

LA CONTAMINACIÓN FOTOQUÍMICA EN ESPAÑA

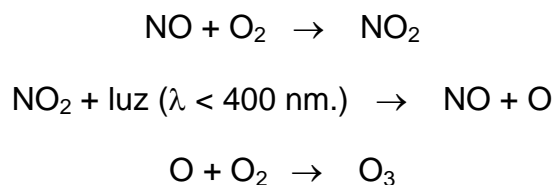
1.Introducción

La contaminación fotoquímica, asociada a la emisión de productos precursores en presencia de abundante luz solar, ha sido una de las clases de contaminación atmosférica estudiada más recientemente (1) y en donde existe consenso en considerarla con carácter creciente, tanto en concentraciones como en áreas implicadas. En efecto, desde las primeras medidas realizadas a comienzo de siglo que reflejaban un valor de 10 ppb -concentración que desde entonces se ha considerado típica de una atmósfera limpia- hasta los valores de 20 a 50 ppb medidos en la década de los 80 (2) -45 ppb para Europa- puede constatarse un crecimiento anual estimado alrededor del 1 – 2 % (3), que debe ser atribuido a procesos antrópicos. Paralelamente a estos valores de fondo se han registrado también picos de 100 a 200 ppb en el aire contaminado de las grandes ciudades (4). La región mediterránea, y dentro de ella, España, ha llegado a constituir una de las zonas más castigadas al conjuntar las elevadas emisiones de precursores procedentes del tráfico, industrias y refinerías con los altos niveles de radiación solar recibidos, especialmente intensos durante los meses de primavera y verano.

El compuesto más representativo de la contaminación fotoquímica es el ozono. Aunque se trata de un proceso complejo en el que intervienen más de 30 reacciones de naturaleza inorgánica y hasta 272 de carácter orgánico, de las que derivan un gran número de radicales y productos -algunos tan importantes como los primeros aldehídos, el peróxido de hidrógeno o el peroxiacetilnitrato- el más abundante y estable de todos ellos es el ozono, motivo por el que ha sido tomado como indicador de esta clase de contaminación. De esta manera, el ozono se ha presentado como un producto ambivalente, protector cuando se encuentra en la estratosfera por su función absorbente frente a las fracciones B y C de la radiación ultravioleta solar, y destructor cuando se halla en los niveles troposféricos, debido a su fuerte carácter oxidante ($E^0 = 2,08 \text{ V.}$), el mayor después del flúor ($E^0 = 2,87 \text{ V.}$)

El ozono y el resto de los productos fotoquímicos finales se generan a partir de procesos en los que intervienen los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles, especialmente los hidrocarburos, contaminantes primarios conocidos como precursores, y a los que en menor

medida, contribuyen otros productos típicos de las atmósferas urbanas, como el monóxido de carbono. El mecanismo básico de formación es el siguiente:



España, como país situado entre los más 20 más desarrollados, tanto en producción industrial como en PIB, presenta un considerable nivel de contaminación atmosférica, especialmente en sus áreas más productivas. Según el inventario realizado en el Proyecto CORINAIR (5), se emiten desde esas zonas entre 10 y 40 toneladas, por kilómetro cuadrado y año, de óxidos de nitrógeno, y entre 1 y 4 toneladas, con picos superiores a las 10, de compuestos orgánicos volátiles. A este nivel de emisión de precursores se añade la radiación solar recibida: 32 provincias de nuestro territorio registran o superan las 2.700 horas solares anuales; en consecuencia, se dan las condiciones óptimas para la formación de procesos fotoquímicos y la generación de ozono de tal manera que, como se verá, este producto puede ser ya considerado como el principal contaminante atmosférico sobre nuestro país.

Además de la no linealidad existente entre la emisión de precursores, especialmente los NO_x, y la producción de ozono, existen otros factores que intervienen en la variabilidad de sus concentraciones, entre ellos los meteorológicos. España, por su condición de península, tiene una extensa costa de 3.904 Km. Desde ella se producen ciclos de brisa que hacen recircular los contaminantes, así si éstos son emitidos en la línea de costa -en donde se encuentran una buena parte de nuestros complejos petroquímicos e industriales, además de importantes vías de comunicación- pueden ser transportados tierra adentro presentando considerables concentraciones hasta decenas de kilómetros, lo que afecta particularmente a la producción de ozono, ya que este producto suele formarse en mayores cantidades durante los procesos de transporte al evitar las interferencias con los compuestos reductores de las atmósferas contaminadas, especialmente el NO. Más tarde, vuelve hacia la costa con el correspondiente ciclo de brisa, disponiéndose en capas de reserva sobre el mar que, tras procesos de subsidencia, serán

fumigados y añadidos a las emisiones actuales de contaminantes, volviendo a repetir el ciclo e incrementando sus concentraciones.

Cuando estos desplazamientos se hacen más profundos y se conectan con la baja térmica peninsular, los contaminantes primarios emitidos en la franja costera van reaccionando y transformándose en productos fotoquímicos, bajo las condiciones adecuadas de radiación solar y temperatura, incorporándose a un ciclo convectivo que descarga sobre nuestras mesetas. Como consecuencia, se ha llegado a afirmar (6) que existe un gran reactor fotoquímico natural sobre nuestro territorio que dará lugar a elevados valores de fondo, como se verá más adelante. Este hecho podrá también comprobarse por la superación habitual de los umbrales de protección y de riesgo establecidos en la Normativa Comunitaria 92/72 adaptada en España mediante el R.D. 1494/1995, especialmente los referentes a la protección de la salud, de la vegetación e información a la población.

Aunque la contaminación por ozono puede resultar menos perceptible que la de otros productos asociados a atmósferas urbanas e industriales, su acción sobre la biosfera no es en absoluto desdeñable: según las concentraciones presentes, pueden producirse daños a las vías altas del sistema respiratorio de los seres humanos y especies animales superiores, reducción de la fotosíntesis y aumento de la senescencia en vegetales, particularmente coníferas y especies de ciclo corto, y reacciones con materiales, sobre todo con aquellos que están constituidos por moléculas con dobles enlaces. Además, debido a su estructura molecular, posee fuertes bandas de absorción en el infrarrojo por lo que contribuye al efecto invernadero en una proporción estimada del 16% (7). La cuantificación de estos daños para España no es sencilla, aunque se han realizado algunas aproximaciones a partir de estudios bastante precisos en los Estados Unidos y mediante modelos matemáticos. Considerando sólo los daños causados a seres humanos y a la vegetación, se estimó ya en 1996 un gasto de medio billón de pesetas anuales (8) como coste de la contaminación fotoquímica en nuestro país. Existe consenso en revisar algunos de los informes realizados sobre daños a la vegetación, atribuidos tradicionalmente a plagas, ya que podrían ser atribuidos al ozono o estar actuando sinérgicamente con los oxidantes fotoquímicos (9).

2.Análisis

Existen actualmente 210 estaciones automáticas de medida de ozono pertenecientes a los distintos niveles de la Administración española, y algunas a redes privadas en relación, generalmente, con las centrales térmicas. Su distribución por nuestro territorio es muy heterogénea y corresponde el 57,42% a estaciones urbanas, el 29,29% a estaciones industriales, el 18,32% a rurales y el 2,97% a estaciones suburbanas. El predominio de las estaciones urbanas en detrimento de las suburbanas y rurales se explica por haberse emplazado la mayor parte de los analizadores de ozono en las estaciones de medida de otros contaminantes. La mayor parte de las determinaciones actuales se realizan mediante el método de absorción ultravioleta, técnica basada en la característica del ozono de absorber ciertos rangos de longitud de onda de la fracción ultravioleta de la luz, concretamente alrededor de los 253 nm.

2.1.Las grandes ciudades

El aire de las grandes urbes presenta problemas de contaminación crónica que empeora con la presencia de altas presiones en invierno, donde tras algunos días de estabilidad las concentraciones de los contaminantes suelen alcanzar importantes niveles. Sus fuentes están en el tráfico, las calefacciones y algunas pequeñas y medianas industrias, y pese a lo persistente de algunas situaciones, los niveles de alarma son inusuales. Sin embargo, sí son frecuentes episodios de menor envergadura, aunque de evidente incidencia. Esto ocurre, particularmente, con los valores de ozono en aquellos meses en los que la radiación solar es más elevada. Dado que el parque automovilístico de estas ciudades –y el volumen de tráfico que genera– es muy elevado, cabría suponer que estos núcleos urbanos serían los más afectados por la contaminación fotoquímica. Mas, según la Tabla I, los valores medios encontrados presentan un perfil moderadamente bajo. Esto admite dos consideraciones.

TABLA I. CONCENTRACIONES DE OZONO EN MADRID

(Valores medios anuales expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

1990	15
1991	16
1992	20
1993	26

1994	22
1995	24
1996	31
1997	27
1998	28

En primer lugar, los valores medios si bien ofrecen una representación orientativa, esconden valores mucho más elevados. Tanto las noches como los meses de menor radiación solar aportan valores muy bajos de ozono que deben ser promediados con los valores horarios de mayor intensidad. En el análisis de las series temporales completas se encuentran valores superiores a los $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ desde mayo hasta septiembre, de manera que los intervalos de mayor riesgo para la salud y en los que se produce la superación de los valores establecidos por la Directiva 92/72 tiene lugar entre las 12 y las 17 horas de los días soleados de primavera y verano. Sin embargo, y aun con la consideración anterior, los valores urbanos de ozono siguen siendo moderados en relación a la elevada emisión de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos por el tráfico. Este comportamiento es consistente con una de las principales reacciones del mecanismo de la contaminación fotoquímica en donde el ozono formado reacciona con uno de sus precursores, el óxido nítrico, según:



destruyéndose e impidiendo así la acumulación de ozono. El periodo de semirreacción es del orden del minuto para las mezclas de composición inicial situadas en la gama de 10 ppb, y del orden de la decena de segundos en la gama de 100 ppb. Se trata, pues, de una reacción muy rápida que puede considerarse instantánea a escala del medio ambiente, produciéndose en ella una regulación completa de un reactivo por otro: si el ozono está en exceso, el NO es totalmente oxidado a NO_2 y queda un residuo de ozono; si, por el contrario, el NO está en exceso, el ozono es totalmente consumido, se forma NO_2 y queda un resto de NO. Para el estudio de una situación espacio-temporal determinada pueden considerarse los aportes netos en el medio de NO y ozono expresados en concentraciones por unidad de tiempo y que son los que determinan las especies mayoritariamente observadas.

Sólo la presencia de hidrocarburos, por la reacción que originan los radicales con el NO, permitirán el aumento de ozono en una relación 5 veces superior a lo que sucedería en ausencia de estos compuestos orgánicos. Una segunda reacción que se produce es:



Este consumo parcial de ozono por parte de sus precursores permite registrar unos valores moderados de este contaminante en los lugares en que se produce. El comportamiento observado en Madrid se repite, con ligeras variaciones, en otras grandes ciudades como Barcelona, Valencia y Sevilla.

2.2.La región mediterránea

El área mediterránea es una de las más importantes de nuestra geografía, en la que además de encontrar importantes núcleos de población, algunos de ellos de fuerte implantación turística, existen importantes zonas industriales y petroquímicas. El comportamiento particular del ozono en esta región tuvo como precedente el estudio de los valores que se registraban en Morella, localidad del Maestrazgo (Castellón), situada a 50 Km. de la costa, en donde se han venido midiendo valores de este contaminante desde 1991(10). Desde entonces se viene constatando que el umbral de protección a la vegetación se supera, por término medio, durante siete meses al año. Siendo esta localidad una zona rural alejada de núcleos de emisión cercanos, la elevada presencia de ozono en la zona interior de la costa mediterránea debe explicarse por el modelo de formación de estratos atmosféricos y recirculación de contaminantes antes comentado ocasionando que estas zonas puedan considerarse entre las más afectadas.

Como consecuencia, se han observado daños generales sobre las masas forestales de *pinus halepensis* en elevaciones medias y bajas; los síntomas visibles que presenta esta especie son muy similares a los observados en California en los años 70 y similares también a los observados en los bosques mediterráneos griegos cuya causa, en todos los casos, se

atribuye a agentes fotooxidantes y, en particular, al ozono. Los daños se extienden también a *pinus nigra* en donde se han observado daños foliares, bandeo, moteado y ápices necróticos (zona de Campello y Maestrazgo) y *pinus sylvestris*, con daños foliares y defoliación acusada (zona de Corchar, Frades y Cuenca de Mijares).

En Cataluña se han observado también daños sobre *p. halepensis* cuya causa parece ser el ozono. Los cultivos también han sido afectados, especialmente los cultivos de tabaco en donde parece muy probable la existencia de efectos sinérgicos entre las virosis y este compuesto fotoquímico. Más generalizados han sido los daños a los cultivos de sandía a lo largo de toda la Comunidad Valenciana y Delta del Ebro, que han sido producidos específicamente por el ozono (11).

Como ilustración de este comportamiento, tanto en Andalucía como en toda la región mediterránea, puede resultar de interés el caso de Motril. Situado en la costa granadina, registra elevados valores de ozono tal como puede observarse en la Tabla II, mayor incluso que la capital de su provincia; si bien existen en esta localidad emisiones propias procedentes del tráfico de dos carreteras nacionales, pequeña y mediana industria y depósitos de combustible, los ciclos de brisa juegan un importante papel al recircular el ozono, cuya vida media en condiciones favorables es de 200 días (2), permitiendo su acumulación e incrementando los valores procedentes de las emisiones diarias.

TABLA II. VALORES MEDIOS ANUALES DE OZONO ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)

	GRANADA (CENT.)	MOTRIL	MADRID
1996	42	36	31
1997	45	55,2	27

1998

38,5

65,2

28

2.3.Las áreas de influencia

Conocidas las causas que originan los contaminantes fotoquímicos, resulta de interés conocer su incidencia en las zonas que quedan bajo su radio de actuación. Hemos analizado este comportamiento para una zona de fuerte influencia urbana e industrial (norte de Barcelona) y un importante complejo petroquímico (Puertollano).

En Cataluña, han resultado sorprendentes los valores de Vic y Mataró, que ya en 1992 registraban como valores medios $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Ambos valores son inusualmente elevados y, desde luego, superiores a los de las zonas urbanas que los emiten. De todas las localidades que configuran la red provincial de Barcelona, Vic es la que se encuentra más alejada y la situada más hacia el interior. En 1992 había superado 50 veces el umbral de información a la población y en 100 ocasiones el de protección a la vegetación. Las concentraciones máximas fueron de $222 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1996, $237 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1997 y $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1998. Las concentraciones máximas en Mataró oscilan desde $236 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1996 a $196 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 1998. En toda el área provincial el umbral de protección a la vegetación se superó en este año en 510 ocasiones y el de información a la población en 106.

En lo que se refiere a Puertollano, localidad castellano manchega caracterizada por sus complejos industriales, se produce una emisión permanente de precursores de ozono, tanto óxidos de nitrógeno como hidrocarburos. La red de medida local dispone de cuatro estaciones, dos cercanas a los núcleos emisores, que constituyen el área sur, y dos más alejadas en el área norte. Los valores medidos en el intervalo 1994 – 1995 dan unos valores para la zona cercana de $38,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y para el área lejana de $66,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En esta área el umbral de protección a la vegetación se superó el 50% de los días, proporción que desciende al 11% en la zona cercana (área sur).

Asimismo, de los 34 días en los que se superó el umbral de información a la población, 26 tuvieron lugar en el área norte.

Este extraño comportamiento difiere del de los contaminantes convencionales puesto que en sus emisiones, los valores medidos se reducen según nos alejamos de sus fuentes. Diferente es el caso del ozono y de los contaminantes fotoquímicos, que incrementan sus valores según nos alejamos de los núcleos emisores. La explicación viene asociada a fenómenos de transporte: los contaminantes primarios son emitidos y dirigidos según la dirección predominante de los vientos. A lo largo de su recorrido, y bajo las condiciones adecuadas de radiación solar, se va formando ozono, en ausencia ahora del ambiente reductor típico de industrias y ciudades, rico en precursores. Como consecuencia, las mayores concentraciones de ozono se miden a sotavento de las fuentes de emisión, afectando más a las zonas periféricas y residenciales. En el caso de conectar con vientos de mayor alcance, como las bajas térmicas, pueden originarse movimientos convectivos que introduzcan los contaminantes hacia el interior y los hagan circular sobre todas las zonas de nuestro territorio dando lugar a lo que conocemos como contaminación de fondo.

2.4.La contaminación atmosférica de fondo

En función de los vientos sinópticos y de las corrientes convectivas citadas, promovidas en muchos casos desde la línea de mar y la generación de regímenes de brisas, el ozono puede formarse y llegar hasta las áreas más internas y despobladas de nuestro territorio. Se ha explicado antes que, a diferencia del comportamiento de otros contaminantes, cuyas concentraciones disminuyen a medida que nos vamos alejando de sus fuentes, el ozono puede formarse con más eficiencia en estos procesos de transporte que, cuando son de mayor escala, inyectan y recirculan ozono desde las áreas costeras hacia el interior. Así, en las áreas rurales existe una contaminación que podríamos denominar de fondo y que demuestra la permanencia de la contaminación por ozono en todas las zonas de nuestro país. Hemos considerado para ello dos áreas, una perteneciente a la Red EMEP y otra de mayor extensión dentro de la Comunidad de Castilla – León.

La contaminación atmosférica de fondo comenzó a estudiarse en 1983 dentro del marco del Convenio de Ginebra sobre contaminación atmosférica transfronteriza creando el Programa de Evaluación Europeo conocido como Programa E.M.E.P. En España está representado por seis estaciones, de las que hemos tomado para este estudio la de S. Pablo de los Montes en Toledo. Como las demás, se encuentra convenientemente alejada de grandes ciudades, industrias o carreteras.

Los valores de ozono registrados en dichas estaciones ofrecen un perfil consistente de la contaminación fotoquímica en España, y a diferencia de otras estaciones de medida en las que se aprecian mayores contrastes en función de los niveles de radiación solar que se reciben, se observa un perfil más sostenido, sin variaciones bruscas entre día y noche. Desde 1992 se registran valores medios que oscilan alrededor de los $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lo que supone, para este tipo de estación, un valor apreciable.

En cuanto a Castilla – León, se trata de la comunidad autónoma con mayor extensión territorial y menos densidad de población de nuestro país. Su carácter es eminentemente agrícola y su densidad industrial, baja. El valor medio registrado en 1994 fue de $44,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en 1995 fue de $45,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En el periodo 1996-1998 este valor ascendió a $48,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El Umbral de Información a la población se superó en este periodo en 72 ocasiones frente a las 13 registradas en el intervalo 1994-1995.

Los valores coinciden con los medidos en la estación de fondo de S. Pablo, superándolos ligeramente. Las fuentes emisoras se encuentran en las vías de tráfico que atraviesan la comunidad, las áreas industriales y las centrales térmicas, además de las extensas zonas vegetales, particularmente de pinares, que suponen una importante fuente natural de emisión de compuestos orgánicos volátiles, especialmente terpenos. A ellas debe añadirse la contaminación generada en los grandes procesos de transporte que fumigan los contaminantes sobre las mesetas.

2.5.Las zonas menos favorables. El Cantábrico.

Hemos considerado como tales aquellas donde la radiación solar y la temperatura presentan valores medios inferiores, como es el caso de la cornisa cantábrica. Uno de los enclaves en donde se mide con más regularidad es Gijón, en la provincia de Asturias, que cuenta con una red urbana constituida por cuatro estaciones (cinco desde 1998) y cuyos valores medios se presentan en la Tabla III. El umbral de protección de la salud se superó en 1996 en 16 ocasiones, en 1997 fue de 22 y en 1998, de 41.

TABLA III. VALORES MEDIOS DE OZONO EN GIJÓN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

AÑO	CONCENTRACIÓN
1994	21,75
1995	29,75
1996	29
1997	28
1998	34,4

Aunque el perfil de los valores al inicio de la década es moderado y similar al de un núcleo urbano típico, según ha ido mejorando la red de medida se advierte un perfil creciente que, probablemente, mantendrá los valores por encima de los $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en registros sucesivos. Por tanto, aun con un menor nivel de radiación solar, las concentraciones de precursores y los procesos de transporte son suficientemente importantes para originar apreciables niveles de este contaminante, mostrando así que la presencia de ozono troposférico es un problema generalizado en todo nuestro país.

3. Conclusiones

Podríamos así concluir que el ozono es, en la actualidad, uno de los contaminantes atmosféricos más importantes en España debido al entorno industrial, al tráfico en sus ciudades y carreteras, y a los altos niveles de radiación solar recibidos.

La tendencia creciente de sus concentraciones en los últimos años, la aparición de episodios peligrosos en meses en que la radiación solar no es aún muy intensa y la detección de concentraciones elevadas en todo el territorio, obligan a considerar la contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos, como de las que más atención precisan.

La superación frecuente de los umbrales de protección a la vegetación, de protección a la salud y, en algunos casos, de información a la población se está traduciendo en pérdidas económicas cuantificables a la agricultura y plantas silvestres, a la vez que afecta a los grupos de población humana más sensible.

Estas tendencias crecientes aconsejan realizar estudios epidemiológicos que abarquen a los seres humanos y a la vegetación, e incluso los daños al patrimonio artístico.

El Ministerio de Medio Ambiente debería considerar esta contaminación como prioritaria y proponer estrategias de reducción que, evidentemente, deberán centrarse sobre las emisiones de precursores.

Por nuestra parte, proponemos la reducción de la contaminación emitida por los vehículos mediante la reducción del vehículo privado y el uso obligatorio de catalizadores, el empleo de generadores de energías más limpias, la instalación de mecanismos adecuados de depuración de NO_x y la sustitución de algunos componentes de las industrias que utilizan compuestos orgánicos volátiles. La reducción de los óxidos de nitrógeno está, además, apoyada por los efectos que el dióxido de nitrógeno tiene sobre la salud -como ha reconocido la Organización Mundial de la Salud en 1996- y las implicaciones de los mismos en los procesos de acidificación y eutrofización.

REFERENCIAS

- (1) HAAGEN-SMIT, A.J (1952): Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind.Eng.Chem.* 44.

- (2) LIU, S.C. et al. (1987): Ozone production in the rural troposphere and the implications for the regional and global ozone distributions. *J. Geophys. Res.* 92: 4191-4207
- (3) SANDRONI, S.; ANFOSSI, A. (1994): Historical data of surface ozone at tropical latitudes. *The Sci. of the total environ.* 148, 23-29.
- (4) STRÖM, J et al. (1994): Ozone; causation and aggravation of lung diseases. *Indoor Environ.* 3, 69-78.
- (5) E.E.A. (1990): CORINAIR, report 1, final draft.
- (6) MILLÁN, M. et al. (1990): Ciclos meso-meteorológicos de contaminación atmosférica en el Mediterráneo occidental. *Retema*, 16:41-46
- (7) I.P.P.C. (1992): Climatic change, a scientific assesment. *PNUMA*.
- (8) FERNÁNDEZ, J.A. (1996): Efectos económicos de la contaminación por ozono troposférico. *Actas del II Seminario sobre Calidad del Aire en España*.
- (9) TRESHOW, M (1980): Interactions of air pollutants and plant diseases. USDA forest. Ser. Gen. Tech. Rep. PSW 43: 253
- (10) MILLÁN, M.; SANZ, M.J. (1993): La contaminación atmosférica en la Comunidad Valenciana. *Informes C.E.A.M.*
- (11) REINERT, R.A. et al. (1991): Ozone effects on water-melon plants at the Ebro Delta (Spain): symptomatology. *Agricult., Ecosyst. & Environ.* 38, 41-49.