarrolladas aparte en forma de instrucciones técnicas complementarias.

Se documenta en las siguientes normas tecnológicas:

1. UNE-EN ISO/IEC 17025:2000 - Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
2. UNE 77207:2000 - Calidad del aire. Características de funcionamiento y conceptos relacionados para los métodos de medida de la calidad del aire.
3. UNE 77237:1999 - Calidad del aire. Determinación de las características de funcionamiento de los métodos de medida.
4. UNE 77239:2000 - Calidad del aire. Cálculo de la incertidumbre de un método de medida bajo condiciones de campo, usando un segundo método como referencia.

5. UNE 82009-2 - Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de medición normalizado.
6. ISO 6141:2000 - Gas analysis -- Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures.

Las instrucciones técnicas de calibración para cada tipo de instrumento describen un conjunto de operaciones de carácter metrológico y mantienen una referencia clara y precisa a la parte o partes del correspondiente manual de operación y mantenimiento para cada tipo o clase de instrumento que opera en la red de Control de la Contaminación Atmosférica de Valladolid.

Cada tipo o clase de instrumento se someterá a las operaciones de calibración que el fabricante señale en el correspondiente libro de operación y mantenimiento con la regularidad que se indique en dicho libro.

Cada instrumento asociado a una estación, posee su libro de operación y mantenimiento así como un libro de calibración que se cumplimentará en todas sus partes y fichas características a cada operación de calibración que se realice.

La documentación generada de las acciones de calibración desarrolladas en base a este procedimiento y las instrucciones técnicas asociadas, se archivarán y custodiarán, por el responsable de calidad de la red, durante el ciclo de vida del instrumento, equipo o sistema de que se trate.

Dentro de la política de transparencia seguida dentro de la RCCAVA, partes sustantivas del manual y de los procedimientos serán publicadas para conocimiento general a través del espacio dedicado en internet a la red de Valladolid.

4. La Calidad del aire en Valladolid a lo largo de 2001.

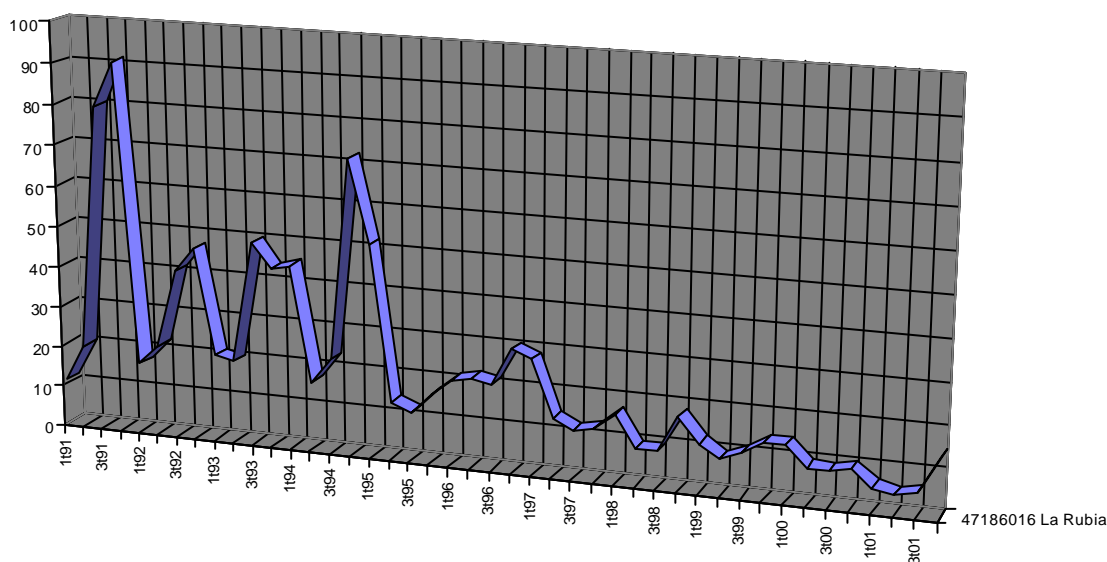
4.1 Óxidos de Azufre SO₂

Estación	Media Anual	V. Límite Media Anual	% Datos válidos
La Rubia	8	40-60	83,3
Labradores	7	40-60	91,7
Santa Teresa	7	40-60	79,4
Vicente Mortes	7	40-60	98,4

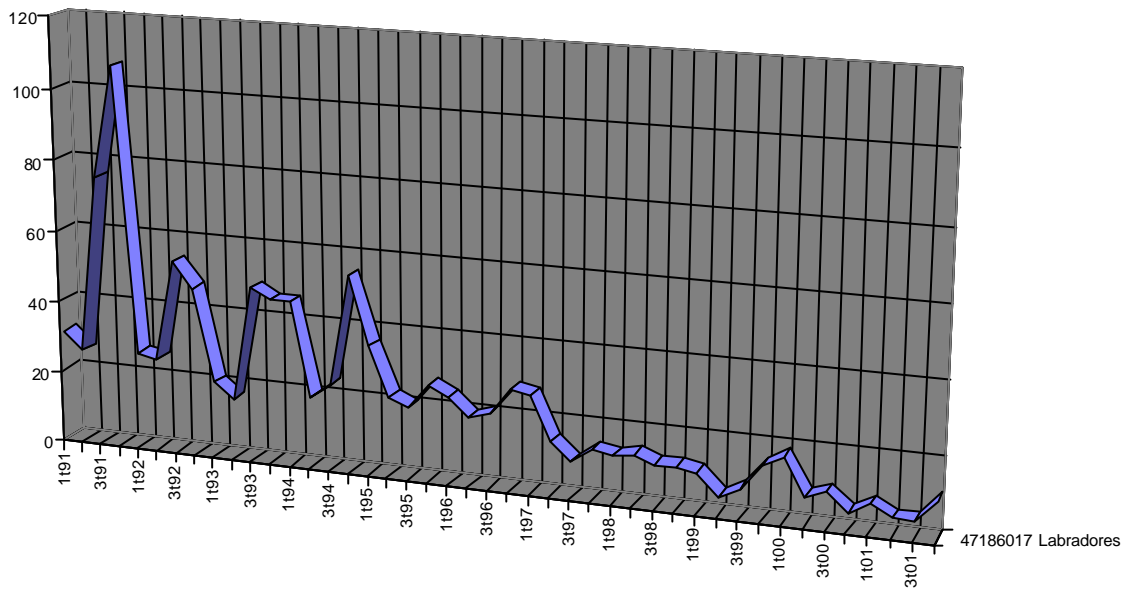
Tabla 4.1.1 Valores medios anuales, para el año 2001.

El día 1 de abril de 2001 entraron en servicio los nuevos instrumentos para la medida del SO₂ marca API modelo AS100 con números de serie 1267, 1268, 1401 y 1402. Fueron asignados a las estaciones de La Rubia, Labradores, Santa Teresa y Vicente Mortes al entender estos lugares como más representativos dentro del conjunto de la ciudad según lo dispuesto por la Directiva 30/99/CE.

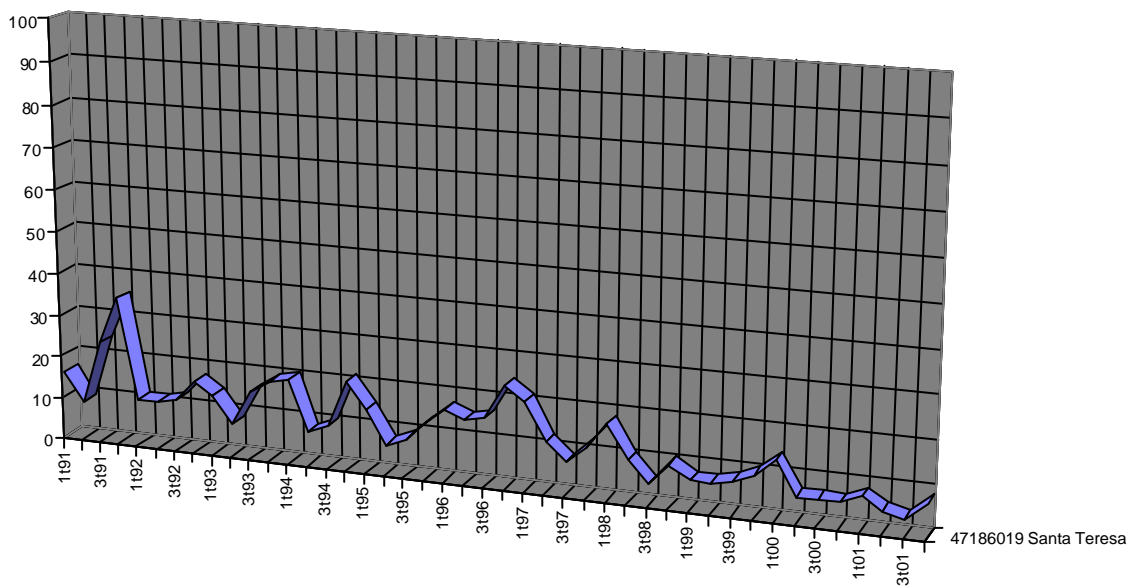
La reducción en el número de instrumentos se debe a la reducción a valores casi testimoniales los referidos a este contaminante en la atmósfera de Valladolid.



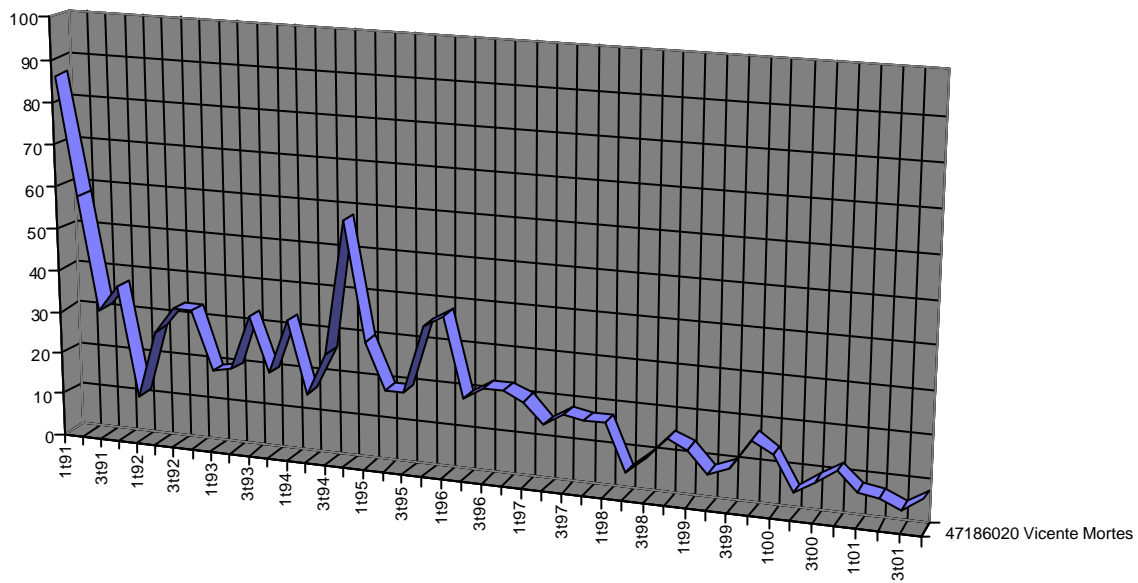
Gráfica 4.1.1 Evolución de las medias trimestrales del SO₂ Estación La Rubia .



Gráfica 4.1.2 Evolución de las medias trimestrales del SO₂ Estación Laboradores .



Gráfica 4.1.3 Evolución de las medias trimestrales del SO₂ Estación Santa Teresa .



Gráfica 4.1.4 Evolución de las medias trimestrales del SO₂ Estación Vicente Mortes .

4.2 Material particulado Fracción PM₁₀

Estación	Media Anual	V.Límite ¹ Media Anual	% Datos válidos
Arco de Ladrillo	45,97	46	99,16
La Rubia	38,91	46	77,69
Labradores	42,55	46	93,2
Real de Burgos	37,58	46	98,47
Santa Teresa	34,3	46	75,55
Vicente Motes	44,71	46	93,38
Cementerio del Carmen	38,28	46	88,89

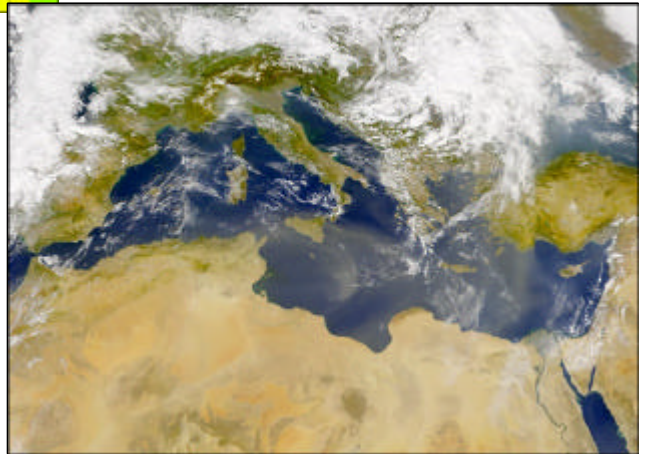
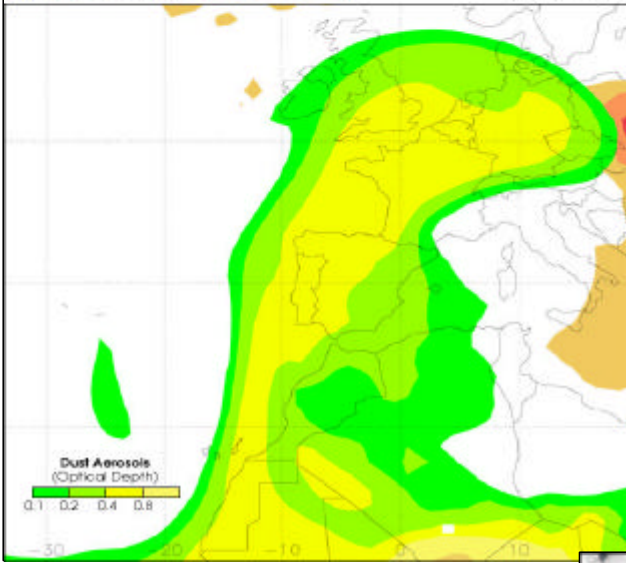
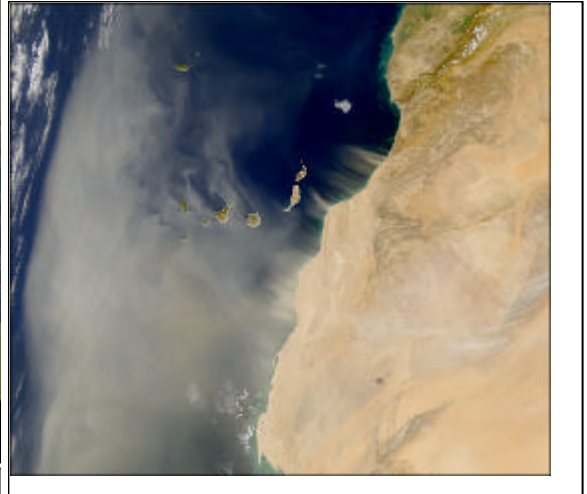
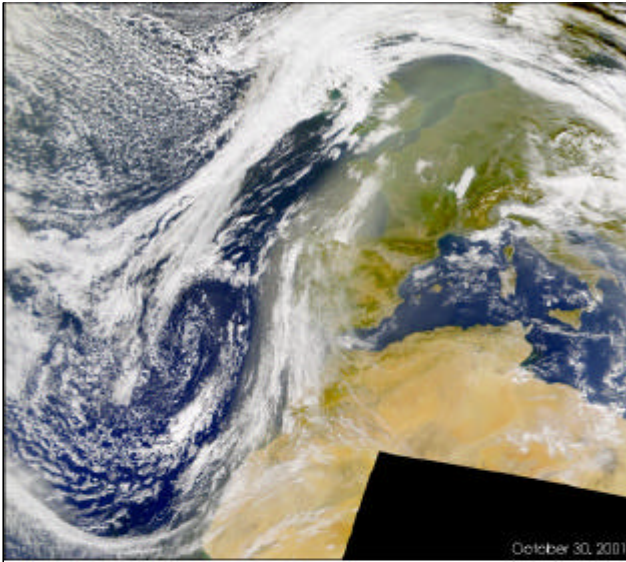
Tabla 4.2.1 Valores medios anuales, para el año 2001.

Desde primeros del mes de noviembre de 2001 y con una periodicidad de 15 / 20 días recibimos la llegada de intrusiones de polvo procedente del Sahara. En este lugar se han sucedido tormentas que han cargado de polvo las capas altas de la atmósfera y este material ha llegado hasta nosotros provocando incrementos sustanciales en los valores medios horarios de concentración, valores que lógicamente han influido en el valor final de la media anual para este contaminante.

La imposibilidad de separar el material en función de su origen provoca la necesidad de informar a las autoridades ambientales competentes para que tengan en cuenta esta circunstancia a la hora de verificar los datos de calidad del aire en función de este contaminante.

En la serie de fotos que se incorporan puede comprobarse la magnitud del impacto y la distancia recorrida en el transporte a larga distancia de este contaminante.

¹ Valor límite para el año 2001



4.3 Óxidos de Nitrógeno² NO/NO₂

Estación	Media Anual	V. Límite ³	% Datos válidos
La Rubia	40,3	58	87,59
Santa Teresa	37,3	58	79,61
Cementerio del Carmen	19,8	58	90,76
Michelin 01	21	58	83,30
Michelin 02	21	58	75,89

Tabla 4.3.1 Valores medios anuales, para el NO₂ durante el año 2001.

Estación	Media Anual
La Rubia	37
Santa Teresa	28
Cementerio del Carmen	10
Michelin 01	18
Michelin 02	10

Tabla 4.3.2 Valores medios anuales, para el NO durante el año 2001.

Estación	p98	V.Lim p98 ⁴
La Rubia	93	280
Santa Teresa	75	280
Cementerio del Carmen	117	280
Michelin 01	61	280
Michelin 02	60	280

Tabla 4.3.3 Valores de los percentiles 98 para el NO₂ durante el año 2001.

Se incorpora a estas tablas la información procedente de las estaciones Michelin 01 y 02 en operación desde primeros del año 2001 dentro de la red destinada a la vigilancia de las emisiones procedentes de la central térmica construida por la factoría Michelin.

² Solo se analizan las estaciones que cumplen con los criterios de microimplantación que se expresan en el anexo 6 de la Directiva 1999/30/CEE

³ Valor límite para el año 2001 según Directiva 1999/30/CE

⁴ Valor límite para el año 2001 según Directiva 1999/30/CE

4.4 Ozono

Estación	Media Anual	Máximo valor horario	Sup. Umbral de información ⁵	% Datos válidos	Sup. Umbral de alerta ⁶
La Rubia	18	86	0	88,20	0
Santa Teresa	26	149	0	80,03	0
Vicente Mortes	30	143	0	98,68	0
Cementerio del Carmen	47	163	0	90,13	0
Michelin-01	58	230	8	88,68	0
Michelin-02	56	206	3	79,08	0

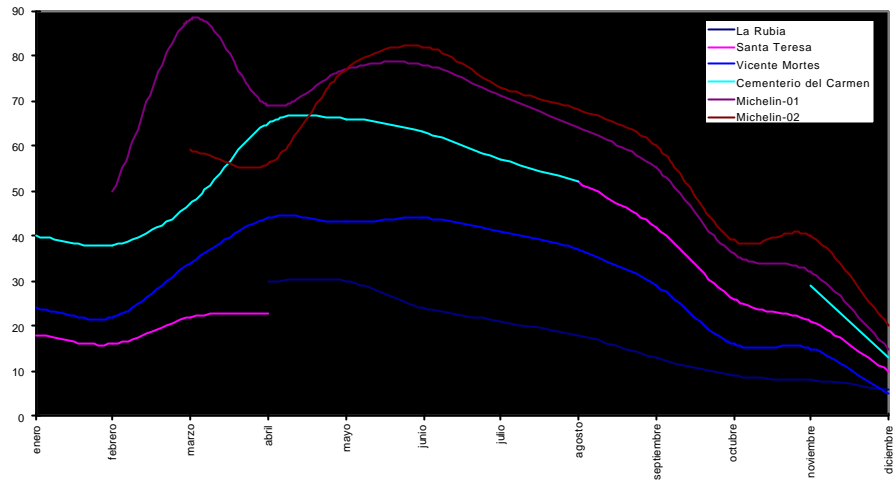
Tabla 4.4.1 Valores medios anuales, y máximo valor horario en el cómputo anual para el O₃ durante el año 2001.

Estación	V.p98 1 hora	V.p98 8 horas	P50 Horario	Max \bar{X} 8 horas
La Rubia	52	49	14	70
Santa Teresa	96	84	23	128
Vicente Mortes	88	77	26	122
Cementerio del Carmen	114	106	44	142
Michelin-01	139	125	57	181
Michelin-02	132	123	55	176

Tabla 4.4.2 Valores del percentil 98 horario y octohorario, del percentil 50 horario y del máximo valor octohorario para el O₃ durante el año 2001.

⁵ De acuerdo con la Directiva 1999/30/CE el umbral de aviso a la población se establece cuando dentro de las 8 horas siguientes se prevea superar la concentración de 180 µg/m³ de ozono en el aire ambiente.

⁶ De acuerdo con la Directiva 1999/30/CE el umbral de Alerta se establece cuando dentro de las 8 horas siguientes se prevea superar la concentración de 300 µg/m³ de ozono en el aire ambiente.



Gráfica 4.4.1 Evolución de las concentraciones medias mensuales del O₃ para el año 2001 en la Red de Valladolid.

4.5 Monóxido de Carbono CO

Se trata de un contaminante que mantiene en el tiempo una mínima prevalencia en el interior de la trama urbana con unas concentraciones decrecientes año a año.

La Directiva 2000/69/CE de 16 de diciembre de 2000 establece los valores límite para este contaminante así como los márgenes de tolerancia en su aplicación diferida hasta el año 2005.

La secuencia de valores obtenida a lo largo del año 2001 ha sido baja sin que se hayan presentado problemas relevantes en ninguna de las estaciones de la red de Valladolid.

Estaciones de la Red de Valladolid	Media anual en mg/m ³	V. Límite año 2001 ⁷	% De datos válidos
Arco de Ladrillo	0,9	14	98,90
La Rubia	1,4	14	83,30
Labradores	0,9	14	91,70
Santa Teresa	0,9	14	78,60

Tabla 4.5.1 Valores medios anuales, para el CO durante el año 2001.

⁷ Según se establece en el anexo II de la Directiva 2000/69/CE

4.6 BTX

No se publican datos de este contaminante como consecuencia de que las estaciones que disponen de equipos para su medida no dan cumplimiento a lo dispuesto por el anexo IV de la Directiva 2000/69/CE en lo referido a su implantación en las cercanías de las fuentes de emisión.

5. Conclusiones

1. Se presentan los resultados que sirven de base para calificar la calidad del aire en Valladolid a lo largo de 2001, acompañados de un informe documental que describe de forma breve distintos aspectos básicos que afectan a la comprensión de la función y efectos de los contaminantes en la atmósfera, su impacto epidemiológico y su acción sobre los materiales.
2. La calidad del aire con respecto a los óxidos de azufre continua siendo buena manteniéndose la tendencia en el mantenimiento de los niveles de inmisión con respecto a los del año anterior, teniendo este contaminante un carácter cada vez más residual en el entorno de la ciudad de Valladolid.
3. La calidad del aire con respecto a los óxidos de nitrógeno, medidos como **NO₂** mantiene su mejoría relativa con respecto a la situación vivida en los años 1996 y 1997. No se superó en ninguna estación de la RCCAVA el valor límite para el percentil 98 fijado por la Directiva 1999/30/CE para el año 2001.
4. La calidad del aire con respecto al ozono, se mantiene estabilizada, habiendo existido superaciones del umbral de aviso a la población en las estaciones Michelin 01 y 02.
5. La calidad del aire para el monóxido de carbono se mantiene estabilizada en valores muy próximos a los de 1997, 1998, 1999 y 2000.

6. Referencias Bibliográficas

Abbey, D. E.; Lebowitz, M. D.; Mills, P. K.; Petersen, F. F.; Beeson, W. L.; Burchette, R. J. (1995a) Long-term ambient concentrations of particulates and oxidants and development of chronic disease in a cohort of nonsmoking California residents. *Inhalation Toxicol.* 7: 19-34.

Abbey, D.E.; Ostro, B.E.; Petersen, F.; Burchette, R.J. (1995b) Chronic respiratory symptoms associated with estimated long-term ambient concentrations of fine particulates less than 2.5 microns in aerodynamic diameter (PM_{2.5}) and other air pollutants. *J. of Exp. & Environ. Epidem.* 5: 137-159.

Abbey, D.E.; Hwang, B.L.; Burchette, R.J.; Vancuren, T.; Mills, P.K. (1995c) Estimated long-term ambient concentrations of PM₁₀ and development of respiratory symptoms in a non-smoking population. *Arch. of Environ. Hlth.* 50: 139-152.

Abbey, D.E.; Petersen, M.P.H.; Mills, P.K.; Beeson, W.L. (1993) Long-term concentrations of total suspended particulates, ozone, and sulfur dioxide and respiratory symptoms in a nonsmoking populations. *Arch. of Environ. Hlth.*48: 33-46.

Abbey, D. E.; Mills, P. K.; Petersen, F. F.; Beeson, W. L. (1991) Long-term ambient concentrations of total suspended particulates and oxidants as related to incidence of chronic disease in California Seventh-Day Adventists. *Environ. Health Perspect.* 94:43-50.

Abt Associates (1996a). Proposed Methodology for PM Risk Analyses in Selected Cities (Draft). Prepared by Abt Associates, Inc., Hampden Square, Suite 500, 4800 Montgomery Lane, Bethesda, MD 20814-5341 12 February 1996.

Baer, N.S.; Banks, P.N. (1985) Indoor air pollution: effects on cultural and historic materials. *Int. J. Museum Manage. Curatorship* 4: 9-20.

Baumgaertner, M.; Remde, A.; Bock, E.; Conrad, R. (1990) Release of nitric oxide from building stones into the atmosphere. *Atmos. Environ. Part B* 24:87-92.

Braun-Fahrländer, C.; Ackermann-Liebrich, U.; Schwartz, J.; Gnehm, H. P.; Rutishauser, M.; Wanner, H. U. (1992) Air pollution and respiratory symptoms in preschool children. *Am. Rev. Respir. Dis.* 145: 42-47.

Buechley, R.W. (1975). SO Levels, 1967-1972 and Perturbations in Mortality. Contract No. ES-5-2101. Report available from National Institute of Environmental Health Sciences, Research Triangle Park, NC.

Burton, R. M.; Suh, H. H.; Koutrakis, P. (1996) Spatial variation in particulate concentrations within metropolitan Philadelphia. *Environ. Sci. Technol.* 30: 400-407.

Butlin, R.N.; Coote, A.T.; Devenish, M.; Hughes, I.S.C.; Hutchens, C.M.; Irwin, J.G.; Lloyd, G.O.; Massey, S.W.; Webb, A.H.; Yates, T.J.S. (1992a) Preliminary results from the analysis of stone tables from the National Materials Exposure Programme (NMEP). *Atmos. Environ. Part B* 26: 189-198.

Butlin, R.N.; Coote, A.T.; Devenish, M.; Hughes, I.S.C.; Hutchens, C.M.; Irwin, J.G.; Lloyd, G.O.; Massey, S.W.; Webb, A.H.; Yates, T.J.S. (1992b) Preliminary results from the analysis of metal samples from the National Materials Exposure Programme (NMEP). *Atmos. Environ. Part B* 26: 199-206.

Campbell, G.G.; Schurr, G.G.; Slawikowski, D.E.; Spence, J.W. (1974) Assessing air pollution damage to coatings. *J. Paint Technol.* 46: 59-71.

Canada Environmental Protection Agency (CEPA)/FPAC Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines (1995). National ambient air quality objectives for particulate matter less than 10 μm (PM_{10}).

Carey, W.F. (1959) Atmospheric deposits in Britain: a study of dinginess. *Int. J. Air Pollut.* 2: 1-26.

Chapman, R. S.; Calafiore, D. C.; Hasselblad, V. (1985) Prevalence of persistent cough and phlegm in young adults in relation to long-term ambient sulfur oxide exposure. *Am. Rev. Respir. Dis.* 132: 261-267.

Chappie, M.; Lave, L. (1982) The health effects of air pollution: a reanalysis. *J. Urban Econ.* 12:346-376.

Costa, D. L.; Lehmann, J. R.; Frazier, L. T.; Doerfler, D.; Ghio, A. (1994b) Pulmonary hypertension: a possible risk factor in particulate toxicity. *Am. Rev. Respir. Dis.* 149 (4, pt. 2): A840.

Council on Environmental Quality (1978) Visibility Protection for Class I Areas, the Technical Basis. Washington, DC.

Cowling, J.E.; Roberts, M.E. (1954) Paints, varnishes, enamels, and lacquers. In: *Deterioration of materials: causes and preventive techniques*. New York, NY: Reinhold Publishing Corp.; pp. 596-645.

Crapo, J.; Miller, F.J.; Mossman, B.; Pryor, W.A.; Kiley, J.P. (1992) Relationship between acute inflammatory responses to air pollutants and chronic lung disease. *Am. Rev. Respir. Dis.* 145:1506-1512.

Ferin, J.; Oberdörster, G.; Penney, D.P.; Soderholm, S.C.; Gelein, R.; Piper, H.C. (1990) Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? I. Particle clearance, translocation, morphology. *J. Aerosol. Sci.* 21: 381-384.

Ferris, B.G., Jr.; Ware, J.H.; Spengler, J.D.; Dockery, D.W.; Speizer, F.E. (1986) The Harvard six-cities study. In: Lee, S.D.; Schneider, T.; Grant, L.D.; Verkerk, P.J., eds. *Aerosols: research, risk assessment and control strategies: proceedings of the second U.S.-Dutch international symposium*; May 1985; Williamsburg, VA. Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc. pp. 721-730.

Fine, J. M.; Gordon, T.; Thompson, J. E.; Sheppard, D. (1987b) The role of titratable acidity in acid aerosol-induced bronchoconstriction. *Am. Rev. Respir. Dis.* 135: 826-830.

Firket, M. (1931) Sur les causes des accidents survenus dans la vallée de la Meuse, lors des brouillards de décembre 1930 [The causes of accidents which occurred in the Meuse Valley during the fogs of December 1930]. *Bull. Acad. R. Med. Belg.* 11[ser. 5]: 683-741.

Fishman, A.P. (1976) Chronic cor-pulmonale. *Am. Rev. Resp. Dis.* 114:775-794. Fitz-Simons, T.; Mintz, D.; Wayland, M. (1996) Proposed methodology for predicting PM_{2.5} from PM values to assess the impact of alternative forms and levels of the PM₁₀ NAAQS.

Graedel, T. E.; McGill, R. (1986) Degradation of materials in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 20: 1093-1100.

Kalkstein, L.S.; Barthel, C.D.; Ye, H.; Smoger, K.; Greene, J.S.; Nichols, M.C. (1994) The differential impacts of weather and pollution on human mortality. Newark, DE.. University of Delaware Dept. of Geography, Center for Climatic Research: November.

Kalkstein, L.S. (1991) A new approach to evaluate the impact of climate on human mortality. *Environ. Health Perspect.* 96: 145-150.

Katsouyanni, K.; Hatzakis, A.; Kalandidi, A.; Trichopoulos, D. (1990a) Short-term effects of atmospheric pollution on mortality in Athens. *Arch. Hellen. Med.* 7: 126-132.

Katsouyanni, K.; Karakatsani, A.; Messari, I.; Touloumi, G.; Hatzakis, A.; Kalandidi, A.; Trichopoulos, D. (1990b) Air pollution and cause specific mortality in Athens. *J. Epidemiol. Commun. Health* 44: 321-324.

Katsouyanni, K.; Pantazopoulou, A.; Touloumi, G.; Tselepidaki, I.; Moustiris, K.; Asimakopoulos, D.; Pouloupoulou, G.; Trichopoulos, D. (1993) Evidence for interaction between air pollution and high temperature in the causation of excess mortality. *Arch. Environ. Health* 48: 235-242.

Kenny, R.A., ed. (1989) *Physiology of aging*. St. Louis, MO: Mosby-Year Book, Inc. Kim, C.S.; Lewars, G.A.; Sackner, M.A. (1988). Measurement of total lung aerosol deposition as an index of lung abnormality. *J. Appl. Physiol.* 64:1527-1536.

Lipfert, F.W.; Wyzga, R.E (1995b) Air pollution and mortality: issues and uncertainties. *J. Air Waste Mangage. Assoc.* 45:949-966.

Lipfert, F. W. (1994a) Air Pollution and Community Health - a Critical Review and Data Source book. Chapter 5 - The Air Pollution Disasters. New York, NY: Van Nostrand Reinhold. Pgs. 111-142.

Lipfert, F. W. (1994b) Application of spatial filtering techniques to cross-sectional analysis of air pollution-mortality relationships. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 149: A661.

Lipfert, F. W. (1994c) A simulation study of the effect of measurement error on the determination of empirical dose-response functions [draft]. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute

Mansfeld, F. (1980) Regional air pollution study: effects of airborne sulfur pollutants on materials. Research Triangle Park, NC: US. Environmental Protection Agency, Environmental Sciences Research Laboratory; EPA report no. EAP-600/4-80-007. Available from NTIS, Springfield, VA; pb81-126351.

McDonnell, W. F.; Smith, M. V. (1994) Description of acute ozone response as a function of exposure rate and total inhaled dose. *J. Appl. Physiol.* 76: 2776-2784.

McDonnell, W. F.; Horstman, D. H.; Hazucha, M. J.; Seal, E., Jr.; Haak, E. D.; Salaam, S. A.; House, D. E. (1983) Pulmonary effects of ozone exposure during exercise: dose-response characteristics. *J. Appl. Physiol.: Respir. Environ. Exercise Physiol.* 54: 1345-1352.

McDonnell, W. F., III; Chapman, R. S.; Leigh, M. W.; Strope, G. L.; Collier, A. M. (1985) Respiratory responses of vigorously exercising children to 0.12 ppm ozone exposure. *Am. Rev. Respir. Dis.* 132: 875-879.

McDonnell, W. F.; Muller, K. E.; Bromberg, P. A.; Shy, C. M. (1993) Predictors of individual differences in acute response to ozone exposure. *Am. Rev. Respir. Dis.* 147: 818-825.

McDonnell, W. F.; Andreoni, S.; Smith, M. V. (1995) Proportion of moderately exercising individuals responding to low-level, multi-hour ozone exposure. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 152: 589-596.

Ministry of Health - London - Her Majesty's Stationary Office (1954). Reports on Public Health and Medical Subjects No. 95 Mortality and Morbidity During the London Fog. December 1952. Pages 1-60.

Moolgavkar, S. H.; Luebeck, E. G. (1996) Particulate Air Pollution and Mortality: A Critical Review of the Evidence. *Epidemiology: Volume 7*, pgs. 420-428.

Moolgavkar, S. H.; Luebeck, E. G.; Hall, T. A.; Anderson, E. L. (1995a) Particulate air pollution, sulfur dioxide, and daily mortality: a reanalysis of the Steubenville data. *Inhalation Toxicol.* 7: 35-44.

Moolgavkar, S. H.; Luebeck, E. G.; Hall, T. A.; Anderson, E. L. (1995b) Air pollution and daily mortality in Philadelphia. *Epidemiology* 6: 476-484.

Nriagu, J.O. (1978) Deteriorative effects of sulfur pollution on materials. In: Nriagu, J.O., ed. *Sulfur in the environment, part II: ecological impacts*. New York, NY: John Wiley & Sons; pp. 1-59.

Oberdörster, G.; Gelein, R.; Ferin, J.; Weiss, B. (1995a) Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles? In: *Colloquium on particulate air pollution and human mortality and morbidity*; January; Irvine, CA. *Inhalation Toxicol.* 7: 111-124.

Oberdörster, G.; Ferin, J.; Gelein, R.; Mercer, P.; Corson, N.; Godleski, J. (1995b) Low-level ambient air particulate levels and acute mortality/morbidity: studies with ultrafine Teflon™ particles. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 151 (suppl.): A66.

Oberdörster et al. (1995c) In: *Advances in combustion toxicology: proceedings of an international colloquium*; Oklahoma City, OK.

Oberdörster, G.; Ferin, J.; Lehnert, B. E. (1994) Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environ. Health Perspect.* 102(suppl. 5): 173-179.

Ostro, B. D.; Sanchez, J. M.; Aranda, C.; Eskeland, G. S. (1996) Air pollution and mortality: results from a study of Santiago, Chile. In: Lippmann, M., ed. *Papers from the ISEA-ISEE annual meeting*; September 1994; Research Triangle Park, NC. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.*: Vol. 6, no. 1, January-March 1996, pp. 97-114.

Ostro, B. D.; Lipsett, M. J.; Mann, J. K.; Braxton-Owens, H.; White, M. C. (1995) Air pollution and asthma exacerbations among African-American children in Los Angeles. In: Phalen, R.F.; Bates, D.V., eds. *Proceedings of the colloquium on particulate air pollution and human mortality and morbidity, part II*; January 1994; Irvine, CA. *Inhalation Toxicol.* 7:711-722.

Ostro, B.D.; Lipsett, M.J.; Mann, J.K.; Krupnick, A.; Harrington, W. (1993) Air pollution and respiratory morbidity among adults in Southern California. *Am. J. of Epidem.* 137: p. 691.

Ostro, B. D.; Lipsett, M. J.; Wiener, M. B.; Selner, J. C. (1991) Asthmatic responses to airborne acid aerosols. *Am. J. Public Health* 81: 694-702.

Ostro, B. D.; Rothschild, S. (1989) Air pollution and acute respiratory morbidity: an observational study of multiple pollutants. *Environ. Res.* 50: 238-247.

Özkaynak, H.; Xue, J.; Spengler, J.D.; Wallace, L.A.; Pellizzari, E.D.; Jenkins, P. (1996) Personal exposures to airborne particles and metals; results from the particle TEAM study in Riverside, CA. In Lippmann, M., ed. Papers from the ISEA-ISEE annual meeting; September 1994; Research Triangle Park, NC, J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.: Vol. 6, No. 1, January-March 1996, pp. 57-78.

Özkaynak, H.; Xue, J.; Severance, P.; Burnett, R.; Raizenne, M. (1994) Associations between daily mortality, ozone, and particulate air pollution in Toronto, Canada. Presented at: Colloquium on particulate air pollution and human mortality and morbidity; January; Irvine, CA. Irvine, CA: University of California at Irvine, Air Pollution Health Effects Laboratory; report no. 94-02.

Özkaynak, H.; Thurston, G. D. (1987) Associations between 1980 U.S. mortality rates and alternative measures of airborne particle concentration. Risk Anal. 7: 449-461.

Penna, M. L. F.; Duchade, M. P. (1991) Contaminación del aire y mortalidad infantil por neumonía [Air pollution and infant mortality due to pneumonia]. Bol. Of. Sanit. Panam. 110: 199-207.

Perry, G.B.; Chai, H.; Dickey, D.W.; Jones, R.H.; Kinsman, R.A.; Morrill, C.G.; Spector, S.L.; Weiser, R.C. (1983) Effects of particulate air pollution on asthmatics. Am. J. Public Health 73: 50-56.

Pinto, M.; Birnbaum, S.C.; Kadar, T.; Goldberg, G.M. (1979) Lung injury in mice induced by factors acting synergistically with inhaled particulate antigen. Clin. Immunol. Immunopathol. 13: 361-368.

Pitchford, M.; Malm, W. (1994) Development and Applications of a Standard Visual Index. Atmospheric Environment. vol. 28, no. 5, pp. 1049-1054.

Pope, C. A., III. (1991) Respiratory hospital admissions associated with PM₁₀ pollution in Utah, Salt Lake, and Cache Valleys. Arch. Environ. Health 46: 90-97.

Pope, C. A., III; Dockery, D. W.; Schwartz, J. (1995) Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution. Inhalation Toxicol. 7: 1-18.

Pope, C. A., III; Kalkstein, L. S. (1996) Synoptic weather modeling and estimates of the exposure-response relationship between daily mortality and particulate air pollution. Environ. Health Perspect. 104:.

Schwartz, J. (1995). Short term fluctuations in air pollution and hospital admissions of the elderly for respiratory disease. Thorax 50:531-538.

Schwartz, J. (1996). Air pollution and hospital admissions for respiratory disease. Epidemiology 7:20-28.

Schwartz, J. (1995b) Health effects of air pollution from traffic: ozone and particulate matter. In: Fletcher, T., ed. Health at the crossroads: transportation policy and urban health, proceedings of the fifth annual public health forum of the London School of Hygiene and Tropical Medicine; April; London, United Kingdom. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc.;

Schwartz, J. (1994a) Total suspended particulate matter and daily mortality in Cincinnati, Ohio. *Environ. Health Perspect.* 102: 186-189.

Schwartz, J. (1994b) Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis. *Environ. Res.* 64: 36-52.

Schwartz, J. (1994c) What are people dying of on high air pollution days? *Environ. Res.* 64: 26-35.

Schwartz, J. (1994d) Air pollution and hospital admissions for the elderly in Detroit, Michigan. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 150: 648-655.

Schwartz, J. (1994e) Air pollution and hospital admissions for the elderly in Birmingham, Alabama. *Am. J. Epidemiol.* 139: 589-598.

Schwartz, J. (1994f) PM₁₀, ozone, and hospital admissions for the elderly in Minneapolis, MN. *Arch. Environ. Health* 49: 366-374.

Schwartz, J. (1994g) Nonparametric smoothing in the analysis of air pollution and respiratory illness. *Can. J. Stat.* 22: 1-17.

Schwartz, J. (1994h) The use of generalized additive models in epidemiology. *Proc. Int. Conf. Biometric Soc.* 17: 55-80.

Schwartz, J. (1993a) Air pollution and daily mortality in Birmingham, Alabama. *Am. J. Epidemiol.* 137: 1136-1147.

Schwartz, J. (1993b) Particulate air pollution and chronic respiratory disease. *Environ. Res.* 62:

Schwartz, J.; Dockery, D. W.; Neas, L. M. (1996a). Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles? *J. Air Waste Manage. Assoc.*:

Schwartz, J.; Spix, C.; Touloumi, G.; Bacharova, L.; Barumamdzadeh, T.; Le Tertre, A.; Piekarksi, T.; Ponce de Leon, A.; Ponka, A.; Rossi, G.; Saez, M.; Shouten, J. P. (1996b) Methodological issues in studies of air pollution and daily counts of deaths or hospital admissions. *J. Epidemiol. Commun. Health*:

Schwartz, J.; Morris, R. (1995) Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Detroit, Michigan. *Am. J. Epidemiol.* 142:23-35.

Schwartz, J.; Dockery, D.W.; Neas, L.M.; Wypij, D.; Ware, J.H.; Spengler, J.D.; Koutrakis, P.; Speizer, F.E.; Ferris, B.G., Jr. (1994) Acute effects of summer air pollution on respiratory symptom reporting in children. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 150: 1234-1242.

Schwartz, J.; Slater, D.; Larson, T. V.; Pierson, W. E.; Koenig, J. Q. (1993) Particulate air pollution and hospital emergency room visits for asthma in Seattle. *Am. Rev. Respir. Dis.* 147: 826-831.

Schwartz, J.; Dockery, D. W. (1992a) Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentrations. *Am. Rev. Respir. Dis.* 145: 600-604.

Schwartz, J.; Dockery, D. W. (1992b) Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *Am. J. Epidemiol.* 135: 12-19.

Schwartz, J.; Spix, C.; Wichmann, H. E.; Malin, E. (1991) Air pollution and acute respiratory illness in five German communities. *Environ. Res.* 56: 1-14.

Schwartz, J.; Marcus, A.H. (1986) Statistical reanalyses of data relating mortality to air pollution during London winters 1958-1972. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Policy, Planning and Evaluation.

Schwartz, L.W.; Moore, P.F.; Chang, D.P.; Tarkmyton, B.K.; Dungworth, D.L.; Tyler, W.S. (1977) Short-term effects of sulfuric acid aerosols on the respiratory tract. A morphological study in guinea pigs, mice, rats, and monkeys. In: Lee, S.D., ed. *Biochemical effects of environmental pollutants*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc.; pp. 257-271.

Seaton, A.; MacNee, W.; Donaldson, K.; Godden, D. (1995) Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* (8943): 176-178. 7-13.

Sisler, J.; Malm, W. (1994) The Relative Importance of Soluble Aerosols to Spatial and Seasonal Trends of Impaired Visibility in the United States. *Atmospheric Environment*. vol. 28, no. 5, pp. 851-862.

Sisler, J.; Huffman, D.; Latimer, D. (1993) Spatial and Temporal Patterns and the Chemical Composition of the Haze in the United States: An Analysis of Data from the Improve Network, 1988-1991, Fort Collins, CO, 1993.

Skerry, B.S.; Johnson, J.B.; Wood, G.C. (1988a) Corrosion in smoke, hydrocarbon, and SO₂ polluted atmospheres---I. General behaviour of iron. *Corros. Sci.* 28: 657-695.

Skerry, B.S.; Wood, J.C.; Johnson, J.B.; Wood, G.C. (1988b) Corrosion in smoke, hydrocarbon, and SO₂ polluted atmospheres---II. Mechanistic implications for Fe₂ from surface analytical and allied techniques. *Corros. Sci.* 28: 697-719.

Spix, C.; Heinrich, J.; Dockery, D.; Schwartz, J.; Völksch, G.; Schwinkowski, K.; Cöllen, C.; Wichmann, H. E. (1993) Air pollution and daily mortality in Erfurt, East Germany, 1980-1989. *Environ. Health Perspect.* 101: 518-526.

Stern, B. R.; Raizenne, M. E.; Burnett, R. T.; Jones, L.; Kearney, J.; Franklin, C. A. (1994) Air pollution and childhood respiratory health: exposure to sulfate and ozone in 10 Canadian rural communities. *Environ. Res.* 66: 125-142.

Stober, W.; Mauderly, J.L.: (1994) Model-inferred hypothesis of a critical dose for overload tumor reduction by diesel soot and carbon black. *Inhalation Toxicology*, 6:427-457.

Studnicka, M.J.; Frischer, T.; Meinert, R.; Studnicka-Benke, A.; Hajek, K.; Spengler, J.D.; Neumann, M.G. (1995) Acidic particles and lung function in children: a summer camp study in the Austrian Alps. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 151: 423-430.

Styer, P.; McMillan, N.; Gao, F.; Davis, J.; Sacks, J. (1995) Effect of outdoor airborne particulate matter on daily death counts. *Environ. Health Perspect.*

Suh, H. H.; Allen, G. A.; Koutrakis, P.; Burton, R. M. (1995) Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 45: 442-452.

Thurston, G. D.; Ito, K.; Kinney, P. L.; Lippmann, M. (1992) A multi-year study of air pollution and respiratory hospital admissions in three New York State metropolitan areas: results for 1988 and 1989 summers. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.* 2: 429-450.

Thurston, G. D.; Ito, K.; Lippmann, M.; Hayes, C. (1989) Mortality in relation to exposure to acidic aerosols during 1963-1972 winters. *Environ. Health Perspect.* 79: 73-82.

Thurston, G. D.; Kinney, P. L. (1995) Air pollution epidemiology: considerations in time-series modeling. In: Phalen, R. F.; Bates, D. V., eds. *Proceedings of the colloquium on particulate air pollution and human mortality and morbidity*; January 1994; Irvine, CA. *Inhalation Toxicol.* 7: 71-83.

Tombach, Y. (1982) Measurement of local climatological and air pollution factors affecting stone decay. In: *Conservation of historic stone buildings and monuments: report of the Committee on Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*. Washington, DC: National Academy Press; pp. 197-210.

Touloumi, G.; Pocock, S. J.; Katsouyanni, K.; Trichopoulos, D. (1994) Short-term effects of air pollution on daily mortality in Athens: a time-series analysis. *Int. J. Epidemiol.* 23: 1-11.

Toyama, T. (1964) Air pollution and its health effects in Japan. *Arch. Environ. Health* 8:153-173.

Trijonis, J. (1982) Existing and natural background levels of visibility and fine particles in the rural East. *Atmos. Environ.* 16:2431-2445.

U.S. Department of Health, Education, and Welfare (1964). *Smoking and health: report of the Advisory Committee to the Surgeon General of the Public Health Service.* Washington, DC: Public Health Service; p. 60.

U.S. Environmental Protection Agency (1996). *Air Quality Criteria for Particulate Matter.* Research Triangle Park, NC: National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development. Final draft. April 12, 1996.

U.S. Environmental Protection Agency (1995a). *National Air Quality and Emissions Trends Report 1994.* EPA report no. EPA-44/R-95-014. October 1995.

U.S. Environmental Protection Agency (1995b). *National Air Pollutant Emission Trends, 1900-1994.* EPA report no. 454/R-95-011. October 1995.

U.S. Environmental Protection Agency (1995c). *Ambient levels and noncancer health effects of inhaled crystalline alpha morphons silica.* Research Triangle Park, NC: National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development. EPA report no. EPA 600/R-95/115. Final draft.

U.S. Environmental Protection Agency (1994a). *National Air Quality and Emissions Trends Report, 1993.* Office of Air Quality Planning and Standards. EPA454/R-94-026. October 1994.

U.S. Environmental Protection Agency (1994b). *Review of the Ambient Air Quality Standards for Sulfur Oxides: Updated Assessment of Scientific and Technical Information, Supplement to the 1986 OAQPS Staff Paper Addendum,* Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, EPA/452/R-94-013.

U.S. Environmental Protection Agency (1994c). *Review of the Ambient Air Quality Standards for Sulfur Oxides: Assessment of Scientific and Technical Information, Supplement to the 1986 OAQPS Staff Paper Addendum,* Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, EPA/452/R-94-013.

U.S. Environmental Protection Agency (1993). *Office of Air Quality Planning and Standards Effects of the 1990 Clean Air Act Amendments on Visibility in Class I Areas: An EPA Report to Congress.* Research Triangle Park, N.C. 1993.

U.S. Environmental Protection Agency (1992). *Respiratory Health Effects of Passive Smoking: Lung Cancer and Other Disorders.* Office of Health and Environmental Assessment. EPA/600/6-90/006F.

U.S. Environmental Protection Agency (1991) Air Quality Criteria for Carbon Monoxide. Office of Research and Development. EPA/600/8-90/045f.

U.S. Environmental Protection Agency. (1989a) Exposure factors handbook. Washington, DC: Office of Health and Environmental Assessment; EPA report no. EPA/600/8-89/043. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB90-106774.

U.S. Environmental Protection Agency (1989b). An acid aerosols issue paper: health effects and aerometrics. Research Triangle Park, NC: Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office; EPA report no. EPA-600/ 8-88-005F. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB91-25864.

U.S. Environmental Protection Agency (1988). Report of the Clean Air Scientific Advisory Committee (CASAC) - Recommendations for Future Research on Acid Aerosols. Office of the Administrator, Science Advisory Board. EPA report no: EPA-SAB/ CASAC-89-002.

U.S. Environmental Protection Agency. (1986a) Second addendum to air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides (1982): assessment of newly available health effects information. Research Triangle Park, NC: Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office; EPA report no. EPA-600/8-86-020F. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB87-176574.

U.S. Environmental Protection Agency. (1986b) Review of the national ambient air quality standards for particulate matter: updated assessment of scientific and technical information, addendum to the 1982 OAQPS staff paper. Research Triangle Park, NC: Office of Air Quality Planning and Standards, Strategies and Air Standards Division; report no. EPA/450/05-86/012. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB87-176871/XAB.

U.S. Environmental Protection Agency. (1986c) Air quality criteria for ozone and other photochemical oxidants. Research Triangle Park, NC: Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office; EPA report nos. EPA-600/8-84-020aF-eF. 5v. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB87-142949.

U.S. Environmental Protection Agency. (1982a) Air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides. Research Triangle Park, NC: Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office; EPA report no. EPA-600/8-82-029aF-cF. 3v. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB84-156777.

U.S. Environmental Protection Agency. (1982b) Review of the national ambient air quality standards for particulate matter: assessment of scientific and technical information. Research Triangle Park, NC: Office of Air Quality Planning and Standards, Strategies and Air Standards Division; report no. EPA-450/5-82-001. Available from: NTIS, Springfield, VA; PB82-177874.

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards (1979) Protecting Visibility: An EPA Report to Congress. Research Triangle Park, N.C. U.S. Environmental Protection Agency. (1969) Air Quality Criteria for Particulate Matter. U.S. Government Printing Office, Washington, DC. AP-49.

Walton, J.R.; Johnson, J.B.; Wood, G.C. (1982) Atmospheric corrosion initiation by sulphur dioxide and particulate matter---I. Test-Cell apparatus for simulated atmospheric corrosion studies. *Br. Corros. J.* 17: 59-64.

Ware, J. H.; Ferris, B. G., Jr.; Dockery, D. W.; Spengler, J. D.; Stram, D. O.; Speizer, F. E. (1986) Effects of ambient sulfur oxides and suspended particles on respiratory health of preadolescent children. *Am. Rev. Respir. Dis.* 133: 834-842.

Ware, J. H.; Dockery, D. W.; Spiro, A., III; Speizer, F. E.; Ferris, B. G., Jr. (1984) Passive smoking, gas cooking, and respiratory health of children living in six cities. *Am. Rev. Respir. Dis.* 129: 366-374.

Ware, J. H.; Thibodeau, L. A.; Speizer, F. E.; Colome, S.; Ferris, B. G., Jr. (1981) Assessment of the health effects of atmospheric sulfur oxides and particulate matter: evidence from observational studies. *Environ. Health Perspect.* 41: 255-276.

Watson, W. D.; Jaksch, J. A. (1982) Air pollution: household soiling and consumer welfare losses. *J. Environ. Econ. Manage.* 9: 248-262.

Watson, W. D., Jr.; Jaksch, J. A. (1978) Household cleaning costs and air pollution. Presented at the 71st Annual Meeting, Air Pollution Control Association, Houston, Texas, June 25-30. Paper No. 78-52.3.

Wyzga, R. E.; Lipfert, F. W. (1995a) Ozone and daily mortality: the ramifications of uncertainties and interactions and some initial regression results. Presented at: AWMA specialty conference on tropospheric ozone; May 1994; Orlando, FL. Pittsburgh, PA: Air & Waste Management Association;

Wyzga, R. E.; Lipfert, F. W. (1995b) Temperature-pollution interactions with daily mortality in Philadelphia. In: Particulate matter: health and regulatory issues: proceedings of an international specialty conference; April; Pittsburgh, PA. Pittsburgh, PA: Air & Waste Management Association; pp. 3-42. (A&WMA publication VIP-49).

Yocom, J. E.; Baer, N. S. (1983) Effects on materials: the acid deposition phenomenon and its effects. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development; EPA report no. EPA-600/8-83-016B.

7. Redacción

Este documento ha sido preparado por José Carlos García Pérez, Director del Servicio de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Valladolid.

Contribuyeron en la corrección ortográfica y de estilo Carmen Gallego Mendiluce, y Carmen Atienza Peral.