

SOCIETAT CATALANA
DE QUÍMICA
LA CONTAMINACIÓ
DEL MEDI ATMOSFÈRIC URBÀ:
UN REPTE DE FUTUR,
A CÀRREC DE
JOSEP M. BAYONA,
DEL CONSELL SUPERIOR
D'INVESTIGACIONS CIENTÍFIQUES

1. ANTECEDENTS I EPISODIS HISTÒRICS DE CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA ANTROPOGÈNICA

L'origen de la contaminació en el medi atmosfèric és gairebé tan antiga com l'aparició de l'home a la Terra. Després del descobriment del foc a la Prehistòria ara fa mil cinc-cents anys es pot considerar que fou la primera vegada que l'home va contaminar l'atmosfera. Durant l'edat mitjana, la contaminació atmosfèrica ja constituïa un problema a les primeres ciutats bàsicament ocasionat per la combustió del carbó. Així, el rei Eduard I d'Anglaterra el 1272 ja va prohibir l'ús de carbó d'origen marí a Londres a causa de la contaminació atmosfèrica que patien. Posteriorment, sota els regnats de Ricard II (1377-1399) i més tard durant el d'Enric V (1413-1422), es van prendre mesures per restringir l'ús de carbó (Wark i Warner, 1981). Malgrat els primers intents en la regulació de l'ús de carbó a Londres, la combustió del carbó fou la font d'energia més important durant la Revolució Industrial durant el segle XVIII. Als Estats Units, el primer intent regulatiu va aparèixer l'any 1895, en què es declarava il·legal l'emissió de fums per part dels automòbils.

Malgrat que, com ja s'ha dit, els primers intents reguladors de la contaminació atmosfèrica ja es van realitzar el 1272, el problema s'incrementà considerablement durant la primera meitat del segle XX. Així, el desembre de 1930, en una zona altament industrialitzada de la vall del Meuse, a Bèlgica, centenars de persones foren afectades durant un episodi d'inversió tèrmica, i en moriren seixanta persones (deu vegades més que el que és normal). Poc després, durant el gener de 1931, en un altre episodi de nou dies de forta contaminació atmosfèrica, 592 persones moriren a Manchester i Salford (Anglaterra), xifra molt superior al valor normal. El 1948, a Donora (Pensilvània, EUA), una ciutat on es desenvolupaven activitats metal·lúrgiques i químiques, en un episodi de qua-

tre dies de contaminació, la meitat de la població es va posar malalta i vint persones moriren. Deu anys més tard, la població d'aquesta ciutat mostrava una esperança de vida inferior a la d'altres ciutats americanes semblants. Tot i que durant els anys setanta del segle XIX ja es van enregistrar episodis molt importants de contaminació atmosfèrica a Londres, amb unes 268 morts inesperades, el més rellevant va ocórrer l'any 1952 durant tres dies, en què es comptabilitzaren unes quatre mil morts. Les estadístiques mostren que la gran majoria de morts s'havien d'associar a bronquitis, emfisema i atac de cor i afectaven el segment de la població més vulnerable. De nou, l'any 1956 unes mil morts addicionals s'enregistraren en un altre episodi de contaminació atmosfèrica. En aquest mateix any, el Parlament va aprovar la Clean Air Act per reduir la combustió de turbes (Wark i Warner, 1981).

El problema de la contaminació atmosfèrica ha continuat en més o menys mesura en totes les grans ciutats americanes (Los Angeles, Nova York, Chicago) i europees, especialment en algunes ciutats properes a zones industrials. Els canvis del carbó pel petroli i posteriorment pel gas liquat han presentat una millora notable en la qualitat del medi atmosfèric de les grans ciutats. Malgrat això, l'increment inexorable del parc automotor i el creixement desmesurat d'algunes ciutats (megàpolis) han fet que s'hagin encès les alarmes, ja que actualment es consideren insuficients les actuacions realitzades (canvis de combustible, millores en les emissions de vehicles: catalitzadors). Tot i que, en els països desenvolupats, actualment no s'enregistren els efectes fatals dels episodis aguts de contaminació atmosfèrica, hi ha evidències epidemiològiques que mostren que la contaminació del medi atmosfèric pot afectar el desenvolupament dels nadons (Ritz *et al.*, 2002) i potencia malalties cròniques (al·lèrgies, asma i bronquitis), que s'han incrementat en els darrers anys (D'Amato *et al.*, 2000). No cal ni fer esment que, en països en desenvolupa-

ment i economies emergents, la situació és molt més greu i s'arriba a detectar la contaminació fins i tot per via satèl·lit.

2. PRINCIPALS FONTS DE CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA I LLUR CLASSIFICACIÓ

Les fonts de contaminació atmosfèrica es poden classificar en *estacionàries* i *mòbils* segons la mobilitat del punt d'emissió. Dintre de les primeres cal esmentar, per ordre de rellevància, les centrals tèrmiques, les incineradores i els abocadors de residus sòlids urbans (RSU), les calefaccions domèstiques, les depuradores, les benzineres, entre d'altres. El tipus de contaminants i nivells d'afectació depenen sobretot de la font contaminant, la ubicació, la direcció del vent i les condicions meteorològiques. En condicions anticiclòniques, normalment durant el període hivernal, se sol produir una inversió tèrmica, de manera que la massa d'aire fred resta a la superfície i l'aire més càlid, a les capes més altes. En aquestes condicions la contaminació s'acumula a les capes més baixes, amb la qual cosa n'augmenta significativament la concentració i el risc.

Pel que fa a les fonts de contaminació mòbils, destaquen els vehicles motoritzats que utilitzen motors de combustió interna, gasolina i dièsel. El plom fou substituït per additius oxigenats a les gasolines durant la dècada dels noranta de la centúria passada als Estats Units i a la Unió Europea i actualment els vehicles de gasolina utilitzen catalitzadors de tres vies que incideixen en una reducció de les emissions atmosfèriques (oxidació CO i hidrocarburs i reducció NO_x) pel que fa a aquest tipus de vehicles. Malgrat això, s'ha constatat que alguns dels constituents dels catalitzadors (platí, rodi i pal·ladi) poden passar a l'atmosfera transportats pels gasos d'escapament com a partícules en suspensió (Jarvis *et al.*, 2001).

Les fonts estacionàries estan formades per una llarga llista que inclou les calefaccions, les centrals tèrmiques (petroli i carbó), les incineradores, els abocadors, les indústries i les depuradores. El tipus d'emissions depenen del tipus de font contaminant. Així, les tres primeres són originades per processos de combustió de combustibles fòssils i residus sòlids urbans que emeten partícules en suspensió, òxids de carboni, sofre i nitrogen i altres components minoritaris (hidrocarburs policíclics aromàtics, dioxines, furans, òxids de metalls, etc.). Pel que fa als abocadors i les depuradores, generalment són el metà, el sulfhídric i els compostos orgànics volàtils que solen originar problemes de males olors. A escala industrial, hi ha una gamma molt àmplia d'emissions segons el tipus d'activitat que queda fora de l'abast d'aquesta presentació.

3. TIPUS DE CONTAMINANTS A L'ATMOSFERA URBANA

199

Els tipus de contaminants a l'atmosfera urbana es poden classificar, segons la seva formació, en *primaris* i *secundaris*. Els primaris són emesos directament per la font contaminant i els secundaris es formen a la mateixa atmosfera per processos de transformació fotoquímica a partir dels primaris i oxidants presents a l'atmosfera (espècies reactives d'oxigen i partícules en suspensió). Generalment s'acostumen a denominar *smog* a la literatura anglosaxona i es caracteritzen pel color marró ataronjat que es forma a les grans ciutats en interaccionar la radiació solar amb els contaminants atmosfèrics.

3.1. *Aerosols i matèria particulada en suspensió (PS)*

Aquesta classe de contaminants està constituïda per pols urbana, carbonissa, cendres volants i sulfats en forma d'aero-

sols. Així, comprenen sòlids i partícules líquides més grans que una molècula individual (0,2 µm diàmetre) però menors a les 500 µm. La vida mitjana a l'atmosfera varia de pocs segons a uns quants mesos segons la seva mida i les propietats hidrodinàmiques. Provenen bàsicament de la combustió de combustibles fòssils (carbó, petroli, gasoil i gasolines) emprats en automoció i centrals tèrmiques i fusta (llars de foc, combustió, boscos). També s'emeten de processos industrials a temperatura elevada, com els metal·lúrgics i les fonderies.

Aquestes partícules en el medi atmosfèric poden actuar de nuclis de condensació facilitant la formació de boires, boirines, precipitacions en forma de pluja i neu. Afecten de manera molt notòria la visibilitat a causa de l'absorció i dispersió de la llum. També poden afectar la corrosió de superfícies metàl·liques, tèxtils, pintures, etc., per la presència de compostos reactius adsorbits a les partícules.

Les fonts més importants d'emissió a l'atmosfera a la Unió Europea dels 15 són el transport per carretera (27 %), les indústries que generen energia (23 %), l'agricultura (14 %) i altres activitats industrials (12 %). A les PS en l'atmosfera predominen els contaminants secundaris (NO_x , SO_2 , NH_3), que representen el 86 % de les emissions enfront d'un 14 % de les emissions directes (<http://www.eea.eu.int>). La Unió Europea dels 15 ha reduït les emissions de PS en un 36 % del 1990 al 2001 i un 1,1 % del 2000 al 2001, que cal atribuir a la reducció en les emissions de les PS secundàries (NO_x i SO_2), però també de les primàries emeses per empreses que generen energia. El canvi de combustibles menys contaminants (de carbó a gas) i la reducció de sofre en els combustibles hi han contribuït d'una manera decisiva. Malgrat això, l'increment constant del trànsit vehicular fa que sigui difícil complir amb els valors considerats a les directives. Concretament la 1999/30/EC regula els valors límits per al SO_2 , NO_x ,

PS i plom a l'atmosfera i la 2001/81/EC, el sostre d'emissions contaminants al medi atmosfèric per països.

Dels quinze països membres, tots han davallat les seves emissions exceptuant Portugal i Grècia, que han augmentat d'un 22 a un 3 %, respectivament, de l'any 1990 al 2001. Alemanya i Anglaterra han reduït un 50 % les emissions originades per PS.

Un fet de gran rellevància és que les partícules segons la seva mida poden entrar al sistema respiratori humà i afectar negativament la salut. Aquest fet ha estat reflectit en la legislació actual i es diferencia la mida de partícula. Així les partícules superiors a 10 µm queden retingudes a la laringe i les menors a 2,5 µm, als alvèols pulmonars. Es coneixen com a PM₁₀ i PM_{2,5}, respectivament, i actualment certs països que han accedit fa poc a la Unió Europea no en disposen. Les PS poden ser tòxiques per tres causes: *a*) característiques físico-químiques intrínseques, *b*) interferència en els mecanismes de funcionament del tracte respiratori i *c*) presència de compostos tòxics adsorbits a les partícules. El Natural Resources Defense Council (NRDC) dels Estats Units ha estimat que seixanta-quatre mil de les morts prematures són degudes a malalties cardiopulmonars (6 % del total) ocasionades per la contaminació del material particulat atmosfèric. El mecanisme no és del tot conegut, però se sospita que afecta la neteja mucociliar de la tràquea, i provoca inflamació al pulmó. També s'especula que l'exposició a la matèria particulada incrementa la susceptibilitat a infeccions bacterianes i víriques, cosa que incrementa el risc de pneumònia entre els membres més vulnerables de la població. La correlació entre la contaminació PS i mortalitat ha estat demostrada pel British Committee on the Medical Effects of Air Pollutants i el Committee of the Health Council d'Holanda a partir de dades epidemiològiques i recentment en quatre ciutats importants dels Estats Units (Dominici *et al.*, 2003).

3.2. Monòxid de carboni (CO)

És un altre dels gasos contaminants existent a les atmosferes urbanes que prové bàsicament de processos de combustió incompleta, especialment vehicles de benzina. La vida mitjana a l'atmosfera és relativament llarga (de dos a quatre mesos) i l'emissió atmosfèrica a escala global, molt elevada ($35 \cdot 10^7$ tones per any, 1970) i es produeix un increment en la seva concentració any rere any. Formen part dels precursors de formació de l'ozó.

No es coneixen efectes negatius a la vegetació, però són molt freqüents les intoxicacions a persones, especialment a l'interior d'edificis on es produeixen combustions amb una ventilació pobre. Provoca canvis fisiològics i patològics, i finalment la mort a concentracions elevades (> 750 ppm). La combinació de CO i hemoglobina dona lloc al complex carboxihemoglobina (COHb), amb la particularitat que té una afinitat d'unes dues-centes deu vegades més elevada que l'oxigen, fet que el desplaça. Els efectes depenen del temps d'exposició. Així, després de vuit hores a concentracions de 10-15 ppm, provoca efectes negatius en la discriminació dels intervals de temps. A concentracions de 100 ppm provoca migranyes i laxitud. No hi ha un consens generalitzat del llindar de concentracions per al CO (Wark i Warner, 1981). A la ciutat de Toronto s'ha observat una correlació positiva entre la mortalitat no accidental i concentracions de CO i PS a l'atmosfera (Burnett *et al.*, 1998).

3.3. Òxids de sofre (SO_x)

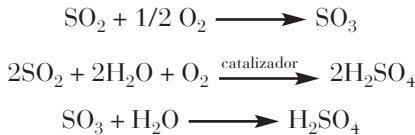
Els més importants són el SO_2 i el SO_3 . A concentracions baixes (0,3-1,0 ppm) són inodors però a concentracions més elevades (3,0 ppm) provoquen una olor irritant. El SO_2 es forma

per combustió de combustibles fòssils mitjançant una reacció fortament exotèrmica:



A més es forma una petita proporció de SO_3 (SO_2/SO_3 que oscil·la entre 40:1 i 80:1).

El SO_2 es transforma a SO_3 mitjançant reaccions fotoquímiques o catalítiques i aquest en àcid sulfúric mitjançant la humitat atmosfèrica:



Contribueixen entre el 5 i el 20 % del total de les partícules en aerosols, cosa que afecta de manera significativa la reducció de la visibilitat, especialment en presència d'humitat. Els òxids de sofre són especialment corrosius a les superfícies metàl·liques (zinc i alumini) i incrementen el seu poder en presència d'humitat. Al mateix temps ataquen les superfícies calcàries d'edificis incloent-hi el marbre.

Les emissions de SO_2 a la Unió Europea dels 15 s'han reduït en un 64 % entre el 1990 i el 2001 i un 3 % entre el 1990 i el 2001, i han estat els sectors industrial i energètic els que han produït una davallada més gran. La davallada cal atribuir-la a una reducció del contingut de sofre en els combustibles, al tractament dels *flue gas* i també a la utilització de catalitzadors en els motors de benzina. En relació amb el compliment de la Directiva comunitària 2001/81/EC (National Emission Ceilings Directive, NECD) per al 2010, Portugal, Irlanda i Espanya excedeixen el valor fixat per a les emissions en un 29, un 13 i un 1 %, respectivament (<http://www>.

eea.eu.int). D'altra banda, Alemanya i Anglaterra han reduït molt significativament les seves emissions i això fa que actualment estiguin per sota dels valors que preveuen el compliment del protocol de Goteborg i la Directiva 2001/81/EC.

Generalment els sulfats van associats a una mida efectiva inferior a les 2 μm , en un interval comprès entre 0,2 i 0,9 μm i presenten efectes adversos a la salut humana. El diòxid de sofre provoca broncoconstricció i l'àcid sulfúric és un agent irritant molt poderós. Els estudis epidemiològics mostren una associació directa entre l'exposició a curt termini dels òxids de sofre o el negre de fum, cosa que produeix un increment del 3 % de la mortalitat (95 % interval de confiança) en incrementar en 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ la contaminació d'aquests contaminants a l'atmosfera urbana (Katsouyanni *et al.*, 1997).

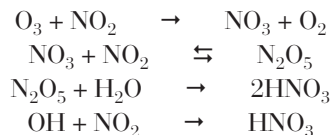
3.4. Òxids de nitrogen (NO_x)

Constitueixen una família de compostos en els quals varia la relació atòmica del nitrogen i l'oxigen. Els òxids de nitrogen estables són N_2O (òxid nítrós), NO (òxid nítric), N_2O_3 (triòxid de nitrogen), NO_2 (diòxid de nitrogen) i N_2O_5 (pentòxid de nitrogen). A causa de la varietat d'òxids de nitrogen presents a l'atmosfera, es denominen genèricament com a NO_x . Els que són presents a l'atmosfera en quantitats mesurables són l'òxid nítrós, l'òxid nítric i el diòxid de nitrogen i, per tant, són els contaminants potencials. El primer és un gas inert amb propietats anestèsiques que presenta concentracions ambientals de 0,5 ppm. El seu cicle ambiental és independent d'altres òxids de nitrogen.

L'òxid nítric (NO) és un gas incolor i les seves concentracions ambientals són inferiors a les 0,5 ppm. Els efectes per a la salut humana d'aquests nivells de concentració resulten negligibles. Malgrat això, és el precursor de la formació de

diòxid de nitrogen i el que genera l'*smog* fotoquímic i, per tant, contaminants atmosfèrics que cal controlar. El diòxid de nitrogen (NO₂) és un gas de color marró ataronjat. A concentracions d'1 ppm o superiors resulta visible i provoca efectes negatius a la salut únicament a concentracions elevades. El valor guia està situat a l'entorn d'unes 1,5 ppm. L'exposició a concentracions de 0,7 a 5 ppm durant deu o quinze minuts pot afectar el sistema respiratori. L'exposició a 15 ppm provoca irritació ocular i nasal i a 25 ppm durant menys d'una hora provoca molèsties pulmonars. Generalment, les concentracions que es troben en el medi atmosfèric són inferiors als nivells que poden provocar efectes adversos (Wark i Warner, 1981).

Els òxids de nitrogen formen part del cicle biogeoquímic del nitrogen a la natura. Així, el diòxid de nitrogen és hidrolitzat a àcid nítric en l'atmosfera, i precipita com a nitrats, els quals són utilitzats per les plantes com a nutrients i fertilitzants. Les reaccions de formació de l'àcid nítric es presenten a continuació:



L'àcid nítric és un dels compostos que més contribueixen a la pluja àcida. En atmosferes no contaminades la concentració normal de NO_x és d'1 ppm i en atmosferes urbanes s'arriba a les 40 o 80 ppbs. En atmosferes molt contaminades, es pot arribar a les 0,3 a 1,4 ppm durant cicles d'un dia o més curts.

Les fonts d'emissió més importants a la Unió Europea dels 15 són el transport per carretera (46 %), seguit dels processos industrials (31 %) (<http://www.eea.eu.int>). Les emis-

sions a la Unió Europea dels 15 han reduït en un 25 % aproximadament del 1990 al 2001 i quant als deu països que han accedit recentment a la Unió Europea, la reducció ha estat més significativa (45 %). Malgrat això, el valor de la reducció està per sota del valor previst i s'assumeix una reducció lineal fins al 2010 malgrat les fortes reduccions en les emissions d'Alemanya i Anglaterra. Per tant, a diferència d'altres gasos contaminants, la reducció d'emissions no ha estat prou significativa en relació amb la NECD del 2010. Així, molts països (Portugal, Irlanda, Espanya, Àustria i Bèlgica) presenten un fort increment en relació amb el valor previst el 2010 (23-46 %).

A la vista dels valors que es troben a les ciutats, es pot concloure que els òxids de nitrogen no presenten un problema a la salut *per se*, però el risc que presenten és que són precursors de compostos tòxics i de l'*smog* fotoquímic que es presentarà tot seguit.

3.5. *Compostos orgànics volàtils (COV)*

Els compostos orgànics volàtils presents a les atmosferes urbanes poden ser o bé gasos com el metà, l'età, l'etilè, el propà, o bé aromàtics de baix pes molecular (benzè, toluè, etilbenzè i xilens), que es coneixen com a BTEX. També dins d'aquesta família es poden classificar els hidrocarburs alifàtics de baix pes molecular, que, juntament amb el BTEX, són els constituents de les gasolines. Exceptuant el metà, que pot provenir per processos de degradació anaeròbia (*metanogènesi*), provenen per evaporació de combustibles fòssils. El metà es produeix en els abocadors i en les depuradores amb digestió anaeròbia. També és present al gas natural juntament amb els hidrocarburs alifàtics de baix pes molecular. Així doncs, poden entrar a l'atmosfera per escapament o bé per combustió incompleta.

Generalment com que el metà té fonts diferents de la resta de COV, se solen excloure en comptabilitzar les concentracions atmosfèriques referint-nos com a NMVOC (*non methane volatile organic compounds*). Com que són precursors de l'ozó, la seva concentració s'avalua conjuntament amb altres compostos precursors d'ozó. Segons dades de l'EEA, els NMVOC constitueixen el 37 % de les emissions de productes precursors d'ozó considerant els trenta-un països de la Unió Europea. De l'any 1990 al 2001, els mateixos països han disminuït un 32 % les seves emissions de NMVOC (<http://www.eea.eu.int>). Portugal, Espanya i Bèlgica presenten una forta desviació en relació amb el valor previst l'any 2010 en un 56, un 27 i un 22 % respectivament. Els sectors que han incrementat les emissions són l'industrial i la gestió de residus.

A part, el benzè és un reconegut carcinogen per als humans (Grup 1, IARC). La Unió Europea obligarà a rebaixar el contingut de benzè en les gasolines sense plom a 5 ppm per disminuir la contaminació atmosfèrica ocasionada per aquest compost. S'han detectat, també, concentracions elevades de VOC dins dels edificis a causa de la presència d'aquests compostos en productes d'ús quotidià i s'han relacionat amb la síndrome d'edificis malalts (Brinke *et al.*, 1998).

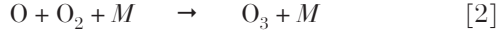
207

3.6. Ozó i altres oxidants

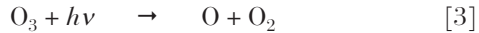
L'ozó (O_3) és un dels constituents dels oxidants secundaris format per reaccions fotoquímiques a partir de diversos precursors tant antropogènics (òxids de nitrogen) com biogènics (emissions vegetació: terpens). Es forma a la troposfera a causa de la dissociació de l'oxigen molecular a atòmic per la interacció amb els fotons d'elevada energia:



Aleshores, l'oxigen atòmic format pot reaccionar amb oxigen molecular tot formant ozó que s'acumula a l'estratosfera:



en presència d'una molècula M que accepti energia. L'ozó que es forma pot descompondre's de nou en presència de radiació d'elevada energia (ultraviolada) tot generant oxigen molecular i una molècula d'oxigen atòmic:

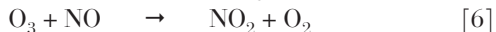
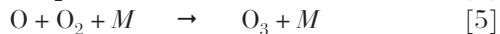


De fet aquesta última reacció [3] és la que es protegeix a la biosfera de la radiació ultraviolada d'elevada energia i que s'ha vist atacada per agents reactius (CFC i d'altres).

208

En atmosferes contaminades, l'atmosfera conté concentracions significatives de SO_2 i NO_x i hidrocarburs volàtils (COV), els quals s'oxiden en presència de radiació solar. Així l'òxid nítric (NO) emès per les fonts estacionàries es transforma en NO_2 i la vida mitjana del NO depèn de la seva concentració. A concentracions inferiors a 1 ppm la vida mitjana és de 100 hores, que augmenta a concentracions més baixes. Malgrat això, en presència de O_3 , la transformació és extraordinàriament ràpida durant pocs segons de NO a NO_2 .

La reacció de formació d'ozó [2] no té lloc a la superfície terrestre (tropopausa: frontera entre estratosfera i troposfera), ja que requereix radiació d'elevada energia. Generalment s'atribueix la seva formació a partir de NO_2 en presència de radiació solar:



Així doncs, la formació d'ozó seguiria una reacció cinètica que s'indica tot seguit:

$$O_3 = \frac{kI [NO_2]}{[NO]}$$

on k és la constant cinètica de formació i I un factor que depèn de la irradiació solar.

El NO_2 format a l'atmosfera es pot transformar en àcid nítric en fase gas (reacció [7]) o en gotetes aigua en suspensió [8], que és un dels components més importants de la pluja àcida:



La reacció 7 és una reacció d'equilibri i es desplaça a la dreta si l'àcid nítric generat es neutralitza en forma de nitrats. Les concentracions atmosfèriques dels contaminants NO , NO_2 i O_3 presenten un cicle diari que depèn de la radiació solar.

Els hidrocarburs presents a l'atmosfera contaminada també poden reaccionar amb l'oxigen atòmic tot formant radicals lliures orgànics:



on R^\bullet , RO^\bullet i HCO^\bullet són radicals lliures. L'aldehid format per la reacció 10 és un contaminant atmosfèric *per se*. L'altra reacció important és la formació de radical peròxid (ROO^\bullet) a partir dels radicals orgànics generats a la reacció [9] (R^\bullet) i oxigen molecular:



Els radicals peròxid formats són capaços d'oxidar el NO a NO₂ mitjançant la reacció següent:



Així doncs, la presència d'hidrocarburs a l'atmosfera provoca la formació de NO₂ a l'atmosfera, a més del seu cicle fotolític, i provoca un increment de la concentració O₃ a l'atmosfera.

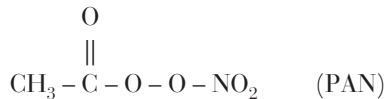
Una altra font addicional de formació d'ozó pot ser la reacció dels peroxiradicals amb oxigen molecular:



Aquesta reacció contribueix a la formació d'ozó cap a mig matí, però també s'ha suggerit que aquesta reacció té poca importància, ja que simplement un increment en la concentració de NO₂ per mitjà d'espècies radicalàries podria explicar aquest increment.

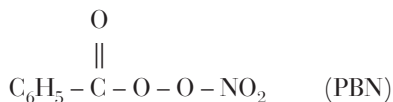
El nombre de dies que s'excedeix els nivells d'ozó de 100 ppm durant vuit hores a les atmosferes urbanes presenta un lleuger increment en el període de 1990-1999 i és més significatiu a les zones urbanes, en què arriba a un 30 %.

Els oxidants presents a les atmosferes urbanes són diversos: ozó, diòxid de nitrogen, peròxid d'hidrogen, nitrats de peroxiacetil i els hidroperòxids. Un dels oxidants més rellevants és el nitrat de peroxiacetil (PAN)



És un irritant dels ulls i causa danys a la vegetació a concentracions de pocs ppbs. Un altre oxidant molt poderós és

el nitrat del peroxibenzoil (PBN), que és unes cent vegades més irritant que el PAN



3.7. Hidrocarburs aromàtics policíclics

És una família extensa d'hidrocarburs que abasta des de compostos de dos anells aromàtics fins a compostos de més de sis anells. A l'atmosfera poden estar presents en forma de MP o en fase vapor segons la temperatura atmosfèrica i la volatilitat del compost. Es formen per processos de combustió o bé per evaporació de combustibles. Se'n diferencia l'origen per la seva estructura molecular. Així, els derivats alquilats són característics dels hidrocarburs fòssils i els parentals, dels processos de combustió a elevada temperatura. El compost més característic és el benzo[a]pirè, que és un producte carcinogènic. També ho són altres PAH de cinc i sis anells aromàtics benfluorantens, indeno[123-cd]pirè i el benzo[ghi]perilè.

Són compostos reactius a la radiació ultraviolada i, en presència d'ozó, radicals hidroxil i òxids de nitrogen, poden originar cetones aromàtiques, quinones i nitroderivats. Malgrat això, el fet que solen estar adsorbits a partícules de carbonissa, els fa més estables i poden ser transportats a llargues distàncies de la font emissora. Una fracció important d'aquests compostos es troba a la fracció d'aerosols inferior a les 10 µm i, per tant, presenta un risc important per a la via respiratòria.

3.8. *Compostos organohalogenats*

Els més volàtils (gas en condicions normals) són els halons (compostos d'1 o 2 carbonis, substituïts amb fluors, clors i/o broms). S'han prohibit perquè perforen la capa d'ozó i perquè no presenten un risc directe per a la salut humana, excepte algun (cloroform). Els dissolvents clorats (tricloretilè, tetracloretilè, diclorometà) són compostos molt volàtils que s'han emprat històricament en processos industrials i també en el rentat en sec de teixits. Gairebé tots han estat reemplaçats per la seva elevada toxicitat o bé prohibits per la reactivitat amb l'ozó segons el protocol de Mont-real, l'any 1996, com els CFC, els halons, el tetraclorur de carboni o el metil cloroform, o bé l'any 2030, com els hidroclorofluorocarburs o HCFC).

Els semivolàtils constitueixen una família complexa pel nombre de components que la integren: bifenils policlorats (PCB), dioxines (PCDD) i furans policlorats (PCDF). Cadascuna està integrada per molts components que es diferencien segons el grau de cloració i la posició dels àtoms de clor a la molècula. Els menys clorats es troben essencialment a la fase vapor i els més clorats, a la fase particulada. La partició entre ambdues fases es realitza en funció de la temperatura ambient. Els PCB són compostos sintètics que es van utilitzar des dels seixanta fins als vuitanta com a dielèctrics de condensadors per la seva elevada estabilitat tèrmica. Foren prohibits en els països desenvolupats durant la dècada dels vuitanta i recentment a escala global (conveni d'Estocolm) a causa de la gran estabilitat ambiental i els efectes bioacumulatius i teratogènics. Pel que fa a les dioxines i els furans, són subproductes dels processos de combustió, les substituïdes en posicions *para* són les més tòxiques i la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina es cancerígena per als humans. En el medi atmosfèric reaccionen amb els radicals hidroxil i donen lloc a la formació de derivats hidroxilats. A l'atmosfera urbana provenen o bé

de processos de volatilització de fonts contaminades o per combustió de residus urbans que contenen clor. La incineració a elevada temperatura ha reduït considerablement les emissions d'aquests compostos.

3.9. *Metalls pesants*

En el medi atmosfèric es troben en forma d'òxids i generalment provenen de processos de combustió de carbó i derivats del petroli. Una menció especial rep el plom, que es va emprar en les gasolines fins a la dècada dels noranta de la centúria anterior com a agent potenciador del grau d'octanatge.

Una altra font important de compostos metàl·lics a l'atmosfera és la incineració de residus urbans. En un estudi realitzat al Japó (Sakata *et al.*, 2000) es mostra que la major part del plom, el cadmi, el zinc i l'arsènic en el medi atmosfèric provenen de la incineració de residus urbans.

L'ordre de concentracions, encara que variable, sol ser el següent: ferro > zinc > plom > coure > crom > manganès > níquel. Alguns d'aquests metalls es troben a les partícules inferiors a les 10 µm (PM10: Pb, Cu, Fe, Cr, Cd, Mn, V i Ni) i d'altres, com el mercuri, en fase vapor.

213

4. EFECTES DE LA CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA EN LA SALUT

Tot i que s'han realitzat nombroses iniciatives, ens centrarem en dues, ja que s'han desenvolupat en l'àmbit europeu. La primera APHEIS (Air Pollution and Environmental Health. A European Information System, <http://www.apheis.net>). El programa inclou vint-i-sis centres de setze ciutats de dotze països europeus. En aquest projecte, s'han avaluat, des d'un

punt de vista epidemiològic contrastat, els efectes sobre la salut dels contaminants (*health impact assessment*, HIA) atmosfèrics que es mesuren habitualment (PM_{10} , $PM_{2.5}$, fums negres) en les xarxes de vigilància de la contaminació. També s'ha desenvolupat una estratègia per a difondre els resultats a gestors, tècnics i a la població en general. Les conclusions que es desprenen en relació amb els efectes de la PS per a trenta-sis milions d'habitants de vint-i-tres ciutats són les següents:

- Prevenició de 2.580 morts prematures (1.741 cardiovasculars i 429 respiratòries) si la concentració de PM_{10} es reduís a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ considerant períodes d'exposició de dos dies. Considerant un període més llarg d'exposició a la mateixa concentració (quaranta dies), el nombre de morts prematures que s'evitarien es duplicaria (5.240: 3.458 cardiovasculars i 1.348 respiratòries).
- Prevenició de 11.375 morts prematures (8.053 cardiopulmonar i 1.296 càncers de pulmó) anuals si l'exposició a llarg termini a $PM_{2.5}$ fos reduïda a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La prevenció arribaria a 11.612 morts si els nivells de $PM_{2.5}$ baixessin a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Increment de l'esperança de vida per a una persona de trenta anys, suposant que la resta de contaminants es mantinguessin constants, entre dos i tretze mesos si la concentració de PM_{10} i $PM_{2.5}$ es reduís a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En relació amb els efectes dels fums negres, indicador del trànsit urbà, per a setze ciutats que representen vint-i-quatre milions d'habitants, mantenint la resta de contaminants constants, és la següent: s'evitarien 1.296 morts prematures (405 cardiovasculars i 109 respiratòries) reduint la concentració de fums negres a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durant vint-i-quatre hores.

En un altre estudi realitzat al centre d'Europa (Àustria, França i Suïssa) (Künzli *et al.*, 2000), s'ha constatat l'impacte de la contaminació exterior (total) i la relacionada amb el trànsit, a la mortalitat de la població exposada. La contaminació de l'aire causa el 6 % de la mortalitat total (quaranta mil morts l'any). La meitat de la mortalitat total causada per pol·lució atmosfèrica s'ha atribuït al trànsit motoritzat, que representa més vint-i-cinc mil casos addicionals de bronquitis (nens), més de mig milió d'atacs d'asma i més de setze milions de persones/dia de restricció d'activitats.

BIBLIOGRAFIA

- BRINKE, J. T.; SELVIN, S.; HODGSON, A. T.; FISK, W. J.; MENDELLE, M. J.; KOSHLAND, C. P.; DAISEY, J. M. (1998). «Development of new volatile organic compound (VOC) exposure metrics and their relationship to “sick building syndrome” symptoms». *Indoor Air*, 8, p. 140.
- BURNETT, R. T.; ÇAKMAK, S.; RAIZEME, M. E.; STIEB, D.; VINCENT, R.; KREWSKI, D.; BROOK, J. R.; PHILLIPS, O.; ÖZKAYNAK, H. (1998). «The association between ambient carbon monoxide levels and daily mortality in Toronto, Canada». *J. Air Waste & Manag. Assoc.*, 48, p. 689-700.
- D'AMATO, G.; LICCARDI, G.; D'AMATO, M. (2000). «Environmental risk factors (outdoor air pollution and climatic changes) and increased trend of respiratory allergy». *J. Investig. Allergol. Clin. Immunol.*, 10, p. 123-128.
- DOMINICI, F.; McDERMOTT, A.; ZEGER, S. L.; SAMET, J. M. (2003). «Airborne Particulate matter and mortality: time scale effects in four US cities». *Am. J. Epidemiol.*, 157, p. 1055-1065.
- JARVIS, K. E.; PARRY, S. J.; PIER, J. M. (2001). «Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium,

and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment». *Environ. Sci. Technol.*, 35, p. 1031-1036.

KATSOUYANNI, K. [*et al.*] (1997). «Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project». *BMJ*, 314, p. 1658.

KÜNZLI, N.; KAISER, R.; MEDINA, S.; STUDNICKA, M.; CHANEL, O.; FILLIGER, P.; HERRY, M.; HORAK Jr., F.; PUYBONNIEUX-TEXIER, V.; QUÉNEL, P.; SCHNEIDER, J.; SEETHALER, R.; VERGNAUD, J.-C.; SOMMER, H. (2000). «Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment». *Lancet*, 356, p. 795-801.

RITZ, B.; YU, F.; FRUIN, S.; CHAPA, G.; SHAW, G. M.; HARRIS, J. A. (2002). «Ambient air pollution and risk of birth defects in southern California». *Am. J. Epidemiol.*, 155, p. 17-25.

SAKATA, M.; KURATA, M.; TANAKA, N. (2000). «Estimating contribution from municipal waste incineration to trace metal concentration in the Japanese urban atmosphere using lead as a marker element». *Geochem. J.*, 34, p. 23-32.

WARK, K.; WARNER, C. F. (1981). *Air pollution: Its origin and control*. 2a ed. Nova York: Harper & Row.