



Congreso Nacional del Medio Ambiente
Cumbre del Desarrollo Sostenible

COMUNICACIÓN TÉCNICA

La contaminación por ozono en España. Análisis del periodo 2000 - 2005

Autor: Federico Velázquez de Castro González

Institución: Asociación Española de Educación Ambiental
E-mail: FVCG49@YAHOO.ES



RESUMEN:

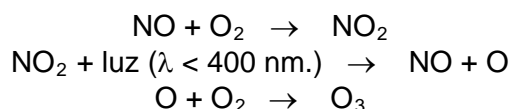
El ozono troposférico, que comenzó a medirse a lo largo de la pasada década, se ha revelado como uno de los principales contaminantes sobre nuestro territorio. Generado a partir de productos precursores en presencia de abundante luz solar, y favorecido por las altas temperaturas, es el resultado de complejos procesos fotoquímicos. Los efectos de esta clase de contaminación en los seres humanos, sola o sinérgicamente con otros contaminantes o con la temperatura, suponen daños circulatorios y respiratorios, además de un contrastado incremento de la mortalidad. Otros efectos sobre vegetales y materiales han sido igualmente documentados. España es un país sensible a la contaminación por ozono si tenemos en cuenta que 32 provincias alcanzan o superan las 2.700 horas solares anuales, que la temperatura media ha aumentado en algo más de un grado y que disponemos de 3.900 Kilómetros de costa, desde la que se producen ciclos de brisa y movimientos convectivos, que pueden recircular y transportar contaminantes, además del arrastre de los mismos a lo largo de la costa mediterránea. Su carácter secundario permite su acumulación en las áreas a sotavento de los núcleos de emisión, aspectos todos que revelaron en la década de los 90 elevados valores de ozono en la costa mediterránea, Andalucía, zonas rurales del interior y zonas periféricas de las grandes ciudades, superando los valores de protección y riesgo establecidos por la Directiva 92/72, especialmente el Umbral de protección la vegetación (24 horas) durante varios meses continuados en bastantes enclaves. Este carácter de contaminación crónica es lo que nos ha llevado a continuar su estudio en la primera mitad de esta década. Bajo una nueva Normativa (2002/3) se estudian los enclaves de Madrid, Barcelona, Gijón y Granada, además de la zona rural de Castilla – León, lugares escogidos por su representatividad ambiental y geográfica, y por haber sido estudiados con anterioridad. Entre los resultados se aprecia una tendencia creciente en el periodo 2000 – 2005, similares en algunos puntos a los valores registrados en los años 90 y en otros considerablemente más elevados. La influencia de la temperatura es cada vez más evidente, lo que se puso de manifiesto ante la ola de calor de 2003. Se mantiene su carácter crónico y su fuerte dependencia de la meteorología, que explicaría los segundos máximos de muchas regiones y localidades.



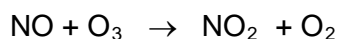
INTRODUCCIÓN

El ozono es un producto cuya función protectora frente a las fracciones más penetrantes de la radiación ultravioleta solar es suficientemente reconocida. Generado en la estratosfera, particularmente a una altitud comprendida entre 22 y 25 kilómetros a partir de oxígeno atómico y molecular según un ciclo de reacciones conocido como Ciclo de Chapman (1), supone la formación y destrucción de ozono en una proporción de 300.000 toneladas diarias, con el resultado final de la absorción de la radiación de longitud de onda inferior a los 320 nanómetros (radiación ultravioleta B y C, cuyo poder de penetración podría alterar el DNA y provocar quemaduras severas en los tejidos de los seres vivos), protegiendo así la vida sobre la Tierra. Fue este mismo ozono el que al aparecer hace 1.500 millones de años – siendo la proporción de oxígeno atmosférico aún del 1%- permitió la evolución de los organismos hacia la superficie de las aguas y desde allí hacia tierra firme.

Menos estudiado ha sido el comportamiento de este producto como contaminante, lo que ocurre en la troposfera cuando el ozono se forma a partir de productos precursores. Como contaminante secundario, no existe ninguna fuente que lo emita directamente (a excepción de su empleo como depurador, pero de descomposición inmediata), sino que aparece en una secuencia de reacciones iniciada por óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COV), especialmente hidrocarburos, en presencia de radiación visible tal que:



en donde el óxido nítrico actúa como contaminante primario que, emitido en entornos industriales o urbanos genera dióxido de nitrógeno, posteriormente descompuesto por vía fotoquímica originando oxígeno atómico, y que en combinación con el oxígeno molecular forma ozono. Este producto es tan activo que reacciona de manera inmediata con su primer precursor, el NO, según la reacción:



impidiendo de esta forma su acumulación en el aire. Y, en efecto, la concentración de ozono sería insignificante si no se encontraran en la atmósfera hidrocarburos, que tras una serie de reacciones terminan compitiendo con el NO en cuanto a su afinidad con el ozono, permitiendo así el aumento de sus concentraciones.

La contaminación fotoquímica es un proceso típico de las ciudades, además de ciertas áreas industriales, especialmente en las horas, días y meses en los que la radiación solar es más intensa. Es un proceso complejo, aún no suficientemente conocido, en el que intervienen alrededor de 300 reacciones, la mayor parte de ellas de la química orgánica (2), involucrando productos y radicales caracterizados, la mayoría de ellos, por su carácter oxidante, entre los que el ozono constituye el compuesto más representativo. En efecto, el



ozono presenta el mayor carácter oxidante ($E^0 = 2,08 \text{ V.}$) de todos los conocidos, después del flúor ($E^0 = 2,87 \text{ V.}$), lo que imprime a esta clase de contaminación un perfil irritante del que se desprenden daños para el ser humano en ojos, fosas nasales, garganta y bronquios, provocando inflamaciones en las mucosas y conjuntiva. Puede generar asma y agravar las dolencias de los grupos de población más vulnerable, como niños, ancianos, personas que realizan actividades laborales al aire libre o enfermos crónicos. Los efectos sinérgicos con otros contaminantes, como el dióxido de azufre, o con la temperatura han revelado un incremento de mortalidad, más acentuado ante olas de calor (3).

La concentración atmosférica de ozono troposférico, determinada en 1900, fue de 10 partes por billón, lo que desde entonces se ha considerado como la concentración típica de una troposfera limpia. Medidas más recientes para el Hemisferio Norte alcanzaron valores de 20 a 50 partes por billón entre los años 1980 y 1990, con picos de 100 a 200 partes por billón en las grandes ciudades (4) y con un incremento anual entre el 1-2%, lo que también se ha confirmado con medidas realizadas desde estaciones remotas, como la de Cabo Arkona en la costa alemana del Mar Báltico (5). De todo ello puede concluirse la indiscutible contribución antrópica a las actuales concentraciones de ozono, lo que unido a su tiempo de residencia, que en condiciones meteorológicas favorables puede alcanzar los 200 días (6), lleva a concluir que nos encontramos ante un nuevo contaminante caracterizado, en ciertos momentos, por su persistencia y por sus concentraciones crecientes.

Los efectos del ozono y otras especies fotoquímicas, como el peroxiacetilnitrato (PAN) y algunos aldehídos, también se dejan sentir sobre animales y plantas. En estas últimas reduce la fotosíntesis y aumenta la senescencia (7) originando una reducción en el rendimiento de las plantas cultivadas. El ozono entra en las hojas de las plantas a través de los estomas, con una eficacia que depende del número y tamaño de los mismos, así como de las condiciones de humedad y de la diferencia de presión. Una vez que el ozono se encuentra en el interior de las hojas, los radicales producidos alteran de forma progresiva la integridad de las células (8). Como el ozono reacciona, presumiblemente, de forma instantánea con los componentes de las paredes celulares y membranas plasmáticas, se forman especies de oxígeno tales como radicales superóxido, radicales hidroxilo y peróxido de hidrógeno, que pueden alcanzar a la activación genética y la síntesis de proteínas, mecanismo que comienza con el ataque de los radicales libres al núcleo celular. La exposición al ozono altera también la permeabilidad de la membrana plasmática de la planta, detectándose alteraciones en aquellas zonas en las que están presentes los lípidos (9).

Los daños del ozono a los vegetales han sido observados de manera general en toda la costa mediterránea, desde Grecia a España, tanto en pináceas como en cereales, leguminosas y hortalizas, ya que el ozono actúa especialmente en las especies vegetales de ciclo corto (10). En cuanto a otros impactos, los daños se observan también en determinados materiales, particularmente si presentan dobles enlaces en su estructura, a los que el ozono puede degradar, lo que afecta desde elastómeros a pinturas, incluidos algunos colorantes presentes en obras de arte (11).



NORMATIVAS PARA EL OZONO TROPOSFÉRICO

Las concentraciones de ozono vienen actualmente reguladas por la Directiva Comunitaria 2002/3/CE, publicada el 9 de marzo de 2002 y transpuesta mediante R.D. 1796/2003, entrando en vigor en septiembre de ese mismo año. No obstante, para parte del intervalo aquí estudiado, la Normativa vigente ha sido la Directiva Comunitaria 92/72, transpuesta mediante R.D. 1494 del 8 de septiembre de 1995. En ambos se establecen umbrales de protección y de riesgo, según se presentan en las Tablas I y II.

TABLA I. VALORES DEFINIDOS POR LA DIRECTIVA 92/72

* Umbral de protección de la salud: 110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante 8 horas
* Umbral de protección a la vegetación: 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante 24 horas o 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1 hora
* Umbral de información a la población: 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante 1 hora
* Umbral de alerta a la población: 360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante 1 hora

TABLA II. VALORES DEFINIDOS POR LA DIRECTIVA 2002/3

Valor objetivo / Umbral	Parámetro	Valor objetivo para 2010
Valor objetivo para la protección de la salud humana.	Máximo de las medias octohorarias del día de las concentraciones de ozono.	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ que no deberá superarse en más de 25 ocasiones por cada año civil de promedio en un periodo de tres años
Valor objetivo para la protección de la vegetación	AOT40, calculada a partir de valores horarios de mayo a julio.	18000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ h de promedio en un periodo de 5 años.
Umbral de información a la población	Promedio horario	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Umbral de alerta a la población	Promedio horario	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

LA CONTAMINACIÓN POR OZONO EN ESPAÑA

Nuestro carácter de país industrializado, situado entre los quince primeros del mundo, junto a la presencia de ciudades con alta intensidad de tráfico, incrementada, asimismo, por el transporte de mercancías y el turismo, nos configura como un importante emisor de precursores de ozono con valores medios de 3 Toneladas/ Km^2 .año para los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles, y máximos entre 10 y 40 Toneladas/ Km^2 .año de estos mismos productos en las regiones más industrializadas. Si a estos datos se añade la alta proporción de radiación solar recibida sobre nuestro territorio, en el que 32 provincias alcanzan o superan las 2.700 horas solares anuales, junto con un rango de temperaturas máximas igual o superior a los 30°C en las zonas meridionales y en los meses de verano,



tendremos las condiciones apropiadas para que la contaminación fotoquímica se produzca en amplias zonas de nuestro país.

El ozono tiene algunas características que lo diferencian de otros contaminantes atmosféricos, que es preciso conocer a la hora de establecer los lugares más apropiados para medirlo, y desde los que se deben proyectar estrategias para su control. La primera de ellas reside en el fuerte carácter reactivo, antes mencionado, por el que se combina de manera inmediata con productos reductores, particularmente con uno de sus precursores, el óxido nítrico. Este comportamiento explica los valores relativamente moderados que se registran en las ciudades, sobre todo en sus enclaves más congestionados. Sin embargo, cuando los precursores son arrastrados por los vientos dominantes, lejos de los núcleos de emisión, el ozono se forma y acumula en cantidades superiores, pues no encuentra compuestos con los que reaccionar tan fácilmente. Este comportamiento explica también que los valores de ozono medidos en estaciones de fondo (como las situadas en S. Pablo de los Montes, en Toledo, o en las Islas Canarias) o en zonas rurales de bajo nivel de industrialización (como en Castilla – León) presenten valores superiores a los $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ frente a los medidos en el interior de las grandes urbes, como Madrid o Barcelona, cuyos valores se reducen a la mitad.

También influye en su comportamiento el régimen de brisas, que afecta directamente a toda la costa española, cuya longitud supera los 3.900 kilómetros. Las brisas, observadas especialmente en el Mediterráneo, llevan los precursores emitidos en la línea de costa tierra adentro, originándose ozono a lo largo de su trayectoria. No debe olvidarse que allí se encuentran la mayor parte de las refinerías, complejos petroquímicos e industriales y ciudades de fuerte presión urbanística. El ozono formado desde estas fuentes puede volver hacia la costa con su correspondiente ciclo de brisa, situándose en capas de reserva que, tras procesos de subsidencia, puede incorporarse a las emisiones habituales de los entornos citados. Estas inyecciones de ozono desde capas superiores explican los segundos máximos diarios de este producto, generalmente matutinos o nocturnos, tras el máximo esperado en las horas principales de radiación solar.

El ozono troposférico comenzó a medirse en España a comienzos de la década de los 90, y puede considerarse que para 1995 existía en las grandes ciudades una suficiente cobertura. Sin embargo, la implantación de redes de medida fue muy progresiva en todo el territorio y aún hoy, sobre todo en Andalucía, existen grandes zonas por cubrir. Pese a todo, se ha ido confirmando el ozono como el principal contaminante atmosférico en nuestro país, consecuencia de ser el único producto que, prácticamente, en todas las regiones supera cada año los valores de protección –y en menor medida los de riesgo- que establecen las Normativas y en donde además de los daños directos a la vegetación, se ha sugerido que otros impactos, atribuidos generalmente a plagas, más bien podrían ser causados por el ozono o estar actuando sinérgicamente con él (12).



LA CONTAMINACIÓN POR OZONO EN ESPAÑA EN LA DÉCADA DE LOS 90

En estudios anteriores (13, 14) se había presentado un perfil de la contaminación por ozono en España tomando para ello enclaves representativos. Madrid y Barcelona en cuanto a grandes ciudades (incluyendo zonas metropolitanas), Gijón, en referencia a la zona cantábrica industrializada, la Comunidad de Castilla – León y S. Pablo de los Montes (Toledo), en cuanto a enclaves rurales y áreas despobladas, y diversas localidades de Andalucía en el sur del país. Las Islas Canarias no son tampoco ajenas a esta clase de contaminación, si bien el efecto de los alisios imprime un comportamiento diferente al del resto de la península.

Los resultados obtenidos mostraron, en primer lugar, un aumento progresivo de las concentraciones de ozono a lo largo de toda la década y en todas las localidades en las que se disponía de datos validados. Destaca Madrid, cuyos valores medios anuales promediados de su red urbana subieron desde $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1990 a $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1996, valor que oscilaría en los años siguientes sin afectar al perfil ascendente. A veces crecieron bruscamente a mediados de la década (Gijón pasaría de $21,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1994 a $29,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1995) y más suavemente en otros emplazamientos (Castilla – León, de $44,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1994 a $45,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1995). No siempre los ascensos fueron lineales, pero la tendencia se mantuvo.

La segunda conclusión responde al perfil típico del ozono, por el que sus concentraciones son superiores en las zonas a sotavento de los núcleos de emisión, tal como se refirió en puntos anteriores. Así, en Madrid, la estación de medida nº24, correspondiente a su área teóricamente más limpia –la Casa de Campo- registró valores superiores a los de las estaciones situadas en el centro. Otras medidas realizadas en entornos rurales y periféricos (15, 16), como Loeches, Hoyo de Manzanares o Villanueva del Pardillo, presentaron valores superiores a los urbanos, lo que se acrecentaba si las medidas se tomaban en el corredor del Henares, aunque allí también existen importantes fuentes de emisión. En Barcelona, los valores medios de su red urbana daban un valor de $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en localidades como Vic se alcanzaban valores de $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en Mataró de $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Este comportamiento no supone que en las proximidades de los núcleos industriales no se alcancen, asimismo, valores importantes. Han sido precisamente estos enclaves y sus áreas de influencia los que han mostrado las mayores concentraciones de ozono con valores medios situados alrededor del Umbral de Protección de la Vegetación ($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en un intervalo de 24 horas) marcado por la Directiva 92/72. Y no debe olvidarse que detrás de los valores medios se encuentran valores horarios mucho más elevados, puesto que el ozono, por su carácter fotoquímico es un contaminante diurno y estival con unos picos diarios y estacionales muy acusados siguiendo la evolución de una campana de Gauss. Frente a ellos, los valores nocturnos e invernales –a excepción de situaciones meteorológicas que supongan la fumigación desde capas de reserva- suelen ser muy bajos. Como consecuencia, los valores horarios de protección a la salud y de información a la población suelen superarse en la franja temporal más crítica.



Entre los enclaves industriales mencionados, puede citarse Puertollano, cuyos valores medios alcanzaron en la década pasada los $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ así como dos localidades andaluzas que suelen presentar, en algunas de sus áreas, graves problemas de contaminación atmosférica: Cádiz y Huelva. En la primera, los valores medios obtenidos al final de la década resultaban de $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en la segunda, de $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En Cádiz, entre 1996 y 1998, el Umbral de Protección de la Salud se superaba en 622 ocasiones, el Umbral de Protección de la Vegetación en 972 y el Umbral de Información a la Población, en 4. En Huelva, en el mismo periodo, el primer Umbral se superó en 365 ocasiones, el segundo en 429 y el tercero en 29.

En este sentido, los valores de ozono troposférico en Andalucía presentaban un perfil elevado siendo, por las razones explicadas, los más bajos los de su capital, Sevilla ($36,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), pero aun así bastante superiores a los de otras grandes capitales como Madrid, Barcelona o Valencia. Por su parte, Jaén, Granada y Málaga registraban valores importantes: $46,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Parece decisiva la influencia de los mayores niveles de radiación solar y de la temperatura, favorecedores de la contaminación fotoquímica.

Finalmente, debe mencionarse un importante aspecto que concierne de manera especial a nuestro país en relación con los ciclos convectivos, vientos sinópticos y régimen de brisas. En cuanto a estas últimas, dado el carácter peninsular de gran parte de nuestro territorio, se producen intensos ciclos que pueden recircular contaminantes, tal como se indicó anteriormente. Este fenómeno se ha estudiado con detalle en la Comunidad Valenciana, encontrando que en puntos rurales del interior el Umbral de Protección de la Vegetación llegaba a superarse de manera permanente durante seis meses consecutivos (17). Igualmente, los vientos de levante pueden arrastrar los contaminantes emitidos a lo largo de toda la costa mediterránea, desde el Golfo de León al Golfo de Cádiz, dando lugar a que, en las escasas estaciones de medida situadas en el sudeste peninsular, los valores de ozono registrados sean elevados.

Destaca, en este sentido, el caso de Motril, en la costa granadina. Es la única estación de ámbito provincial que registra ozono y sus valores pueden situarse entre los más elevados de la península, midiéndose en el intervalo 1997 – 2000 un valor medio de $56,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (previamente no se disponía de valores fiables, situación que comparten también otras estaciones de medida). El Umbral de Protección de la Salud se superó en este periodo en 220 ocasiones, el Umbral de Protección de la Vegetación en 484 y el Umbral de Información a la Población en 9. Ciertamente, Motril dispone de un importante puerto marítimo, con sus instalaciones auxiliares, además de un volumen de tráfico considerable en relación con los destinos turísticos de la Costa del Sol. Mas no constituyen razones suficientes, por lo que a la emisión de contaminantes primarios que se producen desde las fuentes señaladas, debe añadirse el ozono transportado por los vientos de Este y el recirculado por las brisas, lo que explica algunos máximos horarios fuera de los momentos de mayor radiación solar y que pueden ser inyecciones de ozono desde capas de reserva.

En niveles mesoescalares, deben considerarse los ciclos convectivos que, ampliando las trayectorias anteriores, actúan en verano en la península ibérica. Originados en las zonas



costeras mediterráneas bajo fuertes condiciones de insolación, los ciclos de brisa, ayudados por las pendientes de las montañas que hacen la función de “chimeneas orográficas”, pueden introducir las emisiones de óxidos de nitrógeno y otros precursores hacia el interior, comportándose en el trayecto como un enorme reactor fotoquímico natural, produciendo oxidantes, componentes ácidos, aerosoles y ozono (18), dando así lugar a valores apreciables de este producto en las zonas rurales de las mesetas, como ocurre en la Comunidad de Castilla – León y otros enclaves de fondo, entre ellos los asociados a la Red EMEP. En todos se midieron en la pasada década valores medios superiores a los $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En síntesis, España mostró ser, a lo largo de la década de los 90, uno de los países del mundo más afectados por la contaminación por ozono troposférico, situación compartida por otros países mediterráneos. Y también puede afirmarse que resultó el principal contaminante atmosférico en nuestro país, tanto por el conjunto de condiciones que concurren en su generación, como por los propios valores registrados, que superaron reiteradamente los valores de protección establecidos en la Directiva 92/72.

Los efectos de la contaminación por ozono en nuestro territorio no han sido suficientemente estudiados ni valorados. Se conocen las respuestas fisiológicas, pero faltan establecer correlaciones que cuantifiquen los daños, tanto sanitarios como agrícolas y materiales. Algunas aproximaciones, mediante estudios comparativos y métodos de regresión apuntaban en 1995 unos costes de la contaminación fotoquímica en España estimados en 300 millones de euros anuales (19).

No son estos los únicos daños atribuidos al ozono. El cambio climático, cuya realidad y responsabilidad han sido plenamente reconocidos por el cuarto informe del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático de 2007, confirma una cierta irreversibilidad del fenómeno y una tendencia creciente de las temperaturas, que sin duda revertirá en los procesos fotoquímicos, activando su reactividad. La asociación entre temperatura, mortalidad y contaminación por ozono ha sido confirmada en diferentes estudios (20), y esta tendencia parece que se mantendrá en el futuro.

Creemos, por tanto, de interés conocer cómo ha evolucionado el ozono troposférico en la primera mitad de esta década, con objeto de contrastar sus valores y observar si las tendencias antes apuntadas se mantienen.

LA CONTAMINACIÓN POR OZONO EN EL PERIODO 2000 – 2005

Para llevar adelante esta investigación tomaremos los valores correspondientes a enclaves significativos del territorio que, en lo posible, coincidan con aquellos donde se trabajó la década pasada. Para ello dispondremos de los datos facilitados por las Delegaciones de Medio Ambiente de cada una de las áreas estudiadas, tomando también los resultados de algunos trabajos recientes que completen la integración del territorio. Así, consideraremos Gijón en el norte peninsular; Barcelona como área mediterránea; Castilla – León entre las zonas rurales de interior; Madrid, en cuanto a la contaminación en las grandes



ciudades, y Granada y otras zonas de Andalucía en el Sur. En la primera parte del periodo se aplicará la Directiva 92/72 y en la segunda la 02/3, en la que se establecen valores objetivos para la protección de la salud y de la vegetación, un Umbral de Información a la Población, que se mantiene como en la normativa anterior ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1 hora) y un Umbral de Alerta a la Población, cuyo valor se reduce a $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Gijón

Los valores medios de ozono para los años del periodo han sido los siguientes.

AÑO	VALOR MEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2000	32,8
2001	37,4
2002	38
2003	40,8
2004	37,2
2005	38

El valor medio del periodo fue de **$37,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$**

El número de ocasiones en las que se superaron los umbrales, en relación la Directiva 92/72 fue la siguiente:

AÑO	Superaciones del Umbral de Protección de la Vegetación (24 horas)	Superaciones del Umbral de Información a la Población
2000	88	4
2001	128	0
2002	134	0

A partir de 2003, el Umbral de Protección de la Vegetación aparecerá bajo un formato distinto, por lo que no figura ya en los informes. No obstante, hasta donde se dispone de él, se refleja el carácter persistente y crónico de la contaminación por ozono en esta zona. El Umbral de Información a la Población no se superará en ninguno de los años siguientes.



Barcelona

Los valores medios nos ofrecen los siguientes valores:

AÑO	VALOR MEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2000	31,06
2001	24,4
2002	26,6
2003	29,75
2004	26,8
2005	32,13

El valor medio del periodo fue de **28,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

La Red no dispone de información sobre la superación de los umbrales de protección, sólo sobre el Umbral de Información a la Población que, a lo largo de este periodo, sólo se superó una vez en 2003 y en otra ocasión en 2005. No obstante, hemos rastreado valores horarios por encima de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, por entender que este nivel requiere ya atención y así se ha tenido en cuenta en las regulaciones (es el valor objetivo de protección de la salud en la nueva Normativa). Y hemos encontrado que es frecuente observarlo en casi todas las estaciones en el intervalo comprendido entre junio y septiembre, si bien hay una estación (Poble Nou) en donde esta clase de valores se encuentra en algunos años desde febrero.

Madrid

Promediando los valores de las 25 estaciones que componen su Red automática encontramos los siguientes valores

AÑO	VALOR MEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2000	27
2001	32
2002	33
2003	37
2004	33
2005	35

El valor medio del periodo fue de **32,83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Se observa una tendencia creciente en los años estudiados que contrasta con los valores registrados en la década de los 90 cuyo valor medio resultó ser $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aunque la Red es ahora más completa y las medidas más ajustadas, parece confirmarse esta evolución positiva.

En el año 2000, el 29 de abril se registraron unos valores elevados (y anómalos) de ozono. Como consecuencia, el Umbral de Información a la Población se superó en 9



estaciones, y el Umbral de Alerta a la Población en dos; en la correspondiente a la Casa de Campa (E24), la superación se mantuvo durante 3 horas.

En 2001 y 2002 no hay ninguna superación, y en 2003 el Umbral de Información a la Población se supera en 24 ocasiones, todas ellas en los meses de julio y agosto y, en general, entre 4 y 6 de la tarde. En 2004 este Umbral se superó en 5 ocasiones, durante el mes de julio, y en 2005 no se volvieron a producir.

Castilla – León

Promediando las 21 estaciones que componen su red encontramos los siguientes valores

AÑO	VALOR MEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2000	49,41
2001	48,84
2002	45,55
2003	47,4
2004	44
2005	45

El valor medio del periodo fue de **46,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

En cuanto a superaciones del Umbral de Información a la Población, han sido los siguientes:

AÑO	SUPERACIONES DEL UMBRAL DE INFORMACIÓN A LA POBLACIÓN
2000	0
2001	17
2002	3
2003	35
2004	1
2005	17

Granada

Los valores promediados de su Red urbana ofrecen los siguientes valores:

AÑO	VALOR MEDIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2000	39,5
2001	37
2002	36
2003	40,5
2004	38,5
2005	43,66

El valor medio del periodo fue de **39,19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**



El Umbral de Información a la Población no se ha superado a lo largo del intervalo, sin embargo sí se han tenido en consideración las ocasiones en las que se ha alcanzado o superado el valor objetivo de protección de la salud humana (02/3):

AÑO	SUPERACIONES DEL VALOR OBJETIVO DE PROTECCIÓN DE LA SALUD HUMANA
2000	3
2001	14
2002	6
2003	17
2004	33
2005	72

Otros puntos de Andalucía

En el sur de la península ibérica se registran las temperaturas más altas, los niveles más bajos de precipitación y los índices de radiación solar más elevados (21). Durante los años 2002 y 2003 se duplicó el número de puntos de medida, contando con 47 estaciones en las que se registra ozono. Al igual que en la década anterior, será la zona occidental la que registre mayores niveles de este contaminante.

Dentro del periodo estudiado, los valores más altos de ozono se presentan en los meses de verano y primavera (22). En todos los emplazamientos de medida se han registrado máximos absolutos por encima de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Umbral de Información a la Población), superando en varias estaciones los $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sin embargo, por los valores mostrados en el percentil 95, puede deducirse que se presentan en condiciones meteorológicas muy determinadas.

Los valores medios de ozono troposférico en el intervalo 2003 – 2005 en tres estaciones de la provincia de Huelva y dos de la provincia de Sevilla, resultaron ser los siguientes (22):

ESTACIÓN	Huelva (Rural)	Huelva (Urbana)	Huelva (Industrial)	Sevilla (Urbana)	Sevilla (Suburbana)
VALOR en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	74	59,5	62,5	37,25	53,75

Este cuadro confirma nuevamente la tendencia del ozono urbano, suburbano, industrial y rural, observando concentraciones medias muy preocupantes, resultado de la influencia industrial de la zona tratada junto con las características meteorológicas que las acentúan.



TEMPERATURAS DEL PERIODO

Las temperaturas medias anuales facilitadas por el Instituto Nacional de Meteorología para las localidades estudiadas fueron las siguientes:

Gijón

AÑO	TEMPERATURA (°C)
2000	14,4
2001	
2002	14,8
2003	15,1
2004	14,7
2005	14,6

Barcelona

AÑO	TEMPERATURA (°C)
2000	16,0
2001	15,3
2002	15,7
2003	17,4
2004	16,2
2005	16,5

Madrid

AÑO	TEMPERATURA (°C)
2000	15,0
2001	15,0
2002	15,2
2003	15,7
2004	15,1
2005	15,3

Granada

AÑO	TEMPERATURA (°C)
2000	15,8
2001	16,2
2002	15,9
2003	16,0
2004	15,4
2005	15,0



DISCUSIÓN

A partir del análisis de los datos expuestos se observan una serie de tendencias que agruparemos en los siguientes puntos

Crecimiento a lo largo del periodo

De la consideración de los datos anteriores, la primera observación nos muestra un crecimiento moderado de las concentraciones de ozono a lo largo de la primera mitad de esta década (excepto los valores fluctuantes de Castilla – León). No se trata de un crecimiento lineal y mantenido, sino con variaciones que nos apuntan hacia la influencia de factores meteorológicos. No obstante, cabe esperar esta tendencia por cuanto, dentro de los entornos urbanos considerados, el parque automovilístico y las infraestructuras que facilitan su circulación crecen –y con ellos la emisión de contaminantes primarios- así como las temperaturas, según apuntan los modelos sobre evolución del clima.

Relación con la evolución de las temperaturas

Se ha insistido sobre la relación directa de la contaminación fotoquímica con las temperaturas, lo que este estudio no ha hecho sino confirmar, puesto que se da una correlación estrecha entre las temperaturas registradas a lo largo de los años del periodo y los valores medidos de ozono. La relación aparece muy evidente en Madrid y Gijón, y más variable en Barcelona y Granada, probablemente debido a la influencia de otros factores meteorológicos. En todo caso, el año más cálido del periodo fue 2003, al que acompañó una fuerte ola de calor en verano y en donde se ha encontrado una correlación con el ascenso en los niveles de ozono, que lo ha situado, en la mayor parte de los casos, como el valor más elevado.

Dada esta relación tan estrecha, si los años venideros continúan siendo calurosos, no cabe sino esperar una subida en las concentraciones de ozono, habida cuenta que no se esperan reducciones en la emisión de sus productos precursores. Apuntan en ese sentido las declaraciones del Panel Intergubernamental para el estudio del Cambio Climático del año 2007, que revelan una subida progresiva de las temperaturas desde la segunda mitad del pasado siglo, situando los años más calurosos entre los más recientes y pronosticando el mantenimiento de esta tendencia para las próximas décadas.

Crecimiento en relación con los valores de la década de los 90.

Una comparación entre los valores que se comenzaron a medir a principios de los años 90 y los actuales, ofrecen en algunos casos contrastes y en otros, similitudes. Así, Madrid registraba una media a lo largo de la década de los 90 de $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ frente a los $32,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ del intervalo 2000 – 2005. Barcelona mantiene los valores, pues la diferencia entre los anteriores ($30,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y los actuales ($28,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es insignificante. Gijón experimenta un fuerte aumento pasando de $25,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $37,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Granada desciende, desde $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $39,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que puede estar influido por cambios apreciables en la red de medida, en



donde han desaparecido estaciones y se han incluido otras nuevas. Y Castilla – León presenta valores similares ($44,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vs. $46,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Los estudios en Extremadura y Andalucía occidental parecen más alarmantes, pues revelan unas elevadas concentraciones de ozono sobre su territorio.

En conjunto, podemos afirmar que las concentraciones de ozono han experimentado un aumento matizado al comparar los seis primeros años de esta década con los años anteriores, manteniéndose en algunos enclaves y aumentando notablemente en otros. No debe sorprender, por cuanto, al igual que se ha observado en la evolución de valores dentro del mismo periodo, las fuentes de contaminantes primarios han aumentado, la temperatura también lo ha hecho y las redes de medida han incrementado su número de estaciones, aunque todavía continúan siendo escasas y no siempre en los mejores emplazamientos.

Perfil de la contaminación por ozono en España

Como se ha venido comentando, hay dos factores que explican la contaminación por ozono en nuestro país: las fuentes de emisión y los factores meteorológicos. En cuanto a las primeras, aumentan según lo hace el nivel de desarrollo económico: mayor matriculación de automóviles, tejido industrial y centrales convencionales de energía. Por ello el ozono es un contaminante habitual de ciudades y entornos fabriles. En estos últimos los valores resultan ser elevados, como se observó en los alrededores de Puertollano y en las zonas industrializadas de Andalucía occidental. En las ciudades sus perfiles son moderados. Este comportamiento del ozono ha sido suficientemente contrastado, ya que debido a su elevada actividad y a su capacidad oxidante, reacciona con los elementos reductores de las atmósferas urbanas, especialmente el óxido nítrico, disminuyendo su concentración.

Las zonas periféricas y suburbanas continúan registrando altos niveles de ozono, superiores, en todos los casos, a los que se producen en los núcleos de emisión. Este comportamiento particular, explicado inicialmente, se vuelve a observar en todas las áreas en las que se ha dispuesto de datos suficientes, particularmente Madrid y Andalucía.

Diferente es el caso de los entornos rurales, como muestra la Comunidad de Castilla – León. Con una baja presencia industrial y reducida densidad de población, registra en la mayor parte de sus estaciones apreciables valores de ozono. En este caso no se trata sólo del incremento del ozono típico de las zonas situadas a sotavento de los núcleos de emisión, sino que es debido a factores meteorológicos de mesoescala, es decir, fuertes ciclos convectivos que, generados desde las costas mediterráneas, entran en verano hasta el centro de la península fumigando los contaminantes transportados o formados en los procesos de transporte hacia las mesetas, como se expuso en puntos anteriores.

Las características topográficas y el nivel de radiación solar también se manifiestan, como se aprecia por las concentraciones de ozono medidas en Andalucía. Sorprendía en estudios anteriores (23) que sus valores superasen holgadamente –o incluso duplicasen- los de Madrid, Barcelona o Valencia, siendo ciudades de tamaño mediano, como Granada, con una población inferior a los 300.000 habitantes. Sin embargo, sus 3.000 horas solares anuales unido a una ubicación geológica semicerrada, limitada por las cadenas montañosas



de Sierra Nevada, impide una adecuada dispersión de contaminantes que quedan concentrados en el entorno urbano. En el periodo estudiado, sus valores se aproximan a los de Gijón, en una posición geográfica opuesta, pero bajo el radio de influencia de importantes fuentes industriales de emisión.

Nivel de riesgo de la contaminación por ozono en España

Es bien conocida la gaussiana que concentra la contaminación por ozono en los meses y franjas horarias de mayor radiación solar, como corresponde a los procesos fotoquímicos. Mas, dentro de ellos, la contaminación lo es más de fondo que de picos, de modo que no suelen advertirse, salvo en situaciones excepcionales y en núcleos de emisión específicos, superaciones del Umbral de Información a la Población ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y aún menos del Umbral de Alerta a la Población ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$). El hecho de que al inicio de esta década hayan coincidido dos Directivas, ha supuesto que en cada red de medida se apliquen criterios distintos y no exista uniformidad entre ellas.

Una de las singularidades más destacadas tuvo lugar en Madrid el 29 de abril de 2000, acontecimiento del que en su momento se hicieron eco los medios de comunicación con preocupación y sorpresa. Las elevadas concentraciones de ozono registradas ese día supusieron que el Umbral de Información a la Población se superara en 9 estaciones de la red, y el Umbral de Alerta a la Población en dos, particularmente en la correspondiente a la Casa de Campo durante tres horas. Tal suceso no se había registrado antes ni se ha vuelto a repetir. Todo indica que se trata de una intrusión de una masa de aire estratosférico, quedando como un hecho puntual sin representatividad en el análisis.

A excepción de este fenómeno, el número de veces que se ha superado el Umbral de Información a la Población en Madrid en el periodo 2000 – 2005 fue de 29, 24 de ellas en 2003. Los valores medios mensuales ofrecen perfiles moderados en cada una de las estaciones.

En Barcelona, el Umbral de Información a la Población se supera sólo en dos ocasiones a largo del periodo, una en 2003 y otra en 2005. El perfil de los valores medios mensuales es también moderado, aunque muchos máximos superan los $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en algunas ocasiones desde los meses de febrero y marzo.

En Gijón el Umbral de Información a la Población se supera 4 veces, todas ellas en 2000. Sin embargo, su red ha considerado umbrales anteriores, como el de Protección a la Vegetación durante 24 horas, encontrando que se superaba 88 veces en 2000, 128 en 2001 y 134 en 2002, momento en que lo sustituye la nueva Normativa.

Granada, que no supera ninguno de los años el Umbral de Información a la Población, incorpora a sus registros el Valor Objetivo para la Protección de la Salud humana ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor que no debe superarse en más de 25 ocasiones por año civil), encontrando que este Umbral se supera 3 veces en 2000, 14 en 2001, 6 en 2002, 17 en 2003, 33 en 2004 y 72 en 2005.



Finalmente, en Castilla – León el Umbral de Información a la Población se superó en 17 ocasiones en 2001, 3 en 2002, 35 en 2003, 1 en 2004 y 17 en 2005, incluyendo las medidas realizadas en zonas industriales.

En resumen, y en términos generales, los valores de riesgo no se alcanzan frecuentemente y, en particular, el Umbral de Alerta a la Población no se ha superado nunca, excepto en el episodio de Madrid antes referido. Sin embargo es frecuente, especialmente en los meses de primavera y verano, que se registren unas concentraciones de fondo considerables y persistentes a lo largo de determinados periodos. Podríamos considerar así, salvo momentos puntuales, que la contaminación por ozono es crónica y rara vez aguda, por lo que sus efectos se dejarán sentir, sobre todo, en los grupos de población más sensible, como niños, ancianos, personas con enfermedades crónicas o población que desarrolla su actividad al aire libre. La contaminación por ozono puede verse acentuada por las elevadas temperaturas, produciéndose un efecto sinérgico que agrava la morbilidad y mortalidad de los sectores comentados (20).

CONCLUSIONES

La contaminación por dióxido de nitrógeno y ozono continúa siendo importante en España, y junto con la contaminación por partículas –más típica de las atmósferas invernales- son las que aún permanecen por resolver. La abundancia de fuentes de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos –productos precursores- procedentes particularmente de un tráfico que no cesa de aumentar, en un ambiente de temperaturas progresivamente más elevadas, revela que las concentraciones de ozono en la primera mitad de esta década crecen en relación a la década anterior y mantienen una tendencia creciente a lo largo de los años estudiados.

El perfil de esta contaminación no es tanto de episodios agudos, sino crónico y sostenido, mostrando en los meses estivales valores considerables, aunque sin llegar a ser de riesgo, durante largos periodos. Los valores urbanos continúan moderados, aunque crecientes, y se observa una dependencia proporcional con la emisión de contaminantes primarios, radiación solar y características geológicas del entorno.

Entre las variables de influencia, cada vez se revela más importante la temperatura, pues la contaminación fotoquímica es un proceso complejo que engloba un alto número de reacciones influidas directamente por ella. El avance del cambio climático, que afecta más intensamente a la península ibérica con un aumento de temperatura de 1,5°C frente a los 0,74°C de media planetaria, puede continuar incrementando las concentraciones de ozono en los próximos años.

El ozono troposférico está muy relacionado con los procesos de transporte, tanto con los vientos sinópticos que trasladan los contaminantes primarios a las zonas periféricas de los núcleos de emisión, como los ciclos de brisa que recirculan los contaminantes emitidos a lo largo de las costas, introduciéndolos hacia el interior. De mayor alcance y en época estival, deben considerarse los ciclos convectivos que introducen los contaminantes hacia las mesetas. Estos procesos explican los altos valores de ozono que se registran a través de



todo el territorio, especialmente en aquellas zonas despobladas y rurales donde más sorprende encontrarlo.

RECOMENDACIONES

El ozono troposférico continúa mostrando unas concentraciones preocupantes, con probables efectos sobre la salud, en especial la de los grupos de población más vulnerable. Puede actuar sinérgicamente con otros contaminantes y con la temperatura, por lo que dichos efectos podrían agravarse. Por tal motivo es importante que las autoridades sanitarias mantengan campañas periódicas de información, particularmente en los meses de verano, para alertar a los grupos de población mencionados y que las autoridades municipales continúen promoviendo políticas de movilidad sostenible que contemplen el transporte público, los vehículos eficientes, la bicicleta y los combustibles menos contaminantes.

De la misma manera, las redes urbanas, metropolitanas y provinciales deben continuar midiendo en la mayor área posible de sus circunscripciones, pues así se conseguirá disponer de un perfil más fidedigno en cuanto a la presencia y concentración de este producto. Y ello sin olvidar las características propias del ozono troposférico que, como contaminante secundario, se dejará notar en mayores proporciones en las zonas residenciales, periféricas y rurales situadas a sotavento de los núcleos de emisión, enclaves en los que no suele disponerse de estaciones de medida. Cuando esta posibilidad no resulte enteramente factible, la aplicación de otros métodos, como los captadores pasivos con medios absorbentes de 1,2 – di(4-piridil) – etileno (DPE), pueden ayudar a completar los mapas de medida.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) CHAPMAN, S.: On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *Phil. Mag.* 10, 1930.
- (2) ATKINSON et al.: An updated chemical mechanism for hydrocarbons/NO_x/SO₂ photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atms.Envir* 16, 1341 – 1355, 1982
- (3) SARTOR, F. et al.: Temperature, ambient ozone and mortality during summer 1994 in Belgium. *Environm. Res.* 70, 1995.
- (4) STRÖM et al.: Ozone: causation and aggravation of lung diseases. *Indoor Environm.* (3), 1994
- (5) SANDRONI, S.; ANFOSSI, A.: Historical data of surface ozone at tropical latitudes. *The science of the total environment*, 1994.



- (6) LIU et. al.: Ozone production in the rural troposphere and the implications for the regional and global ozone distributions. *J. Geophys. Res.*, 92, 1987.
- (7) PELL, E.J.; DAMM, M.S.: Multiple stress – induced foliar senescence and implications for whole plants longevity. In response of plants to multiple stresses. 189 – 204. *Academic Press*, 1991.
- (8) LEE T. T.: Effect of ozone on swelling of tobacco mitochondria. *Plant Physiology* 43, 133 – 139, 1968.
- (9) HEATH, R.L.: The biochemistry of ozone attack on the plasma membrane of the plant cells. *Plenum Press* 29 – 54, 1987.
- (10) VELISSARIOU et al.: Effects of air pollution in *Pinus halepensis*. Pollution levels in Attica (Greece). *Atmos. Environm* 36, 1 – 8, 1992.
- (11) HISHAM, W.M.; GROSJEAN, D.: Sulfur dioxide, hydrogen sulfide, total reduced sulfur, chlorinated hydrocarbons and photochemical oxidants in southern California museums. *Atmos. Environ.*, 25 A, 1497 – 1505, 1991.
- (12) PORCUNA, J. L.: Reflexions sobre la sanitat vegetal. *Camp* 6, 24. 1992
- (13) VELÁZQUEZ DE CASTRO, F.; LÓPEZ MATEOS, F.; HERNÁNDEZ, E.: Evolución de las concentraciones de ozono troposférico en España. Análisis y modelización. *Investigación y Ciencia* 259, 2000.
- (14) VELÁZQUEZ DE CASTRO, F.; JIMÉNEZ, S.: La contaminación por ozono troposférico. El caso de Motril (Granada). *Observatorio Medioambiental* 10, 2007.
- (15) FERNÁNDEZ PATIER, R. et al.: Formación del smog fotoquímico en la Comunidad de Madrid. *Ingeniería Municipal*, 72, 1993.
- (16) PLAZA, J. et al.: Analysis of ozono measurements in the Madrid airshed. *Pollution Control and Monitoring*, 1994.
- (17) MILLÁN, M; SANZ, M.J.: La contaminación atmosférica en la Comunidad Valenciana. *Informes CEAM* 93 –1, 1993.
- (18) MILLÁN, M. et al.: Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental Pollution* 118, 2002.
- (19) FERNÁNDEZ, J.A.: Efectos económicos de la contaminación por ozono troposférico. *II Seminario de Calidad del Aire en España*, 1996.
- (20) DÍAZ, J. et al. (1999): Modelling of air pollution and its relationship with mortality and morbidity in Madrid (Spain). *International Archives Occupational and Environmental Health*, 72.



- (21) INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGÍA: Guía resumida del clima en España 1971 – 2000. *Ministerio de Medio Ambiente*, 2001.
- (22) DE LA MORENA, B. et al.: Análisis de las concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno en Andalucía occidental. *Actas del VIII Congreso Nacional de Medio Ambiente*, Madrid, 2006.
- (23) VELÁZQUEZ DE CASTRO, F: La contaminación por ozono en Andalucía. *Andalucía ecológica*, nº 72 y 73, 2005.