



SECRETARÍA DE ESTADO DE  
MEDIO RURAL Y AGUA  
SECRETARÍA GENERAL DE  
MEDIO RURAL  
DIRECCIÓN GENERAL DE MEDIO  
NATURAL Y POLÍTICA FORESTAL

**INFORME FINAL 2011  
Proyecto LIFE07 ENV/DE/000218 "FutMon"**

**Informe de actividades de la Fundación CEAM en  
relación con la "Propuesta para el Seguimiento de la  
Calidad Ambiental y de los Daños por Contaminación  
en los Bosques Españoles"  
Expte. Nº 27.09.2.5004. Año 2011.**



**INFORME SOBRE LAS TAREAS:**

**T1. Medidas de las concentraciones de contaminantes mediante dispositivos de dosimetría pasiva en las parcelas instrumentadas de la Red Europea de seguimiento de daños en los montes de Nivel II (13 parcelas en España)**

**T.1.1. Envíos Dosímetros**

**T.1.2. Análisis dosímetros**

**T.1.3. Informes**

*Paterna, noviembre 2011*

**Preparado por:  
Fundación CEAM  
C/Charles R. Darwin, 14  
Parque Tecnológico  
E-46980 Paterna, Valencia  
Tel.: 961318227**



En esta parte del informe se detallan las actividades referidas a las siguientes tareas y subtareas:

**T.1. Medidas de las concentraciones de contaminantes mediante dispositivos de dosimetría pasiva en las parcelas instrumentadas de la Red Europea de seguimiento de daños en los montes de Nivel II (13 parcelas en España)**

T.1.1. Envíos Dosímetros

T.1.2. Análisis dosímetros

T.1.3. Informes

---

## T.1. MEDIDAS DE LAS CONCENTRACIONES DE CONTAMINANTES MEDIANTE DISPOSITIVOS DE DOSIMETRÍA PASIVA EN LAS PARCELAS INSTRUMENTADAS DE LA RED EUROPEA DE SEGUIMIENTO DE DAÑOS EN LOS MONTES DE NIVEL II (13 PARCELAS EN ESPAÑA)

---

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Dosímetros pasivos: principios, ventajas y desventajas.

La potencial incidencia negativa de ciertos contaminantes en los ecosistemas naturales y el transporte de los mismos hacia áreas remotas es una realidad que no podemos obviar, es por ello que necesitamos herramientas que nos permitan determinar cuáles son las concentraciones de estos contaminantes en áreas que por sus importancia y peculiaridades requieren de protección, como es el caso de Los Parques Nacionales y otras zonas que gozan de alguna figura de protección. En general, estas zonas:

Corresponden a zonas de dimensiones considerables situadas en áreas remotas donde no es posible disponer de electricidad o un lugar adecuado para la instalación de equipos sofisticados para la mediación de contaminantes gaseosos, Y son bastante heterogéneas, de compleja topografía, por lo que las concentraciones de los contaminantes en un solo punto (que es lo que nos suele permitir debido a lo anteriormente mencionado y a su elevado coste un monitor en continuo) no suelen representar adecuadamente todo el territorio (Millán et al. 2000).

Debido a este generalizado problema, algunos grupos de investigación han venido utilizando los denominados dosímetros pasivos. Los primeros intentos para utilizar este tipo de dispositivos en áreas remotas fueron hace 100 años (Fox, 1873), desde entonces hasta hace un par de décadas el interés por ellos parecía haberse olvidado.

En general se han utilizado para determinar la calidad del aire en:

- Lugares de trabajo,
- Interior de edificios
- Exteriores, incluyendo estudios a nivel regional

En nuestro caso nos encontramos en el tercero de sus usos. Y su importancia reside en la posibilidad de estimar la concentración de algunos contaminantes gaseosos en lugares remotos o su utilización en extensas redes espaciales. Este último ha sido uno de sus usos, la determinación de la existencia o no de los llamados gradientes de contaminación, incluso en el interior de los mismos doseles vegetales (Adema et al. 1993).

Se han utilizado para gases como el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono, amoniaco, PCBs, sulfuro de hidrógeno, formaldehído, y volátiles orgánicos (VOCs). Han sido mucho más utilizados en problemas relacionados con la salud humana que con los efectos de los contaminantes en la vegetación, este último uso es relativamente más reciente. Dentro de estos usos recientes es interesante mencionar que se han utilizado en áreas protegidas como los Parques Nacionales de Estados Unidos (<http://www2.nature.nps.gov/ard/gas/passives.htm>), comprobándose su enorme utilidad por ejemplo el caso del ozono. También se han realizado esfuerzos similares en algunos países de la Europa del Este como Polonia (Byznerowicz coms. Pers.)

En qué se basan.

Existen diferentes tipos de dosímetros comercializados, pero todos ellos se basan en dos principios físicos: absorción y adsorción.

Absorción (p.e. con tubos de difusión con un filtro como superficie)

El flujo unidireccional de un gas a través de un gas b viene dado por la ley de Fick:

$$F_1 = - D_{ab} \frac{dc_1}{dz}$$

$F_1$  = flujo de gas ( $\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )

$D_{ab}$  = coeficiente del gas a en el gas b ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$C_1$  = concentración del gas a en el gas b ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$Z$  = longitud de la difusión (cm)

La cantidad de gas transferido ( $Q_a$  mol) en  $t$  segundos para un cilindro de radio  $r$  viene dado por las dos ecuaciones siguientes:

$$Q_a = F_a (\pi r^2) t \text{ mol}$$

$$Q_a = - D_{ab} (c_a - c_0) (\pi r^2) t / z \text{ mol}$$

Donde  $c_0$  es la concentración que se registra en la superficie absorbente,  $(c_1 - c_0)/z$  es el gradiente de concentración a lo largo del cilindro de longitud  $z$ , y si la eficiencia del absorbente para eliminar el gas  $a$  es alta el  $c_0$  es 0.

Adsorción (p.e. tubos de difusión empaquetados)

La concentración del gas contaminante es el aire puede calcularse en este caso de la siguiente forma:

Concentración del analito (ppm) =

Masa incorporada (ng)

---

Tasa de incorporación (ng/ppm min) x tiempo de exposición (min)

La tasa de incorporación se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Tasa de incorporación (ng/ppm min)} = DA / L$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión en aire ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $A$  es el área de la sección del tubo de difusión y  $L$  su longitud.

Existen cuatro consideraciones a tener en cuenta cuando se diseña un dosímetro pasivo:

- Linealidad de la reacción o respuesta con respecto a la concentración en el aire del compuesto a determinar.
- Especificidad de la reacción del absorbente para el contaminante de interés.
- Efectos de la turbulencia del aire la eficiencia de captura del dispositivo.
- Correlación de los valores obtenidos por el dispositivo con los valores obtenidos por un muestreo en continuo.

Estos cuatro puntos pueden influenciar la medida, pero todos ellos pueden ser minimizados con el diseño adecuado.

## 1.2. Tipos de dosímetros pasivos.

A continuación se adjuntan algunos ejemplos de dosímetros pasivos para algunos de los contaminantes gaseosos más importantes:

Absorbente / adsorbente	Técnica analítica
<b>AMONIACO (NH<sub>3</sub>)</b> Ac. Oxálico	Colorimetría Espectrofotometría
<b>DIOXIDO DE NITROGENO (NO<sub>2</sub>)</b> Trietanolamina	Espectrofotometría
<b>OZONO (O<sub>3</sub>)</b> Indigo Indigo Carmín Nitrato sódico	Espectrofotometría Espectrofotometría Cromatografía iónica
<b>DIÓXIDO DE AZUFRE (SO<sub>2</sub>)</b> Carbonato sódico Hidróxido sódico Trietanolamina	Cromatografía iónica Cromatografía iónica Espectrofotometría

### 1.3. Ventajas y desventajas de los dosímetros pasivos.

En la siguiente tabla se apuntan algunas de las ventajas y desventajas de estos dispositivos frente a los monitores activos.

<b>Característica</b>	<b>D. pasivo</b>	<b>M. activo</b>
Desde cuando se ha usado	1800	1950
Complejidad de su uso en campo	Bajo (+)	Alto (-)
Coste	Bajo (+)	Alto (-)
Horas de trabajo en campo requeridas	Bajo (+)	Alto (-)
Mantenimiento en campo	Bajo (+)	Alto (-)
Coste de análisis de laboratorio	Moderado-alto (-)	Ninguno-moderado (+/-)
Resolución temporal	Bajo (+)	Alto
Requerimientos energéticos	Ninguno (+)	Necesario (-)
Especificidad de las medidas	Interferencias posibles (+/-)	Interferencias posibles (+/-)
Interferencias meteorológicas	Posibles (-)	Poco probables (+)
Límite de detección	Relativamente alto (-)	Relativamente bajo (+)
Detección de episodios cortos	Bajo (-)	Alto (+)
Costo de su uso a nivel regional	Bajo (+)	Alto (-)

El (+) indica ventaja y el (-) indica desventaja (Fuente: Kruppa & Legge, 2000)

#### **1.4. Perspectivas de uso.**

Se trata de una herramienta útil para ciertos estudios, especialmente aquellos en los que se pretende cubrir una amplia zona. Se debe contar con la posibilidad de contar con la existencia de algún monitor en continuo en la zona para así tener una buena calibración de estos dispositivos. Es sin duda una forma relativamente barata de determinar en amplias zonas boscosas la concentración de contaminantes que observan concentraciones crónicas a escala regional. Un ejemplo de esto es el caso del ozono. Pueden ser no tan útiles cuando tratamos con concentraciones episódicas, como puede ser el caso de impactos puntuales muy agudos de dióxido de azufre, pero en cualquier caso pueden servir para indicar donde se encuentran los problemas.

Son pues, una herramienta muy útil para el seguimiento de los niveles de contaminación atmosférica en áreas de interés desde el punto de vista de la conservación, que por su situación, amplitud y complejidad topográfica, no disponiendo de energía eléctrica, no pueden ser fácilmente caracterizados, como es el caso de un Parque Nacional.



## 2. OBJETIVOS DEL PRESENTE ESTUDIO

Se pretende realizar un estudio piloto de la calidad del Aire en las parcelas de Nivel II que disponen de instrumentación meteorológica, sin necesidad de instrumentación permanente o que requiera el uso de corriente eléctrica.

Se determinan cuatro de los gases considerados contaminantes de mayor impacto en los las especies vegetales, considerando tanto contaminantes primarios ( $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$ ) como secundarios ( $\text{O}_3$ , y  $\text{NO}_2$ ).

---

### TAREA 1.1. ENVÍOS DOSÍMETROS

---

## 3. ENVIO DE DOSIMETROS

El envío de dosímetros para su exposición se ha llevado a cabo siguiendo el calendario enviado por el SPCAN; este calendario es el de las visitas a las parcelas de Nivel II. Siguiendo el protocolo previsto, por parte de la Fundación CEAM:

- Se montaron los lotes de dosímetros para el periodo cubierto por este informe (montaje, impregnación de las superficies absorbentes, empaquetado por localidad y marcaje, embalaje y etiquetado y envío, incluyendo las fichas por localidad y manual de instrucciones en cada envío). Cada vez se enviaron 12 lotes (11 parcelas + blanco), dado que la Fundación procedió a la instalación de los dosímetros en las dos parcelas de nivel II que en este contrato se encuentran bajo la responsabilidad de la misma (El Saler y Vallivana).
- El envío se realizó por mensajería a TECMENA, tal como se indicó por el SPCAN.
- Para los envíos recibidos, después de la exposición de los dosímetros, se comprobó que el material enviado se había recibido.

---

## TAREA 1.2. ANÁLISIS DOSÍMETROS

---

### 4. ANÁLISIS DE DOSIMETROS

El Centro Universitario CEAM-UMH ha realizado el análisis de los dosímetros en su laboratorio de analítica, utilizando equipos como el espectrofotómetro UV-Visible (CARY IV, Variant) y dos cromatógrafos iónicos (Dionex LC20, y DX-120), además de una cámara de aire cero en la que se manipulan los dosímetros tanto para montarlos como para desmontarlos. Este proceso, así como el de extracción y análisis se han llevado a cabo por dos químicos analíticos con la colaboración de los auxiliares de laboratorio con experiencia en la preparación y análisis de este tipo de dispositivos. Tras la extracción y análisis de los dosímetros expuestos, se calcularon las concentraciones para cada uno de los contaminantes y el periodo de exposición, y se incluyeron en una base de datos.

Los resultados obtenidos se adjuntan a continuación. Se ha seguido el calendario propuesto por el SPCAN para el envío y análisis de los dosímetros. Los resultados finales de las medidas con dosímetros pasivos para las 13 parcelas se incluyen en el apartado resultados de este informe (ver más adelante):

### 5. MATERIAL Y MÉTODOS

Durante 2010 se han utilizado tres réplicas de dosímetros para todas las medidas. De común acuerdo con la DGB, y siguiendo las recomendaciones del ICP-Forests, las medidas de dosimetría del O<sub>3</sub> fueron bisemanales en los seis meses centrales del año (abril-septiembre), mientras que la periodicidad de los otros tres contaminantes (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) y del ozono en los meses restantes fueron mensuales. Las carcassas se fijan a un poste de 2 m de altura.

Se utilizan tres réplicas por tipo de dispositivo y localización. Los dosímetros de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> van montados en una carcassa, y los de NH<sub>3</sub> y O<sub>3</sub> en otra. Ambas carcassas se fijan a un poste de 2 m de altura.

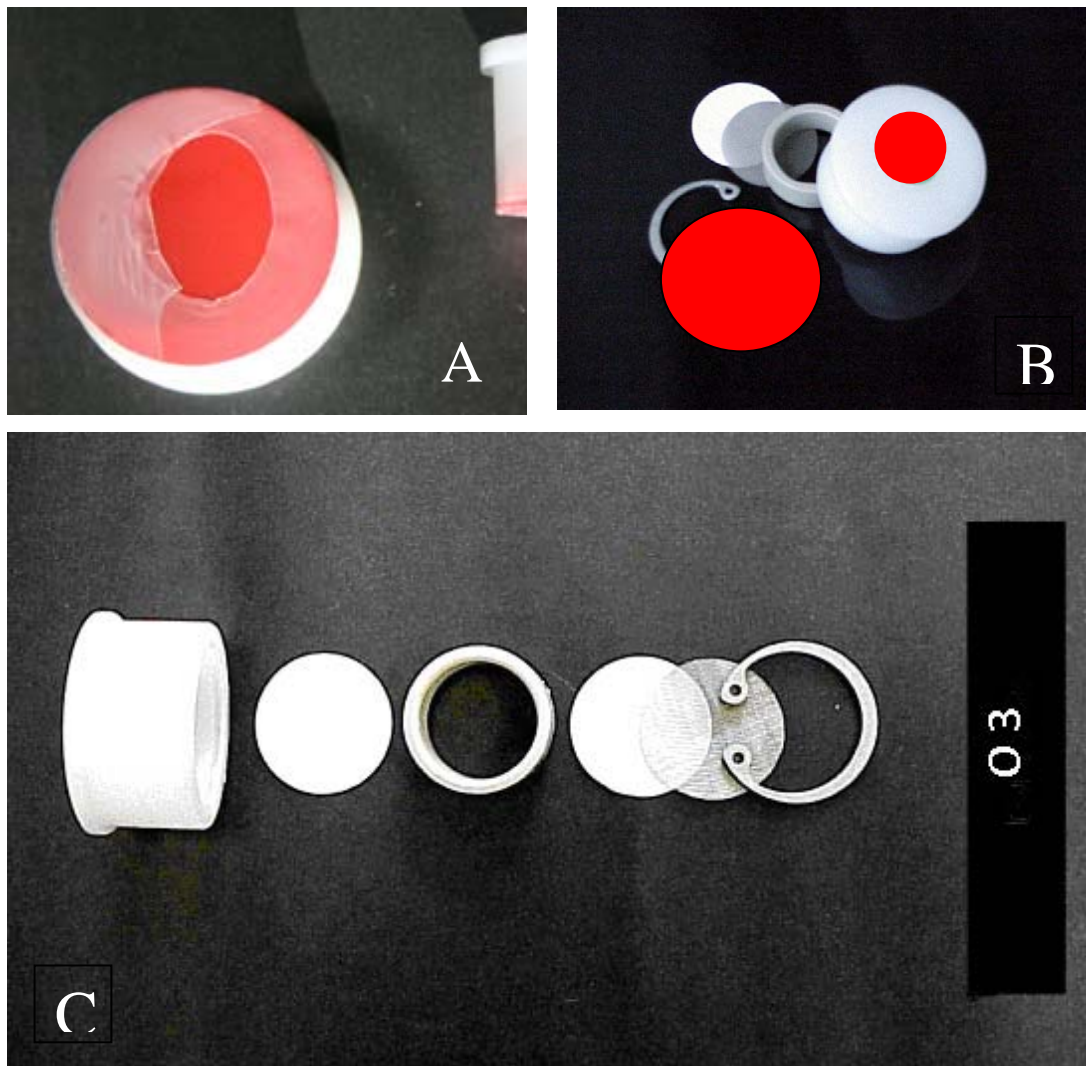
## DOSÍMETRO DE OZONO

El dosímetro para la evaluación de los niveles de ozono ( $O_3$ ) consiste en los dispositivos (dosímetro y carcasa expositora, la carcasa es común para los dispositivos de  $O_3$  y  $NH_3$ ), y el análisis.

### Dispositivos:

En abril de 2009 se cambió el modelo de dosímetro tipo Ogawa por un modelo fabricado por el CEAM que se detalla a continuación. Éste tipo de dosímetro es más fiable, ya que es menos sensible al viento (Fig. 1). El dispositivo para muestrear  $O_3$  consiste en un pequeño aro de polipropileno (10 mm de altura, 20 mm de diámetro interno y 25 mm de diámetro externo), cerrado por un lado con un tapón de polietileno, sobre el que se coloca un filtro de fibra de vidrio de 25 mm de diámetro (Millipore AP20) impregnado con una solución de Nitrito sódico y sales higroscópicas, estas últimas regulan la humedad del filtro. El principio de medida se basa en la oxidación del nitrito al entrar en contacto con ozono, pasando a nitrato, posteriormente, este nitrato es analizado por cromatografía iónica (Dionex LC20 con una columna IonPack de 2 mm).

Una malla de acero inoxidable (0,08 mm de diámetro de malla, 0,125 mm de medida de malla y 38,5% de porosidad), se coloca en el otro extremo del tapón de polietileno, y una membrana de teflón (Sartorius PTFE, 1,2  $\mu m$  de poro) se deja sobre la malla, quedando cerrado el tapón de polietileno mediante un aro situado sobre la malla de acero galvanizado que encaja en una ranura de la pared. El aro posee una apertura de 20 mm de diámetro, por la cual entrará el aire atmosférico por difusión molecular. Para el transporte antes y después de su exposición la superficie en donde se encuentra la membrana de Teflón se cubre con una tapa de polipropileno que se sujeta con una cinta de Parafilm.

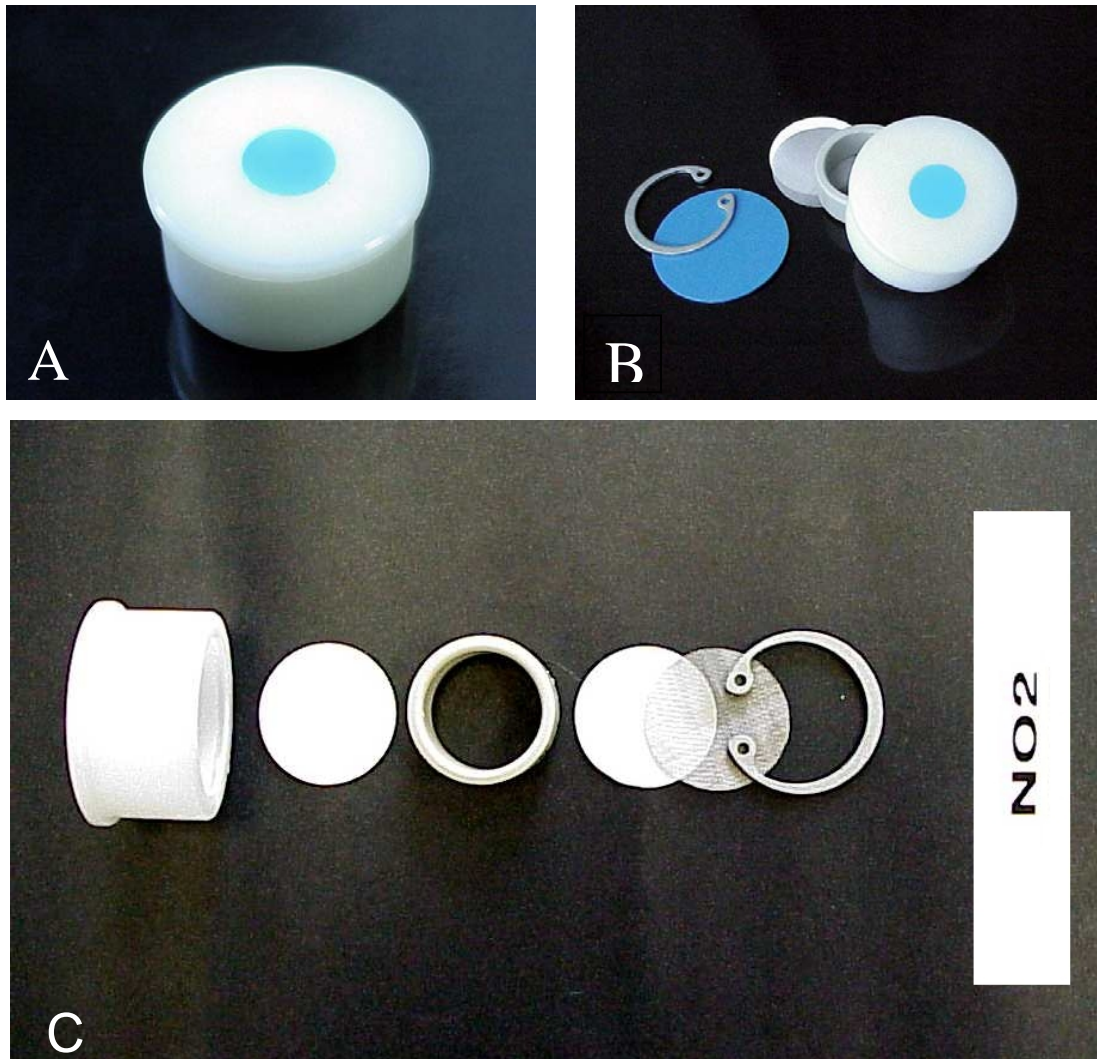


**Figura 1.:** Dosímetro de  $O_3$ . A) vista inferior. B) Piezas incluyendo la tapa inferior. C) De izquierda a derecha, tapón de polipropileno, filtro de fibra de vidrio impregnado, aro interno de polipropileno, membrana de Teflón, malla de acero inoxidable y aro de sujeción.

## DOSÍMETRO DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO

El dosímetro para la evaluación de los niveles de dióxido de Nitrógeno (NO<sub>2</sub>) consiste, en los dispositivos (dosímetro y carcasa expositora, la carcasa es común para el dispositivo de NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>), y el análisis.

**Dispositivo:** El dispositivo para muestrear NO<sub>2</sub> consiste en un pequeño aro de polipropileno (10 mm de altura, 20 mm de diámetro interno y 25 mm de diámetro externo), cerrado por un lado con un tapón de polietileno, sobre el que se coloca un filtro de fibra de vidrio de 25 mm de diámetro (Millipore AP20) impregnado con una solución de Trietanolamina. El NO<sub>2</sub> se capta en forma de nitrito que posteriormente se determina por espectrofometría (CARY IV, Variant). Una malla de acero inoxidable (0,08 mm de diámetro de malla, 0,125 mm de medida de malla y 38,5% de porosidad), se coloca en el otro extremo del tapón de polietileno, y una membrana de teflón (Sartorius PTFE, 1,2 μm de poro) se deja sobre la malla, quedando cerrado el tapón de polietileno mediante un aro situado sobre la malla de acero galvanizado que encaja en una ranura de la pared. El aro posee una apertura de 20 mm de diámetro, por la cual entrará el aire atmosférico por difusión molecular. Para el transporte antes y después de su exposición la superficie en donde se encuentra la membrana de Teflón se cubre con una tapa de polipropileno que se sujeta con una cinta de Parafilm. El dispositivo presenta en la parte superior un punto de color azul para su fácil identificación.



**Figura 2.** Dosímetro de  $\text{NO}_2$ . A) vista superior. B) Piezas incluyendo la tapa inferior. C) De izquierda a derecha, tapón de polipropileno, filtro de fibra de vidrio impregnado, aro interno de polipropileno, membrana de Teflón, malla de acero inoxidable y aro de sujeción.

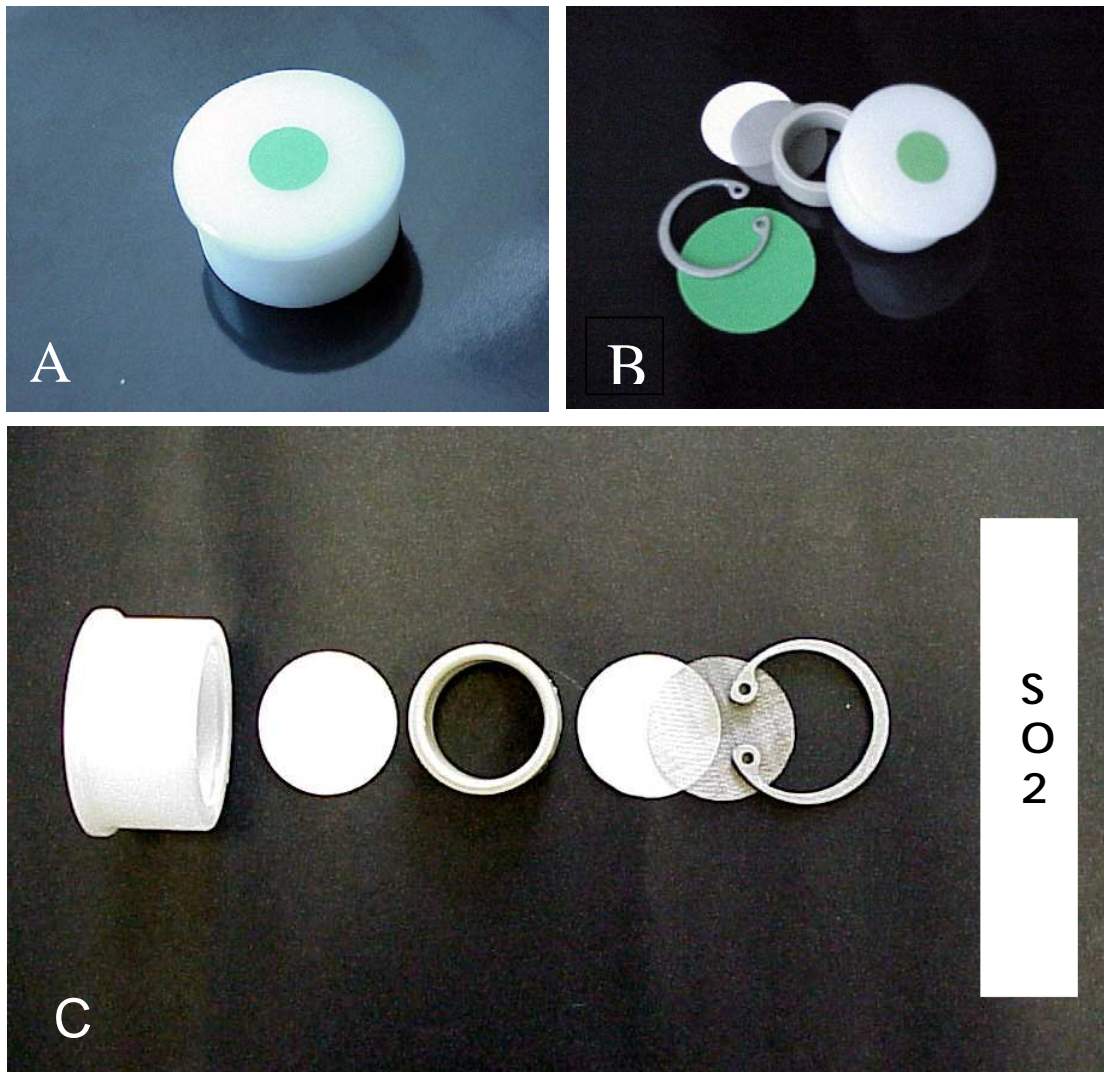
## DOSÍMETRO DE DIÓXIDO DE AZUFRE

El dosímetro para la evaluación de los niveles de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) consiste, en los dispositivos (dosímetro y carcasa expositora, la carcasa es común para el dispositivo de NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>), y el análisis.

**Dispositivo:** El dispositivo para muestrear SO<sub>2</sub> consiste en un pequeño aro de polipropileno (10 mm de altura, 20 mm de diámetro interno y 25 mm de diámetro externo), cerrado por un lado con un tapón de polietileno, sobre el que se coloca un filtro de fibra de vidrio de 25 mm de diámetro (Millipore AP20) impregnado con una disolución de sosa en metanol y el análisis del dióxido de azufre recogido por el absorbente, se analiza como sulfato por cromatografía iónica.

Una malla de acero inoxidable (0,08 mm de diámetro de malla, 0,125 mm de medida de malla y 38,5% de porosidad), se coloca en el otro extremo del tapón de polietileno, y una membrana de teflón (Sartorius PTFE, 1,2 μm de poro) se deja sobre la malla, quedando cerrado el tapón de polietileno mediante una aro situado sobre la malla de acero galvanizado que encaja en una ranura de la pared. El aro posee una apertura de 20 mm de diámetro, por la cual entrará el aire atmosférico por difusión molecular. Para el transporte antes y después de su exposición, la superficie en donde se encuentra la membrana de Teflón se cubre con una tapa de polipropileno que se sujeta con una cinta de Parafilm.

El dispositivo presenta en la parte superior un punto de color verde para su fácil identificación.



**Figura 3.** Dosímetro de SO<sub>2</sub>. A) vista superior. B) Piezas incluyendo la tapa inferior. C) De izquierda a derecha, tapón de polipropileno, filtro de fibra de vidrio impregnado, aro interno de polipropileno, membrana de Teflón, malla de acero inoxidable y aro de sujeción.



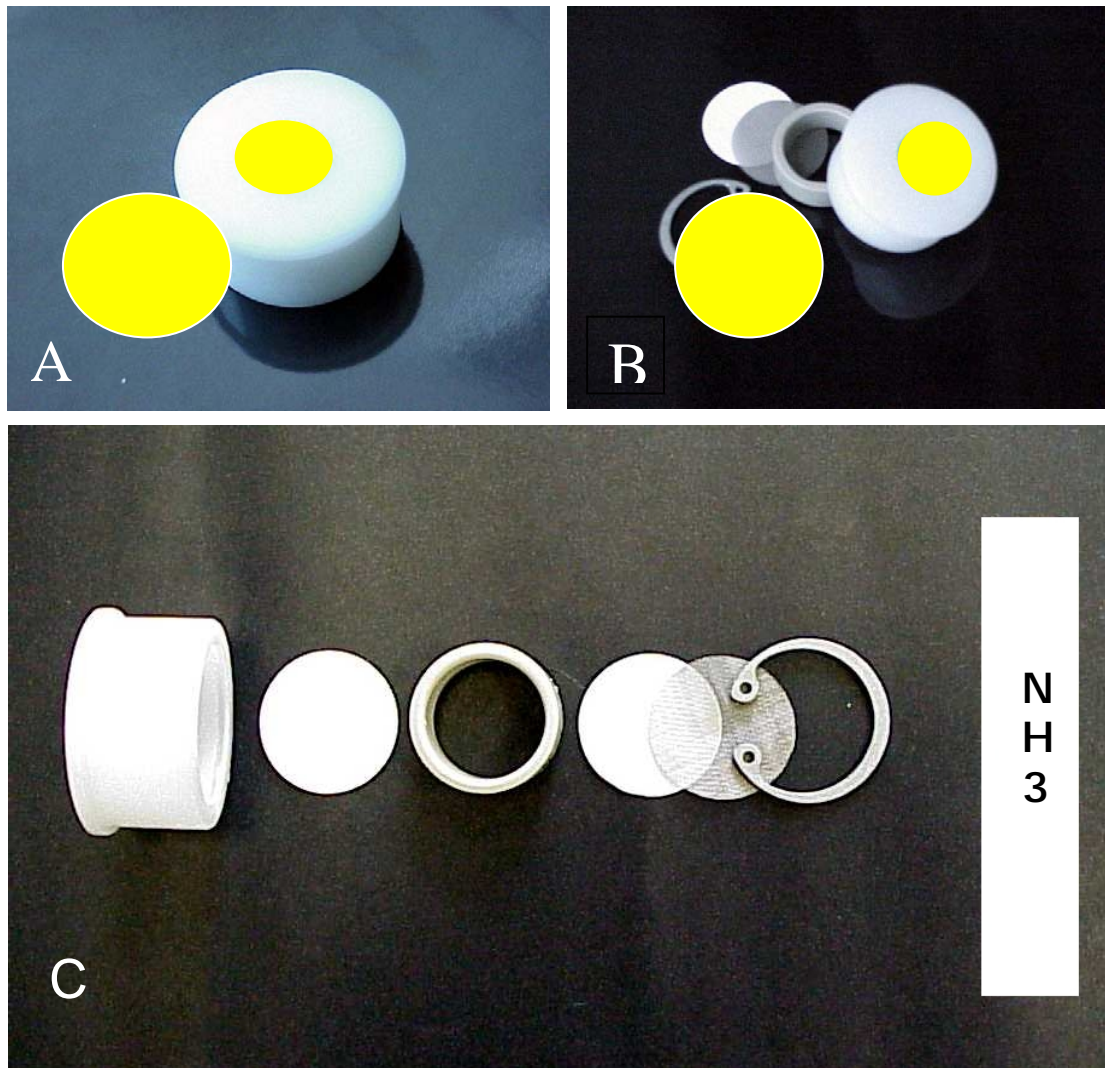
## DOSÍMETRO DE AMONIACO

El dosímetro para la evaluación de los niveles de amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) consiste, en los dispositivos (dosímetro y carcasa expositora, la carcasa es común para el dispositivo de  $\text{O}_3$  y  $\text{NH}_3$ ), y el análisis.

**Dispositivo:** El dispositivo para muestrear  $\text{NH}_3$  consiste en un pequeño aro de polipropileno (10 mm de altura, 20 mm de diámetro interno y 25 mm de diámetro externo), cerrado por un lado con un tapón de polietileno, sobre el que se coloca un filtro de fibra de vidrio de 25 mm de diámetro (Millipore AP20) impregnado con una disolución de ácido cítrico en metanol y el análisis del amoniaco recogido por el absorbente se analiza como amonio por espectrofotometría.

Una malla de acero inoxidable (0,08 mm de diámetro de malla, 0,125 mm de medida de malla y 38,5% de porosidad), se coloca en el otro extremo del tapón de polietileno, y una membrana de teflón (Sartorius PTFE, 1,2  $\mu\text{m}$  de poro) se deja sobre la malla, quedando cerrado el tapón de polietileno mediante una aro situado sobre la malla de acero galvanizado que encaja en una ranura de la pared. El aro posee una apertura de 20 mm de diámetro, por la cual entrará el aire atmosférico por difusión molecular. Para el transporte antes y después de su exposición, la superficie en donde se encuentra la membrana de Teflón se cubre con una tapa de polipropileno que se sujeta con una cinta de Parafilm.

El dispositivo presenta en la parte superior un punto de color amarillo para su fácil identificación.



**Figura 4.** Dosímetro de  $\text{NH}_3$ . A) vista superior. B) Piezas incluyendo la tapa inferior. C) De izquierda a derecha, tapón de polipropileno, filtro de fibra de vidrio impregnado, aro interno de polipropileno, membrana de Teflón, malla de acero inoxidable y aro de sujeción.

## Control de calidad y validación

Los dispositivos se someten a calibraciones/validaciones con instrumentos homologados para cada uno de los lotes (todos los envíos para cada periodo de exposición quincenal corresponden a un mismo lote) coincidiendo con los periodos de exposición. Las validaciones se realizan para al menos tres tipos de régimen de exposición (tres altitudes diferentes, baja, media y alta). Los instrumentos utilizados para las validaciones son:

NO<sub>2</sub>: Analizador de óxidos de nitrógeno NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub> "Dasibi Chemiluminescent Nitrogen oxides analyzer model 2108". Método de referencia de la EPA para la medida de NO<sub>2</sub> (Nº RFNA-0479-038)

SO<sub>2</sub>: Analizador de dióxido de azufre "Dasibi U.V Fluorescence SO<sub>2</sub> analyzer, model 4108 /W perm" (incluye calibrador). Método homologado por la EPA para la medida de SO<sub>2</sub> (Nº EQSA-1086-061)

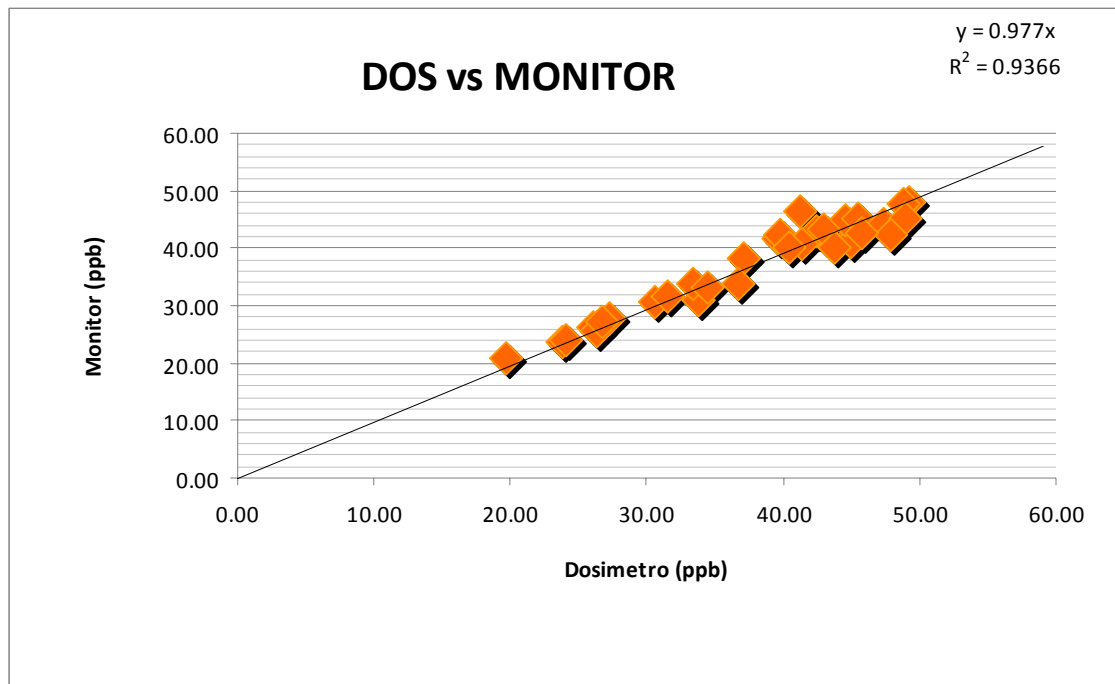
O<sub>3</sub>: analizador de ozono "Dasibi UV Photometric O<sub>3</sub> analyzer, model 1008-RS". Método homologado por la EPA para la medida de SO<sub>2</sub> (Nº EQSA-0383-056).

NH<sub>3</sub>: El dosímetro de NH<sub>3</sub> se ha validado frente a un fotoacústico INNOVA y un Un TGA100A Trace Gas Analyzer.

La QA se resuelve mediante el uso de blancos (que se incluyen en cada envío) y la existencia de réplicas para cada una de las exposiciones (2 dosímetros por punto periodo y gas considerado).

La Fundación CEAM dispone de dos simuladores de atmósferas controladas completamente equipadas para la medida de los gases contemplados en las que se realizan validaciones de los dispositivos, cuando se realizan modificaciones en los dispositivos o en las carcasas que los protegen.

Ejemplo de Validación de un lote de dosímetros de Ozono:



**Figura 5:** Comparación entre las medidas realizadas con dosímetros pasivos y las realizadas con un analizador en continuo.

En el ejemplo de validación que se adjunta se puede observar que la respuesta es lineal y la correlación entre los valores del monitor en continuo homologado y nuestro dispositivo es del 98%.

---

### TAREA 1.3. INFORMES

---

## 5. INFORMES

Los resultados obtenidos para hasta la fecha de este informe final se adjuntan a continuación. Dado que el análisis de los dosímetros requiere de procedimientos que lleva un cierto tiempo, habrá siempre una demora entre la recepción de las muestras y su análisis, lo que quedará también reflejado en los informes parciales.

Los resultados parciales de las medidas con dosímetros pasivos para las 13 parcelas se incluyen en las tablas de las páginas siguientes.

## RESUMEN DE LOCALIDADES

### CONCENTRACIONES DE OZONO

Las concentraciones de ozono son menores en el invierno, aumentando en primavera y en verano, siguiendo la pauta normal anual.

Si se realiza una clasificación del promedio de las concentraciones de ozono durante el periodo comprendido entre abril y septiembre de 2011 en 6 clases (Sanz *et al*, 2007), la clasificación de las parcelas de Nivel II estudiadas se distribuye de la siguiente forma:

CLASES	Promedio abr-sep (ppb)	Localidades
1	<30	
2	>30 <45	30Ps, 105Fs, 37Ppr, 54Ph, 102Ppr, 10Ppa, 11Qs y 06Qi
3	>45 <60	33Qpe, 26Qi, 22Pn, 05Ps y 25Ph
4	>60 <75	
5	>75 <90	
6	>90	

**Tabla 53:** Clasificación de las localidades en función de los resultados del promedio de concentración de ozono (ppb) durante el periodo abril- septiembre de 2011.

Como se observa en la Tabla 53, ocho parcelas (30Ps, 105Fs, 37Ppr, 54Ph, 102Ppr, 10Ppa, 11Qs y 06Qi) pertenecen a la clase 2, con valores promedio de ozono entre 30 y 45ppb. Las otras 5 parcelas (33Qpe, 26Qi, 22Pn, 05Ps, 25Ph) pertenecen a la clase 3, con valores promedio entre 45 y 60ppb.

Las parcelas que han mostrado picos de ozono superiores a 50 ppb han sido: Tibi, Andujar, Valsaín, Vallivana, Cervera de Pisuerga, El Saler, Dodro y Mora de Rubielos. La localidad de Tibi (25Ph) superó estos niveles durante toda la primavera y el verano, siendo la que presentó los valores más elevados de los muestreados. Le sigue la parcela de Andujar (26Qi) que mostró niveles altos (superiores a 50ppb) durante los meses de junio y agosto.

La parcela de Valsaín ha mostrado valores elevados durante todo el año (cerca de los 50ppb), con la excepción de los tres primeros meses. Destaca que los valores máximos se registraron en septiembre, alcanzando los 65ppb.

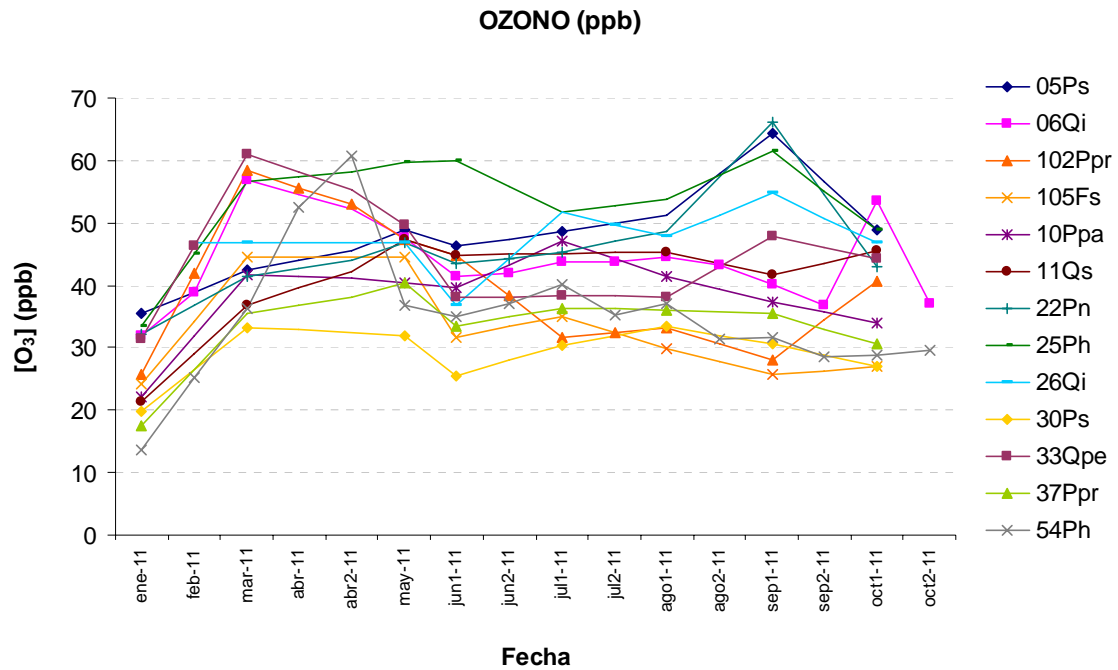
Las parcelas de Dodro, El Saler y Cervera de Pisuerga (102Ppr, 54Ph y 33Qpe) muestran los picos en primavera.

En las parcelas de Mora de Rubielos, Valsaín, Tibi y Andujar (33Pn, 05Ps, 25Ph y 26Qi) se produce un pico superior a 50ppb en el mes de septiembre y en la parcela de El Saler en la primera quincena del mes de octubre.

Las concentraciones de ozono de las parcelas del Norte (Cervera de Pisuerga, Burguete (15Fs), Soria (30Ps) y Dodro (102Ppr) son bastante bajas en los meses de verano.

La parcela de Villanueva de la Sierra (11Qs), que en años anteriores superaba los 50 ppb, en 2011 no ha llegado a superarlos.

La parcela con valores más bajos de las muestreadas es Soria (30Ps), seguida por Burguete y Cuellar (105Fs y 37Ppr) (Fig. 6).



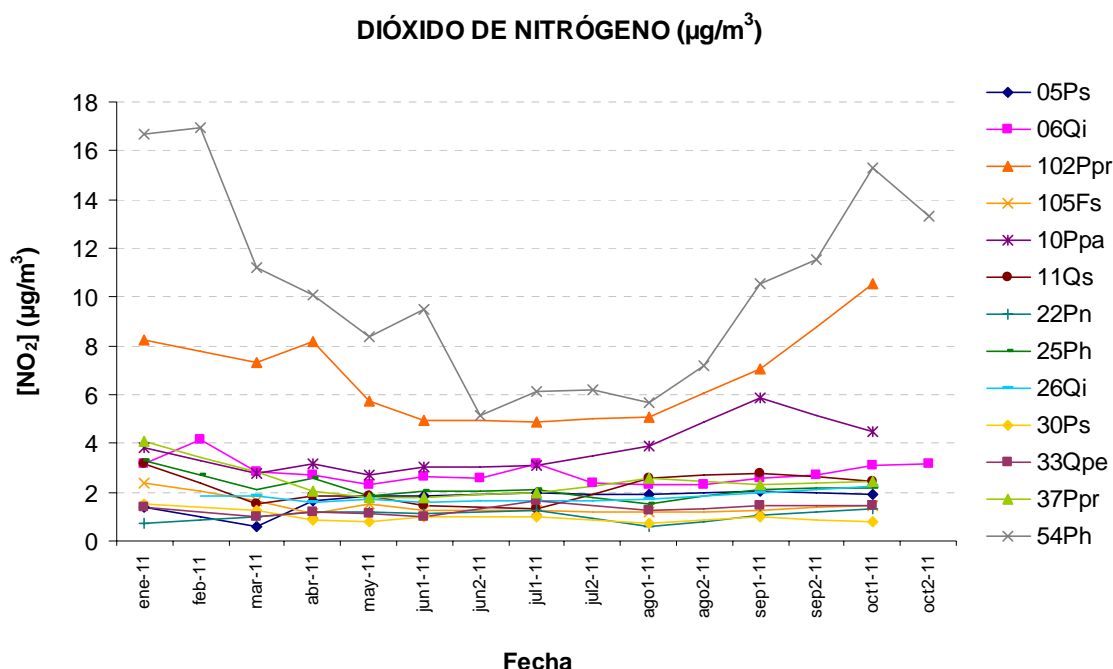
**Figura 6:** Concentraciones de Ozono (ppb) de las 13 parcelas de estudio, durante el período de enero-octubre de 2011

## CONCENTRACIONES DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO

En general, las concentraciones de dióxido de nitrógeno se mantienen bastante estables durante el período muestreado, aunque se observa una ligera disminución en los meses de verano. En el muestreo de septiembre se produce un aumento generalizado de las concentraciones, siendo éste más importante en las parcelas de El Saler, Dodro y Almonte (54Ph, 102Ppr y 10Ppa respectivamente).

Las concentraciones de dióxido de nitrógeno más elevadas corresponden a la parcela de El Saler, que está influenciada por el paso de una carretera relativamente cerca; los picos más importantes se producen en los dos primeros meses del año y en la primera quincena de octubre (superando los  $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La parcela de Dodro presenta concentraciones intermedias. Mientras que las demás parcelas muestran valores de dióxido de nitrógeno bastante bajos (Fig.7).

Aunque no se disponen de todos los datos para realizar el promedio anual de concentraciones de  $\text{NO}_2$ , se puede decir que, es improbable que se superen los  $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ , que son el límite para que se supere los niveles críticos para este contaminante propuesto por el Mapping Manual 2010, en ninguna de las localidades estudiadas.



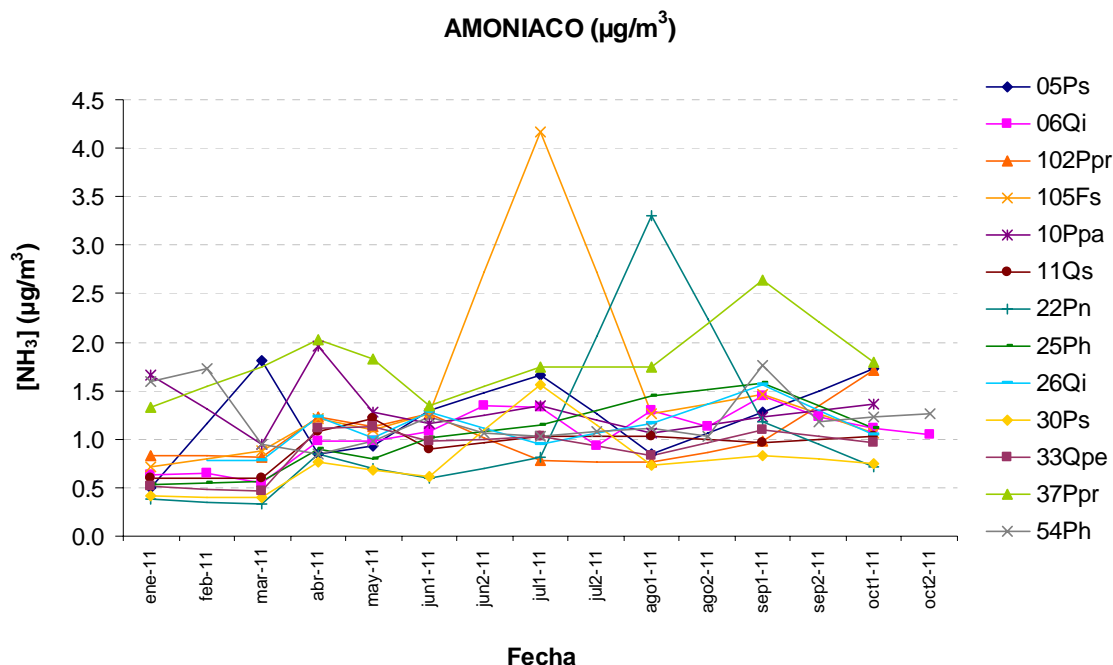
**Figura 7:** Gráfico de las concentraciones de dióxido de nitrógeno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de las 13 parcelas de estudio durante el período de enero-octubre de 2011.

## CONCENTRACIONES DE AMONIACO

Si se calcula el promedio del periodo estudiado (tabla 54), la localidad con las concentraciones más elevadas es Cuellar (37Ppr), seguida por Burguete (105Fs). Se observan picos importantes en las localidades de Burguete (105Fs) en el mes de julio, en Mora de Rubielos (22Pn) en el mes de agosto y en Cuellar (37Ppr) en el mes de septiembre. Generalmente, se observa un ligero aumento de las concentraciones de amoniaco en los meses de verano (Fig. 8).

Localidad	Promedio NH <sub>3</sub> µg/m <sup>3</sup>	Máximo NH <sub>3</sub> µg/m <sup>3</sup>
30Ps	0.75	1.57
33Qpe	0.90	1.13
11Qs	0.94	1.21
22Pn	0.99	3.31
25Ph	1.01	1.58
06Qi	1.05	1.45
102Ppr	1.05	1.70
26Qi	1.13	1.56
54Ph	1.20	1.76
05Ps	1.21	1.81
10Ppa	1.33	1.96
105Fs	1.46	4.17
37Ppr	1.80	2.64

**Tabla 54:** Promedio y máximo de NH<sub>3</sub> del periodo estudiado 2011 para las trece localidades muestreadas.



**Figura 8:** Gráfico de las concentraciones de amoniaco (µg/m<sup>3</sup>) de las 13 parcelas de estudio durante el periodo de enero-octubre de 2011.

Aunque el periodo estudiado no abarca todavía el año, la mayoría de las localidades sobrepasan 1µg/m<sup>3</sup> de promedio anual, que es el nivel crítico del



amoníaco para proteger a los líquenes y briófitos, los organismos más sensibles a este tipo de compuestos nitrogenado. Las parcelas que tienen valores inferiores al nivel crítico de amoníaco para producir efectos en las comunidades de líquenes y briófitos, son Soria, Cervera de Pisuerga, Villanueva de la Sierra y Mora de Rubielos (30Ps, 33Qpe, 11Qs y 22Pn).

Los niveles críticos fijados para que se observen efectos en plantas superiores son de 2-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de promedio anual, valores que no se superan en ninguna de las parcelas estudiadas.

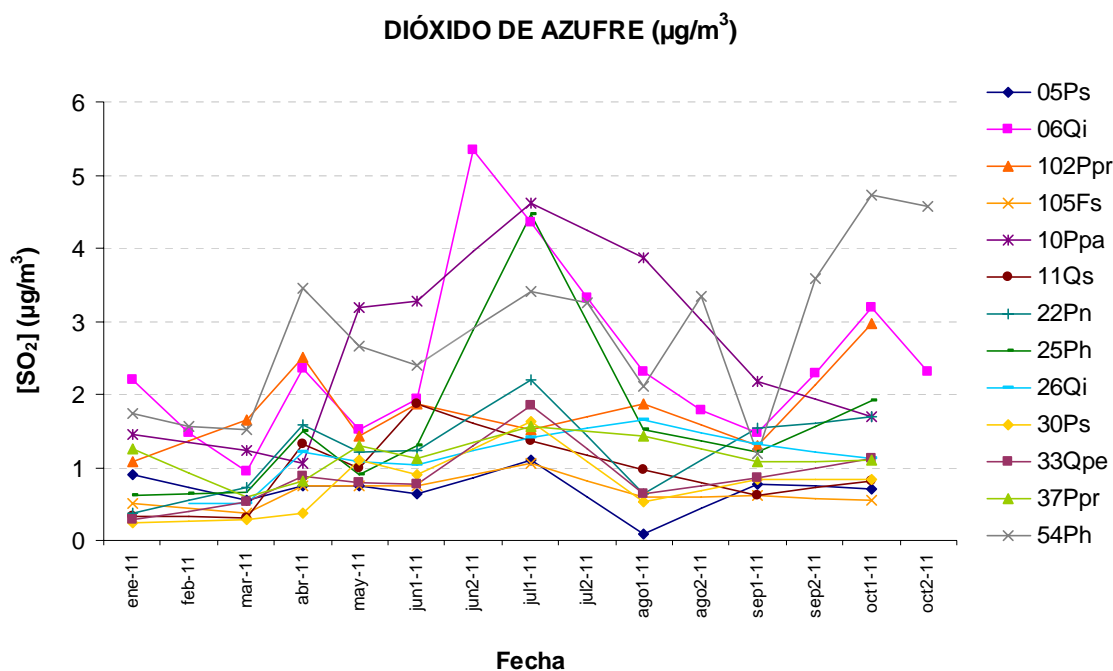
## CONCENTRACIONES DE DIÓXIDO DE AZUFRE

Como en años anteriores, las concentraciones de dióxido de azufre más elevadas se registran en las parcelas de El Saler (54Ph), Almonte (10Ppa), Vallivana (06Qi) y Dodro (102Ppr). Las elevadas concentraciones de las parcelas de Almonte y Dodro pueden estar relacionadas con la presencia de áreas industriales cercanas. Las parcelas de El Saler y Vallivana presentan concentraciones elevadas por la presencia de carreteras cercanas.

Las parcelas de Burguete (105Fs), Valsaín (05Ps) y Soria (30Ps) son las que menor concentración de SO<sub>2</sub> experimentan a lo largo del período estudiado (Fig. 9).

Localidad	Promedio SO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>	Máximo SO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>
105Fs	0.66	1.04
05Ps	0.69	1.10
30Ps	0.75	1.62
33Qpe	0.86	1.84
11Qs	0.95	1.87
37Ppr	1.14	1.56
26Qi	1.16	1.66
22Pn	1.24	2.21
25Ph	1.56	4.45
102Ppr	1.80	2.97
06Qi	2.45	5.33
10Ppa	2.50	4.63
54Ph	2.83	4.74

**Tabla 55:** Promedio y máximo de SO<sub>2</sub> del periodo estudiado 2011 para las trece localidades muestreadas.



**Figura 9:** Gráfico de las concentraciones de dióxido de azufre (µg/m<sup>3</sup>) de las 13 parcelas de estudio durante el período de enero-octubre

Los niveles críticos fijados en el Mapping Manual de 2010 para este contaminante son de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de promedio anual. Estos niveles son perjudiciales para las cianobacterias y los líquenes. Aunque todavía faltan datos para poder realizar el promedio anual, los valores del promedio del periodo estudiado están muy lejos del nivel crítico fijado, por lo que no se superará en ningún caso estos niveles.

## BIBLIOGRAFÍA

Adema, E.H., Majestrik, V., & Binek, B. (1993). The determination of NH<sub>3</sub> concentration gradients in a spruce forest using passive sampling technique. *Water, Air & Soil Pollution* 69: 321-335.

Fox, C.B. (1873). *Ozone and Antozone*. J. and A. Churchill, London.

Millán, M.M., Mantilla, E., Carratalá, A., Salvador, R., Sanz, M.J., Alonso, L. & Navazo, M. (2000). Ozone Cycles in the Western Mediterranean Basin: Interpretation of Monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of Applied Meteorology*, 39(4): 487-508.

Kruppa, S. & Legge, A. (2000). Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assesment from an ecological perspective. *Envir. Pollut.* 107: 31-45.

Sanz M. J., Calatayud V., Sánchez G. (2007). Measures of ozone concentrations using passive sampling in forests of South Western Europe. *Environmental Pollution* 145: 620-628.

UNECE. (2010). Chapter 3, Mapping critical levels for vegetation. Mapping manual 2004. In: *Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends*. UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. <http://icpvegetation.ceh.ac.uk>, III.1-III.114.