

# **EVALUACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN EMPLAZAMIENTOS URBANOS, DE FONDO URBANO E INDUSTRIALES DE LA CAPV.**

**Ponente:** M<sup>a</sup> Carmen Gómez Navazo técnico responsable de los trabajos llevados a cabo por **Environment and Systems, S.A.** para la **Dirección de Planificación, Evaluación y Control. Departamento de Medio Ambiente. Gobierno Vasco**

**Environment and Systems, S.A.** <sup>c/</sup> Luis Briñas 9 1<sup>º</sup> izda 48013 Bilbao

<http://www.environmentandsystems.com> e-mail: [eyes@environmentandsystems.com](mailto:eyes@environmentandsystems.com)

## **1. Introducción**

Los contaminantes convencionales en ambiente se miden de forma rutinaria en las redes de vigilancia de la calidad del aire y existen bases de datos muy extensas y, en general, de buena calidad, pero para ciertos contaminantes atmosféricos no convencionales como los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), los datos suelen ser poco consistentes y poco extensivos (en el espacio y en el tiempo). De acuerdo con criterios ampliamente aceptados, en el término COV se agrupan compuestos con carbono presentes en la atmósfera que tengan una presión de vapor superior a 0,01 kPa a 293,15 K, exceptuando el metano que por sus especiales características es tratado aparte. Los COV están constituidos por una mezcla compleja de compuestos de bajo peso molecular, con un número de átomos de carbono normalmente entre 2 y 12.

La disponibilidad de los datos de concentración ambiente de COV es esencial para cualquier evaluación de riesgo, 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 determinación de COV en aire ambiente ha ido adquiriendo una gran relevancia en los últimos años, ya que además de precursores de ozono y muchos de ellos tóxicos, son también precursores de partículas atmosféricas finas y parece demostrado que algunos contribuyen de forma sensible al efecto invernadero y al cambio climático. De ahí el gran esfuerzo que la comunidad científica y las administraciones están haciendo en los últimos años para profundizar en el conocimiento acerca de su evolución en la atmósfera.

Entre el gran número de COV cuya presencia se ha documentado en la atmósfera se incluyen alcanos, alquenos, alquinos, aldehídos, cetonas, isopreno, monoterpenos, hidrocarburos aromáticos monocíclicos (principalmente benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y derivados alquilados y clorados de toxicidad conocida. Sus emisiones en áreas urbanas son significativas, principalmente debido al tráfico rodado (se han identificado más de 850 hidrocarburos en el vapor en contacto con gasolina y 300 hidrocarburos en los gases de escapes de vehículos), pero también a actividades industriales y comerciales.

Resulta sumamente complicado identificar de forma precisa todas las posibles fuentes de emisión de COV, su distribución espacial, densidad, tipo de compuestos que emiten y su intensidad, para establecer en un instante dado la forma (relación causa-efecto) en que las emisiones de COV afectan a la calidad del aire de en un área determinada.

En atmósferas urbanas las principales fuentes antropogénicas de COV, aunque no las únicas, son las fuentes móviles. De ellas, destacan las emisiones debidas al tráfico rodado, principalmente emisiones por el tubo de escape y pérdidas por evaporación, además de las emisiones propias de la gasolina líquida que están presentes en el aire ambiente de prácticamente cualquier área urbana. Estas emisiones dependen no sólo del tipo de motor (explosión, diesel, etc.), sino

también del propio régimen de funcionamiento del mismo, del combustible que utilicen y de la edad del vehículo. Incluso la composición de la gasolina varía dependiendo de la región geográfica, la estación del año, requerimientos de octanaje o la fuente de crudo de la que proceda.

También son de particular importancia en áreas urbanas las emisiones fugitivas del transporte y distribución de combustibles (gasolinas, gasóleos y GLP), las emisiones procedentes de gas natural y del uso de disolventes. Ocasionalmente, las áreas urbanas se ven influenciadas, además, por fuentes estacionarias industriales, que emiten COV específicos: centrales térmicas, fuentes de combustión, industria química, petroquímica, siderurgia, metalurgia, papelera, evaporación de disolventes orgánicos de uso industrial, tratamiento y gestión de residuos y agricultura e industria alimentaria. El tipo de compuestos y los niveles de concentración de los COV emitidos son característicos de los procesos industriales en los que están implicados.

La especiación de las complejas mezclas de COV presentes en aire ambiente es un factor esencial de la vigilancia y la gestión de la calidad del aire tanto en áreas urbanas y rurales como en el entorno de fuentes industriales específicas. La realización de las medidas no es tarea sencilla dado el gran número de compuestos y los bajos niveles de concentración en que muchos de ellos se encuentran en aire ambiente (ppbv-pptv). Se requiere instrumentación analítica con capacidad multicomponente y de alta sensibilidad y resolución

Las técnicas más utilizadas para análisis de COV en aire ambiente, se basan actualmente en cromatografía de gases, principalmente por tratarse de instrumentación analítica muy especializada, con capacidad multicomponente, alta sensibilidad y resolución. Las medidas no son sencillas debido a la dificultad para especiar mezclas complejas de COV, como son las presentes en aire ambiente, que proceden de diversas fuentes de emisión antropogénicas y naturales, y sus productos de oxidación atmosférica. También hay que tener en cuenta el gran

número de compuestos y los bajos niveles de concentración en que muchos de ellos se encuentran en aire ambiente.

Los cromatógrafos de gases automáticos, son muy adecuados para establecer los patrones de evolución temporal de concentraciones de los COV y determinar sus valores máximos y promedios durante períodos de medida extensos. La principal ventaja de la cromatografía de gases como método instrumental es que permite la separación de especies químicas estrechamente relacionadas. Para la identificación de las especies separadas, el detector habitualmente utilizado es un FID, muy apropiado para el análisis de muestras ambiente ya que trabaja con un rango amplio de compuestos orgánicos.

Como consecuencia del sofisticado equipamiento que se requiere para efectuar medidas, con calidad y sensibilidad suficientes para algunos COV individuales, en las concentraciones habituales en las que se presentan en la atmósfera, hasta hace unos pocos años no ha sido posible progresar en su estudio y caracterización.

En la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV), se han venido realizando medidas intensivas y sistemáticas de Compuestos Orgánicos Volátiles en aire ambiente desde hace años. En este documento se resumen los resultados más destacables en cuanto a evaluación de COV en ambiente de diversos emplazamientos de la CAPV, en el marco de los diversos trabajos que se vienen realizando por Environment and Systems, S.A., para la Dirección de Planificación, Evaluación y Control del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco:

- “Puesta a punto, operación, tratamiento y control de calidad de datos de equipos BTX de la Red de Control de la Calidad del Aire de la C.A.P.V.” en las estaciones de Lantarón y Gasteiz (Araba), Zalla y Abanto (Bizkaia), y Ategorrieta (Donostia).

- “Campañas de medida de COV mediante muestreo activo con tubos adsorbentes”, en las estaciones de Lantarón (Araba) y Ategorrieta (Donostia)
- “Determinación de COV tóxicos y precursores de ozono” en la estación de medida del Parque Natural de Valderejo (Araba) hasta el año 2005 y en la estación de Zorroza Parque (Bizkaia) desde el año 2006.

## **2. Puesta a punto, operación, tratamiento y control de calidad de datos de equipos BTX de la Red de Control de la Calidad del Aire de la C.A.P.V.**

Los cromatógrafo de gases, como los BTX Analyser de la casa AMA Instruments con los que se trabaja actualmente en la red de calidad del aire de la CAPV, permiten la separación de 5 COV: benceno, tolueno, etilbenceno, m&p-xileno y o-xileno. Se trata de un sistema de medida robusto en el que el módulo de enriquecimiento y el cromatógrafo de gases se encuentran incluidos en el mismo módulo principal GC5000-BTX. La medida se basa en la adsorción de los compuestos de interés sobre una trampa, sobre la que se concentra la muestra. Posteriormente, se desorben, se separan mediante cromatografía y se determinan mediante un detector de ionización de llama. Además, el sistema de toma de muestra permite operar automáticamente y de manera continua, por lo que se pueden transmitir los datos a tiempo real.

Los equipos BTX se han optimizado para lograr la medida semiautomática de 5 COV, en cada muestra de aire ambiente, cada media hora durante las 24 horas del día. Han sido necesarias intervenciones y actuaciones “in situ” para la correcta marcha de los equipos BTX, que precisan de un mantenimiento y control exhaustivos para evitar errores, por otra parte habituales en este tipo de sistemas. Además, se han aplicado protocolos de operación: creación de la secuencia de operación rutinaria del sistema, creación de los métodos de adquisición, procesado y generación de informes automáticos, así como la calibración del sistema. Así, se ha conseguido que los equipos BTX operen prácticamente en continuo y de manera desatendida durante un cierto periodo de tiempo.

Como parte de la puesta a punto, se han realizado medidas en sistemas paralelos de muestreo y análisis. Así, durante el año 2005 se han llevado a cabo campañas de medidas de COV mediante adsorción activa en tubos rellenos de carbotrap con análisis CG/FID en laboratorio, de forma paralela al muestreo directo y análisis CG/FID in situ, con los equipos BTX. Los dos sistemas paralelos han proporcionado resultados similares y aparecen altamente correlacionados para las condiciones de muestreo y operación utilizadas.

Finalmente, se han realizado labores continuadas de control de calidad de datos de COV generados por los equipos BTX, mediante métodos de validación desarrollados a tal efecto para cada emplazamiento, que garantizan la calidad de la base de datos generada y transferencia de datos al Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

Algunos COV presentes habitualmente en aire ambiente representan un riesgo potencial para la salud, ya que son compuestos sospechosos de ser tóxicos, mutagénicos y/o carcinogénicos. Entre los cinco COV medidos sistemáticamente por los equipos BTX, el benceno un conocido carcinogénico, es el único para el que actualmente se establecen valores límite en el aire ambiente. La Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente, tiene por objeto completar las disposiciones relativas a los valores límite de la Directiva 96/62/CE con valores límite específicos para dos sustancias contaminantes (benceno y monóxido de carbono). Concretamente, el valor límite para la protección de la salud humana del promedio anual de benceno se ha fijado en 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  con un margen de tolerancia de otros 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , referido a una temperatura de 293 K y a una presión de 101,3 kPa. El margen de tolerancia se ha reducido el 1 de enero de 2006 y posteriormente cada año en 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , hasta alcanzar el valor promedio anual de benceno el valor límite de 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a partir del 1 de enero de 2010.

Los emplazamientos elegidos durante la campaña del año 2005 forman parte de la Red de estaciones de Control de la Calidad del aire de la CAPV: estación de Lantarón (Araba), estación de Zalla (Bizkaia) y estación de Ategorrieta (Donostia).

Se presentan a continuación tablas con el resumen estadístico de los resultados de concentración (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), durante la campaña del 2005, con los siguientes descriptivos: mínimo, máximo, mediana, media y desviación típica. En cada tabla se han incluido además, datos adicionales importantes para mostrar como se distribuyen los valores de cada COV, en cada estación: fecha y hora en las que se han producido los máximos de cada COV y número de datos con los que se ha trabajado

En la tabla de estadísticos de la estación de Ategorrieta (tabla 1), destacan los máximos de concentración durante la campaña de 2005, que se registran de forma simultánea para todos los COV el mismo día, concretamente el 8 de noviembre de 2005. De las tres estaciones, la de Ategorrieta es la que presenta los mayores valores promedio, aunque están calculados con menor número de datos, sólo con 3.979 promedios horarios, puesto que la campaña de medidas sistemáticas de COV comenzó en julio de 2005. El benceno, no llega a superar el valor límite promedio anual de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , manteniéndose por debajo, en torno a  $4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En la tabla 2 de estadísticos de la estación de Zalla, al contrario de lo que sucede en la de Ategorrieta, los máximos de concentración durante la campaña de 2005, no se registran de forma simultánea para todos los COV. Sólo para algunos compuestos como etilbenceno y m&p-xileno, muy correlacionados entre sí, sus máximos se han producido a la vez.

**Tabla 1. Resumen de resultados Julio-Diciembre 2005.  
Estación de Ategorrieta**

Compuesto	Mínimo $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Máximo $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fecha y Hora del máximo	Mediana $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Desv std	N° Datos válidos
benceno	0,26	60,36	08/11/2005 19:00	3,70	4,79	4,42	3979
tolueno	0,32	198,27	08/11/2005 17:00	11,40	14,17	11,80	3979
etilbenceno	0	134,09	08/11/2005 17:00	2,44	3,18	3,62	3979
m&p-xileno	0,32	342,12	08/11/2005 17:00	8,98	11,64	11,75	3979
o-xileno	0	94,95	08/11/2005 17:00	3,38	4,37	3,99	3979

Se puede observar como las concentraciones de todos los COV medidos, presentan una gran dispersión (las desviaciones típicas son del mismo orden). Por otra parte, la mediana es siempre inferior a la media, lo cual concuerda con el tipo de distribución sesgada (de tipo logarítmico-normal o exponencial), que cabe esperar cuando se miden promedios horarios de contaminantes atmosféricos a lo largo de varios meses. El benceno, no llega a superar el valor límite promedio anual de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , manteniéndose por debajo, en torno a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla 2. Resumen de resultados. Enero-Diciembre 2005.  
Estación de Zalla**

Compuesto	Mínimo $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Máximo $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fecha y Hora del máximo	Mediana $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Desv std	N° Datos válidos
Benceno	0	22,31	14/01/2005 08:00	0,80	1,05	0,99	7800
Tolueno	0,24	35,39	26/10/2005 08:00	1,97	2,62	2,35	7800
Etilbenceno	0	17,25	08/07/2005 08:00	0,57	0,70	0,61	7800
m&p-xileno	0	59,31	08/07/2005 08:00	1,80	2,28	2,08	7800
o-xileno	0	10,60	07/12/2005 11:00	0,67	0,86	0,76	7800

En la tabla 3, correspondiente a los estadísticos de la estación de Lantarón destacan los valores máximos tan elevados registrados, en la campaña de medidas del año 2005. Al tratarse de una estación con influencia industrial, en esta estación se registran habitualmente valores elevados de tolueno, pero en esta ocasión se registraron valores elevados de todos los COV medidos. Las concentraciones presentan una gran dispersión, con desviaciones típicas superiores, en todos los

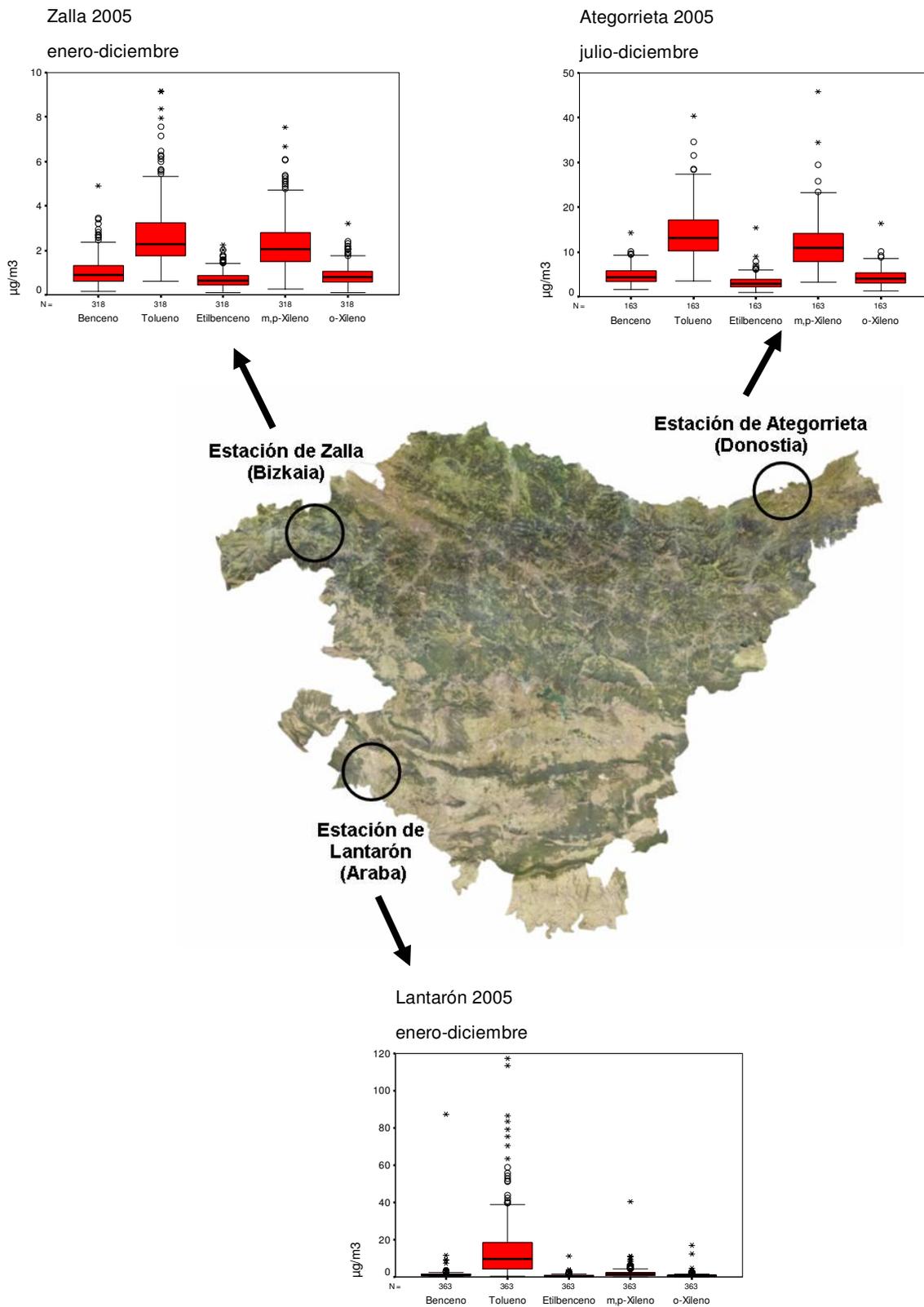
casos, a los valores medios. De ellos destaca el tolueno, con una desviación típica de 43,8, frente a un valor promedio anual de 14,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . El benceno, no llega a superar el valor límite promedio anual de 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , manteniéndose por debajo, en torno a 1,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Tabla 3. Resumen de resultados. Enero-Diciembre 2005.  
Estación de Lantarón**

Compuesto	Mínimo $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Máximo $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fecha y Hora del máximo	Mediana $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Desv std	Nº Datos válidos
Benceno	0	2072,55	11/05/2005 11:00	0,89	1,43	22,42	8732
Tolueno	0,18	2101,41	11/05/2005 11:00	2,96	14,22	43,75	8732
etilbenceno	0	251,19	11/05/2005 11:00	0,40	0,62	2,93	8732
m&p-xileno	0	929,79	11/05/2005 11:00	1,06	1,88	10,70	8732
o-xileno	0	281,98	11/05/2005 11:00	0,50	0,81	4,39	8732

En la figura 1 se ha representado el diagrama de cajas de distribución de las tres estaciones donde han medido los BTX durante el año 2005, así como su ubicación concreta en la CAPV. En la estación de Ategorrieta se puede observar una distribución de concentraciones de COV en la que destaca el tolueno con los mayores valores promedio, seguido de m&p-xileno, y ya con valores promedio más bajos, el benceno, etilbenceno y o-xileno. Lo que suele denominarse "huella digital" de COV, es decir la proporción relativa entre las concentraciones de los diferentes compuestos, es bastante característica de una atmósfera urbana con una decisiva influencia del tráfico rodado como principal fuente de emisión.

La distribución de concentraciones de la estación de Zalla, es muy similar en su forma, a la distribución registrada en la estación de Ategorrieta (ver figura 1). Sin embargo, hay que destacar el orden de magnitud en el que se ha representado el diagrama de cajas en ambas estaciones: en Zalla la escala es 0-10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que en Ategorrieta la escala es 0-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Así en Zalla, una estación de fondo urbano, se observa una significativa influencia de tráfico aunque con valores de concentración 5 veces más bajos que en una estación orientada a tráfico como es Ategorrieta.



**Figura 1.** Diagrama de cajas de distribución de las concentraciones de COV en las tres estaciones de medida durante el año 2005, así como su ubicación concreta en la CAPV.

En Lantarón, se puede observar una distribución de concentraciones de COV en la que el tolueno destaca sobre el resto de COV, con los mayores valores promedio. Sin embargo, a excepción del tolueno, las distribuciones de concentraciones del resto de COV: m&p-xileno, o-xileno, benceno y etilbenceno, son del orden de las registradas en Zalla, como se puede observar en la figura 1. Los niveles registrados indican un nivel de fondo tráfico, con episodios de concentraciones significativas de compuestos procedentes de actividades comerciales e industriales, que queda evidenciada con más claridad en la estación de Lantarón, en la que es decisiva en la “huella digital de COV” la influencia de una actividad industrial.

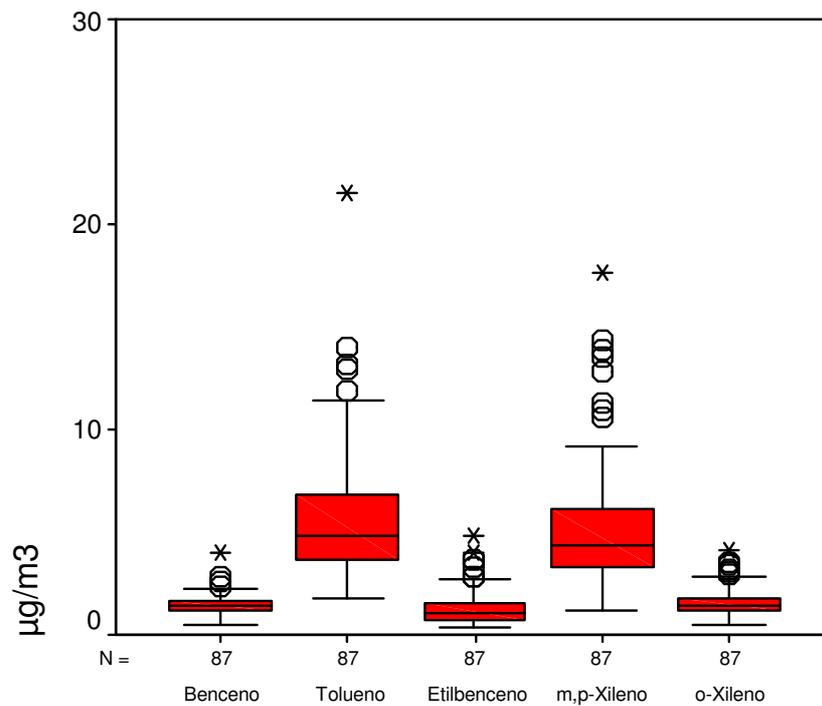
Siguiendo con las campañas de medida de COV: benceno, tolueno, etilbenceno, m&p-xileno y o-xileno en la CAPV para el año 2006, actualmente se están realizando las caracterizaciones de dos nuevos emplazamientos: uno de tipo urbano en Gasteiz (Araba) y otro de tipo industrial en Abanto (Bizkaia). Además durante este año 2006 continúan las medidas en la estación de Lantarón (Araba).

Algunos datos preliminares en estos dos nuevos emplazamientos, son los obtenidos a partir de marzo del año de 2006. En la figura 2 se puede observar la distribución de concentraciones en la estación de Gasteiz, con una huella de COV característica de una atmósfera urbana, que apunta al tráfico rodado como principal fuente de COV.

En la figura 3 se ha representado la evolución de las concentraciones promedio, por horas, de los cinco COV determinados en Gasteiz. Este perfil diario de concentraciones presenta un pico de mayor concentración a primeras horas del día y un periodo de altas concentraciones por la tarde. Esta evolución es, principalmente resultado de la influencia de dos factores: los patrones de emisión y las características meteorológicas.

## Gasteiz 2006

### Primavera

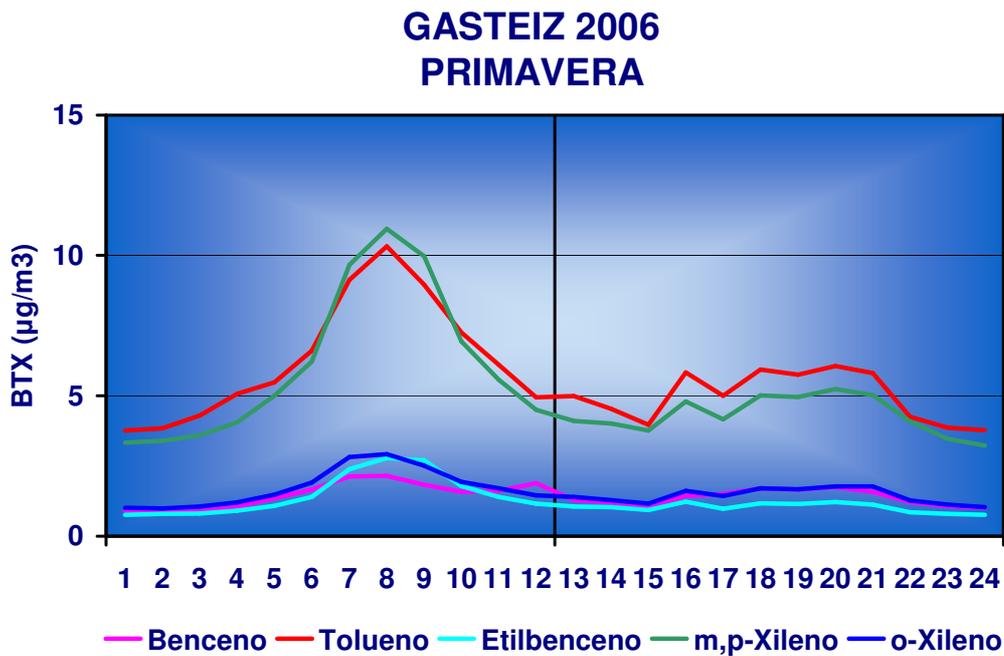


**Figura 2.** Diagrama de cajas de distribución de las concentraciones de COV en la estación de Gasteiz durante la primavera el año 2006,

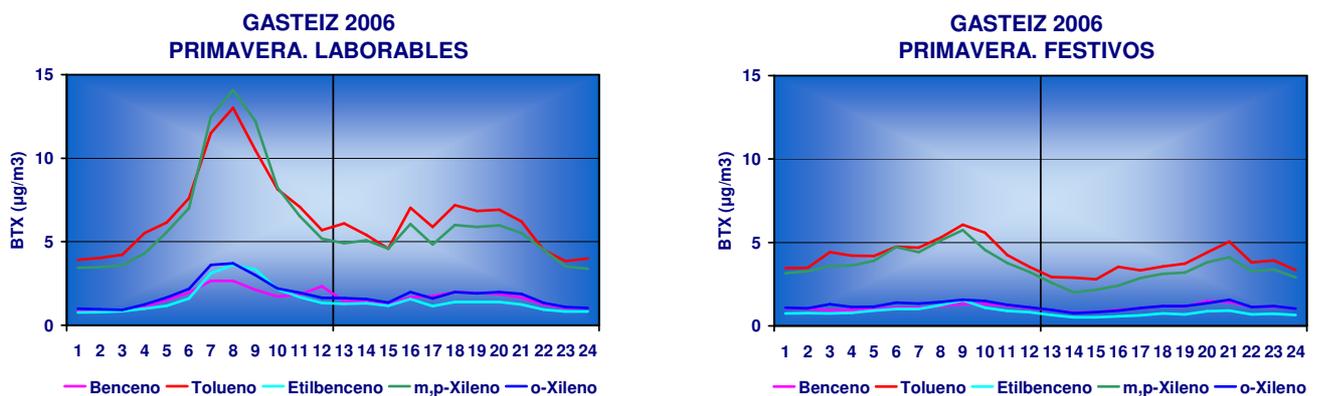
Un aspecto a tener en cuenta es que al calcular los valores promedios por horas se están promediando no sólo periodos con características dispersivas claramente diferentes, sino también periodos con emisiones sustancialmente distintas. Así la intensidad de tráfico, y por tanto las emisiones de COV, en los días festivos pueden modificarse respecto a los días laborables.

Para ilustrar este hecho, en la figura 4 se analizan por separado las concentraciones promedio de COV los días laborables y los festivos en la estación de Gasteiz. Se observa como las emisiones de COV en los días festivos disminuyen claramente, de tal forma que el perfil diario festivo presenta, en general, promedios

más bajos de concentración, en los que prácticamente llega a desaparecer el pico de la mañana. El perfil diario laborable, presenta los promedios más altos de concentración, sobre todo en el pico de mañana.



**Figura 3.** Evolución de las concentraciones promedio, por horas, de los COV medidos durante la primavera del año 2006 en la estación de Gasteiz (Araba).

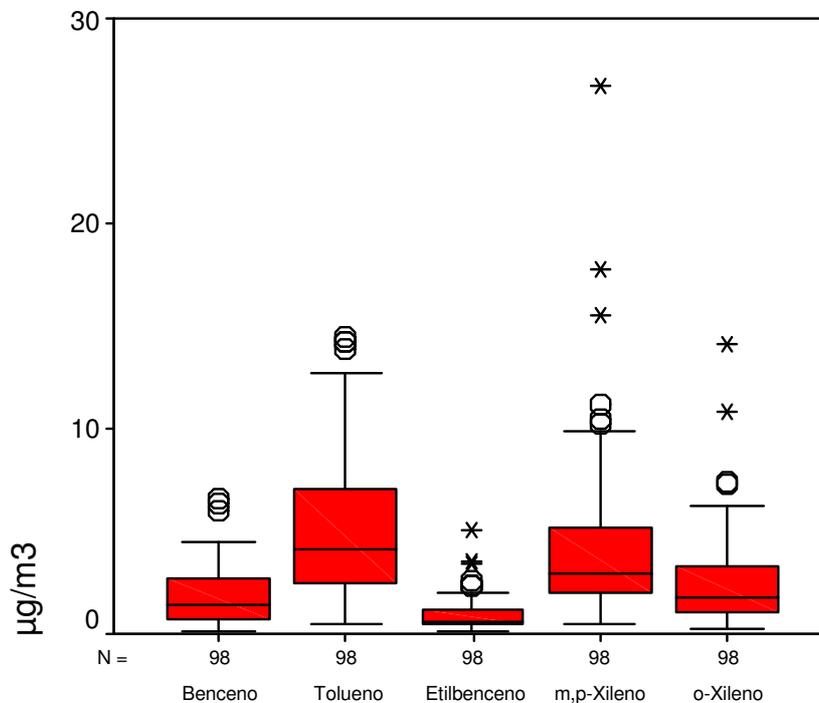


**Figura 4.** Evolución de las concentraciones promedio, por horas, de los COV medidos durante la primavera del año 2006 en la estación de Gasteiz (Araba). Diferencias entre días laborables y festivos.

En la estación de Abanto, se puede observar una distribución de concentraciones (ver figura 5) en la que el tolueno presenta las mayores concentraciones, seguido de m,p-xilenos, y en la que destacan las elevadas concentraciones relativas de o-xileno, respecto a etilbenceno.

## Abanto 2006

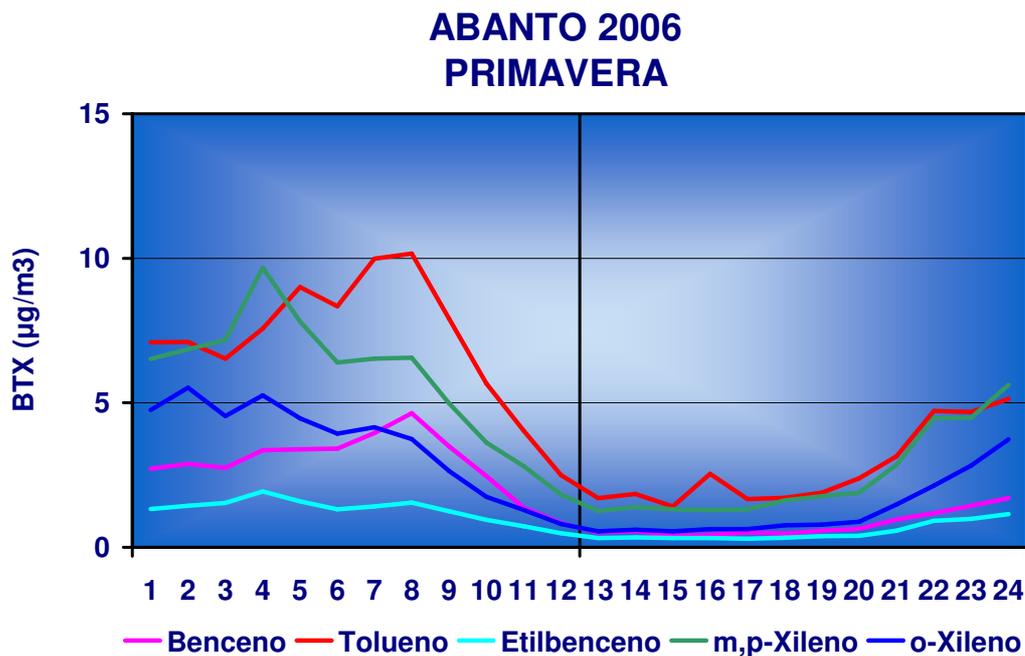
### Primavera



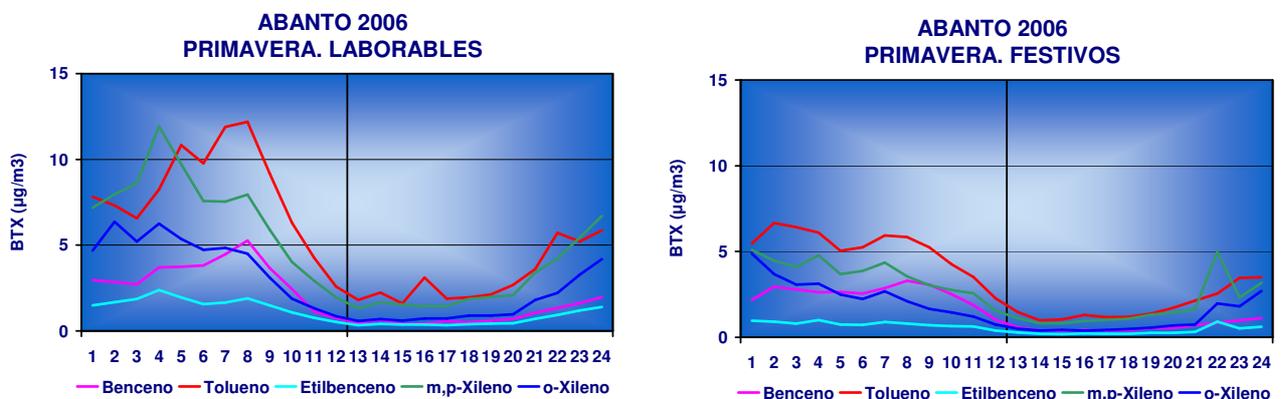
**Figura 5.** Diagrama de cajas de distribución de las concentraciones de COV en la estación de Abanto durante la primavera el año 2006,

En general, lo que se ha visto en la evolución de las concentraciones promedio, por horas con estos datos preliminares, son elevadas concentraciones de los 5 COV durante el periodo nocturno en Abanto (figura 6). Desde primeras horas del día y hasta alrededor de las 8 UTC, todos los COV determinados presentan las mayores concentraciones, que disminuyen drásticamente a partir de las 8 UTC para aumentar de nuevo a últimas horas de la tarde-noche. Al igual que en el caso

anterior también se analizan por separado las concentraciones promedio de COV los días laborables y los festivos en la estación de Abanto (figura 7). En principio, se observa como las emisiones de COV en los días festivos disminuyen aunque no desaparecen.



**Figura 6.** Evolución de las concentraciones promedio, por horas, de los COV medidos durante la primavera del año 2006 en la estación de Abanto (Bizkaia).



**Figura 7.** Evolución de las concentraciones promedio, por horas, de los COV medidos durante la primavera del año 2006 en la estación de Abanto (Bizkaia). Diferencias entre días laborables y festivos

### **3. Determinación de COV tóxicos y precursores de ozono**

Muchos COV procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas participan en reacciones químicas atmosféricas que, junto con los óxidos de nitrógeno y la presencia de radiación solar, son los principales precursores de ozono troposférico y otros oxidantes fotoquímicos. Hay que tener en cuenta la composición cualitativa de la mezcla de compuestos orgánicos en la atmósfera, ya que unos COV reaccionan más eficazmente que otros, es decir que tienen entre sí diferente capacidad de generación de oxidantes fotoquímicos, como consecuencia de sus distintas reactividades y estructura. Entre ellos el ozono suele ser considerado como el más importante debido a las altas concentraciones del mismo que pueden alcanzarse (hasta varios cientos de ppb) y a los importantes efectos documentados en la salud humana, plantas y materiales.

El Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente traspone al ordenamiento jurídico español la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en aire ambiente. Este Real Decreto establece objetivos a largo plazo, valores objetivo, un umbral de alerta y un umbral de información para las concentraciones de ozono en aire ambiente, que crean una serie de obligaciones a los Estados miembros.

Establece asimismo las normas y criterios que deberán tenerse en cuenta para la medición de las concentraciones de ozono y de sus sustancias precursoras, los óxidos de nitrógeno y los COV. Concretamente, el Real Decreto 1796/2003, en materia de notificación de información de las sustancias precursoras del ozono, obliga incluir los COV apropiados y recomienda medir 30 COV individuales y el parámetro hidrocarburos totales no metánicos (que se marcan en la tabla 4).

**Tabla 4.** Lista de los 62 COV identificados y cuantificados. Los COV marcados son los que el Real Decreto 1796/2003 relativo al ozono en el aire ambiente recomienda medir.

COLUMNA PLOT		COLUMNA BPI	
N° Pico	Compuesto	N° 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
		63	NMHC(*)

(\*) Hidrocarburos totales no metánicos

Algunos de estos COV son conocidos por su carácter tóxico y/o carcinógeno. Las necesidades de vigilancia y evaluación de la calidad del aire ambiente, propician que los sistemas automáticos de medida de precursores,

puedan atender a la vigilancia de algunos COV tóxicos. Así el sistema de medida de compuestos orgánicos volátiles, VOC Ozone Precursors Analyzer System, de la casa Perkin Elmer, permite determinar los COV tóxicos que aparecen enumerados en la Tabla 5.

*Tabla 5. Lista de los principales COV tóxicos determinados*

<b>1,3-butadieno</b>	<b>2,2,4-trimetilpentano</b>	<b>m&amp;p-xileno</b>
<b>n-hexano</b>	<b>Tolueno</b>	<b>estireno</b>
<b>benceno</b>	<b>Tetracloroetano</b>	<b>o-xileno</b>
<b>tricloroetano</b>	<b>Etilbenceno</b>	<b>isopropilbenceno</b>

En la CAPV el sistema cromatográfico de medida automática de COV tóxicos y precursores de ozono, VOC Ozone Precursors Analyzer System, de la casa Perkin Elmer, ha estado operando de forma continua en una caseta de intemperie acondicionada al efecto, ubicada en la proximidades del centro de interpretación del Parque Natural de Valderejo en la localidad de Lalastra (Araba), durante el año 2005. Tras su reubicación y traslado a las inmediaciones de la estación Zorroza parque (Bizkaia), el sistema ha sido puesto a punto y desde enero de 2006 opera de forma continua. La estación Zorroza parque cubre un área con influencia urbana e industrial. El sistema de medida VOC Ozone Precursor Analyzer System, de PERKIN ELMER consta de los siguientes elementos:

- CROMATÓGRAFO DE GASES DE PERKIN ELMER CG AUTOSYSTEM XL
- EQUIPO DE TOMA DE MUESTRA (AIR SAMPLER)
- DESORCIÓN TÉRMICA (ATD 400)
- INTERFASE (PE NELSON MODEL 970 INTERFASE)
- ORDENADOR, PC

- GASES
- AIRE ACONDICIONADO
- SOFTWARE TOTALCHROM

El equipo VOC Ozone Precursors Analyzer System, de la casa Perkin Elmer tiene algunas características que lo hacen adecuado para los objetivos marcados como son:

- Permite una correcta separación de los compuestos existentes en el aire desde la fracción C2 a la C10.
- Dispone de un sistema de toma de muestra que posibilita la operación automática del equipo.
- Dispone de un sistema Peltier de preconcentración de la muestra que permite trabajar sin nitrógeno líquido.
- Dispone de un cromatógrafo equipado con dos columnas y dos detectores gemelos que posibilitan una mejor separación y tiempos de análisis menores.

El sistema cromatográfico automático en línea, Ozone Precursors Analyzer System, de Perkin-Elmer, se ha optimizado previamente para lograr la medida automática de 62 COV (C2-C10), en cada muestra de aire ambiente, cada hora durante las 24 horas del día. Los COV presentes en aire ambiente se recogen cada hora en el ATD 400 y para su análisis los COV retenidos se transfieren al cromatógrafo.

Ha sido necesario crear una secuencia de operación rutinaria del sistema de manera que el computador almacene cada hora los datos en bruto en el disco duro, en forma de 2 cromatogramas o archivos de extensión “.raw”. Estos dos cromatogramas se han procesado en tiempo real, con un método que se ha creado para la correcta adquisición, procesado y calibrado del sistema, preparado para

identificar y cuantificar COV ligeros desde el etano hasta el isopreno (27 COV), y otro método distinto optimizado para identificar y cuantificar COV más pesados (35 COV), desde el n-hexano hasta el p-dietilbenceno, tal como está previsto en la secuencia activa que controla los análisis.

También ha sido necesario comprobar el correcto funcionamiento del método de procesado, y en ocasiones, se ha ajustado para la correcta identificación y cuantificación de los 62 COV analizados en las muestras recogidas cada hora. Dado el gran volumen de información que se genera cada hora, ha sido necesario emplear una metodología de validación específica. De esta manera la base de datos generada, es consistente, representativa de las concentraciones de COV en ambiente y adecuada para los usos habituales que se prevén.

Se cuenta con una experiencia de más de 5 años en control de calidad de datos de COV precursores de ozono, empleando una metodología de validación original, desarrollada siguiendo las indicaciones que la USEPA utiliza en la operación de rutina de sus estaciones PAMS americanas, y que consiste básicamente en:

- Test de rutina sobre muestras de gases de calibración, que incluye la verificar la autocalibración del sistema, revisando la identificación y cuantificación de los picos cromatográficos presentes en la muestra patrón.
- Test de rutina sobre muestras de aire ambiente, establecidas para realizar un seguimiento continuado de los análisis cromatográficos.
- Test de validación de datos de 62 COV determinados en cada muestra de aire ambiente.

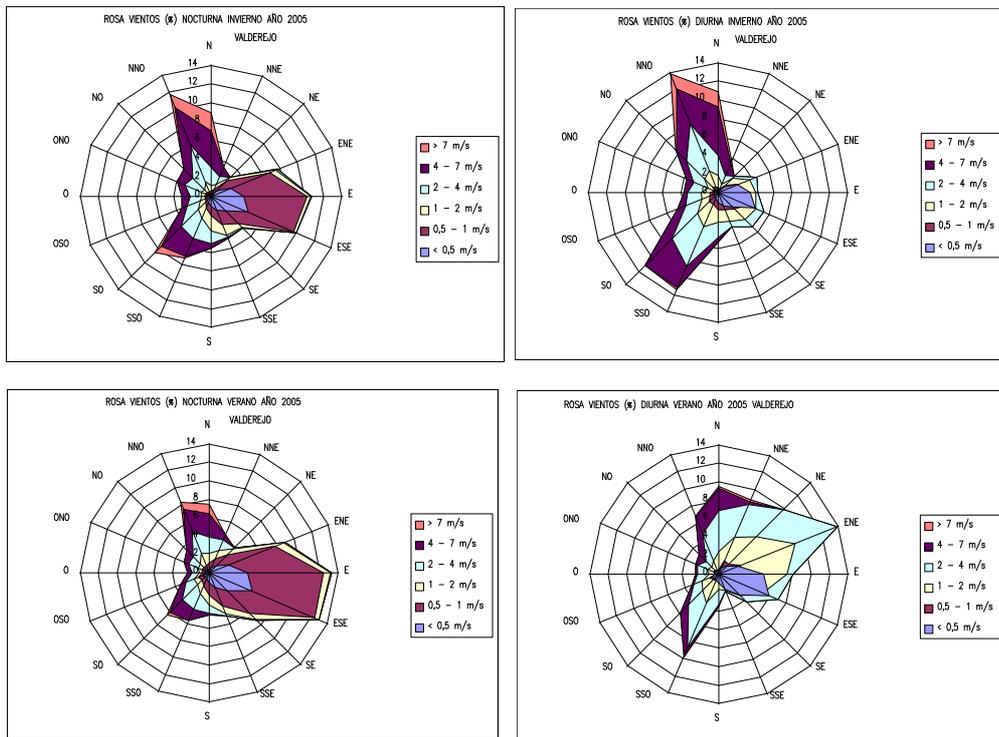
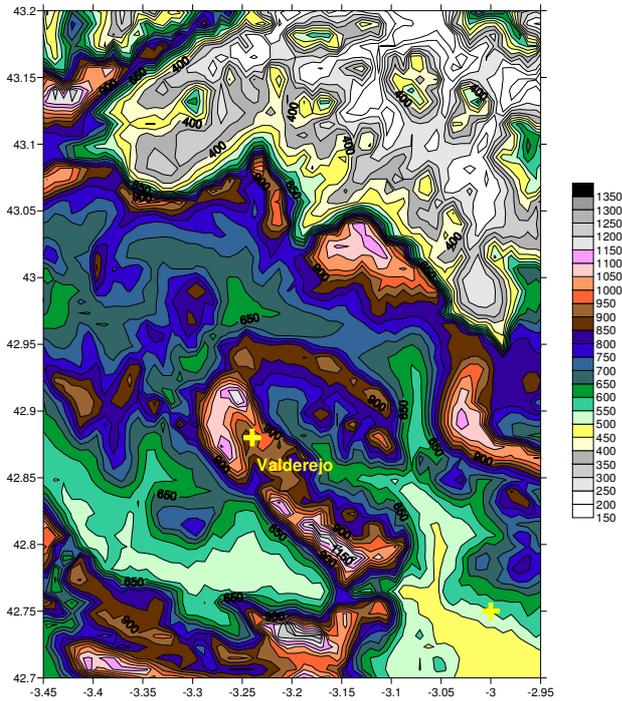
Como ya se ha comentado anteriormente, durante el año 2005 el sistema cromatográfico, VOC Ozone Precursors Analyzer System, ha estado operando de forma continua en una caseta de intemperie acondicionada al efecto, ubicada en la

proximidades del centro de interpretación del Parque Natural de Valderejo en la localidad de Lalastra (Araba). El Parque Natural de Valderejo se encuentra situado en el extremo occidental de la provincia de Álava, en su límite con Burgos, y se encuentra alejado entre 65-70 Km. como mínimo de los principales núcleos urbanos de la zona.

Para apreciar con mayor detalle la compleja topografía de la zona se incluye el siguiente mapa al que se le han superpuesto las rosas de viento (16 rumbos) calculadas a partir de los datos adquiridos en el propio emplazamiento (figura 8).

Los vientos predominantes en el período nocturno (izquierda) son del ENE-E-ESE flojos sobre todo en verano y del NNO-N y SO-SSO fuertes sobre todo en invierno. Los primeros parecen corresponderse a flujos de derrame gravitacional por la ladera hacia el fondo del valle.

En el periodo diurno se observan grandes diferencias entre invierno y verano predominando en invierno los vientos del NNO-NO fuertes y SO-SSO con velocidades también altas, y en verano predominio de los vientos flojos del ENE (en general del 1er cuadrante) aunque se den los vientos del SSO y N más fuertes con una frecuencia apreciable. La gran frecuencia de vientos del 1er cuadrante en el periodo diurno del semestre estival hace pensar en la influencia de las brisas de mar junto a los tirones que pudieran provocar las bajas presiones relativas formadas en la meseta castellano-leonesa. Es en estas situaciones cuando se acentuaría la influencia de las emisiones de la cuenca del río Nervión canalizadas por la cuenca alta del mismo así como por la cuenca del río Kadagua.



*Figura 8. Mapa topográfico de la zona y representación de las rosas de viento (16 rumbos) estratificadas por rangos de velocidad de viento y separadas por período nocturno (izquierda) y diurno (derecha) así como período invernal (arriba) y estival (abajo).*

Se presenta a continuación un resumen estadístico de los resultados obtenidos para cada COV medido con los siguientes descriptivos: valor mínimo, valor máximo, fecha y hora en la que se ha producido el valor máximo, los valores de la mediana, la media y la desviación típica y por último, para cada compuesto el número de datos válidos con que se ha confeccionado la estadística.

TABLA 6. RESUMEN DE RESULTADOS ENERO-NOVIEMBRE 2005. PARQUE NATURAL DE VALDEREJO							
Compuesto	Mínimo ppbv	Máximo ppbv	Fecha y Hora del máximo	Mediana ppbv	Media ppbv	Desv std	Nº Datos válidos
<b>etano</b>	0,28	4,39	27 feb 05 06:00	1,38	1,43	0,66	5941
<b>eteno</b>	<LD	5,65	05 feb 05 04:00	0,11	0,18	0,25	5941
<b>propano</b>	<LD	4,51	14 abr 05 03:00	0,41	0,51	0,40	5941
<b>propeno</b>	<LD	0,99	05 feb 05 04:00	0,05	0,06	0,06	5941
<b>isobutano</b>	<LD	2,12	22 jul 05 12:00	0,08	0,10	0,09	5941
<b>n-butano</b>	<LD	4,79	22 jul 05 12:00	0,14	0,19	0,17	5941
<b>acetileno</b>	<LD	2,61	05 feb 05 04:00	0,19	0,24	0,19	5941
<b>trans-2-buteno</b>	<LD	0,21	25 ago 05 15:00	<LD	0,02	0,02	5695
1-buteno	<LD	0,22	29 abr 05 20:00	<LD	0	-	5695
<b>isobuteno</b>	<LD	0,26	08 oct 05 18:00	0,05	0,05	0,02	5644
cis-2-buteno	<LD	0,09	24 jul 05 07:00	<LD	0	-	5644
ciclopentano	<LD	0,04	21 jul 05 17:00	<LD	0	-	5695
<b>isopentano</b>	<LD	0,96	29 abr 05 11:00	0,06	0,08	0,07	5695
<b>n-pentano</b>	<LD	0,7	15 jun 05 15:00	0,04	0,05	0,05	5695
<b>1,3-butadieno</b>	<LD	0,49	31 jul 05 04:00	<LD	0,02	0,02	5466
propino	-	-	-	-	-	-	-
3-metil-1-buteno	<LD	0,04	08 may 05 20:00	<LD	0	-	5201
ciclopenteno	-	-	-	-	-	-	-
trans-2-penteno	<LD	0,06	08 oct 05 18:00	<LD	0	-	5201
2-metil-2-buteno	<LD	0,06	31 mar 05 09:00	<LD	0	-	5150
1-penteno	<LD	0,09	29 abr 05 11:00	<LD	0	-	5201
cis-2-penteno	<LD	0,03	10 ene 05 06:00	<LD	0	-	5201
2,2-dimetilbutano	<LD	0,02	06 ene 05 11:00	<LD	0	-	4868
2,3-dimetilbutano	<LD	0,03	02 feb 05 17:00	<LD	0	-	4868
2-metilpentano	<LD	0,33	02 feb 05 17:00	<LD	0,01	0,02	4868
3-metilpentano	<LD	0,5	02 feb 05 17:00	<LD	0,01	0,01	4868
<b>isopreno</b>	<LD	0,82	14 jul 05 19:00	<LD	0,04	0,08	4868

TABLA 7. RESUMEN DE RESULTADOS ENERO-NOVIEMBRE 2005. PARQUE NATURAL DE VALDEREJO							
Compuesto	Mínimo ppbv	Máximo ppbv	Fecha y Hora del máximo	Mediana ppbv	Media ppbv	Desv std	Nº Datos válidos
n-hexano	<LD	0,98	02 feb 05 17:00	<LD	0,01	0,03	5854
metilciclopentano	<LD	0,29	02 feb 05 17:00	<LD	0	-	5854
2,4-dimetilpentano	<LD	0,02	02 feb 05 17:00	<LD	0	-	5854
<b>benceno</b>	<LD	0,69	05 feb 05 04:00	0,05	0,07	0,06	5854
ciclohexano	<LD	0,71	04 may 05 06:00	<LD	0,01	0,05	5854
2-metilhexano	<LD	0,05	15 jun 05 15:00	<LD	0	-	5853
2,3-dimetilpentano	<LD	0,04	10 oct 05 10:00	<LD	0	-	5854
3-metilhexano	<LD	0,07	15 jun 05 15:00	<LD	0	-	5854
tricloroetileno	<LD	0,1	15 jul 05 19:00	<LD	0	-	5854
1-hepteno	-	-	-	-	-	-	-
2,2,4-trimetilpentano	<LD	0,18	08 oct 05 18:00	<LD	0	-	5854
n-heptano	<LD	0,09	15 jun 05 15:00	<LD	0	-	5854
metilciclohexano	<LD	0,07	15 jul 05 19:00	<LD	0	-	5854
2,3,4-trimetilpentano	<LD	0,06	08 oct 05 17:00	<LD	0	-	5854
<b>tolueno</b>	<LD	2,03	22 jul 05 09:00	0,05	0,08	0,09	5854
2-metilheptano	<LD	0,06	15 jul 05 19:00	<LD	0	-	5854
3-metilheptano	<LD	0,04	08 oct 05 18:00	<LD	0	-	5854
n-octano	<LD	0,08	31 ago 05 13:00	<LD	0	-	5854
tetracloroetileno	<LD	0,12	17 jun 05 19:00	<LD	0	-	5854
etilbenceno	<LD	0,2	15 ene 05 15:00	<LD	0,01	0,02	5854
<b>m&amp;p-xileno</b>	<LD	0,57	15 ene 05 15:00	<LD	0,02	0,04	5854
estireno	<LD	0,56	15 ene 05 20:00	<LD	0	-	5803
o-xileno	<LD	0,19	08 oct 05 18:00	<LD	0,01	0,01	5854
n-nonano	<LD	0,29	31 ago 05 13:00	<LD	0	-	5854
isopropilbenceno	<LD	0,07	16 ene 05 12:00	<LD	0	-	5803
n-propilbenceno	<LD	0,12	14 ene 05 14:00	<LD	0	-	5803
<b>m-etiltolueno</b>	<LD	1,07	11 jun 05 19:00	<LD	0,02	0,05	5803
p-etiltolueno	<LD	0,18	14 ene 05 14:00	<LD	0	-	5803
1,3,5-trimetilbenceno	<LD	0,2	14 ene 05 14:00	<LD	0	-	5803
o-etiltolueno	<LD	0,15	14 ene 05 14:00	<LD	0	-	5803
1,2,4-trimetilbenceno	<LD	0,91	14 ene 05 14:00	<LD	0	-	5803
n-decano	<LD	0,43	31 ago 05 13:00	<LD	0	-	5803
1,2,3-trimetilbenceno	<LD	0,05	31 ago 05 13:00	<LD	0	-	5803
m-dietilbenceno	<LD	0,05	16 ene 05 14:00	<LD	0	-	5803
p-dietilbenceno	<LD	0,05	16 ene 05 14:00	<LD	0	-	5803

Como se puede observar, los valores medios se encuentran todos por debajo de 1 ppbv, excepto el etano con un promedio de 1,43 ppbv, siendo de destacar el hecho de tan sólo 17 compuestos, que se marcan en negrita, presentan un valor promedio por encima de sus correspondientes límites de detección. Esto es de

esperar en una atmósfera rural de fondo y confirma la elección del emplazamiento como característico de una atmósfera de fondo. Entre los compuestos de más de 5 átomos de carbono tan solo el benceno, tolueno, m,p-xileno y m-etiltolueno, presentan promedios por encima de su límite de detección.

En general, no es posible especificar rangos absolutos de concentración en los que deban situarse las concentraciones de COV en el aire ambiente ya que, como su tiempo de vida en la atmósfera es relativamente corto comparado con los tiempos de mezcla, no existe un límite inferior teórico. Una excepción es el etano. Como su tiempo de vida fotoquímico es de unos 10 días, las medidas indican que la concentración mínima que puede encontrarse en la troposfera del Hemisferio Norte es de unas 0,3 ppbv y este valor podría ser tomado como un límite inferior teórico para el etano. En nuestro caso, en Valderejo el valor mínimo registrado de concentración horaria de etano ha sido de 0,28 ppbv.

Los resultados indican que todos los compuestos varían entre su límite de detección y valores que no han superado en ningún caso las 5 ppbv. La única excepción es el etano, para el cual se han registrado valores de 5,65 ppbv el 05 de febrero de 2005 a las 04 horas.

En general, los valores máximos anuales generalmente no se registran de forma simultánea para todos los compuestos. Como puede observarse en las correspondientes tablas, para cada compuesto el máximo anual se ha efectuado en fechas y horas diferentes. En ocasiones, se observan máximos simultáneos de varias especies, como consecuencia del impacto en la zona de episodios de altas concentraciones de ciertos compuestos.

Las desviaciones estándar calculadas son bastante pequeñas, aunque en muchos casos son del mismo orden que el valor promedio, e incluso superiores, indicando la alta variabilidad de las concentraciones. Por otra parte la mediana es siempre inferior a la media, lo cual concuerda con el tipo de distribución sesgada que

cabe esperar cuando se miden promedios horarios de contaminantes atmosféricos a lo largo de varios meses (de tipo logarítmico normal o exponencial).

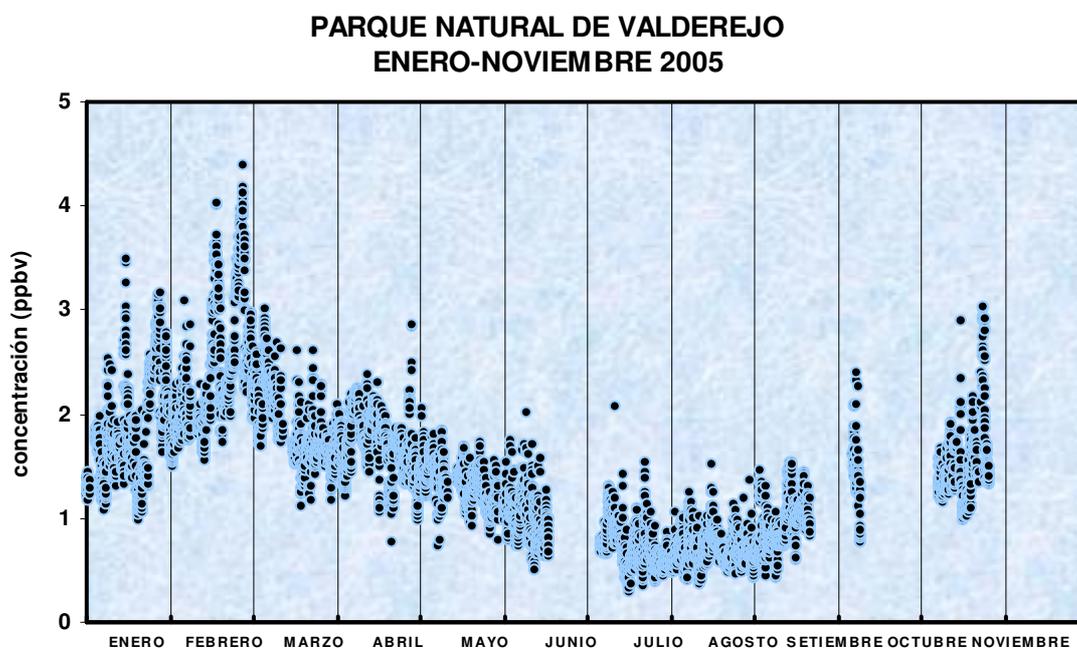
Algunos de estos COV son conocidos por su carácter tóxico y/o carcinógeno. Las necesidades de vigilancia y evaluación de la calidad del aire ambiente, propician que los sistemas automáticos de medida de precursores, puedan atender a la vigilancia de algunos COV tóxicos. La disponibilidad de los datos de concentración ambiente de dichos contaminantes atmosféricos es esencial para cualquier evaluación de riesgo. En la tabla 8 se presenta la concentración promedio anual de los principales COV tóxicos determinados.

*Tabla 8. Concentración promedio anual de los principales COV tóxicos determinados. Valderejo2005.*

Compuesto	Concentración promedio (ppbv)
1,3-butadieno	0,02
n-hexano	0,01
benceno	0,07
tricloroeteno	< LD
2,2,4-trimetilpentano	< LD
tolueno	0,08
tetracloroeteno	< LD
etilbenceno	0,01
m&p-xileno	0,02
estireno	< LD
o-xileno	0,01
isopropilbenceno	< LD

La evolución estacional de algunos compuestos que se miden en el Parque Natural de Valderejo, se muestra a continuación mediante la representación de las series temporales completas de valores horarios. En todas ellas, los huecos corresponden a periodos transitorios sin datos. Como puede verse todos los compuestos seleccionados muestran algún tipo de ciclo estacional.

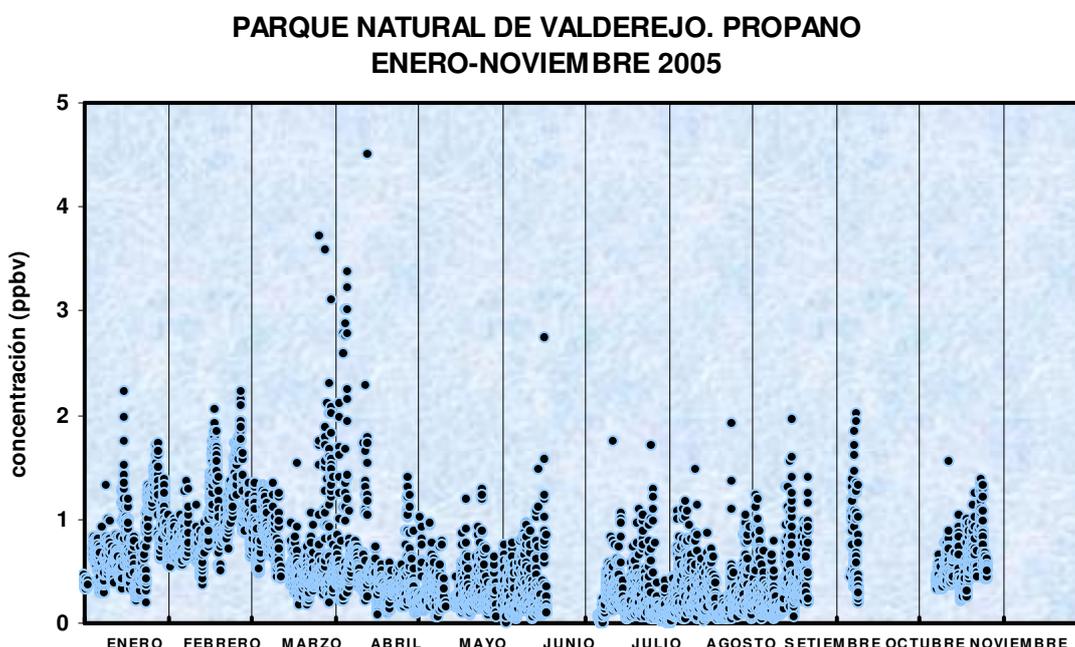
Entre las parafinas, destaca la evolución del etano (figura 9), constituyente traza de la atmósfera natural, que durante los meses de otoño-invierno tiene un promedio de 2 ppbv mientras que en primavera-verano disminuye hasta 1 ppbv.



*Figura 9. Evolución anual del etano. Valderejo 2005*

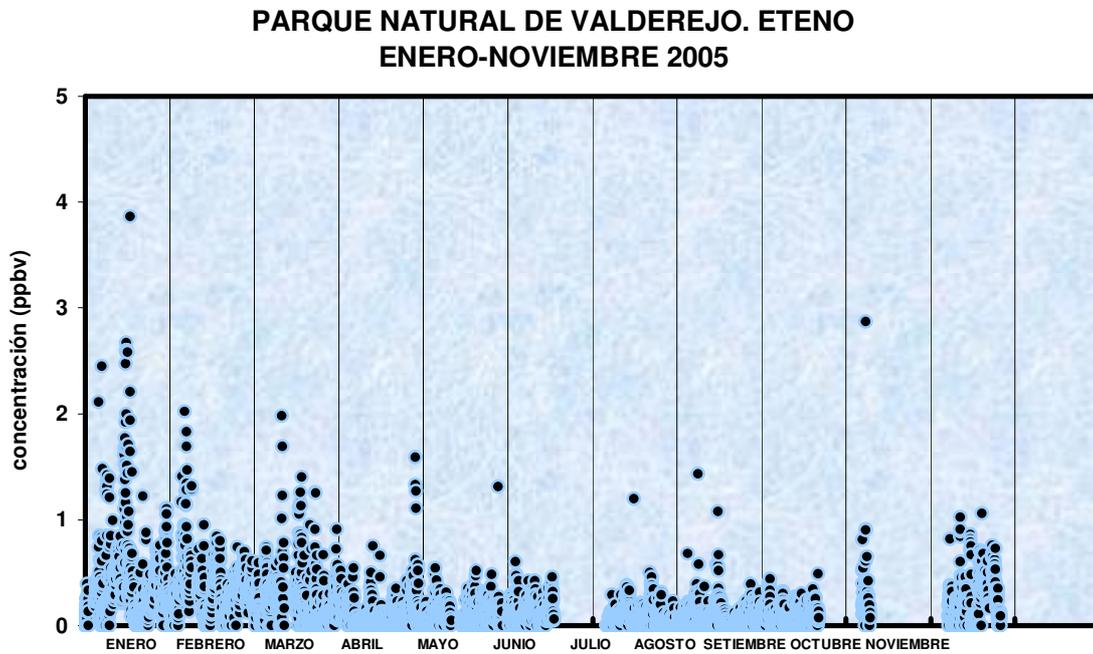
El propano, otro de los compuestos más abundantes en Valderejo, presenta variaciones apreciables a lo largo del año (figura 10). Durante el invierno tiene un promedio entre 0,5 ppbv y 1 ppbv. En verano disminuye alcanzando valores por debajo del límite de detección en muchas ocasiones. En general, el propano está muy correlacionado con el etano, como se verá más adelante en el apartado de correlaciones, lo cual significa que ambos proceden fundamentalmente de las

mismas fuentes. Sin embargo, es de destacar como siempre se registran concentraciones de etano  $>0.3$  ppbv, incluso aunque las de propano y otros COV sean casi nulas, algo que caracteriza el valor de fondo de etano en estas latitudes, que nunca puede ser inferior a  $0,3$  ppbv. En general, el resto de parafinas también adquieren mayores valores durante los meses de invierno que durante los del verano.

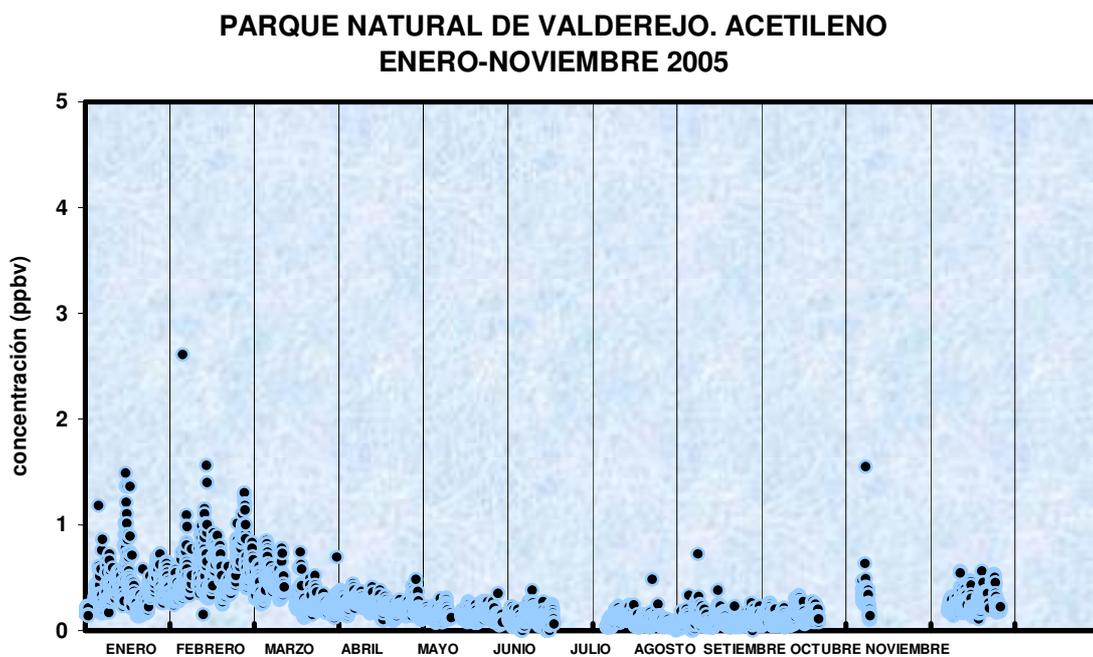


*Figura 10. Evolución anual del propano. Valderejo 2005*

Mientras las parafinas tiene un concentración de fondo, en cambio las olefinas tienen unas concentraciones por debajo del límite de detección, excepto en episodios. Se puede ver en la figura 11 como normalmente el eteno se encuentra por debajo de  $0,5$  ppbv, pero se distinguen bastante bien los episodios de altas concentraciones, muy poco habitual en áreas rurales, síntoma claro de contaminación por transporte .



*Figura 11. Evolución anual del eteno. Valderejo 2005*



*Figura 12. Evolución anual del acetileno. Valderejo 2005*

El acetileno es un compuesto clave para distinguir episodios de contaminación debidos al tráfico, siendo de gran aplicación en atmósferas urbanas. Es una de las olefinas antropogénicas características. Se puede apreciar en la figura 12 que en los meses de invierno tiene unas concentraciones promedio de 0,3 ppbv, alcanzando en los episodios incluso concentraciones mayores de 1,0 ppbv. En los meses de primavera-verano, de finales de abril a septiembre, las concentraciones disminuyen considerablemente.

En cuanto a los aromáticos, en las siguientes figuras se muestran los que adquieren unas concentraciones mayores a lo largo del año. El resto de compuestos aromáticos no superan en muchas ocasiones los límites de detección.

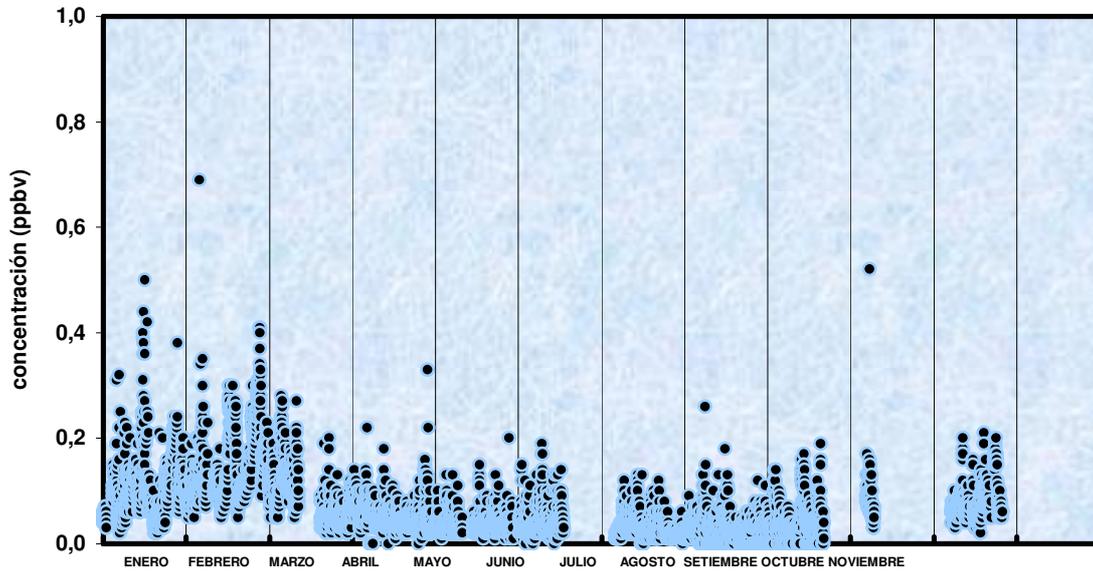
El benceno (figura 13) es un compuesto que mantiene un promedio en invierno de 0,1 ppbv y en verano de 0,5 ppbv. Sus fuentes son antropogénicas, tráfico especialmente.

El tolueno también es debido a tráfico encontrándose normalmente en proporción aproximada 3:1 con el benceno. El tiempo de vida del benceno en la atmósfera es mayor que el tolueno, por lo que si la relación es menor, podría indicar una masa de aire vieja, que ha sufrido transporte. El tolueno tiene un promedio cercano a 0,2 ppbv en invierno que disminuye a 0,05 en verano (figura 14).

El m,p-xileno tiene un promedio que no sobrepasa 0,1 ppbv en ninguna estación del año (figura 15).

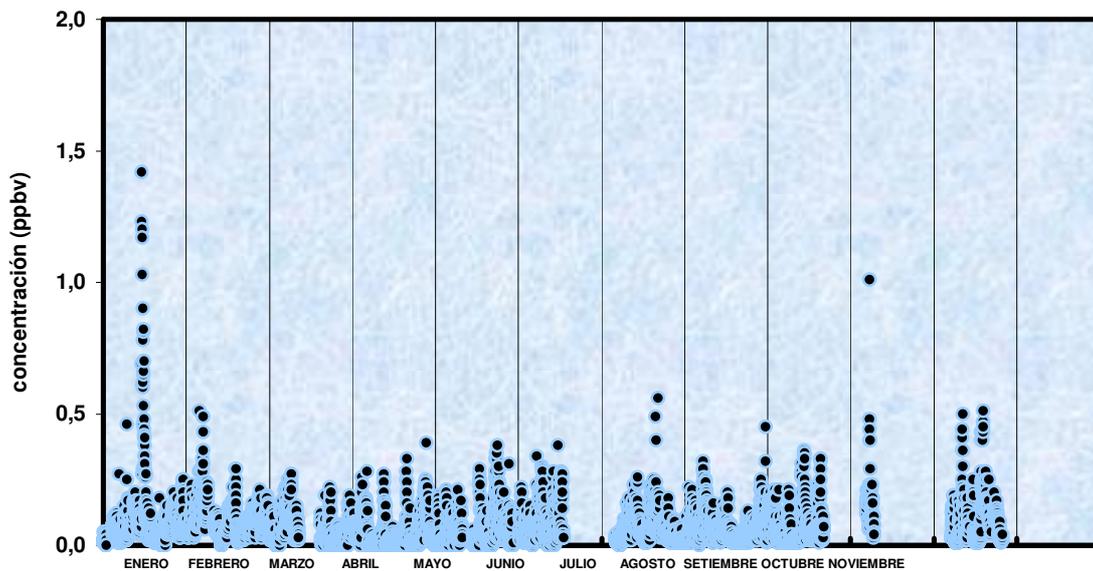
Por último, se presenta la serie temporal de valores horarios del compuesto orgánico volátil biogénico por excelencia: el isopreno. En invierno sus concentraciones están por debajo del límite de detección continuamente. A partir de mayo hasta septiembre la concentración empieza a aumentar debido al aumento de radiación y temperatura de los meses de verano (figura 16).

**PARQUE NATURAL DE VALDEREJO. BENCENO  
ENERO-NOVIEMBRE 2005**



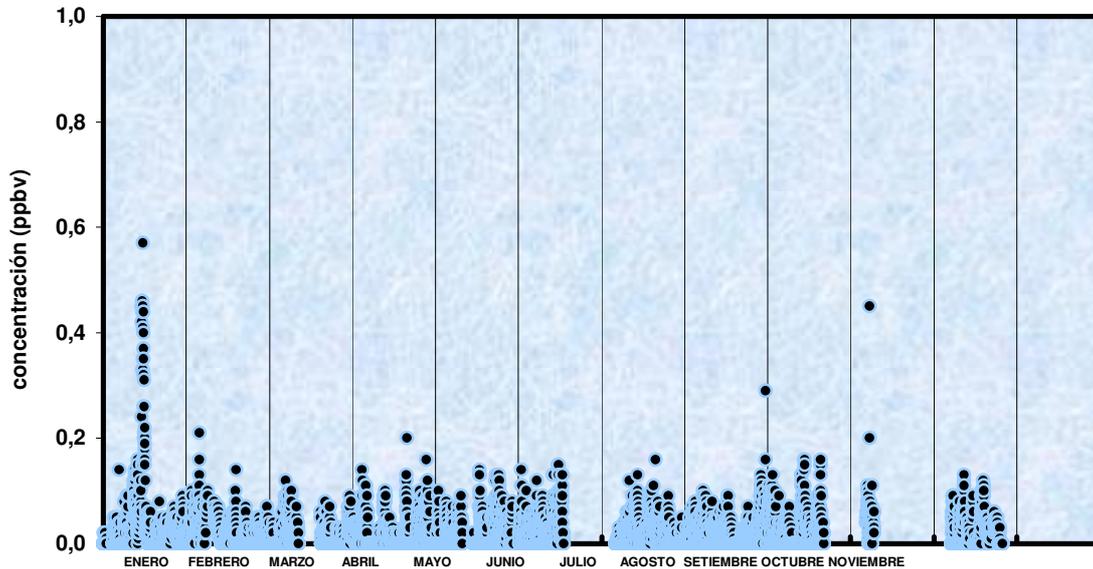
*Figura 13. Evolución anual del benceno. Valderejo 2005*

**PARQUE NATURAL DE VALDEREJO. TOLUENO  
ENERO-NOVIEMBRE 2005**



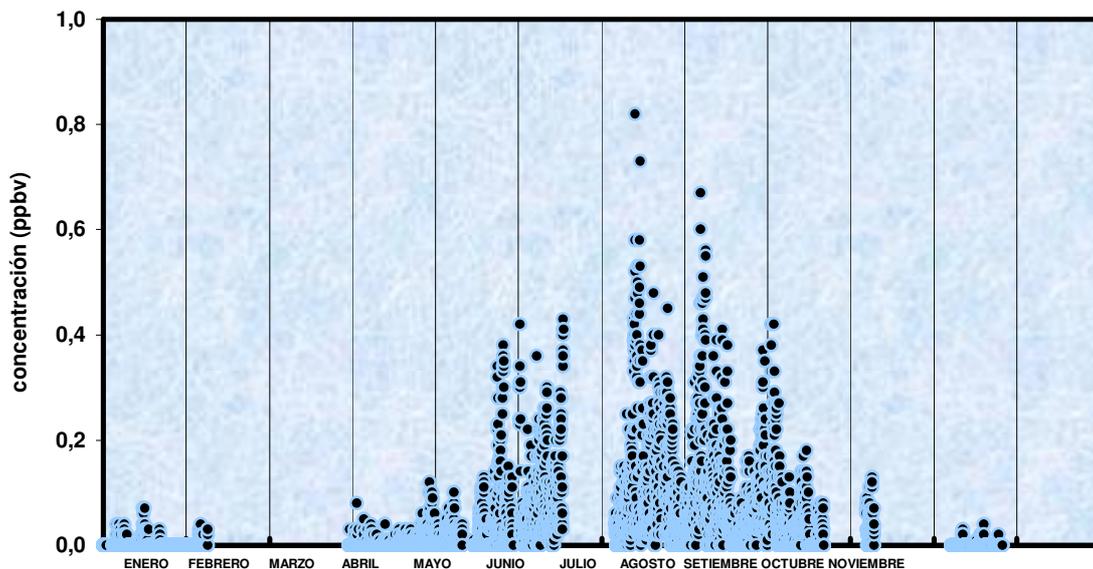
*Figura 14. Evolución anual del tolueno. Valderejo 2005*

**PARQUE NATURAL DE VALDEREJO. MPXILENO  
ENERO-NOVIEMBRE 2005**



*Figura 15. Evolución anual del m,p-xileno. Valderejo 2005*

**PARQUE NATURAL DE VALDEREJO. ISOPRENO  
ENERO-NOVIEMBRE 2005**



*Figura 16. Evolución anual del isopreno. Valderejo 2005*

La huella promedio de Valderejo se ha calculado trabajando con las concentraciones promedio anuales de los 62 COV medidos (ver figura 17). Como se puede observar, las concentraciones promedio más abundantes se corresponden con los COV más ligeros y entre los aromáticos destacan los BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno, m,p-xileno y o-xileno.

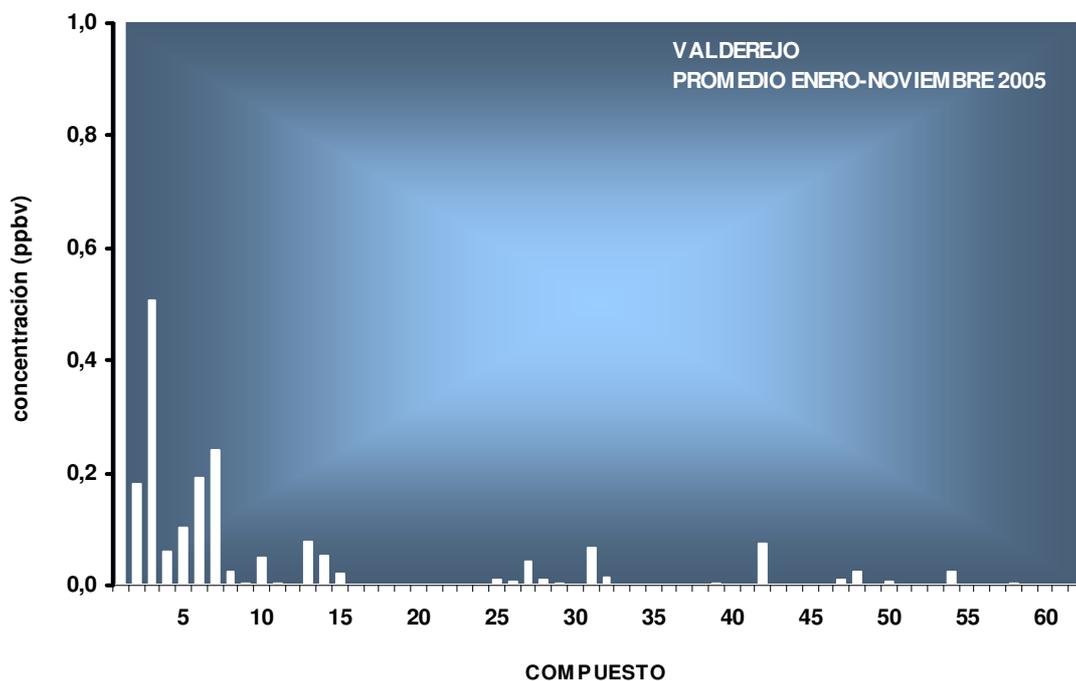


Figura 17. Huella promedio de Valderejo. Año 2005

Tras la reubicación y traslado del sistema cromatográfico automático en línea, Ozone Precursors Analyzer System, de Perkin-Elmer, a las inmediaciones de la estación Zorroza parque (Bizkaia), el sistema ha sido puesto a punto y desde enero de 2006 opera de forma continua. La estación Zorroza parque cubre un área con influencia urbana e industrial. En este nuevo emplazamiento, lo que se ha observado con los primeros datos es que la huella promedio se corresponde bastante bien con la observada en las emisiones de vehículos (figura 18). Sin embargo, se han

detectado episodios relacionados con valores puntuales altos de algunos COV, que actualmente están en estudio (figura 19).

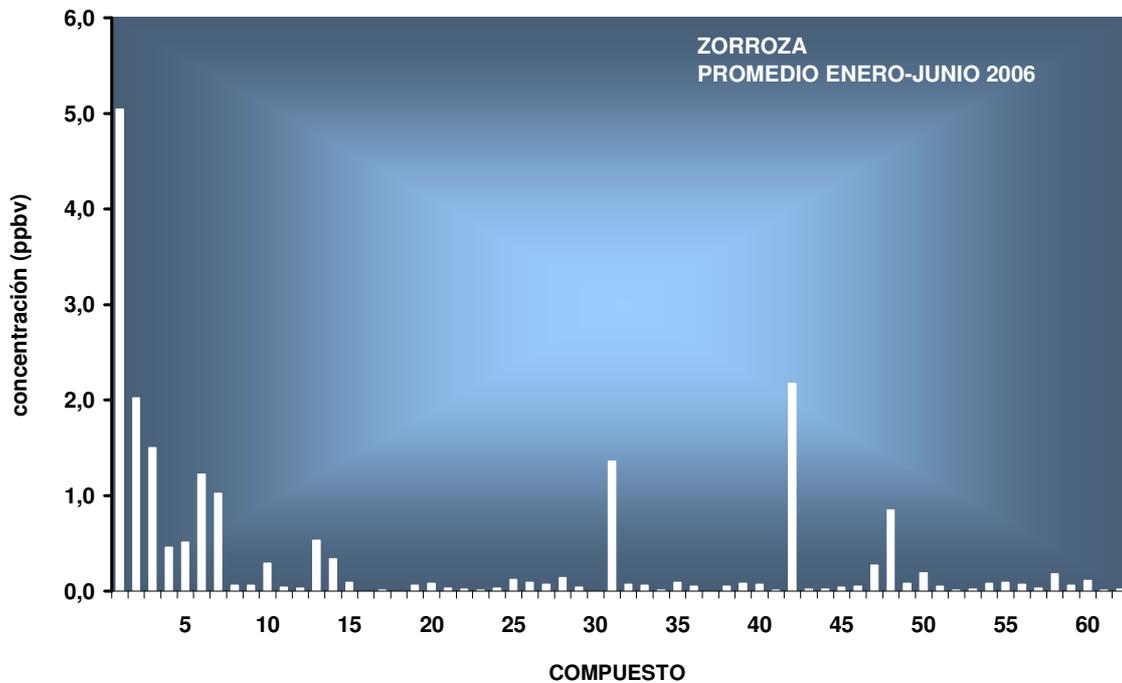
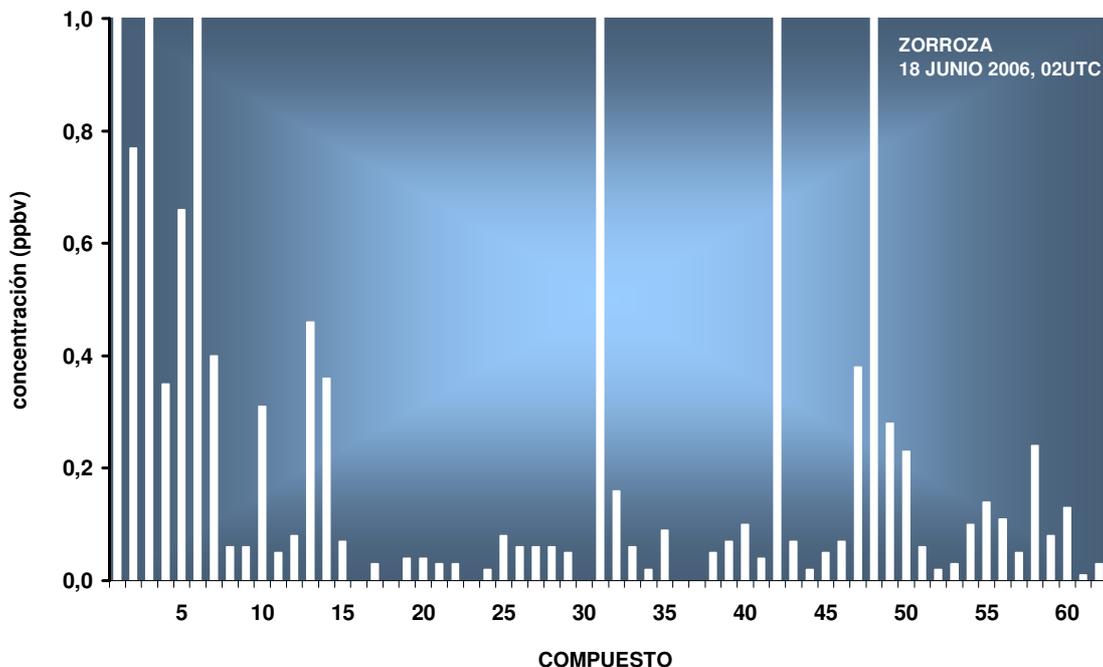


Figura 18. Huella promedio de Zorroza. Enero-Junio 2006.



Figuras 19. Huella característica de un tipo de episodio en Zorroza.