



IMPLICACIÓN DE LOS NO_x EN LA QUÍMICA ATMOSFÉRICA

David Galán Madruga
Rosalía Fernández Patier

Instituto de Salud Carlos III
Centro Nacional de Sanidad Ambiental
Área de Contaminación Atmosférica
([david.galan](mailto:david.galan@isciii.es), [rosalia.fernandez](mailto:rosalia.fernandez@isciii.es)) @isciii.es

Recibido: 27 de abril de 2006
Aceptado: 22 de diciembre de 2006

RESUMEN

El objetivo del presente artículo es indicar la importancia e implicación que los óxidos de nitrógeno presentan en la química de la atmósfera a nivel troposférico, indicando el papel titular que desempeñan en la formación de contaminantes secundarios perjudiciales para el ser humano, tales como ozono y ácido nítrico, diferenciando para ello entre una química diurna y una química nocturna para los óxidos de nitrógeno. En igual medida poner de manifiesto el papel fundamental de estos compuestos como indicadores de la calidad del aire en las zonas urbanas.

Palabras clave: Óxidos de nitrógeno, contaminantes secundarios y fuentes de emisión.

IMPLICATION OF THE NO_x IN THE ATMOSPHERIC CHEMISTRY

ABSTRACT

The aim of this article is to indicate the importance and implication that nitrogen oxides show in the atmospheric chemistry at a tropospheric level, pointing out the main role they develop in the formation of secondary pollutants really harmful for the human being such as ozone and nitric acid, differentiating to that purpose between a day and a night chemistry for these nitrogen oxides. In the same way it wish to state the main role of these compounds as indicators of the air quality in urban zones.

Key words: Nitrogen oxides, secondary pollutants and emission sources.

1. INTRODUCCION

Los óxidos de nitrógeno (NOx) pueden presentarse en niveles significativos en ambientes exteriores e interiores. Existen, a nivel atmosférico, una amplia variabilidad de compuestos nitrogenados. La concentración atmosférica de los óxidos de nitrógeno se ha incrementado significativamente en los últimos 100 años¹.

Por ello, resulta importante el conocimiento del origen de los compuestos nitrogenados, enfocado tanto a la planificación de la calidad del aire, como a la evaluación de su posible riesgo sobre la salud humana y medioambiente.

Dependiendo de su origen, las fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos pueden englobarse en los siguientes puntos²:

- Ambientes exteriores
 - a. Fuentes antropogénicas
 - a.1. Procesos industriales
 - a.2. Actividad humana
 - b. Fuentes naturales
 - b.1. Procesos de quema de la biomasa (combustibles fósiles).
 - b.2. Océanos
 - b.3. Suelo
 - b.4. Procesos implicados con la luz solar
- Ambientes interiores

La existencia de focos de emisión de contaminantes atmosféricos, en ambientes interiores, hace que la relación Interior/Exterior (I/E) sea superior a 1. Debido al tiempo de residencia en ambientes interiores, tales como hogares, oficinas, medios de transporte, resulta fundamental el conocimiento de estas fuentes de emisión, así como su control. Así, en la década de los 70, se reconocía por un lado, que los focos de emisión de NO₂ contribuían de forma notable a la exposición personal, y por otro lado, que los niveles de NO₂ en ambientes interiores podían ser superiores a valores de NO₂ exteriores³.

Existen diversas fuentes internas de emisión de óxidos de nitrógeno. Por un lado, aquellas que se presentan en ambientes exteriores pudiendo infiltrarse en ambientes interiores a través de procesos de cambios de aire. Por otro lado, los procesos de combustión, en ambientes interiores, respondiendo ésta a la principal fuente interna de emisión de óxidos de nitrógeno⁴.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, los procesos antropogénicos y biológicos emiten una gran variedad de contaminantes atmosféricos a nivel troposférico. Cabe destacar los óxidos de nitrógeno (NOx), los compuestos orgánicos volátiles (COV) y los compuestos de azufre (incluyendo SO₂ y las formas reducidas de azufre).

Estos compuestos a nivel atmosférico sufren complejas transformaciones químicas y físicas, enfocadas principalmente a la formación de ozono en áreas urbanas y regionales, deposición ácida, formación de materia particulada secundaria por medio de la participación de gases/partículas, productos de reacciones atmosféricas de COV, NO_x y SO₂ y productos organosulfurados^{5, 6, 7} y⁸.

2. QUÍMICA ATMOSFÉRICA. ÓXIDOS DE NITRÓGENO

La forma predominante del nitrógeno oxidado, en las capas bajas de la atmósfera, depende de una serie de factores, tales como la intensidad de la luz solar, temperatura, emisión de contaminantes, tiempo transcurrido de dichas emisiones, etc.

Así, puede diferenciarse la química del dióxido de nitrógeno entre el día y la noche.

• Química de los óxidos de nitrógeno durante el día

La fuente dominante de los óxidos de nitrógeno en el aire son los procesos de combustión, en su mayor forma como monóxido de nitrógeno (NO). Éste es oxidado a dióxido de nitrógeno, según la reacción 1.

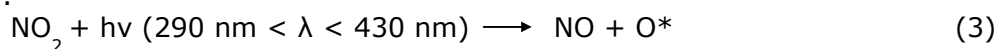


La tasa de esta reacción es fuertemente dependiente de la concentración de NO, de tal modo que para valores altos de NO, situados principalmente en focos de emisión, la conversión a NO₂ es rápida, pero si los niveles de NO son bajos la tasa de reacción disminuye notablemente.

Bajo condiciones troposféricas, la reacción (1) no es significativa, constituyendo la reacción entre NO y ozono (O₃) la vía principal de producción de NO₂^{9, 10, 11, 12} y¹³.



Durante las horas de luz diurnas, el NO₂ sufre un proceso de reconversión a NO, como resultado de la fotólisis, permitiéndose en igual manera la generación de O₃^{14, 15,}
^{16, 17, 18, 19} y²⁰.



donde:

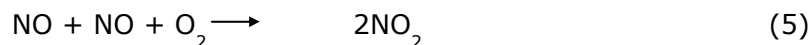
O* oxígeno atómico

M corresponde con una tercera molécula (nitrógeno molecular, N₂, oxígeno molecular, O₂)

Las concentraciones necesarias de dióxido de nitrógeno para la producción de ozono, son 0,02 ppb- 0,03 ppb de NO₂²¹.

Una pequeña fracción del NO generado según la reacción (3), puede reaccionar con el radical hidropéroxido (HO_2) u otro radical peróxido regenerando NO_2 ²².

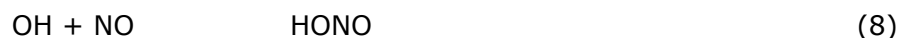
Bower y col²³, observaron que en episodios de smog de NO_2 , con bajos niveles de ozono (< 30 ppb), el NO_2 es generado de la siguiente manera:



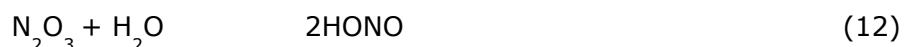
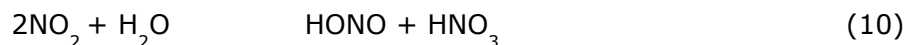
El compendio de reacciones, anteriormente descrito, constituye el llamado "ciclo de los óxidos de nitrógeno", dando lugar a un incremento en la concentración ambiental de ozono.

La reacción de los óxidos de nitrógeno con radicales HO_x (OH y HO_2) permite la generación de ácido nítrico (HNO_3), ácido peroxinitrico (HO_2NO_2) y ácido nitroso (HONO).

La reacción de OH con NO_2 para formar HNO_3 ²⁴, ²⁵ y ²⁶ es particularmente importante durante el día porque desempeña un papel importante en el control de los niveles de óxidos de nitrógeno.



El ácido nitroso puede ser generado también según las siguientes reacciones^{27, 28} y ²⁹.



A su vez, el ácido nitroso (HONO) actúa como reservorio temporal para NO_x , puesto que es rápidamente fotolizado, por radiación próxima al ultravioleta.



La reacción entre el NO y el radical orgánico peroxilo (RO₂) permite la formación de nitratos orgánicos³⁰.



De igual manera, la formación de nitratos orgánicos puede llevarse a cabo mediante la reacción de NO₂ con el radical orgánico peroxilo.



En la **Figura I**, se representa las diferentes reacciones de los óxidos de nitrógeno durante el día.

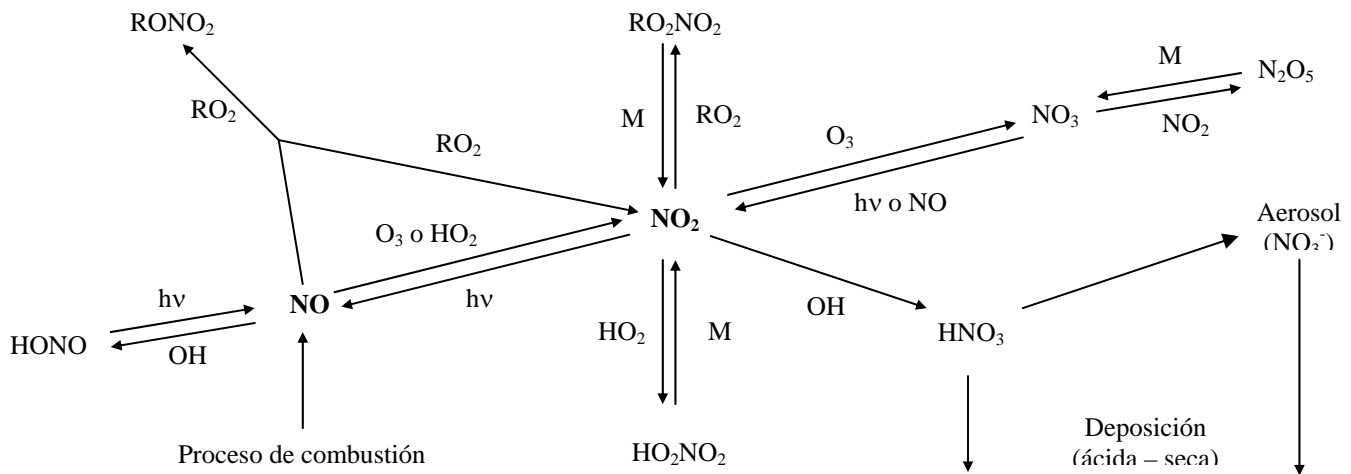


Figura I: Interconversión de los compuestos nitrogenados oxidados en la troposfera durante el día³¹

Los óxidos de nitrógeno (NO_x), junto con los compuestos orgánicos volátiles (COV), desempeñan un papel primordial en la formación de ozono troposférico, al tratarse éste de un contaminante fotoquímico y secundario, necesitando de contaminantes primarios para su formación y de la presencia de radiación solar. La formación de ozono troposférico depende de la relación $[\text{NO}_x]/[\text{COV}]$.

En las **Figuras II** y **III** aparecen esquemas de las reacciones de formación de ozono, a partir de NO_x y COV³² y ³³.

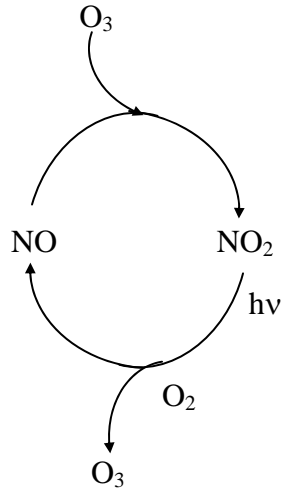


Figura II: Formación de ozono a partir de óxidos de nitrógeno

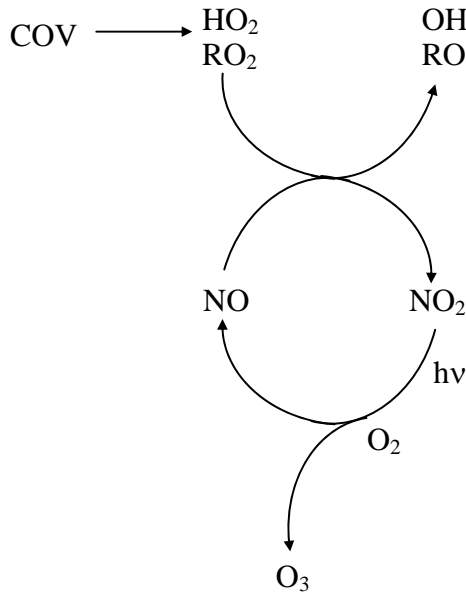


Figura III: Formación de ozono a partir de óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles

• Química de los óxidos de nitrógeno durante la noche

Aunque la mayoría de los procesos oxidativos son iniciados por la presencia de la luz solar, existen procesos oxidativos significativamente potenciales que pueden ocurrir durante la noche. Estos procesos no pueden generar O₃, pero generan otra serie de contaminantes secundarios, incluido H₂O₂.

A través del ciclo diurno, el NO₂ es lentamente convertido a NO₃, por reacción con el O₃.



Sin embargo, durante el ciclo diurno, el NO₃ es fotolizado rápidamente, en pocos segundos, permitiendo la regeneración de O₂ y O₃.



De igual manera, el NO₃ reacciona rápidamente con NO, permitiendo la regeneración de NO₂³⁴.



Por tanto, la importancia de NO₃, en el ciclo diurno, se encuentra severamente limitada, puesto que a longitudes de onda inferiores a 640 nm se fotodisocia, de ahí que su concentración durante el día no sea significativa³⁵. Sin embargo, la química nocturna de NO₃ y NO_x difieren de la química diurna.

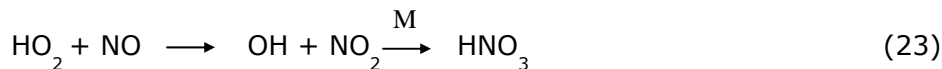
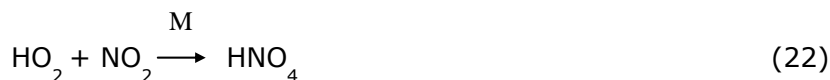
Una vez generado NO₂ según la reacción (2), en el ciclo nocturno, éste no es capaz de fotodisociarse por ausencia de luz solar, según la reacción (3) y ni de reaccionar con ozono, debido a sus bajos niveles, según la reacción (16).

Por tanto, el NO₂ en el ciclo nocturno, reacciona con el NO₃ para generar pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅), el cuál reacciona con agua para generar ácido nítrico (HNO₃)^{36, 37, 38, 39} y ⁴⁰.

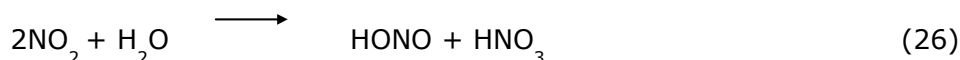
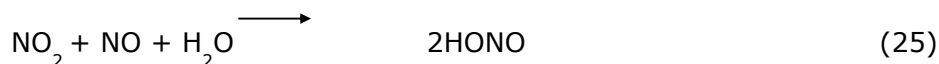


La hidrólisis heterogénea de N₂O₅ es un proceso importante para la química troposférica de los óxidos de nitrógeno.

Otro modo de generar ácido pernítrico y nítrico, respectivamente, es a partir de la reacción del vapor de agua con NO₂^{41, 42} y ⁴³, con NO^{44, 45} y ⁴⁶ o NO₃⁴⁷.



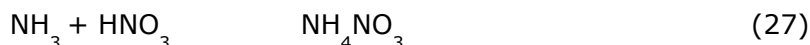
De igual manera, mediante la reacción de agua con dióxido de nitrógeno, se forma ácido nítrico y ácido nitroso⁴⁸.



Los nitratos, en forma de aerosoles, existen primariamente como sales de nitrato, principalmente como nitrato amónico (NH_4NO_3), y otros, como nitrato sódico (NaNO_3).

La oxidación de los óxidos de nitrógeno ocurre según la reacción (6), durante el ciclo diurno, y mediante la hidrólisis de N_2O_5 durante el ciclo nocturno, según la reacción (21).

La formación de los aerosoles de nitrato, requieren la presencia de NH_3 , u otras especies alcalinas, para formar sales tales como nitrato amónico, según la reacción⁴⁹.



El equilibrio de esta reacción se encuentra influenciado por la temperatura, humedad relativa y pH, favoreciéndose la reacción a baja temperatura, alta humedad relativa y bajo pH⁵⁰.

Los óxidos de nitrógeno desempeñan un importante papel en la formación de los radicales libres⁵¹.

Un número de reacciones importantes son las que tienen lugar entre el NO_2 y las partículas de naturaleza de carbón⁵².

El NO_2 puede reaccionar no solo con diferentes gases emitidos por los tubos de escape de los coches, sino también con partículas emitidos por éstos⁵³ y⁵⁴.

Así el NO_2 , puede ser reducido a NO sobre superficies de carbón⁵⁵, siendo a altas humedades relativas convertido en ácido nitroso (HONO)⁵⁶.

Mediante el proceso de deposición los contaminantes atmosféricos se depositan sobre diferentes superficies. Se distinguen dos tipos de deposición⁵⁷.

3. PROCESO DE DEPOSICIÓN

La deposición es el proceso por el cuál los contaminantes atmosféricos son depositados desde la atmósfera a la superficie de la tierra y comprende dos procesos: deposición húmeda y deposición seca.

- Deposición húmeda

El proceso de deposición húmeda incluye dos procesos: la eliminación del contaminante por la precipitación (washout) o la incorporación del contaminante a la nube (rainout) para posteriormente pasar a la superficie de la tierra con la lluvia.

- Deposición seca

Ocurre en ausencia de precipitación. Los procesos comunes de deposición para gases son: absorción, adsorción, adhesión.

La deposición seca es un proceso de eliminación importante para compuestos en fase vapor y particulado⁵⁸, tales como ozono (O_3), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), ácido nítrico (HNO_3), nitrato amónico (NH_4NO_3)⁵⁹.

La deposición seca, generalmente, depende además de la naturaleza del contaminante, de factores meteorológicos, de la capacidad de la vegetación, suelo y agua para captar sustancias. Sin embargo, *Kramm y col*⁶⁰, observaron que los flujos de deposición seca para NO_2 , no estaban afectados solo por factores meteorológicos y parámetros fisiológicos de las plantas, sino también por reacciones químicas.

Por todo lo anteriormente mencionado, puede concluirse que la química atmosférica de los compuestos de nitrógeno es compleja, dependiendo ésta de la presencia de otros contaminantes y de los parámetros meteorológicos.

En general, el camino que siguen los contaminantes atmosféricos en la atmósfera responde al siguiente esquema, véase **Figura IV**:

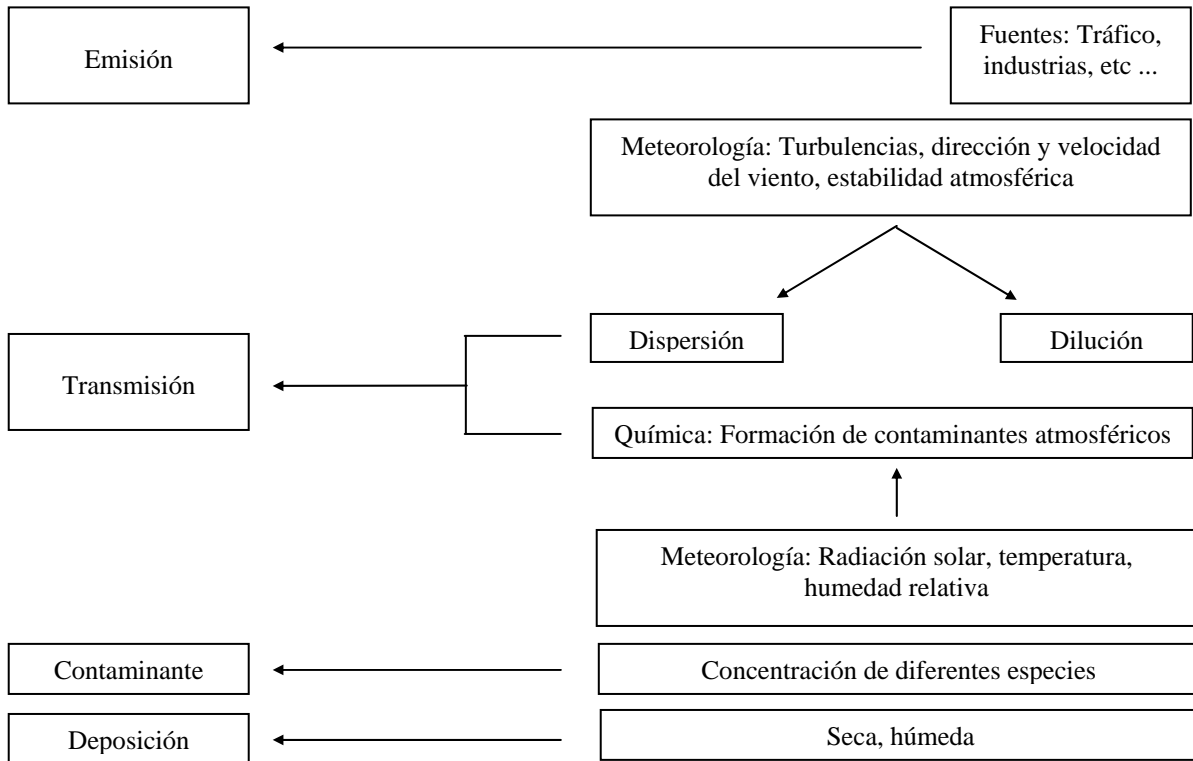


Figura IV: Camino de los contaminantes atmosféricos en la atmósfera ⁶¹

4. CONCLUSIONES

Referente a la química atmosférica de los óxidos de nitrógeno, existe una clara diferenciación de ésta, según se trate de química diurna o química nocturna, es decir, en base a la presencia o no de la luz solar. En ambos casos, la química de los óxidos de nitrógeno va a dar lugar a la formación de compuestos secundarios. La máxima diferencia, entre la química diurna y la química nocturna de los óxidos de nitrógeno radica en la formación de ozono. Durante la química diurna, el dióxido de nitrógeno sufre un proceso de reconversión a monóxido de nitrógeno, como resultado de su fotólisis, permitiendo la generación de ozono. Sin embargo, durante la química nocturna, al existir ausencia de luz solar, el dióxido de nitrógeno no sufre un proceso de fotólisis convirtiéndose lentamente en trióxido de nitrógeno, quien a su vez reacciona con dióxido de nitrógeno para generar ácido nítrico.

En base a lo anteriormente mencionado, cabe resaltar la importancia que los óxidos de nitrógeno presentan en la química ambiental, atendiendo a su participación directa en los procesos de formación de contaminantes secundarios, tales como ozono, ácido nítrico, nitrato de amonio, etc ... contaminantes éstos con efectos perjudiciales para la salud humana y el medioambiente. Por tanto, resulta fácil entender la necesidad de controlar dichos contaminantes perjudiciales, bien de forma directa o bien sobre sus precursores.

En cualquier caso, para realizar un control de los contaminantes atmosféricos, resulta básico y fundamental el conocimiento en el proceso de formación, transporte y degradación de éstos a nivel atmosférico, y en particular para los óxidos de nitrógeno como indicadores de la calidad del aire a nivel urbano.

BIBLIOGRAFÍA

- AMMANN M., KALBERER M., JOST D. T., TOBLER L., RÖSSLER E., PIGUET D., GÄGgeler H. W. AND BALtENSPERGER U. (1998): "*Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses*". *Nature*. 395, pp. 157-160
- ARÁNGUEZ E, ORDÓÑEZ J.M., SERRANO J, ARAGONÉS N., FERNÁNDEZ-PATIER R., GANDARILLAS A. AND GALÁN I. (1999) : "*Contaminantes atmosféricos y su vigilancia*". *Rev. Esp. Salud Pública*. 73 (3) pp. 421-423
- ARELLANO J. V-G., TALMON A. M. AND BUILTIES P. J. H. (1990) : "*A chemically reactive plume model for the NO-NO₂-O₃ sistem.*". *Atmosph. Environ*. 24A, 2 237-2 246
- ATKINSON R. (1999) : "*Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review*". *Atmosph. Environ*. 24A, 1-41
- (2000) : "*Atmospheric chemistry of VOCs and NOx*". *Atmosph. Environ*. 34, 2 063-2 101
- BIDLEMAN T. F. (1988) : "*Atmospheric processes*". *Environ. Sci. and Technol*. 22, 361-367
- BOWER J. S., BROUGHTON G. F. J. AND STEDMAN J. R. (1994) : "*A winter NO₂ smog episode in the U.K.*". *Atmosph. Environ*. 28, 3, 461-475
- BRASSEUR G. P., COX R. A., HAUGLUSTAINÉ D., ISAKSEN I., LELIEVELD J., LISTER D. H., SAUSEN R., SCHUMANN U., WAHNER A. AND WIESEN P. (1988) : "*European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions*". *Atmosph. Environ*. 32, 2 329-2 418
- BRIMBLECOMBE P. AND STEDMAN D. H. (1982) : "*Historical evidence for a dramatic increase in the nitrate component of acid rain*". *Nature*. 298, 460-462
- CANTRELL C. A., SHETTER R. E. AND CALVERT J. (1996) : "*Peroxy radical chemistry during field VOC. 1 993 in Brittany, France*". *Atmosph. Environ*. 30, 23, 3 947-3 957
- CARPENTER L. J., CLEMISTSHAW K. C., BURGESS R. A., PENKETT S. A., CAPE J. N. AND MCFADYEN G. G. (1998) : "*Investigation and evaluation of the NOx/O₃ photochemical steady state*". *Atmosph. Environ*. 32, 19, 3 353-3 365
- CASTRO T., MADRONICH S., RIVALE S., MUHLIA A. AND MAR B. (2001) : "*The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico City*". 35, 1765-1772
- CLAPP L. AND JENKIN M. E. (2001) : "*Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NOx in the UK*". *Atmosph. Environ*. 35, 6 391-6 405
- COCHEO V. (2000) : "*Agenti inquinanti e sorgenti dell'inquinamento atmosferico urbano*". *Ann.Ist.Super.Sanità*. 36, 267-274
- DE SANTIS F. AND ALLEGRINI L. (1992) : "*Heterogeneous reactions of SO₂ and NO₂ on carbonaceous surfaces*". *Atmosph. Environ*. 26A, 3 061-3 064
- DODGE M.C. (2000) : "*Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review*". *Atmosph. Environ*. 2 000; 34, 2 103-2 130
- EHHALT E. H. (1994) : "*On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere*". *The Science of the Total Environment*. 143, 1-15
- ENVIRONMENT HEALTH CRITERIA (1986) : "*188. Nitrogen oxides*" – 2nd ed. 79-89

- F. STEIN A. AND LAMB D. (2003) : *"Empirical evidence for the low and high – NOx photochemical regimes of sulfate and nitrate formation"*. Atmosph. Environ. 37, 3 615-3 625
- HARGREAVES K. L., FOWLER D. AND STORETON-WEST R. L. (1992) : *"The exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone between pasture and the atmosphere"*. Environ. Pollut. 75, 53-59
- HARRISON R. M., SHI J. P. AND GRENFELL J. L. (1998) : *"Novel nighttime free radical chemistry in severe nitrogen dioxide pollution episodes"*. Atmosph. Environ. 32, 2 769-2 774
- HEAL M. R., BOOTH B. B. B. CAPE J. N. AND HARGREAVES K. J. (2001) : *"The influence of simplified peroxy radical chemistry on the interpretation of NO₂-NO₃ surface exchange"*. Atmosph. Environ. 35, 1 687-1 696
- HEWITT C. N. (2001) : *"The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes"*. Atmosph. Environ. 35, 1 155-1 170.
- HUYGEN C. AND STEERMAN P. H. (1971) : *"The determination of nitrogen dioxide in air after absorption a modified alkaline solution"*. Atmosph. Environ. 5, 887-889
- JACOB D. J. (2000) : *"Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone"*. Atmosph. Environ. 34, 2 131-2 159
- JAEGLE L., JACOB D. J., BRUNE W. H., WENNEBERG P. O. (2001) : *"Chemistry of OHx radicals in the upper troposphere"*. Atmosph. Environ. 35, 469-489
- JANSSEN L. H. J. M., HAREN F. V., BANGE P. AND DUUREN H. V. (1991) : *"Measurements and modelling of reactions of nitrogen oxides in power-plant plumes at night"*. Atmosph. Environ. 25A, 829-840
- JENKIN M. E. AND CLEMITSHAW K. C. (2000) : *"Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer"*. Atmosph. Environ. 34, 2 499-2 527
- KALBERER M., AMMANN M. GÄGGLER H. W. AND BALTNESPERGER U. (1999) : *"Adsorption of NO₂ on carbon aerosol particles in the low ppb range"*. Atmosph. Environ. 33, 2 815-2 822
- KALBERER M., TABOR K., AMMANN M., PARRAT Y., WEINGARTNER E., PIGUET D., RÖSSLER E., JOST D.T., TÜRLER A., AND BALTNESPERGER H. W. (1996) : *"Heterogeneous chemical processing of ¹³NO₂ by monodisperse carbon aerosols at very low concentrations"*. The Journal of Physical Chemistry. 100, 15 487-15 493
- KLEFFMANN J., BECKER K. H. AND WIESES P. (1998) : *"Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces possible atmospheric implications"*. Atmosph. Environ. 32, 2 721-2 729
- KLEY D., KLEINMANN M., SANDERMAN H. AND KRUPA S.(1999) : *"Photochemical oxidants: state of the science"*. Environ. Pollut. 100, 19-42
- KOMAZAKI Y., SHIMIZU H. AND TANAKA S. (1999) : *"A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide"*. Atmosph. Environ. 33, 4 363-4 371
- KRAMM G., DLUGL R., DOLLARD J., FOKEN T., MÖLDERS N., MÜLLER H., SEILER W. AND SIEVERING H. (1995) : *"On the dry deposition of ozone and reactive nitrogen species"*. Atmosph. Environ 29, 21, 3 209-3 231
- KRUPA S. V. (2000) : *"Ultraviolet-B radiation, ozone and plant biology"*. Environ. Pollut. 110, 193-194
- LEE Y. N. AND SCHWARTZ S. E. (1981) : *"Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure"*. Journal of physical Chemistry. 85, 840-848
- LEE Y. N. AND SCHWARTZ S. E. (1981) : *"Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water"*. Journal of Geophysical Research. 86, 11 971-11 983

- LOVETT G. M. AND KINSMAN J. D. (1990) : *"Atmospheric pollutant deposition to high-elevation ecosystems"*. Atmosph. Environ. 24A, 2 767-2 786
- MAYER H. (1999) : *"Air pollution in cities"*. Atmosph. Environ. 33, 4 029-4 037
- MENTEL TH. F., BLEILEBENS D. AND WAHNER A. (1996) : *"A study of nighttime nitrogen oxide oxidation in a large reaction chamber-the fate of NO₂, N₂O₅, HNO₃ and O₃ at different humidities"*. Atmosph. Environ. 30, 4 007-4 020
- NOTHOLT J., HJORTH J. AND RAES F. (1992) : *"Formation of HNO₂ on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of NO and NO₂"*. Atmosph. Environ. 26A, 211-217
- ODUM J.R., HOFFMANN T., BOWMAN F., COLLINS D., FLAGAN R. C. AND SEINFELD J. (1996) : *"H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields"*. Environ. Sci. and Technol. 30, 2 580-2 585
- ODUM J. R., JUNGKAMP T. P. W., GRIFFIN R. F., FLAGAN R. C. AND SEINFELD J. H. (1997) : *"The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapour"*. Science. 276, 96-99
- OEHME F., COPPOCK R., MOSTROM M. AND KHAN A. (1996) : *"A review of the toxicologia of air pollutants: Toxicology of chemical mixtures"*. Vet. Human. Toxicol. 38, 371-377
- PANKOW J. F. (1987) : *"Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmospheric"*. Atmosph. Environ. 21, 2275-2283
- PLEIM J. E., FINKELSTEIN P. L., CLARKE J. F. AND ELLESTAD T. G. (1999) : *"A technique for estimating dry deposition velocities based on similiary with latent heat flux"*. 33, 2 257-2 268
- SALISBURY G., MONKS P. S., BAUGUITTE S., BANDY B. J. AND PENKETT S. A. (2002) : *"A seasonal comparison of the ozone photochemistry in clean and polluted air masses at Mace Head, Ireland"*. J. Atmosph. Chem. 41, 163-187
- SCHWARTZ S. E. (1989) : *"Acid Deposition: Untravelling a Regional phenomenon"*. Science. 243, 753-763
- SEINFELD J. (1989) : *"Urban air pollution: Start of the Science"*. Science. 243, 745-752
- SHI J. AND HARRISON R. M. (1997) : *"Rapid NO₂ formation in diluted petrol-fuelled engine exhaust- a source of NO₂ in winter smog episodes"*. Atmosph. Environ. 31, 3 857-3 866
- SMITH N., PLANE J. M. C., NIEN C. F. AND SOLOMON P. A. (1995) : *"Nighttime radical chemistry in the San Joaquin Valley"*. Atmosph. Environ. 29, 21, 2 887-2 897
- SPICER C. W., KENY D. V., WARD G. F. AND BILLICK I. H. (1993) : *"Transformations, lifetimes, and sources of NO₂, HONO, and HNO₃ in indoor environments"*. J. Air & Waste Manage. Assoc. 43, 1479-1485
- SVENSSON R., LJUNGSTRÖM E. AND LINDQVIST O. (1987) : *"Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour"*. Atmosph. Environ. 21, 7, 1 529-1 539
- TABOR K., GUTXWILLER L. AND ROSSI M. J. (1994) : *"Heterogeneous chemical kinetics of NO₂ on amorphous carbon at ambient temperature"*. The Journal of physical Chemistry. 98, 6 172-6 786
- WALCEK C. J., YUAN H-H. AND STOCKWELL W. R. (1997) : *"The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds"*. Atmosph. Environ. 31, 8, 1 221-1 237
- WEELE M. W. AND DUYNKERKE P. G. (1993) : *"Effect of clouds on the photodissociation of NO₂: Observations and modelling"*. J. Atmosph. Chem. 16, 231-255

- WENNBERG P. O., HANISCO T. F., JAEGLÉ L., JACOB D. J., HINTSE E. J., LANZENDORF E. J., ANDERSON J. G., GAO R. S., KEIM E. R., DONNELLY S. G., DEL NEGRO L. A., FAHEY D. W., MCKEEN S. A., SALAWITCH R. J., WEBSTER C. R., MAY R. D., HERMAN R. L., PROFFITT M. H., MARGITAN J. J., ATLAS E. L., SCHAUFFER S. M., FLOCKE F., MCELROY C. T. AND BUI T. P. (1998) : *"Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O₃ in the upper troposphere"*. Science. 279, 49-53
- WESCHLER C. J. AND SHIELDS H. C. (1997) : *"Potential reactions among indoor pollutants"*. Atmosph. Environ. 31, 3 487-3 495
- WIEGAND A. N. AND BOFINGER N. D. (2000) : *"Review of empirical methods for the calculation of the diurnal NO₂ photolysis rate coefficient"*. Atmosph. Environ. 34, 99-108
- WOLFF G. T. (1993) : *"On a NO-focused control strategy to reduce O₃"*. J. Air & Waste Manage. Assoc. 43, 1593-1596
- ZIMMERMANN J. AND POPPE D. (1993) : *"Nonlinear chemical couplings in the troposphere NOx-HOx gas phase chemistry"*. J. Atmosph. Chem. 17, 141-155