

**COMISIÓN ECONÓMICA PARA EUROPA DE NACIONES UNIDAS
CONVENIO MARCO DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA TRANSFRONTERIZA**

**PROGRAMA INTERNACIONAL DE COOPERACIÓN PARA EL SEGUIMIENTO
Y LA EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN LOS BOSQUES**

MANUAL RED CE DE NIVEL II

**RED DE PARCELAS PERMANENTES PARA EL SEGUIMIENTO INTENSIVO Y
CONTINUO DE LOS ECOSISTEMAS FORESTALES.**

**MÉTODOS Y CRITERIOS PARA HOMOGENEIZAR LA EVALUACIÓN, TOMA DE MUESTRAS, SEGUIMIENTO Y ANÁLISIS DE LOS
EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y OTROS FACTORES DE DECAIMIENTO SOBRE LOS BOSQUES.**

PARTE VI

MEDIDORES PASIVOS DE CONTAMINANTES



**Servicio de Sanidad Forestal
y Equilibrios Biológicos (SSF)**



INDICE

1	Introducción.....	1
2	En qué se basan los dosímetros pasivos.....	2
3	Tipos de dosímetros pasivos.....	3
4	Ventajas y desventajas de los dosímetros pasivos.....	3
5	Perspectivas de uso.....	4
6	Bibliografía.....	4
7	Anexo 1. Puesta, recogida y envío de dosímetros pasivos.....	5
7.1	Elección del lugar de colocación del soporte y altura.....	5
7.2	Soporte para dosímetros de NO ₂ , SO ₂ , O ₃ y NH ₃	5
7.3	Dosímetros NO ₂	6
7.3.1	Características y posición correcta:.....	6
7.3.2	Manipulación:.....	6
7.3.3	Blanco:.....	7
7.4	Dosímetros SO ₂	7
7.5	Dosímetros NH ₃	7
7.5.1	Características y posición correcta:.....	7
7.5.2	Manipulación:.....	7
7.5.3	Blanco:.....	8
7.6	Ubicación dosímetros de NO ₂ , SO ₂ y NH ₃	8
7.7	Dosímetros O ₃	9
7.7.1	Características y posición correcta:.....	9
7.7.2	Manipulación:.....	9
7.7.3	Blanco:.....	10

1 Introducción.

La influencia de ciertos contaminantes en los bosques es una realidad que no podemos olvidar, es por ello que necesitamos herramientas que nos permitan determinar cuales son las concentraciones de estos contaminantes en el seno de nuestros bosques. En general, las áreas boscosas:

- 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, amoníaco, 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.)

2 En qué se basan los dosímetros pasivos.

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

Adsorción (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:

$$F_1 = - D_{ab} dc_1 / dz$$

F_1 = flujo de gas (mol cm⁻²s⁻¹)

D_{ab} = coeficiente del gas a en el gas b (cm² s⁻¹)

C_1 = concentración del gas a en el gas b (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 en el aire puede calcularse en este caso de la siguiente forma:

Concentración del analito (ppm) =

$$\frac{\text{Masa incorporada (ng)}}{\text{tasa de incorporación (ng/ppm min) x tiempo de exposición (min)}}$$

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 (cm² 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:

- Linearidad 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.

3 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
Amoniaco (NH ₃) Ac. Oxálico	Colorimetría Espectrofotometría
Dióxido de nitrógeno (NO ₂) Trietanolamina	Espectrofotometría
Ozono (O ₃) Indigo Indigo Carmin Nitrato sódico	Espectrofotometría Espectrofotometría Cromatografía iónica
Dióxido de azufre (SO ₂) Carbonato sódico Hidróxido sódico Trietanolamina	Cromatografía iónica Cromatografía iónica Espectrofotometría

4 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.

Característica	D. pasivo	M. activo
Desde cuando se ha usado	1800	1950
Complejidad de su uso en campo	Bajo (+)	Alto (-)
Coste	Bajo (+)	Alto (-)
Horas de trabajo en campo reque-ridas	Bajo (+)	Alto (-)
Mantenimiento en campo	Bajo (+)	Alto (-)
Coste de análisis de laboratorio	Modeardo-alto (-)	Ninguno-moderado (+/-)
Resolución temporal medidas	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)

5 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: este es el caso de los Parques Nacionales.

6 Bibliografía.

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*, en prensa.

Adema, E.H., Majestik, V., & Binek, B. (1993). The determination of HN3 concentration gradients in a spruce forest using passive sampling technique. *Water, Air & Soil Pollution* 69: 321-335.

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

7 Anexo 1. Puesta, recogida y envío de dosímetros pasivos.

7.1 Elección del lugar de colocación del soporte y altura.

Los lugares de muestreo deben ser elegidos muy cuidadosamente con objeto de medir las características de la masa aérea, huyendo de las interferencias debidas a efectos locales. Así deben destacarse aquellos donde:

- Exista una restricción del movimiento del aire alrededor del dosímetro.

También se deben evitar lugares donde:

- Se sospeche que existe una alta velocidad de deposición del gas
- Halla un estancamiento del aire.

Una vez elegida la localización del dosímetro, estos se fijan mediante sistemas de sujeción, a una altura no inferior a 2 y no superior a 3 metros del suelo.

7.2 Soporte para dosímetros de NO₂, SO₂, O₃ y NH₃

Se suministran dos tipos de soporte:

- El soporte A tiene capacidad para seis dosímetros, dos de NO₂, dos de SO₂ y dos de NH₃.
- El soporte B tiene capacidad para dos dosímetros de O₃.



1. Soporte B

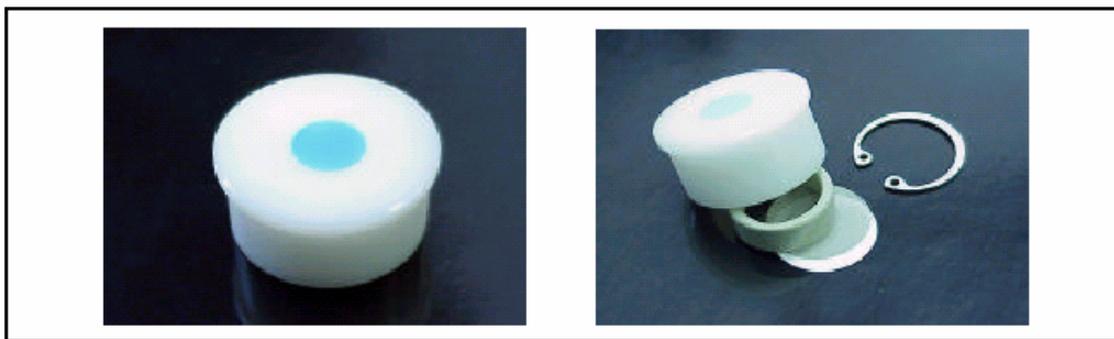


2. Soporte A

7.3 Dosímetros NO₂

7.3.1 Características y posición correcta:

Los dosímetros se montan verticalmente la parte que contiene el medio absorbente en la parte superior y la abertura en la parte inferior, esta parte del dosímetro estará marcada con un punto de color azul para el NO₂.



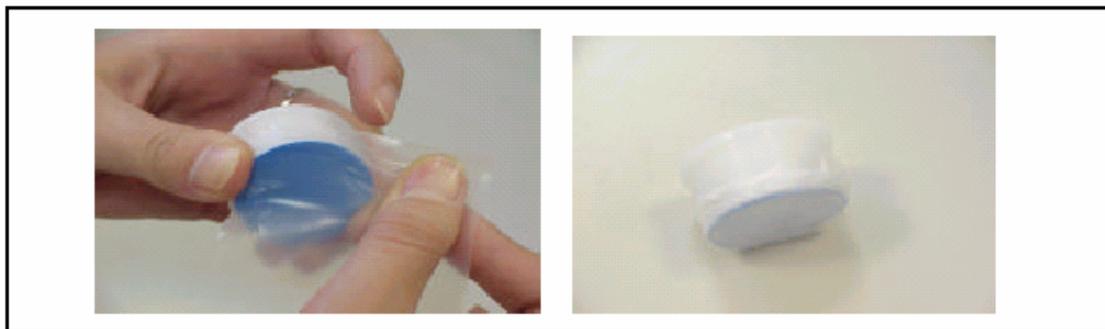
3. Dosímetro de NO₂

7.3.2 Manipulación:

Los dosímetros se envían en el interior de bolsitas autocierre que a su vez se encuentran dentro de una bolsa de autocierre mayor con las bolsas de los otros tipos de dosímetros. Se conservan en el congelador hasta que se colocan en el campo.

Para comenzar el muestreo, se extraen los dosímetros de las bolsas de autocierre, se quita la tapa sellada con parafilm, permitiendo al aire ser transportado por difusión molecular a través del tubo hacia el medio absorbente, donde es retenido el gas. Se anotará en la ficha de muestreo (Ficha 1, que se adjunta) la fecha y la hora de inicio y lugar de muestreo, así como el número de dosímetro.

Al finalizar el período de muestreo (a los 15 días) se vuelve a tapar el dosímetro con una tapa y parafilm nuevos que se encontrarán en una pequeña bolsa de autocierre (Fig. 4). Se anota la fecha y hora de finalización del muestreo en la ficha 1 que se utilizó cuando se pusieron (conservar ficha). Los dosímetros serán guardados en el congelador hasta su posterior envío y análisis, en las bolsas de autocierre en las que se suministraron. Todo el proceso de recogida y envío se realizará en no más de cuatro días.



4. Proceso de sellado del dosímetro

7.3.3 Blanco:

En el paquete habrá una bolsita con dos dosímetros por cada localidad y una bolsita por envío etiquetada como "Blanco", esta debe llevarse junto con las otras durante todo el proceso de puesta, conservarse en el despacho o laboratorio a temperatura ambiente durante los quince días, e introducirse con las otras en la recogida. En ningún momento se sacarán o abrirán los tapones.

7.4 Dosímetros SO₂

Se realizará de la misma forma que para el de NO₂, el dosímetro se diferencia en el color de la etiqueta de la parte superior y la tapa de sellado, de color azul para el NO₂ y verde para el SO₂.

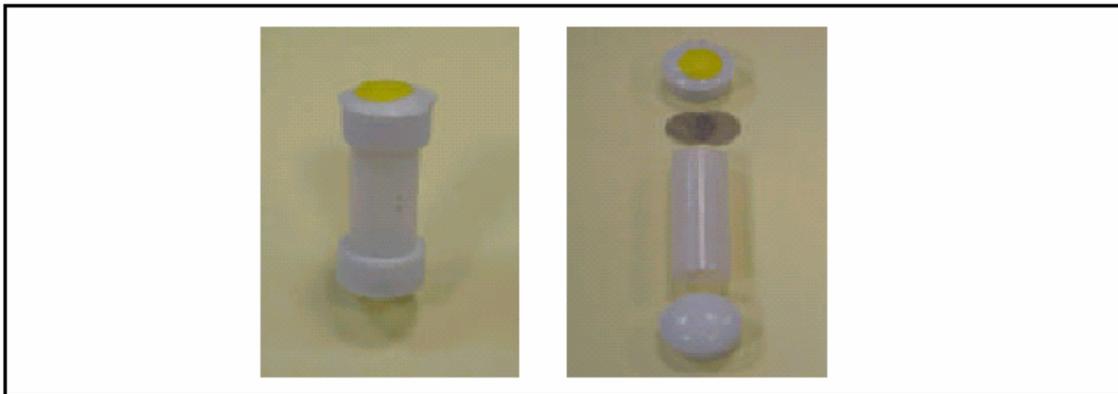
7.5 Dosímetros NH₃

7.5.1 Características y posición correcta:

Los dosímetros se montan verticalmente la parte que contiene el medio absorbente en la parte superior y la apertura en la inferior, la parte del dosímetro con el medio absorbente estará marcada con un punto de color amarillo, por lo que el tapón a destapar será el que no está señalizado con el punto amarillo.

7.5.2 Manipulación:

Los dosímetros se envían en el interior de bolsitas autocierre que a su vez se encuentran dentro de una bolsa de autocierre mayor. Se conservan en el congelador hasta que se colocan en el campo.



5. Dosímetro de NH_3

Para comenzar el muestreo, se extraen los dosímetros de las bolsas de autocierre, se quita el tapón inferior del dosímetro, el tapón blanco sin punto, permitiendo al aire ser transportado por difusión molecular a través del tubo hacia el medio absorbente, donde es retenido el gas. Se anotará en la hoja de campo (Ficha 1, que se adjunta) la fecha, hora de inicio de muestreo y número de dosímetro, así como el lugar del mismo.

Al finalizar el período de muestreo (a los quince días) se vuelve a colocar el tapón que se había guardado en la bolsa de autocierre. Se anota la fecha y hora de finalización del muestreo en la ficha 1 que se utilizó cuando se pusieron (conservar la ficha). Los dosímetros serán guardados en el congelador hasta su posterior envío y análisis, en las bolsas de autocierre que se suministraron. Todo el proceso de recogida y envío se realizará en no más de cuatro días.

7.5.3 Blanco:

En el paquete habrá una bolsita con dos dosímetros por cada localidad y una bolsita por envío etiquetada como "Blanco, esta debe llevarse junto con las otras durante todo el proceso de puesta, conservarse en el despacho o laboratorio a temperatura ambiente durante los quince días, e introducirse con las otras en la recogida. En ningún momento se sacarán o abrirán los tapones.

7.6 Ubicación dosímetros de NO_2 , SO_2 y NH_3

Los mencionados dosímetros se colocan en el soporte A (Fig. 2). El soporte A tiene una tapa en la parte inferior, que consta de seis orificios (cuatro grandes, para SO_2 y NO_2 y dos pequeños para el NH_3). Esta tapa se desmonta destornillando los cuatro tornillos y se colocan los dosímetros como se indica en la Fig. 6, a continuación se coloca de nuevo la tapa, quedando los dosímetros expuestos al exterior.



6. Manipulación soporte

7.7 Dosímetros O3

7.7.1 Características y posición correcta:

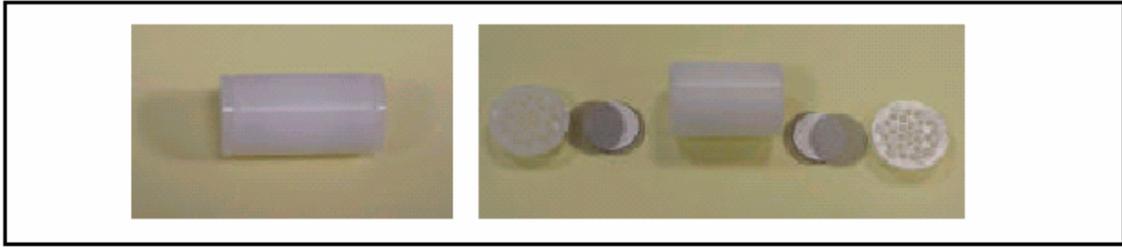
Los dosímetros se montan horizontalmente enroscándolos a una rosca incorporada en un palo que se encuentra en el interior del soporte B (Fig. 1). Se suministran dos dosímetros montados en un sistema con dos arandelas y una rosca (Fig. 8).

7.7.2 Manipulación:

Los dosímetros se envían en el interior de bolsitas autocierre. Se conservan en el congelador hasta que se colocan en el campo.

Para comenzar el muestreo, se extraen los dosímetros de las bolsas de autocierre y se enroscan en el palo en el interior del soporte B. Se anotará en la hoja de campo (Ficha 1, que se adjunta) la fecha y hora de inicio de muestreo y el número de dosímetro, así como el lugar del mismo.

Al finalizar el período de muestreo (a los 15 días) se vuelve a colocar el dosímetro en la bolsa de autocierre y en el bote naranja hermético. Se anota la fecha y hora de finalización del muestreo en la ficha 1 que se utilizó cuando se pusieron (conservar la ficha). Los dosímetros serán guardados en el congelador hasta su posterior envío y análisis, en las bolsas de autocierre en las que se suministraron. Todo el proceso de recogida y envío se realizará en no más de 4 días.



7. Dosímetro de O₃

7.7.3 Blanco:

En el paquete habrá una bolsa con dos dosímetros donde aparecerá una etiqueta donde pone "Blanco", estos deben llevarse junto con las otras durante todo el proceso de puesta, conservarse en el despacho o laboratorio a temperatura ambiente durante los 15 días, e introducirse con las otras en la recogida. En ningún momento de sacarán o abrirán los tapones.



8. Colocación dosímetros de O₃

MATERIAL EN CADA ENVÍO

Para cada localidad (1,2 en una bolsa mayor autocierre):

1. Una bolsita con dos dosímetros de NO₂, dos de SO₂ y dos de NH₃.
2. Una bolsita con dos dosímetros de O₃ en un sistema de sujeción de arandelas.
3. Un soporte tipo A
4. Un soporte tipo B
5. 4 bridas para fijar los soportes

3, 4, 5 sólo con el primer envío

ENVÍO: Fundación CEAM
C/ Charles Darwin, 14
46980 Paterna (Valencia)
Tf: 96 131 82 27 Fax: 96 131 81 90
Contacto: Francisco Sanz

FICHA 1.

DOSÍMETROS PASIVOS DE NO₂, SO₂, NH₃ y O₃

LUGAR DE MUESTREO:							
MUESTREADOR/ES:							
INICIO DE MUESTREO				FINALIZACIÓN DE MUESTREO			
Fecha de INICIO de muestreo:				Fecha de FINALIZACIÓN de muestreo:			
Hora de INICIO de muestreo:				Hora de FINALIZACIÓN de muestreo:			
Nº de los Dosímetros:		Blanco:		Nº de los Dosímetros:		Blanco:	
NO₂	1:	NO₂	1:	NO₂	1:	NO₂	1:
AZUL	2:		2:		2:	2	2:
SO₂	1:	SO₂	1:	SO₂	1:	SO₂	1:
VERDE	2:		2:		2:		2:
NH₃	1:	NH₃	1:	NH₃	1:	NH₃	1:
AMARILLO	2:		2:		2:		2:
O₃	1:	O₃	1:	O₃	1:	O₃	1:
	2:		2:		2:		2:
OBSERVACIONES:							