

# CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES ATMOSFÉRICOS EN ÁREAS INDUSTRIALES, URBANAS Y RURALES DE LA C.A.V. 1995-2003.

*M. Navazo, N. Durana, L. Alonso, J.A. García, J.L. Ilardia, M.C. Gómez y G. Gangoiti*

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingenieros de Bilbao. Universidad del País Vasco. C/ Alameda de Urquijo s/n. E-48013 Bilbao, Spain.

## 1. INTRODUCCIÓN

Una importante fracción del carbono reactivo que se introduce en la atmósfera lo hace en forma de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Los hidrocarburos no metánicos (NMHC) son la fracción de los COV que contiene sólo carbono e hidrógeno en su composición y constituyen la mayor parte de las emisiones antropogénicas de COV. Estos compuestos juegan un papel clave en la formación de ozono troposférico y de otros agentes oxidantes de la atmósfera. En los últimos años se ha apreciado un incremento en los niveles de ozono en la troposfera libre y es muy probable que los COV atmosféricos estén jugando un papel clave en este aumento.

La creciente evidencia de la importancia ambiental de los contaminantes secundarios, ha modificado las estrategias tradicionales de gestión de la calidad del aire. Recientemente han sido transpuestas al ordenamiento jurídico español mediante Reales Decretos o Leyes, varias Directivas europeas que incluyen de forma explícita a los COV individuales.

La determinación sistemática e individualizada de COV es, por tanto, una de las tareas a abordar en el futuro inmediato entre las actividades de vigilancia y gestión modernas de la calidad del aire, por varias razones, además de lo anteriormente dicho, entre las que se pueden destacar:

- Las emisiones atmosféricas de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), COV y otros compuestos de azufre reducido, experimentan una serie compleja de reacciones químicas y transformaciones físicas que conducen a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos a escala urbana, regional, continental -como ya se ha documentado en diversas áreas en Norteamérica y en el sur de Europa-, e incluso a escala global. Simultáneamente se produce también la formación de partículas finas, a través de procesos de conversión gas-partícula tanto de emisiones primarias como de los productos de reacción de COV,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  y compuestos organosulfurados.

- Muchos de estos COV son sospechosos de ser compuestos tóxicos y/o carcinógenos. La USEPA, utilizando su metodología de evaluación de riesgos, ha estimado que el formaldehído y el 1,3-butadieno representan el 70% del total de riesgo carcinogénico, el otro 30% se reparte entre el benceno, tricloro y tetracloroetileno y diclorometano. En la última revisión de los criterios de calidad del aire para Europa publicada por la OMS, se han seleccionando los compuestos a incluir o actualizar desde la revisión anterior (1987) basándose en los criterios siguientes: (a) el compuesto (o mezcla) plantea problemas extensos

en términos de fuentes de exposición; (b) el potencial de exposición personal es grande; (c) han surgido nuevos datos sobre impactos sanitarios o ambientales; (d) se ha hecho factible la medida desde la última evaluación (1987); y (e) hay evidencias de tendencias positivas en las concentraciones en aire ambiente. Entre los compuestos seleccionados están los siguientes COV: acrilonitrilo, benceno, 1,3-butadieno, 1,2-dicloroetano, diclorometano, formaldehído, estireno, tetracloroetileno, tolueno, tricloroetileno y cloruro de vinilo. De ellos, sólo el benceno se ha incluido hasta la fecha en la lista de contaminantes con límites de calidad del aire para toda la UE. Nuestro trabajo se ha realizado desde la perspectiva de que dicha vigilancia aunque no sea obligada todavía más que para el benceno, siempre es altamente recomendable ya que, en última instancia, la evaluación de los riesgos para la salud humana derivados de la contaminación atmosférica requiere información sobre los niveles de exposición de la población a los diferentes contaminantes, el número de personas expuestas (incluyendo grupos de riesgo) y el conocimiento de las relaciones cuantitativas entre exposición y efectos en la salud. La disponibilidad de los datos de concentración ambiente de dichos contaminantes atmosféricos es esencial para cualquier evaluación de riesgo. Para los contaminantes convencionales los datos de medidas en ambiente se miden de forma rutinaria en las redes de vigilancia de la contaminación atmosférica y existen bases de datos muy extensas y, en general, de buena calidad, pero para los contaminantes atmosféricos tóxicos (y algunos COV los son) los datos existentes suelen ser poco consistentes y poco extensivos (en el espacio y en el tiempo).

- Algunos COV son gases invernadero activos y pueden contribuir al cambio climático. Existen evidencias de que las reacciones de COV con los radicales  $\cdot\text{OH}$  pueden aumentar las concentraciones globales de  $\text{CH}_4$  en la atmósfera pues la principal vía de eliminación del metano es su reacción con  $\cdot\text{OH}$  pero, al ser consumido este radical por los COV, no queda disponible en suficiente cantidad para reaccionar con el  $\text{CH}_4$ . Algunos autores estiman entre los efectos de las emisiones de COV el incrementar el tiempo de vida del metano en un 15 % y los niveles de ozono en un 18 %. En cualquier caso, al ser una fuente de carbono atmosférico pueden jugar un papel importante en el ciclo global del carbono.

- Una pequeña parte del  $\text{CO}_2$  asimilado por las plantas (menos del 2-4 %) se reemite a la atmósfera como COV. La principal fracción de estos COV biogénicos (BVOC) son isopreno, terpenos y otros compuestos orgánicos oxigenados, sobre todo carbonilos y alcoholes. Algunos de ellos reaccionan con los radicales  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{NO}_3\cdot$  y con el ozono a velocidades incluso mayores que los COV antropogénicos más reactivos. En presencia de  $\text{NO}_x$ , los COV biogénicos actúan también como precursores de ozono y/o aerosoles orgánicos secundarios en la troposfera. A escala global, los BCOV representan alrededor del 60 % de las emisiones totales de COV, siendo el 40% de origen antropogénico. En Europa, algunos autores han estudiado la influencia de los BVOC en las concentraciones de ozono durante episodios de alta temperatura atmosférica en Alemania, concluyendo que pueden jugar un papel importante a altas temperaturas (en torno a 35 °C), y que las emisiones biogénicas pueden contribuir entre un 10 y un 20 % a los máximos de las concentraciones de ozono. Otros autores, utilizando el modelo TVM y la base de datos del proyecto BEMA, encontraron para el área mediterránea que, cuando los máximos de ozono se sitúan en torno a 100 ppbv, las emisiones biogénicas representan como máximo 10 ppbv, y que este valor depende mucho de la evolución dinámica de los vientos regionales.

- Tradicionalmente, la reducción de los niveles de ozono durante episodios de “smog fotoquímico” se ha abordado mediante el control de precursores (midiendo  $\text{NO}_x$  y COV totales, sin especiación). La efectividad de estas estrategias de control varía mucho con las

condiciones ambientales. Así, la reducción de emisiones de COV resulta útil si el cociente  $[\text{NO}_x]/[\text{COV}]$  es alto, pero su efecto es bajo o nulo para cocientes bajos, donde la formación de ozono está limitada por la disponibilidad de  $\text{NO}_x$ . Además, la contribución de los diferentes COV individuales a la formación de ozono es muy variable, como consecuencia de sus diferentes reactividades y estructura. Para abordar este problema se han desarrollado escalas de reactividad para COV, la más utilizada es la escala de reactividad incremental máxima (MIR), desarrollada por Carter (1994, 2000) para evaluar la formación de ozono en periodos de más de un día en áreas urbanas de los USA. También se usa la escala potencial de formación de ozono fotoquímico de Derwent y Jenkin para investigar la formación de ozono a escala regional en periodos de más de 5 días en el noroeste de Europa. Aunque existe controversia sobre qué escala puede resultar más adecuada, todas requieren para su aplicación el conocimiento de las concentraciones de COV individuales y su evolución espacial y temporal a lo largo de las horas diurnas.

- Muchos COV emitidos por diversas fuentes, o sus proporciones relativas, presentan un perfil o “huella” característica. El conocimiento de las concentraciones ambientales de COV individuales en áreas urbanas e industriales proporciona un potencial excelente para la identificación de fuentes relacionadas con episodios de contaminación atmosférica y en áreas rurales y remotas para elucidar la incidencia de procesos de transporte de ozono y precursores a escala regional y continental.

Los COV están presentes en toda la troposfera en concentraciones que van desde unas pocas partes por billón en volumen (ppbv; un volumen de contaminante en  $10^9$  volúmenes de aire) a fracciones de partes por trillón (pptv, un volumen en  $10^{12}$ ). Estas especies pueden encontrarse en cantidades medibles en áreas remotas y en cantidades significativas en áreas rurales así como en ambientes urbanos. Son emitidos a la atmósfera por el uso de combustibles fósiles (procesos de evaporación y combustión), por la vegetación (tanto terrestre como marina), quema de biomasa y procesos geoquímicos.

En esta presentación se resumen los resultados más destacables a los que el Grupo de Investigación de medio Ambiente atmosférico de la Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao ha llegado en el marco de diversos proyectos financiados por la Viceconsejería de medio Ambiente del Gobierno vasco, dirigidos a sentar las bases técnicas para la vigilancia y control de los COV en la atmósfera de áreas industriales, urbanas y rurales de la CAV.

## **2. CARACTERIZACIÓN DE COV EN AREAS URBANAS: BILBAO (1997-2001)**

Tras un periodo de evaluación de las diversas alternativas en cuanto a técnicas de medida y análisis realizadas entre 1995 y 1996 en áreas urbanas, semirurales e industriales del País Vasco, en 1997 se iniciaron las campañas sistemáticas de medida de COV en la Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao, que se prolongaron hasta 2001. Se utilizó para ello un analizador cromatográfico automático en línea (Ozone Precursors Analyzer System, de la casa Perkin-Elmer) optimizado en las etapas iniciales para lograr la medida automática de 62 Compuestos Orgánicos Volátiles ( $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ), en cada muestra de aire ambiente, cada hora durante las 24 horas del día. El periodo de medidas normalmente comprende los meses de abril a octubre, por ser los de mayor importancia desde el punto de vista de formación de ozono troposférico.

**Tabla I.** Lista de los 62 COV identificados y cuantificados en el sistema de la ESI de Bilbao.

COLUMNA PLOT (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )		COLUMNA BP1 (C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> )	
Nº Pico	Compuesto	Nº Pico	Compuesto
1	Etano	28	n-hexano
2	Eteno	29	Metilciclopentano
3	Propano	30	2,4-dimetilpentano
4	Propeno	31	Benceno
5	i-butano	32	Ciclohexano
6	n-butano	33	2-metilhexano
7	Acetileno	34	2,3-dimetilpentano
8	trans-2-buteno	35	3-metilpentano
9	1-buteno	36	Tricloroetileno
10	i-buteno	37	1- hepteno
11	cis-2-buteno	38	2,2,4-trimetilpentano
12	Ciclopentano	39	n-Heptano
13	i-pentano	40	Metilciclohexano
14	n-pentano	41	2,3,4-trimetilpentano
15	1,3-butadieno	42	Tolueno
16	Propino	43	2-metilheptano
17	3-metil,1-buteno	44	3-metilheptano
18	Ciclopenteno	45	n-Octano
19	Trans-2-penteno	46	Tetracloroetileno
20	2-metil,2-buteno	47	Etilbenceno
21	1-penteno	48	m&p-xileno
22	cis-2-penteno	49	Estireno
23	2,2-dimetilbutano	50	o-xileno
24	2,3-dimetilbutano	51	n-nonano
25	2-metilpentano	52	i-Propilbenceno
26	3-metilpentano	53	n-Propilbenceno
27	Isopreno	54	m-etiltolueno
		55	p-etiltolueno
		56	1,3,5-trimetilbenceno
		57	o-etiltolueno
		58	1,2,4-trimetilbenceno
		58	n-decano
		60	1,2,3-trimetilbenceno
		61	m-dietilbenceno
		62	p-dietilbenceno

En la tabla I se muestran, por orden de elución, los 62 COV identificados y cuantificados en las muestras de aire ambiente. También se determina en las muestras el parámetro hidrocarburos no-métánicos totales (TNMHC), a partir de las medidas anteriores. Este parámetro se incluye por ser una buena indicación de la intensidad del impacto correspondiente a fuentes urbanas y/o industriales en el punto de medida.

Los compuestos resaltados en color verde son 29 de los 31 que la directiva 2002/3/CE del ozono recomienda medir en estaciones urbanas y suburbanas. Los otros dos se están incorporando actualmente al proceso rutinario de medidas

Dado el volumen datos que se genera diariamente, ha sido necesario desarrollar una metodología original de validación de datos para el control de calidad de los resultados obtenidos. Con ello se ha conseguido un rendimiento del sistema en cuanto a generación de datos válidos durante las campañas de medidas realizadas entre 1997 y 2001, superior en todos los años al 92 %.

## 2.1 RESULTADOS

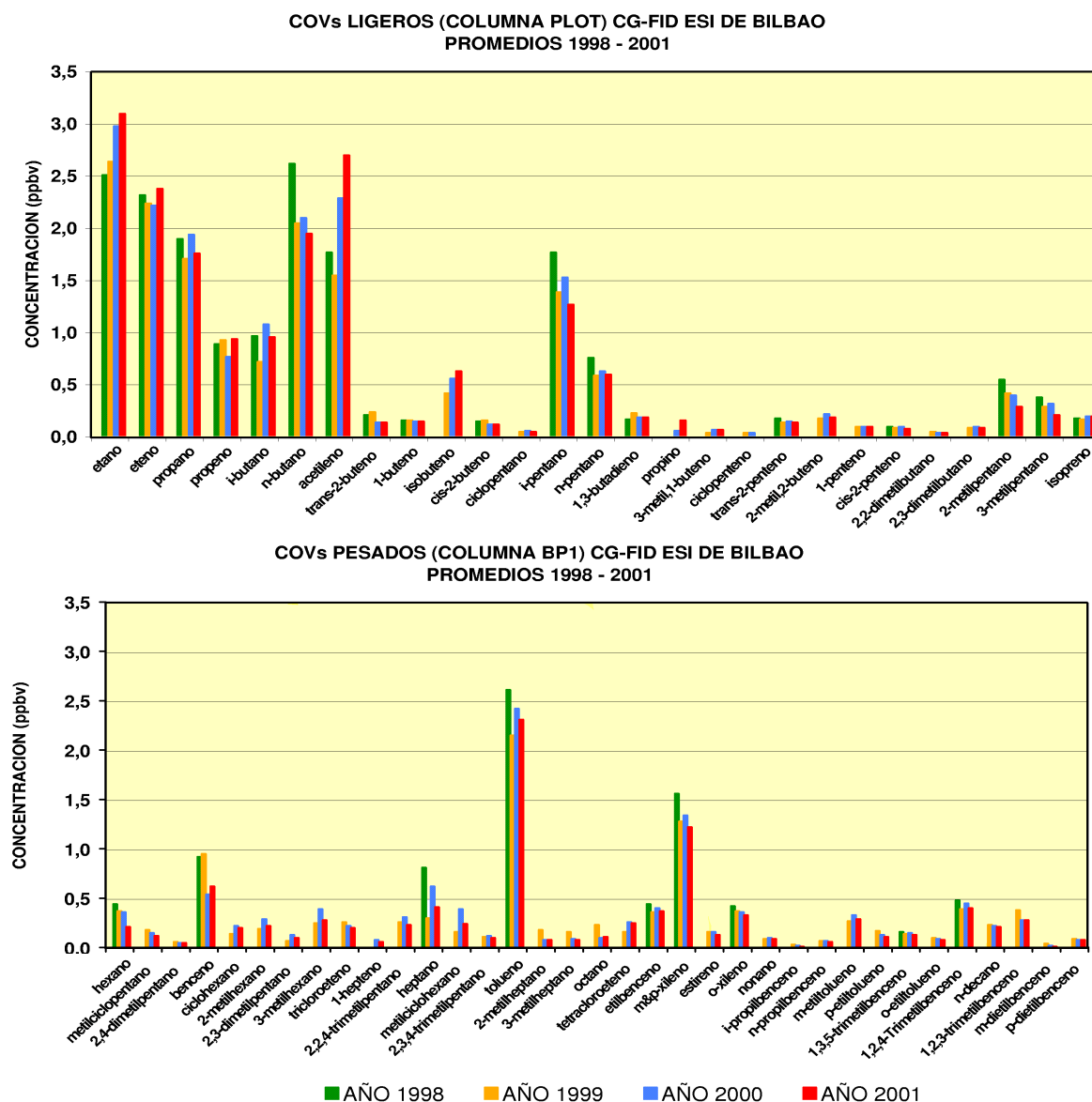


Figura 1. Evolución interanual de las concentraciones de los 62 COV medidos expresadas como proporción en volumen (ppbv).

En la figura 1 se presenta una panorámica global de los valores medios de cada COV correspondientes a los años 1998 a 2001. Estos gráficos permiten comparar directamente las concentraciones de unos compuestos con las de otros y, también ver la evolución de un determinado compuesto a lo largo de los años. Como puede apreciarse, entre los COV más ligeros (entre 2 y 5 átomos de carbono) los compuestos más abundantes son: etano, eteno, propano, n-butano, acetileno e isopentano con valores de promedio anual superiores a 1 ppbv durante todos los años.

La mayoría de los compuestos no muestra una tendencia clara, con variaciones poco significativas a lo largo de los años. Otros, como etano, acetileno e isobutano, presentan una clara tendencia ascendente, llegando a aumentar entre el 10 y 40 % en el 2001 respecto a los valores de 1998. Sin embargo otros, como n-butano, i-pentano, muestran una tendencia decreciente.

En el caso de los compuestos menos ligeros (C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>), el benceno es un caso singular, ya que sus concentraciones muestran una clara diferencia entre los dos primeros años y los dos siguientes, reduciéndose casi a la mitad, coincidiendo con la entrada en vigor de normativas sobre composición de combustibles de automoción que limitan el contenido en benceno de los carburantes. Estos datos muestran claramente la efectividad de dicha medida. Los compuestos más abundantes de este grupo son, tolueno y m&p-xileno, también con promedios anuales superiores a 1 ppbv durante todos los años.

La lista de COV más abundantes en Bilbao (ver tabla II) es muy similar a las publicadas para otras ciudades de todo el mundo excepto en el caso de acetileno y del n-heptano. No se han encontrado referencias en la bibliografía en las que el n-heptano esté en la lista de los 10 compuestos más abundantes aunque sí se han encontrado listas que incluyan al n-pentano o iso-buteno.

Tabla II. Los 10 compuestos más abundantes. Año 2001.

AÑO 2001				
PICO N°	COMPUESTO	MEDIA ppbv	MEDIA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	MEDIA % peso
42	tolueno	2,3	8,9	12,8
48	m&p-xileno	1,2	5,4	7,6
6	n-butano	1,9	4,7	6,2
1	etano	3,1	3,9	5,0
13	i-pentano	1,3	3,8	4,9
3	propano	1,8	3,2	4,2
2	eteno	2,4	2,8	3,8
7	acetileno	2,7	2,9	3,8
5	i-butano	1,0	2,3	3,0
31	benceno	0,6	2,0	2,9

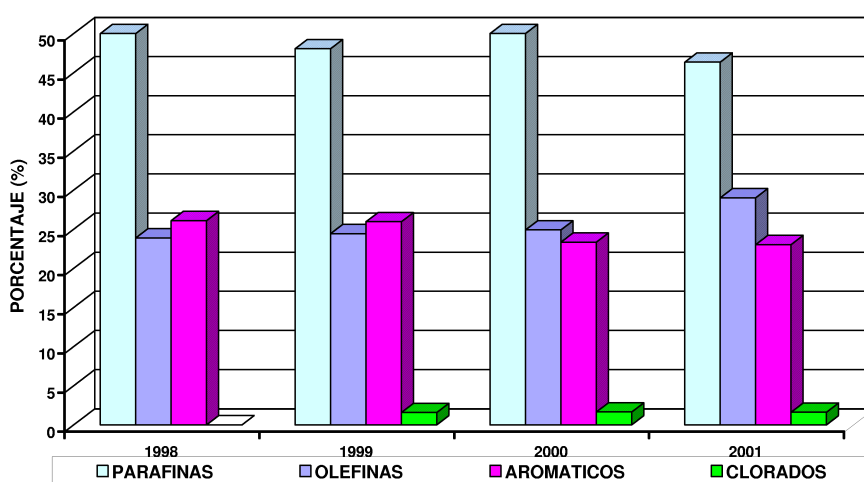


Figura 2. Promedios anuales de COV totales (% en volumen). Bilbao 1998-2001.

La evolución de los COV medidos agrupados por familias (figura 2) indica que, en general los porcentajes relativos entre familias se conservan a lo largo de los años de medida. El grupo de compuestos más abundantes son las parafinas, que suponen aproximadamente el 50 % en volumen de los hidrocarburos identificados, mientras que las olefinas y aromáticos se reparten el otro 50 % casi en dos partes iguales. Conviene indicar, que si tenemos en cuenta la

reactividad, este 50 % en volumen de olefinas y aromáticos, supone aproximadamente el 80 % de potencial de formación de ozono fotoquímico.

La tabla III muestran a modo de ejemplo, para los años 2000 y 2001, los 10 compuestos que más contribuyen a la formación de ozono fotoquímico de acuerdo con la escala de reactividad MIR de W. P. Carter. No se incluyen los valores absolutos porque se trata únicamente de mostrar, de forma cualitativa, cómo quedan ordenados los compuestos ateniendo a criterios de reactividad. Como puede verse en la tabla, cuando se considera la reactividad se pone de manifiesto la importancia de las olefinas y los compuestos aromáticos: todos los compuestos que aparecen en las tablas, pertenecen a estas familias.

Tabla III. Los 10 compuestos más abundantes por reactividad. Años 1998 a 2001.

PICO N°	COMPUESTO	PICO N°	COMPUESTO
AÑO 2000		AÑO 2001	
48	m&p-xileno	48	m&p-xileno
42	tolueno	42	tolueno
2	eteno	2	eteno
58	124tmb	4	propeno
60	123tmb	60	123 tmb
4	propeno	58	124 tmb
50	o-xileno	50	o-xileno
54	m-etiltolueno	54	m-etiltolueno
20	2-metil,2-buteno	10	i-buteno
56	135tmb	20	2-metil,2-buteno

De todos los compuestos tóxicos que pueden detectarse con el sistema de medida utilizado (Tabla IV), el único cuyo promedio queda siempre por debajo del límite de detección de la técnica es el isopropilbenceno. Del resto se puede decir que, en general presentan valores prácticamente constantes de un año a otro o, si acaso, muestran tendencias ligeramente descendentes a lo largo de los cuatro últimos años (como ya se ha señalado anteriormente, los datos de 1997 no son estrictamente comparables, al abarcar un periodo sensiblemente inferior al resto de otros años).

Tabla IV. Concentración media de los principales COV tóxicos medidos.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (ppbv)				
	1997	1998	1999	2000	2001
1,3-butadieno	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
n-hexano	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
benceno	1,4	0,9	0,9	0,5	0,6
tricloroetileno	-	-	0,3	0,2	0,2
2,2,4-trimetilpentano	-	-	0,3	0,3	0,2
tolueno	3,4	2,6	2,2	2,4	2,3
tetracloroetileno	-	-	0,2	0,3	0,3
etilbenceno	0,7	0,4	0,4	0,4	0,4
m&p-xileno	2,1	1,6	1,3	1,4	1,2
estireno	-	-	0,2	0,2	0,1
o-xileno	0,6	0,4	0,4	0,4	0,3
isopropilbenceno	-	-	<LD	<LD	<LD

(\*) LD = Límite de detección de la técnica.

La evolución del día promedio puede verse en la siguiente figura, para algunos de los COV seleccionados. El perfil de concentraciones es el característico de la contaminación de tipo urbana asociada fundamentalmente a tráfico.

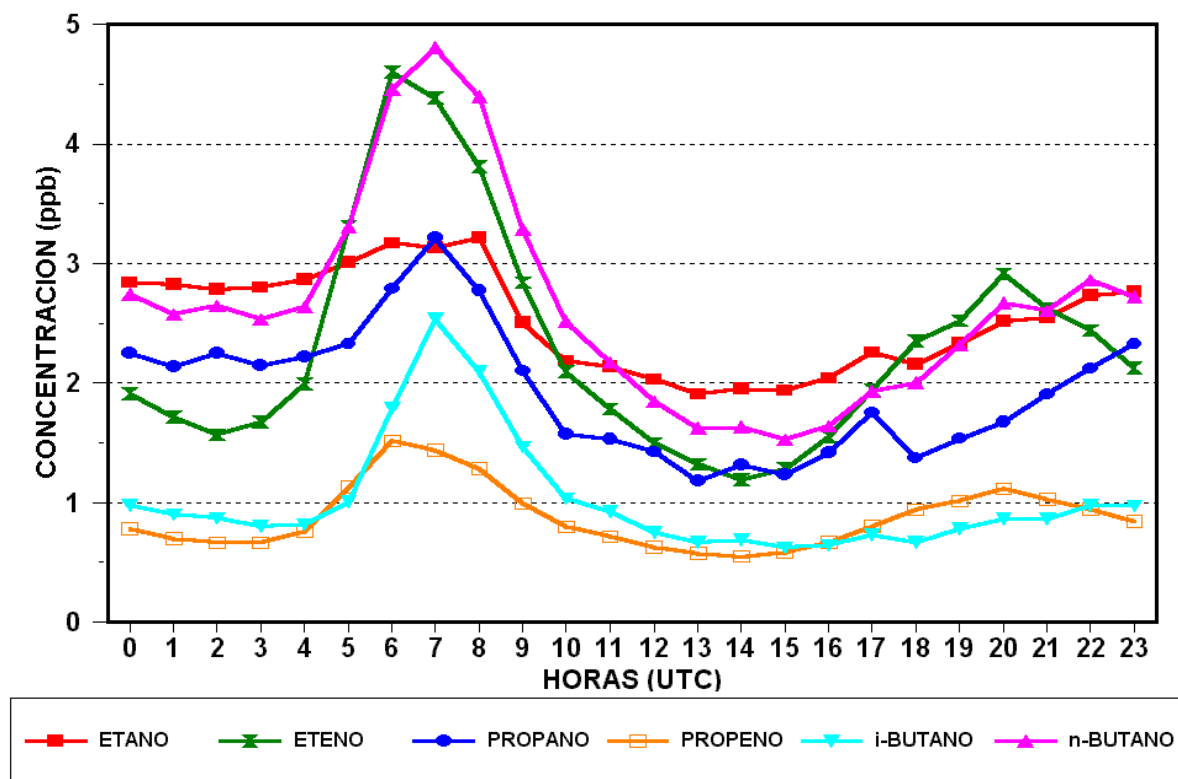


Figura 3. Evolución del día promedio de varios COV ligeros. Bilbao 1998.

El resto de los compuestos no representados en el gráfico prácticamente muestran el mismo patrón de comportamiento, excepto algunos de origen típicamente no urbano tales como estireno, tricloroetileno, tetracloroetileno etc.

## 2.2 COMPARACIÓN CON DATOS DE OTRAS CIUDADES

En primer lugar se compara la base de datos de Bilbao con una de las más completas disponibles: la del Reino Unido. Este País dispone de una red de estaciones en las que se determinan promedios horarios a lo largo de todo el año, en 12 emplazamientos diferentes (desde 2002 únicamente en cuatro), urbanos, de fondo urbano y rurales. Para facilitar la comparación, en la figura 4 se han representado los valores promedio de 27 COV correspondientes a la campaña abril-setiembre de 2001 junto con los de las cuatro estaciones británicas (una de cada tipo) que está previsto que continúen midiendo a partir de 2002: Cardiff y Edinburgh, estaciones consideradas como de fondo urbano, Harwell, estación rural y rodeada de campos de cultivo, aunque con alguna influencia ocasional de alguna carretera cercana, y London MR, estación urbana típica para la caracterización de las emisiones debidas a tráfico. Los límites de las cajas representadas corresponden a los percentiles 50 y 98 de la distribución de los datos medidos en Bilbao en el periodo indicado.



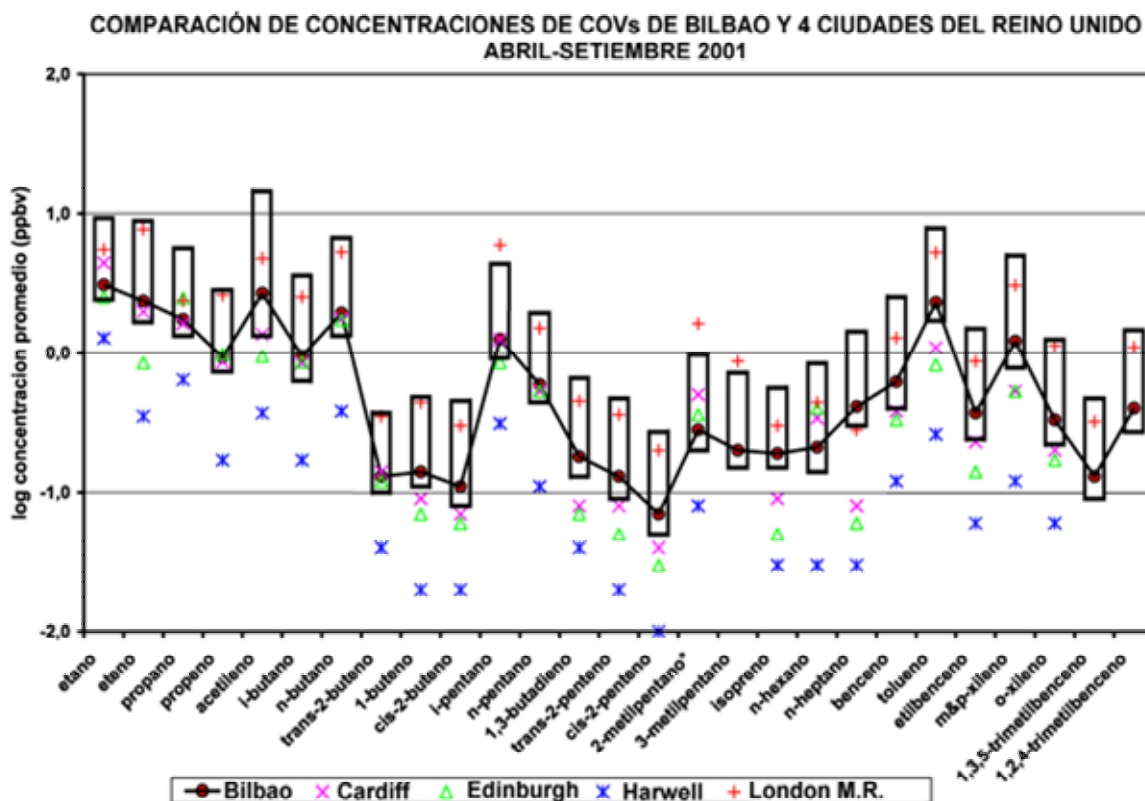


Figura 4. Concentraciones de 27 COV en estaciones de medida ubicadas en cuatro ciudades del Reino Unido comparadas con las correspondientes de la Estación "Ingenieros" de Bilbao

Como puede verse, si bien la tendencia de la abundancia relativa de los diferentes COV es bastante similar en todos los casos, no ocurre lo mismo con los valores absolutos. Los valores de Bilbao se asemejan más a los de las estaciones (de tipo urbano) de Edinburgo, Cardiff y London MR, especialmente en los COV más ligeros y son, por lo general, bastante superiores a los de Harwell que es una estación de tipo rural.

En general, los resultados obtenidos en Bilbao son bastante concordantes con los correspondientes a la mayoría de las principales ciudades del mundo. No obstante podemos decir que en nuestro caso los promedios (o más concretamente las medianas) son claramente inferiores a los de Atenas y Sydney (ver figura 5) y se acercan mucho más a los de Douai y Lille (Francia), manteniéndose esta tendencia para prácticamente todos los compuestos comparados.

Estas observaciones demuestran el gran interés de las medidas continuas y a largo plazo de COV, ya que permiten establecer comparativas estadísticamente fiables, en las que los efectos locales específicos de cada emplazamiento se reducen bastante

Desafortunadamente, algunos de los compuestos más reactivos tales como el isopreno y 1,3 butadieno, son los que aparecen menos documentados en las bases de datos consultadas lo cual refuerza el interés de bases de datos como la de Bilbao en la que, además, se incluyen compuestos que tampoco se encuentran en las otras y que son especialmente importantes por su carácter tóxico, tales como el estireno, tricloroetileno, percloroetileno, etc.

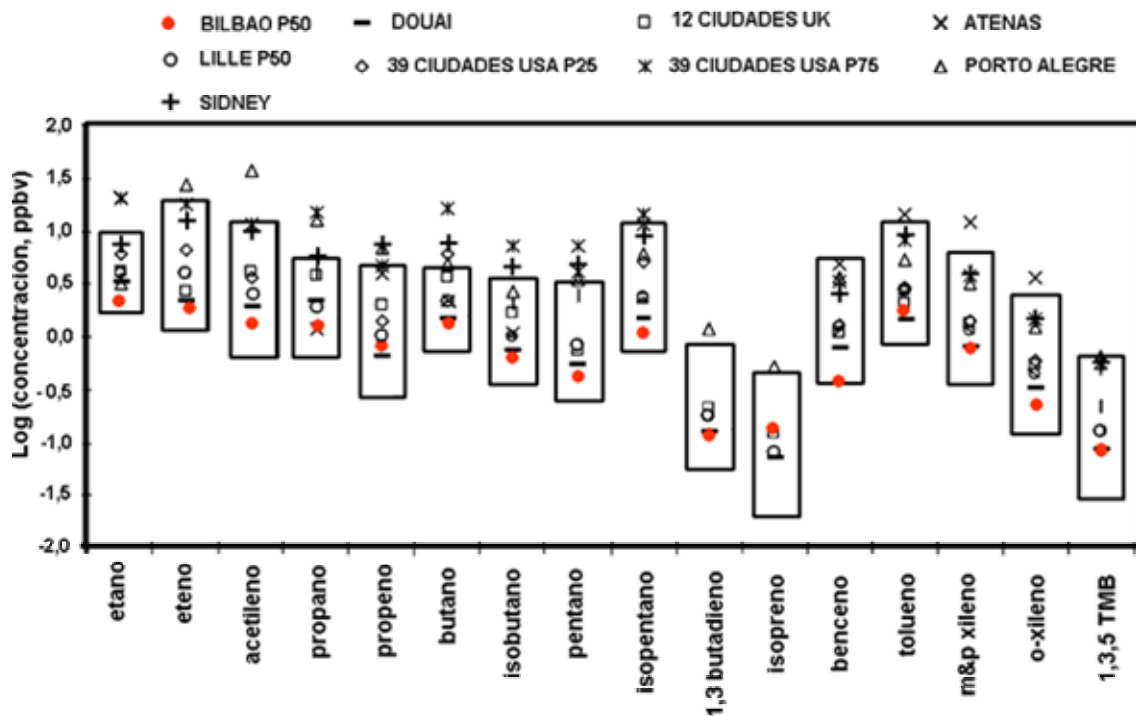


Figura 5. Concentraciones de COV en estaciones de medida ubicadas en diferentes ciudades del mundo, recogidas en la bibliografía, comparadas con las correspondientes de la estación "Ingenieros" de Bilbao.

### 2.3 COMPARACION ENTRE PERIODOS LABORABLES Y FESTIVOS.

Las concentraciones de ozono en verano suelen ser mayores durante los fines de semana que en los días laborables sin que este hecho sea siempre explicable por factores meteorológicos. Se suele aceptar la hipótesis de que las diferencias encontradas entre estos periodos tienen que ver con la distribución espacial y temporal de las emisiones de COV y NO<sub>x</sub>.

Por término medio se estima que los vehículos pesados emiten aproximadamente un 40 % de los óxidos de nitrógeno totales y un 10 % de los COV. Los vehículos ligeros contribuyen por su parte un 35 % de los NO<sub>x</sub> y un 60 % de los COV. Por otra parte, aunque varía bastante según las zonas, los vehículos pesados suponen entre un 10 y un 20 % del total del tráfico urbano. Sería de esperar, por tanto, que como la cantidad de vehículos pesados es menor durante los fines de semana y además el tráfico de ligeros "se retrasa" durante la mañana, la relación COV/NO<sub>x</sub> sea mayor en los fines de semana, aunque se reduzcan las emisiones totales de COV y NO<sub>x</sub>.

En Bilbao durante los últimos años, los promedios correspondientes a los periodos laborables se sitúan siempre por encima de los de periodos festivos, en una proporción en torno al 30-40 %. Los COV ligeros de la fracción C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> son los que muestran diferencias mayores entre laborables y festivos. Además, también se ven diferencias en las tendencias que muestran algunos de estos compuestos a lo largo de los años. Por ejemplo:

**etano:** muestra tendencia a aumentar de año en año en los periodos laborables y, sin embargo, muestra un valor medio en torno a 2.5 ppbv que se mantiene prácticamente constante durante los festivos. Si admitimos que la principal fuente de este compuesto es la utilización de gas natural, esta tendencia parece indicar que el valor de 2.5 ppbv es lo que podríamos denominar el valor de fondo correspondiente a este compuesto en nuestra zona.

**eteno:** valores en torno a 2.5 ppbv con tendencia a aumentar durante los periodos laborables y entre 1.5 y 1.8, con tendencia a disminuir, en los festivos. Esto parece estar en concordancia con lo esperable si se acepta que la principal fuente urbana de este compuesto es el tráfico.

**n-butano:** valores entre 2.5 y 2.0 ppbv en el periodo laborable y entre 2.5 y 1.5 (con una clara tendencia a disminuir), durante el periodo festivo.

**acetileno:** este es uno de los casos más sorprendentes en Bilbao, ya que no concuerda con lo inicialmente esperado ni con lo documentado en la mayor parte de las fuentes bibliográficas consultadas. La concentración durante los días laborables registra un fuerte incremento en los últimos años y, sin embargo, durante el periodo festivo el valor se mantiene prácticamente fijo en torno a 1.0 ppbv. Esta tendencia parece similar a la descrita para el etano, e induce a pensar en ambos casos en fuentes de dichos compuestos de tipo urbano o industrial, distintas del tráfico y que además no muestran actividad durante los periodos festivos.

Para comprobar este hecho se han representado en diagramas de dispersión (figura 6), los 3823 datos de concentración de acetileno frente a eteno medidos en el año 2000. Los datos muestran gran dispersión aunque sí se llega a apreciar la correlación de algunos datos. Si solo se representan los datos de los días laborables, la dispersión de concentraciones es similar. Pero si solo se representan los datos de los días festivos podemos comprobar la correlación que existe entre los datos.

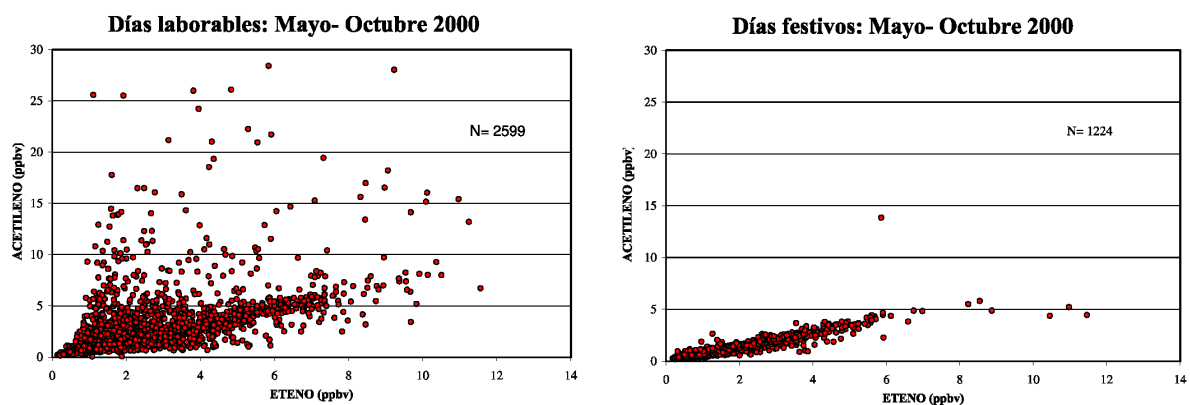


Figura 6. Evidencia de la incidencia fuentes locales de acetileno distintas del tráfico en Bilbao

La proporción acetileno frente a eteno los días festivos induce a pensar en fuentes de dichos compuestos de tipo urbano o industrial, distintas del tráfico durante los periodos laborables.

## 2.4 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DISPERSIVAS DE LA ZONA

A la hora de interpretar la información de calidad del aire no debe obviarse la influencia de las variables meteorológicas y condiciones dispersivas de la zona en la evolución de las concentraciones de los COV. Por ello, es necesario analizar los resultados junto a datos de medidas meteorológicas complementarias.

La figura 7 muestra un ejemplo de la rosa de vientos estratificada por velocidades, obtenida para el periodo abril-octubre de 2001 con los datos de la estación "Feria", situada muy cerca del punto de medida de la ESI de Bilbao. Se han clasificado como periodos de calma a aquellos en los que la velocidad del viento no alcanza los  $0.5 \text{ m s}^{-1}$ . Las direcciones de viento predominantes son: NO, asociadas con los ciclos de brisa de mar (más intensas) en

el punto de muestreo y SE asociadas a derrame gravitacional o brisas de tierra, menos intensos.

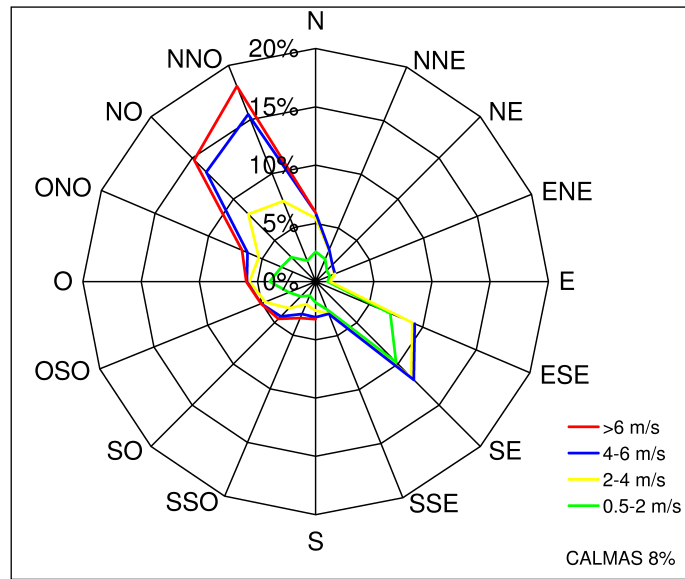


Figura 7. Rosa de vientos de la estación "Feria". Abril- Octubre de 2001

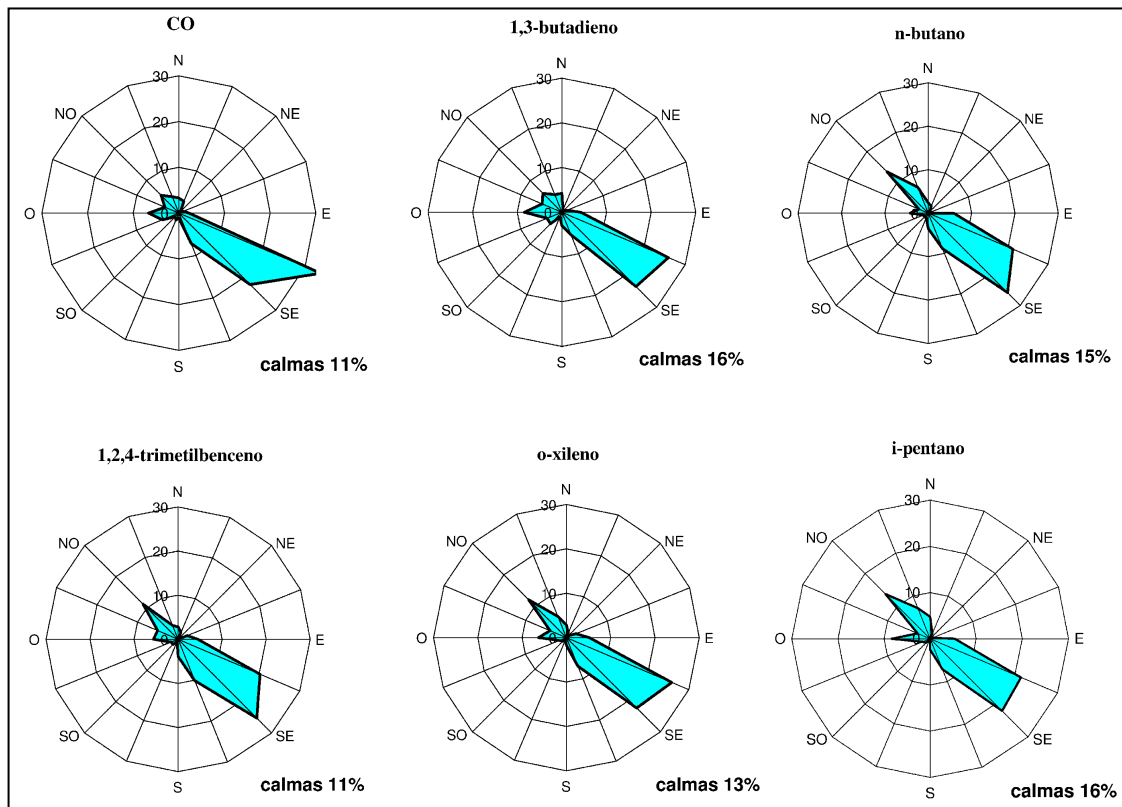


Figura 8. Rosa de contaminantes: Frecuencia (%) de los máximos diarios de concentración de algunos compuestos cuyo origen principal es el tráfico. Abril - Octubre 2001

Los valores máximos diarios de concentración, generalmente no se registran de forma simultánea para todos los compuestos. Sin embargo, en la rosa de los contaminantes representados en la figura 8, (CO, 1,3-butadieno, n-butano, 1,2,4-trimetilbenceno, o-xileno e isopentano) observamos como sus máximos muestran un patrón típico, con una frecuencia muy alta de aparición de valores máximos con la dirección SE o ESE, a pesar de que en la rosa de vientos la frecuencia de esta dirección es mucho menor. La dirección SE corresponde a situaciones de estancamiento o ligero flujo de derrame (brisa de tierra) hacia el mar. El origen de estos compuestos se asocia principalmente al tráfico rodado, (escape o evaporación), dada la situación del punto de muestreo respecto del núcleo urbano y de las principales vías de comunicación por las que acceden al mismo miles de vehículos cada día.

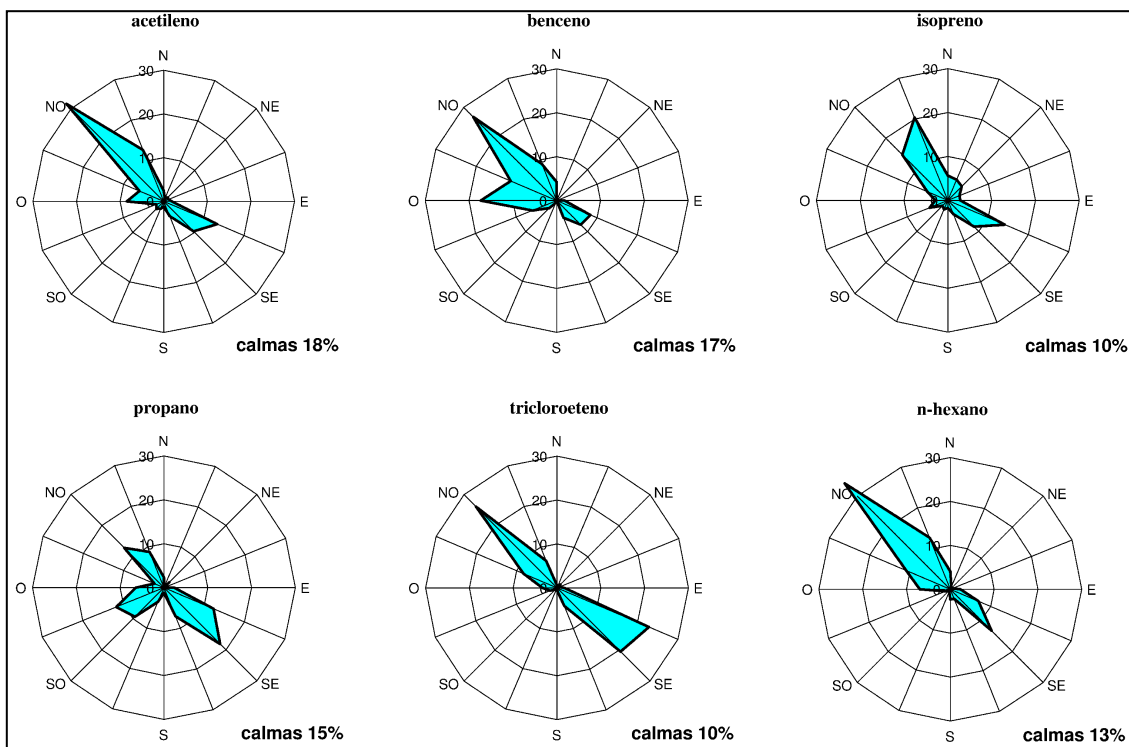


Figura 9. Rosa de contaminantes: Frecuencia (%) de los máximos diarios de concentración de algunos compuestos cuyo origen es diverso: industrial, comercial, tráfico, etc. Abril - Octubre 2001.

Pero para otras especies, como acetileno, benceno, isopreno, propano, tricloroetileno y n-hexano (figura 9) se observan características netamente diferentes. En principio sus máximos pueden aparecer relacionados también con el tráfico, pero la mayor parte del tiempo proceden de otras fuentes, de origen industrial o comercial, situadas fundamentalmente al NO del núcleo urbano de Bilbao y que son transportadas hacia el mismo por las brisas o vientos canalizados por el valle de Nervión.

El isopreno presenta una distribución casi idéntica a la de la rosa de vientos. Esto concuerda con el hecho de que su origen es principalmente biogénico, con máximos más relacionados con variables tales como la temperatura, la humedad y la radiación solar que con la dirección de viento.

El acetileno es otro caso a destacar, ya que a pesar de que en bibliografía se emplea habitualmente como trazador de emisiones de vehículos, sus máximos aparecen principalmente con direcciones de viento NO, asociadas a fuentes de origen industrial.

## 2.5 IDENTIFICACION DE EPISODIOS

Durante las diferentes etapas del análisis de los datos, desde el proceso de validación hasta el tratamiento estadístico final, se obtiene información que puede ser útil para la identificación de episodios de COV así como para la identificación o establecimiento de la contribución relativa de fuentes urbanas, comerciales e industriales.

Por ejemplo: (figura 10) la concentración de n-butano en aire ambiente urbano es habitualmente mayor que la de isobutano, ambas siempre por encima del límite de detección. Los episodios de isobutano se caracterizan porque sus concentraciones y las de propano presentan un comportamiento diferenciado del resto, pasando a ser las especies más abundantes en las muestras de aire ambiente, por encima del etano, n-butano o tolueno. Este comportamiento sugiere que existe una fuente específica de isobutano, que impacta durante períodos más o menos largos de tiempo en el punto de muestreo. Durante el año 2000, la composición de la emisión de esa fuente cambia y, además de isobutano y propano, emite 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano y 2,4-dimetilpentano.

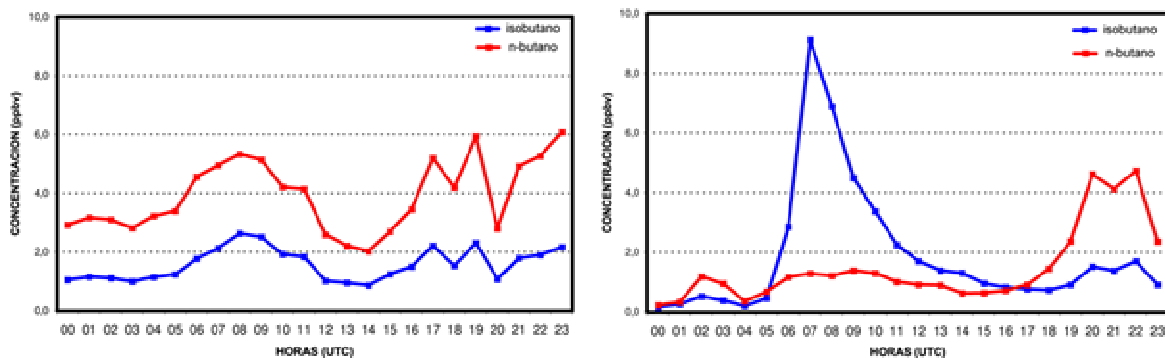
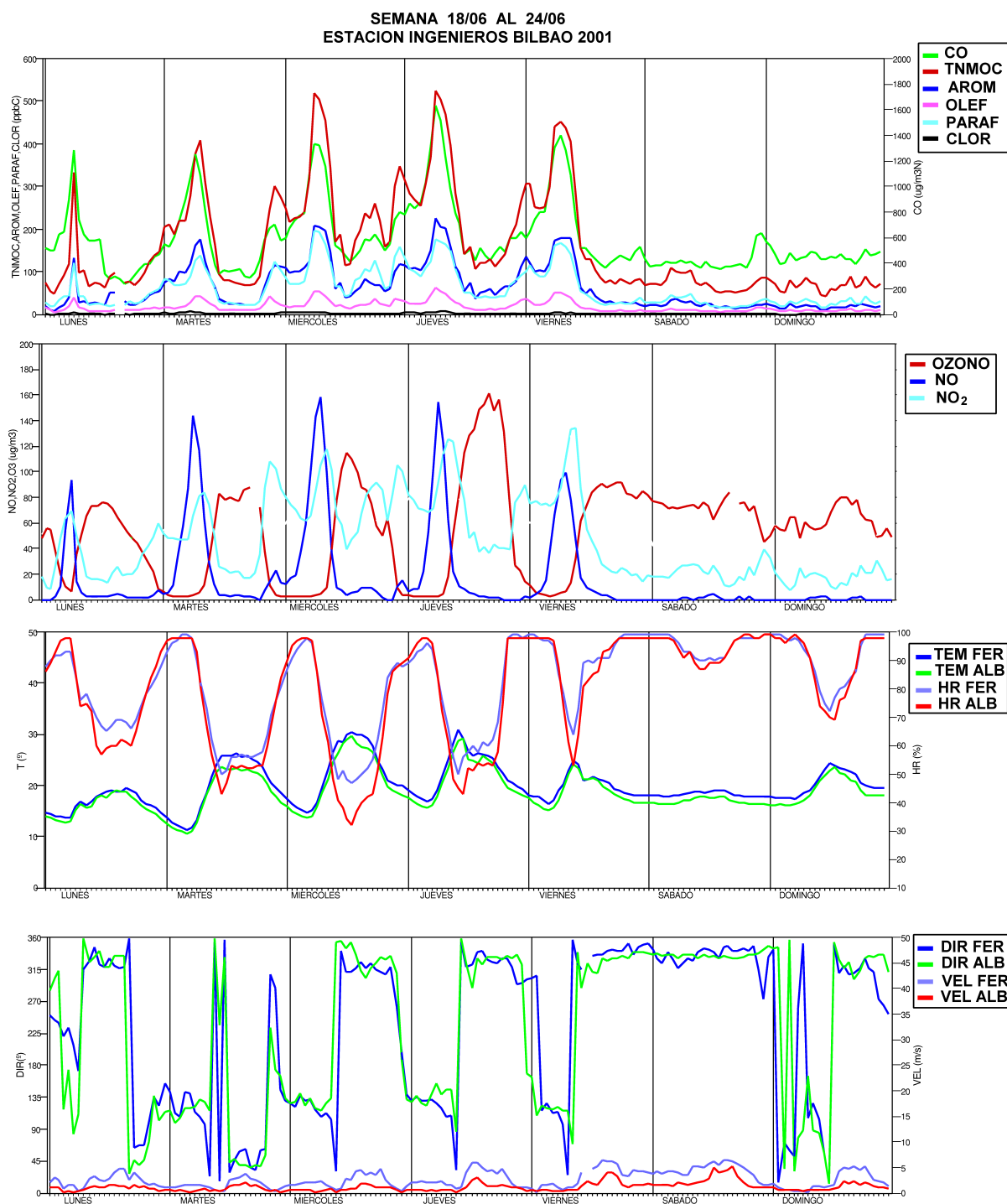


Figura 10. Identificación de episodios de COV como apoyo a la asignación de fuentes. Evolución normal (izda) y durante un episodio (derecha) de isobutano

## 2.6 RELACION COV/OZONO EN AREAS URBANAS

En la figura 11 se muestra una semana del mes de junio de 2001, en la que se detectaron varios días consecutivos de altas concentraciones de ozono, para ilustrar la importancia que tienen los diversos COV medidos en la atmósfera de Bilbao en la formación de oxidantes fotoquímicos. Los datos de COV durante esa semana se han analizado conjuntamente con la base de datos de ozono y otros parámetros de calidad de aire y meteorológicos, medidos en la red de vigilancia y control de la calidad del aire de la CAPV. Durante la semana elegida, de lunes a jueves, a nivel sinóptico se da una situación una sucesión de días con condiciones anticiclónicas persistentes, caracterizados por vientos sinópticos débiles que derivan en ciclos de brisa de mar-derrame nocturno. En el punto de medida, la brisa de tierra y flujo de derrame gravitacional que corresponden principalmente a periodos nocturnos o de primeras horas de la mañana, se caracterizan por vientos de componente SE poco intensos y persistentes, mientras a la brisa de mar, típicamente diurna, le corresponden vientos de mayor intensidad y componente NO (ver figura 7).



*Figura 11. Datos meteorológicos de la estación "Feria" y de calidad del aire de "Ingenieros" durante la semana del 14 al 20 de junio de 2001*

En las figuras 11 y 12, se observa en el punto de medida el aumento progresivo de las concentraciones máximas diurnas de ozono, de lunes a jueves, con valores máximos observados en torno a  $120\text{-}160 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ , y sin presencia de ozono nocturno. Es la típica situación de recirculación de contaminantes que se han generado localmente, dentro de la propia zona de estudio. En los gráficos se puede observar el proceso de acumulación descrito de NO<sub>2</sub> y COV, día a día y el segundo pico por la tarde-noche de estos compuestos, coincidente con la caída del ozono. A partir del viernes se rompe este periodo y un frente limpio el área manteniendo una dirección de viento constante con velocidades medias-altas. Si

además, como sucede en el ejemplo seleccionado, se produce durante el fin de semana, la situación se refuerza porque hay menor consumo local de ozono al disminuir la generación de NO-NO<sub>2</sub>-COV. Como se puede observar, en esta situación se detecta ozono durante el período nocturno, con un nivel aproximadamente constante en torno a 70-80 µg/m<sup>3</sup>N, mientras existen valores relativamente bajos del resto de contaminantes.

En la zona de estudio se ha constatado que este tipo de episodio coincide en su mayoría, con un transporte a larga distancia desde el centro de Europa, caracterizado por un patrón meteorológico a nivel sinóptico en que los mapas de isóbaras en superficie sitúan un centro de altas presiones en latitudes superiores y al oeste de Europa, responsable de una circulación general de viento de componente NE-E-SE, con posibilidad de circulaciones locales en la capa más superficial.

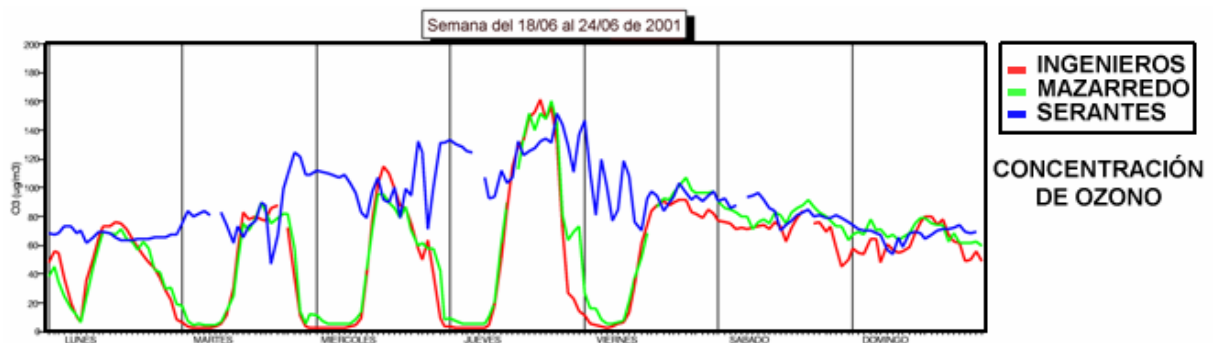


Figura 12. Evolución de las concentraciones de ozono en dos estaciones a nivel del mar y otra situada a 450 m de altura, durante la semana del 18 al 24 de junio de 2001.

Mientras en las estaciones de superficie de Ingenieros y Mazarredo, se observa el ciclo marcado del ozono durante el periodo laboral de la semana, principalmente de lunes a jueves, la estación de Serantes, que se encuentra en la misma costa, y además es una estación en altura (unos 450 m s.n.m.), refleja otra situación. En la figura 12 se puede observar cómo la concentración de ozono en la estación de Serantes va aumentando a lo largo de la semana laboral, pero presenta las mayores concentraciones del día en los periodos nocturnos, a primeras horas de la mañana y últimas horas de la noche. Este nivel de altas concentraciones relativas de ozono, se acopla con la concentración detectada por las estaciones en superficie a partir del viernes por la tarde, tras el paso del frente. Durante el fin de semana, los niveles de ozono de todas las estaciones no reflejan ningún ciclo, sino que permanecen en torno a 80 µg/m<sup>3</sup>N.

Esto demuestra que en las estrategias locales para reducción de episodios de ozono, se han de tener en cuenta los episodios de transporte de ozono generado fuera de la zona de estudio, sin los que cualquier estrategia se prevé insuficiente.



### 3. CARACTERIZACIÓN DE COV EN AREAS DE FONDO RURAL: PARQUE NATURAL DE VALDEREJO (ALAVA) (2003).

En enero de 2003 se inició un programa de medidas en un área alejada de núcleos urbanos importantes (un parque natural) y dirigido a caracterizar COV de origen biogénico y, en particular, la incidencia y transporte de los COV antropogénicos en estos emplazamientos remotos. Estas medidas a largo plazo en atmósferas remotas o de fondo rural resultan esenciales, en general, para entender las fuentes y sumideros de los compuestos orgánicos traza en la atmósfera.

En nuestro entorno, el conocimiento de la composición de COV de origen natural en atmósferas rurales es todavía más limitado que en las urbanas e industriales dada la notable escasez de datos existente, en particular en las condiciones típicas del norte y oeste de la Península Ibérica. Por ello, un objetivo complementario de estas medidas es paliar la clara deficiencia existente en este campo, ya que hasta el momento son muy escasas las bases de datos que, como se pretende en el presente trabajo, incluyan medidas de los principales COV individuales, con una resolución temporal alta (medias horarias).

En este trabajo se presentan los resultados de las medidas de COV efectuadas a lo largo del año 2003 en el Parque Natural de Valderejo (Alava) utilizando el mismo sistema automático de medida de precursores de ozono utilizado en el área urbana de Bilbao entre 1997 y 2001, optimizado para el seguimiento sistemático continuo de los mismos 62 COV.

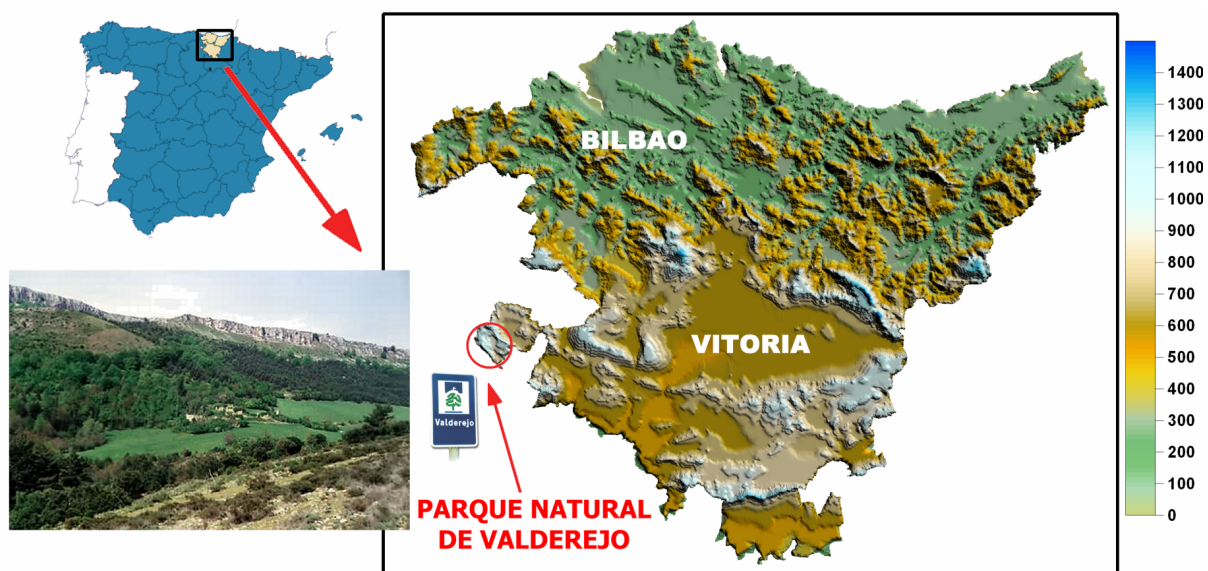


Figura 13. Localización geográfica del emplazamiento de medida

El Parque Natural de Valderejo se encuentra situado en el extremo occidental de la provincia de Alava, en su límite con Burgos. Tiene una extensión de unas 3500 Ha y se encuentra alejado entre 65-70 km como mínimo de los principales núcleos urbanos de la zona. Tiene cotas entre los 900 m de altitud (fondo del valle) y 1040 -1235 m de los montes (crestones calizos) circundantes. Posee únicamente 2 núcleos de población habitados: Lalastra (22 habitantes) y Lahoz (6 habitantes). Otros dos núcleos: Ribera y Villamardones se encuentran deshabitados desde los años sesenta.

El parque posee una gran diversidad de vegetación. Entre las formaciones boscosas destacan los pinares de pino alvar y hayedos que, favorecidos hoy en día por la ordenación del parque, han sustituido a los quejigales en la mayor parte de las laderas. Posee también laderas boscosas y prados de siega y cultivos en el fondo del valle. Es muy común en Valderejo que todas estas formaciones aparezcan en mosaico y entremezcladas.

La caseta de intemperie (figura 13, superior izda.) se ha situado junto a la de medida de contaminantes convencionales situada en el mismo parque, en la localidad de Lalastra, en las proximidades del Centro de Interpretación del Parque. En su interior puede verse el equipo de medida (sup. Derecha), y, en la parte inferior, los gases auxiliares, junto con el sistema de generación de aire cero que se utiliza tanto para las llamas de los detectores FID como para el sistema de secado de las muestras hasta punto de rocío por debajo de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



*Figura 13. Ubicación de la estación, equipos de medida y elementos auxiliares*

Para la operación ininterrumpida del sistema durante periodos largos, ha sido necesario un seguimiento remoto diario complementado con intervenciones y actuaciones “in situ” con el fin ajustar los parámetros y procedimientos que permiten el funcionamiento del equipo en forma desatendida, tales como los tiempos de retención cromatográficos, anchuras óptimas de ventanas de tiempo, periodicidad óptima de las calibraciones, control del reprocesado automático de los cromatogramas y factores de respuesta para calibrar los compuestos no incluidos en el patrón utilizado.

El proceso de validación de datos en este caso es bastante laborioso ya que el volumen de datos generados es considerable y las concentraciones muy bajas, en ocasiones cercanas al límite de detección, lo cual dificulta la identificación y cuantificación de los compuestos.

Partiendo de nuestra experiencia previa en este campo, se han adaptado a las condiciones de atmósfera rural los protocolos originales de medida y procedimientos de control de calidad de los datos, ya desarrollados por este grupo para atmósferas urbanas.

Como es sabido, algunos COV y sus productos de oxidación tienen tiempos de vida medios de varios días, lo cual permite su transporte a regiones rurales y remotas, pero otros son extremadamente reactivos con los radicales  $\text{NO}_3$  y  $\text{OH}$  y con el ozono y sus tiempos de vida medios son unas pocas horas, e incluso menos y, como consecuencia el número de compuestos que es de esperar que se detecten por encima del límite de detección es sensiblemente menor al de las áreas urbanas.

Por tanto, los bajos niveles de concentración esperables en una atmósfera de fondo rural han obligado a aumentar la sensibilidad de sistema. Como se quiere mantener la base de datos con promedios horarios, ya que las cinéticas a veces son muy rápidas, y no se puede por tanto recurrir a muestreos más prolongados que aumentarían la sensibilidad pero disminuirían la resolución temporal, ha sido preciso revisar y mejorar el sistema de generación de aire cero y aumentar la relación señal/ruido. Actualmente puede decirse que, con la configuración de trabajo de Valderejo, el límite de detección calculado mejora casi un orden de magnitud, prácticamente para todos los compuestos, y de forma muy significativa en el caso del propeno, acetileno, i-pentano y n-heptano.

Los resultados procesados y actualmente validados, correspondientes a los meses de enero a setiembre de 2003 indican (tabla V) que todos los compuestos varían entre su límite de detección y valores que no han superado en ningún caso las 14 ppb. La única excepción es el etano, cuyo valor mínimo registrado de 0,41 ppbv es un valor próximo al considerado en la bibliografía como concentración media de dicho compuesto en la troposfera libre. Este hecho confirma el acierto de la elección del emplazamiento como característico de una atmósfera de fondo.

Entre los compuestos de más de 5 átomos de carbono tan solo el tolueno, m&p xileno y m-etiltolueno presentan promedios por encima de su límite de detección.

*Tabla V. Resumen de resultados Enero-Setiembre de 2003. Parque Natural de Valderejo*

COMPUESTO	Máximo ppbv	Mínimo ppbv	Media ppbv	Mediana ppbv	Desv Std	Nº Datos Válidos
etano	7,25	0,41	1,52	1,49	0,62	3686
eteno	12,44	< LD	0,21	0,08	0,56	3686
propano	6,41	0,02	0,45	0,39	0,31	3686
propeno	3,71	< LD	0,11	0,08	0,14	3630
isobutano	13,97	< LD	0,11	0,09	0,29	3686
n-butano	2,78	< LD	0,20	0,17	0,19	3686
acetileno	4,82	< LD	0,26	0,22	0,22	3686
trans-2-buteno	0,18	< LD	0,05	0,04	0,02	3630
1-buteno	0,65	< LD	0,01	0,01	0,03	3686
isobuteno	0,76	0,05	0,13	0,12	0,04	2615
cis-2-buteno	0,12	< LD	0,02	0,02	0,01	3630
ciclopentano	0,07	< LD	< LD	< LD	< LD	3686
isopentano	0,73	< LD	0,09	0,08	0,06	3686
n-pentano	0,78	< LD	0,07	0,06	0,05	3685
1,3-butadieno	0,67	< LD	0,03	0,03	0,03	3686
3-metil-1-buteno	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	3686

COMPUESTO	Máximo ppbv	Mínimo ppbv	Media ppbv	Mediana ppbv	Desv Std	Nº Datos Válidos
trans-2-penteno	0,12	< LD	< LD	< LD	< LD	3685
2-metil-2-buteno	0,08	< LD	0,01	< LD	0,01	3686
1-penteno	0,19	< LD	< LD	< LD	0,01	3686
cis-2-penteno	0,33	< LD	< LD	< LD	0,01	3686
2,2-dimetilbutano	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	3686
2,3-dimetilbutano	0,12	< LD	< LD	< LD	0,01	3686
2-metilpentano	0,41	< LD	0,02	0,01	0,02	3686
3mMetilpentano	0,52	< LD	0,01	0,01	0,02	3680
isopreno	1,77	< LD	0,07	< LD	0,16	3681
n-hexano	0,81	< LD	0,01	< LD	0,03	3541
metilciclopentano	0,22	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
2,4-dimetilpentano	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
benceno	1,55	< LD	0,07	0,06	0,08	3541
ciclohexano	0,85	< LD	0,02	< LD	0,05	3541
2-metilhexano	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
2,3-dimetilpentano	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
3-metilhexano	0,07	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
tricloroetileno	0,07	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
2,2,4-trimetilpentano	0,24	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
n-heptano	0,08	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
metilciclohexano	0,07	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
2,3,4-trimetilpentano	0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
tolueno	1,97	< LD	0,12	0,09	0,1	3541
2-metilheptano	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
3-metilheptano	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
n-octano	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	3068
tetracloroetileno	0,07	< LD	< LD	< LD	< LD	3068
etilbenceno	0,14	< LD	0,02	0,01	0,02	3541
m&p-Xileno	0,56	< LD	0,03	0,02	0,04	3541
estireno	0,12	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
o-xileno	0,19	< LD	0,01	0,01	0,01	3541
n-nonano	0,53	< LD	< LD	< LD	0,02	3541
isopropilbenceno	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
n-propilbenceno	0,17	< LD	< LD	< LD	0,01	3354
m-etiltolueno	1,51	< LD	0,05	0,03	0,08	3541
p-etiltolueno	0,36	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
1,3,5-trimetilbenceno	0,73	< LD	< LD	< LD	0,02	3354
o-etiltolueno	0,34	< LD	< LD	< LD	0,01	3540
1,2,4-trimetilbenceno	1,63	< LD	0,01	< LD	0,04	3537
n-decano	1,49	< LD	0,01	< LD	0,05	3540
1,2,3-trimetilbenceno	0,34	< LD	< LD	< LD	0,01	3541
m-dietilbenceno	0,08	< LD	< LD	< LD	< LD	3541
p-dietilbenceno	0,25	< LD	< LD	< LD	0,01	3541

Si se observan los resultados globales agrupados por familias de compuestos y se comparan con los datos correspondientes al año 20001 en el área urbana de Bilbao (figura 14) puede apreciarse un descenso en el porcentaje de olefinas, y sobre todo de aromáticos y un aumento porcentual de las parafinas. Esto se explica si se tiene en cuenta que, como ya se ha dicho antes, las parafinas, al ser menos reactivas tienen un tiempo de vida más largo en la atmósfera y, por tanto, mayor facilidad para transportarse a larga distancia.

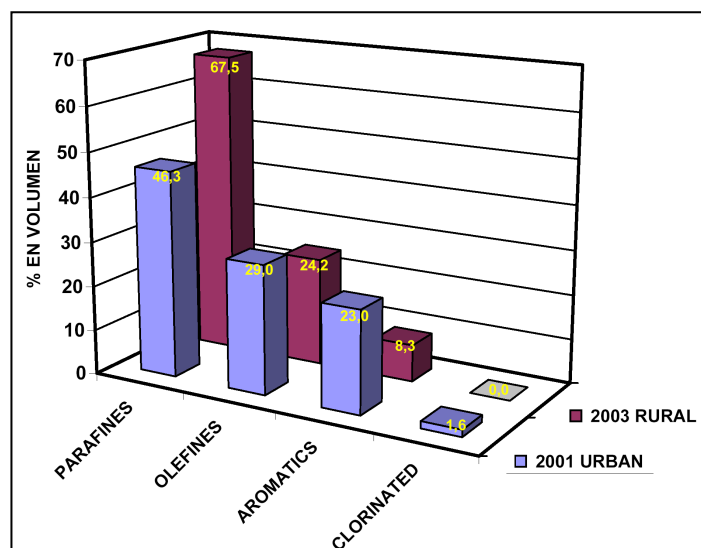


Figura 14. Contribución porcentual, en volumen, de las diferentes familias de hidrocarburos al total.

El ciclo diario medio de algunos compuestos seleccionados (figura 15) tan solo tiene una estructura clara en el caso del etileno (diferente a la registrada en atmósferas urbanas), y del isopreno (que muestra su ciclo natural dependiente de la evolución diurna de la temperatura y de la radiación solar). El resto únicamente muestra una ligera disminución en las horas centrales del día asociada bien a dilución por aumento de la altura de la capa de mezcla en esas horas o como consecuencia de su consumo mediante reacciones iniciadas fundamentalmente por radicales hidroxilo.

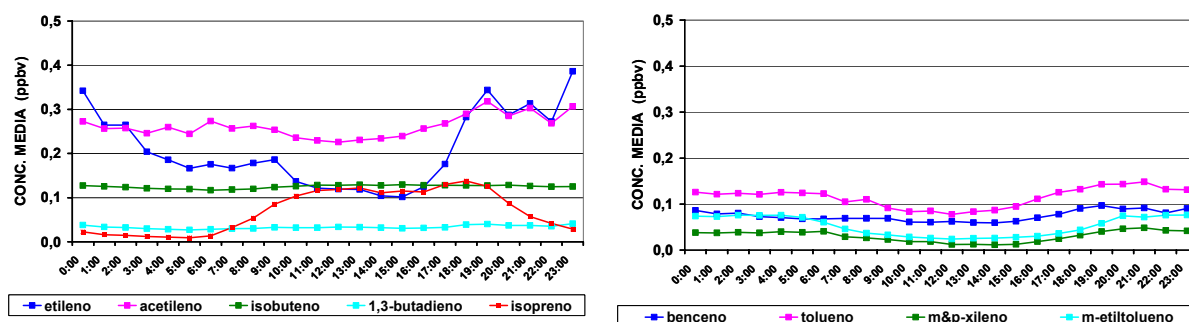


Figura 15. Variación diurna promedio de las concentraciones de algunos COV seleccionados. Ene.-Set. 2003.

Si analizamos las especies más abundantes (tabla VI) podemos ver que son los compuestos más ligeros, los que ocupan las primeras posiciones y que, en todos los casos, las concentraciones son unas diez veces menores de las detectadas en atmósferas urbanas, excepto en el caso del etano para el que existe un nivel de fondo al que ya se ha hecho referencia anteriormente.

La tabla VII muestra los 10 compuestos que más contribuyen a nivel local a la formación de oxidantes fotoquímicos a lo largo de 2003 en Valderejo, teniendo en cuenta la concentración y la reactividad MIR. No se incluyen los valores absolutos porque se trata únicamente de mostrar, de forma cualitativa, cómo quedan ordenados los compuestos ateniendo a criterios de reactividad. Las especies que se encuentran en primer lugar son las olefinas ligeras y el isopreno, aspecto este a destacar dado el origen natural de dicho

compuesto. Además se pone de manifiesto la importancia de las olefinas y los compuestos aromáticos ya todos los compuestos que aparecen en las tablas, pertenecen a estas familias.

Tabla VI. Los 10 compuestos más abundantes Valderejo Ene-Set 2003.

PICO N°	COMPUESTO	MEDIA $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	etano	2.04
3	propano	0.88
2	eteno	0.65
6	n-butano	0.52
42	Toluene	0.49
7	acetileno	0.34
10	i-buteno	0.30
5	isobutano	0.26
13	i-pentano	0.29
31	benceno	0.24

Tabla VII. Los 10 compuestos más Abundantes por reactividad. Valderejo Ene-Set. 2003

PICO N°	COMPUESTO
2	eteno
4	propeno
27	isopreno
8	t-2-buteno
10	i-buteno
1	etano
42	Toluene
15	1-3 butadieno
54	m-etiltolueno
7	acetileno

### 3.1 COMPARACIÓN CON OTROS EMPLAZAMIENTOS

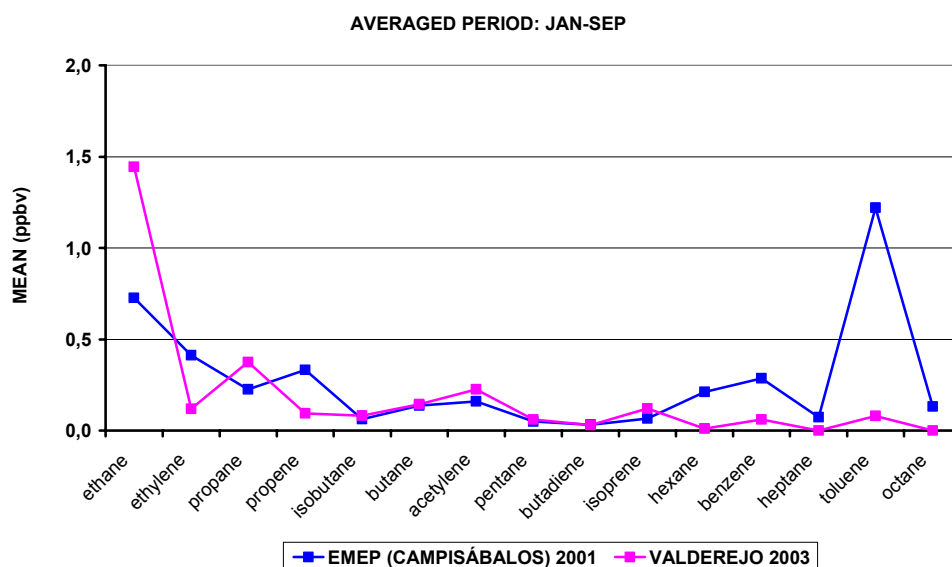


Figura 16. Comparación de los resultados de COV en Valderejo con una estación de la red EMEP.

Se han comparado los datos obtenidos en Valderejo con los de la estación de la Red Europea de medida de contaminación de fondo (EMEP) de Campisábalos (Guadalajara), por ser la única estación de dicha red en España que mide COV en fondo rural. Si bien las medidas no se realizan de forma continua sino que cada promedio mensual se construye muestreando de forma puntual entre las 12:00 y las 12:20 UTC durante unos pocos días al mes. Hemos seleccionado nuestros datos para que coincidan las horas y los días con los de la estación EMEP y los resultados se muestran en la siguiente figura.

En general los resultados son bastante concordantes para casi todos los compuestos, teniendo en cuenta los niveles de concentración en que nos movemos, excepto para el etano (posiblemente debido al tipo de sistema de muestreo y medida que se emplea en la estación de Campisábalos) y el tolueno, en cuyo caso el promedio se encuentra un poco desviado como

consecuencia de algunos valores puntuales registrados bastante altos. Estos impactos puntuales parecen indicar la incidencia de alguna fuente urbana o industrial próxima a la estación.

### 3.2. RELACIONES ENTRE COMPUESTOS SELECCIONADOS

Algunos COV se utilizan como indicadores del potencial de formación de ozono en una masa de aire y como trazadores de las emisiones urbanas. Así, suponiendo que los cocientes entre dichas especies de interés se mantienen más o menos constantes, mientras las emisiones no varíen sustancialmente, la abundancia relativa de las especies más reactivas debe disminuir con el tiempo a lo largo de las horas diurnas y la abundancia relativa de las especies menos reactivas (parafinas y algunos compuestos aromáticos) debe aumentar. Los cocientes entre las especies más reactivas y otras más inertes se suelen tomar como indicadores de cambios en la composición y de envejecimiento de masas de aire. Este tipo de análisis puede evidenciar la presencia de emisiones recientes o la existencia de fuentes regionales únicas para determinadas especies.

*Tabla VIII. Relaciones promedio entre COV seleccionados, entre 1998 y 2001 (Bilbao) y en 2003 (Valderejo)*

RELACION	1998	1999	2000	2001	2003
propeno/eteno	0.5	0.5	0.4	0.5	1.1
xilenos/benceno	2.2	1.9	3.5	3.1	0.6
tolueno/benceno	2.9	2.5	5.1	4.8	1.9
benceno/acetileno	0.6	0.8	0.3	0.4	0.3
eteno/acetileno	1.5	1.8	1.3	1.3	0.7

En la tabla VIII se muestran algunos de los valores medios de los cocientes más comúnmente utilizados, obtenidos a partir de los datos horarios de los años 1998 a 2001 en Bilbao y en 2003 en Valderejo. En líneas generales puede verse que los cocientes experimentan pequeñas variaciones de un año a otro y que las principales diferencias en el área urbana se dan entre los datos de 2000 y 2001 respecto a los anteriores. La explicación de este hecho es que, excepto en el caso propeno/eteno, el resto de relaciones que se incluyen, que buscan obtener una información concreta, incluyen a las especies cuyo promedio ha experimentado más variación en los últimos años de medida: el acetileno y el benceno. La relación tolueno/benceno se duplica de 1999 a 2000 (fundamentalmente porque la concentración media de benceno se reduce a la mitad), mientras que la proporción eteno/acetileno, que se venía manteniendo constante, disminuye en casi un 40% por el notable aumento ya descrito, en la concentración de acetileno, ya que la de eteno se ha mantenido bastante similar durante los tres últimos años.

Las masas de aire "contaminado por tráfico reciente" se caracterizan por relaciones tolueno/benceno entre 2.5 y 3, mientras que las masas de aire envejecido presentan un cociente menor, debido a que las concentraciones de tolueno, significativamente más reactivo que el benceno, deben disminuir con el tiempo a lo largo del día. En la práctica esto puede resultar difícil de ver si se produce mezcla de emisiones nuevas con masas de aire envejecidas que pueden haber quedado estancadas o recirculando sobre la zona.

En el caso de la atmósfera de fondo rural (año 2003) puede verse (tabla VIII) que la proporción propeno/eteno se ha duplicado respecto a las encontradas en áreas urbanas lo cual puede explicarse porque la proporción de popeno (menos reactivo) haya aumentado respecto a

la de etileno. Análogamente, la proporción xilenos/benceno ha disminuido porque los xilenos, más reactivos, han disminuido proporcionalmente bastante más que el benceno (más inerte).

La relación tolueno/benceno ha disminuido bastante respecto a la de las áreas urbanas. No obstante la comparación es compleja si se tiene en cuenta que en Bilbao la evolución de dicha relación a lo largo de los años ha quedado muy influenciada por la disminución de este compuesto en los carburantes de automoción a partir de 2000 y que, además, existe en dicha área una incidencia clara de fuentes industriales que hacen que la relación teórica de entre 2.5 y 3 a 1, indicada en la bibliografía no sea aplicable en nuestro caso.

Aunque en Valderejo la relación promedio tolueno/benceno es de 1.9, este valor se altera en el caso de episodios de masas aéreas contaminadas transportadas desde media o larga distancia hasta valores por debajo de 0.5, en las cuales la concentración benceno supera ampliamente a la del tolueno.

### 3.3 LOS COV COMO PRECURSORES DE OZONO EN AREAS DE FONDO RURAL

Para ilustrar la relación entre los COV y el ozono en un área rural se muestran los resultados de dos semanas de medidas, una de invierno y otra de verano, en las que puede apreciarse cómo la información que proporcionan, adecuadamente complementada con la de la red de calidad de aire y meteorológica, nos puede ayudar a comprender algunos de los procesos de transformación química y transporte que sufren estos contaminantes en la atmósfera.

En estos primeros resultados se aprecian ligeros aumentos de concentración de algunos compuestos durante los fines de semana, especialmente viernes y sábados por la tarde. Por ejemplo, en invierno, el benceno y el tolueno presentan valores muy bajos y prácticamente constantes durante los días laborables, que aumentan hasta valores máximos puntuales el fin de semana, posiblemente debido al aumento de visitas al parque natural en estos periodos.

Por último se mostrará la estimación de la participación de los principales COV en la formación de ozono durante alguno de los principales episodios registrados durante el periodo de medidas. Concretamente entre el 1 y el 7 de agosto de 2003 puede apreciarse un impacto de COV en la madrugada de los días 5 y 6 que aunque no es en absoluto preocupante desde el punto de vista de la calidad del aire sí es bastante revelador ya que en él la relación tolueno/benceno indica claramente que se trata de una masa de aire bastante envejecida.



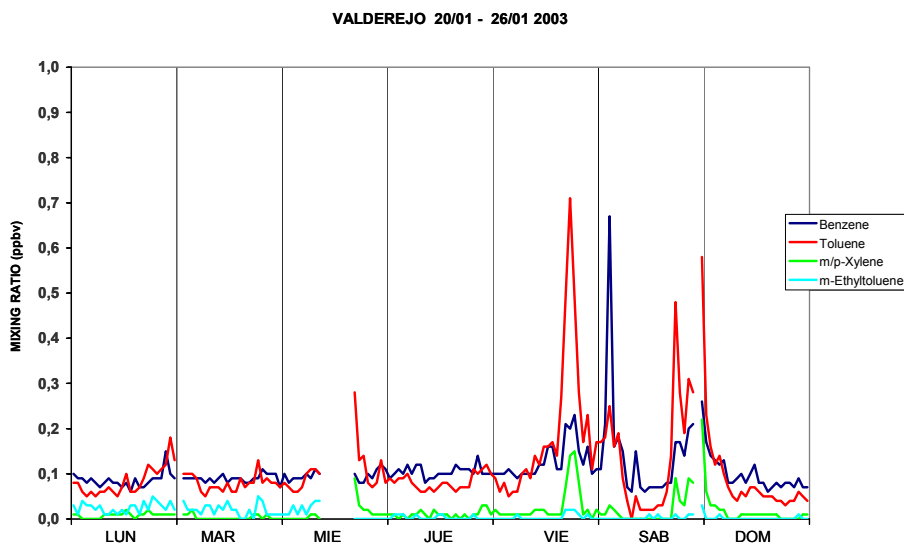
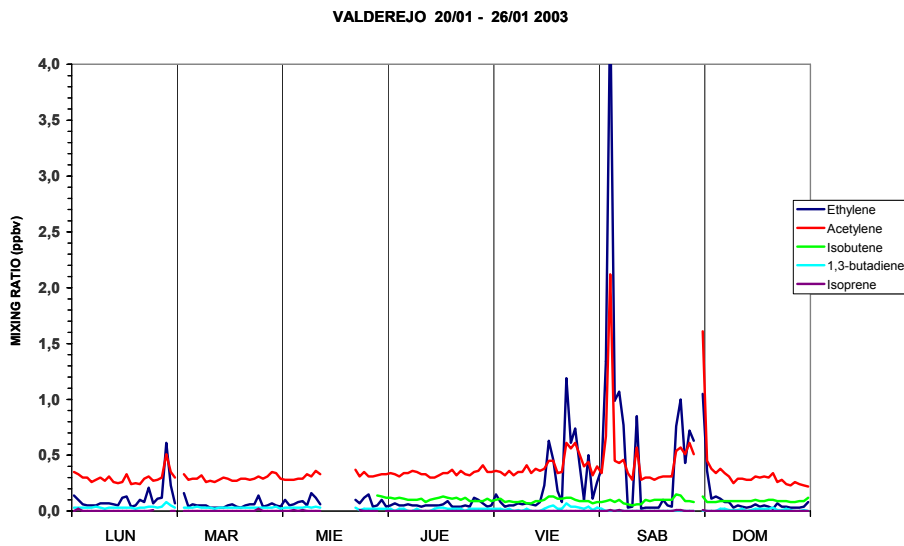
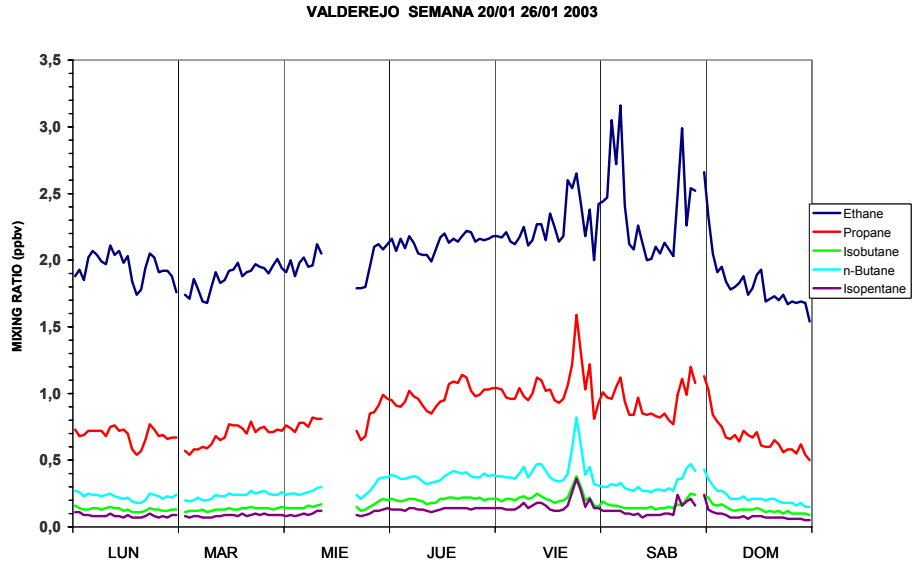


Figura 17. Evolución de las concentraciones de algunos COV seleccionados durante una semana de invierno en Valderejo. Puede apreciarse un incremento durante el viernes y el sábado debido a la afluencia de visitas y de residentes de fin de semana

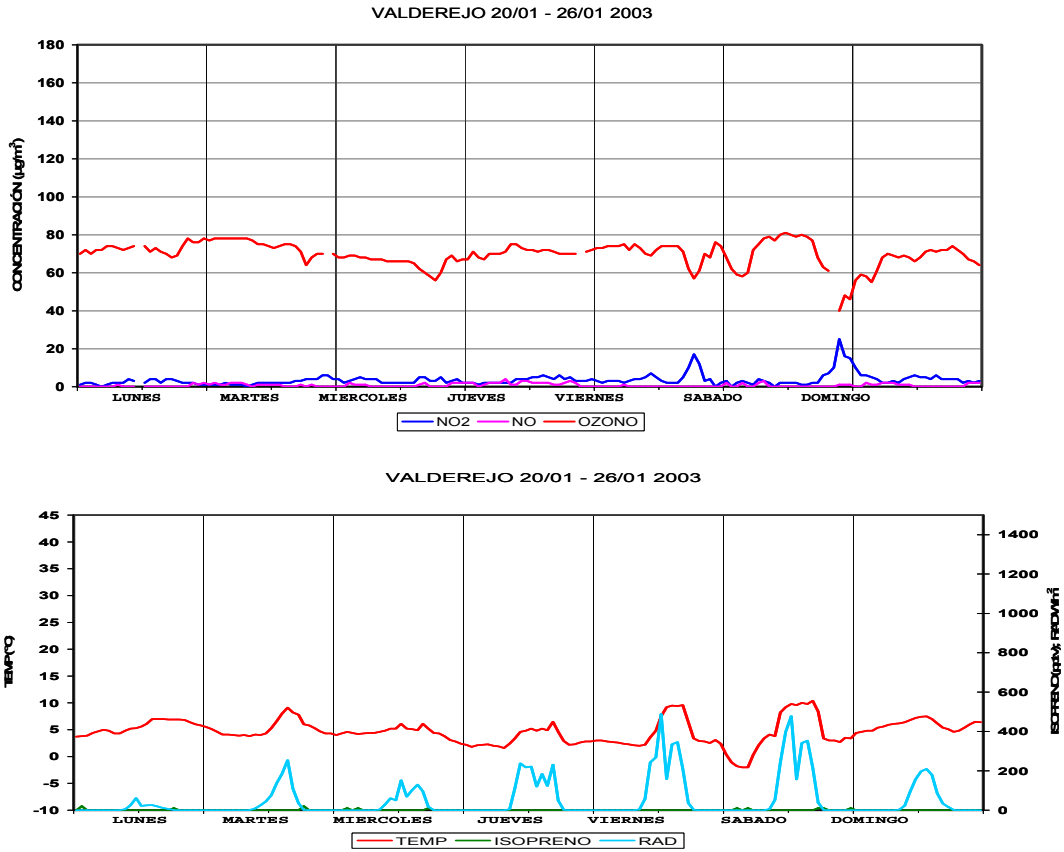


Figura 18. Evolución de las concentraciones de ozono,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$  (arriba) y de temperatura y radiación (abajo) durante una semana de invierno en Valderejo

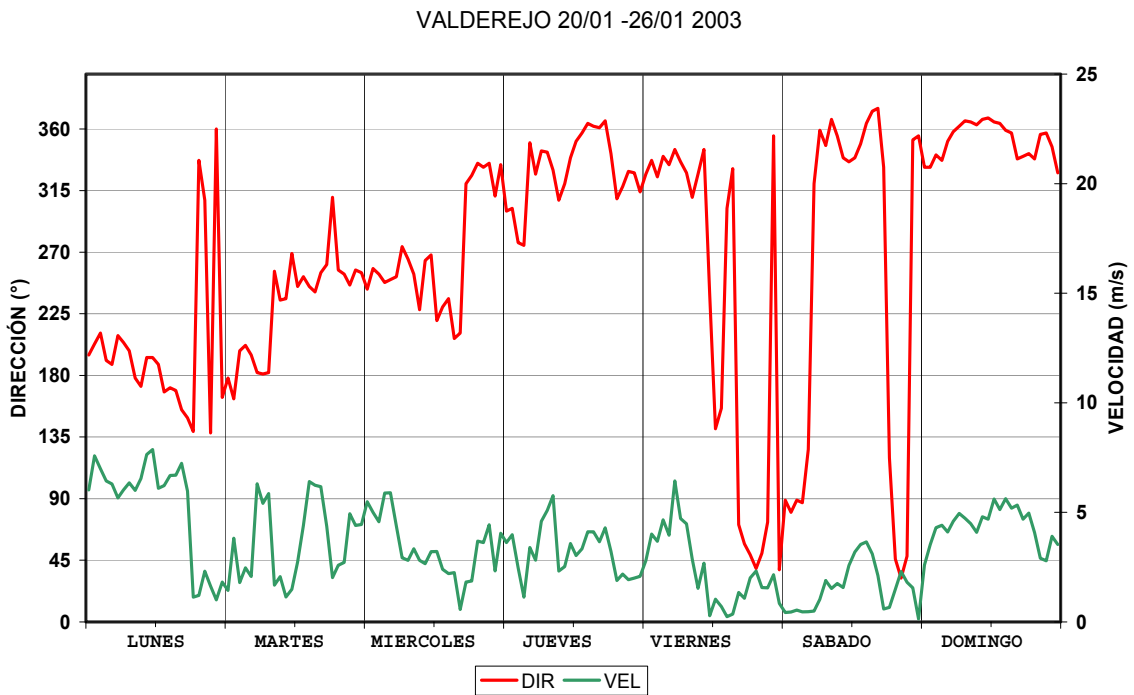


Figura 19. Evolución de la velocidad y dirección de viento durante una semana de invierno en Valderejo.

VALDEREJO SEMANA 01/08 - 07/08 2003

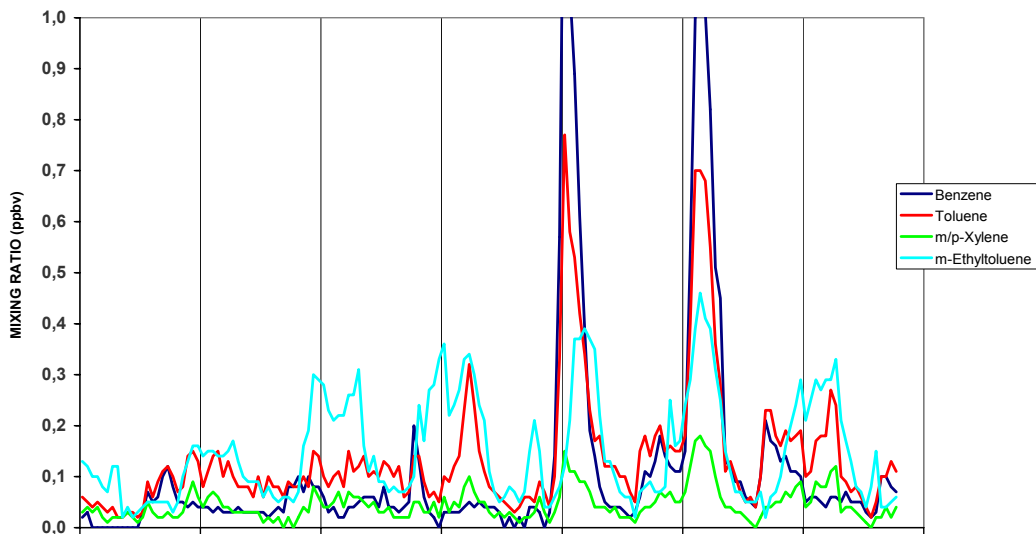
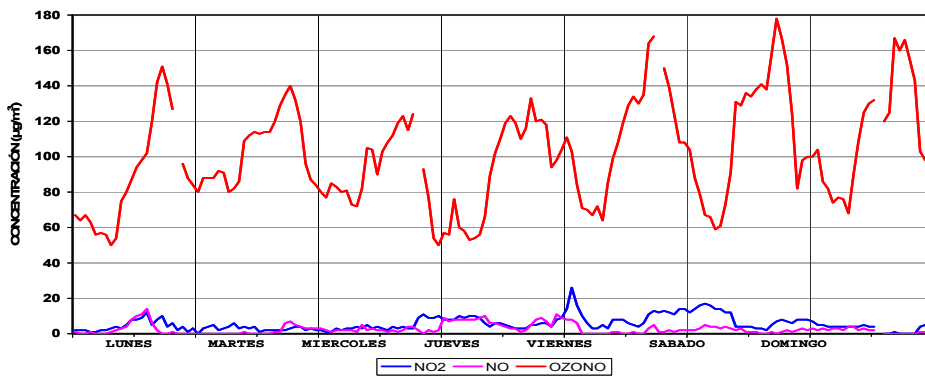


Figura 20. Evolución de las concentraciones de algunos compuestos aromáticos seleccionados durante siete días de verano en Valderejo. Puede apreciarse un incremento durante la madrugada del 5° y 6° día, pero en este caso la relación tolueno/benceno parece indicar que no se trata de emisiones recientes

VALDEREJO 01/08 - 07/08 2003



VALDEREJO 01/08 - 07/08 2003

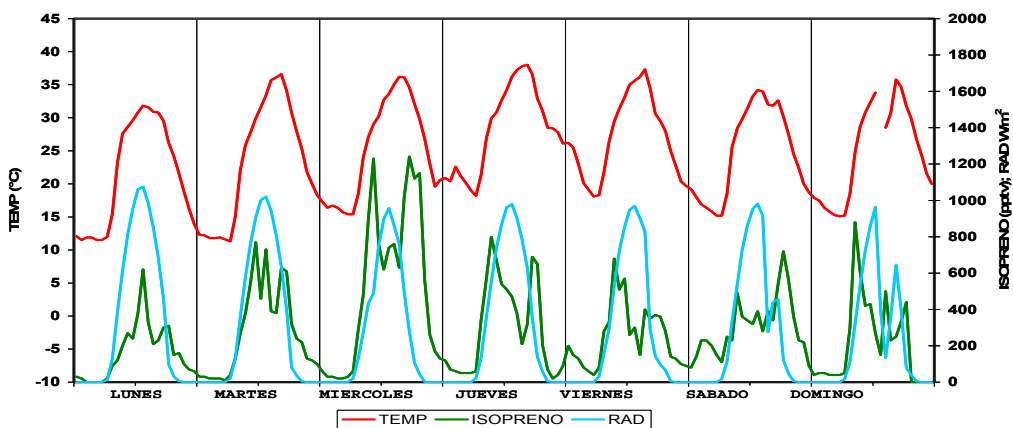


Figura 21. Evolución de las concentraciones de ozono,  $NO_2$  y  $NO$  (arriba) y de isopreno, temperatura y radiación (abajo) durante siete días del verano de 2003 en Valderejo.

Un análisis de las condiciones sinópticas nos indica que nuevamente nos encontramos ante una situación de anticiclón atlántico-europeo que induce sobre el País Vasco vientos de componente SE que (ver figura 22), procedentes del Valle del Ebro, transportan desde el Mediterráneo, especialmente durante la noche, masas aéreas envejecidas cargadas de oxidantes, que posteriormente a lo largo del día siguiente (ver gráfico de ozono en los días 5 y 6) dan lugar a una “cantidad extra de ozono de unos 30-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ ” respecto a lo podríamos considerar el perfil normal que a veces hace que se alcance alguno de los límites legales establecidos. La procedencia de este ozono extra o quizá sea mejor decir estos precursores extra es, claramente, de larga distancia. Queda por definir el papel exacto que juega en este proceso el isopreno (biogénico) generado localmente. Es claro que a la vista de sus perfiles de concentración a lo largo de estos días, tiene una participación activa, como mínimo como amplificador, en el proceso de formación del ozono durante el periodo diurno.

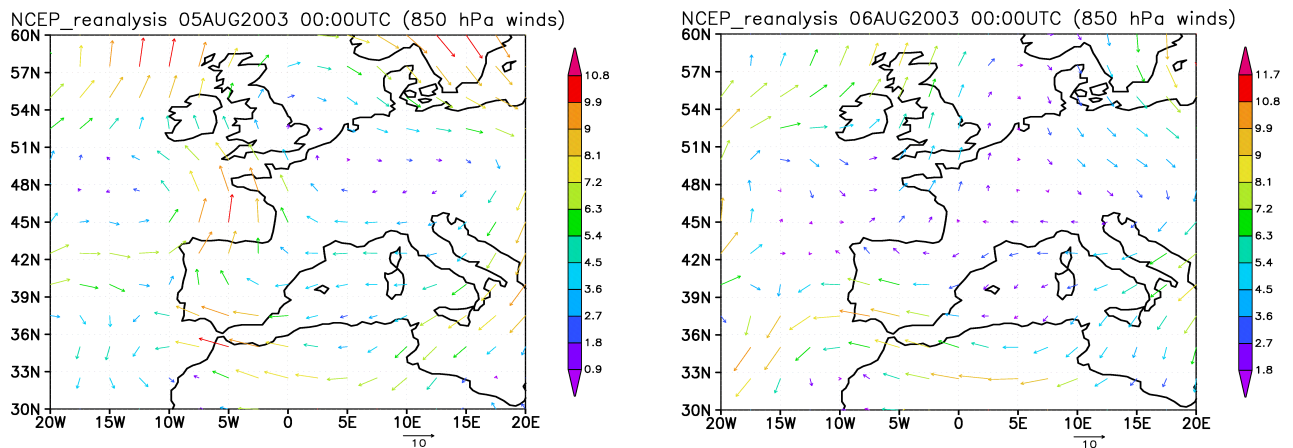


Figura 22. Datos de reanálisis del NCEP de las 00:00 UTC de los días 5 y 6 de agosto de 2003, correspondientes a 850 hPa.

## AGRADECIMIENTOS

A la Viceconsejería de Medio Ambiente del Gobierno Vasco por la financiación de los proyectos que aquí se citan y por las facilidades de acceso a la información meteorológica y de calidad del aire complementarias.

## REFERENCIAS

- A. Albizuri, O. Santamaría, M. Díez. (1999). *Contaminación atmosférica de origen fotoquímico en la C.A.P.V.* Ed. Servicio Central de Publicaciones. Gobierno Vasco. ISBN. 84-457-1498-8.
- Alonso, L., Durana, N., Navazo, M., García, J.A. and Ilardia, J.L. (1999). Determination of volatile organic compounds in the atmosphere using two complementary analysis techniques. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **49**, 916-924.
- L. Alonso, M. Navazo y N. Durana (1999). *Técnicas de medida de COV: Aplicaciones a la vigilancia de la calidad del aire.* Libro homenaje al Profesor Dr. Joaquín Moreno. ISBN 84-8371-104-4. pp. 109-156.
- L. Alonso, M. Navazo, M. N. Durana, J. A. García, J. Luis Ilardia y M.C. Gómez. (1999) *Medida de compuestos orgánicos volátiles atmosféricos en la C.A.P.V. I: Técnicas de medida y presentación de resultados.* Ed. Servicio Central de Publicaciones. Gobierno Vasco. ISBN. 84-457-1506-2
- Alonso, L., Gangoiiti, G., Navazo, M., Millan M. Millan and Mantilla, E. (2000) Transport of tropospheric ozone over the Bay of Biscay and the eastern cantabrian coast of Spain. *J. Appl. Meteor.*, **39**, 475-486.

- Apel, E. C., J. G. Calvert, T. M. Gilpin, F. Fehsenfeld, and W. A. Lonneman, Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task 4, ambient air, *J. Geophys. Res.*, **108** (D9), 4300, doi:10.1029/2002JD002936, 2003.
- Borbon A., Fontaine, H. Veillerot, M. Locoge, N., Galloo, J.C. and Guillermo R. (2001). An investigation into the traffic related fraction of isoprene at an urban location. *Atmos. Environ* **35**, 3749-3760.
- Crutzen, P. J., M. Lawrence, and U. Pöschl, On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus*, Ser. A-B, **51**, 123– 146, 1999.
- Durana N., Navazo M., Alonso L., García J.A., Ilardia J.L., Gómez M.C., Gangoiti G. (2002). On-line hourly determination of 62 VOCs in ambient air. System evaluation and comparison with another two analytical techniques. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **52**, 1176-1185.
- Fuentes, J.D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C. D., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T.D., Stockwell, W. (2000). Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. *Bull. Am. Met. Soc.*, **81**, 1537-1575.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2001: The Scientific Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report, Cambridge Univ. Press, New York, 2002.
- Gotzon Gangoiti, Millán M. Millán, Rosa Salvador and Enrique Mantilla (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment*, **35**, 6267–6276.
- G. Gangoiti, L. Alonso, M. Navazo, A. Albizuri, G. Pérez-Landa, M. Matabuena, V. Valdenebro, M. Maruri, J.A. García, M. Millán (2002). Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of a ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmospheric Environment*, **36**, 1349-1361.
- Goldan, P. D., M. Trainer, W. C. Kuster, D. D. Parrish, J. Carpenter, J. M. Roberts, J. E. Yee, and F. C. Fehsenfeld, Measurements of hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, carbon monoxide, and nitrogen oxides in an urban basin in Colorado: Implications for emission inventories, *J. Geophys. Res.*, **100**, 22,771–22,783, 1995.
- Goldstein, A. H., C. M. Spivokovsky, and S. C. Wofsy, Seasonal variations on nonmethane hydrocarbons in rural New England: Constraints on OH concentrations in northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, **100**, 21,023–21,034, 1995.
- Guenther, A., et al., A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, **100**, 8873– 8892, 1995.
- Jobson, B. T., Z. Wu, H. Niki, and L. A. Barrie, Seasonal trends of isoprene, C2–C3 alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada, *J. Geophys. Res.*, **99**, 1589– 1599, 1994.
- Kang, D., Aneja, V.P., Zika, R.G., Farmer, C. and Ray, J.D. (2001). Nonmethane hydrocarbons in the rural southeast United States national parks. *J. Geophys. Res.* **106**, 3133-3155.
- Millan M. Millan, Mantilla, E., Salvador R., Carratala, A., Sanz, M. J., Alonso, L., Gangoiti, G., and Navazo, M. (2000) Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *J. Appl. Meteor*, **39**, 487-508.
- Mohamed, F.M., Kang, D., Aneja, V.P. (2002). Volatile Organic Compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*, **47**, 863-882.
- Navazo M., Durana N., Alonso L., García J.A., Ilardia J.L., Gómez M. C. (2003). Volatile organic compounds in urban and industrial atmospheres. Measurement techniques and data analysis. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **83**. 199-217.
- Thunis, P. and Cuvelier, C. (2000). Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area - a BEMA modelling study. *Atmos. Environ.*, **34**, 467-481.
- Vogel, B., Fiedler, F., Vogel, H., (1995). Influence of topography and biogenic volatile organic compounds emission in the state of Baden-Württemberg on ozone concentrations during episodes of high air temperatures. *J. Geophys. Res.*, **100** (D11), 22907- 22928.