

Contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno en la Ciudad Universitaria de Madrid

Por MARIA LUISA MERCHAN ESTEBAN *, JUAN DE LA SERNA ESPINACO ** y FEDERICO PEREZ CARLES ***

1. INTRODUCCION

Cuando observamos en panorámica la evolución del proceso de contaminación atmosférica desde los primeros episodios históricos hasta nuestros días, para los dos contaminantes más importantes y extendidos, el dióxido de azufre y las partículas en suspensión en el aire, es notable la existencia de una paulatina regresión de sus concentraciones en la última década. Esta, al parecer, optimista visión del problema tiene como explicación la actuación de los gobiernos de los países que padecen la situación. Estos adoptaron medidas tendentes a disminuir las emisiones de dichos contaminantes a la atmósfera, obligando a utilizar combustibles con menor contenido de azufre e introducir modificaciones en los procesos de combustión, disminuyendo el dióxido de azufre y los humos negros emitidos por focos fijos y móviles, alcanzándose a la vez un ahorro de combustible. Las mejoras introducidas con este fin en la tecnología de las combustiones, al aumentar el aporte de oxígeno y el poder calorífico del proceso, llevaron inherentes nuevos problemas de contaminación cuya principal característica ha sido el aumento, en los últimos años, de las concentraciones de óxidos de nitrógeno en el aire ambiente de las ciudades.

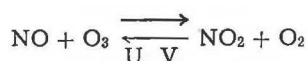
* Licenciada en Farmacia. Jefe de Sección.

** Doctor en Farmacia. Jefe de Departamento.

*** Licenciado en C. C. Físicas. Jefe de Sección.

Los compuestos oxigenados del nitrógeno han sido considerados siempre como contaminantes atmosféricos desde que se estudió el problema en la primera mitad del siglo. Su presencia en el aire tiene los orígenes comunes a casi todos los contaminantes: el primero, natural, y el segundo, antropogénico. En el primero, los óxidos de nitrógeno se forman por fijación del oxígeno al nitrógeno atmosférico por medios biológicos y fisicoquímicos descritos extensamente en los estudios del ciclo del nitrógeno en la naturaleza, encontrándose una parte de ellos en la atmósfera y constituyendo lo que se denomina concentración de óxidos de nitrógeno de fondo o natural. Los de origen antropogénico proceden principalmente de las emisiones de los hogares domésticos e industriales, vehículos de automoción y, por último, de las emanaciones de los procesos industriales en los que se manejan compuestos nitrogenados, principalmente fábricas de fertilizantes y explosivos, constituyendo emisiones de ámbito local.

Dentro de los distintos niveles de oxidación de los compuestos nitrogenados que describe la química se encuentran en la atmósfera los dos óxidos más estables: el monóxido (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), este último en equilibrio con su dímero, el tetróxido (N₂O₄), dependiendo su mayor o menor concentración de las condiciones físicas del medio. Como ya hemos mencionado, estos compuestos se originan en los hornos de combustión y en los motores de explosión, donde el nitrógeno atmosférico se combina con el oxígeno atómico dando lugar principalmente a la formación de NO. El dióxido se genera directamente en mínimas cantidades, formándose principalmente en las atmósferas libres por reacción del NO con el O₃ o con radicales orgánicos altamente oxidantes que pueden encontrarse en el aire en las zonas de fuerte contaminación. También se produce en la atmósfera por oxidación termoquímica del NO, cuando éste se encuentra en el aire en concentraciones superiores a 1 p. p. m., circunstancia que únicamente se presenta en los mismos focos de emisión y más difícilmente en ocasionales episodios de alta contaminación, en cuyos casos, a partir del NO presente, se forma un 10 por 100 de NO₂. Habitualmente no se alcanzan en el aire estas concentraciones y temperaturas, por lo que el proceso de formación de NO₂ que impera en la atmósfera es el de la reacción con el O₃ o con oxidantes de alta reactividad. A la vez ocurre que la reacción del NO con el O₃ es reversible según el equilibrio (1) (2):



invirtiéndose la reacción por la presencia de la luz solar, actuando la radiación ultravioleta.

Se debe a estas variaciones el que durante la noche en la atmósfera se favorezca la reacción hacia la derecha, con preferente formación de NO_2 , mientras que en las horas de insolación se produce la reacción inversa, dependiendo su velocidad de la radiación solar existente.

Así se explica la predominancia de los valores de NO durante las horas del día, dentro del valor global de óxidos de nitrógeno, mientras que por la noche su concentración decae en favor de la formación de NO_2 , que nuevamente en las horas diurnas al absorber la radiación UV solar puede dar lugar a ozono y monóxido de nitrógeno por reacción con el oxígeno atmosférico (1). Aquí vemos la interdependencia reactiva de las concentraciones de O_3 y óxidos de nitrógeno en el aire y la formación del primero por efecto de la radiación solar, sin olvidar la acción oxidativa de los radicales del tipo del peroxiacilo, cuyo proceso de interacción no hemos de abordar.

Nos hemos detenido especialmente en la explicación de la formación de los óxidos de nitrógeno más estables con el fin de referirnos a su distinta reactividad fisicoquímica y fisiológica, justificando así la necesidad sanitaria de un análisis separado cualitativo y cuantitativo de los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) en la atmósfera, en lugar de expresar solamente en las evaluaciones el valor global de vapores nitrosos totales (NO_x). La mayor reactividad fisicoquímica del NO_2 le confiere en la atmósfera la capacidad de ceder un átomo de oxígeno al SO_2 para la formación de ácido sulfúrico en el «smog ácido», e igualmente alcanzar la fotodisociación de los aldehídos presentes en el aire y convertirlos en radicales libres. Esta mayor reactividad del NO_2 le proporciona correlativamente un efecto nocivo fisiológico superior sobre el organismo humano, que le hace presentar, a pequeñas concentraciones, un efecto irritante bronquial, que al modificar la función respiratoria puede llegar a producir edemas si el tiempo de actuación es prolongado. El NO tiene una menor reactividad fisicoquímica y fisiológica y, para las concentraciones habituales atmosféricas, menor toxicidad que el NO_2 . Esto no excluye que a altas concentraciones sea peligroso, pudiendo llegar a actuar sobre el sistema nervioso e incluso provocar graves lesiones internas (2).

Este breve análisis diferencial nos permite justificar la decisión de discriminar en nuestro trabajo las concentraciones de los dos dife-

rentes óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) por medio de una sencilla técnica de captación que explicaremos después.

El Departamento de Sanidad Ambiental de la Escuela Nacional de Sanidad, en su calidad de Centro de Referencia de la Red Nacional de Vigilancia para la Contaminación Atmosférica Española (3), después de poner a punto el método de análisis y determinación de los óxidos de nitrógeno (4), consideró de primordial interés tener un conocimiento del nivel presente y de las tendencias futuras de la contaminación atmosférica por estos productos en una zona determinada.

La finalidad del presente trabajo es evaluar los resultados obtenidos con el método adoptado para tener un conocimiento separado e independiente de las concentraciones de NO y NO_2 , además del total de vapores nitrosos (NO_x). En estas condiciones, se ha realizado el estudio durante los dos primeros años del análisis secuencial, y en particular estudiando la relación cuantitativa en volumen de los óxidos de nitrógeno mencionados, para diferentes períodos estacionales del año, por el diferente efecto que sobre la salud ejercen el monóxido y el dióxido de nitrógeno, según se ha explicado anteriormente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Técnica analítica

El método empleado para la determinación de la concentración media diaria de los óxidos de nitrógeno es básicamente la técnica de Saltzman (5, 6) y constituye el método patrón utilizado por la Red Nacional de Vigilancia para la Contaminación Atmosférica.

Estos compuestos contaminantes del aire se recogen en forma de NO_2 sobre una solución de trietanolamina, valorándose por colorimetría por la reacción de Griess-Saltzman (6), frente a patrones de NaNO_2 valorados por manganimetría.

El aire exterior se aspira por medio de una bomba con un caudal regulado a unos 35 l/min., pasando a través de dos borboteadores que tiene el captador de pequeño caudal. En el primer borboteador se retiene el NO_2 existente en el aire, mientras que el NO pasa a una cámara de oxidación provista de una lámpara de U. V. que suministra 1,5 p. p. m. de O_3 a partir del oxígeno atmosférico. En ella se oxida a NO_2 , recogién dose seguidamente en el segundo borboteador. El exceso de O_3 se destruye anteriormente al pasar la corriente de aire

ozonizado a través de una cámara que contiene lana de plata a una temperatura constante de 135° C con el fin de que el O₃ sobrante no interfiera la medida. La lana de plata (color blanco) tiene que ser regenerada cuando se forma excesivo óxido de plata (color negro), manteniéndola una hora a 250° C. Al principio del circuito se interpone un filtro de papel Whattman número 1 con el objeto de retener las partículas en suspensión que acompañan al aire.

Soluciones reactivo empleadas

1. Trietanolamina con N-butanol como solución captadora de NO₂, y del NO a través del proceso de oxidación (7).
2. Solución tampón formada por fosfato diamónico, ácido ortofosfórico y agua destilada.
3. Solución de diazotación (C), formada por ácido sulfanílico, acetona (para eliminar la interferencia del SO₂) y agua destilada.
4. Solución de copulación (D), diclorhidrato de N (naftil 1) etilendiamina.
5. Reactivo colorimétrico. En el momento de su uso se efectúa la mezcla volumen a volumen de las soluciones (C) y (D).
6. Solución patrón madre. Nitrito sódico en agua destilada y valorada por manganimetría.

En la determinación colorimétrica se procede de la siguiente forma: se toman 10 ml. de la muestra y se completa a 100 ml. (o bien 1 a 10) con la solución colorimétrica. Se espera que se desarrolle completamente el color (una hora), agitando de vez en cuando, y después se lee en un espectrofotómetro con las siguientes condiciones: $\lambda = 550$ nm. y cubetas de 1 cm. de paso de luz. Antes de la lectura de las muestras se confecciona una línea de calibración con los patrones de NaNO₂, en la que se introducen las medidas de absorción de las muestras para determinar la cantidad de NO₂ existente en cada parte alícuota tomada de los dos borboteadores correspondientes a cada día.

Cálculos:

$$\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3 = \frac{\text{NO}_2 \text{ (en 10 ml)} \times 5}{0,85 \times \text{Vol. de aire en m}^3}$$

El factor 0,85 corresponde al paso de μg de NO₂ gas a NO₂ ión (7, 8, 9, 10).

Este Departamento, como se ve, ha modificado ligeramente el método empleado por otros laboratorios (9, 10), resumiéndose esta modi-

ficación en dos puntos: a) desarrollo del color fuera del equipo de captación durante la toma de muestra, y b) la captación de los diferentes óxidos de nitrógeno se hace en fase líquida.

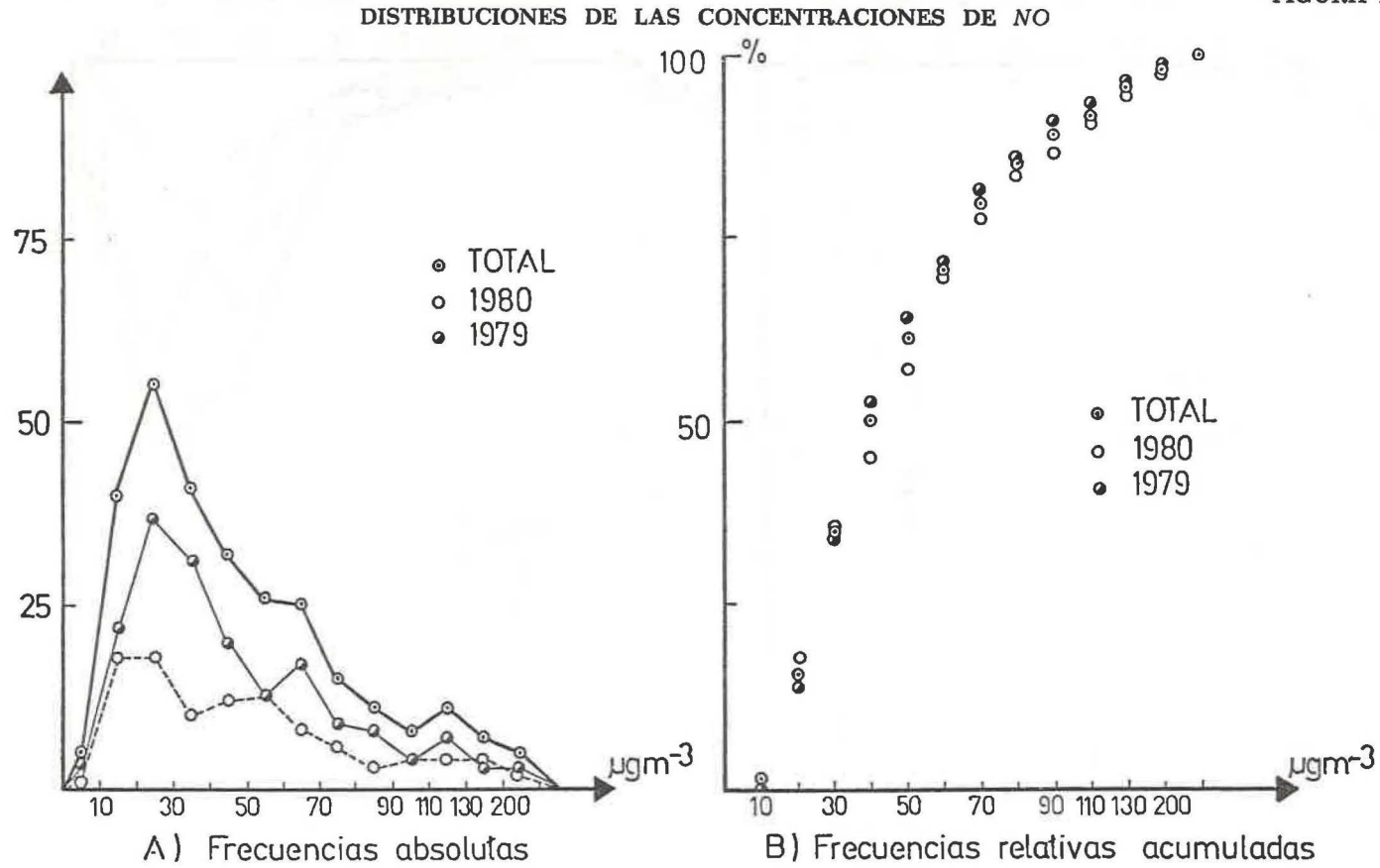
2.2 Toma de muestras y resultados experimentales

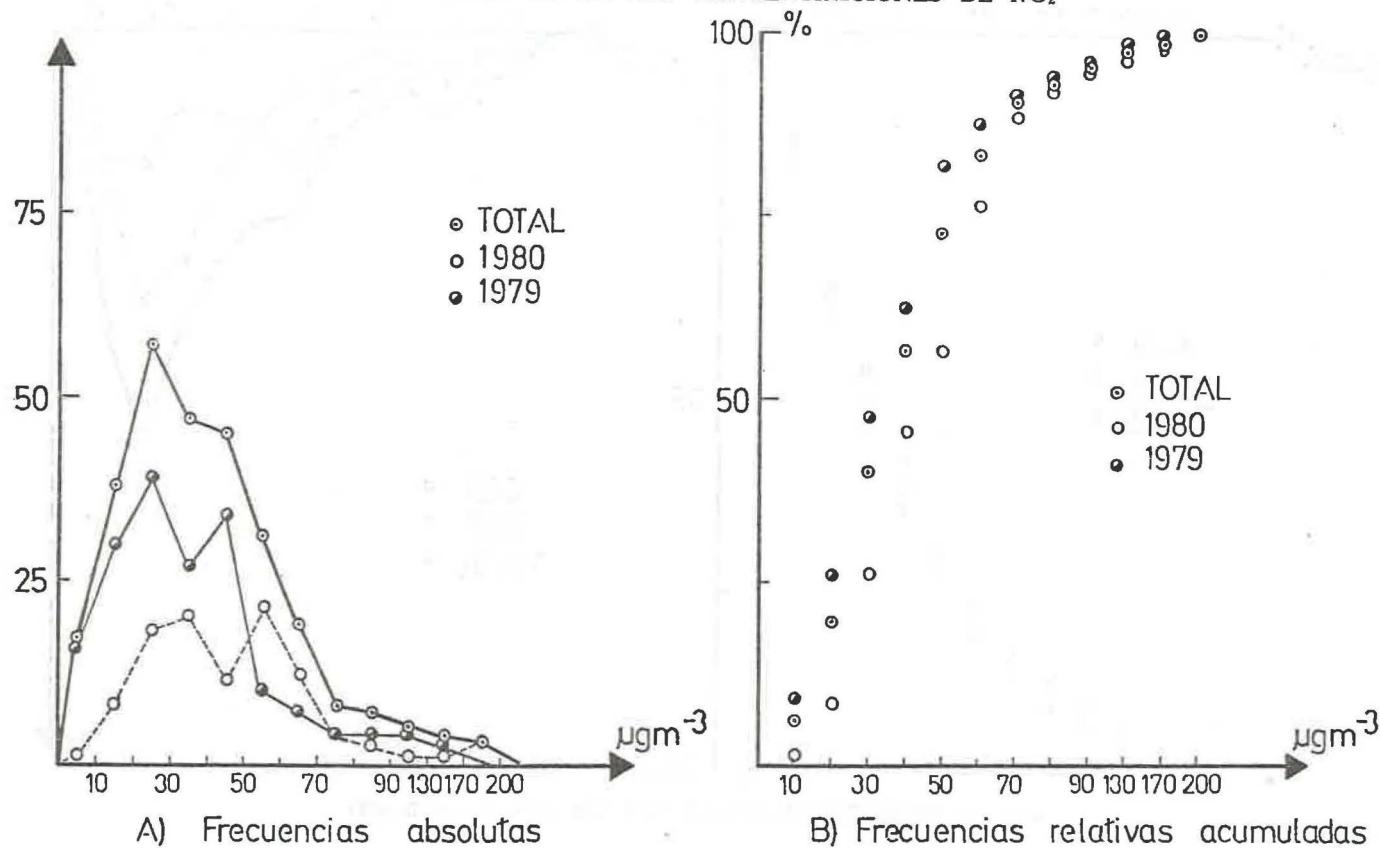
El equipo captador de óxido de nitrógeno se encuentra instalado en el edificio de la Escuela Nacional de Sanidad, en la Ciudad Universitaria de Madrid, en los alrededores del núcleo urbano. Es una zona ajardinada con amplios espacios, alejada de las zonas industriales y típicamente urbanas, pudiendo señalar en este lugar como principales focos contaminantes el tráfico rodado, durante todo el año, y las calefacciones de los edificios, solamente en la época invernal. Por estas características consideramos el área de la que es representativo el punto de toma de muestras como una «zona residencial». Además, por las determinaciones realizadas sobre otros contaminantes (SO_2 y partículas en suspensión) en este área y publicadas dentro de los resultados de la Red Mundial de Vigilancia por la OMS (Air Monitoring Project) (11, 12), podemos calificarlo de baja contaminación.

En este punto de toma de muestras y con el método de análisis señalado se han medido las concentraciones de los distintos óxidos de nitrógeno durante dos años, desde enero de 1979 a diciembre de 1980, pero sin una continuidad total. El número de datos disponible para este estudio fue de 281, repartidos en 178 para 1979 y 103 para 1980. Estos conjuntos de datos de las concentraciones promedios de veinticuatro horas de NO , NO_2 y NO_x se presentan en las figuras 1, 2 y 3 agrupados, respectivamente, para cada año, por separado y para el total de datos. Los presentamos de dos formas: en un histograma de frecuencias absolutas (A) y en frecuencias relativas acumuladas (B). En dichas figuras la amplitud de los intervalos de las particiones no es la misma para los distintos contaminantes. El criterio utilizado en su elección ha sido el tomarlos de manera que el número de datos no sea inferior a tres o cuatro en cada intervalo, para poder hacer un estudio estadístico correcto de todos ellos (13).

Como era de esperar, las concentraciones de NO , NO_2 y NO_x se distribuyen estadísticamente siguiendo aproximadamente una ley log-normal. Los valores característicos de estas distribuciones se dan en la tabla 1, siguiendo la misma pauta que en las figuras. En esta tabla, «m» representa la media de los logaritmos neperianos de las concentraciones y σ_m su desviación estándar. Si nos fijamos en los

FIGURA 1





valores de la media aritmética (tabla 1), vemos que la suma de las medias de NO y NO₂ no coincide con la media del total de vapores nitrosos (NO_x) para cada año o en el total; se debe a que expresamos el NO_x como µg/m³ de NO₂ y en cambio el NO como µg/m³ de NO; si la concentración de este último se multiplica por 1.533, los resultados concuerdan. Este factor proviene del proceso de oxidación de NO a NO₂ y es este último el que analizamos, obteniendo una relación en peso de NO₂ = 1.533 NO, que es la de sus pesos moleculares.

En la tabla se ve que la media geométrica ajusta mejor la distribución experimental al desviarse menos los intervalos modales que la media aritmética. Dichos intervalos son prácticamente constantes para el NO y el NO_x en los dos años, pero no ocurre igual con el del NO₂, que pasa de 20-30 µg/m³ en 1979 a 50-60 µg/m³ en 1980, variación que no es tan pronunciada en la media geométrica y mucho menos en el intervalo en donde se distribuye el 95 por 100 de las concentraciones medias diarias, que se mantienen fijos para cualquiera de los tres contaminantes medidos (intervalo de tolerancia al 95 por 100 en la tabla 1). Del análisis de los resultados podemos decir que de un año a otro el nivel de contaminación no ha experimentado un cambio apreciable.

Los límites superiores del intervalo de tolerancia al 95 por 100 que encontramos en esta zona para los vapores nitrosos son realmente altos comparados con los criterios de calidad del aire marcados en la legislación española (14), que son de 200 µg/m³ de óxidos de nitrógeno (NO_x), expresados como NO₂ para el valor medio de un día, y 100 µg/m³ de NO_x, expresados como NO₂ para la media anual.

Como se ve en la última línea de la tabla 1, el primer criterio de calidad queda ampliamente superado no sólo por el total de óxidos de nitrógeno, sino también por uno sólo de sus componentes, el NO. Ya que el límite superior de 163 µg/m³ de NO corresponde a unos 250 µg/m³, expresados como NO₂ en el valor global de NO_x.

Al superarse en nuestro punto de muestreo el criterio de calidad del aire impuesto para medias diarias, creemos interesante conocer el porcentaje de días que supera este valor límite. Para ello hemos calculado el diagrama de las frecuencias relativas acumuladas de las concentraciones medias diarias de NO, NO₂ y NO_x, presentadas en las figuras 1, 2 y 3 (B). En ellas vemos que aislado y considerado solo el NO, para el que 130 µg/m³ de NO equivalen a 200 µg/m³ de NO_x, expresado como NO₂, un 5 por 100 de los días supera este valor en el conjunto de los dos años (fig. 1-B). El NO₂ aisladamente no supera

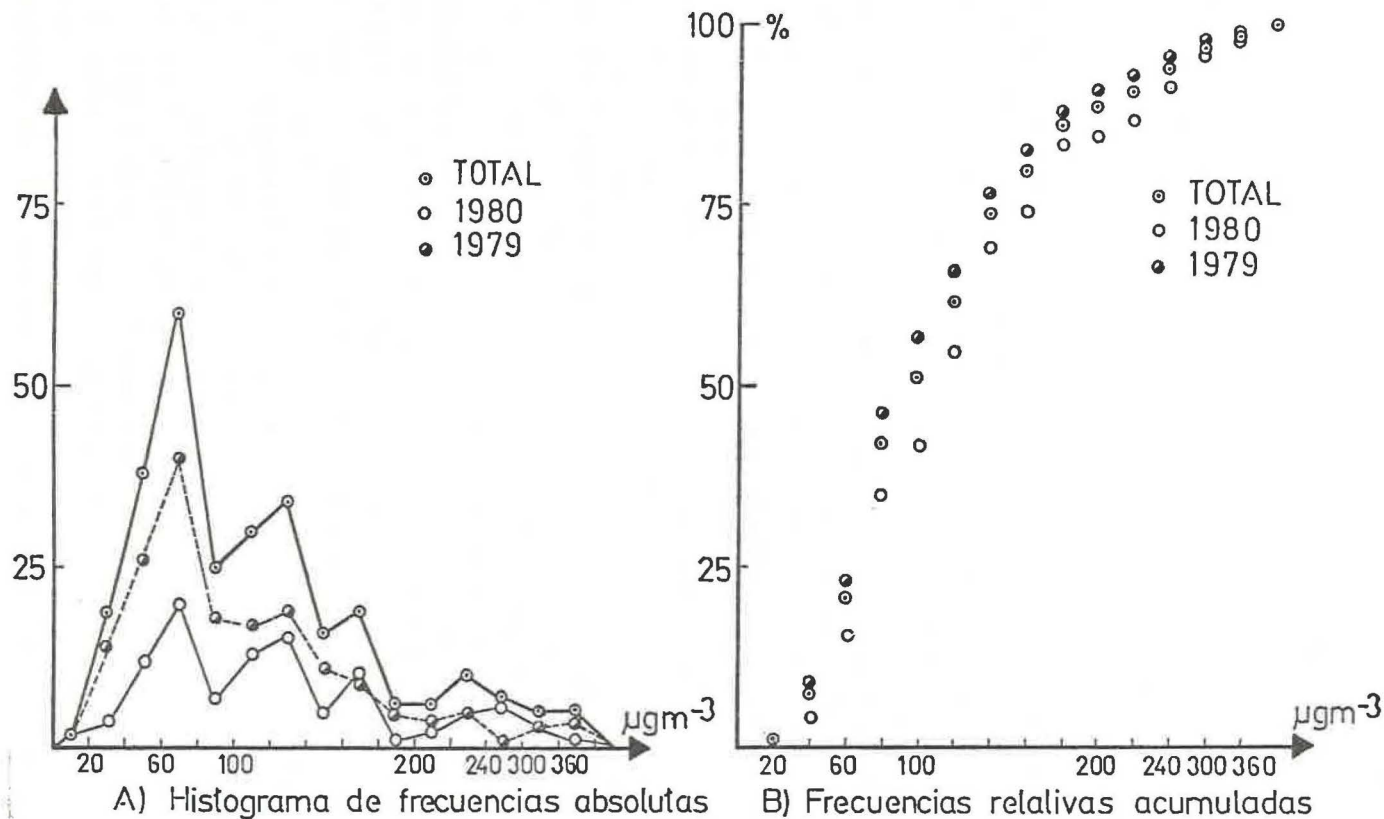
TABLA 1

**VALORES CARACTERISTICOS DE LAS DISTRIBUCIONES DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS DIFERENTES
OXIDOS DE NITROGENO**

A Ñ O Parámetro	1 9 7 9			1 9 8 0			T O T A L			Unidades
	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x	
Datos	178	178	178	103	103	103	281	281	281	—
Moda	20-30	20-30	60-80	10-30	50-60	60-80	20-30	20-30	60-80	µg·m ⁻³
Media aritmética ($\bar{x}$)	49	36	110	52	47	126	50	40	116	µg·m ⁻³
m = ln x	3,620	3,366	4,486	3,720	3,709	4,688	3,658	3,497	4,563	—
σ _m	0,738	0,649	0,652	0,689	0,592	0,547	0,719	0,639	0,613	—
Media geométrica ($\bar{x}_G$)	37	29	89	41	40	109	39	33	96	µg·m ⁻³
Intervalo de tolerancia al 95 por 100	9-163	8-106	24-327	10-163	12-133	36-324	9-163	9-119	28-327	µg·m ⁻³

FIGURA 3

DISTRIBUCIONES DE LAS CONCENTRACIONES DE NO_x



nunca, en el período estudiado, estos valores (fig. 2-B). Este límite se supera un 11 por 100 de los días para el total de los óxidos de nitrógeno (fig. 3-B).

El segundo criterio de calidad del aire en nuestro país también ha sido sobrepasado en este punto de muestreo. La media aritmética de las concentraciones medias diarias de cualquiera de los dos años (tabla 1) supera el promedio anual admisible de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_x , expresado como NO_2 .

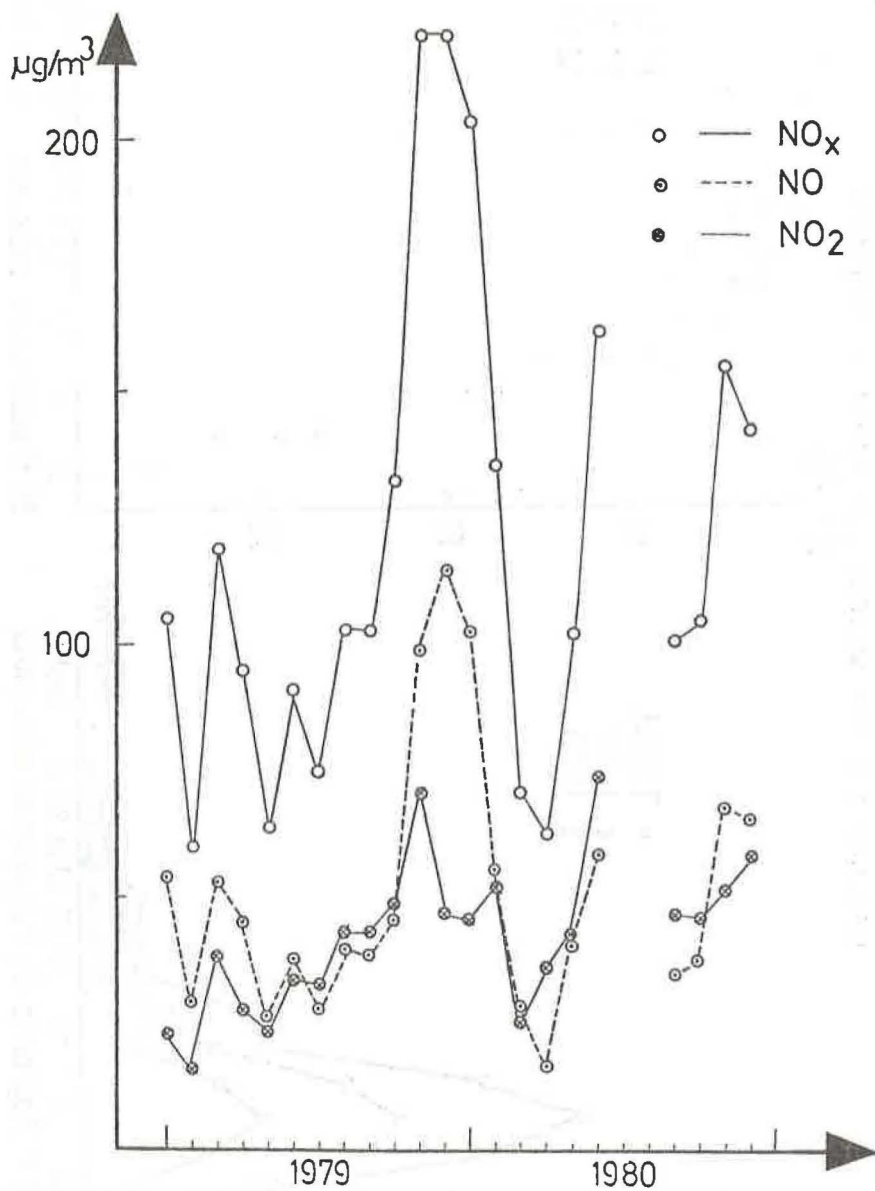
Comparando los resultados experimentales con otras normas de calidad del aire, como pueden ser las de Estados Unidos o Canadá (15), que marcan $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2 exclusivamente y para valor promedio anual, vemos que la zona en estudio no alcanza a sobrepasar este límite de calidad. En dichas normas no se señala ningún valor límite para el segundo componente de vapores nitrosos en la atmósfera, el monóxido.

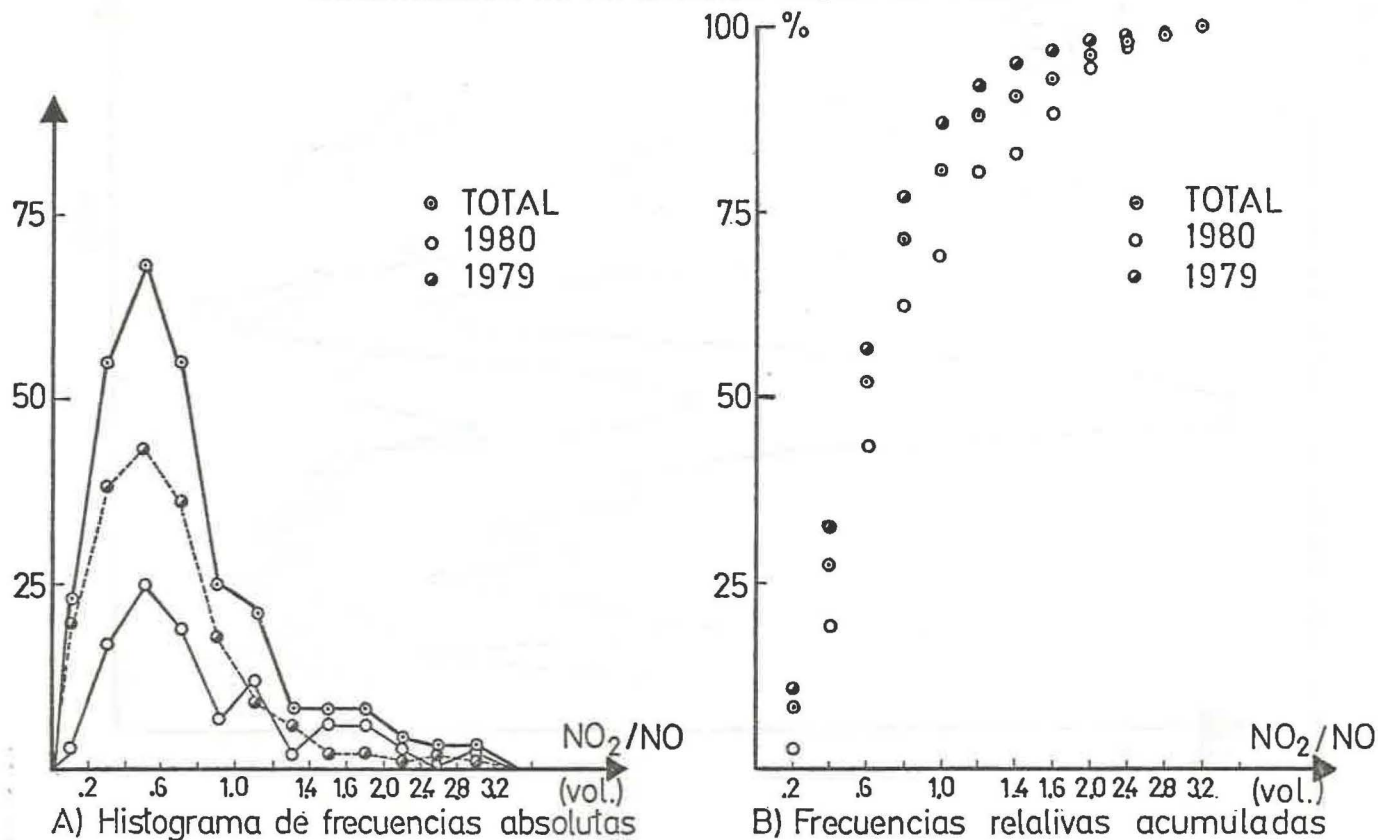
La contaminación por óxidos de nitrógeno a lo largo de todo un año presenta dos fases o períodos típicos de todos los contaminantes atmosféricos en este punto. Como se puede ver en la figura 4, en la que están representadas las concentraciones medias mensuales de los vapores nitrosos en los dos años, el período de gran contaminación está centrado en los meses de invierno y el de baja corresponde a los de verano. En esta última época las concentraciones de NO y NO_2 difieren poco comparadas con las que se presentan en los meses de invierno, viéndose en la gráfica que las concentraciones de NO_2 varían poco a lo largo del año, encontrándose en cambio grandes variaciones en las de NO . De manera que si desdoblamos la contaminación por NO_x en la de sus componentes es fácil ver que los altos valores de la concentración de NO_x en el período de invierno casi se debe únicamente al aumento de NO , siendo el causante este último de que se superen los límites máximos admisibles señalados por la legislación española.

Aunque la situación de contaminación que tenemos hemos visto que proviene del menos tóxico de los dos óxidos, creemos importante conocer en qué época y en qué porcentaje de tiempo el volumen de NO_2 en la atmósfera supera al de NO , haciendo la situación toxicológicamente más nociva, sin fijarnos de momento en el total de NO_x . Para este estudio se calculó día a día la relación NO_2/NO en volumen de los dos años. Los datos experimentales se presentan agrupados en la figura 5, que sigue el mismo esquema que las tres primeras, y en la figura 6 para los dos períodos de contaminación clásicos de la zona. Las fechas tomadas como límites de separación de los períodos son

FIGURA 4

CONCENTRACIONES MEDIAS MENSUALES EN LOS AÑOS 1979 Y 1980



DISTRIBUCIONES DE LA RELACION NO_2/NO EN VOLUMEN

del 1 de noviembre al 1 de abril, para la época de invierno, y el tiempo restante del año, como época de verano.

Los valores que caracterizan estas distribuciones se dan en la tabla 2, y los consideramos como distribuciones que verifican una ley log-normal. Observamos en la figura 5 que las distribuciones de la relación NO_2/NO no se alteran de un año a otro y además mantienen invariable el intervalo modal (0,4-0,6). No ocurre lo mismo con las distribuciones para las épocas estacionales (fig. 6), viéndose que la del verano está desplazada hacia la derecha con respecto al invierno, indicando por tanto que en verano existe en el aire una cantidad de NO_2 mayor que en invierno, de forma relativa o también con respecto al total de NO_x . Este resultado se puede deducir también de la tabla 2, donde se ve que el intervalo de tolerancia al 95 por 100 de las distribuciones tiene menor amplitud en invierno (0,11-1,63) que en cualquiera de las otras estudiadas. Esta situación representa una ventaja, ya que cuando existe una mayor contaminación por óxidos de nitrógeno la mayor parte se debe al componente menos tóxico de los dos, el NO , mientras que la cantidad del componente más tóxico no aumenta en la misma proporción que el total. De tal forma que, por ejemplo, en verano la relación NO_2/NO en volumen supera la unidad ($\text{NO}_2 > \text{NO}$) un 29,9 por 100 de las veces, situación que en invierno sólo ocurre un 8,8 por 100 y sólo en los días menos contaminados.

En la tabla 2 podemos ver también que la media geométrica alcanza el valor de 0,558 para el total de datos estudiados. De forma que:

$$\left(\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}} \right)_{50 \text{ por } 100} = 0,558$$

con lo que de cada tres volúmenes de NO_x , aproximadamente uno es de NO_2 y dos son de NO .

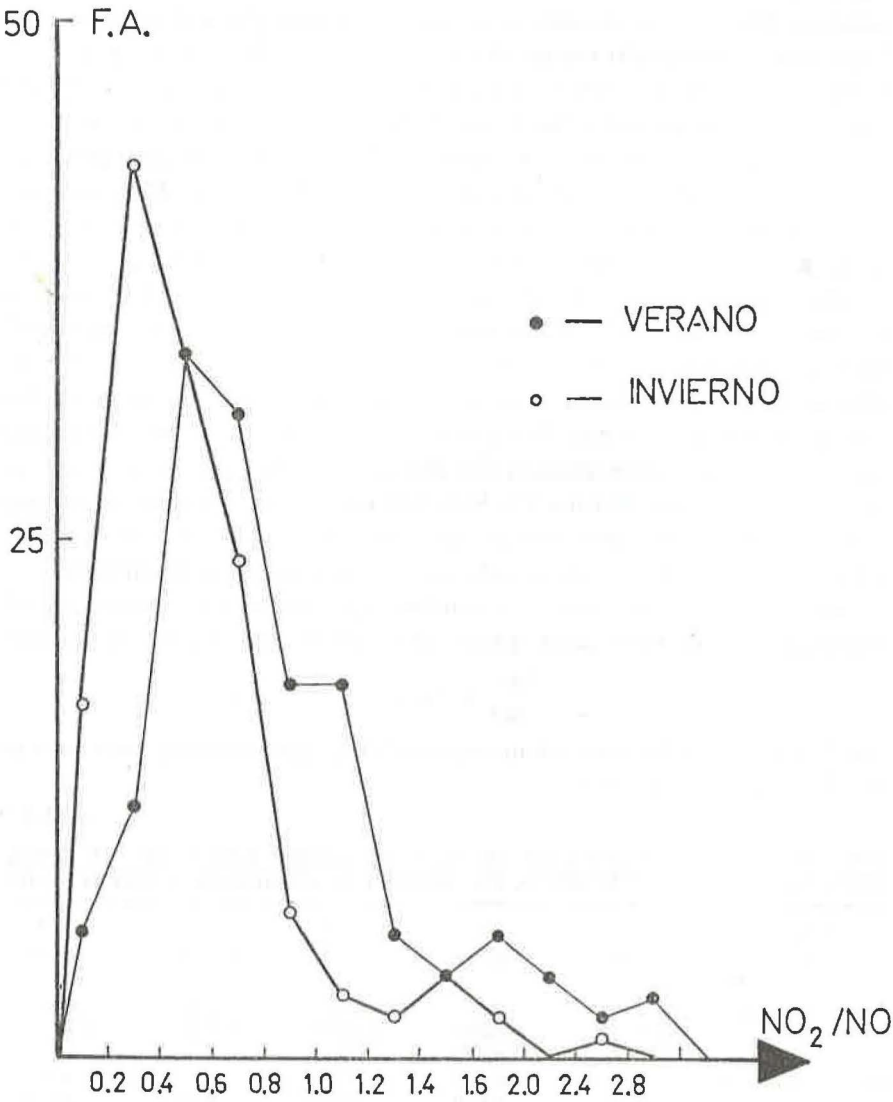
TABLA 2

VALORES CARACTERISTICOS DE LAS DISTRIBUCIONES DE LA RELACION NO_2/NO (EN VOLUMEN), EN DISTINTOS PERIODOS Y ESTACIONES

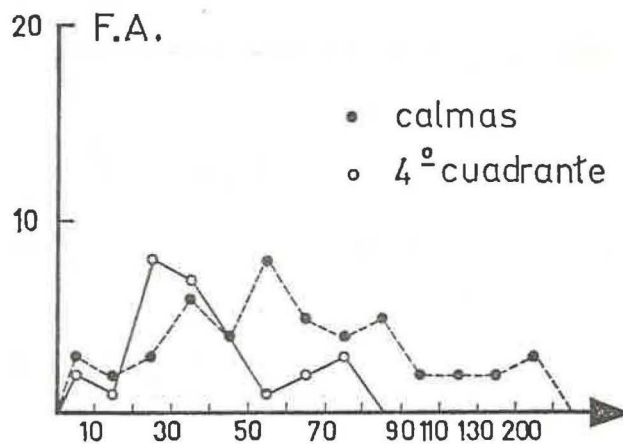
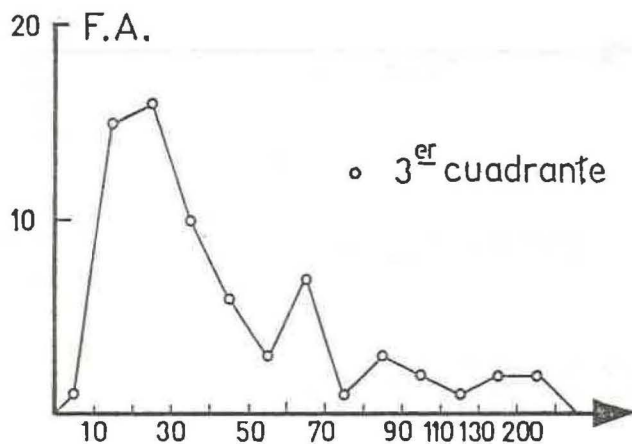
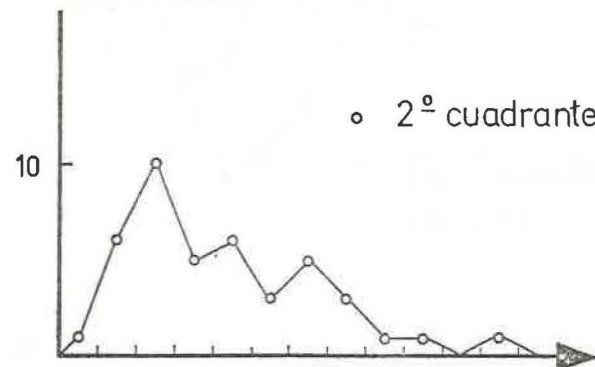
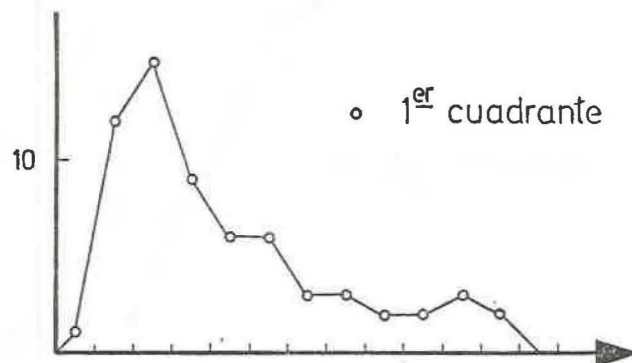
PERIODO Parámetro	1979 NO_2/NO	1980 NO_2/NO	VERANO NO_2/NO	INVIERNO NO_2/NO	TOTAL NO_2/NO
Datos	178	103	144	137	281
I. Moda	0,4-0,6	0,4-0,6	0,4-0,6	0,2-0,4	0,4-0,6
$\bar{x}$	+ 0,609	0,860	0,873	0,529	0,702
m	- 0,710	- 0,366	- 0,324	- 0,864	- 0,583
σ_m	0,654	0,656	0,613	0,675	0,676
$\bar{x}_G = X_{50 \text{ o/n}}$	0,492	0,693	0,723	0,421	0,558
Intervalo de tolerancia al 95 por 100	0,13-1,82	0,19-2,57	0,21-2,46	0,11-1,63	0,14-2,16

FIGURA 6

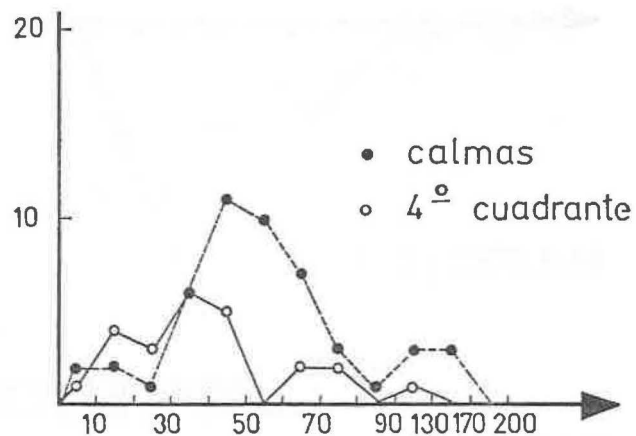
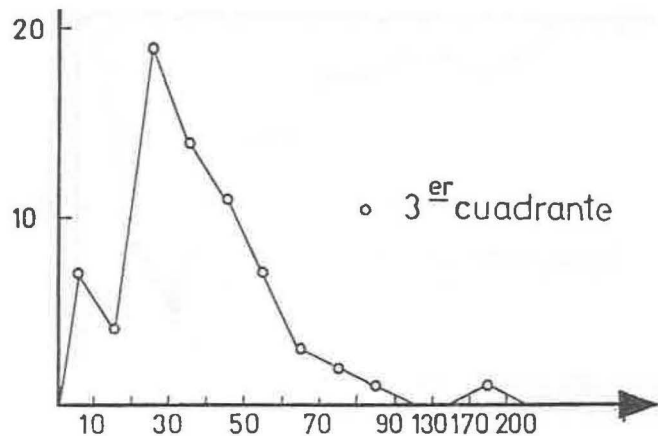
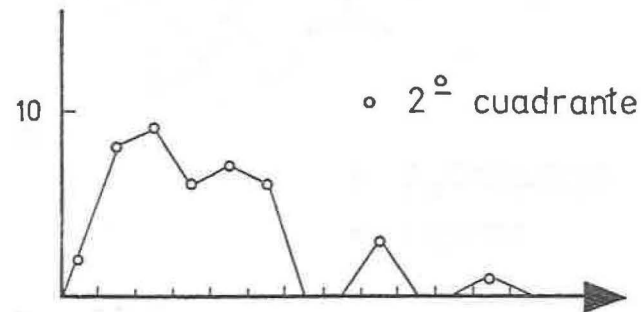
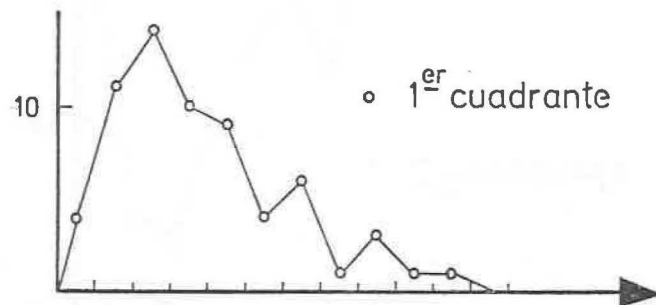
HISTOGRAMAS DE LA RELACION NO₂/NO EN VOLUMEN PARA
LOS PERIODOS ESTACIONALES



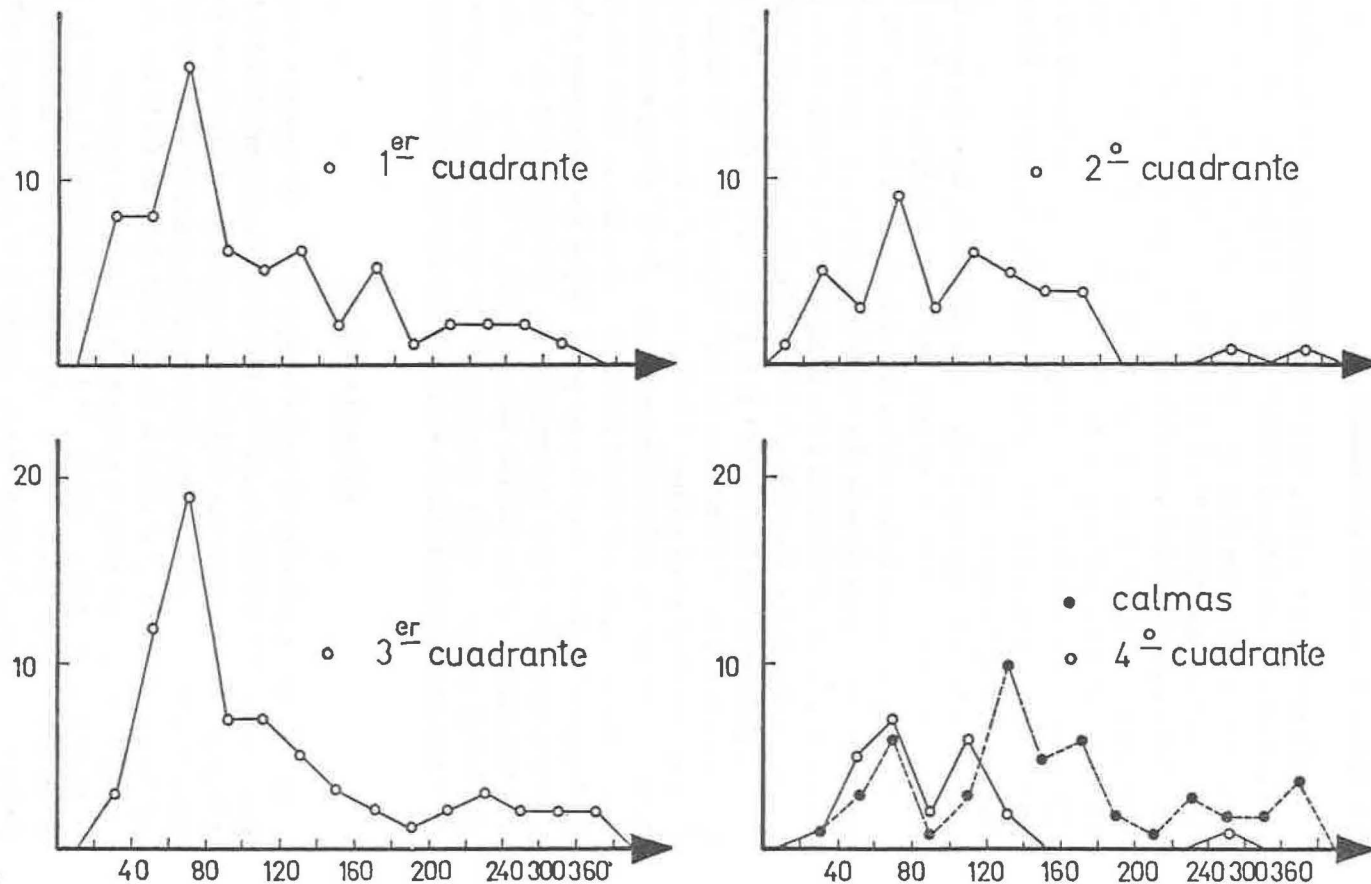
DISTRIBUCION DE LAS CONCENTRACIONES DE NO SEGUN
LA DIRECCION PREDOMINANTE DEL VIENTO



DISTRIBUCION DE LAS CONCENTRACIONES DE NO_2 SEGUN
LA DIRECCION PREDOMINANTE DEL VIENTO



DISTRIBUCION DE LAS CONCENTRACIONES DE NO_x SEGUN
LA DIRECCION PREDOMINANTE DEL VIENTO



2.3 Relación con otros parámetros

Finalmente, y para completar el conocimiento de la contaminación por óxidos de nitrógeno, se realizó un estudio para buscar las relaciones que existen con otros contaminantes y con parámetros meteorológicos. De ellos, bastantes han conducido a relaciones que no son suficientemente significativas, con bajos coeficientes de correlación entre ambas medidas, como es el caso de las realizadas con el SO_2 , partículas en suspensión y la lluvia. Con el O_3 no pudo llevarse a cabo por los escasos datos en días coincidentes que se tenían en este período, y es el que consideramos de más interés por las interrelaciones atmosféricas que tienen.

El estudio realizado con la dirección del viento ha dado resultados cualitativos importantes. Se analizó qué concentraciones de NO , NO_2 y NO_x se presentaban con mayor frecuencia según la dirección predominante del viento de cada día, separándose las situaciones en cinco clases: los cuatro cuadrantes y la calma. Los histogramas de frecuencias absolutas de las concentraciones de NO , NO_2 y NO_x , así clasificados, se presentan en las figuras 7, 8 y 9, respectivamente. En ellas observamos que las concentraciones más bajas se dan con mayor frecuencia con vientos del primer y tercer cuadrante, aunque esto puede deberse a que al ser la dirección predominante del viento en esta zona la indicada del primer y tercer cuadrante, tenemos un menor número de datos en los otros casos, lo que puede llegar a conducirnos a interpretaciones erróneas por deformación de las respectivas distribuciones. Se observa en las figuras que con días de calma en los vientos el nivel de contaminación aumenta de forma apreciable, presentándose una distribución de las concentraciones que no sigue ninguna ley.

CONCLUSIONES

Realizado el estudio, el método de medida de vapores nitrosos parece correcto, por diferenciar los dos componentes principales (NO_2 y NO) y por tener una sensibilidad adecuada. No obstante, encontramos una incongruencia entre las concentraciones de NO_x o total de óxidos de nitrógeno y el criterio de calidad del aire de la legislación española para estos compuestos por las siguientes razones:

Para expresar los resultados de vapores nitrosos en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2 , como exige la legislación, se requiere transformar la concentración de NO a su equivalente en NO_2 mediante la relación estequiométrica

de sus pesos moleculares, o sea, multiplicar los $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO por 1,533.

Al hacerlo supervaloramos la presencia del monóxido de nitrógeno, incrementando en forma irreal la concentración total de óxidos de nitrógeno y dando lugar a interpretaciones erróneas de los criterios de calidad adoptados.

Por otra parte, la legislación española, al considerar el valor total de NO_x , hace toxicológicamente iguales las concentraciones de NO_2 y NO. Este hecho viene agravado por todo lo expuesto en el punto anterior, potenciándose siempre los valores de la contaminación por NO, que es la menos tóxica.

Aunque consideramos bueno el método de medida, la aplicación *sensu stricto* de nuestra legislación puede dar resultados erróneos, pues si estimamos el sistema de expresión de la normativa legal en el estudio que exponemos se daría la paradoja de considerar la Ciudad Universitaria de Madrid como zona contaminada, pues a partir de los valores de NO y NO_2 obtenidos resultarían unos valores de NO_x , expresados como NO_2 , que rebasarían en muchos casos los límites diarios y anuales admisibles. En cambio, aplicando criterios de calidad del aire de otros países, como, por ejemplo, los de los Estados Unidos o de Canadá, que consideran únicamente el NO_2 como contaminante más peligroso, dicha zona se encuentra dos tercios por debajo de este nivel. Este criterio, aunque parece incompleto, se ajustaría más a la situación real de contaminación de la zona estudiada.

A pesar de lo expuesto en el párrafo anterior, consideramos, desde el punto de vista sanitario, que es importante discernir y medir ambos componentes, indicando criterios de calidad para cada uno de ellos por separado y a su vez por el total de óxidos de nitrógeno, de forma que se considere la posible acción tóxica del NO por sí mismo o por su posible transformación en NO_2 . La adopción de este criterio representaría o bien expresar la concentración total de NO_x de una forma más adecuada, que se ajuste a la situación real, o bien modificar el criterio de calidad del aire para los vapores nitrosos en la legislación española.

RESUMEN

Estudiamos los óxidos de nitrógeno en una atmósfera que consideramos poco contaminada, empleando una técnica que determina por separado NO, NO_2 y el total, durante 1979 y 1980

Las concentraciones de NO, NO_2 y NO_x se distribuyen según una ley log-normal. A partir de ella caracterizamos el nivel de contaminación de

la zona por vapores nitrosos, encontrando valores muy altos y anómalos que superan el criterio de calidad del aire de nuestra legislación. Analizamos sus variaciones estacionales y relaciones con otros parámetros característicos de los estudios de contaminación, como son SO_2 , partículas en suspensión y velocidad y dirección del viento.

Se realiza un estudio similar de la composición cualitativa de los óxidos de nitrógeno en la zona, partiendo de la relación NO_2/NO en volumen por sus diferentes acciones tóxicas.

R É S U M É

Nous étudions les oxides d'azote dans une atmosfere que nous considerons peu contaminé, avec l'emploi d'une technique qui determine séparément NO , NO_2 et le total, pendant 1979 et 1980. Les concentrations de NO , NO_2 et NO_x se distribuyent selon une loi log-normale. A partir d'elle nous caracterisons le niveau de contamination de la zone par vapeurs nitroses, recontrant des valeurs elevés et anomals qui surpassent le critère de qualité de l'air de notre legislation. Nous analisons ses variations saisonnaires et ses rélations avec d'autres paramètres caracteristiques des études de contamination comme sont: SO_2 , particules en suspension et vitesse et direction du vent. On fait une étude similar de la composition qualitative des oxides d'azote dans l'aire, partant de la relation NO_2/NO en volume, par ses diferentes actions toxiques.

S U M M A R Y

We study the oxides of nitrogen in an atmosphere that we consider few polluted, using a technic that measures separately NO , NO_2 and the total, during 1979 and 1980. The concentrations of NO , NO_2 and NO_x are distributed according to a log-normal law. From this law, we carachterize the level of pollution of the area for nitrose steams, founding very high and anomalous values that surpass the quality criterium of our legislation for the air. We analyse their seasonal variation and their relations with other parameters carachteristics of the studies on polution as: SO_2 , suspended particles and velocity and direction of the wind. A similar study is made of the qualitative composition of the nitrogen oxides in the area starting from the relation NO_2/NO in volume, for their different toxic actions.

B I B L I O G R A F I A

- (1) *Criterios de salud ambiental* núm. 4. *Oxidos de nitrógeno*. OMS, 1979.
- (2) LEIGHTON, PHILIP A.: *Photochemistry of air pollution*. Academic Press New York, 1961.
- (3) Orden 4468/1 febrero 1977 sobre la Red Nacional de Vigilancia y Prevención de la Contaminación Atmosférica («BOE» núm. 42) (18 febrero 1977).

- (4) Resolución 22036/10 junio 1980, de la Dirección General de la Salud Pública, por la que se desarrollan los procedimientos para la determinación de los niveles de inmisión de los óxidos de nitrógeno («BOE» número 246) (13 octubre 1980).
- (5) SALTZMAN, B. E.: «Colorimetric microdetermination of Nitrogen Dioxide in the atmosphere». *Anal. Chem.* (1954), 26, 1949.
- (6) SALTZMAN, B. E.: «Modified Nitrogen Dioxide Reagent for Recording Air Analyzers». *Anal. Chem.* (1960), 32, 135.
- (7) LEVAGGI D. A.; SIU W., and FELDSTEIN M.: «A New Method for Measuring Average 24-hour Nitrogen Dioxide concentrations in the atmosphere». *Journal of the Air Pollution control Association* (january 1973), vol. 23, número 1.
- (8) BOURBON, P.; ALARY, J.; ESCLASSAN, J., et ALLENGRIN, F. (1973): «Contribution à L'étude des composés NO_x». *Proceedings of the third international clean air Congres.*
- (9) BOURBON, P.; ALARY, J.; ESCLASSAN, J., et LEPERT, J. C.: «Dosage de NO et de NO₂ dans l'environnement». *Pollution Atmospherique*, janvier-mars 1976, núm. 69.
- (10) ALARY, J.; BOURBON, P.; CHOVIN, P.; DELAUNAY, C.; ESCLASSAN, J., et LEPERT, J. C.: «Sur une nouvelle méthode de dosage du dioxyde d'azote present dans les atmospheres pollués, dérivée de la methode de Griess-Saltzman». *Water, Air and Soil Pollution*, 3 (1974), 552-562.
- (11) WHO: *Offset publications* núm. 3, WHO Geneve, 1976, p. 58, site 2.
- (12) WHO: *Offset publications* núm. 41, WHO Geneve, 1978, p. 34, site 2.
- (13) CALOT, G.: *Curso de estadística descriptiva*, 1974.
- (14) Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico («BOE» número 96) (abril 1975), anexo I.
- (15) *Federal Register*, vol. 36. Number 84. Friday, april 30, 1971. Washington, DC. Part. II.

