

A CALIDADE DO AIRE NAS CIDADES: REQUISITOS DAS MEDICIÓNS E DA CALIDADE DOS DATOS

Rosalía FERNÁNDEZ PATIER

Xefa da Área de Contaminación Atmosférica do Centro Nacional de Sanidad Ambiental do Instituto de Salud Carlos III do Ministerio de Economía y Competitividad.

1 ANTECEDENTES

El inicio de la legislación sobre calidad del aire ambiente en España, parte de la Ley 38/1972 de 22 de diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico¹⁾, pudiéndose establecerse cuatro etapas en el desarrollo de la legislación de calidad del aire en España

Primera etapa

Parte de la Ley anteriormente mencionada, desarrollada posteriormente por el Decreto 833/1975 de 6 de febrero²⁾ y otras reglamentaciones complementarias, entre las que caben destacar la Orden de 10 de agosto de 1976 sobre normas técnicas para análisis y valoración de contaminantes de naturaleza química³⁾ y la Resolución de 10 de junio de 1980 (procedimiento para determinar el nivel de inmisión de los óxidos de nitrógeno⁴⁾).

En esta etapa se establecían niveles para situación admisible, zona contaminada y emergencia (primer grado, segundo grado y total).

Segunda etapa

Con la entrada de España en la Unión Europea hubo que adoptar la legislación existente a las Directivas Comunitarias existentes (Directiva 80/779/CEE⁵⁾), por lo cual se promulga el R.D. 1613/1985 de 1 de agosto, por el que se modifica parcialmente el D. 833/1975, de 6 de febrero y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas⁶⁾. En este R.D. se fijan valores límite, valores guía y valores de referencia para la declaración de la situación de emergencia, del dióxido de azufre y de las partículas en suspensión en la atmósfera, así como el procedimiento para la aplicación de aquellos, con el fin de proteger la salud humana y mejorar el medio ambiente.

Por valores límites se entienden las concentraciones de dióxido de azufre o de partículas en suspensión referidas a los períodos y condiciones fijadas en este R.D. que con el fin de proteger la salud humana, no deben superarse.

Por valores guía se entienden las concentraciones de dióxido de azufre y de partículas en suspensión referidas a períodos y condiciones que figuran en este R.D. que han de tomarse como referencia para el establecimiento de regímenes específicos de niveles de inmisión, a fin de mejorar el medio ambiente, como medida preventiva en materia de salud y como objetivos de calidad deseables.

Por valores de referencia para la detección de la situación de emergencia, se entienden las concentraciones referidas a los períodos y condiciones fijados en este R.D. que constituyen un grave deterioro de las condiciones ambientales para la salud humana.

Posteriormente el R.D. 717/1987 de 27 de mayo⁷⁾, adecua la legislación española a las Directivas Comunitarias 85/203/CEE⁸⁾ y 82/884/CEE⁹⁾, que contienen respectivamente las normas de calidad del aire para el dióxido de nitrógeno y el valor límite para el plomo contenido en la atmósfera. Este R.D. tiene los mismos criterios del R.D. 1613/1985 en cuanto a valor límite, valor guía y valor de referencia para la declaración de la situación de emergencia. Pero al mismo tiempo que se adecuan los valores admisibles, había que adecuar los métodos de análisis de los contaminantes atmosféricos, si los existentes en España no eran los mismos o no eran equivalentes a los comunitarios. Así hubo que modificar el método de determinación del humo normalizado que figuraba en la Orden de 10 de agosto de 1976³⁾ y se estableció como método de referencia el de la Orden de 22 de marzo de 1990¹⁰⁾.

La Directiva 80/779/CEE⁵⁾ fue modificada por la Directiva 89/427/CEE¹¹⁾ introduciendo la determinación de partículas por gravimetría frente a la anterior que medía las partículas como humo normalizado. Esta Directiva se incorporó al ordenamiento jurídico español mediante R.D. 1321/1992¹²⁾ por el que se modifica

parcialmente el R.D. 1613/1985 y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a la contaminación por dióxido de azufre y partículas.

En 1992, la Directiva 92/72/CEE¹³⁾ sobre contaminación atmosférica por ozono, obliga a los Estados miembros a vigilar los niveles de ozono existentes en la atmósfera, siendo incorporado al ordenamiento jurídico español por el R.D. 1494/1995¹⁴⁾. Con este R.D. cambia la política de la UE en cuanto a los valores admisibles, estableciéndose umbrales de protección de la salud (su superación supone un riesgo para la salud humana, en caso de prolongados episodios de contaminación), umbrales de protección de la vegetación (su superación lleva aparejado un riesgo para la vegetación, incluyendo en este concepto los bosques, los ecosistemas naturales, los cultivos y la horticultura), umbral de información a la población (por encima del cual existen efectos limitados y transitorios para la salud de determinadas categorías de población, particularmente sensible en caso de exposición de corta duración) y umbral de alerta a la población (por encima del cual existe un riesgo para la salud humana en caso de exposición de corta duración).

Tercera etapa

Las Directivas Comunitarias presentadas anteriormente, adolecían de algunos inconvenientes, entre los que cabían destacar los siguientes:

- Datos de medida no comparables
- Evaluación incompleta de la calidad del aire
- Objetivos a largo plazo no respetados
- Difícil aplicación de los planes de acción
- Necesidad de mucho tiempo para preparar nuevas Directivas
- Población no informada de la calidad del aire

Por ello, se aprueba en 1996, la Directiva 96/62/CE¹⁵⁾ sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, cuyos principales objetivos eran:

- Definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto;
- Evaluar, basándose en métodos y criterios comunes, la calidad del aire ambiente en los Estados miembros;
- Disponer de información adecuada sobre la calidad del aire ambiente y procurar que el público tenga conocimiento de la misma, entre otras cosas mediante umbrales de alerta;
- Mantener una buena calidad del aire ambiente y mejorarla en los demás casos.

Lo más característico de esta Directiva Marco es la forma de evaluar la calidad del aire ambiente, la cual se realizaba previamente mediante la evaluación preliminar y en donde para evaluar la calidad del aire ambiente, además de utilizarse técnicas de medición, estaban permitidas otras metodologías como la modelización y los métodos de evaluación objetiva. Se establece que las mediciones son obligatorias en las aglomeraciones (área que se caracteriza por una concentración de población de más de 250 000 habitantes o cuando la concentración de población es inferior o igual a 250 000 habitantes, pero con una densidad de habitantes por km² que justifica la evaluación y control de la calidad del aire ambiente) y en las zonas en que los niveles superen los valores límite.

En el Anexo I de esta Directiva se listan los contaminantes atmosféricos que debían tenerse en cuenta en la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente y que se dividen en dos apartados

- I. Contaminantes que debían ser examinados en la fase inicial, incluidos los contaminantes regulados por Directivas existentes en el ámbito de la calidad del aire ambiente
 1. Dióxido de azufre
 2. Dióxido de nitrógeno
 3. Partículas finas, como los hollines (incluido PM10)
 4. Partículas en suspensión

5. Plomo
6. Ozono

II. Otros contaminantes atmosféricos

1. Benceno
2. Monóxido de carbono
3. Hidrocarburos policíclicos aromáticos
4. Cadmio
5. Arsénico
6. Níquel
7. Mercurio

La Directiva 96/62/CE establecía los criterios en cuanto a niveles admisibles a que se refirieron las Directivas Hijas, siendo de destacar los siguientes:

- valor límite: un nivel fijado basándose en conocimientos científicos con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse en un plazo determinado y no superarse una vez alcanzado;
- valor de referencia objetivo: un nivel fijado con el fin de evitar más a largo plazo efectos nocivos para la salud humana o para el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse, en la medida de lo posible, en un plazo determinado;
- umbral de alerta: un nivel a partir del cual una exposición de breve duración supone un riesgo para la salud humana y a partir del cual los Estados miembros deberán tomar medidas inmediatas;
- límite de exceso tolerado: el porcentaje del valor límite en el que éste puede sobrepasarse.

Esta Directiva marco fue desarrollada por Directivas Hijas, específicas para los contaminantes anteriormente reseñados, habiéndose promulgado cuatro Directivas

Hijas: Directiva 1999/30/CE¹⁶⁾; Directiva 2000/69/CE¹⁷⁾; Directiva 2002/3/CE¹⁸⁾.y Directiva 2004/107/CE¹⁹⁾.

La Directiva 1999/30/CE trata de los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente (Anexo I a Anexo IV). Establece valores límite y umbral de alerta para dióxido de azufre, valores límite para dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno y umbral de alerta para dióxido de nitrógeno y valores límite para partículas PM10 (diámetro aerodinámico equivalente inferior a 10 micras) y plomo.

Para todos los contaminantes se establece un margen de tolerancia, que estuvo en vigor, aunque disminuyéndose paulatinamente, hasta los años 2005 ó 2010, según los contaminantes. Es de destacar el establecimiento de los siguientes criterios para los valores límite:

- Dióxido de azufre
 - Valor límite para protección de la salud humana (horario y diario)
 - Valor límite para protección de los ecosistemas (anual e invernal)
- Dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno
 - Valor límite para la protección de la salud humana (NO₂) (horario y anual)
 - Valor límite para la protección de la vegetación (NO_x) (anual)
- Partículas (PM10)
 - Valor límite para la protección de la salud humana (diario y anual)
- Plomo
 - Valor límite para la protección de la salud humana (anual)

Igualmente, en esta Directiva se establecen umbrales de alerta para dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno, situados en la consecución durante tres horas consecutivas de determinadas concentraciones. Cuando se alcanzan los umbrales de alerta se debe informar a la población, incluyendo como mínimo, los siguientes detalles:

- fecha, hora y lugar del episodio y causas del episodio, si se conocen;
- previsiones:

- modificación de las concentraciones (mejora, estabilización o deterioro), causa de la modificación prevista;
- zona geográfica afectada;
- duración;
- tipo de población potencialmente sensible al episodio;
- precauciones que debe adoptar la población sensible.

El Anexo VI de la Directiva 1999/30/CE relaciona las condiciones para la ubicación de los puntos de muestreo para los contaminantes objeto de esta Directiva mientras que en el Anexo VII se establecen los criterios de determinación del número mínimo de puntos de muestreo para la medición fija. Los objetivos de calidad de los datos, expresados en términos de incertidumbre (Anexo VIII) son 15 % para SO₂, NO₂ y NO_x y 25 % para partículas y plomo en la medición fija.

Por último, esta Directiva fija los métodos de referencia, aunque los Estados miembros podrán utilizar cualquier otro método si pueden demostrar que dicho método da resultados equivalentes a los métodos de referencia.

La Directiva 2000/69/CE trata de los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente. Solamente se establecen valores límite con sus correspondientes márgenes de tolerancia (Anexo I y II), y según los siguientes criterios:

➤ Benceno

Valor límite para la protección de la salud humana (anual)

➤ Monóxido de carbono

Valor límite para la protección de la salud humana (ocho horas máximo en día)

Los criterios para la ubicación de estaciones figuran en el Anexo IV, mientras que los criterios para determinar el número de puntos de muestreo se muestra en el Anexo V.

Los objetivos de calidad de los datos (Anexo VI) para mediciones en lugares fijos son 25 % para benceno y 15 % para monóxido de carbono, como incertidumbre .

La Directiva 2002/3/CE relativa al ozono en el aire ambiente establece:

- Valores objetivos de ozono, y objetivos a largo plazo, para protección de la salud humana (máximo de las medias octohorarias del día) y para la protección de la vegetación (AOT40, mayo a julio).
- Umbral de información (horario) y umbral de alerta (horario)
Asimismo, establece la información que ha de presentarse a la Comisión y los criterios para agregar datos y calcular parámetros estadísticos (Anexo III).

Al igual que las demás Directivas se establecen los criterios para ubicar los puntos de muestreo, el número mínimo de puntos de muestreo para la medición y los objetivos de calidad del aire.

Es de destacar la necesidad expresada en la Directiva de medir los precursores de ozono (NO_x y COV).

La Directiva 2004/107/CE¹⁹⁾ relativa al arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente, cierra el bloque de Directivas que debían tratar de los contaminantes atmosféricos que en el Anexo I de la Directiva 96/62/CE se citaban que tendrían que evaluarse para conocer la calidad del aire ambiente.

Esta Directiva establece valores objetivo de arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno contenidos todos en partículas PM10 y como promedio durante un año natural, (Anexo I).

Igualmente establece objetivos de calidad de los datos, en término de incertidumbre en el Anexo IV.

Mediante el R.D. 1073/2002²⁰⁾ de 18 de octubre sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono transpone las Directivas 96/62/CE, Directiva 1999/30/CE y Directiva 2000/69/CE.

Mediante el R.D. 1796/2003²¹⁾ de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente se transpone la Directiva 2002/3/CE y mediante el R.D. 812/2007²²⁾, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Cuarta etapa y actual

En 2008 se promulga la Directiva 50/2008/CE sobre calidad del aire ambiente y aire más limpio para Europa²³⁾, que mantiene los valores de las anteriores Directivas e incluye niveles para partículas PM_{2,5}, siendo de resaltar los siguientes valores objetivo límite para PM_{2,5}

- valor límite: nivel fijado con arreglo a conocimiento científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente, que debe alcanzarse en un periodo determinado y, no superarse una vez alcanzado;
- indicador medio de exposición: nivel medio, determinado a partir de las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de todo el territorio de un Estado miembro que refleja la exposición de la población; se emplea para calcular el objetivo nacional de reducción de la exposición y la obligación en materia de concentración de la exposición;
- objetivo nacional de reducción de la exposición: porcentaje de reducción del indicador medio de exposición de la población de un Estado miembro establecido para el año de referencia con el fin de reducir los efectos nocivos para la salud humana, que debe alcanzarse, en la medida de lo posible, en un periodo determinado.

Se establecen valores límites de protección de la salud humana para:

SO ₂ :	1 hora y 1 día
NO ₂ :	1 hora y 1 año
CO:	máximo media octohoraria
benceno:	anual
plomo:	anual
PM10 :	1 día y anual

Umbrales de alerta para:

SO₂ , NO₂ y O₃

Umbrales de información para:

O₃

Niveles críticos para protección de la vegetación para:

SO₂ , NO_x

Para PM10 se mantienen los valores límites anual y diario ya existentes (no quedando en vigor la fase II de la Directiva 1999/30/CE) y para PM2,5 se establece valor objetivo anual a partir del 1 de enero de 2010 y valor límite anual a partir de 2015.

2 SITUACIÓN ACTUAL

Actualmente todo el ordenamiento jurídico se centra en:

- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera²⁴),
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire²⁵).

La Ley 34/2007, aporta la nueva base legal para los desarrollos relacionados con la evaluación y la gestión de la calidad del aire en España. Esta Ley, cuyo fin último es alcanzar unos niveles óptimos de calidad del aire para evitar, prevenir o reducir riesgos

o efectos negativos sobre la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, habilita al gobierno a definir y establecer los objetivos de calidad del aire y los requisitos mínimos de los sistemas de evaluación de la calidad del aire. Igualmente, sirve de marco regulador para la elaboración de los planes nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire.

Los principios rectores que inspiran esta Ley son:

- cautela y acción preventiva,
- corrección de la contaminación en la fuente,
- quien contamina, paga.

siendo el grado de ambición, el alcanzar y mantener un nivel de protección elevado de las personas y el medio ambiente.

El Real Decreto 102/2011, tiene por objeto:

- a) Definir y establecer objetivos de calidad del aire, con respecto a las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno, monóxido de carbono, ozono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en el aire ambiente;
- b) Regular la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire en relación con las sustancias enumeradas en el apartado anterior y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) distintos al benzo(a)pireno;
- c) Establecer métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones de las sustancias reguladas en el apartado a), el mercurio y los HAP y de los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel y HAP;
- d) Determinar la información a la población y a la Comisión Europea sobre las concentraciones y los depósitos de las sustancias mencionadas en los apartados anteriores, el cumplimiento de sus objetivos de calidad del aire, los planes de mejora y demás aspectos regulados en la presente norma;
- e) Establecer para amoniaco (NH_3), métodos y criterios de evaluación y establecer la información a facilitar a la población y a intercambiar entre las administraciones.

Todo ello con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de las sustancias mencionadas sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

Es de destacar de este RD los anexos I, III, V, VI y VII.

Anexo I.- Objetivos de calidad del aire para los distintos contaminantes, donde se establecen:

- a) valores límite para la protección de la salud, nivel crítico para la protección de la vegetación y umbral de alerta del dióxido de azufre y del dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno;
- b) valores límite de las partículas PM10 para la protección de la salud;
- c) valores objetivo y límite de las partículas PM2,5 para la protección de la salud;
- d) valor límite del plomo y monóxido de carbono para la protección de la salud;
- e) valores objetivo, objetivos a largo plazo y umbrales de información y alerta relativos al ozono troposférico;
- f) valores objetivo para el As, Cd, Ni y benzo(a)pireno.

Anexo III.- Evaluación de la calidad del aire y ubicación de los puntos de muestreo, en donde se indican las zonas y aglomeraciones en donde se evalúan los contaminantes, así como los criterios de macroimplantación (tanto para protección de la salud humana, como para protección de los ecosistemas naturales y de la vegetación) y microimplantación de los puntos de muestreo.

Anexo V y Anexo VI.- Objetivos de calidad de los datos, donde se establecen los requisitos de la incertidumbre, captura mínima de datos y cobertura temporal mínima de las mediciones de los contaminantes, objeto de este RD.

Anexo VII.- Métodos de referencia para la evaluación de las concentraciones de los contaminantes.

Los métodos de referencia establecidos son:

1. Método de referencia para la medición del dióxido de azufre

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 14212:2006 “Calidad del aire ambiente-Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia de ultravioleta”.

2. Método de referencia para la medición del dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 14211:2006 “Calidad del aire ambiente-Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia”.

3. Método de referencia para la toma de muestras y la medición de plomo

Para la toma de muestras de plomo, el método de referencia es el que se describe para partículas PM10. El método de referencia para la medición de plomo es el que se describe en la Norma UNE-EN 14902:2006 “Calidad del aire ambiente-Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As, y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión”.

4. Método de referencia para la toma de muestra y la medición de PM10

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 12341:1999 “Calidad del aire ambiente-Determinación de la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión-Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia”.

5. Método de referencia para la toma de muestra y la medición de PM2,5

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 14907:2006 “Calidad del aire ambiente-Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM2,5 de la materia particulada en suspensión”.

6. Método de referencia para la medición de benceno

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 14662:2006, partes 1, 2 y 3 “Calidad del aire ambiente-Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno”.

7. Método de referencia para la medición de monóxido de carbono

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 14626:2006, “Calidad del aire ambiente- Método normalizado de medida de la concentración de monóxido de carbono por espectrometría infrarroja no dispersiva”.

8. Método de referencia para la medición de ozono

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 14625:2005, “Calidad del aire ambiente- Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta”.

9. Método de referencia para la toma de muestras y análisis de arsénico, cadmio y níquel en el aire ambiente

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 14902:2006, “Calidad del aire ambiente- Método normalizado de medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión”.

10. Método de referencia para la toma de muestras y análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 15549:2008, “Calidad del aire ambiente- Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente”, tanto para benzo(a)pireno como para los demás hidrocarburos aromáticos policíclicos.

11. Método de referencia para la medición de mercurio en el aire ambiente

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 15852:2010, “Calidad del aire ambiente- Método normalizado para la determinación de mercurio gaseoso total”.

12. Método de referencia para la toma de muestras y análisis de los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos

Es el que se describe en la Norma UNE-EN 15841:2010, “Calidad del aire ambiente- Método normalizado para la determinación de arsénico, cadmio, plomo y níquel en la deposición atmosférica”

El método de referencia para la medición de los depósitos de hidrocarburos aromáticos policíclicos es el que se describe en la Norma UNE-EN 15980:2011 “Calidad del aire- Determinación de la deposición de benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a)antraceno e indeno (1,2,3-cd)pireno”.

Muy importante en este RD es la utilización de métodos equivalentes a los indicados como métodos de referencia. A este efecto, las autoridades competentes podrán emplear cualquier otro método si pueden demostrar que genera resultados equivalentes a cualquiera de los métodos de referencia o, en el caso de las partículas, que guarda una relación coherente con el método de referencia. En tal caso, los resultados obtenidos con dicho método deberán corregirse para producir resultados equivalentes a los que se habrían obtenido con el método de referencia.

En el muestreo y análisis de contaminantes atmosféricos se debe distinguir entre emisión e inmisión. El concepto de emisión implica la concentración de un contaminante que es lanzado o vertido por un foco emisor, mientras que aire ambiente (antiguamente llamado inmisión) se refiere a la concentración de un contaminante, existente a nivel del suelo y es por tanto, el que respira el ser humano.

De estos conceptos, se derivan las diferentes magnitudes existentes en emisión y aire ambiente y por tanto, la necesidad de diferentes técnicas de muestreo y/o análisis.

3 MÉTODOS DE MEDICIÓN

La elección del método de medición, según lo referenciado anteriormente, se realizará de acuerdo a los objetivos de la vigilancia o control, debiendo elegirse entre los que cumplen los objetivos a alcanzar, el más sencillo. La utilización de equipos inapropiados, demasiado complejos o con fallos frecuentes pueden causar el fracaso de la red.

Algunos de los parámetros a tener en cuenta son:

- Objetivos
- Tiempo de resolución requerido
- Consultas con otros usuarios
- Referencias a reglamentos legales y/o normas

La metodología para la medida de los contaminantes atmosféricos se puede dividir en cuatro tipos, que cubren los más amplios rangos de costes y características de funcionamiento. En la tabla 4 figuran las ventajas e inconvenientes de estas técnicas.

Los captadores pasivos y activos corresponden a metodología discontinua, implicando el posterior análisis en el laboratorio, mientras que los analizadores automáticos y sensores remotos pertenecen a la metodología continua, proporcionando los datos en tiempo real. Estos cuatro tipos de técnicas son aplicables a la determinación de los niveles de aire ambiente, aunque en la actualidad, las más utilizadas son las de los captadores activos y los analizadores automáticos, siendo los captadores pasivos utilizados para la elaboración de mapas de contaminantes y los sensores remotos, aunque dan valores de multicontaminantes a lo largo de una distancia no están muy introducidos en las redes, por su no adecuación con la legislación y Directivas Comunitarias.

Método	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Captadores pasivos	<ul style="list-style-type: none"> - Muy bajo coste. - Muy sencillos. - Útiles para estudios de base. 	<ul style="list-style-type: none"> - No útiles para algunos contaminantes. - En general, dan medias mensuales y semanales.
Captadores activos	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo coste. - Fácil de operar. - Operación segura. - Datos históricos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Medias diarias. - Trabajo intensivo. - Requiere análisis en el laboratorio.
Analizadores automáticos	<ul style="list-style-type: none"> - Comprobados. - Altas características. - Datos horarios. - Información en tiempo real. 	<ul style="list-style-type: none"> - Complejos. - Costosos. - Requieren gran adiestramiento. - Costes elevados.
Sensores remotos	<ul style="list-style-type: none"> - Dan datos en un determinado espacio. - Útil cerca de las fuentes. - Medidas de multicomponentes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Muy complejos. - Difíciles de operar, calibrar y validar. - No siempre comparables con medidas puntuales.

Tabla 4.- Ventajas e inconvenientes de las técnicas de medición de contaminantes atmosféricos

3.1.- Sistemas y equipos de captación

3.1.1.- Captadores pasivos

En los captadores pasivos no se fuerza el aire a pasar al captador por medio de una bomba como sucede con los activos. Se basa en la difusión de los contaminantes hacia la superficie del captador. Después del período de toma de muestra (generalmente semanas) se realiza una extracción y posterior análisis.

3.1.2.- Captadores de partículas torácicas (PM10)

En vigor desde la publicación del RD 1073/2002 y obligatorio desde 01.01.2005 El Anexo VII del RD 102/2011 cita que el método de referencia para la toma de muestra y la medición de PM10 es el descrito en la norma UNE-EN 12341:1999. Esta norma desarrollada a través de intercomparaciones de los sistemas captadores de partículas PM10 existentes en Europa y el de referencia EPA, designó por comparación frente a un captador de superalto volumen WRAC (Wide Range Aerosol Classifier), considerado de referencia por la Comisión Europea para este ensayo, a dos captadores PM10 de referencia (Anexo B de la norma UNE-EN 12341:1999).

Captador de referencia de bajo volumen LVS PM10

Caudal de aspiración 2,3 m³/h.

El cabezal de muestreo se muestra en la figura 1.

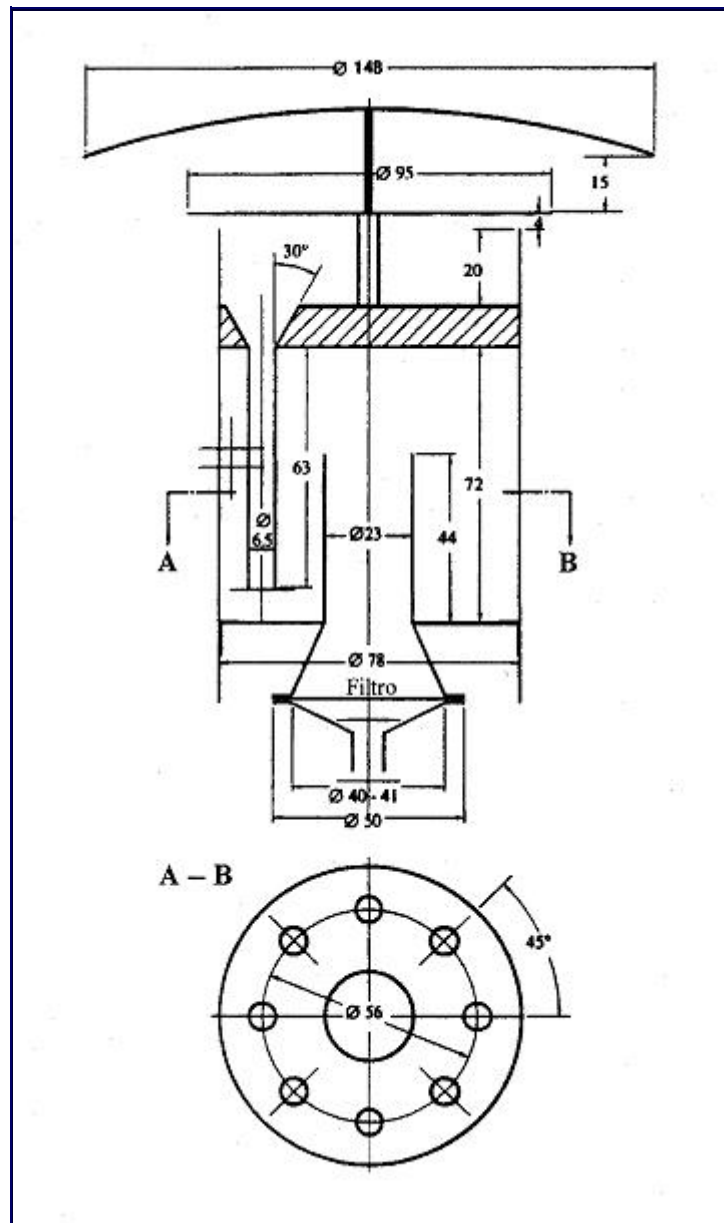


Figura 1 – Diseño del cabezal de muestreo PM10 del LVS de 2,3 m³/h (dimensiones en mm)

Las partículas se aspiran a través de la abertura circunferencial entre el armazón y la tapa redonda montada encima. Debe utilizarse una cubierta para proteger la aspiración de la lluvia y nieve.

Dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire es acelerado a través de 8 boquillas impactoras y dirigido después hacia la superficie de impactación. A continuación, el flujo de aire es conducido mediante un tubo al portafiltro. El portafiltro debe ser adecuado para la inserción de filtros circulares con diámetros entre 47 mm y 50 mm. El diámetro del área libre del aire muestreado que pasa a través del filtro debe estar entre 40 mm y 41 mm.

Las boquillas impactoras y la superficie de impactación deben limpiarse regularmente. Posteriormente, la superficie de impactación debe engrasarse, preferiblemente usando grasa de silicona de vacío (media). La limpieza y engrasado debe realizarse, al menos, cada 20 toma de muestras. Dependiendo de la concentración de PM10 , la limpieza y engrasado debe tener lugar más frecuentemente (hasta cada 5 toma de muestras). Para facilitar la limpieza y engrasado, el cabezal de toma de muestras debe construirse de manera que la placa de impactación pueda ser separada del armazón.

El instrumento de captación debe ser capaz de aguantar condiciones climáticas externas. Por ejemplo el cabezal de toma de muestras y el portafiltro de toma de muestras pueden estar hechos de aluminio anodizado y acero inoxidable; el portafiltro puede también ser de material plástico, como policarbonato.

Captador de referencia de alto volumen HVS.

Caudal de aspiración $68 \text{ m}^3/\text{h}$.

El cabezal de muestreo se muestra en la figura 2.

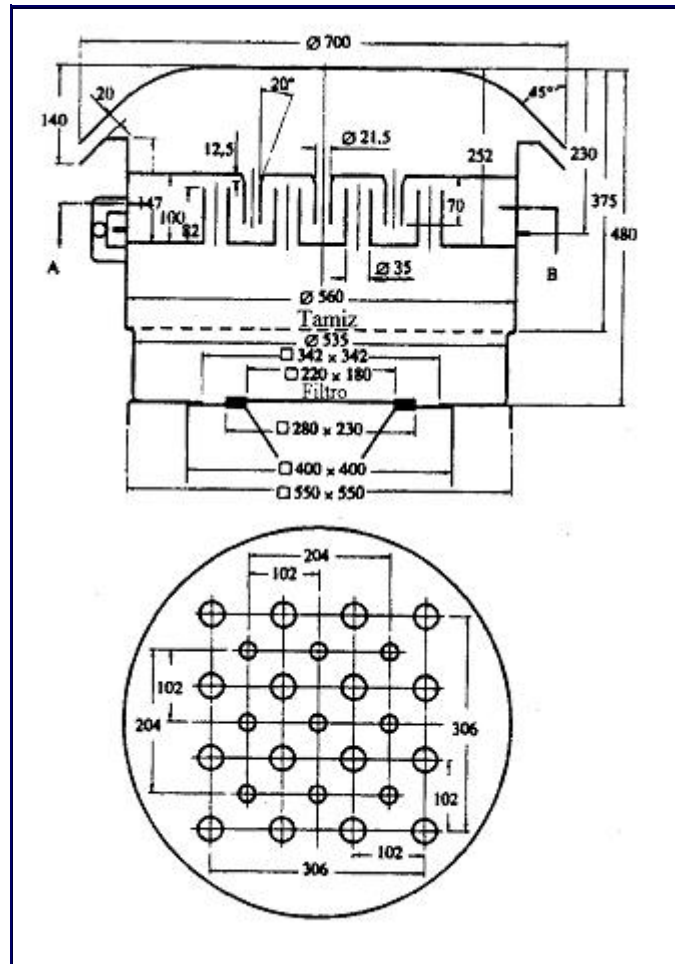


Figura 2 – Diseño del cabezal de muestreo PM10 del HVS de $68 \text{ m}^3/\text{h}$ (dimensiones en mm)

La materia particulada en suspensión es aspirada a través de la abertura circunferencial de la parte (caperuza) superior. Dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de 9 boquillas impactoras y después es dirigido hacia la superficie de impactación. Posteriormente, el flujo de aire es conducido mediante 16 tubos a través de un tamiz al portafiltro. El portafiltro debe ser adecuado para la inserción de un filtro rectangular de 203 mm x 254 mm de tamaño. El área libre del aire muestreado que pasa a través del filtro debe ser de 180 mm x 220 mm.

Las boquillas impactoras y la superficie de impactación deben limpiarse regularmente. Posteriormente, la superficie de impactación hasta el borde del armazón debe engrasarse, por ejemplo con una gruesa capa de vaselina. La limpieza y engrasado debe realizarse al menos cada 20 tomas de muestras. Dependiendo de la concentración de PM10, la limpieza y el engrasado debe tener lugar más frecuentemente (hasta cada 5 tomas de muestras). Para facilitar la limpieza y engrasado, el cabezal de toma de muestras tiene que estar construido de manera que el impactor puede ser abierto mediante una bisagra.

El instrumento de captación debe ser capaz de aguantar condiciones climáticas externas. Por ejemplo el cabezal de toma de muestras y el portafiltro pueden estar hechos de aluminio anodizado.

3.1.3.- Captadores de partículas respirables (PM2,5)

El aire ambiente pasa a través de un cabezal selectivo de tamaño PM2,5, a un caudal constante conocido. La fracción PM2,5 se capta en un filtro durante un periodo conocido de alrededor de 24 h. La masa de partículas PM2,5 se determina por pesada del filtro en condiciones constantes, antes y después de la captación de la materia particulada.

Los factores clave que pueden afectar al resultado de la medida incluyen:

- pérdidas por deposición de la fracción PM2,5 no volátil en el tubo de conexión entre el cabezal y el filtro;
- pérdidas incontroladas debido a la volatilización de PM2,5 semivolátil, tanto dentro del tubo de conexión entre el cabezal y el filtro como en el filtro, en cualquier momento entre la captación y la pesada;
- posibles cambios en el peso de los filtros o de la fracción PM2,5 debido a la adsorción de agua, incorporación o pérdida de material, flotabilidad o electricidad estática;
- caudal.

Al igual que para partículas PM10, dos son los equipos de referencia.

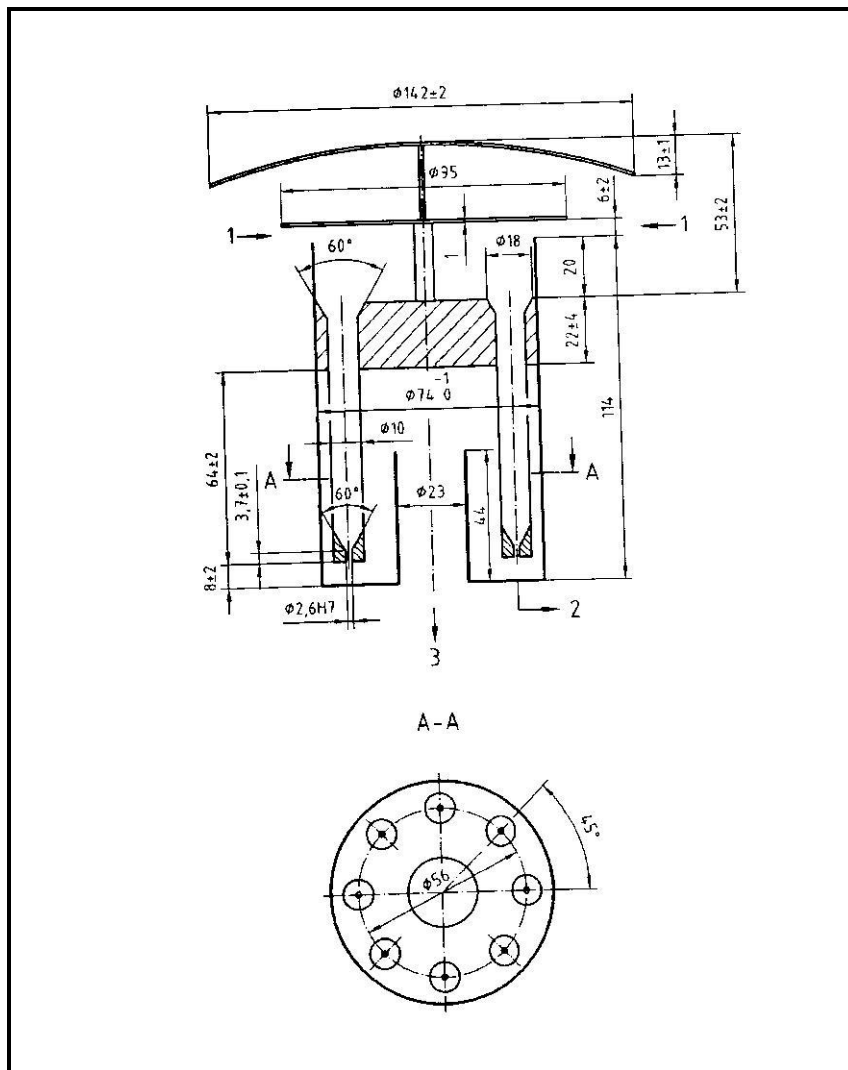
Captador de referencia de bajo volumen LVS PM2,5

Caudal de aspiración 2,3 m³/h.

El cabezal de muestreo se muestra en la figura 3.

Todas las medidas en milímetros

Tolerancia de todas las medidas sin tolerancias: $\pm 0,2$ mm respectivamente $\pm 0,5^\circ$



Leyenda

- 1 Muestra de aire
- 2 Drenaje para el agua impactada
- 3 Al filtro
- H7 Tolerancia de fabricación

Figura 3 – Diseño del cabezal del PM2,5 LVS para 2,3 m³/h

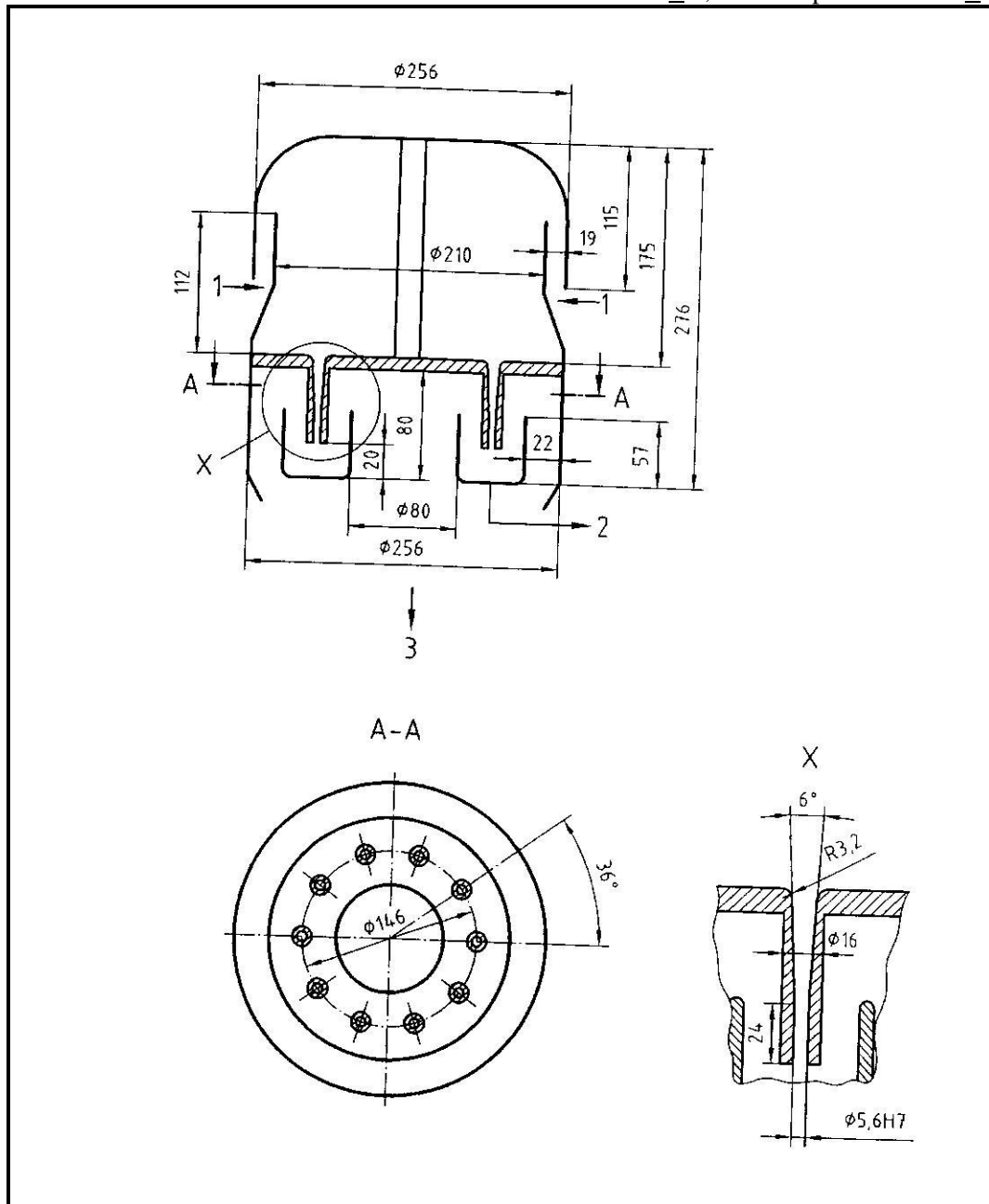
Captador de referencia de alto volumen HVS PM2,5

Caudal de aspiración 30 m³/h.

El cabezal de muestreo se muestra en la figura 4.

Todas las medidas en milímetros

Tolerancia de todas las medidas sin tolerancias: $\pm 0,2$ mm respectivamente $\pm 0,5^\circ$



Leyenda

4 Muestra de aire

5 Drenaje para el agua impactada

6 Al filtro

H7 Tolerancia de fabricación

Figura 3 – Diseño del cabezal del PM2,5 HVS para 30 m³/h

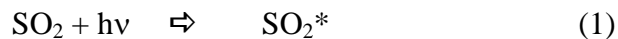
3.2- Analizadores automáticos

En los analizadores automáticos se toma y se analiza la muestra en tiempo real, siendo específicos de cada contaminante y basados por lo general en fundamentos físicos, tales como la absorción o emisión de radiaciones de una longitud de onda determinada.

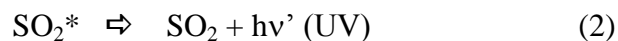
Las técnicas de análisis continuos implican metodología específica del contaminante atmosférico a medir.

Analizadores de dióxido de azufre por fluorescencia de UV

La fluorescencia de UV (ultravioleta) se basa en la emisión de luz por las moléculas excitadas de SO₂ por radiación UV cuando vuelven a su estado fundamental. El primer paso de la reacción es:



Después en el segundo paso, la molécula excitada de SO₂* vuelve a su estado fundamental, emitiendo una energía $h\nu'$ de acuerdo con la reacción:



La intensidad de la radiación fluorescente es proporcional al número de moléculas de SO₂ en el volumen de detección y es por tanto proporcional a la concentración de SO₂.

Por tanto:

$$F = k \times c_{\text{SO}_2} \quad (3)$$

donde

F es la intensidad de la radiación fluorescente;

k es el factor de proporcionalidad;

c_{SO_2} es la concentración de SO₂.

Antes de entrar la muestra de aire en el analizador de fluorescencia, se pasa a través de un filtro a fin de excluir las interferencias causadas por la contaminación con partículas.

El aire muestreado se pasa por un “scrubber” para eliminar cualquier interferencia de hidrocarburos aromáticos que puedan estar presentes. Para conseguir esto, se usa un dispositivo “scrubber” de hidrocarburos.

El aire muestreado se introduce entonces en una cámara de reacción, donde es irradiado por luz UV en el rango de longitudes de onda entre 200 nm y 220 nm. La luz fluorescente UV emitida en el rango de longitudes de onda de 240 nm a 420 nm se filtra ópticamente y después se convierte a una señal eléctrica por un detector UV, por ejemplo, un tubo fotomultiplicador.

La respuesta del analizador es proporcional al número de moléculas de SO₂ en la cámara de reacción. Por ello, tienen que mantenerse constantes la temperatura y la presión, o si existen variaciones en estos parámetros, tienen que corregirse los valores medidos.

Analizadores de óxidos de nitrógeno por quimioluminiscencia

La quimioluminiscencia se basa en la reacción del monóxido de nitrógeno con ozono. En un analizador por quimioluminiscencia, se hace pasar el aire a través de un filtro (para prevenir la contaminación del sistema que transporta el gas, especialmente los componentes ópticos del analizador) y llega a un flujo constante a la cámara de reacción del analizador, donde se mezcla con un exceso de ozono para la determinación sólo de monóxido de nitrógeno. La radiación emitida (quimioluminiscencia) es proporcional al número de moléculas de monóxido de nitrógeno en el volumen de detección y por tanto proporcional a la concentración de monóxido de nitrógeno. La radiación emitida se filtra mediante un filtro óptico selectivo y se convierte en señal eléctrica mediante un tubo fotomultiplicador o un fotodiodo.

Para la determinación de dióxido de nitrógeno, se pasa el aire muestreado a través de un convertidor donde el dióxido de nitrógeno se reduce a monóxido de

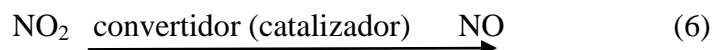
nitrógeno y se analiza del mismo modo al descrito anteriormente. La señal eléctrica obtenida del tubo fotomultiplicador o fotodiodo es proporcional a la suma de las concentraciones de dióxido y monóxido de nitrógeno. La cantidad de dióxido de nitrógeno se calcula de la diferencia entre esta concentración y la obtenida sólo de monóxido de nitrógeno (cuando el aire muestreado no ha pasado a través del convertidor).

La quimioluminiscencia es la emisión de luz durante una reacción química. Durante la reacción en fase gaseosa de NO y ozono se produce luz con una intensidad proporcional a la concentración de NO cuando los electrones de las moléculas excitadas de NO₂ decaen a niveles de energía inferiores.

Este método de quimioluminiscencia se basa en la reacción:



El dióxido de nitrógeno excitado (NO₂*) emite radiación en la región del infrarrojo próximo (600 nm – 3 000 nm) con un máximo centrado alrededor de 1 200 nm. Para la determinación de dióxido de nitrógeno, se convierte el dióxido de nitrógeno presente en el aire muestreado, a monóxido de nitrógeno en un convertidor, como resultado de la reacción:



El NO se analiza entonces de acuerdo a las reacciones (4) y (5).

Analizador de ozono por fotometría de ultravioleta

El aire muestreado se aspira continuamente a través de una célula óptica de absorción, donde se irradia con radiación monocromática, centrada en 253,7 nm, desde una lámpara estabilizada de descarga de mercurio (Hg), a baja presión, La radiación UV que pasa a través de la célula de absorción, se mide por un fotodiodo sensible o un

detector fotomultiplicador y se convierte en una señal eléctrica que se puede medir. La absorción de esta radiación por el aire muestreado en la célula de absorción es una medida de la concentración de ozono en el aire ambiente.

Habitualmente, se utilizan dos sistemas diferentes para la medida de la absorción de ultravioleta por el ozono.

NOTA - En un sistema de absorción ultravioleta por el ozono se determina por medio de la diferencia en absorción ultravioleta entre una célula de muestra y una célula de referencia (tipo de célula dual).

En el otro sistema sólo se emplea una célula. La absorción de ultravioleta de ozono se determina suministrando alternativamente, a la célula de absorción, aire muestreado conteniendo ozono y aire muestreado libre de ozono. El aire muestreado libre de ozono se obtiene pasando éste a través de un convertidor catalítico de ozono en el cual, el ozono se destruye.

Los analizadores de ozono comerciales, más modernos, miden la temperatura y presión del aire muestreado en la célula de absorción. Usando estos datos un microprocesador interno calcula automáticamente la concentración de ozono medida relativa a las condiciones de referencia elegidas. Para los analizadores sin esta compensación automática de presión y temperatura, las concentraciones necesitan corregirse manualmente a las condiciones de referencia elegidas.

Analizador de monóxido de carbono por espectroscopía no dispersiva

La concentración de CO ambiental se mide mediante la utilización de métodos infrarrojos no dispersivos. La atenuación de la luz infrarroja que pasa a través de una cámara de muestra es una medida de la concentración de CO en la cámara, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer. No sólo CO, sino también absorberán luz infrarroja, la mayoría de las moléculas heteroatómicas, en particular agua y CO₂, que tienen bandas anchas que pueden interferir con la medida de CO. Se han desarrollado diferentes soluciones técnicas para suprimir la sensibilidad cruzada, inestabilidad y deriva, a fin de diseñar sistemas de medida continuos con propiedades aceptables. Por ejemplo:

- midiendo la absorción IR de una longitud de onda específica (4,7 μm para CO);
- monitores de doble cámara, usando una cámara de referencia llena con aire limpio (compensación de deriva);
- correlación de filtros de gas, “midiendo” en un rango de longitudes de onda.

Tiene que prestarse especial atención a la absorción infrarroja por gases, tales como vapor de agua, dióxido de carbono, óxido nitroso e hidrocarburos.

Analizador de benceno por cromatografía de gases “in situ”

Se aspira o fuerza a pasar a través de un tubo de sorbente un volumen medido de aire de muestra. Siempre que se elijan sorbentes adecuados, se retiene el benceno en el tubo del sorbente y así se elimina de la corriente de aire. El benceno captado (en cada tubo) se resorbe mediante calor y se transfiere mediante un gas portador inerte a un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar y un detector de ionización de llama u otro detector adecuado, donde se analiza. Antes de entrar a la columna, se concentra la muestra o en una trampa criogénica, que se calienta para liberar la muestra en la columna o en una precolumna, donde los hidrocarburos de punto de ebullición mayor se eliminan de la precolumna por retroflujo.

Se usan dos tipos generales de instrumentos. Uno está equipado con una trampa de muestreo individual y el otro con dos o más trampas. El instrumento de trampa individual muestrea durante una parte del tiempo en cada ciclo mientras que el instrumento de trampas múltiples muestrea continuamente. Los tiempos habituales de los ciclos están entre 15 min y 1 h.

Analizador de partículas por radiación beta

Se pasa un volumen conocido de aire ambiente a través de un filtro, sobre el cual se recoge la materia particulada. La masa total de materia particulada se determina por medición de la absorción de la radiación beta. Esta medición sigue la siguiente ley de absorción empírica:

$$N = N_0 \cdot e^{-km} \quad (7)$$

donde

- N_0 es el número de electrones incidentes por unidad de tiempo (cuentas por segundo);
- N es el número de electrones transmitidos por unidad de tiempo (cuentas por segundo) medidos después del filtro;
- k es el coeficiente de absorción por unidad de masa (cm^2/mg);
- m es la masa por área (mg/cm^2) de materia que absorbe la radiación beta.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico. B.O.E. núm. 309, de 26 de diciembre de 1972.
- 2) Decreto 833/1975, de 6 de febrero, que desarrolla la Ley 38/1972 de Protección del Ambiente Atmosférico. B.O.E. núm. 96, de 22 de abril de 1975.
- 3) Orden de 10 de agosto de 1976, sobre normas técnicas para análisis y valoración de contaminantes de naturaleza química. B.O.E. de 10 de noviembre de 1976.
- 4) Resolución de la Dirección General de Salud Pública, de 10 de junio de 1980. Procedimiento para determinar el nivel de inmisión de los óxidos de nitrógeno. B.O.E. de 13 de octubre de 1980.
- 5) Directiva 80/779/CEE de 15 de julio, relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión. D.O.C.E. núm. L 229, de 30 de agosto de 1980.
- 6) Real Decreto 1613/1985, de 1 de agosto, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas. B.O.E. núm. 219, de 12 de septiembre de 1985.
- 7) Real Decreto 717/1987, de 27 de mayo, sobre contaminación atmosférica por dióxido de nitrógeno y plomo: normas de calidad del ambiente. B.O.E. núm. 135, de 10 de junio de 1987.
- 8) Directiva 85/203/CEE, de 7 de marzo, relativa a las normas de calidad del aire para el dióxido de nitrógeno. D.O.C.E. núm. L 87, de 27 de marzo de 1985.
- 9) Directiva 82/884/CEE, de 3 de diciembre, relativa al valor límite para el plomo contenido en la atmósfera. D.O.C.E. núm. L 378, de 31 de diciembre de 1982.

- 10) Orden de 22 de marzo de 1990, por la que se modifica la Orden de 10 de agosto de 1976, respecto al método de referencia para humo normalizado. B.O.E. núm. 79, de 29 de marzo de 1990.
- 11) Directiva 89/427/CEE, de 21 de junio, por la que se modifica la Directiva 80/779/CEE, relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión. D.O.C.E. núm. L 201, de 14 de julio de 1989.
- 12) Real Decreto 1321/1992, de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Real Decreto 1613/1985, de 1 de agosto, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a la contaminación por dióxido de azufre y partículas. B.O.E. núm. 289, de 2 de diciembre de 1992.
- 13) Directiva 92/72/CEE, de 21 de septiembre, sobre la contaminación atmosférica por ozono. D.O.C.E. núm. L 297, de 30 de octubre de 1992.
- 14) Real Decreto 1494/1995, de 8 de septiembre, sobre contaminación atmosférica por ozono. B.O.E. núm. 230, de 26 de septiembre de 1995.
- 15) Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 296, de 21 de noviembre de 1996
- 16) Directiva 1999/30/CE, de 22 de abril, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 163, de 29 de junio de 1999.
- 17) Directiva 2000/69/CE, de 16 de noviembre, sobre los valores límite para el benceno y monóxido de carbono en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 313, de 13 de diciembre de 2000.
- 18) Directiva 2002/3/CE, de 12 de febrero, relativa al ozono en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 67, de 3 de marzo de 2002.
- 19) Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. D.O.C.E. núm. L 23, de 26 de enero de 2005.
- 20) R.D. 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono, B.O.E. núm. 260, de 30 de octubre de 2002.

- 21) R.D. 1976/2003 de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente, BOE núm. 11 de 13 de enero de 2004.
- 22) R.D. 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos. BOE núm 150 de 23 de junio de 2007
- 23) Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y una atmósfera mas limpia en Europa. DOCE num L152, de 11 de junio de 2008.
- 24) Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, BOE núm 275 de 16 de noviembre de 2007.
- 25) Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE núm 25 de 29 de enero de 2011.