

Anàlisi i mesura de les partícules de la contaminació atmosfèrica

Òscar Lara Crosas

Treball de recerca de Batxillerat

Tutora: Glòria Colom

INS Miquel Martí i Pol

Roda de Ter, 2015

Sumari

1. Introducció	3
1.1 Fonaments de la contaminació atmosfèrica	4
1.2 Paràmetres crítics a Catalunya el 2014	7
1.2.1 O ₃ (Ozó)	9
1.2.2 H ₂ S (Sulfur d'hidrogen)	11
1.2.3 PM ₁₀ i PM _{2,5} (Particulate Matter, matèria particulada)	15
1.2.4 NO ₂ (Diòxid de nitrogen)	17
1.2.5 Paràmetre addicional: BC (de l'anglès black carbon, carboni negre)	21
2. Metodologia	25
2.1. Àrea d'estudi	25
2.2. Mesures	26
2.2.1. Mesures amb la Unitat Mòbil	26
2.2.2. Mesures de BC amb el MicroAeth AE51	26
2.3. Instruments usats	28
2.3.1 Filtres	28
2.3.2 Grimm	31
2.3.3 MAAP	32
2.3.4 MicroAeth® Model AE51	32
3. Resultats	34
3.1 Concentracions de PM ₁₀ , PM _{2,5} i els seus respectius EC i OC	34
3.2 Composició química del PM ₁₀ i el PM _{2,5}	38
3.2.1 Composició del PM ₁₀	38
3.2.2 Composició del PM _{2,5}	40
3.3 Variabilitat semi-horària de les concentracions de PM ₁₀ , PM _{2,5} i BC	41
3.4 Concentració de BC en funció de la situació a Manlleu	43
4. Conclusions	45
5. Bibliografia	47
6. Glossari	52
7. Acrònims	54
8. Agraïments	55
9. Annexos	56
Annex 1. Història de la contaminació atmosfèrica	56
Annex 2. BaP (Benzo(a)pirè)	59
Annex 3. Estada a l'IDAEA	61
Annex 4. Ozó estratosfèric	66

1.Introducció

La contaminació atmosfèrica és un problema ambiental que, com tots els problemes ambientals, genera preocupació a un grup molt ampli de persones, però també és indegudament ignorat per altres ciutadans. En aquest treball esperem que tothom que se'l llegeixi pugui aprendre sobre contaminació i pugui veure què s'ha de fer i què no per preservar la salut humana.

Com es pot apreciar en el títol, aquest treball estarà més centrat en la contaminació particulada, però tot i així també es parlarà d'alguns gasos considerats crítics a Catalunya el 2014. Sense deixar de banda aspectes rellevants del canvi climàtic, aquest treball es centrarà més en l'efecte dels contaminants en la salut humana.

Les mesures referents a la part pràctica d'aquest treball han estat realitzades a Manlleu, col·laborant amb l'Institut de Diagnòstic Ambiental i Estudis de l'Aigua, grup del Consell Superior d'Investigacions Científiques (IDAEA-CSIC) durant la campanya que van estar realitzant.

Des de l'inici d'aquest treball de recerca ens hem plantejat uns certs objectius:

- ❖ Adquirir un ampli coneixement sobre contaminació atmosfèrica: contaminants crítics, fonts d'emissió, efectes en la salut, mesures preventives.
- ❖ Conscienciar sobre la importància de la qualitat de l'aire que respirem a tots els lectors d'aquest treball.
- ❖ Entrar en contacte amb les diferents tècniques i instruments de mesura dels contaminants atmosfèrics i el tractament de dades.
- ❖ Representar els resultats obtinguts a partir de les dades recollides a Manlleu en diferents tipus gràfics i, per tant, aprendre a utilitzar el programa Microsoft Office Excel 2013.
- ❖ Fer un "diagnòstic" dels causants de la contaminació a Manlleu i per tant suggerir mesures per evitar els alts nivells de contaminació presents a Manlleu i els voltants.

1.1 Fonaments de la contaminació atmosfèrica

“Comparar l’aire de les ciutats amb l’aire dels deserts i les terres àrides és com comparar les aigües que són podrides amb les netes i pures. En les ciutats a causa de l’altura dels edificis, l’estretor dels carrers i de tot el que evocuen els habitants l’aire es torna estancat, espès i boirós.” (Maimònides, 1135-1204)

L’atmosfera és la capa de gasos que envolta la Terra (formada majoritàriament per nitrogen i oxigen), permetent la vida humana ja que, entre d’altres funcions, regula la temperatura del planeta.

La contaminació atmosfèrica és la presència en l’atmosfera de matèria, substàncies o energia que puguin implicar un risc per la seguretat o la salut de les persones. (Ministerio De La Presidencia, 2015)

L’emissió és la quantitat de contaminant que va a parar a l’atmosfera, mentre que la immissió és la quantitat de contaminant per metre cúbic d’aire en un punt, és a dir, el que pot respirar un ciutadà. (Departament de Territori i Sostenibilitat, 2015)

La contaminació atmosfèrica no sempre té l’acció humana com a únic culpable (emissions antropogèniques), ja que també hi ha emissions naturals, realitzades sense implicació de l’home. Un exemple podrien ser les partícules de la sorra del desert, que per l’acció del vent són transportades a altres regions o les erupcions volcàniques.

Els contaminants atmosfèrics també es poden diferenciar entre primaris, emesos directament a l’atmosfera a partir de la font (per exemple el diòxid de carboni (CO₂)) o secundaris, formats a partir de reaccions a l’atmosfera (per exemple l’ozó (O₃)).

La contaminació atmosfèrica és un efecte colateral del desenvolupament econòmic d’una societat tan desenvolupada com la nostra, però que pot ser controlat amb mesures adequades (desenvolupament sostenible). Tot i haver estat sempre present en el passat, la presència dels contaminants atmosfèrics ha crescut molt des de la Revolució industrial, a finals del segle XVIII. Hem arribat al punt que la contaminació atmosfèrica ha causat molts morts i hospitalitzacions, com s’ha pogut veure en

episodis com “l’smog” (smoke + fog, fum i boira) de Los Angeles a la dècada dels 40 i el de Londres al 1952. Aquests episodis i d’altres estan més detallats a l’Annex 1 (Pàgina 56).

Encara que ha estat sempre un tema d’interès pels governs dels països, no se li ha presentat la deguda atenció que es mereix un problema d’aquestes característiques, ja que com es veurà més endavant en aquest treball, hi ha moltes mesures que es podrien aplicar i molta recerca a fer en aquest àmbit. No només els governs poden prendre mesures, també una eina molt important seria conscienciar tota la població del risc que pateixen en estar exposats a nivells elevats de contaminació atmosfèrica.

Els ciutadans també podem prendre mesures per reduir els nivells de contaminació: agafar la bici per anar a treballar, fer un gran ús del transport públic en detriment del cotxe privat i d’altres mesures, però les més importants i efectives són les que disminuirien el trànsit rodat.

Tot i això, cal destacar la feina que fan totes les institucions de recerca i control de contaminació atmosfèrica, ja que intenten minimitzar el fort impacte que hi ha en la salut de les persones.

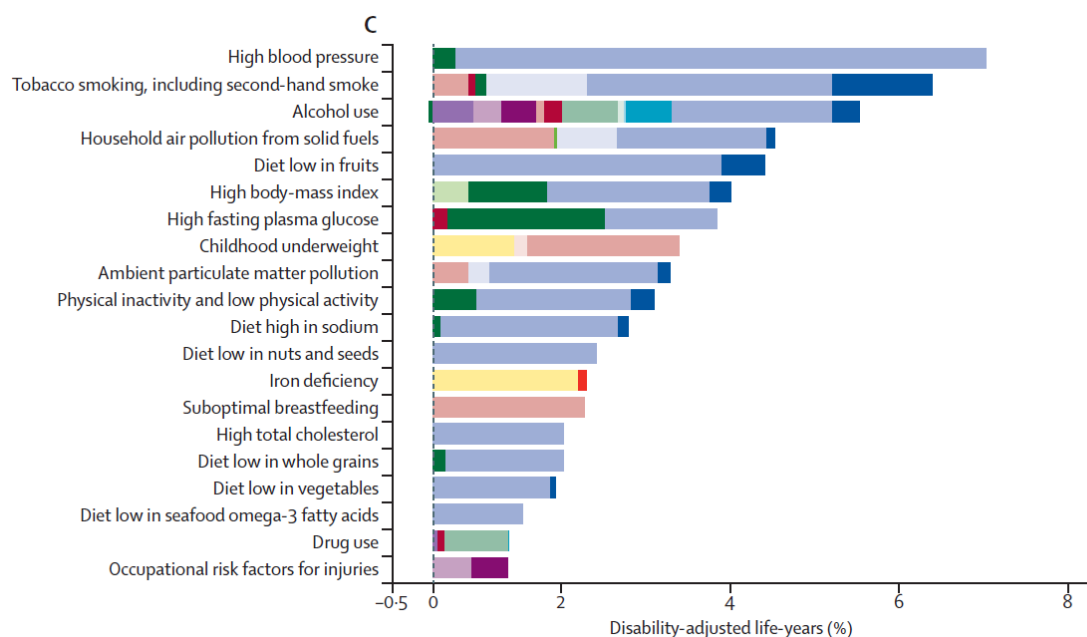


Figura 1.1.1: Histograma en el qual es poden veure els principals causants de malalties en anys de discapacitat (en %) de les persones. Font: Lim et. al (2012)

A la figura 1.1.1 podem veure les causes principals de diferents malalties, com per exemple, càncer, malalties cardiovasculars i respiratòries, cirrosi...

D'aquest histograma es destacable que en tercera posició hi ha "Household air pollution from solid fuels" (Contaminació de l'aire interior de les cases per l'ús de combustibles sòlids). Aquest problema no sol ser present en països desenvolupats, ja que no es fa ús a gran escala de fusta i carbó per escalfar els domicilis i cuinar, per exemple. És un problema en països en vies de desenvolupament, on no disposen de sistemes de ventilació adients, ni de subministració de gas natural als domicilis i on la crema de biomassa té un paper principal.

També és remarcable que en novena posició, per sobre de causes molt importants, hi ha "Ambient particulate matter pollution" (Contaminació per partícules). Sobre aquest tema se'n parlarà més endavant, ja que és un paràmetre crític a Catalunya, però el fet que entre les vint causes principals de malalties (computat com a anys de vida amb discapacitat) n'hi hagi dues relacionades amb la contaminació atmosfèrica demostra la importància d'aquest fet.

També hi ha un estudi que demostra que la contaminació atmosfèrica comporta en els nens creixement pre-natal, poc pes en el naixement, infeccions respiratòries, i anomalies en el comportament entre altres (CREAL, 2015).

De fet, Pérez et al. (2009) van trobar una forta associació entre l'exposició a partícules i un augment de la mortalitat per problemes cardiovasculars, cerebrovasculars i respiratoris a la ciutat de Barcelona.

Totes aquestes dades porten a la reflexió: què podem fer per els efectes de la contaminació? Són evitables aquestes morts/malalties?

1.2 Paràmetres crítics a Catalunya el 2014

La Direcció General de Medi Ambient del Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya elabora a través de la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA) un mapa dividit en 15 zones en el qual indica els contaminants que no han complert els límits establerts per la normativa i la zona en la que s'han incomplert.



Figura 1.2.1: Mapa dividit en 15 zones amb el nom de cada una. Font: Anuari de la qualitat de l'aire de l'any 2014 elaborat per la Generalitat de Catalunya.

Actualment hi ha control sobre 13 contaminants: benzè (C₆H₆), benzo(a)pirè (BaP), clor (Cl₂), clorur d'hidrogen (HCl), diòxid de nitrogen (NO₂), diòxid de sofre (SO₂), metalls pesants (arsènic (As), cadmi (Cd), níquel (Ni), plom (Pb), mercuri (Hg)), monòxid de carboni (CO), ozó (O₃), partícules amb diàmetre inferior a 10 micròmetres (PM₁₀), partícules amb diàmetre inferior a 2,5 micròmetres (PM_{2,5}) i sulfur d'hidrogen (H₂S).

A la figura 1.2.2 es poden veure els contaminants que no han complert els nivells establerts pel Reial Decret 102/2011.

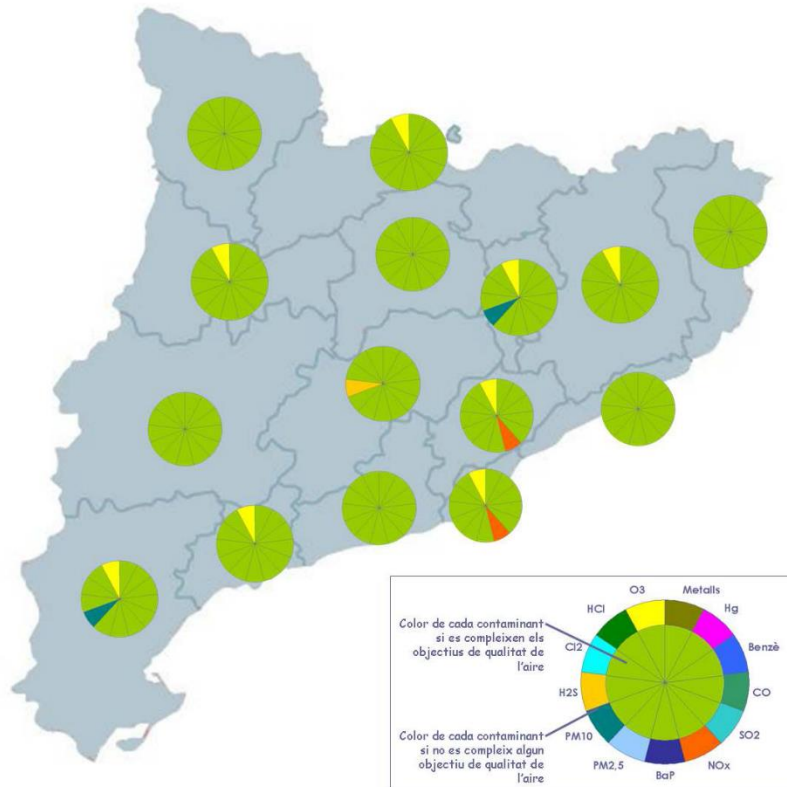


Figura 1.2.2: Mapa amb els contaminants dividits per colors, en el qual es pot veure els contaminants crítics a Catalunya Font: Anuari de la qualitat de l'aire de l'any 2014 elaborat per la Generalitat de Catalunya.

Per tant, els contaminants considerats crítics a Catalunya el 2014 són:

- ✚ L'ozó (O₃)
- ✚ El sulfur d'hidrogen (H₂S)
- ✚ Les partícules amb diàmetre inferior a 10 micròmetres (PM₁₀)
- ✚ El diòxid de nitrogen (NO₂)

1.2.1 O₃ (Ozó)

L'ozó és un gas format per tres àtoms d'oxigen que és molt oxidant. L'ozó estratosfèric (present a l'estratosfera) és una protecció contra la radiació ultraviolada, però en aquest treball ens centrarem en l'ozó troposfèric (present a la troposfera) ja que aquest és perjudicial per a la salut de les persones perquè genera irritació a les vies respiratòries, entre d'altres efectes. Trobareu informació sobre l'ozó estratosfèric a l'Annex 4 (Pàgina 66).



Figura 1.2.1.1: Descripció gràfica de les diferències entre l'ozó troposfèric i l'ozó estratosfèric. Font: <http://www.aire.ad/ozone.php>

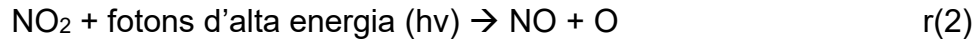
L'ozó troposfèric és un contaminant secundari (és a dir, no s'emet directament sinó que es forma a partir de reaccions de gasos preexistents) d'origen fotoquímic. Per la formació de O₃ es necessiten òxids de nitrogen (NO_x), compostos orgànics volàtils (per exemple: metà, benzè, toluè, butà, propà, xilè etc.), i radiació solar.

Producció d'ozó a la troposfera:

El monòxid de nitrogen produït principalment pels automòbils s'oxida per formar diòxid de nitrogen. (r(1))



El diòxid de nitrogen format en la reacció anterior es dissocia amb l'ajuda de fotons d'alta energia (com per exemple de la radiació solar) en monòxid de nitrogen i oxigen atòmic. (r(2))



L'oxigen atòmic format reacciona amb l'oxigen diatòmic present a l'atmosfera, produint ozó. (r(3))



Els moments de màxima concentració d'ozó troposfèric són al migdia i les primeres hores de la tarda i, pel que fa als mesos, de maig a setembre és quan hi ha més concentració de O_3 ja que depèn de la radiació solar i la temperatura.

L' O_3 provoca:

- ✚ Irritació d'ulls, nas i faringe.
- ✚ Disminució del rendiment físic.
- ✚ Alteracions pulmonars.
- ✚ Augment de la freqüència d'asma.
- ✚ Cefalees.
- ✚ Augment de la taxa d'infarts de miocardi i malalties cardiovasculars.

La Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica s'encarrega de vigilar els nivells d'ozó mitjançant punts de mesurament, centres d'anàlisi i centres receptors de dades.

El límit de l' O_3 per a la protecció de la salut humana és:

Paràmetre	Valor
Màxim diari de les mitjanes en intervals de vuit hores	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Aquest valor no es pot superar més de 25 dies l'any de mitjana en un període de 3 anys)

Figura 1.2.1.2: Valor objectiu de l'ozó per a la protecció de la salut humana. Font: Reial Decret 102/2011

Aquest valor ha estat superat a varies zones, però la zona amb més superacions és la Plana de Vic (118 superacions el 2014), això és degut a que l'NO₂, emès principalment a Barcelona viatja per acció del vent fins a la Plana de Vic, on troba compostos orgànics volàtils (provinents del Montseny i de purins) amb els quals reacciona i forma O₃. L'O₃ s'estableix a la zona a causa de les recurrents inversions tèrmiques que caracteritzen la zona. Les altres zones on s'ha superat el valor són l'Àrea de Barcelona i el Camp de Tarragona.

Per millorar els nivells d'ozó podem prendre diverses mesures com:

- Anar amb transport públic.
- Ús de les bicicletes
- Impuls del vehicle elèctric
- Controlar els vehicles més contaminants
- Conscienciar els ciutadans sobre la importància dels efectes de l'ozó en malalties.

Aquestes mesures reduirien principalment les emissions de NO i NO₂ (components principals d'origen antropogènic de les reaccions de formació de O₃). És complicat prendre mesures sobre els compostos orgànics volàtils (en certa proporció d'origen natural) i la radiació solar. Aquestes mesures haurien de ser introduïdes principalment a la zona de Barcelona, ja que és on hi ha més emissió de NO₂. En l'apartat 1.2.4 d'aquest treball (Pàgina 17) es pot veure més informació sobre l'NO₂ en concret, ja que també és un paràmetre crític.

1.2.2 H₂S (Sulfur d'hidrogen)

La molècula d'H₂S està formada per dos àtoms d'hidrogen i un àtom de sofre. És un gas corrosiu, inflamable i explosiu.

Hi ha el mite que es pot detectar la presència d'H₂S per la seva característica olor d'ous podrits, que és cert fins a un cert punt. Un estudi americà demostra que en concentracions més altes de 150 parts per bilió l'H₂S perd la olor. L'H₂S pot ser emès tan de forma antropogènica com natural, essent la forma antropogènica la més comuna. De manera antropogènica sol ser emès en plantes de producció elèctrica, granges, refineries d'oli, o pels automòbils. De manera natural es sol trobar en

volcans, pous de gas natural i matèria orgànica en descomposició que contingui sulfur.

Els efectes de l'exposició de H₂S varien segons la durada de l'exposició i la concentració un fenomen que es pot veure ben explicat a la figura 1.2.2.1.

Concentració (parts per milió)	Durada de l'exposició a H ₂ S	Efectes
0,003 a 0,002	Efecte immediat	Es detecta l'olor.
0,2	No especificat	Es detecta l'olor.
0,250 a 0,3	Prolongat	Molèsties degudes a la prolongada exposició.
10	10 minuts	Irritació als ulls.
Menys de 30	Prolongat	Irritació als ulls, canvis químics a la sang i al teixit muscular.
50	No especificat	Irritació als ulls i respiratòria.
50 a 100	Prolongat	Irritació als ulls (conjuntivitis, sensibilitat a la llum, llagrimaig, visió ennuvolada) i lesions permanents als ulls.
150 a 200	No especificat	Paràlisi als nervis olfactius.
200	No especificat	

		Irritació a les membranes mucoses i respiratòria.
250	No especificat	Dany als òrgans i al sistema mucós, depressió del metabolisme cel·lular.
250	Prolongat	Possibilitat d'un edema pulmonar.
320 a 530	No especificat	Edema pulmonar amb risc de mort.
500	30 minuts	Efectes sobre tot el cos.
500 a 1000	Immediat	Estimulació del sistema respiratori, que porta cap a hiperpnea, seguida de apnea.
750	Immediat	Pèrdua del coneixement i posterior mort.
750 a 1000	Immediat	Col·lapse físic amb possibilitat de recuperar-se si finalitza l'exposició, sinó comporta la mort.
1000	Immediat	Col·lapse seguit de paràlisi respiratòria i posteriorment mort.
1000 a 2000	No especificat	Col·lapse immediat amb paràlisi respiratòria.
5000	Immediat	Mort.

Figura 1.2.2.1: Conseqüències de l'exposició a H₂S. Font: Traducció pròpia a partir de la taula de (Skrtic, 2006)



Figura 1.2.2.2: Advertència sobre la perillositat de l'H₂S

La Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica s'encarrega de vigilar els nivells d'H₂S mitjançant punts de mesurament, centres d'anàlisi i centres receptors de dades.

Els límits de l'H₂S per a la protecció de la salut humana són:

Paràmetre	Valor
Concentració mitjana que no s'ha de superar en un període de 30 minuts.	100 µg/m ³
Concentració mitjana que no s'ha de superar en vint-i-quatre hores.	40 µg/m ³

Figura 1.2.2.3: Valors objectiu del sulfur d'hidrogen per a la protecció humana. Font: Reial decret 102/2011

No hi ha cap contaminant digne de ser ignorat, però l'H₂S només mostra una superació del límit de concentració mitjana semi-horària a Igualada, a causa d'una estació de tractament d'aigües residuals. Per tant, tot i estar considerat contaminant crític, l'H₂S no és tan crític com els altres.

Es poden aplicar un seguit de mesures preventives per reduir l'emissió de H₂S a l'atmosfera, algunes d'elles són:

- ✚ Evitar fer servir pladur en la construcció, ja que emet H₂S.

- ✚ Evitar que la humitat entri en contacte amb guix.
- ✚ Evitar l'abocament de lixiviats, ja que en cas de contenir sulfur es volatilitza fàcilment.

1.2.3 PM10 i PM2,5 (*Particulate Matter, matèria particulada*)

S'anomena PM10 a les partícules sòlides o líquides presents a l'atmosfera inferiors a 10 micres de diàmetre. (WHO,2015)

S'anomena PM2,5 a les partícules sòlides o líquides presents a l'atmosfera inferiors a 2,5 micres de diàmetre. (WHO,2015)

S'estudien altres paràmetres, com ara el PM1 o les partícules ultrafines (diàmetre menor a 0.1 micres, UFP), però en aquest treball només s'inclouran les PM10 i les PM2,5, ja que són els paràmetres legislats.

Poden ser partícules primàries (emeses directament de la font) o secundàries (formades a partir de gasos mitjançant reaccions a l'atmosfera).

A diferència dels altres contaminants citats anteriorment, el PM10 i el PM2,5 estan constituïts per diferents compostos, no són homogenis.

Tot i la variabilitat de la composició química del PM, a l'apartat 3.2 d'aquest treball (Pàgina 38) es pot veure la composició química del PM10 i el PM2,5 a Manlleu durant el període mesurat.

El PM10 i el PM2,5 causen problemes cardiovasculars i respiratoris. Com més petita és la partícula a més profunditat del pulmó penetrarà, per tant, serà més perjudicial per a l'organisme ja que, com es mostra en la imatge 1.2.3.2, poden entrar fins als alvèols i en el cas de les UFP fins al teixit pulmonar i fins i tot penetrar el sistema circulatori. Al sistema respiratori poden provocar asma, trastorns respiratoris i càncer de pulmó.

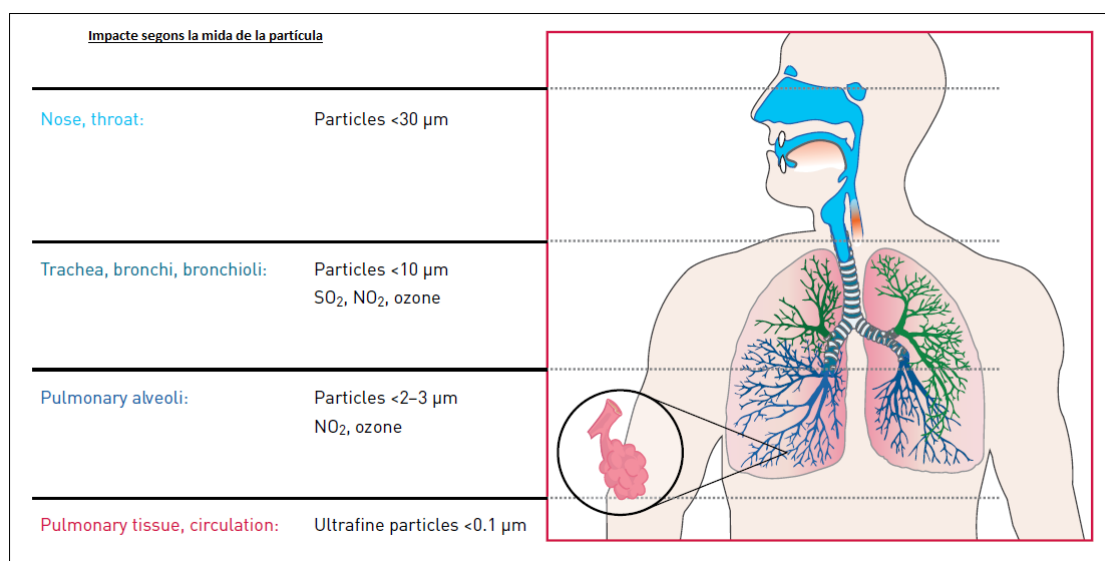


Figura 1.2.3.2: Imatge que mostra el rang d'impacte de les diferents partícules segons el seu diàmetre. Font: Jordi Sunyer (CREAL,2015)

La Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica s'encarrega de vigilar els nivells de PM mitjançant punts de mesurament, centres d'anàlisi i centres receptors de dades.

Els límits del PM10 per a la protecció de la salut humana són:

Paràmetre	Valor:
Mitjana diària	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrà ser superat més de 35 vegades per any.
Mitjana anual.	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Figura 1.2.3.3: Valors objectiu del PM10 per a la protecció de la salut humana. Font: Reial Decret 102/2011

El límit del PM2,5 per a la protecció humana és:

Paràmetre	Valor:
Mitjana anual.	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Figura 1.2.3.4: Valors objectiu del PM2,5 per a la protecció de la salut humana. Font: Reial Decret 102/2011

En el cas del PM, és molt important destacar que la WHO suggereix valors més baixos que el Reial Decret 102/2011, ja que hi ha evidències epidemiològiques que demostren efectes adversos fins i tot a concentracions més baixes que les indicades a les taules 1.2.3.3 i 1.2.3.4.

El valor diari de PM10 ha estat superat a la Plana de Vic i a les Terres de l'Ebre. Aquest fet torna a demostrar el mal estat d'Osona en contaminació atmosfèrica.

En general a Europa per reduir els nivells de PM10 i PM2,5 les pautes a seguir a les ciutats són clares, els grans emissors de PM10 són els cotxes, la crema de biomassa i la matèria mineral, per tant s'hauria de reduir el nombre de vehicles privats, incentivar econòmicament la compra de cotxes que siguin nets com fan altres països com Alemanya, per exemple, i intentar aplicar mesures per reduir la crema de biomassa per la calefacció domèstica i la fracció mineral del PM. Tot i això, les formes d'evitar alts nivells de PM10 i PM2,5 depenen de cada ciutat, ja que com es veurà als resultats (Pàgina 38), les fonts i la seva composició química són diferents.

1.2.4 NO₂ (Diòxid de nitrogen)

L'NO₂ és un gas format per dos àtoms d'oxigen i un àtom nitrogen.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, el diòxid de nitrogen en presència de llum ultraviolada forma ozó troposfèric per les reaccions següents:





Figura 1.2.4.1: Fotografia de Madrid on es pot comprovar un excés de NO₂. Font: IES J. Segrelles d'Abalaida

Les principals fonts d'emissió de NO₂ són els cotxes, autobusos, camions, estacions elèctriques i la indústria, més concretament, els cotxes dièsel ja que emeten nivells molt superiors que els de gasolina.

A Barcelona hi ha una alta densitat de cotxes, 6100 turismes/km², fet que produeix nivells elevats de NO₂, i posterior formació d'O₃, tot i que és traslladat per acció meteorològica.

Està comprovat que una exposició de curta durada a concentracions altes de NO₂ comporta un augment de ciutadans ingressats per problemes respiratoris a la zona afectada.

A més a més, l'NO₂ s'oxida a àcid nítric, que reacciona amb amoníac i amb humitat per formar partícules de nitrat amònic, un dels compostos principals en el PM10 i el PM2,5. A part, l'àcid nítric (HNO₃) juntament amb l'àcid sulfúric (H₂SO₄)

La Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica s'encarrega de vigilar els nivells de NO₂ mitjançant punts de mesurament, centres d'anàlisi i centres receptors de dades.

Els límits de l'NO₂ per a la protecció de la salut humana són:

Paràmetre:	Valor
Mitjana horària	200 µg/m ³ que no podran superar-se més de 18 vegades per any
Mitjana anual	40 µg/m ³

Figura 1.2.4.2: Valors objectiu del diòxid de nitrogen per a la protecció de la salut humana. Font: Reial Decret 102/2011

Al 2014, el valor objectiu anual ha estat superat a la zona de Barcelona i a la zona del Vallès-Baix Llobregat. Aquest fenomen és causat per el gran cabal de trànsit que s'acumula en aquesta zona i a l'alt nombre de vehicles dièsel.

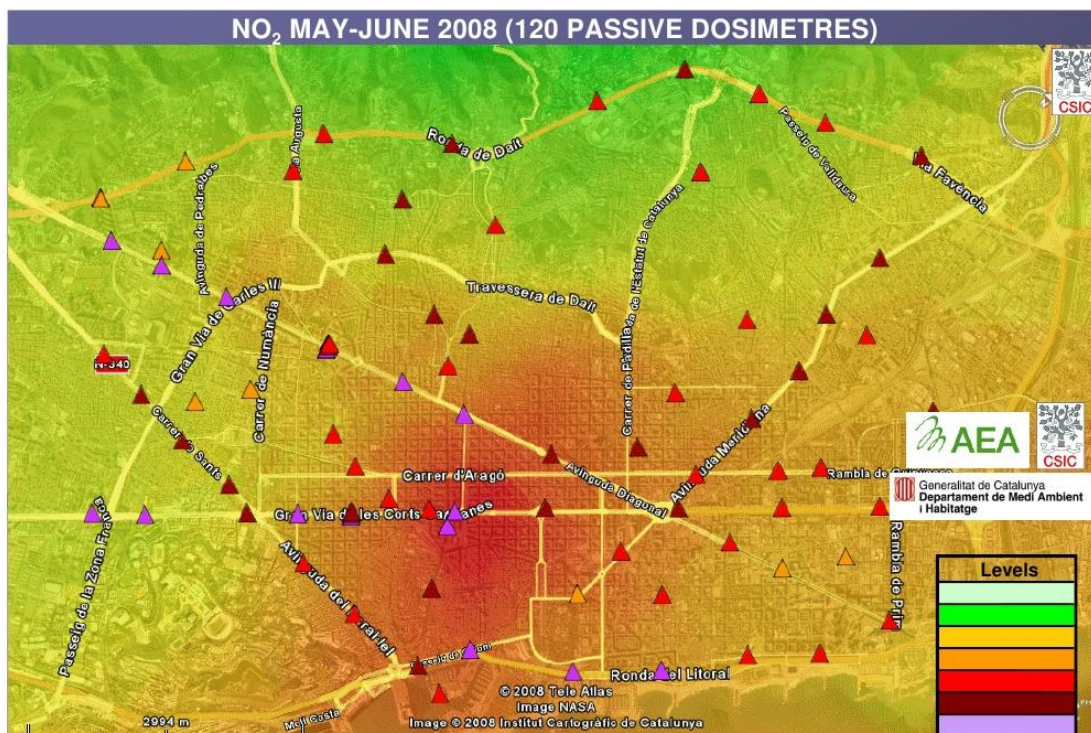


Figura 1.2.4.3: Mapa en el que es pot veure que els nivells de NO₂ són més alts a prop dels carrers més transitats. Font: (Querol, X.et al 2010).

Les principals mesures per reduir els nivells de NO₂ són mesures no-tecnològiques. Ja hi ha països que han estipulat *Low Emission Zones* (Zones de baixa emissió), com Àustria, República Txeca, Dinamarca, França, Alemanya, Hongria, Itàlia, Holanda, Portugal, Suècia i Regne Unit.

Les Zones de Baixa Emissió són zones on es limita l'accés als vehicles més contaminants. Tots els vehicles estan etiquetats a nivell nacional segon el tipus de combustible i la normativa EURO que segueixen i s'estableix a nivell municipal un pla de restriccions progressives als vehicles més contaminants.

Una altra mesura que es podria aplicar a Espanya i que ja s'aplica en alguns països del nord és posar taxes addicionals als vehicles dièsel i intentar afavorir la compra de vehicles que funcionin amb gasolina, o simplement intentar promoure l'ús del transport públic i dels vehicles elèctrics, ja que a Europa per cada 100 ciutadans, només 0,4 tenen cotxe elèctric.

1.2.5 Paràmetre addicional: BC (de l'anglès *black carbon*, carboni negre)

El BC és un component de les PM que contribueix a l'escalfament del planeta i també té impacte a la salut de les persones. És constituït per carboni pur enllaçat de diferents formes. Es forma a partir de la combustió incompleta de combustibles fòssils, bio-fuel o biomassa. Una característica molt important del BC és que absorbeix radiació de totes les longituds d'ona, fet que el fa un factor molt important en l'escalfament global.



Figura 1.2.5.1: Presència de BC en les xemeneies. Font: <http://redracc.org/>

Les dues principals fonts d'emissió de BC són el transport i la crema de biomassa. Dintre del transport, el principal causant són els vehicles dièsel. Una altra font d'emissió important com ja s'ha esmentat anteriorment és la crema de biomassa, ja que en cas de que hi hagi una combustió incompleta (sense presència suficient d'oxigen) s'emet BC. La crema de biomassa pot ser de diferents tipus, per la calefacció domèstica (fusta i pellets), l'agricultura, neteja de vegetació o incendis forestals.

Els combustibles en fase gasosa no emeten tant BC, ja que tenen més presència d'oxigen. En el cas dels combustibles líquids s'han de vaporitzar completament per reduir les emissions de BC, en cas contrari poden ser una font bastant important,

com alguns vehicles marins. Pel que respecta als combustibles sòlids en el cas que hi hagi humitat i una manca de pre-escalfament previ a la combustió, s'emetrà grans quantitats de BC.

Una de les principals característiques del BC és que té una durada a l'atmosfera de dies o setmanes, no té gaire durada en comparació amb d'altres partícules i gasos. Això pot tenir els seus beneficis i els seus perjudicis, ja que en cas de que hi hagi grans mesures aplicades en matèria de contaminació, permetria reduir considerablement la concentració de BC, però també a causa de la seva curta estància a l'atmosfera no és gaire transportat pel planeta, fet que provoca que altes concentracions estiguin localitzades principalment en els llocs d'emissió.

Les exposicions a BC, ja siguin de curta o llarga durada estan àmpliament associades a problemes cardiovasculars i respiratoris, arribant fins i tot a la mort. Un estudi demostra que l'exposició a BC comporta un augment d'un 14% en el risc de patir asma (Delfino et. al. 2006).

Jensen et. al. (2006) també van associar les concentracions de BC amb la inflamació pulmonar en adults.

A més a més diferents estudis han demostrat una clara relació de proporcionalitat entre les concentracions de BC i les entrades a l'hospital (Zanobetti and Schwartz, 2006; Bell et al., 2009; Ostro et al., 2009).

Cal destacar que el BC és emès conjuntament amb certs contaminants orgànics, i reduccions en les emissions de BC comportarien també reduccions en aquests altres contaminants.

Els efectes en la salut humana del BC són molt importants, però aquest component també és molt conegut pel seu gran efecte en l'escalfament global.

En la següent figura es pot veure la contribució de diferents partícules, gasos i aerosols al canvi climàtic (en $W \cdot m^{-2}$). Un fet que es pot apreciar és que gairebé tots els components de les partícules (sulfat, carboni orgànic, pols mineral) menys el BC i alguna altra ajuden al refredament global del planeta. Això és degut al color de les partícules, el BC com el nom indica és fosc i les altres partícules solen ser clares.

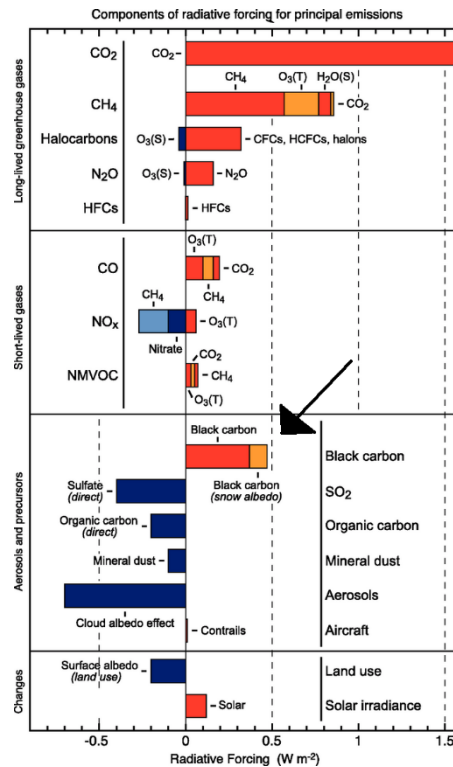


Figura 1.2.5.2: Causants del canvi climàtic en $W \cdot m^{-2}$. Font: IPCC, 4th Assessment Report, 2007

Com es pot veure a la figura 1.2.5.2, el BC és un dels principals forçadors del canvi climàtic, ja que només hi contribueixen més el metà i el diòxid de carboni, però la gran diferència és que el BC absorbeix la radiació que rebota a la superfície terrestre (transformada en energia tèrmica). Per tant, té un efecte refredador a la superfície però un gran efecte escalfador a l'atmosfera.

Per reduir els nivells de BC s'haurien d'incentivar mesures no-tecnològiques, ja que ajudarien a fer baixar els nivells de BC considerablement sense provocar un cost molt alt en recerca i desenvolupament. Aquests canvis haurien de venir dels governs, incentivant econòmicament la compra i l'ús de vehicles no-dièsel (LEZ), regulant la crema de biomassa i reduint els incendis forestals (els causats de forma antropogènica).

Es podria començar fent saber a la població els beneficis i perjudicis d'un motor de gasolina i un dièsel, perquè normalment es destaca el fet de que els motors de

gasolina emeten més CO₂, sense fer èmfasi en el fet que emeten menys partícules i diòxid de nitrogen respecte al dièsel.

A part de la conscienciació pública, els governs haurien d'incentivar econòmicament la compra de vehicles no contaminants, ja que, com s'ha vist, són la principal font de BC i de contaminació atmosfèrica en general.

*Nota: El BC no té límits estipulats pel Reial Decret 102/2011 específics, però s'ha decidit incloure en aquest apartat a causa de la seva importància a l'àrea d'estudi i la seva posterior mesura referent a la part pràctica d'aquest treball.

2. Metodologia

La recollida de dades incloses en aquest treball es va realitzar amb l'IDAEA-CSIC durant uns 3 mesos (Gener a Març de 2015). Les mesures en les que es va participar es van centrar en PM i BC, a causa de la importància d'aquests contaminants, ja ressaltada en els apartats anteriors.

2.1. Àrea d'estudi

L'àrea d'estudi d'aquest projecte és la localitat de Manlleu. Manlleu és una població situada a la comarca d'Osona, concretament a la Plana de Vic. Més genèricament, està situada a Catalunya, comunitat autònoma d'Espanya. Té una població de 20279 habitants, una superfície de 17,2 km² i està a una altura del nivell del mar de 461 m.

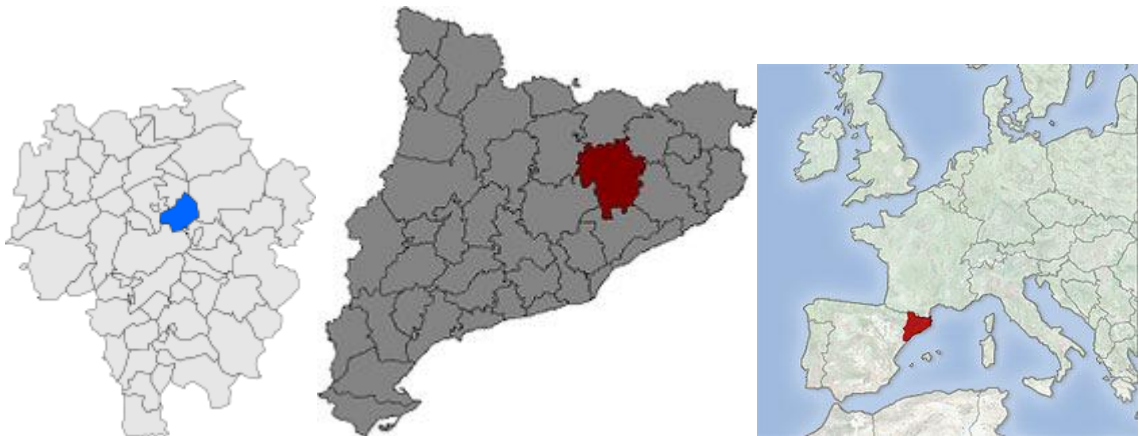


Figura 2.1.1: Imatges en les quals es pot veure la situació de Manlleu, en la primera foto respecte Osona, en la segona fotografia es pot veure la situació d'Osona a Catalunya, mentre que en la tercera fotografia es pot apreciar la situació de Catalunya al Sud d'Europa. Font: Les dues primeres Wikipedia, la tercera InfoFred.

2.2. Mesures

2.2.1. Mesures amb la Unitat Mòbil

Una Unitat Mòbil de mesura de la contaminació atmosfèrica es va localitzar a Manlleu al costat de l'Hospital de Sant Jaume (carretera d'Olot, 7), a prop del Parc del Torrent Magí (Imatge 2.2.1.1), des del juny del 2014 fins al juny del 2015. Tot i això, només s'han fet servir dades de l'espai temporal en el qual es va col·laborar en la seva Unitat Mòbil (Gener a Març de 2015).



Figura 2.2.1.1: Localització de la Unitat Mòbil de l'IDAEA (Al darrere de la cabina de control de l'aire) Font: Google Maps

Durant tot aquest període la Unitat Mòbil va estar recollint dades en temps real (cada 30 min) de PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ (amb un espectròmetre làser GRIMM, pàgina 31) i BC (amb un fotòmetre d'absorció multi-angular, MAAP, pàgina 31). També es recolliren mostres de 24h de PM_{2.5} i PM₁₀ en filtres de quars (Pallflex®, pàgina 28) aproximadament cada 3 dies.

2.2.2. Mesures de BC amb el MicroAeth AE51

Els dies 19 i 20 de març es van realitzar mesures de BC en diferents punts de la ciutat de Manlleu. Per tal de cobrir tota l'àrea de Manlleu i obtenir dades representatives de la variabilitat espacial de la ciutat es van seleccionar 16 punts (es

pot veure la seva localització en la imatge 2.2.2.1) en els quals es va mesurar la concentració de BC durant 11 minuts a cada punt.



Figura 2.2.2.1: Mapa amb els punts en els que es mesurava BC marcats amb una xinxeta. Font: Elaboració pròpia a partir del Google Earth.

2.3. Instruments usats

2.3.1 Filtres

Per a les mesures de PM es va utilitzar filtres de quars de 15 cm de diàmetre (Pallflex®) com el de la figura 2.3.1.1.



Imatge 2.3.1.1. Filtre de quars de 15 cm de diàmetre (Pallflex®) i un aparell per tallar-los en quatre parts.
Font: Fotografia pròpia.

Primer de tot s'havia de pesar els filtres per poder saber el seu pes abans del mostreig de PM, per tal de poder saber la quantitat de PM s'havia quedat en el filtre.

Llavors es posava els filtres en un captador d'aire d'alt volum que aspirava aire durant 24 hores (uns 700 m³ d'aire), i cada dia es canviava automàticament el filtre. L'aparell que captava l'aire ja feia una tria de la mida del PM que es volgués mesurar (en el cas d'aquest treball PM_{2,5} i PM₁₀).

Posteriorment, es tornaven a pesar els filtres després de ser exposats a PM, per així poder obtenir la concentració de PM fent el càlcul següent:

$$\frac{\text{Pes del filtre després de estar exposat a PM} - \text{Pes del filtre blanc}}{\text{Volum d'aire aspirat}} = \text{Concentració PM } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Per a l'anàlisi química dels components del PM s'havia de tallar el filtre ja exposat a PM en quatre parts amb l'aparell que es veu a la imatge 2.2.1.1. Una quarta part es destinava als compostos solubles (lixiviat), una altra al carboni orgànic (OC) i al carboni elemental (EC), una altra als compostos insolubles (digestió àcida) i la última part es guardava.

2.3.1.1 Lixiviat

L'objectiu del lixiviat era determinar la concentració dels compostos solubles com el sulfat, l'amoni el nitrat i el clorur.

Primer de tot s'havia de ficar el filtre tallat a trossos en un pot de 50ml. Llavors s'hi afegia aigua destil·lada (Mili-Q) i posteriorment amb una xeringa s'agafava l'aigua amb els components solubles i es posava en tubs d'assaigs. Tot el material fet servir en el procés havia d'estar ben retolat per no barrejar mostres. Les determinacions de les concentracions van ser realitzades utilitzant cromatografia iònica pel sulfur, clorur i nitrat i un elèctrode específic per l'amoni.

2.3.1.2 Digestió àcida

La finalitat de la digestió àcida és obtenir les diferents concentracions de tots els elements majoritaris insolubles.

Per a fer la digestió àcida s'havia de posar un quart del filtre en bombes de tefló, llavors s'hi afegia àcid nítric (HNO_3), àcid fluorhídric (HF) i després de deixar-ho a l'estufa, àcid perclòric (HClO_4). Posteriorment es posava a escalfar perquè s'evaporessin tots els àcids. Finalment s'afegia la mostra restant en matrassos aforats de 50mL juntament amb 2,5 mL d' HNO_3 , per tant el resultat era una mostra amb HNO_3 al 5%.

$$\frac{\text{mL solut}}{\text{mL dissolució}} \times 100 = \frac{2,5 \text{ mL HNO}_3}{50 \text{ mL mostra}} \times 100 = \text{Mostra al 5\% d'HNO}_3$$

Finalment, per determinar les concentracions es va fer servir Espectrometria de Masses de Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma

Mass Spectrometry) i Espectroscòpia d'Emissió Atòmica de Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy).

- ICP-MS: És un tipus d'espectrometria de masses capaç de detectar metalls i alguns no-metalls amb gran precisió. Conté un plasma que és ionitzat, fent-lo elèctricament conductor. Llavors els ions són extrets del plasma fins a un espectròmetre de masses. L'espectròmetre de masses consta primer de tot d'un selector de velocitats (un camp elèctric dirigit cap amunt i un camp magnètic amb component Z positiva considerant un pla en tres dimensions o un camp elèctric cap avall i un camp magnètic amb component Z negativa), el resultat és una força elèctrica cap amunt i una força magnètica cap avall, per tant considerant la segona llei de Newton ($\sum F = m \cdot a$) els ions que travessin el selector de velocitats sense patir cap acceleració vertical vindran donats de igualar la força elèctrica amb la magnètica. $Q \cdot E = Q \cdot v \cdot B \rightarrow v = E/B$ (E=Camp elèctric en N/C i B=Camp magnètic en Teslas). Per tant la velocitat dependrà del camp elèctric i el camp magnètic, factors coneguts per nosaltres. Després del selector de velocitats els ions a la velocitat determinada arriben a una zona on ja no hi ha camp elèctric per tant donaran una òrbita circular el radi de la qual ens dirà de quin ió es tracta. En aquest cas tornant a aplicar la segona llei de Newton hem de igualar la força centrípeta amb la força magnètica. $M \cdot v^2/R = Q \cdot v \cdot B \rightarrow R = M \cdot v/Q \cdot B$. Per tant el radi només dependrà de la relació massa/càrrega, ja que els altres són factors coneguts com ja s'ha dit anteriorment.
- ICP-AES: És una tècnica analítica a la flama que detecta metalls. Conté un plasma que és ionitzat, fent-lo elèctricament conductor. Una bomba peristàltica proporciona la mostra a un nebulitzador per posteriorment ser introduïda a la flama. La mostra col·lisió amb els electrons i ions del plasma i es divideix en ions, emetent radiació d'unes longituds d'ona característiques. Després de separar la llum per longituds d'ona, la intensitat de cada longitud d'ona és mesurada amb un tub fotomultiplicador, i la intensitat de cada longitud d'ona es compara amb concentracions conegudes d'elements.

2.3.1.3 OC (Carboni Orgànic) i EC (Carboni Elemental)

L'OC és la quantitat de carboni orgànic que es troba en una mostra. Inclou els HAP i pot tenir efectes mutagènics. Un exemple de HAP seria el benzo(a)pirè, del qual es pot trobar més informació a l'Annex 2.

L'EC és el carboni elemental format generalment per la combustió incompleta de bio-fuels, biomassa i combustibles fòssils. Es sol anomenar també BC, ja que tot l'EC és considerat BC quan és mesurat de forma òptica, però no tot el BC és EC, també hi ha espècies orgàniques considerades BC.

Les determinacions d'OC i EC van ser realitzades utilitzant un mètode termo-òptic amb un aparell anomenat Sunset Labs Carbon Analyzer.

2.3.2 Grimm

Els nivells de PM10 i PM2,5 eren contínuament mesurats per un comptador òptic de PM GRIMM model EDM 107.



Figura 2.3.2.1: Fotografia del GRIMM. Font: Pàgina web del GRIMM.

El GRIMM mesura la mida de les partícules a partir de la dispersió de la llum d'un làser. L'aire passa a través d'un feix de llum produïda per un díode làser. Com que

no hi ha calor a l'entrada, fins i tot l'aerosol i les partícules semi-volàtils poden ser identificades pel GRIMM. Cada recompte de partícules és passat a unitats de massa fent servir una equació de densitat de partícules i les dades són convertides a PM10 i PM2,5 i PM1. Es un aparell de molta qualitat ja que no necessita atenció continua, es pot deixar funcionar per llargs períodes tot i que s'ha de revisar que estigui funcionant. Les dades d'aquest aparell s'han fet servir per realitzar el gràfic 3.3.1. (Pàgina 41)

2.3.3 MAAP

Els nivells de BC eren mesurats per un fotòmetre d'absorció multi angular (MAAP, de l'anglès MultiAngle Absorption Photometer) fabricat per Thermo ESM Andersen Instruments. L'aparell té una entrada de PM10 que funciona cada minut, per tant té dades minutals.

L'aparell es basa en el principi d'atenuació de la llum per absorció, reflexió i dispersió de les partícules en una cinta mòbil. Mesura l'absorbància de les partícules dipositades en la cinta mòbil fent mesures de transmitància i reflectància des de diferents angles, convertint-ho posteriorment en valors de concentració de BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

El MAAP ha estat fet servir per realitzar el gràfic 3.3.2. (Pàgina 42)

2.3.4 MicroAeth® Model AE51

És un aparell de butxaca que serveix per mesurar BC. L'aparell té una resolució de mesura de $0,001 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i una precisió de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El temps de mesura és variable, a elecció de l'investigador. Té unes dimensions de 117mm de llargada, 66mm d'amplada i 38 mm de profunditat. Aspira 50, 100, 150, o $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'aire, que passa a través d'un filtre de 3mm de diàmetre. A mesura que l'aire passa a través del filtre, les partícules queden retingudes gradualment al filtre creant un punt gris de

3mm de diàmetre. Una font de llum LED de longitud d'ona de 880 nm travessa el filtre en aquest punt i a l'altra banda del filtre es mesura la quantitat de llum que arriba amb un detector fotodíode. L'absorbància (atenuació de la llum) es mesura relativament a un altre punt adjacent del filtre (referència). L'acumulació gradual d'aquestes partícules que tenen una gran absorció òptica dona lloc a un augment de l'atenuació d'un període al següent. L'electrònica i el microprocessador de l'equip converteix aquest increment de l'atenuació en concentració en massa de BC, ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) utilitzant la absorbància coneguda per unitat de massa del BC. Després d'un cert període de mesura el filtre ha de ser reemplaçat per un de nou.

El MicroAeth® Model AE51 ha estat fet servir per la realització del mapa 3.4.1. (pàgina 43)



Figura 2.2.1: Fotografia del MicroAeth® Model AE51 (Li falta el tub que aspira l'aire). Font: AethLabs

3. Resultats

3.1 Concentracions de PM10, PM2,5 i els seus respectius EC i OC

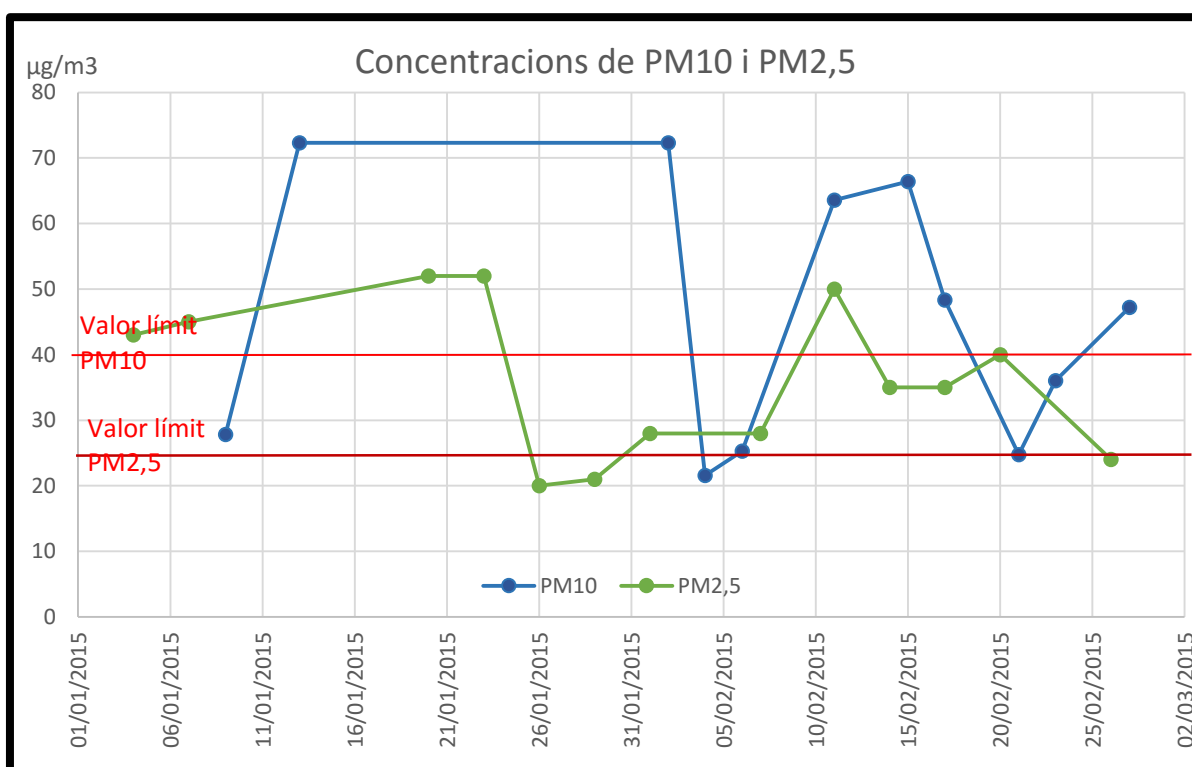


Figura 3.1.1: Gràfic on es pot veure els nivells de PM10 i PM2,5 durant el període mesurat. Font: Elaboració pròpia.

Al gràfic 3.1.1 es pot veure la mitjana diària de PM10 i PM2,5 de diferents dies, fet que ens permet orientar sobre el nivell del PM10 i PM2,5 a Manlleu.

També es pot veure el valor límit anual que estableix el Reial Decret 102/2011, 25µg/m³ el PM2,5 i 40µg/m³ el PM10, tot i que aquest valor límit és en base a la mitjana anual i en aquesta gràfica es mostren dies puntuals.

En el cas del PM_{2,5} es van realitzar mesures en 13 dies, 10 dels qual superaven el valor límit anual (77% dels dies). Això ens indica que a Manlleu hi ha altes concentracions de PM_{2,5} durant aquest període.

El PM₁₀ es va mesurar 11 dies, amb 6 superacions del valor límit (54% dels dies), un percentatge més baix que el del PM_{2,5}, però hi ha superacions que gairebé dupliquen el valor límit anual.

Com ja s'ha citat anteriorment el PM₁₀ també té un límit diari, de 50µg/m³, que es pot superar un màxim de 35 dies per any, equivalent a un 9,58% dels dies mesurats. El valor diari s'ha superat 4 dies dels 11 mesurats (36%). Per tant, estem davant d'una superació (provisional, ja que no s'ha mesurat tot un any) també de límit diari en el període mesurat. Com es pot veure en la següent equació, si es mantinguessin aquests valors de PM₁₀ tindríem 132 superacions del límit diari en un any, triplicant el nombre de superacions del valor límit diari.

$$\frac{4 \text{ superacions}}{11 \text{ dies}} \times 365 \text{ dies} = 132 \text{ superacions del límit diari}$$

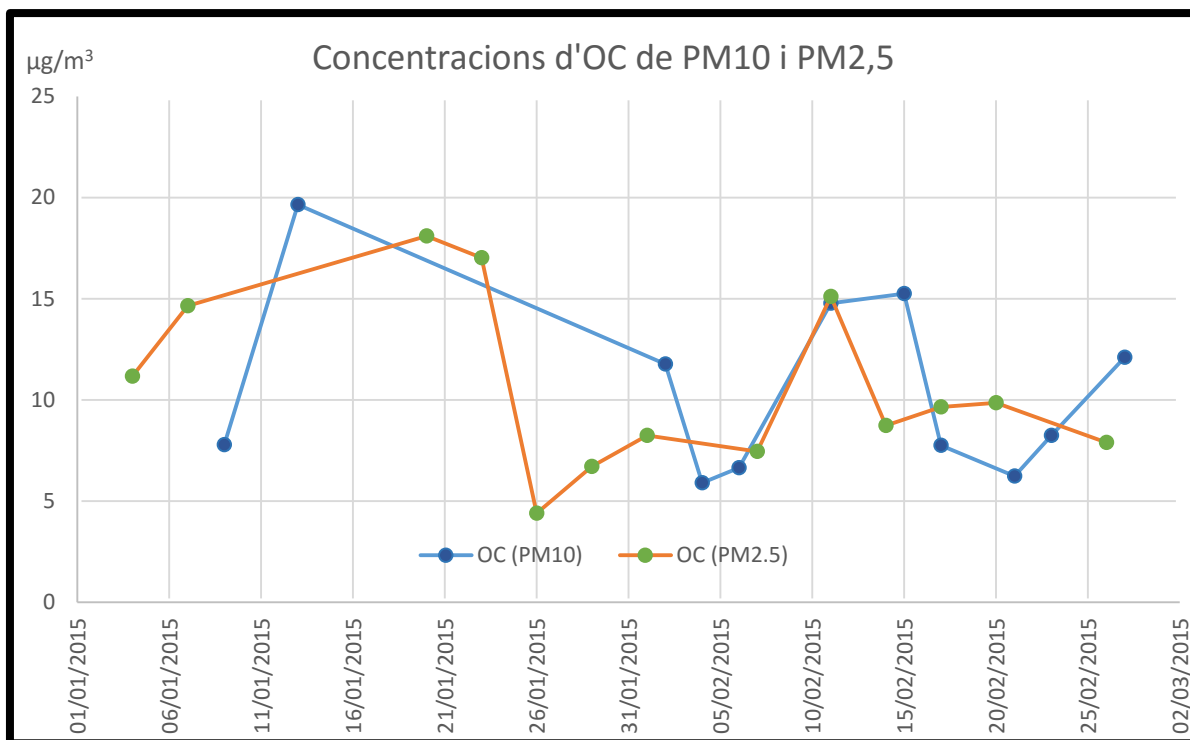


Figura 3.1.3: Concentracions d'OC de PM10 i PM2,5. Font: Elaboració pròpia

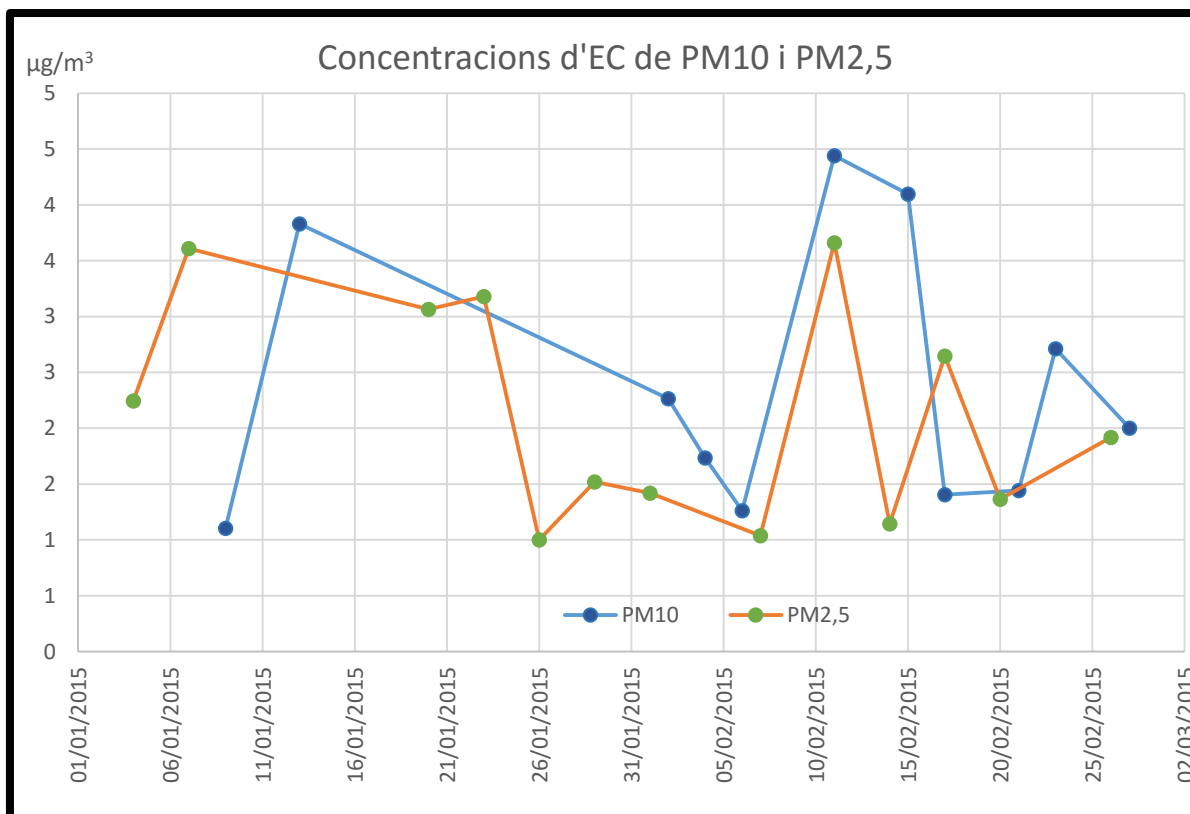


Figura 3.1.4: Concentracions d'EC de PM10 i PM2,5. Font: Elaboració pròpia

A les figures 3.1.3 i 3.1.4 es pot veure les concentracions d'OC i EC de PM10 i les concentracions d'OC i EC de PM2,5. Comparant-les amb les concentracions de PM10 i PM2,5 totals, es pot apreciar que els gràfics són semblants. Per tant podem concloure que les principals fonts estan relacionades amb OC i EC, és a dir processos de combustió.

	Mitjana ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Desviació estàndard ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mínim ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Màxim ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PM10	46,0	19,0	21,6	72,3
OC	10,6	3,5	5,9	15,3
EC	2,4	1,2	1,1	4,4
PM2.5	36,4	11,6	20,0	52,0
OC	10,7	4,2	4,4	18,1
EC	2,1	1,0	1,0	3,7

Figura 3.1.2: Mitjana, desviació estàndard, mínim i màxim del PM10, PM2,5 i els seus respectius OC i EC

A la taula 3.1.2 es pot observar la mitjana, la desviació estàndard, el mínim i el màxim de PM10, PM2,5 i els seus respectius OC i EC.

Durant el període mesurat s'ha superat el valor límit de PM10 i PM2,5 ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivament). Tot i que només és un valor indicatiu ja que no és una mitjana anual, es pot veure el gran problema que té Manlleu amb el PM.

Aquestes dades són unes clares indicadores del gran ús que es fa de biomassa a Manlleu, ja que a Barcelona no s'ha superat els valor límit de PM10 i PM2,5 tot i tenir més trànsit.

A partir de les dades es pot observar que la concentració d'OC del PM2,5 és molt similar a la del PM10. Cal tenir en compte que les mesures de PM10 i PM2,5 no es realitzaven el mateix dia, però també que la majoria de l'OC és inferior a 2,5 micròmetres, per això es troba concentrat a la fracció de PM2,5 (que està inclosa en el PM10).

3.2 Composició química del PM10 i el PM2,5

3.2.1 Composició del PM10

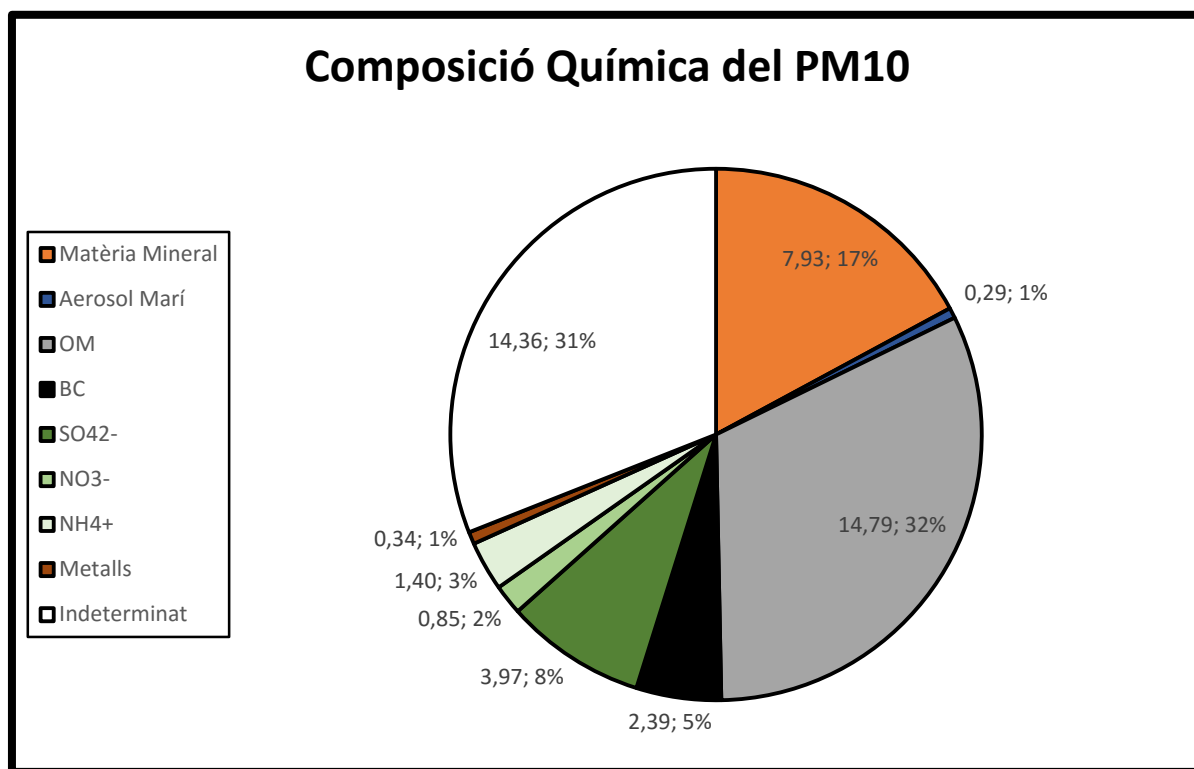


Figura 3.2.1: Composició química del PM10 en les mesures realitzades del 9 de Gener al 27 de febrer de 2015.
Font: Elaboració pròpia

Al gràfic 3.2.1 es pot veure la composició química mitjana del PM10 en el període estudiat. S'ha de tenir en compte de que una part del PM10 no es pot determinar, ja que és principalment humitat.

En el primer lloc d'aportació a la fracció de PM10 a Manlleu hi tenim la matèria orgànica (OM, de l'anglès Organic Matter). Aquest valor s'obté multiplicant el valor de OC per un factor que és característic de cada zona i que depèn de la intensitat de trànsit. En aquest cas es va fer servir el factor de 1,4 ja que Manlleu és una ciutat amb una intensitat mitjana de trànsit. Una concentració tan alta pot ser deguda al trànsit rodat.

En segon lloc tenim la matèria mineral, formada per els carbonats (CO_3^{2-}), potassi (K), magnesi (Mg), pentòxid de fòsfor (P_2O_5), i sodi (Na). La procedència de la

matèria mineral és variada però no té perquè ser antropogènica, pot provenir de l'erosió per part del vent o de episodis d'intrusió de pols sahariana.

En tercer lloc tenim els sulfats (SO_4^{2-}), normalment formats a l'atmosfera a partir de SO_2 emès en activitats industrials i en els vaixells, però també format a partir de les emissions de volcans.

En quart lloc hi ha el BC, del qual ja s'ha parlat anteriorment. Concentracions altes de BC indiquen la presència de molt trànsit o un gran ús de biomassa.

En cinquè i sisè lloc hi ha els nitrats (NO_3^-) i l'amoni (NH_4^+). Ambdós són formats a partir de les reaccions d'altres gasos com l' NO_2 i l' NH_3 . Solen ser emesos en activitats agro-pecuàries i per purins.

En setena posició hi ha els metalls. Es va mesurar els següents metalls: liti (Li), beril·li (Be), fòsfor (P), escandi (Sc), titani (Ti), vanadi (V), crom (Cr), manganès (Mn), cobalt (Co), níquel (Ni), coure (Cu), zinc (Zn), gal·li (Ga), germani (Ge), arsènic (As), seleni (Se), rubidi (Rb), estronci (Sr), itri (Y), zirconi (Zr), niobi (Nb), molibdè (Mo), cadmi (Cd), estany (Sn), antimoni (Sb), cesi (Cs), bari (Ba), lantani (La), ceri (Ce), praseodimi (Pr), neodimi (Nd), samari (Sm), gadolini (Gd), europi (Eu), terbi (Tb), disprosi (Dy), holmi (Ho), erbi (Er), tuli (Tm), iterbi (Yb), luteci (Lu), hafni (Hf), tàntal (Ta), tungstè (W), tal·li (Tl), plom (Pb), bismut (Bi), tori (Th) i urani (U). Tot i el baix percentatge de metalls respecte als altres components del PM10 s'ha de tenir molta cura amb els metalls, perquè són molt perjudicials per la salut fins i tot en concentracions baixes.

Finalment en vuitena posició per ordre de massa hi ha l'aerosol marí. Les partícules d'aerosol marí poden ser formades de dues maneres: trencament de les bombolles d'aire a l'arribar a la superfície del mar o per l'agitació causada pel vent en la superfície aquàtica. El principal component de l'aerosol marí és el clorur de sodi (NaCl), tot i que també hi ha altres clorurs i sulfats com clorur de magnesi (MgCl), sulfat de magnesi (MgSO_4) o sulfat de sodi (Na_2SO_4). A Manlleu l'aerosol marí no és un dels principals components del PM10 (0,29 µg, un 1% del total) perquè no és una ciutat costanera, i, encara que ho fos, l'aerosol marí no és tòxic i no sol comportar grans concentracions de PM10.

3.2.2 Composició del PM_{2,5}

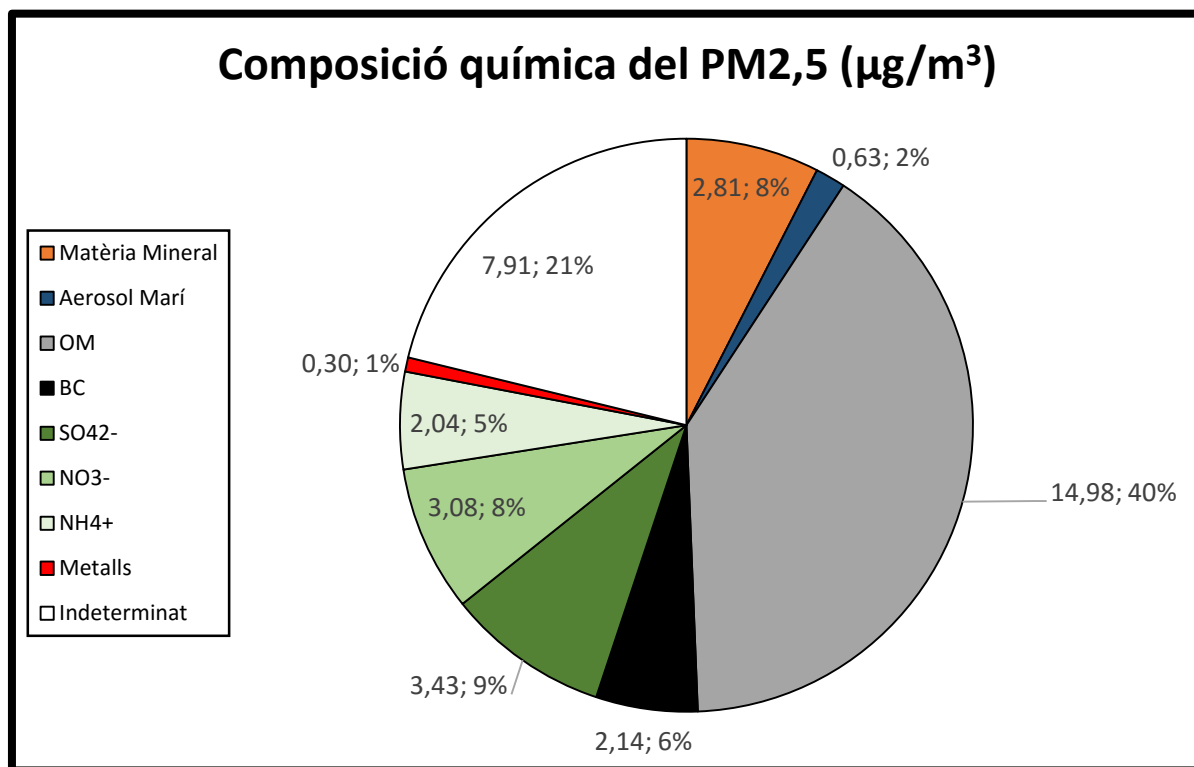


Figura 3.2.2: Composició química del PM_{2,5} en les mesures realitzades del 4 de gener al 26 de febrer de 2015.
Font: Elaboració pròpia.

Al gràfic 3.2.2 es pot veure la composició química del PM_{2,5} en el període mesurat. No ens centrarem tan específicament a descriure els elements que componen el PM, ja que ja s'ha fet anteriorment amb el PM₁₀, per tant en aquest apartat s'establirà una comparació entre la composició del PM₁₀ i el PM_{2,5}.

Com es pot veure comparant els dos gràfics, hi ha components que aporten més massa al PM_{2,5} que al PM₁₀, (per exemple: aerosol marí, matèria orgànica, nitrat i amoni) fet que no hauria de ser possible. Això és a causa de que les mesures de PM₁₀ i PM_{2,5} no van ser simultànies, sinó en dies diferents perquè el PM₁₀ inclou el PM_{2,5}, per tant no podria succeir aquest fet.

Una de les principals diferències entre la composició química del PM₁₀ i la del PM_{2,5} és que en el PM_{2,5} la matèria mineral representa una part menys significativa del

total, això és a causa de que la matèria mineral sol tenir un diàmetre major a 2,5 micres.

La resta de percentatges són bastant semblants en el PM10 i el PM2,5 a excepció d'un lleuger augment en el percentatge de matèria orgànica en el PM2,5.

3.3 Variabilitat semi-horària de les concentracions de PM10, PM2,5 i BC

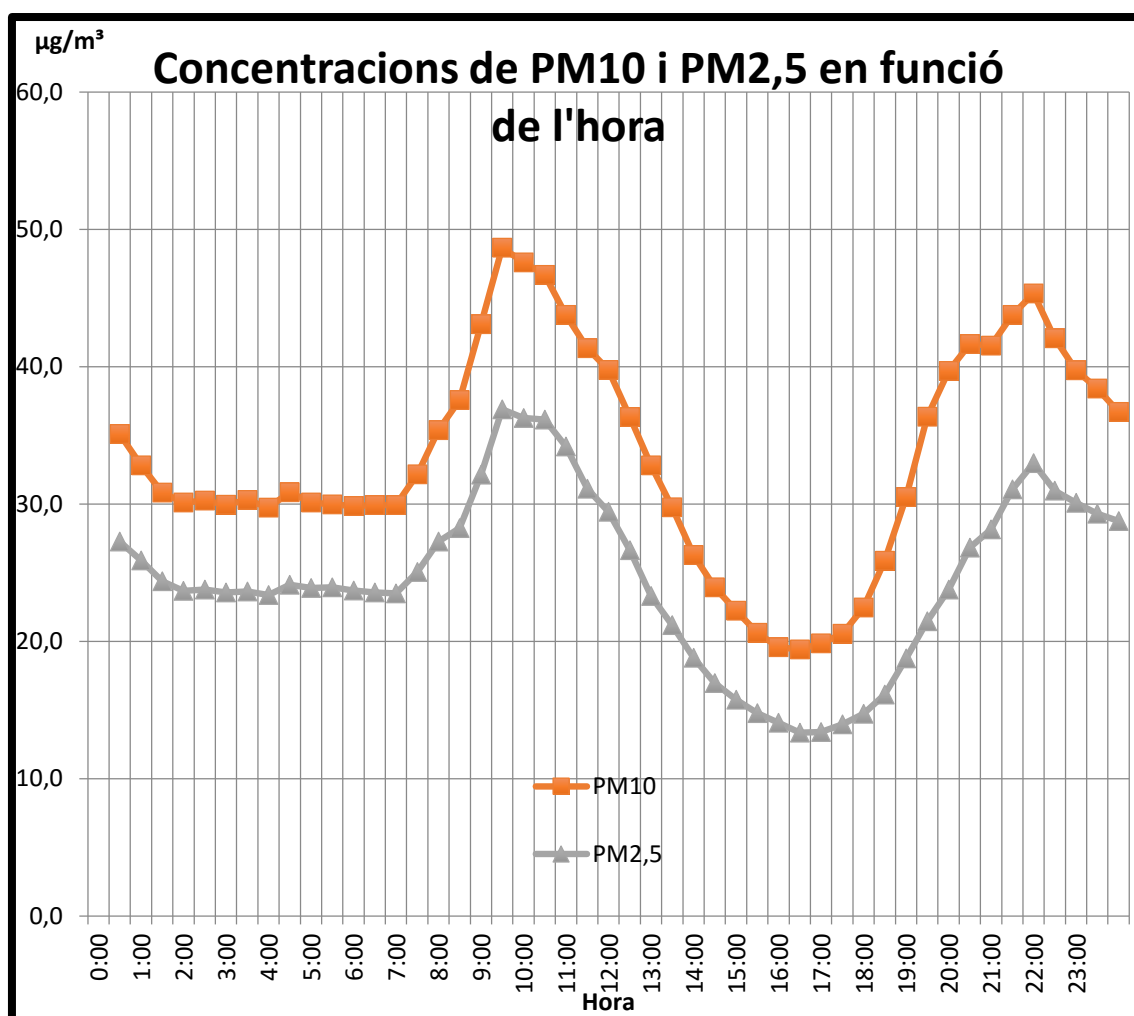


Figura 3.3.1: Variabilitat de la concentració de PM10 i PM2,5 durant el dia amb valors cada mitja hora.. Font: Elaboració pròpia.

A la figura 3.3.1 podem veure les mitjanes de cada mitja hora en el període que va del 14 de gener del 2015 al 19 de març del 2015. Com era previst hi ha dos pics, ja

que són hores de màxima emissió a causa del trànsit, la indústria i l'activitat en general. A aquest fet se li suma la poca dilució de les partícules per acció del vent a causa de la inversió tèrmica a què estem sotmesos en aquesta zona, fet que provoca concentracions altes.

Com es pot veure, no hi ha cap hora amb un augment o amb una disminució de només PM_{2,5}, sol ser bastant proporcional la concentració de PM₁₀ amb la concentració de PM_{2,5} a Manlleu.

L'hora amb una concentració mitjana de PM₁₀ més alta és les 9:30, mentre que l'hora amb una concentració de PM₁₀ més baixa és les 16:30.

La concentració màxima i mínima de PM_{2,5} coincideix amb la de PM₁₀, fet que demostra la gran relació que hi ha entre els nivells de PM_{2,5} i els de PM₁₀.

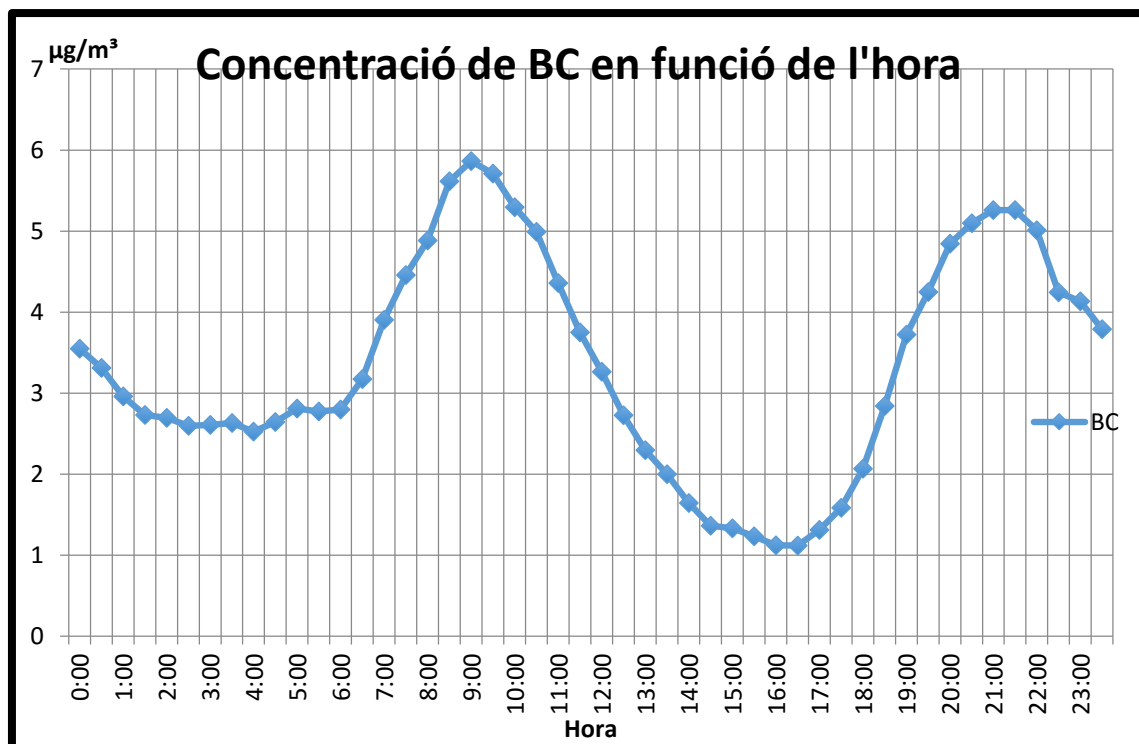


Figura 3.3.2: Variabilitat de la concentració de BC durant el dia amb valors cada mitja hora. Font: Elaboració pròpia.

A la figura 3.3.2 està representat la variabilitat semi horària del BC. Com es pot veure comparant-la amb la variabilitat de PM₁₀ i PM_{2,5} hi ha molta similitud en els pics. Tot i no poder donar dades clares dels emissors de PM a Manlleu, ens permet fer

una idea de que els possibles causants de concentracions tan altes estan en la franja horària dels pics. Com ja hem dit, amb aquestes dades no es pot assenyalar ni a la biomassa ni al trànsit, però Manlleu no és una ciutat amb el suficient trànsit com per tenir nivells tan alts de PM.

3.4 Concentració de BC en funció de la situació a Manlleu

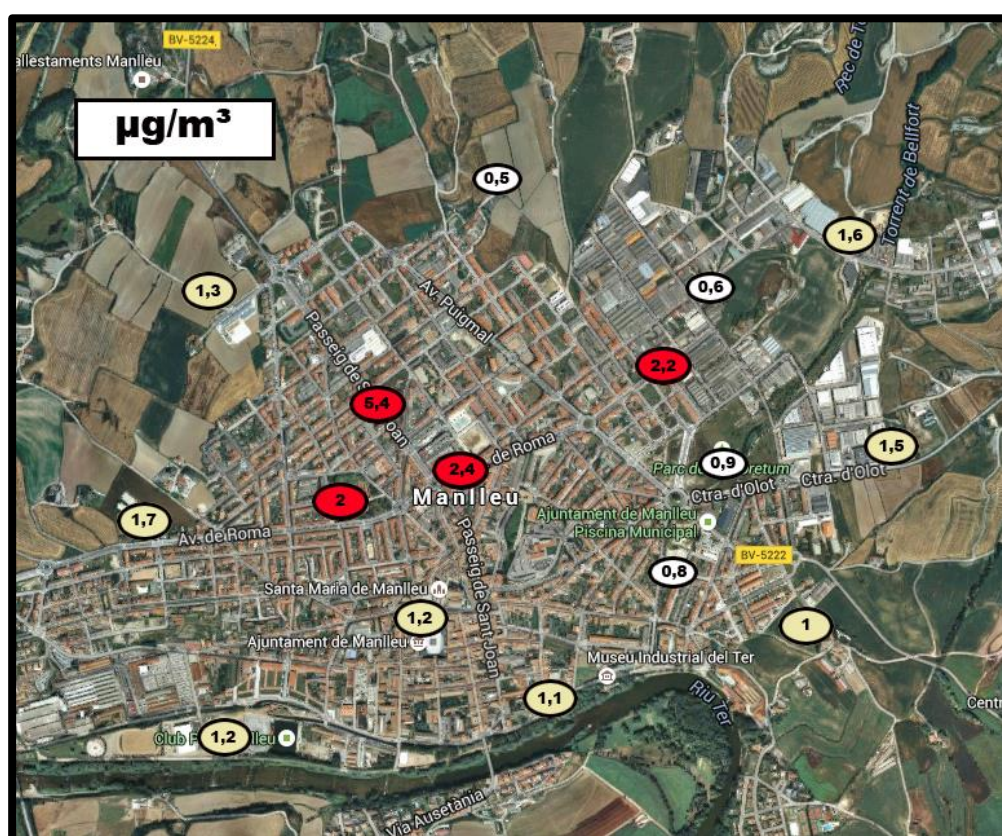


Figura 3.4.1: Mapa en el qual es mostra la concentració de BC en diferents llocs de Manlleu. Font: Elaboració pròpia.

A la figura 3.4.1 es pot veure la variabilitat espacial de la concentració de BC. S'ha indicat en color blanc els punts que no superen $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, en color ocre els punts amb valors entre 1 i $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ i en vermell els punts que superen els $2\mu\text{g}/\text{m}^3$.

El valor més destacable és el de $5,4\mu\text{g}/\text{m}^3$, ja que duplica el segon valor més alt, $2,4\mu\text{g}/\text{m}^3$. Aquest fet podria ser a causa de la "gran" (gran per ser Manlleu) acumulació

de cotxes de la zona, tot i que també podria venir de l'ús de biomassa per la calefacció, ja que hi ha moltes cases en aquella zona i també hi ha els Pisos Garcia, on hi viu molta gent i on és possible que es faci ús de la biomassa en detriment del gas natural.

També creiem destacable que anant cap a l'est hi ha un valor de $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, però també es pot veure valors igual d'allunyats del centre de Manlleu en color blanc, fet que demostra que probablement hi ha emissions causades per la indústria.

Com es pot observar si es mira els dos punts que estan més a l'est ($1,6$ i $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), són zones industrials allunyades del centre, fet que comporta que hi hagi poques emissions degudes al trànsit o l'ús de biomassa per escalfar-se, per tant aquests valors podrien estar causats per activitats industrials. Tot i això, no són valors molt alts en comparació amb els del centre de Manlleu, per tant, tot i ser valors en "ocre", no són tant destacables com el valor de $5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, per exemple.

Els valors en blanc ens demostren que les concentracions de BC poden baixar ràpidament si ens desplaçem, per tant això ens indica que hi ha grans fonts d'emissió de BC al centre, i, descartant la indústria, només ens queda el trànsit i l'ús de biomassa per escalfar-se.

Els tres valors que estan més al sud ens han sorprès, ja que no hi ha molt trànsit al voltant del passeig del Ter, és una zona verda en la qual tampoc hi pot haver gaire gent fent ús de biomassa, així que haurien d'haver sortit valors per sota de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

4. Conclusions

Després de la realització d'aquest treball sobre la contaminació atmosfèrica hem pogut arribar a les conclusions següents:

- ❖ La contaminació per partícules crea molts problemes per la salut, per tant s'haurien de prendre moltes mesures per evitar que sigui un paràmetre crític a Catalunya i la Plana de Vic.
- ❖ Tot i no estar relacionat amb la contaminació per partícules, s'ha pogut veure que hi ha nivells molt alts d'ozó a Osona, però no per culpa dels habitants d'aquí, sinó per les emissions de NO₂ de una zona més transitada com Barcelona i les condicions d'Osona.
- ❖ El BC és un component del PM de gran importància, ja que té una doble acció, és perjudicial per la salut i pel canvi climàtic.
- ❖ Hi ha una part del PM la qual no es pot reduir, l'emesa de forma natural. Com ja s'ha explicat en aquest treball l'aerosol marí, la intrusió sahariana, l'erosió de matèria mineral, el sulfat emès pels volcans, incendis forestals causats per llamps, són fenòmens que no tenen un causant humà, per tant de moment no s'hi poden aplicar gaires mesures
- ❖ Una de les principals causes de la contaminació per partícules és el trànsit, per tant s'haurien d'incentivar més mesures per fer els vehicles més nets i donar més facilitats perquè tothom pugui fer ús del transport públic.
- ❖ Una altra mesura relacionada amb els vehicles que es podria aplicar seria la no-publicitat dels cotxes dièsel, ja que tot i que emeten menys CO₂ emeten més PM i NO₂, dos paràmetres crítics a Catalunya al 2014 i molt perjudicials per la salut
- ❖ També és un factor molt important en la contaminació atmosfèrica la crema de biomassa, ja que emet PM i BaP, entre d'altres (per més informació del BaP mirar Annex 2).
- ❖ En el cas de triar la biomassa com a font d'energia s'hauria de realitzar la combustió en una caldera adient i amb pèl·lets certificats.
- ❖ Els nitrats i sulfats també són un problema greu i visible en el PM de Manlleu, per tant s'hauria de mirar de reduir les emissions industrials i la presència de purins, ja que aquest últim punt ha estat sempre molt present a Osona.

Pel que respecta als resultats de les mesures les conclusions són:

- ❖ En el període mesurat la mitjana diària de PM10 ha estat 46,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, el mínim 21,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i el màxim 72,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El valor establert pel Reial Decret 102/2011 és de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ com a mitjana diària, per tant ens trobem en una superació provisional del límit permès durant el període estudiat, amb fins i tot un valor que gairebé duplica els 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ permesos.
- ❖ En el període mesurat la mitjana diària de PM2,5 ha estat de 36,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, el mínim 20,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i el màxim 52,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El valor establert pel Reial Decret 102/2011 és de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, per tant ens trobem en una superació provisional del límit permès durant el període estudiat, amb un valor que fins i tot duplica els 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ permesos.
- ❖ Al haver-se detectat una correlació entre els nivells de PM i els seus nivells d'OC i EC, podem concloure que els alts nivells de PM són per processos de combustió.
- ❖ El PM10 de Manlleu durant el període estudiat té una composició química mitjana de: matèria orgànica (32%), matèria mineral (17%), sulfat (8%), carboni negre (5%), amoni (3%), nitrats (2%), aerosol marí (1%), metalls (1%) i un 31% de la massa indeterminada.
- ❖ El PM2,5 de Manlleu durant el període estudiat té una composició química mitjana de: matèria orgànica (40%), sulfat (9%), matèria mineral (8%), nitrat (8%), carboni negre (6%), amoni (5%), aerosol marí (2%), metalls (1%) i un 21% de la massa indeterminada.
- ❖ Pel que fa a la variabilitat semi-horària de les concentracions de PM10, PM2,5 i BC s'ha pogut observar dues hores en les quals hi havia concentracions més altes, entre les 9:00 i les 10:00 i entre les 21:00 i les 22:00 en el cas del PM10 i el PM2,5. Pel que fa al BC s'han pogut observar mes o menys les mateixes hores "punta" però en el cas del BC una mica més d'hora.
- ❖ En les mesures de BC en diferents punts de Manlleu les concentracions més altes han estat les de la zona on es creua el Passeig de Sant Joan amb l'Avinguda de Roma. També es remarcable que en zones més allunyades del centre cap a l'est hi hagi valors més alts que en zones més properes al centre, aquest fet demostra que en aquella zona hi ha emissió no deguda al trànsit.

5. Bibliografia

AethLabs (2009). *MicroAeth® Model AE51 operating manual*

Aficionados a la Mecànica. (2012). *Gases de escape y sistemas de anticontaminación*. Consultat el 17 de maig de 2015, des de www.aficionadosalamecanica.net/emision-gases-escape.htm

Alaska Native Village Air Quality. (2010). *Road Dust*.

Amato, F. (13-07-2015). Jornada sobre la qualitat de l'aire urbà. Xerrada sobre mesures de millora de la qualitat de l'aire.

Astromía. (2015). *Estratosfera*. Consultat el 27 de juliol de 2015, des de www.astromia.com/glosario/estratosfera.htm

Australian Government (2015). *Hydrogen Sulfide*. Consultat el 6 d'abril de 2015, des de <http://www.npi.gov.au/resource/hydrogen-sulfide>

Australian Government (2015). *Methyl Bromide*. Consultat el 6 d'abril de 2015, des de <http://www.environment.gov.au/atmosphere/ozone/ods/methylbromide/index.html>

Buxaweb. (2015). *La Revolució Industrial*. Consultat el 28 de juliol de 2015, des de www.buxaweb.com

Cary, B., & Smith, D. (2003). *What is Elemental Carbon and How Do Definitions Differ for Different Applications? Speciation of Carbon Aerosol*.

Chicón, L. (2014). *Ozono atmosférico*.

Cwasplua. (2015). *Clorofluorcarburos (CFC o CIFC)*. Consultat el 17 de maig de 2015 des de <https://cwasplua.wordpress.com/clorofluorcarburos-cfc-o-clfc/>

Departament d'Estadística. (2011). *INFORMES ESTADÍSTICS*. Cens de vehicles de la ciutat de Barcelona.

Departament d'Estadística de l'Ajuntament de Barcelona. (2006). *Densitat de vehicles*.

Departament de Territori i Sostenibilitat. (2014). *Conceptes clau*. Consultat el 15 de abril de 2015, des de http://mediambient.gencat.cat/ca/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laire/conceptes_clau/

EcuRed. (2015). *Tetracloruro de carbono*. Consultat el 29 de maig de 2015 des de http://www.ecured.cu/index.php/Tetracloruro_de_carbono#Aplicaciones

Epa. (2015). *Understanding Particle Pollution*, 2-9. Consultat el 3 de juny de 2015 des de http://www.epa.gov/air/airtrends/aqtrnd04/pmreport03/pmunderstand_2405.pdf

EPA. (1993). *Report To Congress on Hydrogen Sulfide Emissions Associated With The Extraction Of Oil And Natural Gas*, 111.

EPA. (2007). *Benzo(a)pyrene (BaP)*.

EPA. (2013). *Particulate Matter (PM)*. Consultat el 14 de juliol de 2015, des de www.epa.gov/pm/basic.html

EPA. (2014). *Nitrogen Dioxide*. Consultat el 16 de juliol de 2015, des de www.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/health.html

Generalitat de Catalunya (2014). *La qualitat de l'aire a Catalunya – anuari 2014*.

Generalitat de Catalunya (2011). *Informe relatiu al comportament de l'ozó troposfèric a Catalunya*.

Govern de les Illes Balears. (2015). *Compostos Orgànics Volàtils*. Consultat el 17 de maig de 2015, des de www.caib.es

GRIMM Aerosol Technik GmbH & Co. KG. (2015). *GRIMM*. Consultat el 20 de setembre de 2015, des de <http://www.grimm-aerosol.com/>

IARC. (2010). *BENZO[a]PYRENE*.

IDESCAT. (2014). *Manlleu*. Consultat el 21 de juliol de 2015, des de <http://www.idescat.cat/emex/?id=081120#h0>

Institut d'Estudis Catalans. (2015). *Diccionari de la Llengua Catalana*. Consultat en diverses dates del 2015, des de <http://dlc.iec.cat/>

International Programme on Chemical Safety. (1990). *FULLY HALOGENATED CHLOROFLUOROCARBONS*. Consultat el 25 de maig de 2015 des de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc113.htm>

Junta de Andalucía (2014.). *Ácido Sulhídrico*. Consultat el 6 d'abril de 2015, des de <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/ozono>

Karanasiou, A (13-07-2015). Jornada sobre la qualitat de l'aire urbà. Xerrada sobre la contribució de AIRUSE-LIFE+

Knight, L., & Erin, P. (2005). *Death by Sewer Gas: Case Report of a Double Fatality and Review of the Literature*. The American Journal of Forensic Medicine and Pathology, 183.

Lim, S. S; Vos, T; Flaxman, A. D; Danaei, G; Shibuya, K; Adair-Rohani, H; Ezzati, M; et.al. (2012). *A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010*. The Lancet, 380(9859),p. 2224-2260. Pagina web de l'estudi: [http://doi.org/10.1016/S0140-6736\(12\)61766-8](http://doi.org/10.1016/S0140-6736(12)61766-8)

McPherson, W. (1913). *Laboratory Manual*.

Ministerio De La Presidencia. (2011). *Real Decreto 102/2011*, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Multilingual Formulae. (2015). *Absorbància*. Consultat el 15 d'abril de 2015, des de www.mformulae.epsem.upc.edu/organitzacio-de-la-produccio/quimica/absorbancia-1

Querol, X. (13-07-2015). Jornada sobre la Qualitat de l'Aire Urbà. Xerrada sobre el problema de la qualitat de l'aire.

Querol, X. Alastuey, A. Moreno, T. Viana, M. Pey, J. Pandolfi, M. Minguillon, M C. Pérez, N. Amato, F. Cusack, M. Reche, C. Moreno, N. Targa, J. (2010). *Source*

contributions to ambient levels of NO₂ & PM (main focus BCN): Sources and strategies to take into account for the improvement of air quality.

Rivas, I., Viana, M., Moreno, T., Pandolfi, M., Amato, F., Reche, C., ... Querol, X. (2014). *Child exposure to indoor and outdoor air pollutants in schools in Barcelona, Spain*. *Environment International*, 69, p.200-212.

<http://doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.009>

Skrtic, L. (2006). *Hydrogen Sulfide , Oil and Gas , and People ' s Health*. Energy.

Sunyer, J. (13-07-2015). Jornada sobre la Qualitat de l'Aire Urbà. Xerrada sobre perquè cal millorar la qualitat de l'aire.

Universidad de Granada. (2015). Química estratosférica. *La capa de ozono*.

University of Washington. (2013). *Tropospheric ozone and nitrogen oxides Global budget of tropospheric ozone Tropospheric O₃ Budget Jacob , Introduction to Atmospheric Chemistry*, p.1-13.

U.S.A Environmental Protection Waste (2015). *Best Management Practices to Prevent and Control Hydrogen Sulfide and Reduced Sulfur Compound Emissions at Landfills That Dispose of Gypsum Drywall*.

US EPA. (2012). *Report to Congress on Black Carbon*.

Watts, N; Adger, W. N; Agnolucci, P; Blackstock, J; Byass, P; Cai, W; Costello, A.; et.al. (2015). *Health and climate change: policy responses to protect public health*. *The Lancet*, 6736(15). Pàgina web: [http://doi.org/10.1016/S0140-6736\(15\)60854-6](http://doi.org/10.1016/S0140-6736(15)60854-6)

WHO. (2005). *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre*. Actualización mundial 2005, 25. Consultat en diferents dates del 2015, des de http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/es/

WHO. (2012). *Outdoor Air*. Consultat el 18 de julio de 2015, des de http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/en/

WHO. (2014). *Ambient (outdoor) air quality and health*. Consultat el 14 de mayo de 2015, des de www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/

WHO Regional Office for Europe. (2010). *WHO guidelines for indoor air quality. Nutrition journal*, 9, 454. <http://doi.org/10.1186/2041-1480-2-S2-I1>

Wikipedia. (2015a). *ICP-AES*. Consultat el 20 de setembre de 2015, des de https://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy

Wikipedia. (2015b). *ICP-MS*. Consultat el 20 de setembre de 2015, des de https://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry

WordReference. (2015). *Diccionari d'idiomes en línia*. Consultat el 17 de juny de 2015, des de www.wordreference.com

6. Glossari

Absorbància: $-\log_{10}\left(\frac{\text{Intenistat de llum abans de passar la mostra}}{\text{Intenistat de la llum després d'entrara la mostra}}\right)$ Valor numèric de l'absorció que es produeix quan la llum o qualsevol altra energia radiant travessa una substància.

Aerosol: Partícula petita dispersada en un gas.

Alvèol pulmonar: Concavitat a l'extrem dels bronquis on es produeix l'intercanvi d'oxigen.

Biomassa: Massa de matèria viva o no viva utilitzable com a font d'energia.

Catalitzador: Substància que modifica la velocitat d'una reacció química.

Cefalea: Mal de cap intens.

Combustió: Reacció d'oxidació acompanyada d'un despreniment de llum i de calor.

Compostos Orgànics Volàtils: Hidrocarburs que s'evaporen a temperatura ambient.

Contaminant: Substància estranya que es troba en un sistema en excés sobre la seva concentració natural d'equilibri.

Contaminant crític: S'entén per contaminant crític el contaminant que no compleix els valors establerts.

Edema pulmonar: Acumulació anormal de líquid en els pulmons.

Estratosfera: Capa de l'atmosfera que va desde uns 13 o 19km fins a uns 50km.

Partícula: Part petitíssima d'un cos.

Piròlisi: Divisió d'un compost en un o més a través de calefacció.

Radiació ultra-violada: Radiació amb una longitud d'ona entre 15 i 400 nm.

Revolució industrial: Conjunt de transformacions econòmiques basades en la introducció de màquines a la producció que va promoure un gran creixement a partir de la segona meitat del segle XVIII.

Smog: Paraula formada amb la combinació de smoke i fog (fum i boira). S'entén com la presència a l'aire d'aerosols.

Troposfera: Capa més baixa de l'atmosfera, situada entre el terra i 11km d'altura.

7. Acrònims

BaP: Benzo(a)pirè

BC: Black Carbon (Carboni Negre)

CFC: Clorofluorocarburs

CSIC: Consell Superior d'Investigacions Científiques

CREAL: Centre de Recerca en Epidemiologia Ambiental

EPA: Environmental Protection Agency (Agència de Protecció Ambiental)

HAP: Hidrocarburs Aromàtics Policíclics

IARC: International Agency for Research on Cancer (Agència Internacional per la Recerca en Cancer)

ICTJA: Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera

IDAEA: Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua

IDESCAT: Institut d'Estadística de Catalunya

LED: Light Emitting Diode (Díode Emissor de Llum)

LEZ: Low Emission Zones (Zones de Baixa Emissió)

PM: Particulate Matter

UFP: Ultra Fine Particles (Partícules ultra-fines)

WHO: World Health Organization (Organització Mundial de la Salut)

XVPCA: Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica

8. Agraïments

A Glòria Colom, tutora del treball, per tot el suport aportat durant tota la realització del treball.

A loar Rivas, per haver-me donat la idea del treball, haver-me donat accés a poder fer una part pràctica tant interessant i haver-se mirat, corregit i donat el seu punt de vista del treball com a experta en el tema.

A tot l'IDAEA-CSIC, en especial a Fulvio Amato, per haver-me acollit tant bé, haver-me explicat tant bé com funciona tot i per haver-me deixat formar part del seu projecte.

Als meus pares, per tot el suport i per haver exercit de "taxistes" en tots els viatges a Manlleu i a Vic.

9. Annexos

Annex 1. Història de la contaminació atmosfèrica

La contaminació atmosfèrica no és un fenomen del segle XXI, ja que és un fet que ha estat sempre present tot i haver-se agreujat durant els últims anys. En èpoques molt remotes, només era produïda de forma natural, com per exemple la resuspensió de la pols del terra, llamps cremant boscos, aerosol marí...

En aquest annex volem introduir les dates i fets més importants en aquest problema ambiental per ordre cronològic ascendent.

Any 500 A.C: Laozi, pensador xinès, es consciencia sobre el gran impacte de l'home en el medi ambient (especialment l'aire)

Any 4 A.C: Carta del filòsof Sèneca a un amic: Espero que estiguis content de l'efecte que ha tingut en la meva salut la decisió d'abandonar Roma. Tot just he sortit de la ciutat, dels fums emesos a les cuines, de la seva opressiva atmosfera, dels fums verinosos que hi ha als interiors, que ja he notat canvis en la meva condició.

Aquesta carta demostra com de contaminada era una ciutat molt poblada (Roma) fins i tot en èpoques pre-industrials.

1772: Hales- Analitza la pluja i s'adona que conté àcids. Posteriorment els científics s'adonaren de que principalment hi ha àcid nítric (HNO_3) i àcid sulfúric (H_2SO_4)

Segle XVIII: La Revolució Industrial genera canvis econòmics, socials i tecnològics i per tant un gran augment de les emissions industrials. Un de les claus de la Revolució Industrial quan es parla de contaminació atmosfèrica és l'expansió de l'ús de l'energia en les indústries i l'expansió de l'ús del carbó

Finals segle XIII: El Rei Eduard I d'Anglaterra prohibeix l'ús de carbó per evitar l'exposició a contaminació atmosfèrica, tot i això, la seva prohibició és ignorada.

1930: A la Vall del Riu Meuse van morir prop de 60 persones a causa de boira amb contingut de fluor. La causa de la mort va ser problemes respiratoris, per tant, com és d'esperar la mitjana d'edat dels morts és alta, uns 60 anys. A les emissions industrials se'ls va sumar la inversió tèrmica, fet que va evitar la dispersió dels contaminants, i va culminar amb les tràgiques morts ja esmentades.

1948: Un altre desastre causat per la inversió tèrmica va passar a Donora, Pennsilvania. El fluorur d'hidrogen i el diòxid de sofre emesos van formar smog (smoke+fog, fum+boira), que no es va dispersar fins que va ploure. Van morir 20 persones durant el període de smog, 50 un mes després i els hospitals calculen que més o menys un terç de la població va estar malalta a causa de l'smog. La causa de les morts va ser problemes respiratoris.

1950: Una emissió de sulfur d'hidrogen procedent d'una indústria de gas natural va sumar-se a una inversió tèrmica per causar 20 morts i 300 ferits a Poza Rica, Mèxic.

1952: Es van produir quatre dies de smog a Londres, causats per el gran ús dels combustibles fòssils. El fred va fer augmentar l'ús de carbó, fet que es va combinar amb una inversió tèrmica (com en gairebé tots els episodis greus en contaminació atmosfèrica) i va causar un dels episodis més importants en la història de la contaminació atmosfèrica, ja que va marcar un abans i un després. Van morir 12000 persones i unes altres 100000 van resultar malaltes.

1956: Com era d'esperar després de l'episodi de Londres, el govern anglès va fer el "British Clean Air Act" un conjunt de lleis per abolir les emissions atmosfèriques d'aquella època.

1970: Es va fer públic el "US Clean Air Act", un seguit de normes que controlaven les emissions fixes (industrials) i les mòbils (transport)

1970: Es forma la US EPA (United States Environmental Protection Agency, Agència de Protecció Ambiental estatunidenca)

1984: A Bhopal, India es va produir una fuga de 42 tones d'isocianat de metil, un pesticida. S'estima que van morir 20000 persones a causa de la fuga i unes altres 600000 van estar afectades.

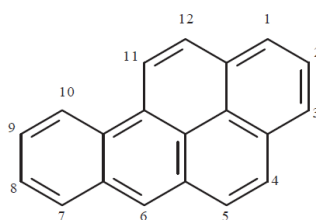
1996: Surten les “EU Air Quality Directives” unes directives europees en contaminació atmosfèrica.

2014: Hi va haver 11 ferits al produir-se una explosió quan accidentalment és va barrejar àcid nítric i clorur fèrric a Igualada. Es va formar un núvol tòxic i corrosiu que va obligar a tallar carreteres i confinar escoles.

2015: Molt recentment respecte a l'escriptura d'aquest treball ha sortit una notícia molt impactant relacionada amb la contaminació atmosfèrica. L'empresa automobilística Volkswagen tenia instal·lades modificacions en el software de control de les emissions de òxids de nitrogen (NOx). Aquest software els permetia emetre 40 vegades més NOx del permès. La quantitat permesa és 80 mg/km, per tant els cotxes amb modificacions poden emetre fins a 3,2 g/km de NOx. Càlculs han demostrat que aquesta modificació feta per Volkswagen comporta 330.000 tones de NOx emeses per any a tot el món.

Annex 2. BaP (Benzo(a)pirè)

El BaP és un compost de la família dels hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP) format per cinc anells aromàtics. La seva fórmula molecular és $C_{20}H_{12}$ i el seu pes molecular relatiu és de 252,31 grams.



Estructura del BaP. Font: IARC

El BaP es metabolitza i forma una estructura anomenada BaP-ADN, que interfereix en la replicació de l'ADN, augmentant el risc de diferents formes de càncer. Es considera que el BaP té un mode d'acció mutagènic, indueix a la formació de tumors.

El BaP es forma a partir de la combustió o piròlisi incompleta de materials amb contingut orgànic (amb contingut de carboni). Sol estar present en cigarrets, menjar fet a la brasa i en diversos processos industrials.

Cal destacar la gran concentració de BaP en els cigarrets, ja que contenen de 52 a 95 ng per unitat. Tot i això la màxima emissió és deguda a la crema de carbó, fusta o altres biomasses.

El límit respectiu al BaP és:

Objectiu	Paràmetre	Valor
Protecció humana	Mitjana anual	1 ng/m ³

Figura BaP: Límits respectius al BaP. Font: Reial Decret 102/2011

Aquest límit va esser superat a Manlleu al 2013, registrant un valor de 1,8 ng/m³, però no al 2014, ja que va registrar un valor de 0,8 ng/m³. No obstant, amb el BaP

passa el mateix que amb el PM, la WHO recomana valors més baixos. Segons ells el límit hauria de ser 0,12 ng/m³, per tant seguint el criteri de la WHO el BaP seria un contaminant crític a Manlleu.

Per evitar als nivells de BaP és recomanable no fer servir biomassa com a forma de produir calor.. Tot i que pel fet de ser biomassa (matèria orgànica) pot semblar una font d'energia neta i renovable no ho és, ja que com s'ha mencionat anteriorment comporta l'emissió de grans nivells de BaP.

També s'ha d'evitar menjar molt cremat, ja que conté altes concentracions de BaP.

*Nota: El BaP no ha superat els valors establerts en cap zona el 2014, però s'ha decidit dedicar-li un annex perquè el 2013 sí que va fer-ho, a l'estació de Manlleu, i el 2014 tot i tenir una reducció de gairebé el 50% segueix tenint nivells alts.

Annex 3. Estada a l'IDAEA

Durant la realització d'aquest treball es va poder realitzar l'Estada a l'Empresa a l'IDAEA (Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua), en la qual es va poder veure de primera mà com treballa un grup d'investigació i els seus investigadors. Es va signar un conveni de 70 hores distribuïdes en 14 dies, amb un horari de 9:30 a 14:30.

L'IDAEA és un grup de 174 investigadors que pertany al CSIC (Consell Superior d'Investigacions Científiques). Està situat al carrer Jordi Girona, 18-26 de Barcelona.



Instal·lacions de l'IDAEA. Font: Web del CSIC

En les pràctiques realitzades allà es va poder veure com treballa un grup d'investigació, entrar en contacte amb el seu laboratori i realitzar algun treball "de camp".

Al laboratori es van tallar filtres que ja havien estat exposats a la contaminació en quatre parts, una per mesurar els compostos solubles en aigua, una altra per

mesurar els no solubles, una altra pels compostos orgànics i una altra es guardava. (Més informació a l'apartat 2.3.1)



Aparell per tallar els filtres i filtre preparat per tallar. Font: Fotografia pròpia

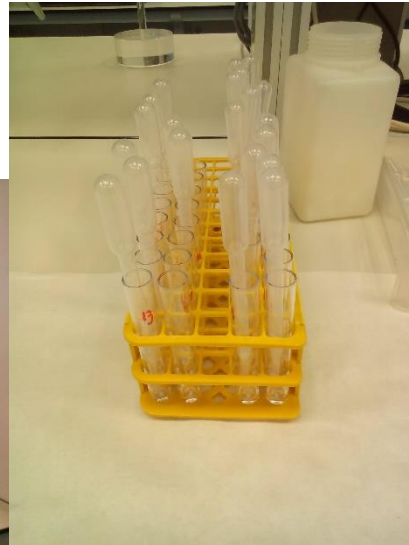
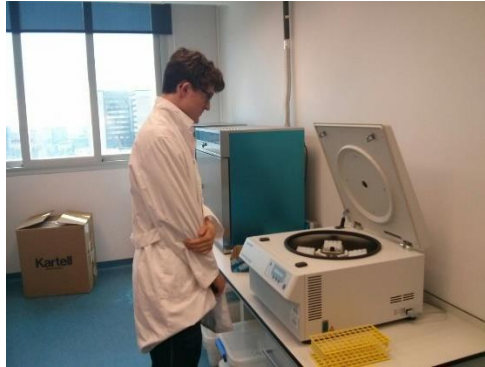
Llavors posàvem una quarta part del filtre en recipients, els qual omplíem amb 30 g d'aigua destil·lada.



Fotografia que mostra la balança, l'aigua destil·lada i els recipients del lixiviat. Font: Fotografia pròpia

Per la continuació del procés s'agafava el lixiviat i es posava en una estufa durant almenys 4 hores, per facilitar la solubilització i així millorar la determinació de sulfats, nitrats, clorur i amoni.

Una altra fracció del filtre es destinava a una digestió àcida (HF , HNO_3 , HClO_4), amb posterior evaporació dels àcids i determinació per mitja de l'ICP-AES i l'ICP-MS. Tot aquest procés està explicat ja a l'apartat 2.3.1.



En la primera fotografia es pot observar la centrifugadora i en la segona els tubs d'assaig ja pipetejats. Font: Fotografies pròpies

Durant l'estada al laboratori es va poder veure la gran importància que es dóna a la seguretat, ja que ens van realitzar una xerrada personal des del Govern Espanyol sobre seguretat als laboratoris i se'ns va fer entrega d'una sèrie de dossiers amb totes les normes i informació necessària en cas d'accident.

Una part molt important de la feina de laboratori era mantenir tots els recipients ben etiquetats i ordenats per evitar l'error i poder mesurar amb exactitud.



Recipients amb ordre i enumerats. Font: Fotografia pròpia

També es va poder assistir a la Jornada sobre la Qualitat de l'Aire Urbà: Causes, Efectes en la Salut i Possibles Solucions. En aquesta jornada feien xerrades experts en contaminació atmosfèrica. La primera xerrada la va fer Jordi Sunyer, co-director del CREAL (Centre de Recerca en Epidemiologia Ambiental), va explicar perquè cal millorar la qualitat de l'aire, una xerrada molt interessant que explicava les causes de la contaminació citant diferents estudis i també dades com el nombre de morts i malalts relatius a la contaminació. Després el seguia Xavier Querol, Professor d'Investigació de l'IDAEA amb una xerrada sobre el problema de la qualitat de l'aire, amb la qual feia una introducció sobre el problema de la qualitat de l'aire i també s'endinsava en profunditat amb els contaminants crítics a Catalunya. Després de la parada per fer el cafè, Fulvio Amato, investigador de l'IDAEA feia una xerrada sobre mesures de millora, en la qual explicava les actuals mesures, si estan funcionant o no, i possibles mesures a aplicar en el futur. Per acabar, Angeliki Karanasiou, investigadora de l'IDAEA ens explicava la contribució del projecte AIRUSE-LIFE+, projecte de diferents països del sud d'Europa per lluitar contra la contaminació atmosfèrica.

Sovint a l'IDAEA realitzen projectes que no són "rutinaris". Es va poder veure de primera mà un projecte conjunt amb un equip nordcoreà liderat per Hang-Ho-Ahn, un enginyer electroquímic que compta amb més de 40 patents. En aquesta ocasió el nordcoreà va dissenyar uns equips (Optical Particle Counter, Scanning Mobility Particles Sizer SMPS, Analitzador de VOCs) que en condicions normals haguessin pesat molt, però els va fer tant lleugers que es van poder penjar d'un globus d'heli de 27 m³. L'objectiu era poder mesurar la contaminació de Vic (des de l'institut Jaume Callís) en una columna vertical, per veure la variació dels nivells de contaminació depenent de l'alçada.

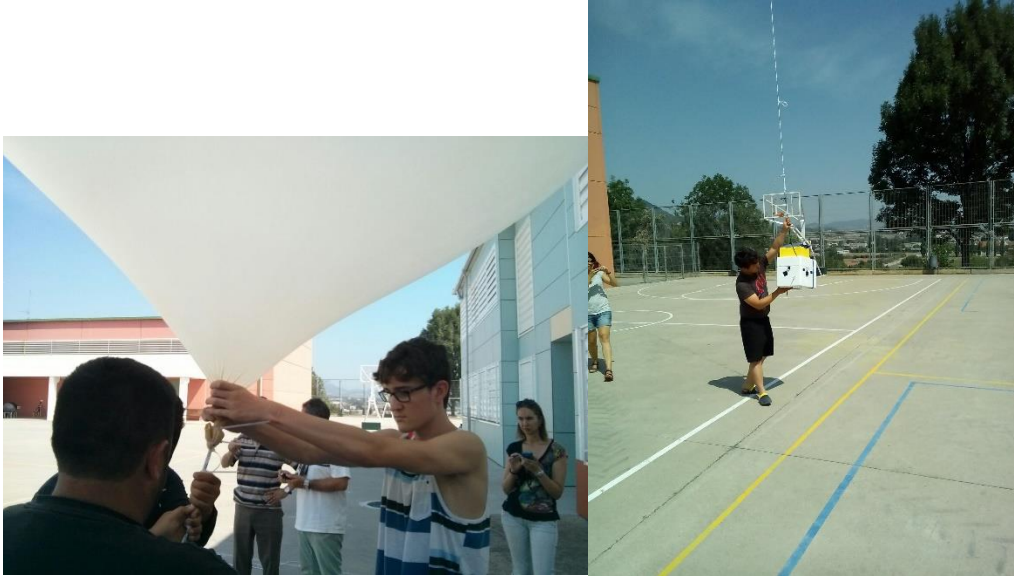


Foto en la qual es pot veure els moments preparatius i ja quan s'anava a enlairar el globus. Font: Fotografies pròpies

També aprofitant l'estada dels nordcoreans a Catalunya es va aprofitar per fer un altre estudi. Per primera vegada es va monitoritzar l'exposició a contaminació atmosfèrica durant el commuting (anada i tornada de la feina i/o altres activitats). Aquest estudi es va portar amb un nano-SMPS. L'objectiu era moure's pel transport públic de Barcelona per avaluar els nivells de contaminació que respiren els ciutadans en el seu dia a dia. També es mesurava l'emissió dels diferents autobusos segons el combustible que feien servir.

Annex 4. Ozó estratosfèric

Es forma a l'estratosfera a partir d'una primera reacció en la que es dissocia la molècula d'oxigen en reaccionar amb radiació ultra violada.



Aquesta reacció dóna lloc a la formació de oxigen atòmic, que mitjançant una reacció de síntesi amb dioxigen forma ozó.



Hi ha algunes espècies que són capaces de reaccionar amb l'ozó, fet que en fa disminuir la quantitat existent.



On X=radical. Per exemple Cl·

Lavors les molècules de XO reaccionen amb l'oxigen atòmic, fet que permet tornar a una molècula X per tornar a repetir el procés anterior i tornar a formar una molècula XO, que repetirà el procés i destruirà més ozó.



La reacció general que acabem tenint és la destrucció d'ozó mitjançant una reacció amb oxigen atòmic en la que X actua com a catalitzador perquè es donin les reaccions escrites anteriorment.

El principal problema de l'ozó estratosfèric és quan en un punt de l'estratosfera hi ha una disminució en la concentració d'Ozó, ja que actua com a "escut" de la radiació solar. Aquesta disminució sol estar provocada per l'acció humana, ja que els principals causants del forat de la capa d'ozó són els clorofluorocarburs(CFC), el bromometà i el tetraclorur de carboni, essent els CFCs els majors causants.

Tetraclorur de carboni (CCl₄): Sol estar present en estat líquid, ja que té un punt de fusió de 250K i un punt d'ebullició de 349,5K. Abans s'havia utilitzat molt com a

refrigerant i en extintors, però degut a la seva toxicitat el seu ús es reserva només en la indústria. Es sol formar en les indústries mitjançant la reacció entre sulfur de carboni i clor.



Bromometà (CH₃Br): El bromometà és un gas utilitzat principalment en la fumigació, però la seva toxicitat va portar a la seva prohibició a principis del 2000. En la indústria es sol formar mitjançant la reacció de metanol amb àcid bromhídric.



Clorofluorocarburs (CFC): Els clorofluorocarburs provenen de la substitució d'àtoms de fluor i clor en hidrocarburs saturats (alcans). Tot i no ser tòxics, es mantenen a l'atmosfera durant anys. Els tres CFCs més produïts són el CFC-11, el CFC-12 i el CFC-113

- CFC-11 (Triclorofluorometà, CCl₃F): És un líquid usat com a refrigerant i com a producte de neteja, és perjudicial per la capa d'ozó perquè en reaccionar és descomposa en radicals clor, que com s'ha explicat anteriorment actuen com a catalitzadors en el procés de destrucció de l'ozó

- CFC-12 (Diclorofluorometà, CCl₂F₂): És un gas utilitzat principalment en circuits de refrigeració i com a propulsor d'espais. El seu ha estat prohibit per la U.S Food and Drug Administration a causa de la seva perjudicialitat per la capa d'ozó. Es sol preparar mitjançant la reacció de tetraclorur de carboni amb fluorur d'hidrogen.



-CFC-113 (1,1,2-triclor-1,2,2-trifluoroetà, Cl₂FC-CClF₂): És un clorofluorocarbure utilitzat principalment com a refrigerant i com a producte de neteja. Com els altres CFCs, es queda durant molt de temps a l'atmosfera, on és dissociat per radiació ultraviolada, donant lloc a radicals Cl· que reaccionen amb l'ozó per formar dioxigen.