

Uso De Captadores Pasivos Para Medida De Dioxido De Nitrogeno Y Azufre Conforme A La Directiva 96/62/Ce Y Directiva 99/30/Ce

Autor principal: Juana María Delgado Saborit

Institución: University of Birmingham

Teléfono: 00447792717801

E-mail: delgadjm@bham.ac.uk

Otros autores: M. Angeles Querol-Balaguer (Universitat Jaume I), Vicente Esteve-Cano (Universitat Jaume I) & Markus Hangartner (Passam AG)

Resumen:

La Directiva 96/62/CE y Directiva 99/30/CE establecen cuatro regimenes diferentes de medida en zonas y aglomeraciones en función de la calidad del aire ambiente en cada zona:

- El régimen Tipo 1 se establece para aquellas zonas y aglomeraciones que superen el Umbral de Evaluación Superior estipulado en la legislación en el Anexo V de la Directiva 99/30/CE. Este Umbral de Evaluación Superior es el 60% del Valor Limite en el caso del SO₂ y el 80% del valor anual limite para el caso del NO₂. En este régimen se requieren medidas en continuo de ambos contaminantes.
- El régimen Tipo 2 se establece en aquellas zonas y aglomeraciones cuyos valores de calidad del aire ambiente se encuentren entre el Umbral de Evaluación Superior e Inferior. El Umbral de Evaluación Inferior definido en el Anexo V de la Directiva 99/30/CE es el 40% del Valor Limite en el caso del SO₂ y el 65% del Valor Limite anual para el caso del NO₂. Este régimen requiere una combinación de medidas en continuo de ambos contaminantes suplementada con modelización.
- El régimen Tipo 3 se establece en aquellas aglomeraciones cuyos valores de calidad del aire ambiente se encuentren por debajo Umbral de Evaluación Inferior. Este régimen requiere que en las aglomeraciones exista al menos una medida en continuo combinada con modelización, estimaciones objetivas o medidas indicativas.
- El régimen Tipo 4 se establece en aquellas zonas cuyos valores de calidad del aire ambiente se encuentren por debajo Umbral de Evaluación Inferior. Este régimen requiere medidas de la contaminación mediante modelización, estimaciones objetivas o medidas indicativas.

En los casos del Régimen Tipo 3 y 4 se pueden utilizar los captadores pasivos como técnica de medición de contaminantes.

En el presente estudio se presenta los mapas de iso-concentración de dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre obtenidos mediante el captador pasivo Passam en un área costero Mediterránea donde es de aplicación el Régimen 4 establecido por dichas Directivas.

1. INTRODUCCIÓN

La Directiva 96/62/CE (EU 1996) y Directiva 99/30/CE (EU 1999) establecen cuatro regímenes diferentes de medida en zonas y aglomeraciones en función de la calidad del aire ambiente en cada zona:

- El régimen Tipo 1 se establece para aquellas zonas y aglomeraciones que superen el Umbral de Evaluación Superior estipulado en la legislación en el Anexo V de la Directiva 99/30/CE. Este Umbral de Evaluación Superior es el 60% del Valor Limite en el caso del SO_2 y el 80% del valor anual limite para el caso del NO_2 . En este régimen se requieren medidas en continuo de ambos contaminantes.
- El régimen Tipo 2 se establece en aquellas zonas y aglomeraciones cuyos valores de calidad del aire ambiente se encuentren entre el Umbral de Evaluación Superior e Inferior. El Umbral de Evaluación Inferior definido en el Anexo V de la Directiva 99/30/CE es el 40% del Valor Limite en el caso del SO_2 y el 65% del Valor Limite anual para el caso del NO_2 . Este régimen requiere una combinación de medidas en continuo de ambos contaminantes suplementada con modelización.
- El régimen Tipo 3 se establece en aquellas aglomeraciones cuyos valores de calidad del aire ambiente se encuentren por debajo Umbral de Evaluación Inferior. Este régimen requiere que en las aglomeraciones exista al menos una medida en continuo combinada con modelización, estimaciones objetivas o medidas indicativas.
- El régimen Tipo 4 se establece en aquellas zonas cuyos valores de calidad del aire ambiente se encuentren por debajo Umbral de Evaluación Inferior. Este régimen requiere medidas de la contaminación mediante modelización, estimaciones objetivas o medidas indicativas.

En los casos del Régimen Tipo 3 y 4 se pueden utilizar los captadores pasivos como técnica de medición de del dióxido de nitrógeno y del dióxido de azufre.

En el presente estudio se presenta los mapas de iso-concentración de dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre obtenidos mediante el captador pasivo Passam en un área costero Mediterránea donde es de aplicación el Régimen 4 establecido por dichas Directivas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Área de Estudio

El área de estudio está localizada en La Plana de Castellón y sus alrededores (Figura 1). Dicha zona, situada en el Este de España, es un terreno semicircular delimitado por una franja montañosa de 700 metros de altura y por el Mar Mediterráneo al Este

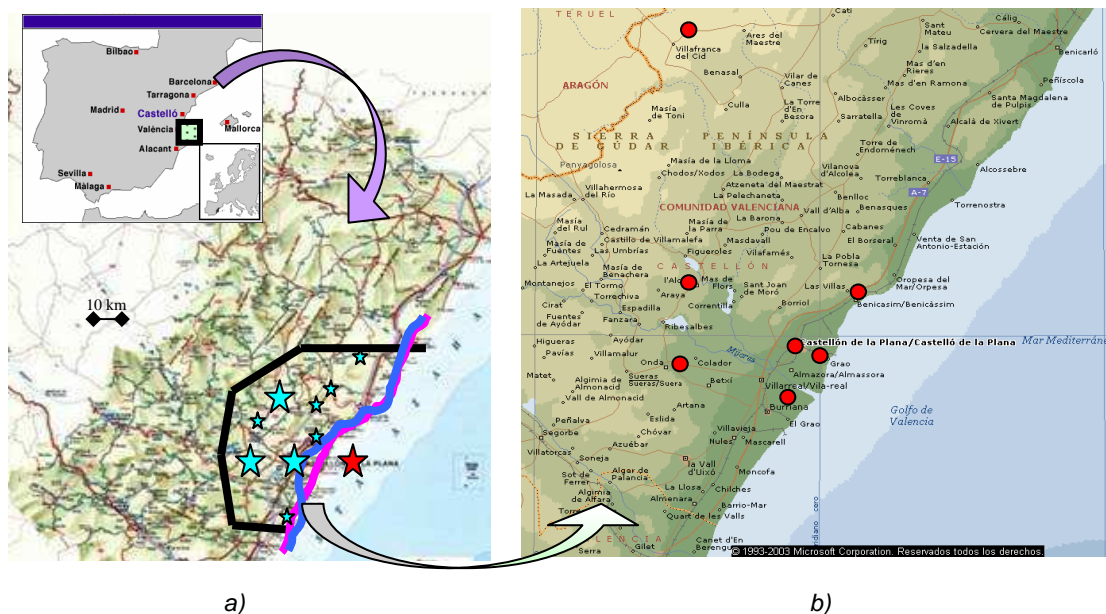


Figura 1. (a) Área de estudio, donde las estrellas azul claro son fábricas de azulejos y esmaltadoras, la estrella roja oscuro es una refinería y planta de generación eléctrica, la línea azul oscuro es la carretera nacional N-340 y la línea rosa pálido es la autopista E-15/AP-7. (b) Los puntos rojos muestran los puntos de muestreo

El área se caracteriza por una población de más de tres cientos mil habitantes concentrados en la franja litoral con una densidad de población de más de quinientos habitantes por kilómetro cuadrado. Las poblaciones que tienen mayor densidad de población son Castellón de la Plana, Vila-real, Burriana, La Vall d'Uixó, Vinaròs, Benicarló, Onda, L'Alcora, Nules y Almassora (Delgado Saborit 2005). En contraste, en la zona interior de la provincia la densidad de población es muy reducida, siendo inferior a diez habitantes por kilómetro cuadrado (Delgado-Saborit et al. 2006).

Meteorológicamente, el área tiene un clima mediterráneo con veranos cálidos e inviernos suaves. La radiación solar incidente, cuyo promedio es de 900 W/m^2 , favorece los procesos de producción fotoquímica. La precipitación en la zona de estudio es irregular con máximos otoñales y mínimos estivales. La humedad relativa promedio ronda el 65-70% a lo largo de todo el año. El régimen de vientos se caracteriza por no tener velocidades elevadas. Menos del 3% de los vientos registrados son superiores a 50 km/h, mientras que más del 90% son vientos inferiores a 20 km/h. Junto a la velocidad, otro carácter de los vientos es su dirección. Las distintas rosas de los vientos muestran que la mayor frecuencia anual parece corresponder a los vientos marítimos, de sector NE a SE. Sin embargo, existe un marcado carácter estacional de la circulación aérea local. El predominio de los vientos marítimos es muy acusado durante el período estival, mientras que durante el invierno los vientos del sector oeste o continental soplan con mayor frecuencia. (Sánchez Adell et al. 1990). Esta fuerte alternancia estacional pone de

manifiesto la influencia decisiva del mecanismo de las brisas. En las condiciones atmosféricas habituales el mecanismo de la brisa se superpone a la circulación sinóptica. Esta extensión de las brisas marinas hacia el interior tiene gran importancia para la difusión de contaminantes atmosféricos (Delgado Saborit 2005).

El área de estudio es de especial interés debido a que existe un polígono industrial denominado “El Serrallo” en donde se ubica una planta térmica de generación eléctrica, una refinería de petróleo y una fábrica petroquímica que trabaja con los subproductos de la refinería (Figura 1, estrella rojo oscuro). Además, se concentran en área más de trescientas fábricas de azulejos y esmaltes (Figura 1, estrellas azul claro). A su vez, el área es atravesada por una de las principales autopistas europea y española, la A7-E15 (Figura 1, línea rosa pálido) y por una carretera nacional de tráfico elevado como es la N-340 (Figura 1, línea azul oscuro). Como consecuencia, existe una gran cantidad de fuentes emisoras de dióxido de nitrógeno y azufre (Delgado Saborit 2005)

2.2. Captador Pasivo

2.2.1. Teoría de la difusión. Los captadores pasivos son unos dispositivos capaces de captar muestras de contaminantes de gas o de vapor de la atmósfera, con una velocidad controlada por un proceso físico como la difusión a través de una capa de aire estático, o de permeación a través de una membrana, sin la intervención de un movimiento activo de aire a través del captador (Berlin et al. 1987; Brown 2000). La fuerza impulsora es el gradiente de concentración existente entre el aire ambiente y la superficie de absorción, donde el contaminante tiene concentración nula (Hangartner 1996).

La velocidad de difusión viene controlada por la Ley de Fick,

$$F = -D \frac{dC}{dL} \quad (1)$$

donde F es el flujo molar ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$), D es el coeficiente de difusión (cm^2/min), C es la concentración del contaminante ($\mu\text{g} / \text{cm}^3$) y L es la longitud de difusión (cm).

2.2.2. Descripción del captador pasivo utilizado. Las medidas se realizaron con captadores pasivos Passam. Dicho captador posee una geometría de tipo longitudinal en forma de tubo. La captación del contaminante se realiza por difusión del mismo desde un extremo abierto del tubo en contacto con el aire ambiente hasta el fondo del tubo donde existe un filtro impregnado de absorbente en donde queda retenido el contaminante por quimiadsorción.

El captador pasivo Passam para medida de dióxido de nitrógeno y azufre se basa en el principio de que el NO_2 y el SO_2 en la atmósfera difunden a lo largo del tubo captador para ser quimiadsorbidos en el filtro impregnado de trietanolamina (TEA) que se encuentra al fondo del captador. El NO_2 se quimiadsorbe en la TEA como nitrito, mientras que el SO_2 se quimiadsorbe en la TEA como sulfito y sulfato.

2.2.3. Técnica analítica. Para analizar las muestras en el laboratorio, se extrae el filtro impregnado absorbente del captador pasivo y se introduce en un vial. Seguidamente se añade 10 mL de agua destilada MQ para extraer los iones del filtro. Dicha solución se agita durante una hora para favorecer la completa extracción de los iones.

Los análisis se han realizado con un cromatógrafo iónico Metrohm, compuesto por un sistema de separación (733 IC Separation Centre) provisto de supresión química y una bomba supresora (752 Pump Unit) y detector de conductividad termostático (732 IC Detector). Se ha utilizado una columna de separación aniónica (METROSEP Anion Dual

2 IC) cuya fase estacionaria es polimetacrilato con grupos de amonio cuaternario. El programa analítico utilizado es IC Metrodata.

En el caso de que el extracto no se va a analizar inmediatamente, se almacena en el refrigerador a 4° C por un periodo no superior a 48 horas para evitar la oxidación del nitrito a nitrato (Delgado Saborit 2005).

2.2.4. Calculo de concentraciones de dióxido de nitrógeno. Una vez determinada la concentración de nitrito en las muestras se puede calcular la concentración de dióxido de nitrógeno en la atmósfera, conociendo el volumen de extracción (10 ml), el tiempo muestreado (min) y el coeficiente de captación para cada punto de muestreo según muestra la siguiente ecuación.

$$C_{NO_2} = \frac{M_{Nitrito} * V_{extraccion}}{S_{efectivo} * t} * 10^6$$

donde, C_{NO_2} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) es la concentración de NO_2 obtenida con el captador pasivo, $M_{nitrito}$ ($\mu\text{g}/\text{ml}$) es la masa de nitrito formada tras la quimiadsorción del NO_2 y que ha sido analizada, $V_{extracción}$ (ml) es el volumen de extracción del nitrito empleado en el análisis, $S_{efectivo}$ (cm^3/min) es el coeficiente de captación efectivo correspondiente al dióxido de nitrógeno ($0.8586 \text{ cm}^3/\text{min}$) y t (min) es el tiempo que el captador pasivo ha estado expuesto en el punto de muestreo.

2.2.5. Calculo de concentraciones de dióxido de azufre. Una vez determinada suma de concentración de sulfato y sulfito oxidado a sulfato en las muestras se puede calcular la concentración de dióxido de azufre en la atmósfera, conociendo el volumen de extracción (10 ml), el tiempo muestreado (min) y el coeficiente de captación para cada punto de muestreo según muestra la siguiente ecuación.

$$C_{SO_2} = \frac{M_{Sulfato} * V_{extraccion}}{S_{efectivo} * t} * 10^6$$

donde, C_{SO_2} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) es la concentración de SO_2 obtenida con el captador pasivo, $M_{sulfato}$ ($\mu\text{g}/\text{ml}$) es la suma de la masa de sulfato originada en la quimiadsorción y la masa de sulfito oxidada a sulfato, $V_{extracción}$ (ml) es el volumen de extracción del empleado en el análisis, $S_{efectivo}$ (cm^3/min) es el coeficiente de captación efectivo correspondiente al dióxido de azufre ($11.9 \text{ cm}^3/\text{min}$) y t (min) es el tiempo que el captador pasivo ha estado expuesto en el punto de muestreo.

2.3. Campaña de Medida

2.3.1. Periodos y frecuencia. La campaña de medida se realizó en el verano de 2005, desde el 14 de Julio al 3 de Septiembre. La campaña de medida se dividió en periodos de muestreo quincenales.

2.3.2. Puntos de muestreo. Nueve puntos de muestreo se seleccionaron para cubrir un área de interés de 6000 km^2 . Las muestras se colocaron junto a estaciones de medida propiedad de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana donde se realizan medidas en continuo de dióxido de azufre y nitrógeno. La Figura 1(b) muestra la distribución de los puntos de muestreo en el área de estudio.

Los captadores pasivos se colocaron lejos de fuentes de óxidos de nitrógeno, lejos de paredes y a una distancia superior a 20 cm de cualquier superficie vertical.

Los captadores pasivos fueron desarrollados inicialmente para medida de calidad del aire en interiores. Por lo tanto, a la hora de utilizar los captadores pasivos en medidas de calidad del aire ambiente en exteriores, es aconsejable protegerlos de la lluvia y del viento con una carcasa protectora. Aún en la ausencia de lluvia, la carcasa protectora es indispensable para minimizar la contaminación de los captadores por el polvo ambiente y evitar efectos de advección en los captadores pasivos (Roadman et al. 2003). En el presente estudio se utilizaron las carcasas protectoras suministradas por el fabricante. Los captadores introducidos en la carcasa protectora, se fijaron a los puntos de muestreo seleccionados mediante bridas a postes, vallas metálicas o farolas.

2.3.3. Protocolo de muestreo. El manejo de los captadores pasivos se realizó con especial cuidado. Todos los captadores pasivos se mantuvieron en bolsas cerradas inertes en contenedores estancos refrigerados durante el transporte de las muestras del laboratorio al campo y viceversa. Tras la exposición en el campo, los captadores pasivos se guardaron en el frigorífico a 4° C en bolsas inertes hasta su preparación para el análisis (Delgado Saborit 2005).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Niveles de dióxido de nitrógeno

Se han utilizado los valores promedio de la campaña de medida obtenidos mediante el captador pasivo para dibujar un mapa con la distribución regional de la concentración de dióxido de nitrógeno. El mapa se ha realizado con el programa informático Surfer 7.04 (Golden Software Golden, INC) (Surfer 2001) utilizando el modelo de interpolación Kriging para analizar la variabilidad espacial del dióxido de nitrógeno. La Figura 2 (a) representa el nivel de dióxido de nitrógeno promedio representativo de la campaña de muestreo medido con el captador pasivo Passam.

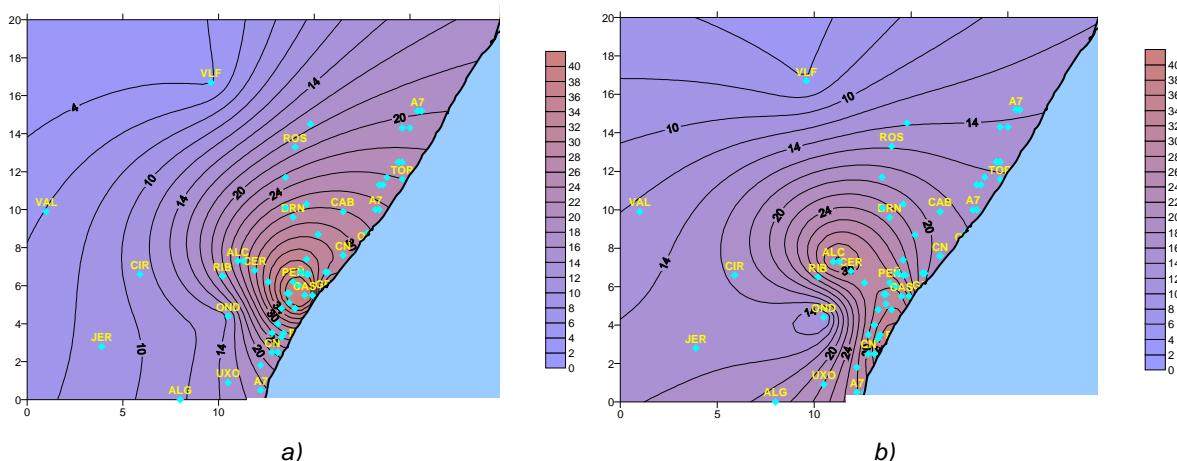


Figura 2. Nivel de dióxido de nitrógeno promedio representativo de la campaña de muestreo medido con el captador pasivo Passam

En la Figura 2 (b) se ha representado a su vez, el mapa dibujado a partir de los valores promedio obtenidos de los analizadores automáticos propiedad de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana. Se ha utilizado en programa informático Surfer 7.04 aplicando los mismos criterios que en el mapa dibujado a partir de los datos obtenidos con el captador pasivo.

Observando ambas figuras, se aprecia que en ambos casos se identifica claramente un área donde se registran mayores concentraciones de dióxido de nitrógeno. Este área se corresponde con el eje que forma el polígono industrial “El Serrallo” (donde estaba localizada la central eléctrica, la refinería de petróleo y la industria petroquímica) junto con la zona de Castellón capital y mas hacia el interior la zona industrial cerámica correspondiente a L’Alcora.

La concentración de dióxido de nitrógeno registrada en esta zona oscila en el intervalo de 24-34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en ambos mapas. En la zona interior del área de estudio se registran en ambos casos niveles inferiores a 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, llegando incluso a ser inferiores a 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en áreas mas alejadas de los focos precursores en el interior de la provincia de Castellón.

El nivel promedio de dióxido de nitrógeno medido en la zona interior del área de estudio se encuentra en el intervalo de 5-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos valores están en consonancia con los valores de fondo europeos, los cuales se encuentran en el intervalo 0.4–9.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO 2000). El nivel promedio de dióxido de nitrógeno medido en la zona urbana e industrial del área de estudio se encuentra en el intervalo de 24-34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos valores están en consonancia con los valores registrados en zonas urbanas europeas, los cuales se encuentran en el intervalo 20-90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO 2000)

3.2. Niveles de dióxido de azufre

Se han utilizado los valores promedio de la campaña de medida obtenidos mediante el captador pasivo para dibujar un mapa con la distribución regional de la concentración de dióxido de azufre. El mapa se ha realizado con el programa informático Surfer 7.04 (Golden Software Golden, INC) (Surfer 2001) utilizando el modelo de interpolación Kriging para analizar la variabilidad espacial del dióxido de azufre. La Figura 2 (a) representa el nivel de dióxido de azufre promedio representativo de la campaña de muestreo medido con el captador pasivo Passam.

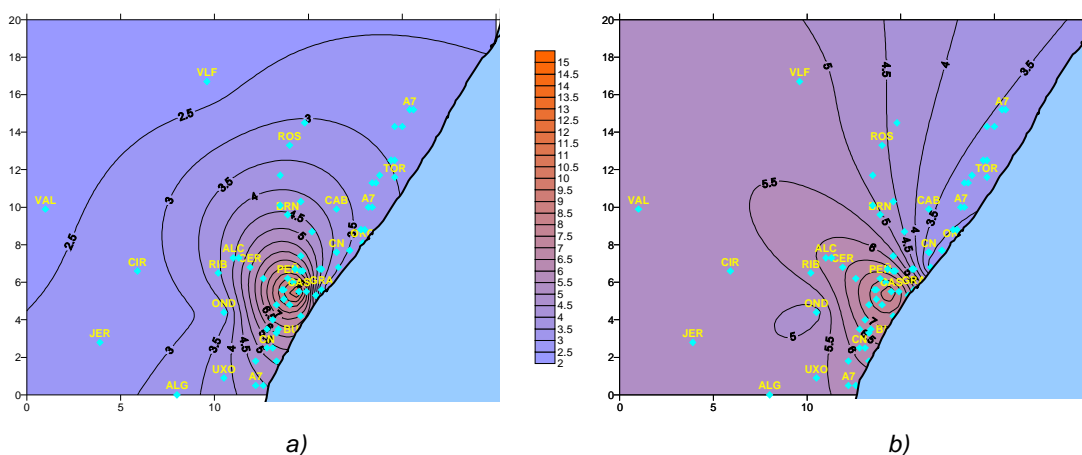


Figura 3. Nivel de dióxido de azufre promedio representativo de la campaña de muestreo medido con el captador pasivo Passam

En la Figura 3 (b) se ha representado el mapa dibujado a partir de los valores promedio obtenidos de los analizadores automáticos propiedad de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana. Se

ha utilizado en programa informático Surfer 7.04 aplicando los mismos criterios que en el mapa dibujado a partir de los datos obtenidos con el captador pasivo.

Observando ambas figuras, se aprecia que en ambos casos se identifica un área donde se registran mayores concentraciones de dióxido de azufre. Esta área, al igual que ocurría con el dióxido de nitrógeno, se corresponde con el eje que forma el polígono industrial “El Serrallo”, Castellón capital y la zona industrial cerámica correspondiente a L’Alcora.

La concentración de dióxido de azufre registrada en esta zona oscila en el intervalo de $3.5-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso del mapa dibujado a partir de los datos recogidos con el captador pasivo. En el caso del mapa dibujado a partir de los datos de los analizadores automáticos, el intervalo de concentraciones registradas en el foco caliente es de $5.5-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En la zona interior del área de estudio se registran en ambos casos los niveles más bajos. En el mapa dibujado con los datos del captador pasivo, estos niveles son inferiores a $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En el caso del mapa dibujado con los datos de los analizadores en continuo, se observan que las zonas interiores registran unos niveles inferiores a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Como conclusión, el nivel promedio de dióxido de azufre medido en el área de estudio se encuentra en el intervalo de $3-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estos valores son mucho mas reducidos que los valores típicos en Europa Occidental y Norte América, los cuales se encuentran en el intervalo $20-60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO 2000).

4. CONCLUSION

En el presente estudio se han utilizado captadores pasivos para determinar satisfactoriamente la distribución de los niveles de dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre en el área de estudio. Se han identificado zonas de alta concentración de ambos contaminantes, los cuales se han relacionado con las áreas donde se encuentran las fuentes emisoras. Las concentraciones mas reducidas de dióxido de nitrógeno y de azufre se han registrado en zonas alejadas de dichas fuentes emisoras.

Se han comparado los mapas dibujados a partir de los datos recogidos con los captadores pasivos y los datos recogidos por los analizadores en continuo y se ha observado que ambos mapas muestran básicamente la misma distribución de los contaminantes en el área de estudio para ambos contaminantes estudiados.

Los niveles de dióxido de nitrógeno registrados en el interior del área de estudio están en consonancia con los niveles de fondo europeos. El nivel promedio de dióxido de nitrógeno medido en la zona urbana e industrial del área de estudio está en consonancia con los valores registrados en zonas urbanas europeas.

El nivel promedio de dióxido de azufre medido en el área de estudio presenta valores mucho más reducidos que los valores típicos en Europa Occidental y Norte América.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores están agradecidos a Don Carlos Felis de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana por facilitar los datos necesarios de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana. Los autores reconocen la ayuda técnica suministrada por Doña Carmen Clemente al presente estudio. Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la concesión del proyecto ODOPAS. La Dra. Juana Maria Delgado Saborit está agradecida a la Generalitat Valenciana por la concesión de la beca FPI Modalidad A. Doña Maria Ángeles Querol Balaguer agradece a la Conselleria de Cultura, Educació i Ciència de la Generalitat Valenciana la ayuda realizada mediante el proyecto GV00-2-137 y la beca FPI00-02-328.

6. BIBLIOGRAFIA

- Berlin, A., R. H. Brown and K. J. Saunders (1987). Diffusive Sampling an Alternative Approach to Workplace Air Monitoring. Brussels, European Union.
- Brown, R. H. (2000). "Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations." Journal of Environmental Monitoring **2**(1): 1-9.
- Delgado-Saborit, J., M. Querol-Balaguer and V. Esteve-Cano (2006). Use of passive samplers as a tool for health risks assessment due to tropospheric ozone. 6th International symposium on Advanced Environmental Monitoring, Heidelberg, Germany.
- Delgado Saborit, J. M. (2005). Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Dpto. Inorgánica y Orgánica. Castellón, Universitat Jaume I: 565.
- EU (1996). Directive 96/62/CE Directive on ambient air quality assessment and management. Directive. **Council Directive 1996/62/EC**.
- EU (1999). Council Directive 1999/30/EC Relating to Limit Values for Sulfur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Oxides of Nitrogen, Particulate Matter and Lead in Ambient Air. Directive. **Council Directive 1999/30/EC**.
- Hangartner, M. (1996). Diffusive Sampling as an Alternative approach for developing countries. World Congress on Air Pollution in Developing Countries, Costa Rica, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland.
- Roadman, M. J., J. R. Scudlark, J. J. Meisinger and W. J. Ullman (2003). "Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings." Atmospheric Environment **37**(17): 2317-2325.
- Sánchez Adell, J., R. Rodríguez Culebras and F. Olucha Montins (1990). Castellón de la Plana y su provincia. Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Castellón. Castellon, Spain.
- Surfer (2001). Surfer 7.04 Golden Software, INC., Golden, Colorado, USA.
- WHO (2000). Chapter 7.1. Nitrogen dioxide. Air Quality Guidelines - Second Edition. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe.
- WHO (2000). Chapter 7.4. Sulphur dioxide. Air Quality Guidelines - Second Edition. Copenhagen, Denmark, WHO Regional Office for Europe.