

# VARIABILITAT TEMPORAL I GEOGRÀFICA I CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE LA CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA PARTICULADA A SABADELL

*PROJECTE FINAL DE CARRERA DE CIÈNCIES AMBIENTALS  
Juny 2008*

AUTORA:  
Ioar Rivas Lara



Universitat Autònoma de Barcelona

TUTORA:  
Cristina Villanueva

CO-TUTORS:  
Inmaculada Aguilera  
Xavier Querol





## **AGRAÏMENTS**

Aquest projecte no s'hagués pogut dur a terme sense l'ajuda indispensable de moltes persones.

Primerament, el meu sincer agraïment a la persona que em va donar l'oportunitat de participar tan activament en aquest projecte. Gràcies Jordi Sunyer.

A Xavier Querol, per la gran motivació que mostra per aquest tema i per les moltes hores que ha dedicat a explicar-me gran part del que he après.

A Inma Aguilera, per haver-me guiat durant tot el procés i per tot el temps dedicat a les lectures i correccions del present estudi. Gràcies per tot.

A Andrés Alastuey, per la seva important col·laboració i per tota l'ajuda i informació que no ha dubtat en proporcionar-me.

A Sílvia Rico, del laboratori de l'Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, per les moltes coses que li he demanat i que m'ha facilitat. Gràcies també per suportar-me durant totes les hores que he viscut al laboratori.

També són mereixedors del meu agraïment la resta de l'equip del laboratori (Alberto, Ignasi i Patricia) que sempre han estat disposats a ajudar-me i a solucionar tots els problemes que poguessin sorgir. I a Jose Manuel, per ensenyar-me a utilitzar l'analitzador del carboni amb tanta paciència.

A l'Institut Jaume Almera i al Departament de Medi Ambient per proporcionar els equips necessaris per la recollida de mostres.

Per acabar, donar-li les gràcies a la tutora d'aquest projecte, Cristina Villanueva. Gràcies per accedir a tutoritzar el treball que amb tanta il·lusió i dedicació he elaborat.

**Nota:** Aquest projecte ha estat imprès a doble cara amb paper 100% reciclat i lliure de clor per tal de minimitzar l'impacte sobre el medi ambient.

# ÍNDIX

Agraïments .....	3
1. Antecedents .....	7
1.1. Breu història de la contaminació atmosfèrica a nivell local ....	7
1.2. Contaminants atmosfèrics principals a escala local. Efectes sobre la salut i el medi ambient .....	8
1.2.1. Principals emissions de gasos .....	9
1.2.2. Partícules atmosfèriques .....	11
1.2.3. Emissions dels automòbils.....	18
1.3. El parc d'automòbils .....	19
1.4. Legislació .....	21
1.4.1. Les primeres legislacions en matèria de contaminació atmosfèrica.....	21
1.4.2. Legislació Europea i Espanyola .....	22
2. Justificació i objectius.....	25
3. Àrea d'estudi.....	27
3.1. Sabadell .....	27
3.2. Punts de mostreig	
3.2.1. Gran Via .....	29
3.2.2. Ca L'Estruch.....	30
3.2.3. Parc Central.....	31
4. Metodologia .....	33
4.1. Experimental	
4.1.1. Recollida de mostres .....	34
4.1.2. Laboratori .....	36
4.2. Tractament de dades .....	39
5. Resultats i discussió.....	45
5.1. Nivells de PM .....	45
5.2. Gasos contaminants.....	50
5.3. Correlació de PM amb els gasos contaminants.....	53
5.4. Composició de la fracció de PM2.5 .....	55
5.4.1. Compostos inorgànics secundaris (CIS) .....	57
5.4.2. Carboni.....	58
5.4.3. Elements traça.....	61
6. Conclusions .....	65
7. Bibliografia i pàgines web .....	69
8. Acrònims i paraules clau .....	79
9. Programació i pressupost.....	81
Annex .....	85



# 1. ANTECEDENTS

## 1.1. Breu història de la contaminació atmosfèrica a nivell local

Es creu que l'atmosfera primitiva de la Terra va ser formada a partir de l'escapament de compostos volàtils atrapats a la superfície i que estava composta per una barreja de diòxid de carboni (CO<sub>2</sub>), nitrogen (N<sub>2</sub>), vapor d'aigua (H<sub>2</sub>O) i una quantitat traça d'hidrogen (H<sub>2</sub>). Aquesta composició és similar a la que emeten els volcans a l'actualitat.

Els primers estudis sobre aquesta capa fluida que envolta el nostre planeta es remunten al segle XVIII, quan químics com Joseph Priestley, Antoine-Laurent Lavoisier and Henry Cavendish van voler determinar la composició de l'aire. Gràcies als seus esforços i als dels químics i físics dels segle XIX es van anar identificant els diferents compostos, tant el majoritaris com els components traça, aquests últims amb concentracions per sota de parts per milió en volum (ppm<sub>v</sub>). Avui en dia, amb les espectaculars innovacions que han tingut lloc en tecnologia analítica des dels voltants de 1975, s'han pogut identificar espècies traça amb concentracions per sota de les 10<sup>-12</sup> parts per part d'aire (el que vindria a ser la part per trilió anglosaxona, ppt; Seinfeld & Spyros, 2006).

Als inicis de la història de la humanitat, la única "contaminació" de l'atmosfera era produïda per l'aixecament de la pols del terra. Molts anys més tard, la trobada del foc i el coneixement de com utilitzar-lo i mantenir-lo els van permetre cremar l'equivalent a comarques senceres amb la conseqüent alliberació de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera. No obstant, els canvis que s'hagin pogut provocar en aquest període són menyspreables. En el moment en que la humanitat va deixar de ser nòmada i es va assentar a les cavernes es van donar els primers casos de contaminació d'espais interiors (Brimblecombe, 1987).

Va ser a partir de la creació de nuclis de població que es pot començar a parlar de contaminació exterior de certa gravetat. Als inicis de la civilització, les ciutats podien arribar a exhalar una pudor molt penetrant de carn putrefacta, aliments i fems (McNeil, 2003).

Abans de l'arribada del segle XX la contaminació urbana era deguda, principalment, al combustible domèstic, que acostumava a ser llenya o fems però de vegades també carbó vegetal. Aquesta pràctica va donar lloc a una contaminació de l'atmosfera dominada pel fum i el sutge. Els nivells de contaminació de l'aire urbà variaven (i varien actualment) en funció de la mida i de la densitat de les ciutats, de la seva activitat industrial i, especialment, del consum de combustibles (McNeil, 2003).

Un dels episodis més importants a destacar de la història de la contaminació atmosfèrica és la que es va donar a Londres degut a la massiva crema de carbó i que va ser batejada amb el nom d'*smog* (smoke+fog), que vindria a traduir-se com a "boira de fum". A partir de 1780 i degut a la proclamació del carbó com a combustible fonamental de la Revolució Industrial, grans boires de contaminació es crearen per tota Gran Bretanya, principalment a Londres que era una de les majors ciutats del món en aquell moment. Les màquines de vapor obtenien l'energia del carbó amb la conseqüent emissió de diòxid de sofre, diòxid de carboni i altres components. Finalment, quan les boires del 4 al 10 de desembre de 1952 van causar un excés de mortalitat d'un 4.000 persones (sobretot infants, gent gran i persones que patien problemes respiratoris), va publicar-se la Llei de l'Aire Net de 1956 (*Clean Air Act*) que regulava el fum produït per la combustió de carbó a les llars. Les emissions de sofre es

van reduir fins a un 90% en el període de 1962 a 1988 gràcies al canvi de combustible. No obstant, resulta irònic el fet de que la disminució de partícules en suspensió permetés una major incidència de la llum solar donant lloc a l'*smog fotoquímic* al reaccionar amb les emissions dels tubs d'escapament dels automòbils dels londinencs (McNeil, 2003).

El primer episodi important d'*smog fotoquímic* es va donar a la ciutat de Los Angeles, on es va començar a fer ressò del problema a partir del principi de la dècada de 1940. Primerament seria interessant destacar que l'ús de la paraula *smog* en aquest cas no té a veure amb cap "boira de fum", ja que no es tracta d'una boira "negra" a causa d'una gran quantitat de sutge en suspensió. Se'n va fer ús d'aquest terme ja que els únics episodis de contaminació atmosfèrica descrits anteriorment van ser els de Londres. L'*smog fotoquímic* podria traduir-se com a "boira tòxica". La topografia i el clima assolellat de Los Angeles donen les condicions ideals per a la formació de l'*smog fotoquímic*. Es troba al bell mig d'una planura envoltada de muntanyes a excepció de la part que dona al mar, cosa que fa que sovint pateixi inversions tèrmiques que dificulten la dispersió dels contaminants. A més, les brises provinents del mar retornen la contaminació del dia anterior a la ciutat diàriament. L'any 1947, la ciutat va començar a crear controls atmosfèrics per tal d'aconseguir un aire més net. Gràcies a això, durant la dècada de 1970 l'ozó (O<sub>3</sub>) i l'*smog* es van reduir aproximadament a la meitat tot i haver-hi un nombre major de cotxes. No obstant això, durant la dècada de 1990 l'*smog fotoquímic* constituïa encara un greu problema sanitari i era el problema més greu de contaminació atmosfèrica als Estats Units. (McNeil, 2003).

A més a més, a partir de la Revolució Industrial, iniciada a mitjans del segle XVIII, nous compostos i elements van ser també alliberats al medi. Per exemple, la indústria metal·lúrgica va emetre contaminants com el coure (Cu) i el plom (Pb).

Com s'ha pogut observar, la contaminació de l'aire a l'època actual ve explicada principalment per la crema de combustibles fòssils i per les emissions de metalls i altres productes sintètics fruit de la nostra societat tecnològica i industrial. Des del 1960, les emissions dels cotxes s'han afegit a les de les xemeneies de les indústries i de les llars. Tot i que l'*smog* londinenc ja no és un problema estès (degut a la substitució del carbó per petroli i altres mesures) pràcticament totes les ciutats pateixen l'*smog fotoquímic*, encara que només sigui a nivells baixos.

Al 1990, el trànsit automobilístic ja s'havia convertit en la major font de contaminació atmosfèrica del món (Walsh, 1990). El parc d'automòbils genera en particular monòxid de carboni (CO), òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>) i hidrocarburs, així com altres elements traça. El seu ús és tan estès, que el 1980 aproximadament dues terceres parts de les emissions de CO als països rics (membres de la OCDE, Organització per a la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic) procedien dels vehicles. (Walsh, 1990).

En resum, les activitats humanes són les causants de la majoria dels ràpids canvis en els gasos traça dels últims 200 anys: crema de combustibles fòssils per obtenir energia i pel transport, activitats industrials i agrícoles, crema de biomassa i desforestació.

### **1.2. Contaminants atmosfèrics principals. Efectes sobre la salut i el medi ambient.**

La contaminació atmosfèrica urbana és un problema present a gran part de les ciutats, sobretot aquelles més grans i densament poblades. Les principals causes de contaminació urbana són la indústria, les calefaccions i el trànsit automobilístic. Per tant, són els residus emesos per la crema de combustibles fòssils per a l'obtenció d'energia la principal causa de contaminació urbana.



Els contaminants emesos directament s'anomenen contaminants primaris i principalment són òxids de sofre ( $\text{SO}_x$ ), òxids de nitrogen ( $\text{NO}_x$ ), compostos orgànics volàtils (COVs) i partícules sòlides.

Un cop es troben a l'atmosfera, poden passar a altres compartiments per deposició seca o humida o reaccionar amb altres components a l'atmosfera (en molts casos amb la intervenció de la radiació solar) i donar lloc a contaminants secundaris com nitrats ( $\text{NO}_3^-$ ), l'àcid sulfúric ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), l'ozó ( $\text{O}_3$ ) i altres partícules.

### 1.2.1. Principals emissions de gasos

#### ÒXIDS DE NITROGEN

Els òxids de nitrogen ( $\text{NO}_x$ ) produeixen una sèrie de efectes nocius per a la salut i el medi ambient. Les emissions d' $\text{NO}_x$  provenen principalment dels vehicles tot i que també poden haver-hi altres fonts de caire industrial. Aquests gasos també poden reaccionar químicament amb altres contaminants per formar ozó ( $\text{O}_3$ ) i altres contaminants tòxics.

Com a fonts naturals d'aquests gasos precursors destaquen les emissions del sòl a causa de la nitrificació bacteriana ( $\text{N}_2\text{O}$ ), els incendis forestals ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ), les descàrregues elèctriques ( $\text{NO}$ ) i les emissions biogèniques ( $\text{NH}_3$ ) (Seinfeld & Pandis, 1998). D'origen antropogènic se'n troben diverses fonts: producció elèctrica a partir de la combustió de gas, derivats del petroli i carbó i altres processos de combustió a temperatures suficientment elevades com per oxidar el nitrogen atmosfèric ( $\text{N}_2$ , molècula molt estable), tal i com passa als motors dels automòbils i la crema de biomassa. Els nivells de  $\text{NO}_x$ , principalment  $\text{NO}_2$ , poden ser utilitzats com a indicadors d'emissions de vehicles en àrees urbanes (QUARG, 1996).

Les exposicions a diòxid de nitrogen ( $\text{NO}_2$ ) estan relacionades amb un augment de la susceptibilitat a la infecció respiratòria, un augment dels problemes asmàtics i una menor funció pulmonar. Segons Lindvall (1985) el nivells mínims a partir dels quals s'observen efectes adversos a curt-termini es de  $900 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per l' $\text{NO}_2$ . Per a gent amb una major sensibilitat (asmàtics o amb altres problemes respiratoris), aquests valors serien inferiors.

Juntament amb el òxid de sofre ( $\text{SO}_x$ ), els  $\text{NO}_x$  són els principals causants de la deposició o pluja àcida. Nombrosos estudis han demostrat que aquests pol·luents causen danys als boscos i que interfereixen seriosament en el creixement de certes collites (Mackenzie & El-Ashry, 1988). Diversos científics creuen que els  $\text{NO}_x$  han contribuït de forma important a la mort dels boscos de l'Europa Central (Whetstone & Foster, 1983).

#### ÒXIDS DE SOFRE

De forma natural s'alliberen a l'atmosfera gasos precursors dels sulfats (sobretot  $\text{SO}_2$ ), principalment emesos per certs organismes i a través dels volcans (Andreae & Crutzen, 1997). Els d'origen no natural provenen principalment de processos de combustió de combustibles fòssils amb un alt contingut en sofre (S), majoritàriament carbó i petroli, en centrals tèrmiques i altres processos industrials. Segons Warneck (1988) la combustió de carbó suposa el 60% de les emissions de sulfat antropogènic i la del petroli el 28%, tot i que a l'actualitat aquests percentatges possiblement hagin variat.

El S contingut als combustibles genera contaminants primaris i secundaris. El diòxid de sofre ( $\text{SO}_2$ ) es forma per oxidació durant la combustió. Aquest pot patir una nova oxidació, donant lloc a triòxid de sofre ( $\text{SO}_3$ ), que ràpidament desapareix per formar àcid sulfúric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) per hidratació el qual, a la seva vegada, és neutralitzat per l'amoniac ( $\text{NH}_3$ ) formant sulfat d'amoni  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ .

### MONÒXID DE CARBONI

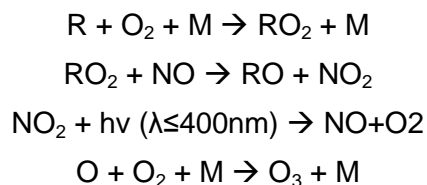
Les fonts principal de monòxid de carboni (CO) és la oxidació de metà ( $\text{CH}_4$ ) a partir del radical hidroxil (OH) i, en segon lloc però amb un nivell d'emissió proper, la crema incompleta de combustibles fòssils (Bergamaschi et al., 2000). S'estima que dues terceres parts del CO té un origen antropogènic (si s'inclou la oxidació del  $\text{CH}_4$  d'origen antropogènic).

Les variacions estacionals d'aquest gas situen el màxim a la primavera i el mínim a finals d'estiu o principis de tardor. (Seinfeld et al., 2006).

### OZÓ TROPOSFÈRIC

L'ozó és un contaminant secundari format per la interacció de l' $\text{NO}_2$  (que en gran part es forma a partir de l' $\text{NO}$ ) amb la radiació solar. L' $\text{NO}_2$  es descompon fotoquímicament generant un oxigen monoatòmic (O) que s'unirà a l'oxigen atmosfèric ( $\text{O}_2$ ) per formar ozó ( $\text{O}_3$ ). La presència dels radicals peròxids ( $\text{RO}_2$ ) derivats de les reaccions atmosfèriques dels hidrocarburs (HC) i d'altres compostos orgànics assegura que l' $\text{NO}$  torni a oxidarse a  $\text{NO}_2$  sense necessitat de reaccionar amb l' $\text{O}_3$  i per tant aquest es va acumulant. Generalment aquest es produeix a mesura que l'aire contaminat s'allunya del focus d'emissió d'  $\text{NO}_x$  i HC. Això ve explicat perquè la reacció de l' $\text{NO}$  amb l' $\text{O}_2$  és lenta però no així amb l' $\text{O}_3$ , que és molt ràpida. Per tant, prop de les fonts d'emissió l' $\text{O}_3$  serà utilitzat per oxidar l' $\text{NO}$  i a mesura que s'allunya de la font, l' $\text{NO}$  haurà disminuït la seva presència donant lloc a  $\text{NO}_2$  que és el que afavoreix la formació d' $\text{O}_3$ . Per aquesta raó prop de les fonts d'emissió es donen concentracions de  $\text{O}_3$  generalment baixes.

Les reaccions que es produeixen es poden resumir de la manera següents:



R representa un radical intermedi entre l'hidrocarbur original i el  $\text{CO}_2$  (en cas d'arribar a  $\text{CO}_2$  la combustió hauria sigut completa, ja que és la forma més oxidada) (Altshuller & Bufalini, 1971) i M és un element o compost que rep l'energia despresada al formar-se l'enllaç.

Segons Lindvall (1985) el nivells mínims a partir dels quals s'observen efectes adversos a curt-termini a la salut en el cas de l' $\text{O}_3$  es de  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . L'ozó és un fort oxidant que pot afectar als pulmons al ser inhalat.

L'ozó també afecta negativament a la vegetació. La presència d'ozó dona lloc a la clorosis (s'observen taques groguenques a les fulles) i a l'escisió prematura de les fulles de la planta (Miller & Elderman, 1977). A més, l'acció conjunta de l'ozó i la deposició humida d'àcid nítric crea un efecte sinèrgic, ja que la peroxidació de la membrana a causa de l'ozó la fa més permeable i facilita l'entrada de l'àcid.

### 1.2.2. Partícules atmosfèriques

El material particulat atmosfèric es defineix com un conjunt de partícules sòlides i/o líquides (sense incloure-hi l'aigua pura) presents en suspensió a l'atmosfera (Mészáros, 1999). Generalment, s'utilitza el terme d'aerosol atmosfèric com a sinònim, però aquesta definició no és estricta. El terme de material particulat té en compte tant les partícules en suspensió com les sedimentables (aquelles de diàmetre superior a 20  $\mu\text{m}$  i caracteritzades per un curt temps de residència, d'hores, a l'atmosfera). Els nivells de partícules s'acostuma a expressar en unitats de concentració de massa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , l'utilitzat en aquest projecte) o en nombre de partícules per unitat de volum d'aire ( $\text{n}/\text{cm}^3$ ).

Segons Mészáros (1999), la contaminació atmosfèrica per material particulat queda definida com la alteració de la composició natural de la atmosfera com a conseqüència de l'entrada en suspensió de partícules i, per tant, tant pot ser per causes naturals o per la acció de l'home.

La matèria particulada té una àmplia possibilitat de fonts d'emissió i de transformacions posteriors que fa que consisteixi en una barreja complexa de compostos, tant de natura orgànica com inorgànica, amb diferents distribucions granulomètriques i diversa composició química.

Les partícules atmosfèriques poden provenir de diverses fonts, tant d'origen natural com antropogènic. Alguns exemples de fonts naturals seria la pols transportada pel vent, els aerosols marins i el volcans. D'altra banda, les emissions antropogèniques provenen de quatre fonts principals: la crema de combustibles fòssils, processos industrials, fonts fugitives no industrials (ex: erosió dels camps de conreu, de construccions, etc.) i dels vehicles de transport. Emeses directament com a partícules (primàries) o formades a l'atmosfera per una conversió de gas a partícula (secundària), les partícules atmosfèriques tenen un diàmetre en el rang de pocs nanòmetres (nm) fins a dècimes de micròmetres ( $\mu\text{m}$ ). La formació de partícules secundàries pot donar-se per reaccions químiques de condensació al interaccionar dos gasos precursors presents a l'atmosfera o per adsorció quan aquesta interacció es dona entre un gas i una partícula prèviament existent (Warneck, 1988). Les partícules poden desaparèixer de l'atmosfera per dues vies: la deposició seca, quan aquesta es diposita sobre la superfície terrestre; o la deposició humida, quan la partícula és incorporada a les gotes dels núvols durant la formació de la precipitació. (Seinfeld et al., 2006).

La mida de la partícula pot ser molt variable. El sistema respiratori és la principal via d'entrada de les partícules a l'organisme. La deposició de les partícules en diferents parts del sistema respiratori vindrà determinat per la mida, forma i densitat de les partícules. El posterior efecte a que poden donar lloc dependrà diversos factors. De nou de la mida i la forma, però també la composició química d'aquestes partícules, el temps d'exposició i la susceptibilitat de cada persona. La fracció inhalable és aquella amb un diàmetre inferior a 100  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{100}$ ). No obstant, és la fracció de  $\text{PM}_{10}$  (diàmetre inferior a 10  $\mu\text{m}$ ) la que pot arribar a les vies respiratòries toràciques. Per últim, només les de mida inferior a 4  $\mu\text{m}$  poden penetrar dins de l'última ramificació dels bronquis, els bronquíols.

En termes de qualitat de l'aire, les fraccions utilitzades com a paràmetres són les de  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{PM}_{2.5}$  (de diàmetre inferior a 2.5  $\mu\text{m}$ , fracció també coneguda com a alveolar). A la fracció entre  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$  (per tant, de diàmetre  $>2.5 \mu\text{m}$  però  $< 10 \mu\text{m}$ ) se l'anomena fracció grollera mentre que a  $\text{PM}_{2.5}$  se la coneix com a partícules fines. Són aquestes partícules més fines ( $\text{PM}_{2.5}$ ) les que causen les majors afeccions respiratòries i altres problemes de salut (Dockery et al., 1993). Aquesta classificació no

concorda amb la definició precisa que Whitby va donar l'any 1978 de que la fracció de  $PM_1$  (diàmetre  $<1 \mu m$ ) corresponia a les partícules fines. Per tant, els termes de fracció grollera i fina han variat en el temps i ha de quedar ben definit per l'autor de l'estudi a què es refereix amb cadascuna.

En general, les partícules fines i les grolleres tenen diferents fonts i mecanismes de formació. L'ús d'aquesta dicotomia fa possible fer la generalització de que  $PM_{2.5}$  correspon principalment a un origen antropogènic (principalment derivades de la conversió de gas a partícula) mentre que la fracció grollera correspon a un origen natural o indirectament antropogènic com per exemple resuspensió de material mineral, aerosol marí i font difusa industrial o de trànsit (APEG, 1999; Pérez et al., 2008b). En un estudi dut a terme per Hildemann et al. (1991) es va constatar que la mida predominant en els aerosols submicromètrics provinents de les fonts més comunes de combustió era la de  $0.2 \mu m$ .

Els nivells i la composició de PM a l'atmosfera depèn de diversos factors climàtics (sobretot temperatura, humitat, radiació solar, resuspensió de la matèria del sòl, intensitat potencial de la pluja, condicions atmosfèriques dispersives) i factors geogràfics (proximitat a la costa, topografia, coberta del sòl i proximitat a zones àrides) (Pérez et al., 2008b).

Estudis recents sobre nivells de  $PM_{10}$  en diferents àrees espanyoles han mostrat altes concentracions de partícules, tant en moltes zones urbanes i industrials (Artiñano et al. 2001, 2003a, 2003b; Querol et al., 2001a, 2001b, 2002) com en zones de fons rural (Querol et al., 2003). Els processos de transport a llarga distància han sigut identificats com una font important de partícules naturals, principal les provinents de les entrades de pols Saharianes (Querol et al., 1998, 2002; Rodríguez et al., 2001).

La presència de partícules a l'atmosfera o la seva deposició (sobre la superfície terrestre o els organismes) pot generar efectes negatius sobre els éssers vius, els ecosistemes i el clima. (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994; Schwartz et al., 1996; Taylor et al., 1994; Bobbink et al., 1998; Arimoto, 2001). D'aquí la necessitat del control i la reducció de les emissions, tant de partícules primàries com dels gasos que en poden formar de secundàries.

La toxicitat de les partícules ve determinada per dos factors principals: la composició d'aquestes i la seva mida (Harrison & Yin, 2000). Per tant, el ventall dels efectes en la salut és ampli, tot i que es donen principalment als sistemes respiratori i cardiovascular. Tota la població es veu afectada, no obstant la sensibilitat a aquests contaminants pot variar segons l'estat previ de salut i l'edat. El risc de diversos efectes augmenta amb l'exposició i, el que és més important, els estudis realitzats no han trobat un llindar per sota del qual no hi hagi efectes adversos per la salut. A més, aquests efectes s'observen tant per temps d'exposició al material particulat breu o prolongat. Aquests estudis epidemiològics mostren la necessitat d'adoptar mesures cada cop més estrictes i progressar en la reducció de les emissions i les concentracions de material particulat.

Abans de la dècada dels 90, les partícules eren considerades relativament innòcues a excepció de quan hi havia presència de  $SO_2$  (el qual creien culpable dels efectes adversos). A principis d'aquesta dècada, un estudi del Department of Health (1995) va demostrar que l'efecte del material particulat no depenia de la presència de l' $SO_2$ , tal i com es pensava. Però actualment es coneix que hi ha una estreta relació entre les partícules contaminants de l'aire i els efectes adversos en la salut, tal i com diversos estudis epidemiològics han constatat (Dockery, 1993; künzli, 2000; Jerrett, 2005, entre

d'altres). De fet, fins i tot podria no haver-hi cap llindar per sota del qual no s'observessin efectes adversos per la salut (Pope & Dockery, 1999).

L'increment de la mortalitat en presència de majors nivells de partícules està directament relacionada amb problemes cardiovasculars i respiratoris.

Darrerament, molts autors han avaluat la influència de les partícules ( $PM_{2.5}$ ) fines sobre la salut, ja que són aquestes les que poden arribar a major profunditat a les vies respiratòries. En alguns estudis s'ha trobat una relació directa entre partícules fines i càncer de pulmó (Bhatia et al., 1998) però també n'hi ha que discuteixen aquesta relació (Abbey et al., 1999) ja que s'observà una major correlació amb  $PM_{10}$  i  $SO_2$ . En tot cas, cal més investigació en aquest camp.

Deixant de banda el diàmetre de la partícula, els efectes de la salut venen determinats per la composició química d'aquesta. En aquest camp hi manca informació sobre els efectes de moltes espècies i compostos químics. No obstant, tot sembla indicar que el major impacte en la salut l'exerceixen les partícules de carboni elemental (EC), compostos orgànics (OM, especialment els PAHs), sulfats i determinats metalls (As, Cd, Fe, Zn, Ni) tal i com indiquen recerques realitzades per la OMS i per Wichmann & Peters, 2000).

Segons la seva composició química, les partícules atmosfèriques poden ésser dividides en els següents subgrups: matèria mineral, compostos de carboni, compostos de sofre, compostos de nitrogen, aerosols marins i metalls traça.

#### MATÈRIA MINERAL

Les partícules d'origen mineral sorgeixen a causa de l'acció del vent que actua sobre la superfície terrestre però també per causes antropogèniques com el canvis d'ús del sòl (que modifica les condicions de la superfície), activitats com la fabricació i/o transport de ceràmica o ciments, així com les modificacions del clima. El trànsit rodat també és una font de partícules minerals a causa de l'erosió del ferm, és a dir, la capa superior de l'estructura d'una carretera (Querol et al, 2001b). No obstant, en aquest tipus de material particulat, la major part de les emissions són d'origen natural.

La magnitud d'emissió de matèria mineral està controlat principalment per la velocitat del vent i la naturalesa de la pròpia superfície, així com la humitat i la cobertura del sòl per part de vegetals. Les zones àrides i semi-àrides (que representen aproximadament una tercera part de la terra emergida) són les que aporten una major quantitat de partícules minerals a l'atmosfera. Aquestes regions es concentren en latituds d'entre 10 i 35° N, on la regió del Sahara-Sahel és la principal font d'aquestes partícules seguit per l'àrea central del continent asiàtic (Seinfeld et al., 2006). Les partícules minerals tenen una vida mitjana a l'atmosfera de dues setmanes, en les quals poden ser transportades a molts quilòmetres de distància. Per exemple, els plomalls amb pols Sahariana arriben freqüentment a la zona del Carib (Prospero & Carlson, 1972; Reid et al., 2003).

Les partícules minerals generalment constitueixen la fracció majoritària de  $PM_{10}$  en quant a massa total de les partícules a les zones urbanes, a causa de la resuspensió (Marcazzan et al., 2001; Viana et al., 2006; ), i sobretot si hi ha una incursió de pols Sahariana (Alastuey et al., 2005). Tenen una distribució granulomètrica més aviat constant que es concentra en tres modes de diàmetre: 1.5, 6.7 y 14.2  $\mu m$  (Alfaro et al., 1998). Segons quina sigui la velocitat del vent es produirà l'emissió de partícules d'un o altre diàmetre. Així doncs, a baixes velocitats es produeix resuspensió de les de major diàmetre i a mesura que s'incrementa la velocitat del vent va augmentat l'entrada a l'atmosfera de les partícules de diàmetre menor (Marticorena et al., 1997). Cal recordar que la mida de la partícula no només depèn de la força del vent, però que

aquesta relació entre velocitat del vent i el diàmetre del material particulat es manté. Generalment, aquestes partícules es caracteritzen per la seva granulometria grollera respecte a la resta de material particulat (Putaud et al., 2003).

Les partícules minerals són primàries, ja que són emeses directament a l'atmosfera. La seva composició química i mineralògica dependrà de la regió de procedència depenent de la composició del sòl. No obstant, de forma general es troba composta per calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), quars ( $\text{SiO}_2$ ), dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], diferents tipus d'argiles, feldspats i, en menor proporció, sulfat de calci ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i òxids de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) entre d'altres (Adedokun et al., 1989; Caquineau et al., 1998; Avila et al., 1997).

### AEROSOL MARÍ

És el segon tipus de partícula per ordre d'importància en què l'origen principal és el natural i són generalment de tipus primari. De forma directa s'emeten a l'atmosfera a partir de dos mecanismes principals: la ruptura de les bombolles d'aire que arriben a la superfície i l'agitació de la superfície marina a causa de l'acció del vent. A una major força del vent generalment hi ha una major partícules marines emeses, però això és difícil d'estimar degut a l'ampli ventall de mides que aquests aerosols poden assolir (diversos estudis queden resumits a la revisió de Fitzgerald, 1991). La composició química de l'aerosol marí està determinada per la composició dels mars i oceans, principalment clorur sòdic ( $\text{NaCl}$ ), tot i que altres formes de clorurs i sulfats també poden ser-hi presents (per exemple:  $\text{MgCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

D'altra banda també poden tenir origen secundari quan són formats a partir de sulfats d'origen no marí i es formen per la conversió de gas a partícula a partir de diversos processos (Twomey, 1977).

La mida de l'aerosol marí pot variar fins a 5 ordres de magnitud, de  $0.01 \mu\text{m}$  fins a partícules més grolleres de mida per sobre del micròmetre (les dades es troben compilades a la revisió de Fitzgerald, 1991).

### COMPOSTOS DE CARBONI

Els compostos de carboni poden estar formats per una àmplia varietat d'espècies tant naturals com antropogèniques. La seva composició i estructura pot ésser diversa i el que els posa en comú és la presència de carboni.

Com a partícules primàries d'origen natural s'hi troba una granulometria diversa, des de la més fina fins a grollera i inclouria els compostos vegetals i edafològics, com per exemple espores, pol·len, àcids fúlvics i húmics, microorganismes i fongs (Blanchard&Syzdek, 1982; Campbell et al., 1999). El que correspondria a les partícules secundàries naturals provindria de la oxidació a l'atmosfera dels gasos orgànics emesos principalment per la vegetació. Els compostos orgànics més freqüents que es poden trobar als continents serien l'isoprè ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) i els monoterpens (Yu et al., 1999).

D'altra banda, les partícules d'origen antropogènic primàries tenen el seu origen en els processos de combustió per a la generació elèctrica, altres fonts d'origen industrial i els trànsit automobilístic. Les partícules emeses pels tubs d'escapament dels cotxes són principalment compostos de carboni (Watson et al., 1994). A les ciutats les emissions dels automòbils tenen un pes molt important, especialment les dels cotxes de motor dièsel els quals contribueixen cinc vegades més a la massa de compostos de

carboni que els de motor de gasolina (Kim & Hopke, 2003). El 50% de les partícules d'origen secundari provenen de la evaporació de la gasolina, la gasolina líquida i les emissions dels vehicles (Watson et al., 2002).

Generalment, els compostos de carboni es divideixen en carboni orgànic (OC, *organic carbon*), carboni elemental (EC, *elemental carbon*) i també pot ser expressat com a massa de carboni total (TC, *total carbon*) que vindria a ser la suma de l'OC+l'EC.

El **carboni orgànic** (OC) pot tenir tant un origen primari (emissió directa) com secundari (per condensació de compostos orgànics volàtils, COVs). Ambdós poden provenir de fonts naturals i antropogèniques. Aquest grup inclou els hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH, *polycyclic aromatic hydrocarbon*) i altres components amb possible efecte mutagènic (Pitts, 1983; Schuetzle, 1983) i carcinogènic (IARC, 1980). Sovint, el carboni orgànic s'expressa com a matèria orgànica per tal de tenir en compte la massa de l'O, N i H també presents en aquests compostos. Amb aquest objectiu, la concentració d'OC es sol multiplicar per un factor comprès entre 1.2 – 1.6 aproximadament, essent el valor més baix el que correspon a les estacions amb una major densitat d'automòbils i el més alt a un nivell de trànsit inferior (Wolff et al., 1991; White&Macias, 1989). Majoritàriament, aquest tipus de partícules es troba situada en el rang de diàmetre inferior a 1 µm pel que fa a termes de massa però, si parlem del nombre de partícules, el 85% presenta un diàmetre inferior a 0.1 µm .

D'altra banda, el **carboni elemental** (EC) es carboni gràfític format a causa de la combustió incompleta de combustibles fòssils (Seinfeld and Pandis, 1998), crema de restes de l'agricultura, incendis forestals i combustió de bio-fuels (Husain et al., 2007). Sovint és també anomenat *Black Carbon* (BC), degut a la seva gran capacitat d'absorció de la radiació emesa (Sloane et al., 1991). No obstant, EC i BC no tenen exactament la mateixa definició, ja que un es defineix segons criteris termoquímics (EC) i l'altre segons propietats òptiques (BC). En un principi, tot l'EC és BC (al mesurar-lo de forma òptica) però no necessàriament tot el BC és EC, ja que existeixen algunes espècies orgàniques que a molt alta concentració poden contribuir a l'absorció òptica (Andreae & Gelencsér, 2006). La fracció d'EC sol tenir un origen primari antropogènic (per tant, s'emet directament) ja que es produeix a causa de la combustió incompleta de gas, carbó i/o petroli. Els motors dièsel són la principal font de EC antropogènic tal i com asseguren diversos estudis (Wolff & Korsog, 1985; Hansen & Rosen, 1990; Keeler et al., 1990; Gray & Cass, 1998). Les partícules de EC presenten una granulometria fina, al voltant de 0.1 µm i els seu temps de residència a l'atmosfera és d'aproximadament 6 dies, cosa que li permet ésser transportat a pocs milers de km de la font d'emissió (Husain et al, 2007).

La presència d'alts nivells d'EC a l'atmosfera té diversos efectes adversos. La visibilitat es pot arribar a veure reduïda i pot afectar al clima no només de forma global, sinó també regional. Un exemple es troba a un estudi de Menon et al. (2002) on es determina que els alts nivells atmosfèrics que s'assoleixen a la Índia i a Xina són responsables de una tendència a augmentar les inundacions a la part més meridional i intensificar la sequera en la part més septentrional. A més, en aquests mateixos països la disminució de transparència de l'atmosfera causa una baixada de la productivitat agrícola entre un 10 i un 20% (Chameides et al., 1999), així com té un efecte directe reduint la producció vegetal per la deposició seca d'aquests compostos sobre les fulles (Bergin et al.; 2001).

Les estratègies de control d'emissió de EC s'haurà de focalitzar en els automòbils dièsel mentre que els controls dirigits a un control del TC serà més complicat ja que les fonts són molt més diverses: combustió de derivats del petroli i gas, processos industrials, erosió del paviment, xemeneies i tabac, entre d'altres (Gray & Cass, 1998).

El terme de sutge a vegades es utilitzat per denominar la suma de matèria orgànica (OM, *organic matter*) i EC primaris, tot i que aquest mot no està ben definit en l'actualitat (EPA, 1996).

Finalment, també hi ha carboni atmosfèric present en forma de carbonats (tot i que ja són emissions més limitades). Els principals són el carbonat de calci ( $\text{CaCO}_3$ ) i el carbonat de magnesi ( $\text{MgCO}_3$ ) que poden tenir origen natural i antropogènic.

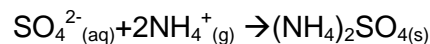
### COMPOSTOS DE SOFRE

Juntament amb els compostos de nitrogen (nitrats i amoni), els sulfats s'agrupen en els compostos inorgànics secundaris (CIS). Els CIS són un dels majors constituents de les partícules atmosfèriques i són produïts principalment a causa de una reacció química a l'atmosfera del precursor. Els compostos dominants són els nitrats i els sulfats.

L'origen dels compostos de sofre, tant poden tenir un origen primari com secundari (per la conversió de gas a partícula). Una important fracció d'aquests resten a l'atmosfera ja que es formen partícules prou estables. També es coneix que la presència dels sulfats incrementa en zones industrialitzades (Whitby, 1978).

L'origen primari dels sulfats presents a l'atmosfera pot ser natural o antropogènic i algunes fonts podrien ser els jaciments de guix ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) o els processos industrials de producció d'àcid sulfúric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i la manipulació del guix. No obstant, els sulfats presents a l'atmosfera són generalment partícules d'origen secundari que es generen principalment per l'oxidació de precursors gasosos, principalment l' $\text{SO}_2$ . El diàmetre d'aquest tipus de partícula acostuma a trobar-se en diàmetres inferiors a  $1 \mu\text{m}$  (EPA, 1996).

Un cop es troba l' $\text{SO}_2$  a l'atmosfera s'oxida a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La pressió de vapor de l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  és baixa i per aquesta raó aquest compost no es troba en fase gas a l'atmosfera (Mészáros, 1999). Ja que condensa ràpidament per mitjà de reaccions químiques per formar gotes molt petites d'una solució d'àcid sulfúric. Aquestes partícules acostumen a ser neutralitzades per l' $\text{NH}_4^+$  i formant  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  (Junge, 1963) tal i com indica la següent reacció:



Aquests compostos tenen una contribució important en la dispersió de les partícules fines. La combustió de petroli i de la gasolina en els motors de combustió interna dona lloc a la descarrega de compostos orgànics que es condensen a l'atmosfera per produir partícules petites, en el rang d' $1 \mu\text{m}$  de diàmetre. Junt amb les petites gotes d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  de mida similar són anomenades partícules generades per nucleació. Aquestes partícules tenen un temps de vida a l'atmosfera curt (de menys d'1 hora) i s'agrupen per produir partícules majors, amb un diàmetre en el rang de  $0.2$  a  $2 \mu\text{m}$ . Aquestes són les partícules d'acumulació, que són estables (i, per tant, de vida llarga) i poden viatjar centenars de km abans de desaparèixer de l'atmosfera, normalment a causa de la deposició humida per la precipitació. Gràcies a aquestes característiques sovint s'utilitza com a traçador de processos de transport a llarga distància (Warneck, 1988; Seinfeld y Pandis, 1998; Mészáros, 1999).

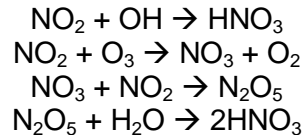
En un estudi dut a terme per Dockery et al. (1993) es constatar que la taxa de mortalitat estava lligada a la de la pol·lució de l'aire però sobretot pel que fa als nivells de partícules fines i inhalables i a les partícules de sulfat. L'associació no era tan forta per a la matèria particulada total (que inclou les partícules fines), l'acidesa de l'aerosol, l' $\text{SO}_2$  o l' $\text{NO}_2$ .



COMPOSTOS DE NITROGEN

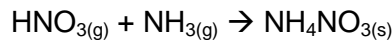
Juntament amb els compostos de sofre, els compostos de nitrogen s'agrupen en els compostos inorgànics secundaris (CIS).

Els principals components d'aquests compostos són els nitrats ( $\text{NO}_3^-$ ) i l'amoni ( $\text{NH}_4^+$ ). En aquest cas també són predominantment partícules secundàries i es formen a partir de la reacció de gasos precursors que tant poden tenir un origen natural com antropogènic i que ja han estat exposats en apartats anteriors. L'oxidació d'aquests precursors resulta en una oxidació que dóna lloc, més freqüentment, a la formació d'àcid nítric ( $\text{HNO}_3$ ) i amoni (Warneck, 1988; Mészáros, 1999).



La velocitat de reacció de l'ió hidroxil (OH) amb l' $\text{NO}_2$  és deu vegades superior a la velocitat amb que és dóna la reacció entre OH i  $\text{SO}_2$ , per tant la formació de l' $\text{HNO}_3$  serà més ràpida que la de l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Gillani & Wilson, 1983).

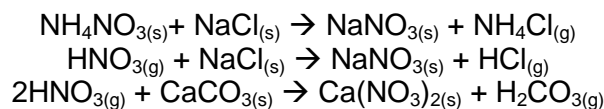
Sobre l'amonificació (pas de  $\text{NH}_{3(g)}$  a  $\text{NH}_4^+_{(s)}$ ), les dades són encara insuficients per comprendre com funciona el sistema (Warneck, 1988; Seinfeld & Pandis, 1998). Es dóna que, en condicions normals, l' $\text{HNO}_3$  dissolt en partícules líquides de mida molt petita (de  $\mu\text{m}$ ) reacciona amb l' $\text{NH}_4^+$  atmosfèric per donar lloc a la formació de nitrat amònic ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (EPA, 1996):



No obstant, l' $\text{NH}_4\text{NO}_3$  té una alta inestabilitat termodinàmica degut a la alta pressió de vapor de l' $\text{NH}_3$  i l' $\text{HNO}_3$  (Warneck, 1988; EPA, 1996) i a temperatures superiors a 20-25°C es volatilitza i dóna lloc als compostos gasosos originals. Degut a aquesta inestabilitat, trobarem una marcada estacionalitat, amb màxims a l'hivern i mínims a l'estiu (Querol et al., 1998 y 2001).

L'alta pressió de vapor de l' $\text{NH}_4\text{NO}_3$  també comporta que, en medi àcid, es produeixi la dissociació d'aquesta molècula (Gebhart et al., 1994). La presència de sulfats àcids que no han estat neutralitzats amb amoni creen un ambient favorable per a que es doni la dissociació de l' $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i la posterior formació de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Per tant, en medi àcid la formació de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  depèn de que abans s'hagi neutralitzat els sulfats atmosfèrics amb l' $\text{NH}_4^+$ , cosa que també explica la major estabilitat de l' $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i la possibilitat d'utilitzar-lo com a traçador de transport atmosfèric de partícules a llarga distància.

Tal i com ocorre amb el sulfat present a l'atmosfera, el nitrat no sempre apareix com a nitrat d'amoni. En medis on hi ha una alta concentració de sodi (Na) i calci (Ca) es poden trobar partícules (també d'origen secundari) de nitrat de sodi ( $\text{NaNO}_3$ ) i nitrat de calci [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ] que es formen segons les següents reaccions descrites per Warneck (1998), Wakamatsu et al. (1996) i Querol et al. (1998) entre d'altres:



### METALLS TRAÇA

Corresponen a una de les fraccions més petites de la massa de material particulat. Tot i així, en molts casos la seva toxicitat és important inclús a dosis molt baixes.

Certs metalls poden ésser utilitzats com a indicadors de trànsit. Per exemple Ba i Zn estan associats al desgast dels pneumàtics. L'abrasió dels frens causa l'alliberament a l'atmosfera de partícules de Fe, Cu, Mn i Sb (Harrison et al., 1996, Sternbeck et al., 2002). Cr, Co, Tl, Bi i Se també estan directament relacionats amb el tràfic i també provenen de l'abrasió de frens o pneumàtic (Wahlin et al., 2006). D'altra banda, Mn, Ba, Cu, Zn, Sb i Li són despresos de l'asfalt del carrer amb el pas dels automòbils. Uns altres possibles traçadors, en aquest cas de la combustió del fuel-oil podrien ser V i Ni.

Des de fa molt de temps que es coneix que alguns elements traça com plom (Pb), cadmi (Cd) i mercuri (Hg) són molt tòxics fins i tot en dosis molt baixes. Altres metalls també són coneguts per la seva alta toxicitat: As, Fe, Zn i Ni (Wichmann & Peters, 2000).

#### **1.2.3. Emissions dels automòbils**

La contaminació a causa dels automòbils es dona principalment a causa de les partícules emeses pel tub d'escapament, però també pel desgast de frens i pneumàtics entre d'altres. També podríem incloure la resuspensió de material particulat pel fet del pas dels vehicles sobre les vies.

La mida dels aerosols emesos varia considerablement entre diferents tipus de vehicles, tal i com es va demostrar en un estudi de Hildemann et al. (1991). El diàmetre més típic trobat per als turismes es trobava entre 0.1 i 0.3 µm als cotxes equipats amb catalitzador i el pic principal es trobava a 0.01 µm en el cas dels que sí que en tenien (tot i que aquests generalment tenien dos pics principals, un a l'inici de la conducció i l'altre després d'un cert temps). En aquest mateix estudi també es va observar els vehicles sense catalitzador emetien quantitats molt més altes de partícules (entre 10 i 30 vegades més) que aquells que sí que en disposaven i, tal i com s'esperaria, les emissions eren més importants durant una conducció amb molta variabilitat de velocitats que no pas una conducció regular. En el cas dels camions, la distribució dels diàmetres tenia el seu pic a 0.2 µm i l'emissió de partícules era entre 10 i 100 vegades superior a la de la resta d'automòbils testats.

### DIESEL vs. GASOLINA

El combustible dièsel no només emet partícules de carboni primari, principalment carboni elemental (EC) sinó també aerosols secundaris orgànics. La foto-oxidació de les emissions del dièsel generen ràpidament aerosols orgànics, augmentant de forma important la contribució de precursors secundaris orgànics.

Bhatia et al (1998) van determinar que les emissions dels dièsel podrien ser un factor de risc per al càncer de pulmó. Aquestes emissions han sigut classificades com a probable carcinògens (Grup 2A) per la *International Agency for Research on Cancer* (IARC) a la seva llista actualitzada. Una important fracció de les emissions dels dièsel corresponen a EC (Birch & Cary, 1996). En el cas de cotxes amb motor de gasolina, les seves emissions han sigut considerades com a possiblement carcinògens (Grup 2B).

Salvi et al. (1999) va estudiar la relació entre la incidència de problemes respiratoris i les emissions dels cotxes dièsel. Aquest estudi va trobar que l'exposició a curt termini

a un ambient amb altes concentracions de partícules emeses pels tubs d'escapament de cotxes dièsel produeix com a resposta una inflamació dels pulmons ben definida i marcada.

El canvi climàtic també es troba relacionat amb els vehicles dièsel. Molts països optaren per una estratègia per disminuir el canvi climàtic que tractava d'afavorir l'ús de cotxes amb motor dièsel ja que hi consumeixen entre un 25% i un 35% menys combustible per km i emeten una menor quantitat de CO<sub>2</sub>, emeten entre 25 i 400 vegades més material particulat, principalment de tipus EC i altre material de tipus orgànic (Jacobson, 2002), cinc vegades més que la massa de compostos de carboni que la que emeten els motors de gasolina (Kim&Hopke, 2003).

Segons Jacobson (2002), les partícules compostes de carboni serien la segona causa principal del canvi climàtic (després del CO<sub>2</sub>) i la reducció d'emissió de BC+OM reduiria el efectes del canvi climàtic més que la reducció d'emissió de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> a curt termini. L'eliminació de totes les partícules de BC+OM reduiria entre un 20 i un 45 % aquest escalfament net. No obstant, calen estudis més quantitius per poder acabar d'entendre el paper que tenen els aerosols en l'absorció de la radiació.

Com a opció per a la substitució d'ambdós combustibles fòssils darrerament ha aparegut un nou tipus de combustible, el biodièsel, un combustible alternatiu que és biodegradable, de menor toxicitat, de menor pressió de vapor que el dièsel convencional i amb menors nivells d'emissió.

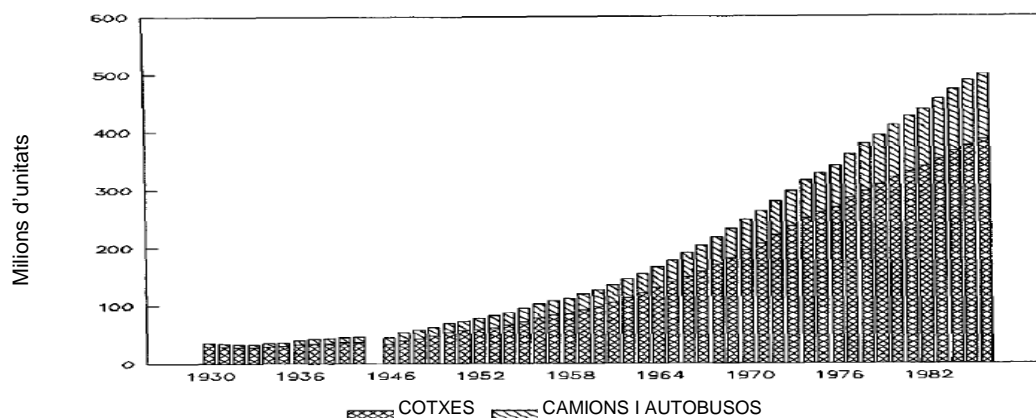
Hi ha diversos treballs sobre les emissions de biodièsel a on es constata que les emissions es poden reduir en una mitja del 13,5% pel que fa a CO, 35% en el cas dels COVs. D'altra banda, les emissions de NO<sub>x</sub> es poden veure incrementades en aproximadament un 9%. En el balanç global, tot i una major emissió de NO<sub>x</sub> també hi hauria una millora de la qualitat de l'aire en termes de O<sub>3</sub> (Machado, 2005).

### 1.3. Parc d'automòbils

L'any 1988, el parc d'automòbils mundial va superar la xifra de 400 milions per primera vegada.

A Europa, els vehicles a motor són la font principal d'emissions de contaminants tal i com demostra un estudi realitzat per Lübker i de Tilly (1989) per l'Organització per la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic (*Organization for Economic Cooperation and Development*, OECD) on es constata que la principal font responsable de les emissions de NO<sub>x</sub> és l'ús dels automòbils (en mitjana un 44%) seguit de les plantes de producció d'energia que emeten aproximadament un 22%.

La Fig. 1.1. mostra la tendència del registre de vehicles a nivell mundials des de l'any 1930. S'observa el gran augment de nombre de vehicles any rere any i com els vehicles privats representen un percentatge molt més alt que no pas la categoria a on s'inclouen autobusos i camions. No obstant, des de 1970 s'observa una major taxa d'increment d'aquests últims respecte els cotxes (Walsh, 1990).



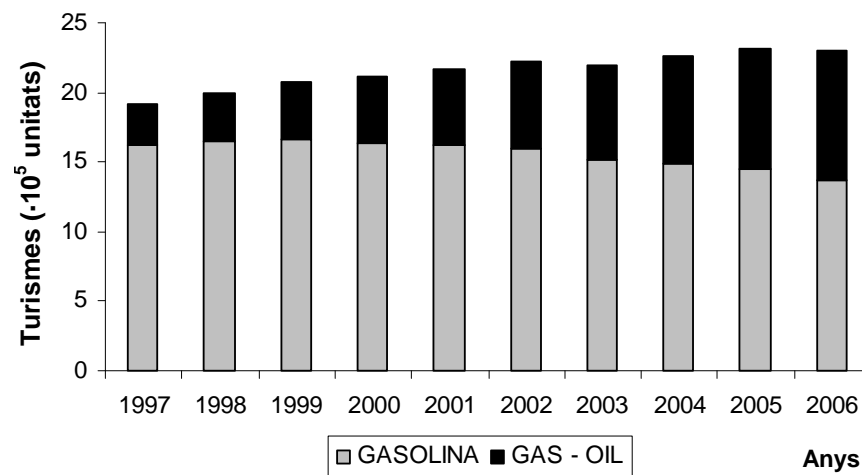
**Fig. 1.1.** Creixement de la població total d'automòbils a nivell mundial durant el període 1930-1986. Font: Gràfic extret de Walsh (1990).

A nivell provincial, a Barcelona s'observa com augmenta el nombre de vehicles any rere any amb l'excepció de l'any 2003 (Taula 1.1.). No obstant, cal considerar que a les dades anteriors a l'any 2003 la Direcció General de Tràfic (DGT) tenia en compte els automòbils en situació de baixa temporal, cosa que a partir de l'any 2003 es va deixar de fer. L'augment del nombre de turismes i motocicletes ha sigut superior al de camions, furgonetes i autobusos cada any amb l'excepció de l'any 2003, on el nombre de turismes i motocicletes va disminuir a causa del que ja s'ha dit anteriorment. Les províncies a on es concentren la major part dels vehicles de l'estat espanyol són, i amb diferència, en primer lloc Madrid (on a l'any 2006 hi havia el 14,04% del parc d'automòbils estatal) i en segona posició Barcelona amb l'11,64% (dades extretes de les estadístiques de la web de la DGT).

**Taula 1.1.** Evolució del nombre de vehicles a la província de Barcelona segons tipus per al període 1997-2006. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades estadístiques disponibles a la web de la DGT.

Any	Camions, furgonetes i autobusos	Turismes i motocicletes	Altres	Total
1997	383379	2198743	45429	<b>2627551</b>
1998	401959	2293002	49644	<b>2744605</b>
1999	423902	2382418	54557	<b>2860877</b>
2000	435453	2435616	59745	<b>2930814</b>
2001	447799	2495810	65109	<b>3008718</b>
2002	457764	2544679	70858	<b>3073301</b>
2003	459046	2511664	78866	<b>3049576</b>
2004	476436	2597696	87575	<b>3161707</b>
2005	497416	2687665	96235	<b>3281316</b>
2006	510503	2707742	103377	<b>3321622</b>

Pel que fa al nombre de turismes, aquest augmenta en general any rere any (Fig. 1.2.). Per al període 1997-2006 el parc de turismes va passar de 1.910.660 a 2.301.448 unitats (cal recordar, que a les dades de la DGT anteriors a 2003 també es comptabilitzaven els vehicles en situació de baixa temporal). A la Fig.1.2. també s'observa com proporcionalment hi ha un major augment de vehicles que utilitzen gasoil com a carburant, que emet un major nombre de partícules, respecte els que utilitzen gasolina.



**Fig. 1.2.** Creixement de la població d'automòbils segons tipus de combustible a la província de Barcelona. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades estadístiques disponibles a la web de la DGT.

## 1.4. Legislació

La legislació és una eina important i útil per tal de regular i gestionar les emissions i els nivells d'immissió a l'aire ambient. A mesura que avancen els estudis epidemiològics i es van coneixent els seus resultats, les mesures legals es van tornant cada cop més restrictives i van millorant la seva metodologia de control per tal de que la salut de les persones i l'estat del medi ambient es vegin menorment afectades.

### 1.4.1. Les primeres legislacions en matèria de contaminació atmosfèrica

Des de que la contaminació atmosfèrica va ser reconeguda com a problema, legisladors i governs han intentat controlar-la. A Londres, es va prohibir l'ús del carbó ja als anys 1273 ja que va ser considerat perjudicial per la salut. Des dels inicis de la Revolució Industrial, diferents regulacions han sigut creades per tal de reduir la contaminació atmosfèrica. Alguns exemples podrien ser les Railway Clauses Consolidated Act de 1845 (que obligava a les màquines locomotores a consumir el seu propi fum), el Sanitary Act de 1866 (a través del qual, les autoritats sanitàries estaven autoritzades a prendre mesures en cas d'esdeveniments d'importants nivells de sutge), el Public Health Act de 1875 (amb continguts legislatius per reduir el fum) i l'Smoke Abatement Act de 1926.

El Clean Air Act de 1956 va ser un dels documents regulador del nivells de contaminació atmosfèrica més rellevant i va ser redactat a Londres en resposta a l'anomenada "Great Smog" del 1952 que va causar al voltant de 4000 morts degut als altíssims nivells de sutge que contenia l'aire de la ciutat i que estaven provocant molts problemes respiratoris, entre d'altres, a la població. L'objectiu era controlar les fonts domèstiques de contaminació introduint zones sense fum, en les qual només podien ser utilitzats combustibles que no emetessin aquest sutge. D'altra banda, també les empreses productores d'energia van ser traslladades a zones més rurals i es va imposar l'ús de xemeneies més altes a les indústries per tal d'afavorir la dispersió dels contaminants. No només es va aconseguir reduir la contaminació produïda pel sutge, sinó que la disminució de l'ús del carbó va ajudar a baixar els nivells d'emissió de diòxid de sofre, ja que el carbó anglès es caracteritzava per una forta presència d'aquest element.

Alguns estudis constaten l'efectivitat de l'aplicació d'aquesta normativa. Es va observar la reducció de la contaminació al voltant del 60% a les àrees urbanes (Ireland, 1971). Craxford et al. (1971) van determinar que la concentració mitjana va passar de ser 150  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  el 1958 a 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  el 1969. D'altra banda, altres estudis mostren que la reducció de la contaminació atmosfèrica no està relacionada amb l'aparició del Clean Air Act, sinó que simplement seguia una tendència de la concentració del sutge que ja estava a la baixa abans de l'aparició de l'Act, però que no es fàcilment determinable degut a que no es disposa d'un registre de dades de nivells de contaminació a Londres d'abans de l'aplicació del Clean Air Act. Així ho mostra un estudi realitzat per Auliciems i Burton (1973) on es comparava la tendència a la baixa de la contaminació atmosfèrica tant a Londres, on s'havia aplicat la normativa, com en altres ciutats on no tenien cap regulació. Al·lega que aquesta disminució de la contaminació es deu a factors socioeconòmics i que s'haurien produït fins i tot sense l'aparició del Clean Air Act, però que aquest va accelerar el procés.

Des de 1970, quan el Regne Unit va passar a formar part del que acabaria essent la Unió Europea, la contaminació atmosfèrica ve regulada per les directives d'aquesta, que seran detallades posteriorment.

Estats Units va ser el següent país a legislar la contaminació atmosfèrica amb el seu propi Clean Air Act amb el que va començar a regular de forma seriosa i contundent els nivells que serien considerats acceptables. Als EEUU, la legislació en aquesta temàtica va créixer fortament a partir de 1970, sobretot a partir de l'establiment de la Environmental Protection Agency (EPA). Es va avançar amb la creació de l'Environmental Policy Act I i amb les correccions de la Clear Air Act. Va ser en una d'aquestes posteriors correccions que es van determinar, per primera vegada, quins havien de ser els límits de les emissions produïdes pels automòbils.

Tal i com va passar amb el Clean Air Act britànic, hi ha autors que posen en dubte la seva efectivitat. Greenstone (2004), en el seu estudi per veure si aquesta legislació era la responsable de la remarcable reducció del 80% en les emissions de diòxid de sofre, sense arribar a conclusions clares i remarcant que no existeix un consens entre els diferents especialistes.

L'any 2004 es van implantar les conegudes com a Regles de l'Aire Net (Clean Air Rules) per tal de continuar amb la reducció de la contaminació i amb l'objectiu de que més de la meitat de les àrees que actualment tenen aire insalubre compleixin amb les estàndards d'ozó (Clean Air Ozone Rules) i partícules fines (Clean Air Fine Particles Rules) de cara al 2015 (web EPA).

### 1.4.2. Legislació Europea i Espanyola

L'inici de la legislació sobre la qualitat de l'aire a Espanya va tenir lloc amb la Llei 38/1972 de 22 de desembre, de Protecció de l'Àmbient Atmosfèric que va ser desenvolupada amb posterioritat pel Decret 833/1975 de 6 de febrer i altres reglaments complementaris. S'establiren els nivells per que delimitaven la situació admissible, la zona contaminada i emergència (primer grau, segon grau i total).

Amb l'entrada d'Espanya a la Unió Europea (UE), l'estat va haver d'adoptar la legislació existent a les Directives comunitàries vigents. La Directiva 80/779/CEE va ser transposada a la legislació estatal a través del R.D. 1613/1985 d'1 d'agost, que modifica parcialment el R.D. 833/1975 i estableix noves normes pel que fa a contaminació per  $\text{SO}_2$  i partícules.

Dos anys més tard, el R.D. 717/1987 de 27 de maig, transposava a la legislació espanyola les Directives europees 85/203/CEE (que conté les normes de qualitat de l'aire per l' $\text{SO}_2$ ) i 82/884/CEE (que delimita el valor màxim de Pb a l'atmosfera). A

mesura que s'adeqüen els valors admissibles a les noves Directives que van sorgint també s'han d'anar adequant els mètodes d'anàlisi per tal que fossin equivalents als de la UE. Va ser necessari modificar el mètode de determinació (fins aleshores contemplat a la Ordre de 10 d'agost de 1976 sobre normes tècniques per l'anàlisi i la valoració de contaminants de naturalesa química), establint com a mètode de referència la Orde de 22 de març de 1990.

Posteriorment, la Directiva 89/427/CEE va desplaçar la Directiva 80/779/CEE. Aquesta incloïa la determinació de partícules per gravimetria. Fins aleshores la mesura de partícules es feia com a fum normalitzat, però a partir del R.D. 1321/1992 amb el que es modifica parcialment el R.D.1613/1985 també es contempla la possibilitat de fer-ho per mètodes gravimètrics.

L'any 1996 es va aprovar la Directiva 96/62/CE sobre avaluació i gestió de la qualitat de l'aire ambient amb els objectius principals següents:

- Definir i establir objectius de qualitat de l'aire ambient per evitar, prevenir o reduir els efectes nocius per la salut humana.
- Avaluar la qualitat de l'aire dels Estats Membres basant-se en mètodes i criteris comuns per tal de tenir valors normalitzats i comparables a tots els Estats.
- Disposar d'informació adequada sobre la qualitat de l'aire ambient i facilitar i procurar que el públic conegui aquesta informació (mitjançant, per exemple, llistats d'alerta).
- Mantenir una bona qualitat de l'aire ambient i millorar-la en els casos en que no sigui així.

A l'Annex I es llisten els contaminants que s'han d'avaluar i gestionar: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, partícules fines (incloent-hi PM<sub>10</sub>), partícules en suspensió, Pb i O<sub>3</sub>, així com altres contaminants com benzè (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), CO, PAH, cadmi (Cd), arsènic (As), níquel (Ni), mercuri (Hg).

Aquesta Directiva Marc està essent desenvolupada per Directives Filles, específiques per als contaminants anteriorment esmentats. La Directiva que afecta més directament a aquest estudi és la Directiva Filla 1999/30/CE, que estableix els valors límits d'SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub> i Pb a l'aire (Annexes I a IV). Els límits més restrictius fixats per aquesta directiu s'hauran d'assolir de cara a l'any 2010 (Taula 1.2.)

Mitjançant el R.D. 1073/2002 de 18 d'octubre sobre avaluació i gestió de la qualitat de l'aire ambient en relació amb l'SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>, Pb, benzè i CO es transposa tant la Directiva Mare (Directiva 96/62/CE) com les Filles (Directiva 1999/30/CE i Directiva 2000/69/CE). A Espanya la entrada de la Directiva Filla implica, a part d'una reducció dels nivells màxims permesos, un canvi en el paràmetre a mesurar ja que des del juliol de 2001 (que és quan va entrar en vigor) es va passar de mesurar fum normalitzat i partícules totals en suspensió (PST) a mesurar PM<sub>10</sub> (per gravimetria).

**Taula 1.2.** Valors límits anuals, diaris i horaris i el nombre de dies en que es possible superar el valor límit diari per a la protecció de la salut humana proposats per la Directiva 1999/30/CE per al 2010 (Fase II). Font: Elaboració pròpia a partir del valors exposats a la Directiva.

	SO <sub>2</sub> (Annex I)	NO <sub>2</sub> (Annex II)	PM <sub>10</sub> (Annex III)	Pb (Annex IV)
Valor límit anual (µg/m <sup>3</sup> )			20	0.5
Valor límit horari (µg/m <sup>3</sup> )	350	200		
Valor límit diari (µg/m <sup>3</sup> )	125	40	50	
Dies en que es pot superar valor límit diari	3		7	

D'altra banda, la Comissió Europea ha proposat plans per intentar reduir les emissions de partícules així com dels seus gasos precursors. Com que la majoria d'estudis

epidemiològics senyalen les  $PM_{2.5}$  (partícules fines) com la fracció més perjudicial per a la salut, molts països ja han començat a mesurar  $PM_{2.5}$  en les xarxes de vigilància de la qualitat de l'aire.

La Organització Mundial de la Salut (OMS) recomana el desenvolupament d'una directiva europea de Qualitat de l'Aire amb nivells per a  $PM_{2.5}$ , però mantenint la vigent normativa respecte  $PM_{10}$  ja que també hi ha evidències de que la fracció grollera (fracció entre  $PM_{2.5}$ - $PM_{10}$ ) pot causar efectes adversos en la salut (Dockery & Pope, 1993, Künzli et al., 2000).

A l'actualitat s'està revisant la normativa europea sobre contaminació atmosfèrica ja que es vol incloure la regulació de  $PM_{2.5}$  a la nova directiva CAFE (*Clean Air For Europe*), ja que són les més perilloses per la salut i es troben molt relacionades amb vehicles dièsel.



## 2. JUSTIFICACIÓ I OBJECTIUS

### Justificació

La contaminació atmosfèrica incideix en la salut i en la qualitat de vida de les persones. Des de principis de la dècada de 1990, diversos estudis han demostrat aquesta estreta relació entre contaminants a l'aire i problemes de salut, que es donen principalment en infants i gent gran, al ser la població més vulnerable. L'any 1993, Dockery et al. van observar una forta associació entre contaminació de l'aire (sobretot partícules fines i sulfats) i mortalitat a causa de càncer de pulmó i malalties cardiopulmonars, però no amb altres causes. Un altre estudi, realitzat per Sunyer et al. (1996) a la ciutat de Barcelona, va determinar l'increment de la mortalitat total en relació amb un augment dels nivells de sotge i diòxid de sofre.

Tot i que pot ser que l'augment del risc relatiu individual a causa dels contaminants atmosfèrics sigui baix, les conseqüències considerant a tota la població són importants (Künzli et al., 2000) amb l'increment costos socials i econòmics que això comporta (augment d'ingressos hospitalaris, etc.). Per exemple, es va observar com l'augment de les visites a urgències per asma estaven relacionades amb els nivells de sotge (només a l'estiu) i amb els de diòxid de nitrogen (tant a l'estiu com a l'hivern) en un estudi que va tenir lloc a Barcelona (Castellsague et al., 1995).

D'altra banda, els seus efectes sobre el medi ambient també són notables. Les partícules atmosfèriques poden reduir la visibilitat, donar lloc a l'eutrofització i acidificació d'ecosistemes (tant terrestres com aquàtics) a causa de la pluja àcida i el deteriorament de materials de construcció (Viana, 2003). A més a més, poden influir directament al clima, dispersant i absorbint radiació, i indirectament, actuant com a nuclis de condensació per a la formació de núvols (IPCC, 2007), factors molt relacionats amb un dels principals temes d'actualitat: el canvi climàtic.

Per tots aquests efectes negatius, és de vital importància un control efectiu de la contaminació atmosfèrica a través de la definició d'uns límits d'emissió en la legislació. La dificultat de determinar el rang del nivells material particulat que no causen efectes detectables en la salut rau en què la informació disponible encara és escassa i cal avançar en aquesta temàtica. A nivell espanyol, s'ha comprovat l'absència d'informació disponible sobre nivells, composició, origen i fonts de partícules. Els estudis més destacats a l'Estat sobre partícules han estat els d'Alastuey, Querol, Rodríguez, Salvador i Viana, i la majoria daten a partir d'inicis de la dècada actual.

Una de les principals causes de contaminació atmosfèrica són les emissions pels tubs d'escapament dels vehicles. En un estudi dut a terme per Hoek et al. (2002) es va concloure que una exposició a llarg termini als contaminants emesos pels tubs d'escapament podia escurçar l'esperança de vida i es va associar una major mortalitat per causes cardiopulmonars al fet d'habitar pròxims a carrers principals i més transitats.

En els estudis epidemiològics sobre els efectes a la salut per part de les emissions dels tubs d'escapament s'utilitza principalment les concentracions de NO<sub>2</sub> per calcular l'exposició personal de cada persona. La facilitat per mesurar l'exposició a aquest gas (fins i tot permet l'ús de captadors personals) és el que ha afavorit el seu ús com a indicador del nivell de partícules a l'ambient, ja que ambdós procedeixen de la mateixa font. No obstant falten estudis en aquest camp que demostrin que aquesta relació realment es dona i si ho fa de igual forma a totes les regions.

Al ser una de les principals fonts d'emissió de partícules i altres gasos nocius, és important avançar la investigació en el camp d'emissions del trànsit rodat, els materials

que aquest aporta a l'aire i el seu comportament a l'atmosfera, sobretot des de l'entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE.

#### **Objectius**

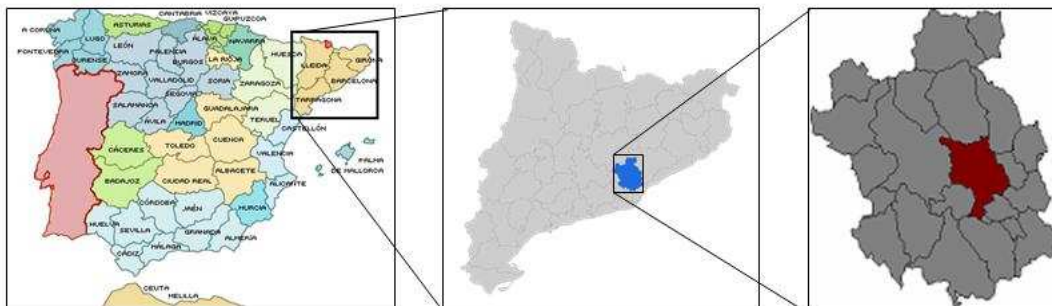
Els objectius principals d'aquest projecte es troben delimitats en el marc de la contaminació atmosfèrica en relació amb els nivells de trànsit rodat. Es resumeixen en:

- Correlacionar els nivells de partícules  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  amb gasos contaminants relacionats amb les emissions dels vehicles ( $NO$ ,  $NO_2$ ) en tres punts amb diferents nivells de trànsit a l'àrea de Sabadell.
- Caracterització química d'aquestes partícules per determinar la influència del trànsit rodat al nivell de partícules.
- A partir de la síntesi dels resultats obtinguts en els dos apartats anteriors, identificar similituds i diferències existents en els nivells i composició de partícules en els tres punts seleccionats.

## 3. ÀREA D'ESTUDI

### 3.1. Sabadell

El municipi de Sabadell és una localitat de 38,7 km<sup>2</sup> localitzada a la comarca del Vallès Occidental a Catalunya, al nord-est de la península Ibèrica (Fig. 3.1.).



*Fig. 3.1. Localització geogràfica del municipi de Sabadell dins de la península Ibèrica. Font: Elaboració pròpia a partir de les imatges obtingudes de locuravijajes.com i www.wikipedia.org.*

Sabadell presenta un alt nivell de urbanització, amb aproximadament la meitat de la superfície del sòl urbà consolidat. El sòl urbà està bàsicament qualificat com a residencial o industrial. La indústria es troba focalitzada a la zona de ponent amb les illes industrials al sector de la Cobertera. Els nuclis de terciari es troben localitzats a l'Eix Macià i al centre històric. El sector serveis ha anat guanyant terreny i té una gran importància en l'actualitat, tot i continuar sent una ciutat de base eminentment industrial.

L'any 2001 hi havia a Sabadell 27 empreses incloses en el CAPCA (Catàleg d'Activitats Potencialment Contaminadores de l'Atmosfera). Segons aquest catàleg corresponen a activitats amb un moderat potencial contaminat 12 de les empreses i 15 corresponen a activitats amb baix potencial contaminant.

L'augment de la mobilitat urbana i interurbana dels anys noranta és l'origen de l'extensió de l'ús del vehicle privat com a modalitat creixent de transport. Aquesta tendència ha anat acompanyada d'un increment paral·lel de l'ús del ferrocarril per a trajectes interurbans, però amb un estancament del transport col·lectiu en els desplaçaments interns.

L'augment del trànsit i els seus efectes (soroll, contaminació atmosfèrica, problemes d'estacionament,...) constitueix una de les principals preocupacions de la població. (Aj. Sabadell, 2002).

Les dades de mobilitat quotidiana en un dia feiner a la Regió Metropolitana de Barcelona de 2007 indiquen que es fan al voltant de 4 desplaçaments diaris per individu (considerant que un desplaçament correspon a un viatge amb un únic motiu), dels quals un 40,5% correspondrien a mobilitat obligada (motius de treball i estudis) i la resta a mobilitat no obligada (visites, compres, oci). Del total de desplaçaments, el 38,7% va donar-se amb transport privat (ATM, 2007).

Sabadell es troba situada a uns 180 m sobre el nivell del mar a la vall formada per la Serralada Litoral i la Prelitoral, l'anomenada Depressió Prelitoral (Fig.3.2.). Aquest és un factor important a considerar quan es tracten temes de contaminació atmosfèrica.



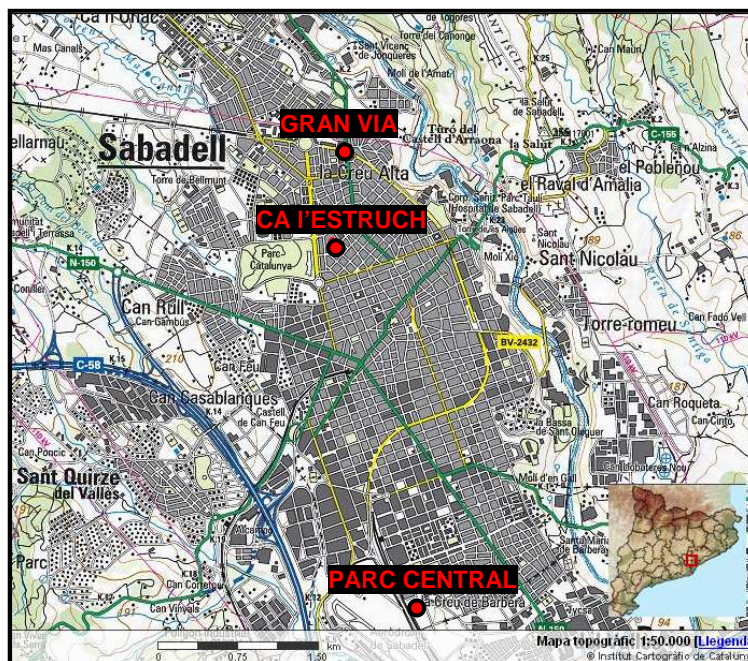
**Fig. 3.2.** Imatge de la Depressió Central amb la localització geogràfica del municipi de Sabadell. Font: Elaboració pròpia a partir dels mapes obtinguts de la web de l'ICC.

En àrees muntanyoses, les ciutats acostumen a situar-se al fons de les valls (tal i com es dona en aquest cas) i la contaminació queda atrapada per les muntanyes que l'envolten a excepció de quan el vent bufa en la direcció de l'eix de la vall. Els problemes de contaminació acostumen a trobar-se associats amb condicions de poc vent, quan es crea una important estratificació que redueix l'intercanvi entre les capes. Durant el dia és més complicada la formació d'aquesta estratificació degut a la circulació del vent a causa de

l'escalfament de la superfície. Durant la nit, el refredament d'aquesta dona lloc a una circulació en la direcció inversa afavorint la formació de la inversió a la vall (Anquetin, 1999).

### 3.2. Punts de Mostreig

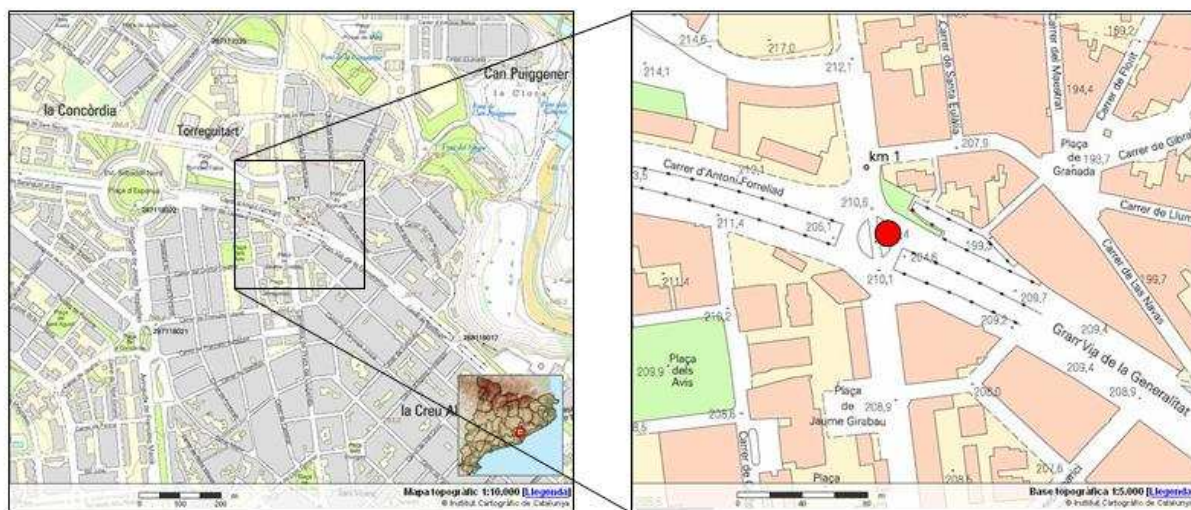
Seguint l'objectiu de poder comparar la contaminació atmosfèrica en punts amb diferents nivell de trànsit, les estacions de mostreig van ser situades tal i com s'indica a la Fig. 3.3.



**Fig. 3.3.** Localització geogràfica del 3 punts de mostreig a la ciutat de Sabadell. Font: Elaboració pròpia a partir dels mapes obtinguts de la web de l'ICC.

### 3.2.1. Gran Via (trànsit)

A la Fig. 3.4 es mostra la localització del punt de Gran Via, que es troba a les coordenades 02° 06' 05" E, 41° 33' 40" N.



**Fig. 3.4.** Situació del punt de mostreig de Gran Via (02° 06' 05" E, 41° 33' 40" N), corresponent al punt de trànsit, a la ciutat de Sabadell. Font: Elaboració pròpia a partir dels mapes obtinguts de la web de l'ICC.

És un dels punts més transitats de tot Sabadell i per tant és on s'espera una màxima contaminació atmosfèrica amb gasos i elements relacionats amb el trànsit rodat. Es troba envoltada de vies de molta densitat d'automòbils com són el carrer de Gran Via, el d'Antoni Forrellad, el del Compte d'Urgell i la carretera de Prats de Lluçanès.

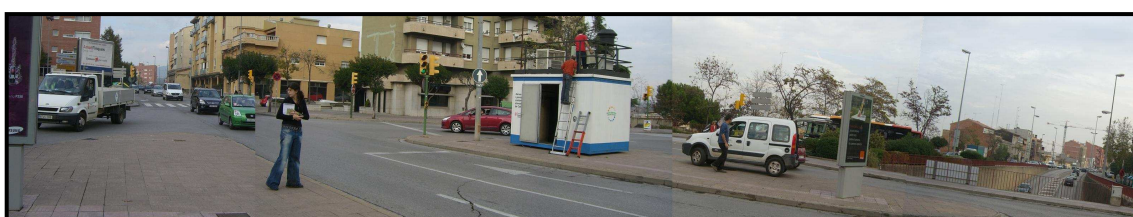


**Fig. 3.5.** Imatge de l'estació fixa del Departament de Medi Ambient a Gran Via, a on es va dur a terme el mostreig per aquest estudi. S'observa la gran afluència de vehicles. Foto realitzada el 21/11/07.

No obstant aquesta gran densitat de circulació, és una via molt ventilada i sense cap tipus d'apantallament (Fig. 3.5. i Fig 3.6.).

L'estació capta les emissions directes dels vehicles, ja que es troba situada al bell mig d'una rotonda i no hi ha cap tipus de barrera que impedeixi l'arribada del contaminant als captadors.

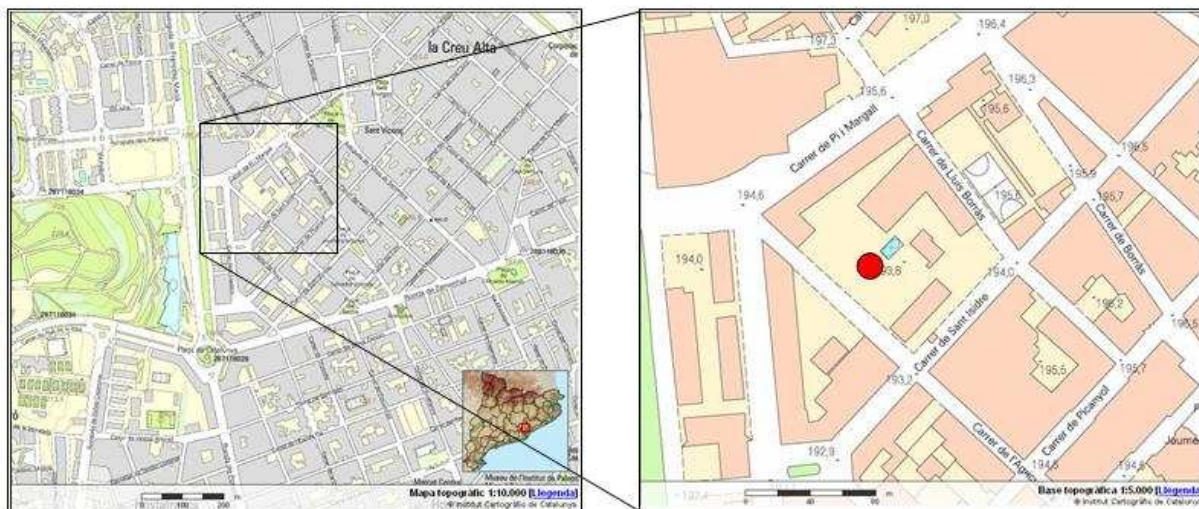
En aquest punt és on es troba localitzada la estació meteorològica de Medi Ambient pertanyent a la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA), on es mesuren els nivells d'immissió dels principals contaminants atmosfèrics.



**Fig. 3.6.** Agrupació d'imatges de l'estació fixa del Departament de Medi Ambient a Gran Via, a on s'observa que és una zona molt ventilada. Fotos realitzades el 21/11/07.

### 3.2.2. Ca L'Estruch (fons urbà)

La localització d'aquest punt es pot observar a l'ampliació (Fig. 3.7.).



**Fig. 3.7.** Situació del punt de mostreig de Ca L'Estruch, corresponent al punt de fons urbà, a la ciutat de Sabadell. Font: Elaboració pròpia a partir dels mapes obtinguts de la web de l'ICC.

Considerat el punt de fons urbà. S'esperen nivells de contaminació intermitja entre Gran Via i Parc Central.



**Fig. 3.8.** Imatge de la Unitat Mòbil del Departament de Medi Ambient. S'observa la gran afluència de vehicles. Foto realitzada el 21/11/07.

Influenciada per carrers importants i transitats com són l'Avinguda de Francesc Macià, la Ronda de Zamenhoff i el carrer de Pi i Maragall, però que no l'afecten directament ja que no es troba situada al costat al peu de la carretera, sinó en un pati interior pertanyent a l'antiga fàbrica de Ca L'Estruch.

En aquest punt es va instal·lar la Unitat Mòbil de Vigilància de la Contaminació Atmosfèrica del Departament de Medi Ambient (Fig. 3.8.).

De les tres estacions, és la que es troba més apantallada degut a que està envoltada completament d'edificis molt alts (Fig. 3.9.)



**Fig. 3.9.** Imatge de la Unitat Mòbil del Departament de Medi Ambient. S'observa la gran afluència de vehicles. Foto realitzada el 21/11/07.

### 3.2.3. Parc Central (fons suburbà)

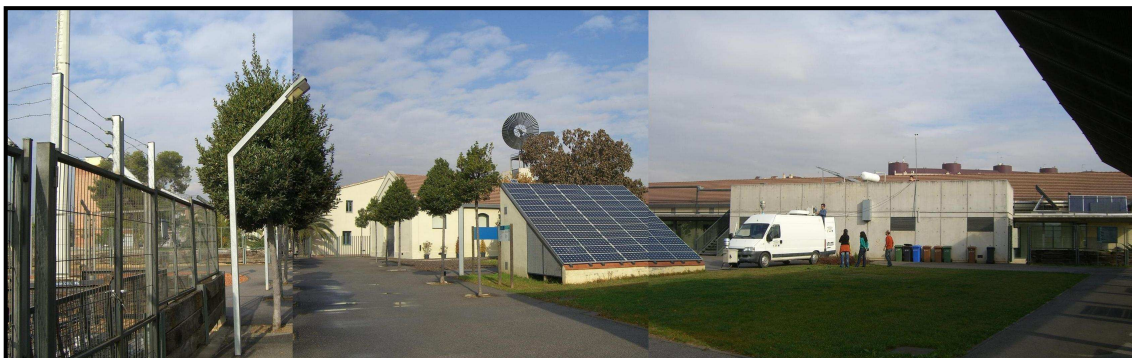


**Fig. 3.10.** Situació del punt de mostreig de Parc Central, corresponent al punt de fons suburbà, a la ciutat de Sabadell. Font: Elaboració pròpia a partir dels mapes obtinguts de la web de l'ICC.

Considerat el punt de fons suburbà. Esperem trobar una menor concentració de gasos i aerosols contaminants en aquest punt de mostreig. La seva localització es pot observar a la Fig. 3.10.

Poc influenciat per carrers fortament transitat. És troba situada a prop de la via de tren de Rodalies i de l'aeroport de Sabadell, que no tindria perquè afectar els resultats ja que en un estudi fet a l'aeroport de Barcelona no s'observaren aportacions significatives en el nivell de partícules (*com. verb. X. Querol*).

La Fig. 3.11. és una imatge de la zona on es va situar la Unitat mòbil.



**Fig. 3.11.** Situació del punt de mostreig de Parc Central, corresponent al punt de fons suburbà, a la ciutat de Sabadell. Font: Elaboració pròpia a partir dels mapes obtinguts de la web de l'ICC.





## 4. METODOLOGIA

L'esquema del procediment seguit per a la realització d'aquest projecte es mostra a la Fig.4.1.

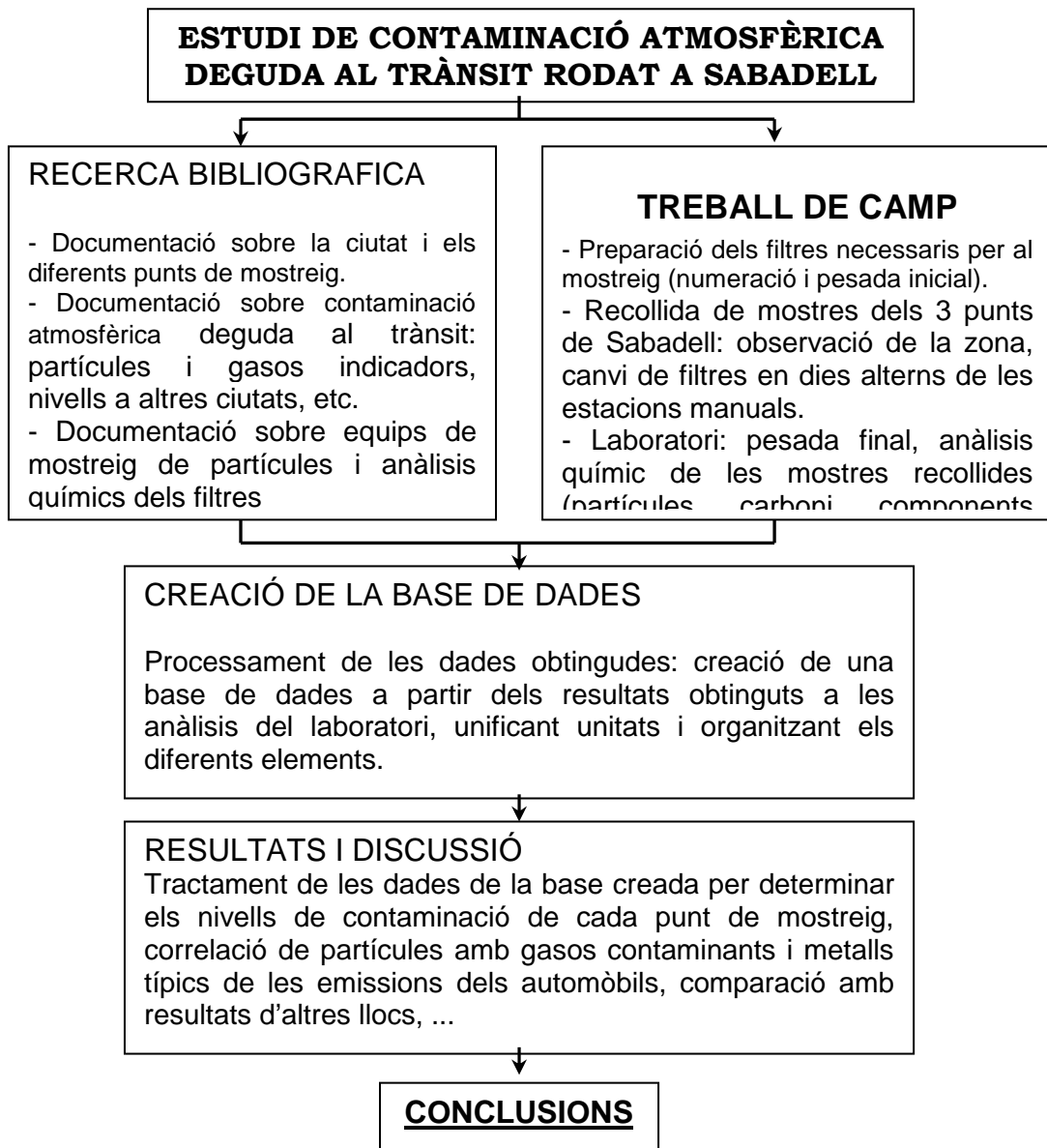


Fig. 4.1.: Metodologia de treball. Font: Elaboració pròpia.

### 4.1. Experimental

La part experimental consta de la recollida de mostres i les anàlisis químiques dels filtres recollits al laboratori.

La primera part es va dur a terme des del 22 de Novembre fins el 18 de Desembre de 2007 i les anàlisis dels filtres de PM<sub>2.5</sub> es van realitzar durant els mesos de febrer i març.

##### 4.1.1. Recollida de mostres

La instal·lació de les estacions mòbils de mostreig va tenir lloc el 21 de Novembre. Es va col·locar una unitat mòbil pertanyent al Departament de Medi Ambient a l'estació de Ca L'Estruch i una altra proporcionada per l'IJA al punt de mostreig del Parc Central. A més, també va ser instal·lat el captador de mig volum (MCV) de partícules PM<sub>2.5</sub> manual (MCV a 30 m<sup>3</sup>/h; proporcionat per l'IJA) a Gran Via ja que aquesta només disposava d'un MCV a 68 m<sup>3</sup>/h per a PM<sub>10</sub> (també de canvi de filtres manual).

A continuació es detallen els captadors i les anàlisis automàtiques de cada estació de mostreig:

A Gran Via es troba localitzada l'Estació Meteorològica del Departament de Medi Ambient, que es troba equipada amb un captador de partícules PM<sub>10</sub> (MCV PM<sub>10</sub> a 68 m<sup>3</sup>/h). De cara a l'estudi es va afegir un captador de partícules PM<sub>2.5</sub> (MCV PM<sub>10/2.5</sub> a 30 m<sup>3</sup>/h) que va ser instal·lat sobre l'estació. En aquesta estació tots els filtres es van haver de canviar manualment. De forma automàtica i contínua es mesurava SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> i CO.

A Ca L'Estruch es va instal·lar la Unitat Mòbil de Contaminació Atmosfèrica del Departament de Medi Ambient. Aquesta unitat disposa de un captador gravimètric de PM<sub>10</sub> (MCV a 30 m<sup>3</sup>/h seqüencial) al qual se li va canviar el capçal per convertir-lo en captador de PM<sub>2.5</sub> que canviava diàriament i de forma automàtica de filtre. Es va afegir un captador de partícules PM<sub>10</sub> amb canvi manual de filtres (també MCV a 30 m<sup>3</sup>/h). A més a més, es disposava de un captador de partícules PM<sub>10</sub> de tipus TEOM (Tapered Element Oscillating MicroBalance) per fer mesures contínues. També de forma contínua es mesurava SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO.

A Parc Central es va situar la Unitat Mòbil proporcionada per l'Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera del CSIC (IJA) que disposava d'un captador de partícules per mesurar PM<sub>2.5</sub> gravimètric (DIGITEL) de canvi automàtic de filtres. És va afegir també en aquest cas un captador per partícules de tipus PM<sub>10</sub> (MCV a 30 m<sup>3</sup>/h) amb canvi manual de filtres. De forma automàtica i contínua, un GRIMM 108 mesurava la concentració de partícules de mida PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub>. Aquest equip mesura el nombre de partícules en funció del diàmetre a partir de la dispersió del feix d'un làser. Depenent del el diàmetre, les partícules que penetren dins l'equip generaran senyals a diferents longituds d'ona i seran registrades per el detector, el qual expressarà el nivell de partícules en µg/m<sup>3</sup> per mitjà d'un algoritme. Els gasos mesurats de forma contínua eren SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>.

El mostreig va tenir lloc durant un període de 27 dies en el qual es mostrejava PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i altres gasos contaminants.

El mostreig manual de PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> consistia en:

1. Posar un filtre encara blanc al capçal del captador i anotar l'hora, el dia i el volum d'aire inicial que indica el propi captador al sobre (Fig. 4.2.)
2. Programar el captador per al volum d'aire escollit per a filtrar en 24 hores (corresponia a 1644 m<sup>3</sup> per als filtres rectangulars i 732 m<sup>3</sup> per als rodons).
3. Posada en marxa del captador.

4. A les 48 hores: recollida del filtre mostrejat. Anotar al sobre l'hora, el dia i el volum d'aire final que indica el captador (la diferència entre el volum final i l'inicial ens indicarà exactament el volum d'aire filtrat)
5. Embolicar el filtre en el seu paper d'alumini (que estarà dins del sobre corresponent) i ficar-lo dins del sobre.
6. Cada 2 o 3 mostrejos, netejar la vaselina (on s'hauran enganxat moltes partícules) del capçal per la part interior i untar-li vaselina neta.
7. Tornar a repetir els passos des de 1.

Per a la realització del **mostreig PM<sub>10</sub>** es van utilitzar els següents filtres:

- A Gran Via: Filtres rectangulars de fibra de vidre de 20.3x25.4 cm de Whatman.
- A Ca L'Estruch i Parc Central: Filtres circulars de fibra de vidre de 150 mm de diàmetre de Whatman.

En el cas de PM<sub>10</sub> el mostreig era manual i es feia en dies alterns. A l'estació localitzada a Gran Via no es va poder realitzar el mostreig el dia 14 de desembre, per motius tècnics. A Ca L'Estruch els diumenges i festius no es podia accedir al recinte per posar en marxa el captador, per tant hi manquen tres mostres (corresponents al 2, 6 i 16 de desembre). Parc Central tampoc obria les portes diumenges i festius i degut a això no es disposa de les mostres que correspondrien als dies 6 i 16 de desembre.



**Fig. 4.2.** Imatge del canvi de filtre de PM<sub>10</sub> en un captador MCV. Foto realitzada el 08/12/07 a Parc Central.

A més a més, a les estacions de Ca L'Estruch i Parc Central hi havia un equip automàtic de mesura en temps real. En el cas de Ca L'Estruch es tractava de un TEOM i a Parc Central la unitat mòbil disposava de un GRIMM.

Per al **mostreig de PM<sub>2.5</sub>** es van fer servir filtres circulars de quars de quars de Munktell de 150 mm de diàmetre.

A Gran via es realitzava el mostreig de forma manual i en dies alterns. El mostreig es va realitzar tots els dies programats sense cap incidència.

A Ca L'Estruch i Parc Central, el canvi de filtre es feia de manera automàtica, per tant es disposa de mostres diàries per a PM<sub>2.5</sub>. A Ca L'Estruch l'aparell automàtic es va aturar el dia 16 per raons tècniques i, per tant, no es disposen de les mostres que correspondrien als dies 17 i 18 de desembre.

El nombre de mostres de cada estació es resumeix a la Taula 4.1.

**Taula 4.1.** Nombre de mostres obtingudes de PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> en el mostreig dels punts corresponents a Gran Via, Ca L'Estruch i Parc Central. Font: Elaboració pròpia.

Quantitat de filtres:	Gran Via	Ca L'Estruch	Parc Central
- PM <sub>10</sub>	13	11	12
- PM <sub>2.5</sub>	14	25	27

En el cas de PM<sub>10</sub> no es va fer cap anàlisi químic, només es va calcular la massa acumulada de partícules. Els filtres de fibra de vidre són els millors per a la pesada, degut a la seva bona estabilitat però, en canvi, són molt bruts a l'hora de fer la digestió.

D'altra banda, els filtres de fibra de quars són bons tant per la pesada com per la digestió. Els filtres de  $PM_{2.5}$  van ser analitzats al laboratori de l'IJA seguint la metodologia que es detalla al pròxim apartat. En el cas de Parc Central, només es van analitzar químicament 14 filtres (els del període que va del 5 al 18 de desembre) per problemes en el processament de les mostres que no va permetre disposar de les anàlisis per aquest projecte. D'altra banda, sí que es disposen dels pesos de tot el període.

### 4.1.2. Laboratori:

Els filtres es proveïen en caixes de 50 unitats. Primerament cal rotular cada filtre amb el seu identificador corresponent a la part posterior del costat on es mostrejarà. En aquest estudi, l'identificador que es va utilitzar era SA-X, on X és el número que li correspon a partir del 01 en amunt, en el cas dels filtres pel mostreig, i pels blancs s'utilitzà BLK\_CZ ( $X_0$ - $X_i$ ), on Z era el número de la caixa,  $X_0$  era el primer filtre per al qual aquest feia de blanc i  $X_i$  era l'últim filtre al que li corresponia aquest blanc, per evitar confusions. Hi havia 2 blancs per cada 10 filtres de mostreig.

Posteriorment, els filtres es deixaven a l'estufa a 205°C durant un mínim de 4 hores. Després es col·locaven al dessecador (per tal d'evitar la interferència de la temperatura i humitat relativa en el pes, s'acondiionen a temperatura i humitat controlades) fins al dia següent, quan ja es podien pesar.

La balança utilitzada tenia una precisió de  $\pm 0.1$  mg.

#### **Pesada filtres abans mostreig:**

1. Posar el filtre a la balança i anotar el pes quan aparegui la "g" a la balança.
2. Anotar el pes de nou quan el filtre s'hagi estabilitzat.

Tornar els filtres al dessecador fins al dia següent, quan es tornaran a pesar seguint els passos ja descrits. Un cop pesats per segona vegada, embolicarem junts els filtres rodons amb paper d'alumini i els deixarem reposar un dia abans de tornar-los a pesar. Aquesta tercera vegada el pes hauria de ser superior que el de les anteriors.

En el cas dels filtres rectangulars, la pesada s'haurà de repetir més dies, fins que sigui donada per vàlida (quan el pes es repeteixi). Llavors es procedirà igual que amb els rodons, embolicant-los amb paper d'alumini i tornar-los a pesar al cap d'un dia.

Un cop tenim els valors dels pesos necessaris, s'embolica cada sobre per separat amb paper d'alumini i els filtres de mostreig (els blancs no) s'insereixen dins del seu sobre corresponent (on s'anotarà també l'identificador del filtre). També s'anota el pes corresponent, que s'obté després de desestimar els pesos considerats no vàlids (valors que no s'han de conservar per si un cas fossin els correctes) i fer la mitjana dels pesos correctes.

Els blancs es guarden tots junts embolicats amb paper d'alumini.

#### **Pesada filtres després mostreig:**

Treure el filtre del paper d'alumini i pesar-lo en la balança (tant els de mostreig com els blancs):

1. Posar el filtre tancat (es a dir, doblegat per la meitat, de tal manera que la part mostrejada quedi a l'interior) a la balança i anotar el pes quan aparegui la "g".
2. Anotar el pes de nou quan el filtre s'hagi estabilitzat.

Els filtres es posen tancats al dessecador fins al dia següent, que es tornen a pesar i s'emboliquen de nou amb el paper d'alumini en que venien i es guarden al seu sobre corresponent fins a ser analitzats

Anàlisis químics (només dels filtres de PM2.5):

Els filtres que s'analitzaren per obtenir la caracterització química eren de fibra de quars. D'aquests, mig filtre s'utilitzà per a la digestió, un quart per als lixiviat i l'altre quart per al carboni.

- **Digestió:** L'objectiu de la digestió àcida és determinar els nivells d'elements insolubles com Al, Ca, K, Fe, metalls pesats i altres elements traça mitjançant ICP-MS i ICP-AES.

El procediment es detalla a continuació:

1. Tallem el filtre per la meitat i l'introduïm a la bomba de tefló (Fig. 4.3).
2. Afegim 2.5 ml d'àcid nítric ( $\text{HNO}_3$ ) i 5 ml d'àcid fluorhídric (HF) amb l'objectiu de dissoldre aluminosilicats, carbonats, sulfurs, etc.)
3. Tanquem la bomba i la posem a l'estufa durant un mínim de 4 hores a 90 °C (normalment es deixa tota la nit).
4. Un cop refredades a temperatura ambient, afegir a les bombes 2.5 ml d'àcid perclòric ( $\text{HClO}_4$ ) per dissoldre la matèria orgànica resistent a l' $\text{HNO}_3$ . Després, posar-les destapades a la placa calefactors prèviament escalfada a 230-240°C i que s'ha de situar sota la campana. S'hauran de deixar entre 3 – 6 hores, per tal de que s'evapori l'HF, l' $\text{HNO}_3$  i l' $\text{HClO}_4$  que s'han afegit.
5. Un cop s'ha evaporat tot, afegir 1 ml d' $\text{HNO}_3$  i esperar de nou a que s'evapori.
6. Preparar els matrassos aforats de 50 ml necessaris (un per cada mostra), respectant el numero que li correspon (posar el mateix que el de la bomba).
7. Quan ja s'ha format la "perla" (residu totalment sec) s'ha de recuperar:
  - Afegim 2.5 ml d' $\text{HNO}_3$  a la bomba i afegim aigua Mili Q (aigua bi-destil·lada) netejant les parets de la bomba.
  - Quan la bomba estigui freda, abocar el líquid al matràs que li correspon.
  - Tornar a repetir el procés de netejar les parets de la bomba amb aigua Mili Q i abocar-ho al matràs diverses vegades fins que quedi poc per enrasar.
  - Enrasar el matràs amb aigua Mili Q.
  - S'obté una dissolució amb concentració final de 5% d' $\text{HNO}_3$  que ja pot ser analitzada.



**Fig. 4.3.** Imatge de les bombes de tefló utilitzades per a la digestió. Foto realitzada el 01/04/08 a les dependències de l'IJA.

Les concentracions de Ca, S, Al, Fe, V, K, Ti, Na, Mg, Mn, Pb, Sr, Ba, Zn, Cu, Cr, As, P, Ni, Co, U, Th, Cd i Terres rares, entre d'altres, s'analitzen en la solució resultant mitjançant Espectrometria d'Emissió Atòmica amb Font de Plasma Acoplada Inductivament (ICP-AES) i Espectrometria de Masses amb Font de Plasma Acoplada Inductivament (ICP-MS). Aquestes determinacions van ser dutes a terme pel personal de l'IJA.

El mateix procediment va ser seguit per als filtres blancs (el contingut dels quals va ser restat a les concentracions de les digestions de les diferents mostres).

Per assegurar la qualitat dels resultats analítics, també es va utilitzar un patró de referència certificat (NIST 1633b Coal Fly Ash) que va ser analitzat seguint el mateix protocol.

- **Lixiviats:** L'objectiu de l'anàlisi de lixiviats és determinar la concentració de les fases solubles ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ).

La metodologia a realitzar es detalla a continuació:

1. Rotular les ampolles de 50 ml (tant a la tapa com en un costat de l'ampolla) amb l'identificador del filtre.
2. Tallar una fracció de un quart de filtre de cada mostra. Tallar-lo en trossos petits dins de les ampolles de 50 ml.
3. Afegir 30 g d' $\text{H}_2\text{O}$  Mili-Q.
4. Posar les ampolles a l'ultrasons entre 15 i 20 minuts.
5. Posteriorment, posar les ampolles a l'estufa a  $60^\circ\text{C}$  durant tota la nit.
6. Al dia següent, deixar refredar les ampolles a temperatura ambient.
7. Rotular ampolles de 25 ml amb etiquetes (a la tapa i a l'ampolla) incloent-hi la informació següent: lloc de mostreig d'on procedeix el filtre, identificador del filtre, data de lixiviats.
8. A continuació filtrarem totes les mostres. Es col·loca un filtre Whatman n°5 doblegat sobre una ampolla de 25 ml i es filtra el líquid a on es troba la mostra.

Aquest líquid filtrat ja està llest per a ser analitzat. L' $\text{NH}_4^+$  serà determinat mitjançant colorimetria i  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  mitjançant cromatografia iònica o electroforesis capilar.

- **Carboni:** L'objectiu és determinar els nivells d'OC, EC i TC de la mostra.

La determinació del carboni es va fer mitjançant un mètode tèrmic-òptic (segons el mètode NIOSH 5040) i utilitzat el Sunset Labs Carbon Analyzer (Fig. 4.4.).

Només es poden analitzar filtres de quars, perquè les temperatures que s'assoleixen fondrien els filtres de fibra de vidre.

L'anàlisi que realitza l'aparell podria dividir-se en tres parts. De forma resumida els processos que es donen es descriuen a continuació (Birch & Cary, 1996):

Pas 1: En una atmosfera d'He (i completament lliure d' $\text{O}_2$ ) la mostra augmenta de temperatura en 4 passos per eliminar tot l'OC del filtre. Durant aquesta fase, hi ha alguns compostos orgànics (com a màxim un 30%) que es convertiran a EC per piròlisis, la qual estarà controlada per la transmissió del làser a través de la mostra (que controla com de fosc està el filtre). A mesura que els compostos orgànics s'evaporen, són immediatament oxidats a  $\text{CO}_2$  al forn d'oxidació (que es troba a continuació del forn on s'introdueix la mostra). El fluxe d'He (que conté el  $\text{CO}_2$  format) es dirigeix cap a el forn de "metanització" on el  $\text{CO}_2$  es redueix a  $\text{CH}_4$ . Aquest metà serà detectat per el detector de ionització de flama (FID, *flame ionization detector*).

Pas 2: Seguidament, el forn a on es troba la mostra es refreda fins a  $525^\circ\text{C}$  i el flux pur d'He es canvia a un flux d'He amb un contingut en  $\text{O}_2$  del 2%. Llavors la temperatura puja fins a  $850^\circ\text{C}$ . Durant aquesta fase, tant el EC original com aquell produït per piròlisis durant la primera fase s'oxiden a  $\text{CO}_2$ . Aquest  $\text{CO}_2$  també es converteix a  $\text{CH}_4$

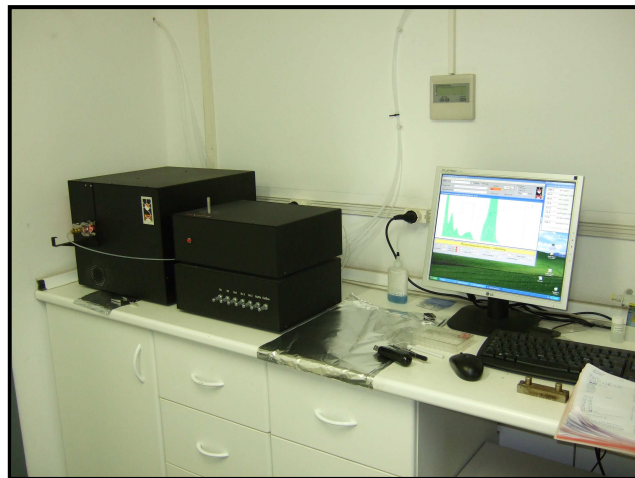


Fig. 4.4. Imatge del Sunset Labs Carbon Analyzer i del software de l'aparell. Foto realitzada el 28/03/08 a les dependències de l'IJA.

i és detectat pel FID. La foscositat del filtre continua mesurant-se mitjançant el làser durant tots els estadis del procediment.

Pas 3: Un cop tot el carboni de la mostra ha estat oxidat, un volum conegut de concentració de metà coneguda s'injecta al forn on es troba la mostra per tal de dur a terme el calibrat de l'aparell amb una quantitat de carboni coneguda. D'aquesta manera també es comprova que l'aparell funciona correctament. Llavors es calculen quantitats de OC i EC tenint en compte la resposta del FID i les dades de transmissió del làser.

Procediment a realitzar per a cada mostra:

1. Situar el filtre a analitzar en una superfície neta coberta amb paper d'alumini.
2. Netejar el perforador (*punch*; per evitar la contaminació de la mostra) i perforar una fracció de superfície coneguda (en aquest cas una fracció rectangular de 1,5 cm<sup>2</sup>) que sigui representativa del filtre (evitar les vores).
3. Situar aquesta fracció de la mostra a la zona indicada del forn de l'analitzador Sunset.
4. A partir del software de l'ordinador connectat a l'aparell Sunset, comprovar que els nivells dels gasos estan dins dels rangs, introduir l'identificador de la mostra i iniciar l'anàlisi dels nivells de carboni.
5. Al cap d'aproximadament 13 minuts, l'anàlisi ja ha finalitzat. Extreure la fracció de mostra ja analitzada del forn i guardar els resultats que el programa d'anàlisi et mostra. El propi software ja proporciona la concentració de EC, OC i TC.

Quan es posa en marxa l'analitzador, primerament cal obrir les vàlvules que donen pas als diferents gasos necessaris pel funcionament (H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub> i gas de purificació) i fer que els fluxos de cada gas es trobin dins dels rangs permesos.

Abans de començar l'anàlisi de les mostres és necessari comprovar que l'aparell està ben calibrat. La primera mostra que cal analitzar ha de ser un filtre blanc seguit de dues mostres amb 10 µl de una solució de concentració coneguda de sacarosa. Si els resultats són correctes ja es pot procedir amb les mostres. En el cas que no ho fossin, s'hauria de repetir fins que s'aconsegueixin els resultats esperats.

## 4.2. Tractament de les dades

Les dades a tractar són les obtingudes en les anàlisis de laboratori (concentracions d'elements traça i majoritaris, concentració de elements solubles i concentració de carboni), la massa de partícules obtingudes a partir del pes de les mostres gravimètriques (tant de PM<sub>10</sub> com PM<sub>2.5</sub>), així com dades contínues en intervals de 15 o 30 minuts mesurades en les diferents estacions de les següents espècies o partícules:

- Gran Via: SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>), NO (µg/m<sup>3</sup>), NO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>), O<sub>3</sub> (µg/m<sup>3</sup>), CO (mg/m<sup>3</sup>),

- Ca L'Estruch: SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>), NO (µg/m<sup>3</sup>), NO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>), O<sub>3</sub> (µg/m<sup>3</sup>), H<sub>2</sub>S (µg/m<sup>3</sup>), CO (mg/m<sup>3</sup>), PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>).

- Parc central: SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>), NO (µg/m<sup>3</sup>), NO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>), NO<sub>x</sub> (µg/m<sup>3</sup>), O<sub>3</sub> (µg/m<sup>3</sup>), PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>), PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>), PM<sub>1</sub> (µg/m<sup>3</sup>).

El tractament de les dades és una de les parts principals de qualsevol estudi. A continuació es detallen els procediments que s'han seguit.

### Nivells de partícules

Es disposava de dades gravimètriques (corresponent a la variació del pes del filtre abans i després del mostreig) i de dades contínues de concentració de partícules.

Els càlculs per obtenir la concentració de partícules es troben per diferència de pesos entre el blanc ( $P_{blk}$ ) i el filtre mostrejat ( $P_m$ ), dividit pels  $m^3$  d'aire mostrejats i multiplicat per  $10^6$  per tenir la concentració de partícules en suspensió en  $\mu g/m^3$ , tal i com mostra la fórmula següent:

$$\frac{(P_m(g) - P_{blk}(g)) \cdot 10^6}{V(m^3)} = \mu g \text{ - partícules} / m^3$$

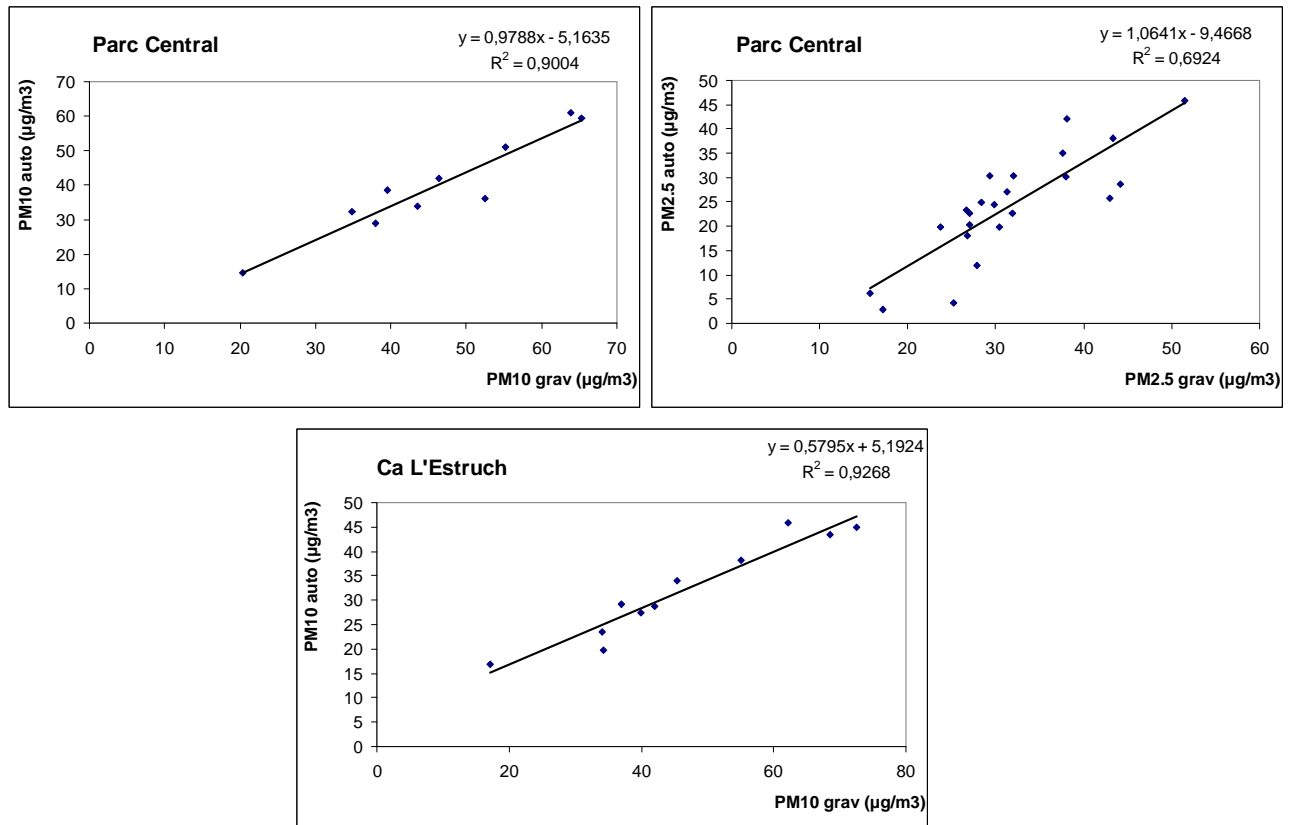
Es calculava la mitjana diària de les dades contínues de nivell de partícules segons l'horari de mostreig del gravimètric. És a dir, si el filtre començava a mostrejar a les 8:00 am, la mitjana diària de concentració automàtica es calculava des de les 8:00 fins a les 8:00 del dia següent (coincidint així amb les hores en que es mostrejava de forma gravimètrica). D'aquesta manera, les concentracions podien ser comparades.

A les estacions de Ca L'Estruch i Parc Central, es disposa de dades de concentració de  $PM_{2.5}$  gravimètrica diàries. En canvi, el mostreig de  $PM_{10}$  va ser realitzat manualment en dies alterns. Les mesures contínues permeten obtenir uns resultats més acurats, ja que es disposa d'una major quantitat de dades. No obstant, aquestes mesures poden portar associat un error important si l'aparell no està ben calibrat, com per exemple ocorre amb els equips tipus TEOM (Allen et. Al, 1997; Ayers et al., 1999). Per tant, cal realitzar una correcció del valor d'aquestes a partir de les concentracions trobades de forma gravimètrica (ja que aquestes donen un valor molt més proper al real). Per realitzar aquesta correcció, es buscava la recta de regressió entre els valors de concentració obtinguts amb les mesures gravimètriques i les obtingudes de forma automàtica. A partir de l'equació d'aquesta recta es corregeixen els valors automàtics. Les rectes obtingudes per a les diferents estacions de Sabadell i les diferents mides de partícules es mostren a la Fig. 4.5. Només Parc Central disposava de dades contínues de  $PM_{2.5}$ . L'estació de Gran Via no disposava de cap tipus mesura contínua, per tant tots els càlculs han estat realitzats a partir de les dades gravimètriques. En el cas de Ca L'Estruch i Parc Central, s'utilitzaren les dades contínues corregides.

Un cop corregides les dades contínues, es procedeix a fer una correlació entre la concentració de partícules  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  trobades a cada estació. Per fer aquesta correlació s'utilitzen les dades de  $PM_{10}$  corregides, ja que els resultats donen una major confiança. Aquestes correlacions es mostren i es comenten a l'apartat de resultats.

D'altra banda, també es busquen correlacions amb elements traça i compostos secundaris per tal de determinar si l'origen d'aquestes partícules és dels automòbils.





**Fig. 4.5.** Gràfiques amb les rectes de regressió entre PM mesurat de forma gravimètrica i PM mesurat de forma automàtica. PM10 i PM2.5 per Parc Central i només PM10 per Ca L'Estruch. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes del mostreig.

## Gasos

Les concentracions diàries de gasos també s'obtenien calculant la mitjana diària d'aquests segons els horaris de mostreig gravimètric (tal i com es va fer amb les mesures de partícules contínues). Els gasos que interessa són principalment  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  i  $\text{O}_3$ . Aquestes concentracions diàries permetien buscar correlació amb els nivells de partícules, elements traça i compostos secundaris, per tal de determinar l'origen de les partícules. Considerant que l' $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  són gasos relacionats amb el trànsit, si trobem alguna correlació clara amb aquests, aquells elements i compostos tindran el seu origen en la crema de combustibles fòssils.

Posteriorment s'utilitzaran aquestes dades per fer correlacions amb els nivells de PM, comentades a resultats.

## Composició química

### Dades digestió:

- Disposem de dades de l'ICP-AES (ppm) i l'ICP-MS (ppb)

Les següents espècies es treballaran amb unitats de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ca, Fe, K, Mg, Na i  $\text{SO}_4^{2-}$ .

*Per obtenir els  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  hem de realitzar els següents càlculs:*

- A les dades obtingudes de l'aes de cada filtre de mostreig, que es troben en ppm, cal restar-li el blanc corresponent i s'han de multiplicar per 2 (ja que només s'ha fet servir la meitat del filtre) i per 50 ml (que es el que es el volum que es va agafar) i dividir-lo pel volum d'aire mostrejat.

A més de les determinacions directes, els següents compostos es van calcular de forma indirecta a partir del contingut d'altres elements:

- Per calcular l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Cal fer el mateix procediment descrit, però a més cal multiplicar-lo per 1.889, ja que després de fer les relacions estequiomètriques es determina que  $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.889 * m(\text{Al})$ .

- El  $\text{SiO}_2$  s'obté al multiplicar per 3 l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- Per determinar l' $\text{SO}_4^{2-}$ : el mateix procediment que per la resta de dades i multiplicar-lo per 2.995, perquè  $m(\text{SO}_4^{2-}) = 2.995 * m(\text{S})$ . Posteriorment es procedeix a la comprovació d'aquests resultats amb els obtinguts per cromatografia.

- Per obtenir el  $\text{CO}_3^{2-}$  multipliquem el Ca obtingut per 1.5 ja que  $m(\text{CO}_3^{2-}) = 1.5 * m(\text{Ca})$  amb relació estequiomètrica 1:1.

Els següents elements: Cu, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Zn, Li, Be, Sc, Cr, Co, Ga, Ge, As, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Bi, Th, U seran treballats en unitats de  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

*Per a obtenir els  $\text{ng}/\text{m}^3$  hem de realitzar els següents càlculs:*

- A les dades obtingudes de l'ICP-AES de cada filtre de mostreig, que ja hem dit que es troben en ppm, cal realitzar els mateixos càlculs explicats a l'apartat anterior i multiplicar-lo per 1000 (per passar de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $\text{ng}/\text{m}^3$ ).

- A les dades obtingudes de l'ICP-MS de cada filtre de mostreig (les quals es troben en ppb), cal fer el mateix procediment que amb les de l'aes per passar a  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i ja ho tindrem en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Per portar un control dels anàlisis, pocs mil·ligrams del material de referència NIST 1633b van ser afegits a alguns filtres blancs per verificar els resultats. Els elements, el valor de concentració dels quals s'allunyava al que pertocava segons el patró, no van ser considerats. Entre aquests elements es trobava el zinc (Zn), ja que els filtres poden tenir impureses d'aquest element; el bor (B), ja que al assecar els filtres amb l'àcid fluorhídric s'evapora; el plom (Pb) també ha hagut de ser descartat, però aquest element no només s'analitza amb l'òptic l'ICP-AES, sinó també amb l'ICP-MS; el tàntal (Ta) va ser descartat perquè els valors eren unes set vegades superiors

Hi ha elements que es repeteixen, ja que es van analitzar a l'ICP-AES i a l'ICP-MS. En aquest cas s'agafarà el resultat amb una major correlació amb l' $\text{NO}_2$ .

#### Dades lixiviats:

Les dades dels lixiviats s'obtenen en ppm, per convertir-les a unitats de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  el procediment és el següent:

- Multiplicar les ppm obtingudes per els ml exactes que es van analitzar (que estaven al voltant dels 30 ml).

- A cada mostra, restar-li el blanc corresponent (per al qual també s'haurà fet el pas anterior).

- Multiplicar per 4 els valors obtinguts al pas anterior, ja que només es va utilitzar un quart de filtre per fer les anàlisis.
- Dividir pel volum d'aire filtrat.

Dades carboni:

Les dades que s'obtenen directament es troben en  $\mu\text{g}$  de  $\text{C}/\text{cm}^2$ .

Primerament cal restar els valors obtingut als blancs corresponent a cadascuna de les mostres.

Per passar les dades a  $\mu\text{g}$  de  $\text{C}/\text{m}^3$  només cal tenir en compte l'àrea total del filtre i el volum d'aire filtrat. L'equació queda:

$$\frac{\mu\text{g} - C}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{V_f} = \frac{\mu\text{g} - C}{\text{m}^3}$$

on:

r=radi del filtre;  $V_f$ = volum d'aire filtrat.

El diàmetre dels filtres era de 15 cm, però l'àrea mostrejada (és a dir, on quedaven les partícules) només era de 14 cm. Per tant, s'utilitzà  $r=7\text{cm}$ . El volum depèn de cada mostra.



## 5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 5.1. Nivells de PM

Les mitjanes de concentració de partícules durant el període del 22/11/07 fins al 18/12/07 es mostren a la Taula 5.1. També es mostren les mitjanes pel mateix període corresponents a una estació de mostreig localitzada al Parc Natural del Montseny, que pot ser considerada com una estació de fons ja que no rep les emissions antropogèniques de forma directa (dades proporcionades per l'IJA).

**Taula 5.1.** Mitjanes de concentració de  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  (gravimètric) de tot el període a les estacions de Gran Via, Ca L'Estruch i Parc Central i a l'estació del Montseny (fons). Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig i les proporcionades per l'IJA.

	Gran Via	Ca L'Estruch	Parc Central	Montseny
$PM_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	55.5	45.4	47.5	11.9
$PM_{2.5}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	29.7	32.4	31.6	10.4

Pel que fa a les  $PM_{10}$ , a Gran Via és on hi ha uns nivells més alts, seguit de Parc Central i, amb els nivells més baixos, Ca L'Estruch. Tal i com es va plantejar l'estudi, s'esperava que els mínims de partícules es trobessin a Parc Central ja que era l'estació considerada com a fons semiurbà al trobar-se més allunyada de les vies més transitades. No obstant, el fet de que a Ca L'Estruch s'hagin trobat nivells més baixos podria venir explicat per l'apantallament que podrien haver causat els alts edificis que rodejaven la zona.

En el cas de les  $PM_{2.5}$ , els resultats són molt més homogenis i donen valors molt alts. Els baixos resultats de Gran Via, on s'esperaven nivells més alts deguts al trànsit, podrien venir explicats per la gran incidència del vent a la zona. Pel que fa a les estacions de Ca L'Estruch i Parc Central, els valors són molt propers. Els nivells de  $PM_{10}$  estan regulats a Europa per la Directiva 1999/30/CE i es mesuren sistemàticament a la gran majoria de les estacions de vigilància de la contaminació atmosfèrica dels països europeus. Actualment s'està revisant la normativa europea sobre contaminació atmosfèrica i la principal novetat que inclou la proposta de la nova directiva CAFE (*Clean Air For Europe*) és la regulació de  $PM_{2.5}$  ja que són les més perilloses per la salut i es troben molt relacionades amb vehicles dièsel.

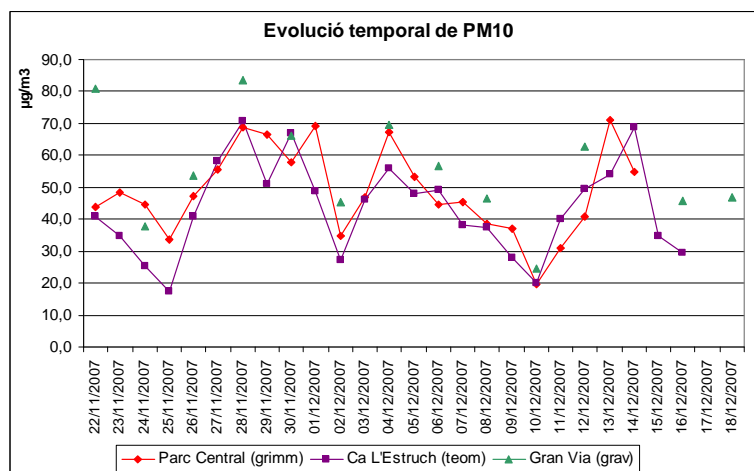
A Espanya, els nivells de  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  haurien d'anar acompanyats sempre d'una anàlisi química per determinar quina fracció correspon a matèria mineral, ja que podrien no ser un bon indicador de contaminació procedent del trànsit degut a la gran resuspensió i als episodis d'intrusions de pols Sahariana (Artiñano et al., 2003a). A causa d'aquesta aportació el valor límit anual de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  establert per la directiva 1999/30/CE per a l'any 2010 és fàcilment superable en aquesta regió. El límit actual, establert a la mateixa directiva i vigent des de 2005 és de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . No obstant, cal tenir en consideració que la concentració de partícules pateix cicles estacionals i que a l'estiu les concentracions són inferiors. A Gran Via el 54,8% dels dies mostrejats es va superar el límit diari de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  proposat per aquesta mateixa directiva. Considerant que aquest límit diari només pot ésser superat 35 dies en un mateix any (límits actuals) serà difícil complir la normativa, no només a Gran Via, on els valors són el més alts, sinó a les tres estacions en global (a Ca L'Estruch es va sobrepassar el 28% dels dies i a Parc Central el 36,4%).

La mitjana obtinguda en el període d'aquest mostreig és superior al doble del límit de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  proposat a la directiva de cara al 2010.

Les mitjanes del Montseny es consideren com a fons ambiental. Per tant, la diferència entre els valors obtinguts a cada estació i els valors del Montseny correspon a partícules originades de forma antròpica. A més, cal considerar que no totes les partícules del Montseny són d'origen natural, una certa proporció també provenen d'emissions antròpiques.

Aquesta gran diferència entre els valors obtinguts a la ciutat de Sabadell vers els obtinguts al Montseny (a Sabadell són entre 4 o 5 vegades més grans) és veu molt clarament a l'hivern, ja que degut a la inversió tèrmica la contaminació es concentra a la ciutat mentre que l'atmosfera al Montseny (que es troba a major alçada) és manté més neta. La estructura de la capa límit de la inversió que es desenvolupa durant el dia depèn molt de l'estació. Durant l'hivern, el procés de destrucció de la capa límit és més complex, impedit una dispersió dels contaminants. Pel que fa a l'estiu, degut a una major irradiació efectiva, la capa límit es situa més propera a la superfície terrestre i això facilita la seva destrucció (Anquetin, 1999).

Per tant, a l'estiu, s'espera que aquest comportament es trenqui a causa d'una major freqüència de recirculació de les masses d'aire i una menor precipitació, donant lloc a una homogeneització de la concentració de partícules a l'atmosfera (a causa de la dispersió de la contaminació). Per tant, s'esperaria que els alts nivells de la ciutat disminuïssin i que, respectivament, augmentin els nivells de contaminació al Montseny (Pérez et al., 2008a). A més, també s'espera que la proporció de partícules grolleres augmenti a l'estiu (al ser una època més seca hi ha major resuspensió de matèria mineral) i que la de  $PM_{2,5}$  sigui més important a l'hivern (Harrison et al., 1997).



**Fig. 5.1.** Evolució temporal de  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durant el període de mostreig a les tres estacions estudiades. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

A l'evolució temporal de la concentració de  $PM_{10}$  durant el període mostrejat (Fig. 5.1.) s'observa un comportament de caire cíclic. Els mínims corresponen al diumenge, dia en que la densitat de la circulació d'automòbils és molt menor. L'única excepció és el mínim produït el dia 10/12/07, que correspon a un dilluns. La causa de la baixa densitat de partícules aquest dia ve explicada per un episodi de vents intensos que va endur-se les substàncies en suspensió. A les tres estacions s'ha donat un comportament similar.

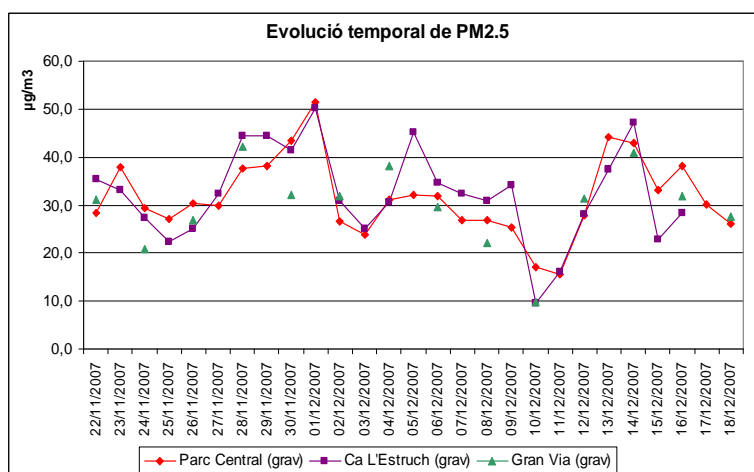
No queda clar el gradient de major a menor concentració inicialment esperat a les estacions de Gran Via (trànsit), Ca l'Estruch (fons urbà) i Parc Central (fons semiurbà). D'altra banda, tal i com s'esperava, els nivells més alts sí que es donen a Gran Via, a excepció del dia 24 de novembre, on és superat per la concentració del Parc Central.

En termes generals, els valors més baixos es donen a Ca L'Estruch, possiblement a causa de l'apantallament ja comentat anteriorment.

En termes absoluts, el màxim de PM<sub>10</sub> considerant tot el període i totes les estacions de mostreig es va donar a Gran Via el dia 28 de novembre amb una concentració de 83.7 µg/m<sup>3</sup>. Els màxims de Ca L'Estruch i del Parc Central es van donar el dia 14 de desembre amb 71.2 i 66.3 µg/m<sup>3</sup>, respectivament. No obstant, el màxim absolut de Gran Via podria haver sigut superior si no fos perquè no es disposa de dades sobre el punt de Gran Via el dia 14 de desembre per causes tècniques.

El mínim absolut de PM<sub>10</sub> va ser assolit a Ca L'Estruch amb un nivell de partícules de 17.0 µg/m<sup>3</sup> seguit de Parc Central i Gran Via amb els corresponents 20.4 i 24.5 µg/m<sup>3</sup>. Els mínims corresponen al dia 10 de desembre a les tres estacions. Aquell dia el vent tenia una intensitat important que va transportar les partícules i va netejar l'atmosfera.

Pel que fa a PM<sub>2.5</sub> (Fig. 5.2.) aquesta periodicitat no s'observa tan marcadament. No obstant, continuen marcant-se els diumenges com els dies de mínima concentració. La ventada es veu més marcada en el cas de PM<sub>2.5</sub> que de PM<sub>10</sub>, per tant les partícules fines de diàmetre entre 0 i 2.5 µm s'han vist més afectades que les d'un diàmetre més groller (entre 2.5 i 10 µm), sobretot si tenim en compte que PM<sub>10</sub> inclou PM<sub>2.5</sub> i que part del descens de nivells de PM<sub>10</sub> és deu al de PM<sub>2.5</sub>.



**Fig. 5.2.** Evolució temporal de PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) durant el període de mostreig a les tres estacions estudiades. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

El màxim absolut de PM<sub>2.5</sub> es va donar a Parc Central amb un valor de 51.5 µg/m<sup>3</sup> (1/12/07). El mateix dia es va assolir el màxim de Ca L'Estruch amb nivells de partícules de 50.3 µg/m<sup>3</sup>. L'1 de desembre no es va mostrejar a Gran Via (ja que el mostreig de PM<sub>2.5</sub> en aquella estació era manual i en dies alterns) i el seu màxim es va assolir el dia 28 de novembre amb 42.21 µg/m<sup>3</sup>.

Els mínims també corresponen al dia 10/12/07 per a les estacions de Gran Via (9.5 µg/m<sup>3</sup>) i Ca L'Estruch (9.6 µg/m<sup>3</sup>). No va ser així per Parc Central, on el mínim s'assolí l'11/12/07 amb 15.7 µg/m<sup>3</sup> (tot i que el dia 10/12/07 el valor també va ser baix: 17.1 µg/m<sup>3</sup>).

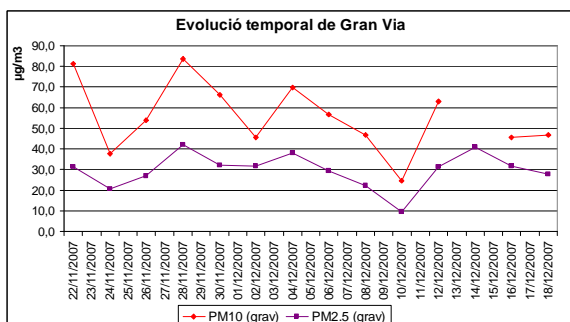


Fig. 5.3.a. Evolució temporal de PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) durant el període de mostreig a Gran Via.

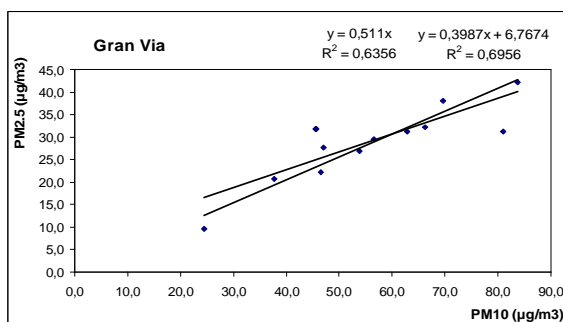


Fig. 5.3.b. Correlació entre PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> a Gran Via

L'evolució temporal dels 2 tipus de partícules considerades a Gran Via es mostra en la Fig. 5.3.a. La proporció de PM<sub>2.5</sub> en PM<sub>10</sub> no resulta ser la mateixa en els diferents dies en que es va realitzar. Al fer la regressió lineal entre PM<sub>10</sub> i les PM<sub>2.5</sub>, es troba que un 51% de les partícules PM<sub>10</sub> corresponen a PM<sub>2.5</sub> ( $r^2=0.70$ ) (Fig. 5.3.b.; Taula 6.2).

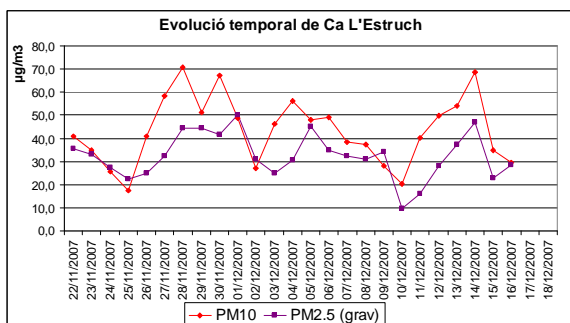


Fig. 5.4.a. Evolució temporal de PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) durant el període de mostreig a Ca L'Estruch.

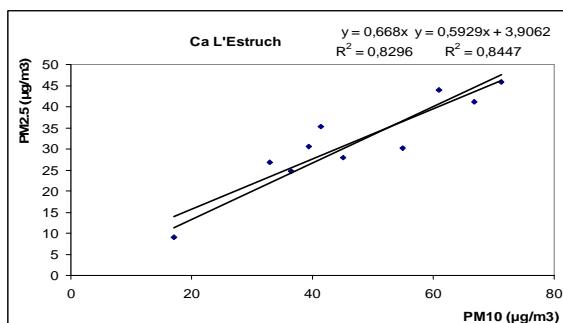
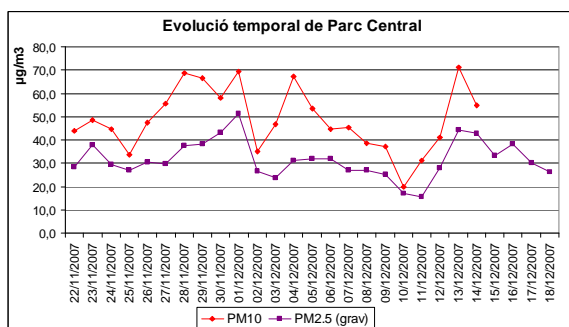


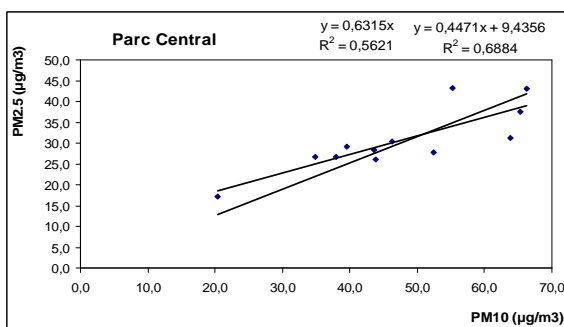
Fig. 5.4.b. Correlació entre PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub> a Ca L'Estruch

El cas de l'estació de Ca L'Estruch presenta resultats incoherents (Fig. 5.4.a.). En cap cas existeix la possibilitat de que PM<sub>2.5</sub> sobrepassi els nivells de PM<sub>10</sub>, ja que PM<sub>10</sub> queda definida com a les partícules amb un diàmetre inferior a 10 µm i, per tant, inclou les partícules PM<sub>2.5</sub>. La possible explicació d'aquests resultats es que l'equip automàtic de mesura en temps real (tipus TEOM) hagi comès un error sistemàtic, infravalorant notablement la concentració de partícules. Certs estudis han demostrat que els equips automàtics de tipus Beta i TEOM poden arribar a infravalorar el resultat fins a un 35 % a causa de que certes espècies volàtils i semi-volàtils es perden per l'increment de la temperatura, especialment a la fracció de PM<sub>2.5</sub> ja que és en aquesta on es concentren aquestes espècies més volàtils (Allen et. Al, 1997; Ayers et al., 1999). Fins i tot després de una correcció extra, en la que els valors es multiplicaven per el factor de infravaloració, hi havia dies en que els valors de PM<sub>10</sub> del TEOM eren inferiors als de PM<sub>2.5</sub>. La regressió lineal entre els dos tipus de partícules ens indica que aproximadament un 67% de partícules PM<sub>10</sub> correspon a PM<sub>2.5</sub> (amb  $r^2 = 0.84$ ) (Fig. 5.4.b.; Taula 5.2.). Aquesta relació ha estat determinada a partir de dades gravimètriques, per tant no afecta l'error comès per l'equip automàtic.





**Fig. 5.5.a.** Evolució temporal de  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durant el període de mostreig al Parc Central. Font: Elaboració pròpia.



**Fig. 5.5.b.** Correlació entre  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$  al Parc Central. Font: Elaboració pròpia.

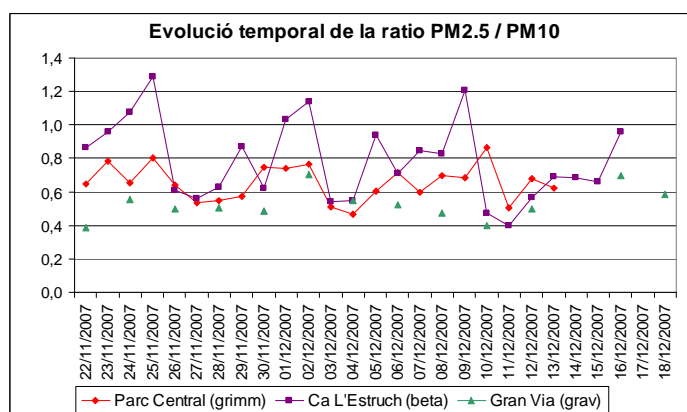
A l'estació localitzada al Parc Central del Vallès l'evolució temporal de les concentracions de  $PM_{10}$  i de  $PM_{2.5}$  queda representat a la Fig. 5.5.a. La proporció de  $PM_{2.5}$  en  $PM_{10}$  pateix moltes variacions durant el període. Al fer una relació lineal entre els dos tipus de partícules, dona que aproximadament un 63% de la massa de  $PM_{10}$  correspon a  $PM_{2.5}$  amb una  $r^2$  de 0.69 (Fig. 5.5.b.; Taula 5.2.).

**Taula 5.2.** Ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}$  de tot el període a les estacions de Gran Via, Ca L'Estruch i Parc Central i a l'estació del Montseny. Font: Elaboració pròpia.

	Gran Via	Ca L'Estruch	Parc Central	Montseny
Mitjana ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$	0,51	0,67	0,63	0,89

La ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  més baixa es troba a Gran Via, seguit de Parc Central i de Ca L'Estruch. L'obtinguda de les dades del Montseny és la major de totes.

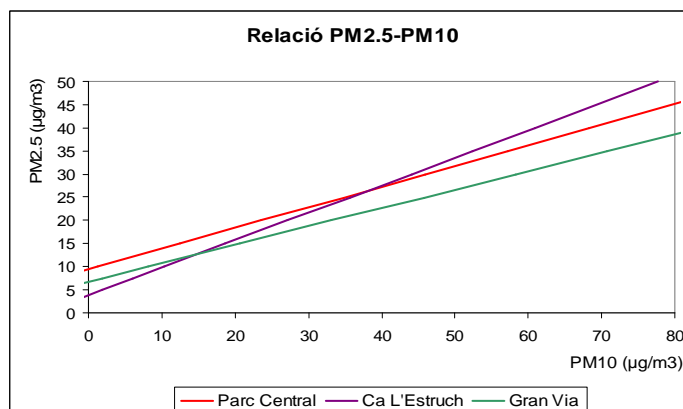
A continuació es procedirà a determinar els valors de les ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}$  per a cada dia de mostreig i estació. Ratios més baixes indiquen una major resuspensió de material mineral (ja que les partícules antropogèniques són principalment  $PM_{2.5}$ ), una menor precipitació i majors episodis de pols africana (aquestes intrusions Saharianes es donen principalment a l'estiu).



**Fig. 5.6.** Evolució temporal de la ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  durant el període de mostreig als tres punts de mostreig. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

L'evolució temporal de les ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}$  a cada estació es poden observar a la Fig.5.6. La ratio ha de tenir un valor inferior a 1, ja que  $PM_{10}$  inclou les partícules  $PM_{2.5}$  més les de diàmetre entre 2.5 i 10  $\mu\text{m}$ . Ca L'Estruch supera aquest valor màxim pel

que ja s'ha comentat anteriorment: infravaloració dels nivells de  $PM_{10}$  per part de l'equip automàtic.



**Fig. 5.7.** Representació de la ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  als tres punts de mostreig.  
Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

La Fig. 5.7. mostra els valors de  $PM_{10}$  esperats per a determinats valors de  $PM_{2.5}$  a les diferents estacions. És una representació de les diferents rectes obtingudes en la correlació entre  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ . Per tant, tal i com s'observa en la Taula 5.2., Fig. 5.6. i la Fig. 5.7., no es aplicable la mateixa ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  a totes les estacions.

Si es consideren valors de  $PM_{2.5}$  superiors a 15 (en tot el mostreig només el dia de vents intensos aquest valor va ser inferior), per a igual valor de  $PM_{2.5}$  s'obindrà un valor més alts de  $PM_{10}$  a l'estació fixa de la Gran Via. Això és a causa de que al ser l'estació amb una densitat de trànsit automobilístic superior hi ha una major resuspensió de la matèria mineral, que és més grollera. Pel que fa a les altres dues estacions, a partir un baix nivell de  $PM_{10}$  la ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  ja és superior, indicant una major proporció de partícules fines i, per tant, una resuspensió menor.

Les  $PM_{10}$  estan més estudiades que les  $PM_{2.5}$  en termes de composició química, fonts d'emissió, comparació de nivells entre zones geogràfiques i efectes en salut, ja que es mesuren a més estacions i les seves concentracions han estat regulades durant els últims anys. La relació entre  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  encara es troba en procés d'estudi i pot presentar certes variacions temporals i espacials. Espanya, per les seves característiques climàtiques (principalment per la seva irregular pluviometria) podria presentar un major percentatge de fracció grollera ( $PM_{2.5-10}$ ) a la massa de  $PM_{10}$  a causa d'una major resuspensió. En un estudi fet a Suïssa (Gehrig & Buchmann, 2003), la ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  era molt constant a totes les localitats mostrejades amb valors entre 0.75-0.76 a excepció d'una on la ratio disminuïa a 0.59 a causa de la resuspensió.

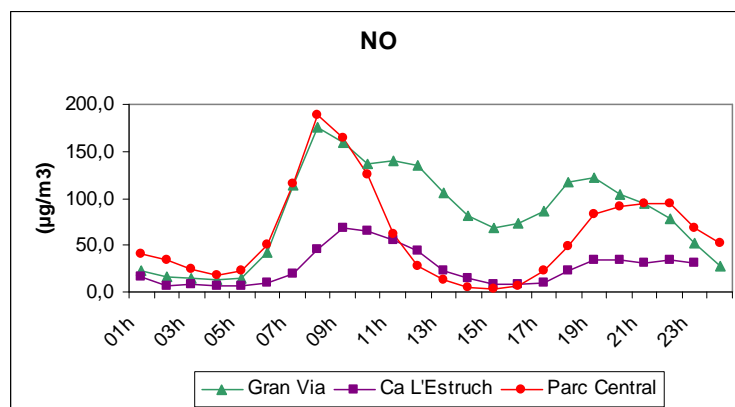
## 5.2. Gasos contaminants

Les estacions de mostreig també disposaven d'aparells automàtics que mesuraven diversos gasos directament relacionats amb la circulació d'automòbils. La Taula 5.3 mostra les mitjanes de concentració dels gasos contaminants, tant primaris com secundaris.

**Taula 5.3.** Mitjanes de concentració dels gasos relacionats amb el trànsit d'automòbils (primaris i secundaris) del període de mostreig. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

	$NO_2$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$NO$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$SO_2$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$CO$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	$O_3$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Gran Via	70,0	87,4	4,2	0,8	13,0
Ca L'Estruch	41,5	26,4	2,6	0,3	19,6
Parc Central	36,9	60,3	2,4		21,8

Les concentracions més altes de NO es troben a Gran Via. L'NO és un gas directament emès pels tubs d'escapament dels cotxes, és a dir, és un contaminant primari. Els nivells són tan alts perquè la estació fixa de Gran Via es troba molt pròxima a la calçada i no pateix cap tipus d'apantallament. Pel que fa a NO<sub>2</sub>, es tracta d'un secundari que es produeix a partir de la reacció de l'NO amb l'oxigen monoatòmic i, per tant, necessita un temps per formar-se. A mesura que s'allunya del focus d'emissió, la concentració de NO<sub>2</sub> augmenta a mida que la del seu precursor disminueix (ja que aquest va reaccionant; Galle et al., 1988).

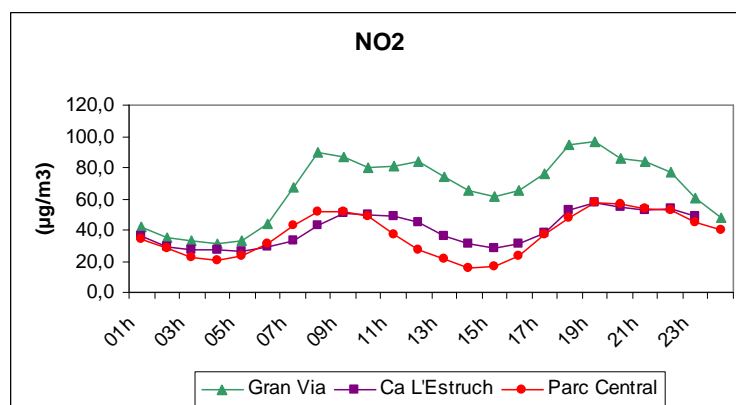


**Fig. 5.8.** Evolució diària de la concentració de NO ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a les diferents estacions de mostreig. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

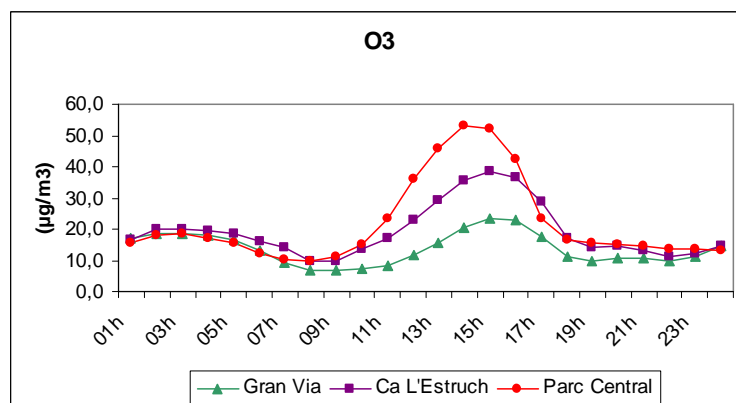
A Ca L'Estruch s'havia trobat, en general, uns nivells inferiors de PM que als trobats al Parc Central. No obstant, aquí s'observa que els nivells de NO<sub>2</sub> són superiors als de Parc Central. Això ve explicat de nou per l'apantallament d'aquesta estació. La densitat de trànsit als carrers pròxims a Ca l'Estruch és alta, per tant es genera molt d'NO, però aquest no hi arriba directament ja que els alts edificis pròxims ho impedeixen. Quan els gasos emesos arriben a Ca L'Estruch, gran part de l'NO ja s'ha transformat en NO<sub>2</sub> i possiblement aquest quedi aquí retingut per la menor incidència del vent.

A la Fig.5.8. es mostra l'evolució de les mitjanes de concentració de NO durant el dia. El màxim diari es dona entre les 8 i les 9 hores del matí, moment en que hi ha una densitat de trànsit més important. A Ca L'Estruch, les concentracions són menors, per la raó ja comentada anteriorment. També és interessant observar com les concentracions de NO a Ca L'Estruch comencen a créixer aproximadament unes dues hores després en que en Gran Via i Parc Central, degut a la presència dels edificis que alenteixen l'arribada dels contaminants al punt de mostreig. El següent pic important del dia es produeix entre les 18 i les 21 hores, moment en que hi torna a haver una gran efluència de vehicles. Aquesta distribució ja indica que l'origen d'aquest gas es principalment el tub d'escapament dels vehicles, ja que si fos d'origen industrial, hi hauria uns nivells més homogenis perquè les indústries es troben actives durant tot el dia.

L'evolució diària de l'NO<sub>2</sub> segueix un patró semblant a l'NO, sense arribar a assolir les mateixes concentracions (a excepció de l'estació de Ca L'Estruch).



**Fig. 5.9.** Evolució diària de la concentració de NO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) a les diferents estacions de mostreig. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.



**Fig. 5.10.** Evolució diària de la concentració de O<sub>3</sub> (µg/m<sup>3</sup>) a les diferents estacions de mostreig. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

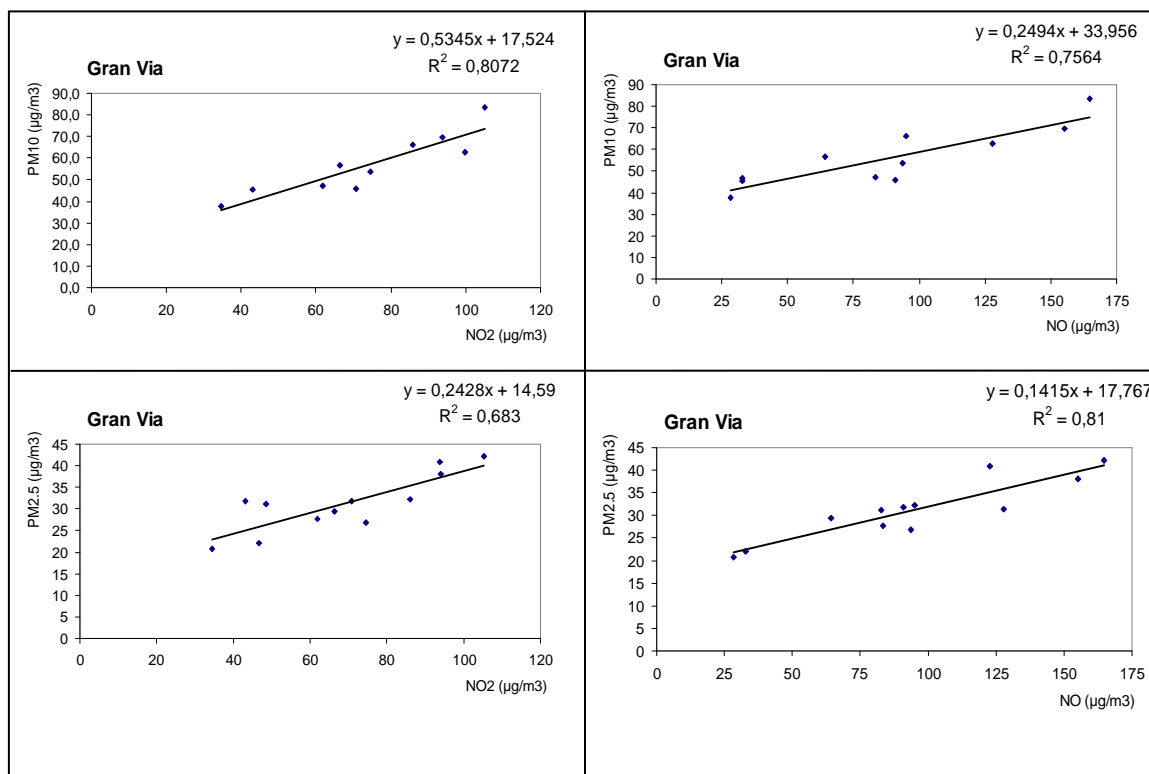
La producció d'O<sub>3</sub> es dona per oxidació fotoquímica de la matèria orgànica que prové de combustió incompleta que s'emeten pels tubs d'escapament dels cotxes. Per a la formació d'O<sub>3</sub> és necessària la presència de l'NO i l'NO<sub>2</sub> com a catalítics (Crutzen, 1979). És important remarcar que, si es comparen les Fig. 5.9 i Fig. 5.10, a l'estació on es troben les concentracions mitjanes màximes de NO<sub>2</sub> (de entre les tres estacions) es troben les mínimes de O<sub>3</sub> (Gran Via) i viceversa amb l'estació de Parc Central, on trobem les màximes concentracions mitjanes de O<sub>3</sub> però una concentració mitjana de NO<sub>2</sub> inferior a la resta d'estacions.

Per tant, és un gas que es va acumulant a mesura que els òxids de nitrogen i altres compostos presents a l'atmosfera van reaccionant. Per aquesta raó té una relació inversa amb la concentració de NO i NO<sub>2</sub>, així com amb els nivells de PM (mirar correlacions de l'Annex, pàg.86). Els màxims d'ozó es produeixen al migdia, entre les 13 i 14 hores, quan l'activitat fotoquímica és major i gran part dels òxids de nitrogen ja han reaccionat.

### 5.3. Correlació de PM amb els gasos contaminants

La correlació entre els gasos contaminants i els nivells de partícules permeten definir l'origen principal d'aquestes partícules. Gasos com l'NO (primari) i l'NO<sub>2</sub> (secundari) provenen de processos de combustió d'hidrocarburs i, per tant, estan directament relacionats amb el trànsit rodat.

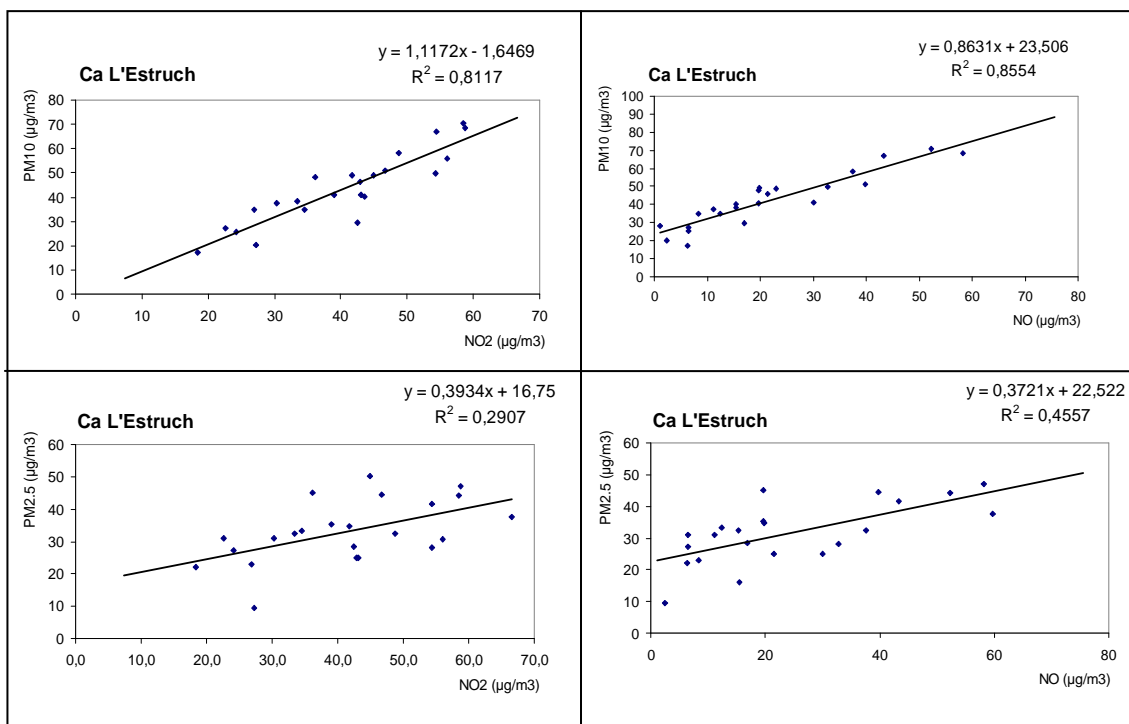
A la Fig. 5.11. es mostren les correlacions entre la concentració de partícules (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>) i els gasos considerats de trànsit (NO emès directament i NO<sub>2</sub> format a partir de NO) per a l'estació de Gran Via.



**Fig 5.11.** Gràfics de correlacions entre PM<sub>10</sub> i NO; PM<sub>10</sub> i NO<sub>2</sub>; PM<sub>2.5</sub> i NO; PM<sub>2.5</sub> i NO<sub>2</sub> per a l'estació de Gran Via. Totes les dades estan en µg/m³. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

Les correlacions d'ambdós gasos amb les PM<sub>10</sub> són bones ( $r=0.90$  per NO<sub>2</sub>;  $r=0,87$  per NO), per tant les PM<sub>10</sub> poden ser un bon indicador de contaminació atmosfèrica a causa de les emissions pel tub d'escapament quan es mesuren a les estacions de trànsit, al tenir una relació directament proporcional.

Pel que fa a PM<sub>2.5</sub> la correlació amb NO<sub>2</sub> no és tan bona com per la resta, però continua essent elevada ( $r=0.82$ ). Amb NO, hi ha molt bona correlació ( $r=0.90$ ). Teòricament, PM<sub>2.5</sub> hauria de ser el millor indicador per a partícules emeses pels vehicles, ja que les emissions antropogèniques són, majoritàriament, de mida inferior a 2.5 µm. Per Gran Via, PM<sub>2.5</sub> dona bons resultats, però no així a la resta d'estacions.



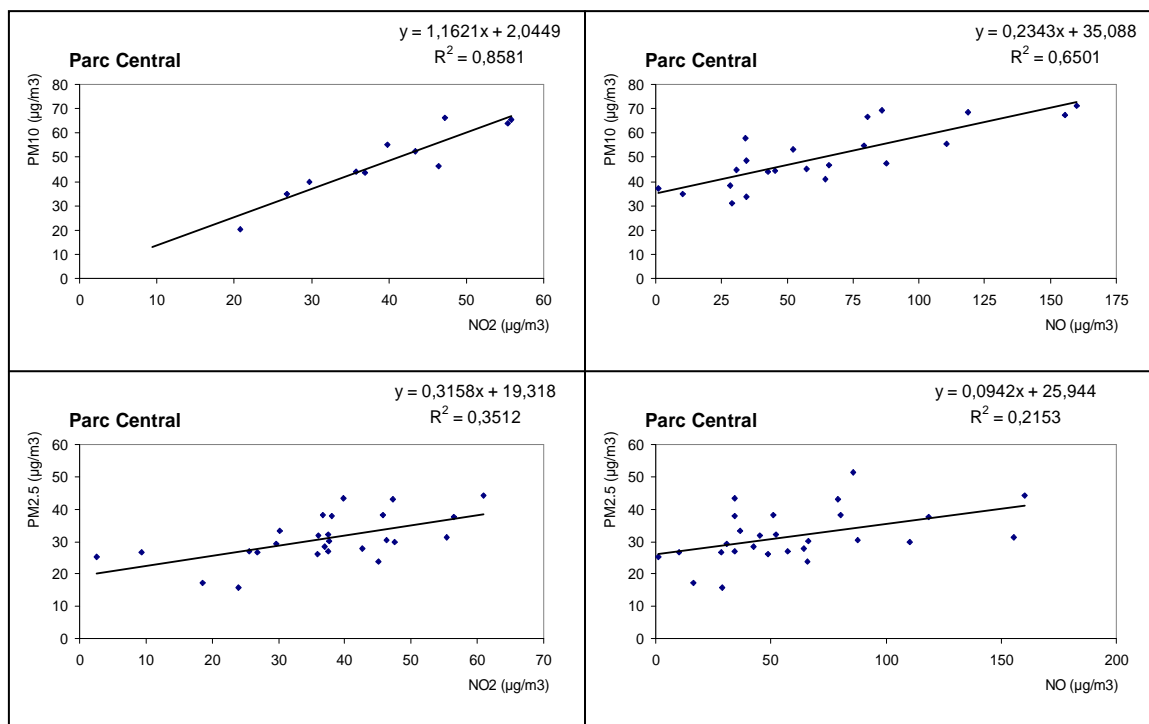
**Fig 5.12.** Gràfics de correlacions entre  $PM_{10}$  (del TEOM) i NO;  $PM_{10}$  (del TEOM) i  $NO_2$ ;  $PM_{2,5}$  i NO;  $PM_{2,5}$  i  $NO_2$  per a l'estació de Ca L'Estruch. Totes les dades estan en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al

Les correlacions per a l'estació de Ca L'Estruch es troben representades a la Fig. 5.12. En el cas de  $PM_{10}$  la correlació és alta tant per  $NO_2$  com per NO ( $r^2=0.81$  i  $r^2=0.86$  respectivament).

D'altra banda,  $PM_{2,5}$  no té una correlació tan elevada amb cap del dos gasos ( $r^2=0.29$  per  $NO_2$  i  $r^2=0.68$  per l'NO). Tot i que sí que s'observa una proporcionalitat entre el gas i la concentració de partícules, l'ús d'aquestes com a indicador podria donar lloc a errors importants.

A Parc Central (Fig. 6.13) també hi ha una major correlació de les partícules  $PM_{10}$  amb els gasos que no pas de  $PM_{2,5}$ . La correlació entre  $PM_{10}$  i  $NO_2$  dóna un valor de  $r^2=0.86$  i amb l'NO es troba que  $r^2=0.65$ . Pel cas de  $PM_{2,5}$ ,  $r^2=0.35$  si es correlaciona amb  $NO_2$  i  $r^2=0.22$  quan es fa amb l'NO.

Per tant, de forma general, el que hauria de ser el millor indicador de contaminació atmosfèrica d'origen antropogènic,  $PM_{2,5}$ , no dóna bons resultats en totes les estacions. Les correlacions amb els gasos generalment ha estat millor per partícules de tipus  $PM_{10}$ .



**Fig 5.13.** Gràfics de correlacions entre PM<sub>10</sub> (del TEOM) i NO; PM<sub>10</sub> (del TEOM) i NO<sub>2</sub>; PM<sub>2,5</sub> i NO; PM<sub>2,5</sub> i NO<sub>2</sub> per a l'estació de Parc Central. Totes les dades estan en µg/m<sup>3</sup>. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

Degut a què els nivells d'NO<sub>x</sub> es poden mesurar d'una manera senzilla i poc costosa amb captadors passius a nombrosos punts d'un àrea determinada, molts estudis epidemiològics han utilitzat els nivells de NO<sub>x</sub>, principalment de NO<sub>2</sub>, com a indicadors de contaminació procedent del trànsit, i, per tant, dels nivells de partícules, que són realment els contaminants d'interès pels seus efectes en salut. Per aquest motiu, des del punt de vista epidemiològic és molt important estudiar si els nivells d'NO<sub>x</sub> són realment bons indicadors dels nivells de partícules, i si la variació geogràfica dels nivells d'NO<sub>x</sub> es correspon amb variacions similars en els nivells de partícules. Tal i com s'ha vist a les Fig. 5.11, 5.12 i 5.13, les PM<sub>2,5</sub> no mostren una bona correlació amb aquests gasos tot i ser les d'emissió més de caire antropogènic. Per tant, per les partícules d'aquest diàmetre ni l'NO ni l'NO<sub>2</sub> semblen ser uns bons indicadors d'emissions per part dels automòbils.

#### 5.4. Composició de la fracció de PM<sub>2.5</sub>.

Les principals fonts de partícules que contribueixen a la fracció de PM<sub>10</sub> són: trànsit automobilístic, partícules d'origen mineral, aerosols secundaris inorgànics (formats a partir de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) i aerosol marí. (Salvador et al., 2004).

Pel que fa a la fracció de PM<sub>2,5</sub>, la massa d'origen mineral es veu reduïda enfront d'un augment important de la massa de les partícules amb origen antropogènic, com per exemple els compostos inorgànics secundaris (CIS) i el carboni (Clarke et al., 1984; Harrison et al., 1997; Marcazzan et al., 2001; Querol et al., 2001; Chow et al., 2002).

Els resultats de l'anàlisi química es mostren a la Taula 5.4.

Els valors més alts de carboni orgànic (OC) i carboni elemental (EC) són els corresponents a l'estació de Gran Via, on hi ha una circulació de cotxes major. Això és per que a Gran Via l'estació de mostreig esta ubicada al costat de la calçada i per tant

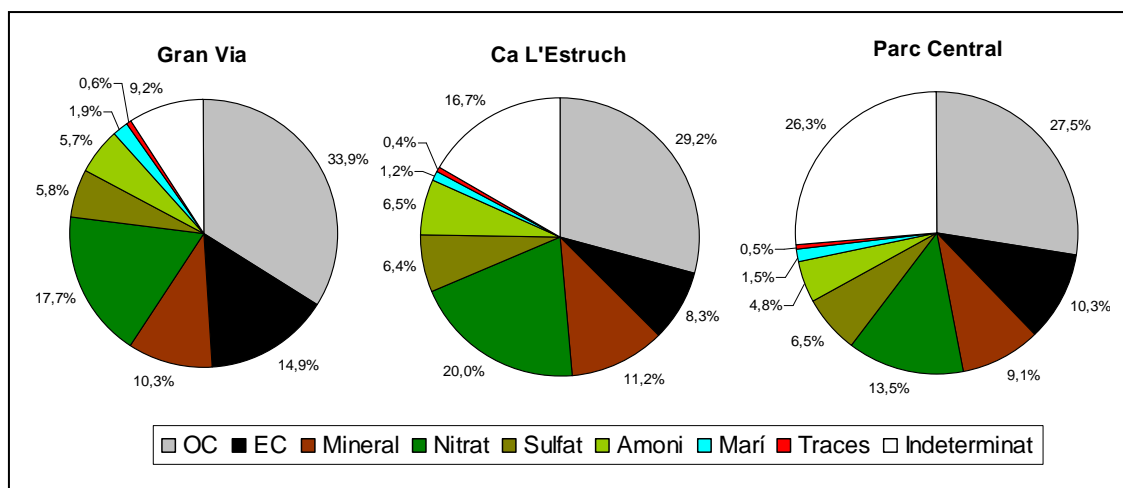
el captador mostrejava directament les emissions dels tubs d'escapament, els quals emeten molt EC, sobretot els cotxes de motor dièsel (Jacobson, 2002).

Pel que fa a les altres dues estacions, Ca L'Estruch té un valor més alt de OC però, en canvi té un valor una mica inferior de EC. Si parlem de carboni total (TC), és a Ca L'Estruch on els valors són superiors. Sovint, els valors de OC s'expressen com a nivells de matèria orgànica (OM). Per tal de trobar el valor de OM generalment es multipliquen els valors de OC per una constant, el valor de la qual dependrà de la intensitat de trànsit. Generalment, aquest valor es troba entre 1,2-1,6 aproximadament, essent el valor més baix el que correspon a les estacions amb una densitat d'automòbils més gran i al contrari amb el valor de 1,6. En el present estudi, s'ha tractat directament les dades amb OC, ja que no ha estat possible determinar quin valor correspondria a cada estació.

**Taula 5.4.** Concentracions mitjanes dels nivells de diferents elements i compostos no traça ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en  $\text{PM}_{2.5}$  mesurats durant el període de mostreig a les tres estacions. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

$\text{g}/\text{m}^3$	Gran Via	Ca L'Estruch	Parc Central
OC	10,1	9,5	8,2
EC	4,4	2,7	3,1
$\text{NO}_3^-$	5,3	6,5	4,0
$\text{SO}_4^{2-}$	1,7	2,1	1,9
$\text{NH}_4^+$	1,7	2,1	1,4
Cl <sup>-</sup>	0,4	0,2	0,3
$\text{SiO}_2$	0,8	1,1	0,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,3	0,4	0,3
$\text{CO}_3^{2-}$	0,8	0,9	0,7
Ca	0,5	0,6	0,4
Fe	0,3	0,2	0,3
K	0,3	0,3	0,3
Mg	0,1	0,2	0,1
Na	0,2	0,2	0,2

Pel que fa als CIS, els nivells més alts tant per  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NH}_4^+$  es troben a Ca L'Estruch. Aquests compostos secundaris deriven de les emissions de gasos com l' $\text{NO}_2$  i l' $\text{SO}_2$ . Entre aquests tres compostos secundaris, els  $\text{NO}_3^-$  són els que tenen una major importància ja que deriven de l' $\text{NO}_2$  i aquest i el seu precursor (l' $\text{NO}$ ) són també els gasos més importants (Taula 5.3). Els nivells de  $\text{NH}_4^+$  indiquen el grau de neutralització dels aerosols secundaris inorgànics, els nitrats i els sulfats (EPA, 1996), tot i que encara no es comprèn com funciona exactament aquest procés (Warneck, 1988; Seinfeld & Pandis, 1998).



**Fig 5.14.** Composició mitjana de  $\text{PM}_{2.5}$  pel període de mostreig a les tres estacions. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.



A la Fig. 5.14. es pot observar quins grups o compostos determinen un major percentatge de la massa de partícules. Els nivells de OC+EC són traçadors de emissions de trànsit i, en canvi, els CIS són principalment industrials tot i que també representa en gran mesura les emissions dels vehicles ja que gran part dels nitrats provenen dels  $\text{NO}_x$  emesos pels tubs d'escapament.

A Gran Via, les emissions dels vehicles són les majors contribuents a la massa de  $\text{PM}_{2.5}$ , ja que prop del 50 % ve determinat per el carboni (l'OC+EC = 48,8). D'altra banda, la matèria mineral ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Fe}$ ) i les partícules secundàries (nitrat, sulfat i amoni) comporten un alt percentatge de la massa, el 39,5%. L'aerosol marí ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ) no té una incidència molt important tot i que gairebé arriba a un 2%. Els metalls traça només representen un 0,6%, però cal tenir en compte que aquests poden arribar a mostrar la seva toxicitat a molt baixes concentracions. S'ha estimat que les fonts no determinades s'aproximen al 9,20%.

A Ca L'Estruch, la massa ve determinada principalment pel carboni (OC+EC = 37.5%) i pels CIS. És el punt de mostreig on hi ha un percentatge de matèria mineral més alt (11,2%). Una possible explicació d'aquest fet és que l'estació estava localitzada en un pati de sorra que podria haver estat resuspensa. Tot i que en aquell pati interior no circulaven generalment automòbils, la zona més allunyada del punt de mostreig si que es feia servir com a pàrquing. És en aquesta estació on l'aerosol marí té la menor importància (1.2%). L'apantallament pot haver dificultat l'arribada d'aquest tipus de partícula. Els metalls traça representen un 0,4% de la massa total. Un 16.7% de la massa no va ser identificat amb els anàlisis realitzats.

El percentatge de carboni (OC+EC) a l'estació de Parc Central (37.8%) són molt similars als trobats a Ca L'Estruch (37.5%). No obstant, en aquesta estació la proporció de EC (10.3%) és major. L'EC es relaciona amb els cotxes de motor dièsel, ja que aquests emeten una major quantitat de partícules d'aquest tipus (Wolff & Korsog, 1985; Hansen & Rosen, 1990; Keeler et al., 1990; Gray & Cass, 1998). El percentatge de CIS és veu molt reduït en aquesta estació en comparació amb les altres dues, sobretot pel que fa al  $\text{NO}_3^-$ . Una fracció molt important no va poder ser determinada (26,3%).

La contribució de les fraccions mineral i marina en  $\text{PM}_{2.5}$  deu estar reduïda respecte a la que es trobaria a  $\text{PM}_{10}$ , ja que aquestes partícules es caracteritzen per una granulometria més grollera. Com que no es disposa d'anàlisi químic dels filtres de  $\text{PM}_{10}$ , no es pot comprovar. No obstant, tot i així, la presència d'aquestes dues fraccions, i sobretot la mineral, encara és prou important a les partícules  $\text{PM}_{2.5}$ .

En els nivells de fracció mineral, que correspon a la fracció grollera ( $\text{PM}_{2.5-10}$ ) te molta importància la resuspensió i també les intrusions de pols Sahariana (Alastuey et al., 2005). Per tant, depèn principalment del tipus de estació i la seva ubicació, ja que en zones de major trànsit trobarem una major resuspensió. D'altra banda, la importància de l'aerosol marí depèn de la ubicació de l'estació i de la seva proximitat al mar. Per aquesta raó els valors d'aquestes partícules és molt similar en les tres estacions.

#### 5.4.1. Compostos inorgànics secundaris (CIS)

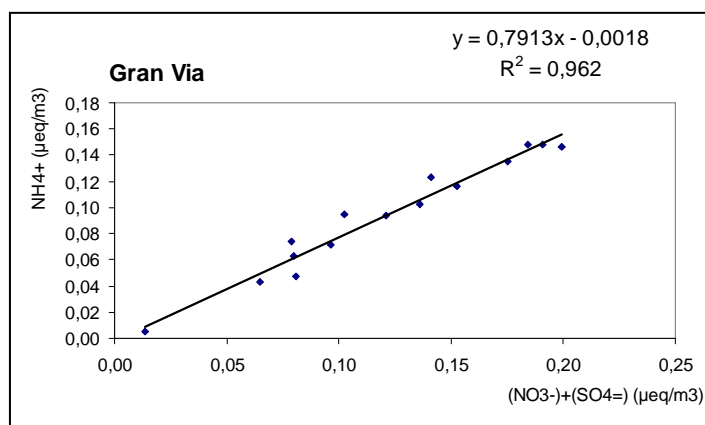
Les partícules secundàries s'hi troben degut a la interacció química de gasos amb partícules fines d'origen mineral o marí (Wakamatsu, 1996; Querol et al., 1998).

El fet de que els nivells més alts de  $\text{NO}_3^-$  es localitzin a Ca L'Estruch pot deure's a que és la zona menys ventilada i es donen les condicions necessàries per produir-se la reacció, com per exemple un cert grau d'humitat i l'envelliment de la massa d'aire (ja que la taxa de renovació probablement sigui menor). També és important la presència

de quantitats prou importants d'O<sub>3</sub>, ja que augmenta la taxa d'oxidació dels NO<sub>x</sub> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Hidy, 1994). A Gran Via la presència de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve afavorida per la important aportació de NO<sub>x</sub> que fan els vehicles, però per la alta ventilació del punt de mostreig l'acumulació de nitrat probablement s'hagi vist reduïda. A Parc Central el nitrat és on té el menor pes relatiu, amb només un 13,5%. L'alt grau de ventilació d'aquest punt en aquesta zona pot explicar aquest fet.

L'SO<sub>4</sub><sup>=</sup> té un caràcter principalment industrial. S'observa com la seva presència és similar als tres punts amb percentatges de 5,8%, 6,4% i 6,5% per a Gran Via, Ca L'Estruch i Parc Central respectivament. Les emissions d'origen industrial no tenen un pes marcadament important si comparem amb les emissions a causa dels motors de combustió dels automòbils.

La presència d'NH<sub>4</sub><sup>+</sup> depèn de la seva associació amb el sulfat i el nitrat per la formació de sulfat i nitrat amònic. Per tant, on els nivells de nitrat i sulfat siguin més alts, majors seran els d'NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La presència de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> està relacionada amb la neutralització del sulfat i, posteriorment, del nitrat. Només en condicions de excés de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tindrà lloc la formació de nitrat particulat.



**Fig 5.15.** Correlació entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>=</sup> corresponent a l'estació de Gran Via. Les dades es troben en µeq/m<sup>3</sup>. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

La estreta relació de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> queda demostrada a la Fig. 5.15, on s'ha correlacionat l'NH<sub>4</sub><sup>+</sup> amb la suma de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>=</sup>. Les unitats es troben en µequivalents/m<sup>3</sup> per igualar les estequiometries de cada compost (ja que l'SO<sub>2</sub><sup>=</sup> té dues càrregues i, en canvi, tant l'NO<sub>3</sub><sup>-</sup> com l'NH<sub>4</sub><sup>+</sup> només en tenen una). A Gran Via hi ha una molt bona correlació (r<sup>2</sup>=0,96), cosa que indica que pràcticament tot l'NH<sub>4</sub><sup>+</sup> s'ha format segons les concentracions prèvies d'NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i SO<sub>2</sub><sup>=</sup>. Les correlacions per a Ca L'Estruch i Parc Central donen resultats similars i es poden observar a les correlacions incloses a l'Annex (pàg. 86).

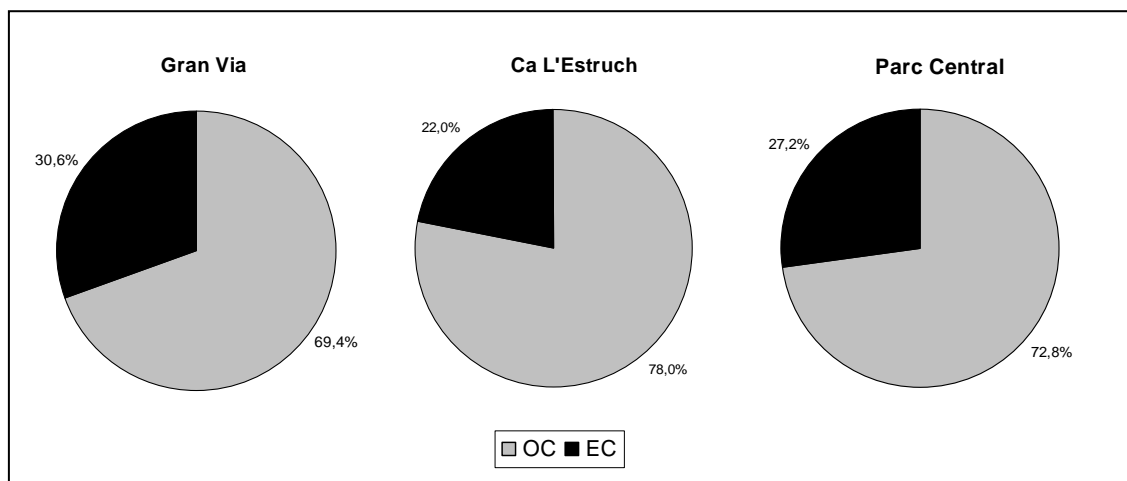
#### 5.4.2. Carboni

De les tres estacions de mostreig, Gran Via la que rep una major influència del trànsit amb 14,5 µg/m<sup>3</sup> (48'8%) d'OC+EC respecte un 12,2 µg/m<sup>3</sup> (37,5%) i 11,3 µg/m<sup>3</sup> 37,8% a Ca L'Estruch i Parc Central respectivament.

La mida i composició dels compostos de carboni fa que siguin de les partícules que més efectes adversos pot causar a la salut, entre els que s'inclouen efectes

mutagènics i carcinogènics (IARC, 1980; Pitts, 1983; Schuetzle, 1983; Castellsague, 1995; Hoek, 2002). Es tracten de partícules que generalment tenen un diàmetre inferior a  $1 \mu\text{m}$  (Kupiainen & Klimont, 2007) i per tant poden arribar fins a molta profunditat en les cadenes respiratòries.

Els percentatges d'EC i OC respecte els compostos de carboni es mostra a la Fig. 5.16. De forma general, aproximadament una quarta part correspon a EC i tres quartes part a OC.



**Fig 5.16.** Percentatges de carboni que pertany a OC i EC per a cada estació de mostreig. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

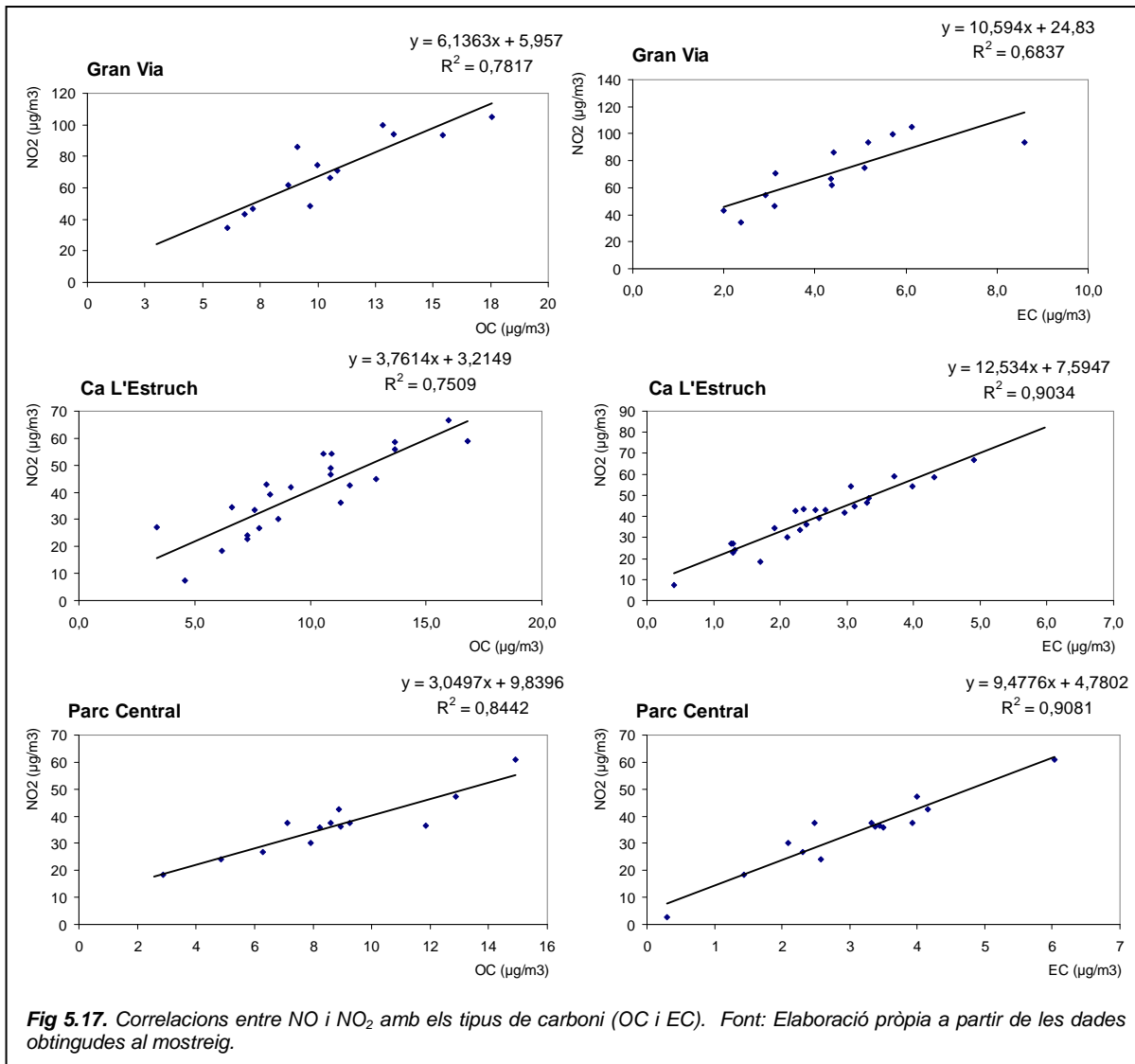
Com ja s'ha vist abans, NO i NO<sub>2</sub> no sempre demostren ser uns bons indicadors del nivell de partícules de PM<sub>2.5</sub> (Fig. 5.11, 5.12 i 5.13). No obstant, considerant que la part de PM<sub>2.5</sub> que més pot afectar als organismes és aquella inferior a PM<sub>1</sub> i que els compostos de carboni són del més problemàtics, a la Fig. 5.17, s'observa com aquesta correlació entre NO i NO<sub>2</sub> amb EC i OC és molt alta. Els gasos NO<sub>x</sub> tenen el seu origen principalment en les emissions dels tubs d'escapament així com l'EC i l'OC i per tant s'observa aquesta directa relació amb la gran confiança de les correlacions.

En el cas de Gran via, la correlació entre NO<sub>2</sub> i EC és la que dona una  $r^2$  més baixa. Una de les possibles explicacions és el fet de que l'estació de Gran Via rep les influències del trànsit de forma molt directa, i existeix la possibilitat de que la presència de l'NO<sub>2</sub> es vegi reduïda ja que l'NO encara no ha tingut temps d'oxidar-se. De fet, la correlació dels compostos de carboni amb l'NO en aquesta estació dona millors resultats ( $r^2=0.78$  per l'EC amb l'NO i  $r^2=0.83$  per l'OC amb l'NO enfront  $r^2=0.6837$  de l'EC amb l'NO<sub>2</sub> i  $r^2=0.7816$  de l'OC amb l'NO<sub>2</sub>).

A Ca L'Estruch i Parc Central les correlacions NO<sub>2</sub> amb EC dona  $r^2= 0.90$  i  $r^2= 0.91$ , respectivament. Aquesta  $r^2$  és superior a la obtinguda en les correlacions entre PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub> amb NO<sub>2</sub>.

Amb l'NO, els resultats també són superiors a Ca L'Estruch, on amb l'EC hi ha una  $r^2=0.95$  i amb l'OC  $r^2=0.73$ . A Parc Central NO amb EC dona  $r^2= 0.84$  i NO amb OC té una  $r^2= 0.83$ . (mirar correlacions Annex, pàg. 86)

Considerant que EC es troba principalment a PM<sub>2.5</sub> i que aquest és un dels principals causants de malalties respiratòries, sí que és una bona opció l'ús de l'NO<sub>2</sub> com a traçador dels nivells de contaminació atmosfèrica.



### 5.4.3. Elements traça

A la Taula 5.5 es poden observar els rangs de concentració i la concentració mitjana de diversos elements traça a les tres estacions de mostreig.

**Taula 5.5.** Rangs de concentració i concentració mitjana dels nivells d'elements traça ( $\text{ng/m}^3$ ) en  $\text{PM}_{2.5}$  mesurats durant el període de mostreig a les tres estacions. Font: elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig.

$\text{ng/m}^3$	Gran Via			Ca L'Estruch			Parc Central		
	Min	Max	Mitjana	Min	Max	Mitjana	Min	Max	Mitjana
Li	0,08	0,27	0,17	0,10	0,30	0,20	0,07	0,52	0,20
Be	0,00	0,03	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,04
Sc	0,00	0,00	0,00	0,00	1,10	0,10	0,00	0,00	0,00
Ti	4,69	24,27	12,90	2,40	17,30	10,30	1,94	18,32	8,00
V	1,08	5,00	2,71	1,40	6,30	3,40	1,08	5,56	3,00
Cr	0,20	4,60	1,98	0,30	4,40	1,50	0,03	2,65	1,30
Mn	3,27	16,65	13,14	1,80	19,60	9,00	3,88	20,05	10,10
Co	0,09	0,26	0,17	0,10	0,30	0,10	0,05	0,19	0,10
Ni	0,32	2,20	1,23	0,60	3,90	1,70	0,04	3,46	1,10
Cu	19,29	69,96	36,88	4,60	28,20	13,20	13,50	24,57	13,50
Zn	11,32	86,94	40,14	14,60	96,20	39,70	7,50	62,81	28,20
Ga	0,03	0,11	0,07	0,00	0,40	0,10	0,03	0,16	0,07
Ge	0,00	0,08	0,01	0,00	0,40	0,00	0,00	0,01	0,00
As	0,23	0,76	0,52	0,30	1,10	0,70	0,23	0,99	0,60
Se	0,13	1,36	0,34	0,10	2,40	0,50	0,11	0,94	0,40
Rb	0,28	0,79	0,47	0,30	2,30	0,50	0,22	0,86	0,50
Sr	0,86	2,61	1,67	0,40	1,60	1,00	0,27	1,29	0,80
Y	0,01	0,20	0,10	0,00	0,50	0,10	0,00	0,15	0,10
Zr	0,25	1,59	0,73	0,30	4,70	2,70	0,03	1,52	0,40
Nb	0,02	0,09	0,05	0,00	0,30	0,10	0,02	0,13	0,05
Mo	0,70	5,41	2,71	0,10	4,40	1,20	0,50	6,04	3,30
Cd	0,10	0,54	0,27	0,10	0,80	0,30	0,05	0,63	0,30
Sn	2,18	11,15	6,58	0,70	12,00	6,30	0,66	8,49	4,50
Sb	1,16	6,80	3,01	0,40	3,70	1,60	0,55	4,98	2,60
Cs	0,03	0,06	0,04	0,00	0,20	0,00	0,00	0,07	0,04
Ba	1,00	22,96	11,94	1,40	28,00	9,90	5,01	31,21	16,50
La	0,06	0,18	0,12	0,00	0,60	0,10	0,03	0,30	0,10
Ce	0,17	0,59	0,40	0,10	1,40	0,30	0,16	0,74	0,30
Pr	0,01	0,03	0,02	0,00	0,20	0,00	0,00	0,06	0,02
Hf	0,02	0,12	0,07	0,10	0,30	0,20	0,02	0,12	0,10
W	0,02	0,30	0,13	0,10	2,40	0,40	0,07	2,17	0,30
Tl	0,00	0,14	0,08	0,00	0,20	0,10	0,00	0,20	0,10
Pb	4,4	37,9	13,1	3,1	43,3	22,4	4,5	29,7	13,4
Bi	0,13	0,62	0,31	0,10	0,80	0,30	0,06	0,48	0,30
Th	0,01	0,10	0,06	0,00	0,40	0,10	0,01	0,13	0,06
U	0,02	0,13	0,08	0,00	0,20	0,10	0,00	0,14	0,08

L'element traça amb la major concentració (a les tres estacions) és el Zn amb valors de 40.14, 39.7 i 28.2  $\text{ng/m}^3$  per a Gran Via, Ca L'Estruch i Parc Central.

Cu i Pb són els següents en importància (amb concentracions que van de 13 a 37  $\text{ng/m}^3$ ), seguits de Ti, Ba, Mn i Sn (amb un rang de concentració entre 4.5 i 13  $\text{ng/m}^3$ ). En menor concentració trobem elements com V, Zr, Ni, Sb, Cr, Mo i Sr.

La resta d'elements ja tenen concentracions d'orde de magnitud inferiors a l'unitat de  $\text{ng/m}^3$ .

Ca L'Estruch és l'estació que ha obtingut els valors més alts per a la majoria d'elements. Pel cas de Cu, Ti, Sb, Sr i Cr els valors màxims s'ha localitzat a Gran Via i per Pb, Mn, Mo i Li a Parc Central

Certs metalls poden ésser utilitzats com a indicadors de tràfic. Per exemple Ba i Zn estan associats al desgast dels pneumàtics. L'abradió dels frens causa l'alliberament a l'atmosfera de partícules de Fe, Cu, Mn i Sb (Harrison et al., 1996, Sternbeck et al., 2002). Cr, Co, Ti, Bi i Se també estan directament relacionats amb el tràfic i també provenen de l'abradió de frens o pneumàtic (Wahlin et al., 2006). D'altra banda, Mn, Ba, Cu, Zn, Sb i Li són despresos de l'asfalt del carrer amb el pas dels automòbils. Uns altres possibles traçadors, en aquest cas de la combustió del fuel-oil podrien ser V i Ni.

El nivell màxim mitjà de Cu es dona a Gran Via ( $36,88 \text{ ng/m}^3$ ) i en aquest punt està correlacionat amb l' $\text{NO}_2$  ( $r^2=0.6358$ ). A Parc Central aquesta correlació és encara més important ( $r^2=0.7258$ ) tot i que els nivells presents de Cu són una tercera part dels torbats a Gran Via.

La concentració de Zn també és màxima a Gran Via, però la diferència amb les altres estacions ja és menor. La correlació amb l' $\text{NO}_2$  és acceptable a totes les estacions ( $r^2$  al voltant de 0.65).

Mn també obté el seu màxim a Gran Via, i les correlacions amb l' $\text{NO}_2$  són bones a Gran Via i Parc Central. A Ca L'Estruch el valor de  $r^2=0.3091$ .

L'Sb està fortament correlacionat amb l' $\text{NO}_2$  a l'estació de Parc Central ( $r^2=0.8260$ ) tot i que els valors més alts es troben a Ca L'Estruch.

La presència de Co també és superior a l'estació de Gran via i també es troba ben correlacionat amb l' $\text{NO}_2$ .

Pel que fa al Li, la major correlació amb l' $\text{NO}_2$  la trobem a Gran Via però és en aquesta on es donen els nivells més baixos.

Amb els elements V, Cr i Ba no hi ha gaire correlació amb  $\text{NO}_2$  a cap de les estacions, per tant aquest no servirien com a traçadors de trànsit en aquest estudi.

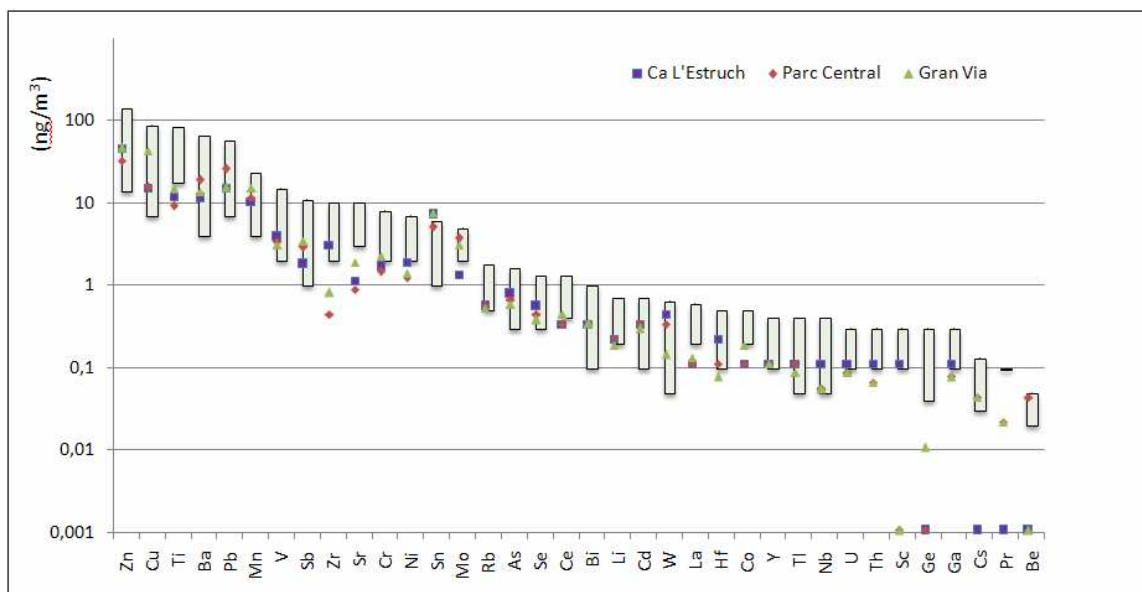
Des de la prohibició de l'ús de Pb a les benzines com a antidetonant, els nivells atmosfèric d'aquest element s'han vist fortament reduïts. Tot i així encara guarda certa relació amb trànsit, ja que les correlació és acceptable a Gran Via ( $r^2=0.6422$ ) i forta a Parc Central ( $r^2=0.7557$ ).

A la Taula 5.4. es mostren els nivells de Fe a cada punt de mostreig (ja que és un component que es considera majoritari). La correlació amb aquest element amb el gas de trànsit és acceptable a totes les estacions i prou bona a l'estació de Gran Via (amb una  $r^2=0.7792$ ).

En resum, els elements que es troben més ben relacionats amb trànsit (considerant-lo a partir de les correlacions amb el gas  $\text{NO}_2$ ) Cu, Zn, Co, Fe, ja que són els que donen més bons resultats a totes les estacions mostrejades.

En un estudi fet a 33 punts de l'Estat Espanyol es van obtenir dades de concentració de diferents elements traça (Querol et al., 2007). A la Fig. 5.18 queden representats aquest rangs a nivell Estatal i les concentracions mitjanes obtingudes per al període de mostreig. Per a tots els elements les concentracions obtingudes als tres punts de Sabadell és troben dins del rang espanyol. Només en el cas de l'estany (Sn), la

mitjana de Ca L'Estruch i Gran Via sobrepassen el màxim obtingut a l'Estat. No obstant, és important tenir en compte que el mostreig es va dur a terme en el període hivernal, quan les inversions tèrmiques impedeixen la barreja de les diferents capes atmosfèriques, dificultant la dispersió i, per tant, és quan es troben els màxims de concentració. A l'estiu, la contaminació queda diluïda a causa de la barreja d'aquestes capes. Per tant, s'espera que els nivells d'aquestes elements traça siguin inferior durant aquests mesos i que la mitjana anual dels punts de mostreig sigui menor. En alguns casos, el límit de detecció era superior a la concentració de l'element a l'atmosfera (els punts situats a sobre de la línia 0,001 correspondrien a 0, que s'han modificat per tal de poder ésser representats en una escala logarítmica).



**Fig 5.18.** Les barres indiquen el rang anual de concentració de tot l'Estat Espanyol. Els punts representen les concentracions mitjanes observades en el període de mostreig per a cada estació. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades obtingudes al mostreig de Sabadell i les obtingudes de Querol et al., 2007 per a la resta de l'Estat.





## 6. CONCLUSIONS

A partir dels resultats obtinguts per als tres punts estudiats s'han pogut extreure les següents conclusions:

- La mitjana dels nivells de  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  als tres punts de mostreig són:
    - Gran Via (trànsit):  $PM_{10} = 55.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5} = 29.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
    - Ca L'Estruch (fons urbà):  $PM_{10} = 45.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5} = 32.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
    - Parc Central (fons suburbà):  $PM_{10} = 47.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5} = 31.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
  - Els nivells de  $PM_{10}$  són superiors a l'estació de trànsit, però el mínim no es dona a l'estació de fons suburbà, sinó a la de fons urbà. Aquest fet pot ésser explicat per l'apantallament sofert a Ca L'Estruch (fons urbà) que impedia la total arribada de les partícules atmosfèriques originades a les vies properes.
  - Els nivells de  $PM_{2.5}$  són molt homogenis en les tres estacions i no permeten diferenciar les categoritzacions inicialment considerades de punt de trànsit, fons urbà i fons suburbà.
- Pel que fa a l'aplicació de la Directiva 1999/30/CE, que estableix un límit anual de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per a  $PM_{10}$  per a l'any 2010, sembla difícilment assolible a les tres estacions. No obstant, seria necessari un estudi més ampli que permetés determinar la concentració anual d'aquestes partícules, ja que els nivells són estacionals.
  - A Gran Via, el 54,8% dels dies mostrejats es trobaven per sobre del límit màxim diari de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  actualment vigent (només es possible superar-lo 35 dies a l'any) i establert també de cara a l'any 2010 (però amb possibilitat de sobrepassar-lo només 7 dies a l'any) a la mateixa Directiva, que només podrà ser sobrepassat set dies en un any. A les estacions de Ca L'Estruch i Parc Central aquest percentatge era de 28% i 36,4% respectivament.
  - Els nivells de  $PM_{10}$  es troben fortament relacionats amb els processos de resuspensió, tan comuns a la península.  $PM_{2.5}$  no es veu tan afectada perquè el diàmetre de la matèria mineral es troba principalment comprès entre 2.5 i 10  $\mu\text{m}$ . Això demostra la necessitat de fer una anàlisi química per determinar les possibles fonts del material particulat i si aquest té un origen antropogènic o natural.
  - Les partícules d'origen antropogènic, com és el cas de les emissions dels automòbils, es troben principalment en el rang de  $PM_{2.5}$ . Els nivells més elevats s'esperaria trobar-los a Gran Via (trànsit) però aquesta zona es troba especialment ben ventilada i el vent pot haver dispersat les partícules.
  - Els nivells mínims de PM es donen els diumenges, dia amb una menor densitat de trànsit rodat. Els dies de fort vent afavoreixen la dispersió de les partícules i disminueixen la seva concentració local.
  - Les ratios  $PM_{2.5}/PM_{10}$  són de 0.51 a Gran Via ( $r^2=0.70$ ), de 0.67 a Ca L'Estruch ( $r^2=0.84$ ) i de 0.63 a Parc Central 63%. Ratios més baixes indiquen una major resuspensió, tal i com ocorre a Gran Via, on el pas dels vehicles eleva les partícules dipositades a la carretera.
  - Els nivells de NO i  $NO_2$  són els següents:
    - Gran Via:  $NO=87.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $NO_2= 70.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
    - Ca L'Estruch:  $NO=41.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $NO_2= 26.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

- Parc Central:  $\text{NO}=36.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NO}_2= 60.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Majors nivells a l'estació de trànsit (Gran Via), tant per NO com per  $\text{NO}_2$ . A Ca L'Estruch els valor de  $\text{NO}_2$  és superior a NO degut a l'apantallament que aquesta estació pateix i que dona tems a l'NO a oxidar-se a  $\text{NO}_2$ .
- L'evolució temporal durant el dia de NO,  $\text{NO}_2$  i  $\text{O}_3$  mostren una clara relació amb la densitat de trànsit. El màxim de NO és dona a les 8-9 hores del matí i els de  $\text{NO}_2$  i  $\text{O}_3$  es donen posteriorment a mesura que tenen lloc les reaccions pertinents.
- Les correlacions entre  $\text{PM}_{10}$  i  $\text{NO}_2$  donen un coeficient de  $r^2= 0.9$  a Gran Via,  $r^2= 0.81$  a Ca L'Estruch i  $r^2=0.86$  per a Parc Central. Aquestes correlacions són més baixes entre  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{NO}_2$ , tot i que les emissions dels vehicles es troben principalment a  $\text{PM}_{2.5}$  ( $r^2=0.82$  a Gran Via,  $r^2=0.29$  a Ca L'Estruch i  $r^2=0.35$ ).
- Pel que fa a les correlacions entre  $\text{PM}_{10}$  i NO (precursor de l' $\text{NO}_2$ ) donen un coeficient de  $r^2= 0.87$  a Gran Via,  $r^2= 0.86$  a Ca L'Estruch i  $r^2=0.65$  per a Parc Central. Al igual que passava amb  $\text{NO}_2$ , aquestes correlacions són més baixes entre  $\text{PM}_{2.5}$  i NO, tot i que les emissions dels vehicles es troben principalment a  $\text{PM}_{2.5}$  ( $r^2=0.90$  a Gran Via,  $r^2=0.68$  a Ca L'Estruch i  $r^2=0.22$ ). A Gran Via
- Dels resultats de les anàlisis químiques de  $\text{PM}_{2.5}$  se'n desprèn:
  - Compostos inorgànics secundaris (CIS) i carboni [carboni orgànic (OC) + carboni elemental (EC)] són els principals constituents del material particulat (29.2% i 48.8% respectivament a Gran Via; 32.9% i 37.5% a Ca L'Estruch; 24.8% i 37.8% per a Parc Central).
  - Els CIS tenen una major importància a Ca L'Estruch per que al estar apantallada el gasos precursors no hi arriben tan directament, sinó que majoritàriament ja han reaccionat. El CIS té menor presència a Parc Central. L' $\text{SO}_4^{2-}$ , de caràcter principalment industrial, té una incidència similar als 3 punts. L' $\text{NH}_4^+$  present al material particulat corresponia quasi en la seva totalitat a nitrat amònic i sulfat amònic ( $r^2=0.96$ ).
  - La presència de carboni és molt més important a Gran Via que a la resta, ja que és per on circulen una major densitat de cotxes. Per tant, el principal contribuent són les emissions dels motors de combustió. Es troben concentracions molt similars als altres dos punts.
  - Gran Via la que rep una major influència del trànsit amb  $14,5^0\mu\text{g}/\text{m}^3$  (48'8%) d'OC+EC respecte un  $12,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (37,5%) i  $11,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  37,8% a Ca L'Estruch i Parc Central respectivament. Les correlacions de NO i  $\text{NO}_2$  amb OC i Ec donen  $r^2$  més altes que per a  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$  en les tres estacions. Considerant que els compostos de carboni són de les partícules que majors efectes negatius tenen sobre la salut, és una bona opció l'ús d' $\text{NO}_2$  en estudis epidemiològics com a indicador dels nivells d'aquests compostos.
  - La matèria mineral és el següent constituent en ordre d'importància. Correspon a un 10.3% a Gran Via, un 11.2% a Ca L'Estruch i a un 9.1% a Parc Central. Considerant que es tracta de  $\text{PM}_{2.5}$  són valors elevats perquè generalment la matèria mineral es troba a  $\text{PM}_{2.5}$ - $\text{PM}_{10}$ . La major presència a Ca L'Estruch pot venir determinada pel fet de que la unitat de mostreig es trobava en un pati de sorra.
  - Les fraccions indeterminades (corresponents a elements i compostos no contemplats en l'anàlisi químic) representen el 9.2% a Gran Via, el 16.7% a Ca L'Estruch i 26.3% a Parc Central, on assoleix un percentatge molt elevat.

- Els metalls traça es troben al voltant del 0.5% als tres punts. En comparació amb la resta d'elements tenen poca importància, però aquests metalls presenten toxicitat i efectes per la salut a molt baixa concentració.
  - L'element traça amb la major concentració (a les tres estacions) és el Zn amb valors de 40.14, 39.7 i 28.2 ng/m<sup>3</sup> per a Gran Via, Ca L'Estruch i Parc Central.
  - Cu i Pb són els següents en importància (amb concentracions que van de de 13 a 37 ng/m<sup>3</sup>), seguits de Ti, Ba, Mn i Sn (amb un rang de concentració entre 4.5 i 13 ng/m<sup>3</sup>). En menor concentració trobem elements com V, Zr, Ni, Sb, Cr, Mo i Sr.
  - Si es comparen els resultats de metalls traça d'aquest estudi amb els rangs de valor trobats en un estudi a l'estat espanyol (Querol et al., 2007) s'observa com tots els nivells dels diferents metalls es troben dins d'aquest rang o per sota d'aquest (cal tenir en compte que a l'hivern les concentracions són superiors a les esperades a l'estiu) a excepció del Sn, la concentració mitjana trobada a Ca L'Estruch i Gran Via estan per sobre d'aquest rang (aquest metall es produeix en l'abradió dels frens dels automòbils).
- Una altra conclusió extreta és la necessitat d'ampliar els coneixements sobre les emissions dels tubs d'escapament i el comportament d'aquestes emissions un cop a l'atmosfera.
    - Seria interessant realitzar un control periòdic durant tot l'any per tal de veure les concentracions mitjanes anuals tant de PM<sub>10</sub> com de PM<sub>2.5</sub>, així com els gasos indicadors de trànsit. A Gran Via, del Departament de Medi Ambient i Habitatge sí que realitza aquests controls per a PM<sub>10</sub> i gasos.
    - La revisió de la normativa europea sobre contaminació atmosfèrica, que s'està duent a terme actualment, inclou la regulació de PM<sub>2.5</sub> a la Directiva CAFE al ser les més perilloses per la salut. Caldria ampliar els coneixements sobre el comportament d'aquest tipus de partícules a la zona d'estudi.

Com a resposta Als objectius plantejats, les conclusions generals es poden resumir en:

- 1) Les correlacions dels nivells de PM<sub>10</sub> amb l'NO<sub>2</sub> donen r<sup>2</sup> altes (superiors a 0.8) als tres punts de mostreig. En canvi per PM<sub>2.5</sub> les correlacions tenen r<sup>2</sup> molt baixes a excepció de Gran Via, tot i que les partícules emeses pels vehicles s'emeten en el rang de PM<sub>2.5</sub>. El mateix ocorre al fer les correlacions amb NO. D'altra banda, si es relaciona NO<sub>2</sub> amb OC i EC les correlacions són molt bones als tres punts, per tant és un bon indicador dels nivells i distribució dels compostos de carboni, els que més adversament afecten a la salut.
- 2) PM<sub>2.5</sub> està composta principalment per material d'origen antropogènic. Els components més important són els compostos de carboni (principalment l'OC). Els CIS també representen un percentatge important i pot arribar a superar al dels compostos de carboni. Tant els compstos de carboni com CIS (sense considerar els sulfats) tenen el seu origen en la crema de combustibles fòssils i provenen principalment de les emissions dels tubs d'escapament. Certa proporció de la matèria mineral també pot provenir del trànsit, a causa de la resuspensió del material que es trobava sobre les vies.

- 3) Els nivells de PM i la seva composició venen determinats per factors com la proximitat a les vies transitades, l'apantallament, la resuspensió i la incidència del vent. Els nivells de PM obtinguts a les estacions de fons urbà i suburbà són similars, tant per  $PM_{10}$  com per  $PM_{2.5}$ . A l'estació de trànsit és dona el màxim de  $PM_{10}$  però el mínim de  $PM_{2.5}$ , quan són aquestes partícules les emeses pel tub d'escapament. Però aquestes partícules són també les més fàcilment transportables pel vent i Gran Via es troba molt més ventilades que les altres dues. Pel que fa a la composició, a l'estació de trànsit (la més propera a les vies) té un major percentatge de compostos de carboni (gairebé el 50%). En el fons urbà guanyen importància els compostos secundaris, ja que els precursors ja han reaccionat per donar lloc a nitrats i sulfats (d'origen secundari). La fracció mineral té valors similars a les tres estacions.

## 7. BIBLIOGRAFIA I PÀGINES WEB

### BIBLIOGRAFIA

- ADEDOKUN, J.A.; EMOFURIETA, W.O.; ADEDEJI, O.A. (1989) "Physical, chemical and mineralogical properties of harmattan dust at Ile-Ife, Nigeria". *Theoretical and Applied Climatology* 40, p 161-169.
- AJUNTAMENT DE SABADELL (Col·laboració de la Diputació de Barcelona). (2002). *Diagnosi de sostenibilitat de Sabadell*. Agenda 21. Sabadell.
- ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; CASTILLO, S.; ESCUDERO, M.; AVILA, A.; CUEVAS, E.; TORRES, C.; ROMERO, P.M.; EXPOSITO, F.; GARCÍA, O.; DÍAZ, J.P.; DINGENEN, R.; PUTAUD, J.P. (2005). "Characterisation of TSP and PM<sub>2.5</sub> at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002)". *Atmospheric Environment* 39, p 4715-4728.
- ALFARO, S.C.; GAUDICHET, A.; GOMES, L.; MAILLÉ, M. (1998). "Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies". *Geophysical Research Letters* 25, p 991-994.
- ALLEN, G.; SIOUTAS, C.; KOUTRAKIS, P.; REISS, R.; LURMANN, F.W.; ROBERTS, P.T.; BURTON, R.M. (1997). "Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas". *Journal of the Air & Waste Management Association* 47, p 682-689.
- ALTSHULLER, A.P.; BUFALINI, J.J. (1965) "Photochemical aspects of air pollution: a review". *Photochemistry and Photobiology* 4 (2), p 97-146.
- ANDREA, M.O.; CRUTZEN, P.J. (1997). "Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry". *Science* 276, p 1052-1058.
- ANDREA, M.O.; GELENCSE, A. (2006). "Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols". *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, p 3131-3148.
- ANQUETIN, S.; GUILBAUD, C.; CHOLLET, J.P. (1999). "Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area". *Atmospheric Environment* 33, p 3953 - 3959.
- APEG. (1999). "Source apportionment of airborne particulate matter in the UK". Report of the Airborne Particles Expert Group, DETR, London.
- AQEG. (2005). "Particulate Matter in the United Kingdom". Air Quality Expert Group, UK, Department of Environment, Food and Rural Affairs.
- ARIMOTO, R. (2001). "Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition". *Earth-Science Reviews* 54, p 29-42.
- ARTIÑANO, B.; QUEROL, X.; SALVADOR, P.; RODRÍGUEZ, S.; ALONSO, D.G.; ALASTUEY, A. (2001). "Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-Directive". *Atmospheric Environment* 35, p S43-S53.

- ARTIÑANO, B.; SALVADOR, P.; ALONSO, D.G.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. (2003a). "Anthropogenic and natural influence on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes". *Environmental pollution* 125, p 453 - 465.
- ARTIÑANO, B.; SALVADOR, P.; ALONSO, D.G.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. (2003b). "Influence of traffic on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> urban aerosol fractions in Madrid (Spain)". *The Science of the Total Environment* 334-335, p 111-123.
- ATM; AJUNTAMENT DE BARCELONA. (2007). "Enquesta de Mobilitat en Dia Feiner, EMEF 2007". Barcelona.
- AULICIEMS, A.; BURTON, I. (1973). "Trends in smoke concentrations before and after the Clean Air Act of 1956". *Atmospheric Environment* 7, p 1063 – 1070.
- ÁVILA, A.; QUERALT-MITJANS, I.; ALARCÓN, M. (1997). "Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over North-Eastern Spain". *Journal of Geophysical Research* 102, p 21977-21996.
- AYERS, G.P.; KEYWOOD, M.D.; GRAS, J.L. (1999). "TEOM vs, manual gravimetric methods for determination of PM<sub>2.5</sub> aerosol mass concentrations". *Atmospheric Environment* 33, p 3717-3721.
- BERGAMASCHI, P.; HEIN, R.; HEIMANN, M.; CRUTZEN, P.J. (2000). "Inverse modeling of the global CO cycle 1. Inversion of CO mixing ratios". *Journal of Geophysical Research* 105, p 1909-1927.
- BERGIN, M.; GREENWALD, R.; XU, J.; BERTA, Y.; CHEMEIDES, W.L. (2001). "Influence of aerosol dry deposition on photosynthetically active radiation available to plants: a case study in the Yangtze delta region of China". *Geophysical Research Letters* 28 (18), p 3605 – 3608.
- BIRCH, M.E.; CARY, R.A. (1996). "Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust". *Aerosol Science and Technology* 25, p 221-241.
- BLANCHARD, D.C.; SYZDEK, L.D. (1982). "Water-to-air transfer and enrichment of bacteria in drops from bursting bubbles". *Applied Environmental Microbiology* 43, p 1001-1005.
- BOBBINK, R.; HORNUNG, M.; ROELOFS, J.G.M. (1998) "The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation". *Journal of Ecology* 86 (5) , p 717–738.
- BRIMBLECOMBE, P. (1987). *The Big Smoke: A History of Air Pollution in London since Medieval Times*. Routledge, London.
- CAQUINEAU, S.; GAUDICHET, A.; GOMES, L.; MAGONTHIER, M.C.; CHATENET, B. (1998). "Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil delivered aerosols". *Geophysical Research Letters* 25, p 983-986.
- CAMPBELL, I.D.; McDONALD, K.; FLANNIGAN, M.D.; KRINGAYARK, J. (1999). "Long-distance transport of pollen into the Arctic. *Nature* 399, p 29-30.

- CASTELLSAGUE, J.; SUNYER, J.; SAEZ, M.; ANTO, J.M. (1995). "Short-term association between air pollution and emergency room visits for asthma in Barcelona". *Thorax* 50 (10), p 1051-1056.
- CLARKE, A.G.; WILLISON, M.J.; ZEKI, E.M. (1984). "A comparison of urban and rural aerosol composition using dichotomous samplers". *Atmospheric Environment* 18, p 1767-17775.
- CHAMEIDES, W.L.; YU, H.; LIU, S.C.; BERGIN, M.; ZHOU, X.; MEARN, L.; WANG, G.; KIANG, C.S.; SAYLOR, R.D.; LUO, C.; HUANG, Y.; STEINER, A.; GIORGI, F. (1999). "Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: an opportunity to enhance crop yields in China through emission control? *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, p 13626 – 13633.
- CHOW, J.C.; WATSON, J.G.; EDGERTON, S.A.; VEGA, E. (2002). "Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997". *The science of total environment* 287, p 177-201.
- CRAXFORD S.R.; GOORIAH B.D.; WEATHERLEY M-L.P.M. (1970) "Air pollution in urban areas in the United Kingdom: present position and recent national and regional trends". *National Survey of Air Pollution*. Warren Spring Laboratory, SCCB 74;6.
- CRUTZEN, P.J. (1979) "The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere". *Annual review of Earth Planet Science* 7, p 443-472.
- DECRETO 833/1975, de 6 de Febrero que desarrolla la Ley 38/1972 de Protección del Ambiente Atmosférico.
- DEPARTMENT OF HEALTH. Committee on the Medial Effects of Air Pollution. (1995). "Non-biological particles and health". London: HMSO.
- DIRECTIVA 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente
- DIRECTIVA 80/779/CEE del Consejo, de 15 de Julio de 1980, relativa a los valores límite y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión.
- DIRECTIVA 85/203/CEE del Consejo, de 7 de marzo de 1985, relativa a las normas de calidad del aire para el dióxido de nitrógeno.
- DIRECTIVA 89/427/CEE del Consejo, de 21 de junio que modifica la Directiva 80/779 sobre calidad del aire en cuanto a SO y partículas.
- DIRECTIVA 96/62/CE DEL CONSEJO de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.
- DOCKERY, D.W.; POPE, C.A.; XU, X.; SPENGLER, J.D.; WARE, J.H.; FAY, M.; FERRIS, B.G.; SPEIZER, F.E. (1993). "An association between air pollution and morality in six U.S. cities". *New England Journal of Medicine* 329, p 753-1759.
- EPA (1996) *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. EPA. Vol. 1.

- FITZGERALD, J.W.(1991) "Marine aerosols: a review". *Atmospheric Environment* 25 (A), p 533-545.
- GALLE, B.; SUNESSON, A.; WENDT, W. (1988). "NO<sub>2</sub>-mapping using laser-radar techniques". *Atmospheric Environment* 22, p 569-573.
- GEBHART, K.A.; MALM, W.C.; DAY, D. (1994). "Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park". *Atmospheric Environment* 28, p 841-849.
- GEHRIG, R.; BUCHMANN. (2003). "Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations based on long-term Swiss monitoring data". *Atmospheric Environment* 37, p 2571-2580.
- GILLANI, N.V.; WILSON, W.E. (1983). "Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes – II. Observations of liquid-phase conversions". *Atmospheric Environment* 17, p 1739-1752.
- GRAY, H.A.; CASS, G.R. (1998). "Source contributions to atmospheric fine carbon particle concentrations". *Atmospheric Environment* 32, No. 22, p 3805-3825.
- GREENSTONE, M. (2004). "Did the Clean Air Act cause the remarkable decline in sulphur dioxide concentrations?". *Journal of Environmental Economics and Management* 47, p 585–611.
- HANSEN, A.D.A.; ROSEN, H. (1990). "Individual measurements of the emission factor of aerosol black carbon in automobile plumes". *Journal of the Air and Waste Management Association* 40, p 1654-1657.
- HARRISON, R.M.; SMITH, D.; LUHANA, L. (1996). "Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK". *Environmental Science and Technology* 30, p 825 - 832.
- HARRISON, R.M.; DEACON, A.R.; JONES, M.R.; APLEBY, R. (1997). "Sources and processes affecting concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in Birmingham (U.K.)". *Atmospheric Environment* 31, p 4103-4117.
- HARRISON, R.M.; YIN, J. (200). "Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?". *The Science of the Total Environment* 249, p 85-101.
- HIDY, G.M. (1994) *Atmospheric sulphur and nitrogen oxides*. Academic Press Limited.
- HILDEMANN, L.M.; MARKOWSKI, G.R.; JONES, M.C.; CASS, G.R. (1991). "Submicrometer Aerosol Mass Distributions of Emissions from Boilers, Fireplaces, Automobiles, Diesel Trucks, and Meat-Cooking Operations". *Aerosol Science and Technology* 14, p 138-152.
- HUSAIN, L.; DUTKIEWICZ, V.A.; KHAN, A.J.; GHOURI, B.M. (2007). "Characterization of carbonaceous aerosols in urban air". *Atmospheric Environment* 41, p 6972 – 6883.



- HOEK, G.; BRUNEKREEF, B.; GOLDBOHM, S.; FISCHER, P.; VAN DEN BRANDT, P. (2002). "Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study". *The Lancet* 360, 1203-1209.
- HUSAIN, L.; DUTKIEWICZ, V.A.; KHAN, A.J.; GHAURI, B.M. (2007). "Characterization of carbonaceous aerosols in urban air". *Atmospheric Environment* 41, p 6872–6883.
- IPCC (2007). "Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático". IPCC, Ginebra, Suïssa.
- IARC Working Group. (1980). "An evaluation of chemicals and industrial processes associated with cancer in humans based on human and animal data". *Cancer Research* 40, p 1-12.
- IRELAND F.E. (1971). "Clearing the air". *Clean Air* 1, p 6-17.
- JACOBSON, M.Z. (2002). "Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming". *Journal of Geophysical Research* 107(D19), p 4410.
- JERRETT, M.; BURNETT, R.; RICHARD, T.; MA, R.; POPE, C.A.; KREWSKI, D.; NEWBOLD, K.B.; THURSTON, G.; SHI, Y.; FINKELSTEIN, N.; CALLE, E.; THUN, M. (2005). "Spatial analysis of air pollution and mortality in Los Angeles". *Epidemiology* 16 (6), p 727-736.
- JUNGE, C.E. (1963). *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press
- KEELER, G.J.; JAPAR, S.M.; BRACHACZEK, W.W.; GORSE, R.A.J.; NORBECK, J.M.; PIERSON, W.R. (1990). "The sources of aerosol elemental carbon at Allegheny Mountain". *Atmospheric environment* 24 (A), p 2795-2805.
- KIM, E.; HOPKE, P.K. (2003). "Source identification of Washington DC aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization". *European Aerosol Conference*, p 911-913, Madrid.
- KÜNZLI, N.; KAISER, R.; MEDINA, S.; STUDNICKA, M.; CHANEL, O.; FILLIGER, P.; HERRY, M.; HORAK Jr, F.; PUYBONNIEUX-TEXIER, V.; QUÉNEL, P.; SCHNEIDER, J.; SEETHALER, R.; VERGNAUD, J-C.; SOMMER, H. (2000). "Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment". *The Lancet* 356, p 795-801.
- KUPIAINEN, K.; KLIMONT, Z. (2007). "Primary emissions of fine carbonaceous particles in Europe". *Atmospheric Environment* 41, p 2156–2170
- LINDVALL (1985). "Health effects of nitrogen dioxide and oxidants". *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health* 11, nº suppl. 3.
- Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de Protección del Ambiente Atmosférico.
- LÜBKERT, B.; DE TILLY, S. (1989). "The OECD-Map emission inventory for SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and VOC in Western Europe". *Atmospheric Environment* 23 (1), p 3-15.

- MACHADO, S. (2005). "Impacto do biodiesel na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro". XXV Encontro Nac. de Eng. De Produção. Brasil.
- MACKENSIE, J.J.; EL-ASHRY, M. (1988). "Ill wind pollution's toll on trees and crops". World Resources Institute.
- MARCAZZAN, G.M.; VACCARO, S.; VALLI, G.; VECCHI, R. (2001). "Characterisation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35, p 4639-4650.
- MARTICORENA, B.; BERGAMETTI, G.; AUMONT, B. (1997). "Modeling the atmospheric dust cycle 2. Simulation of Saharan dust sources". *Journal of Geophysical Research* 102, p 4387-4404.
- MARTÍNEZ, E.; DÍAZ DE MERA, Y.; et al. (2004). *Contaminación atmosférica. Colección ciencia y técnica nº45*. Ediciones de la Universidad de Castilla la Mancha. Cuenca.
- McNEILL, J.R. (2003). *Algo nuevo bajo el sol. Historia medioambiental del mundo en el siglo XX*. Alianza Editorial. Madrid.
- MENON, S.; HANSEN, J.E.; NAZARENKO, L.; LUO, Y. (2002). "Climate effects of black carbon aerosols in China and India". *Science* 297, p 2250–2253.
- MÉSZÁROS, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai kiado.
- MILLER, P.R.; ELDERMAN, M.H. (1977). "Photochemical oxidant air pollution effects on a mixed conifer forest ecosystem". *Report EPA 600/3-77-104*, U.S.A.
- PÉREZ, N.; PEY, J.; CASTILLO, S.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; VIANA, M.; MORENO, T. (2008a). "Variability of atmospheric aerosol levels and composition at a regional background site in NE Iberian Peninsula". *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 10, EGU2008-A-10255.
- PÉREZ, N.; PEY, J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ, J.M.; VIANA, M. (2008b). "Partitioning of major and trace components in PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>1</sub> at an urban site in Southern Europe2. *Atmospheric Environment* 42, p 1677-1691.
- PITTS, J.N. (1983). "Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres". *Environmental Health Perspectives* 47, p 115 – 140.
- POPE, C.A.; DOCKERY, D.W. (1999). "Epidemiology of particle effects". *Air pollution and Health*, editat per S.T.Holgate et al., p 673-705, Academic, California.
- PROSPERO, J.M.; CARLSON, T.N. (1972). "Vertical and areal distribution of Saharan dust over the Western Equatorial North Atlantic ocean". *Journal of Geophysical Research* 77, nº 27.
- PUTAUD, J.P.; RAES, F.; DINGENEN, R.; BRÜGGEMANN, E.; FACCHINI, M.C.; DECESARI, P.; FUZZI, S.; GEHRIG, R.; HÜGLIN, C.H.; LAJ, P.; LORBEER, G.; MAENHAUT, W.; MIHALOPOULOS, N.; MÜLLER, K.M.; QUEROL, X.; et al. (2004). "A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristics of

- particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe". *Atmospheric Environment* 38, p 2579–2595.
- QUARG. (1996). "Airborne particulate matter in the United Kingdom". Quality of Urban Air Review Group. Institute of Public and Environmental Health. The University of Birmingham.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; PUICERCUS, J.A.; MANTILLA, E.; MIRÓ, J.V.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ARTÍÑANO, B. (1998). "Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particles levels and sources". *Atmospheric environment* 32 (11), p 1963-1978.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; RODRÍGUEZ, S.; PLANA, F.; MANTILLA, E.; RUIZ, C.R. (2001a). "PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> around primary particulate anthropogenic emission sources". *Atmospheric Environment* 35, p 845-858.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; RODRÍGUEZ, S.; PLANA, F.; MANTILLA, E.; RUIZ, C.; COTS, N.; MASSAGUÉ, G.; PUIG, O. (2001b). "PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain". *Atmospheric Environment* 35, p 6407-6419.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; DE LA ROSA, J.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A.; PLANA, F.; RUIZ, C. (2002). "Source apportionment of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain". *Atmospheric Environment* 36, p 3113-3125.
- QUEROL, X.; VIANA, M.; ALASTUEY, A.; AMATO, F.; MORENO, T.; CASTILLO, S.; PEY, J.; DE LA ROSA, J.; SANCHEZ DE LA CAMPA, A.; ARTÍÑANO, B.; SALVADOR, P.; et al. (2007). "Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain". *Atmospheric Environment* 41, p 7219-7231.
- REAL DECRETO 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.
- REAL DECRETO 1613/1985, de 1 de agosto, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de azufre y partículas (BOE núm. 219, de 12 de septiembre de 1985).
- REAL DECRETO 717/1987, de 27 de mayo, por el que se modifica parcialmente el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, y se establecen nuevas normas de calidad del aire en lo referente a contaminación por dióxido de nitrógeno y plomo.
- REAL DECRETO 1321/1992, de 30 de octubre, que establece valores de calidad para las partículas en suspensión y el dióxido de azufre.
- REID, J.S.; KINNEY, J.E.; WESTPHAL, D.L.; HOLBEN, B.N.; WELTON, E.J.; TSAY, S.C.; ELEUTERIO, D.P.; CAMPBELL, S.A.; COLARCO, C.P.R.; JONSSON, H.H.; LIVINGSTON, J.M.; et al. (2003). "Analysis of measurement of Saharan dust by airborne and groundbased remote sensing methods during the Puerto Rico Dust Experiment (PRIDE)". *Journal of geophysical research* 108, NO. D19, 8586.

- RODRÍGUEZ, S.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; KALLOS, G.; KAKALIAGOU, O. (2001). "Saharan dust contributions to PM<sub>10</sub> and TSP levels in Southern and Eastern Spain". *Atmospheric Environment* 35, p 2433-2447.
- SALVADOR, P.; ARTIÑANO, B.; ALONSO, D.G.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. (2004). "Identification and characterisation of sources of PM<sub>10</sub> in Madrid (Spain) by statistical methods". *Atmospheric environment* 38, p 435-447.
- SALVI, S.; BLOMBERG, A.; RUDELL, B.; KELLY, F.; SANDSTRÖM, T.; HOLGATE, S.T.; FREW, A. (1999). "Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers". *American journal of respiratory and critical care medicine* vol.159, nº 3, p 702-709.
- SCHUETZLE, D. (1983). "Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing". *Environmental Health Perspectives* 47, p 65-80.
- SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*, A Wiley-Interscience publication. United States of America.
- SEINFELD, J.H.; SPYROS, N.P. (2006). *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*. A Wiley-Interscience publication. United States of America.
- SLOANE C.S.; WATSON, J.; CHOW, J.; PRITCHETT, L.; RICHARDS, L.W. (1991). "Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver". *Atmospheric Environment* 25 (A), p1013-1024.
- STERNBECK, J.; SJÖDIN, A.A.; ANDRÉASSON, K. (2002). "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, p 4735-4744.
- SUNYER, J.; CASTELLSAGUE, J.; TOBIAS, A.; ANTO, J.M.; (1996). "Air pollution and mortality in Barcelona". *Journal of Epidemiology and community Health* 50 (suppl 1), p S76-S80.
- SCHWARTZ, J. (1994). "What are people dying of on high air pollution days?" *Environmental Research* 64, p 26-35.
- SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D.W.; NEAS, L.M. (1996). "Is daily mortality associated specifically with fine particles?". *Journal of Air and Waste Management Association* 46, 927-939.
- TAYLOR, G.; DALE, W.; ANDERSEN, C.P. (1994). Air pollution and forest ecosystems: A regional to global perspective. *Ecological Applications*, Vol. 4, No. 4, p 662-689.
- TWOMEY, S. (1977). *Atmospheric Aerosols*. Elsevier, Amsterdam.
- VIANA, M.M. (2003). Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores norte y este de la península Ibérica y Canarias. Treball d'investigació. UB, Barcelona.

- VIANA, M.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. (2006). "Chemical characterisation of PM episodes in NE Spain". *Chemosphere* 62, p 947–956.
- WAHLIN, P.; BERKOWICZ, R.; PALMGREN, F. (2006). "Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen". *Atmospheric Environment* 40, p 2151-2159.
- WAKAMATSU, S.; UTSUNOMIYA, A.; HAN, J.S.; MORI, A.; UNO, I.; UEHARA, K. (1996). "Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea". *Atmospheric Environment* 30, p 2343–2354.
- WALSH, M. (1990). "Global trends in motor vehicle use and emissions". *Annual Review of Energy and the Environment* 18, p 217-243.
- WARNECK, P. (1988). "Chemistry of the natural atmosphere". International Geophysics Series. Wiley & Sons. Vol. 41. Academy Press, p 757.
- WATSON, J.G.; CHOW, J.C.; LOWENTHAL, D.H.; PRITCHETT, L.C.; FRAZIER, C.A. (1994). "Differences in the carbon composition of source profiles for diesel and gasoline powered vehicles". *Atmospheric Environment*, 28 (15), p 2493-2505.
- WATSON, J.G.; ZHU, T.; CHOW, J.C.; ENGELBRECHT, J.; FUJITA, E.M.; WILSON, W.E. (2002). "Receptor modeling application framework for particle source attribution". *Chemosphere* 49, p 1093-1136.
- WHETSTONE, G.S.; FOSTER, S.A. (1983). "Acid precipitation: What is it doing to our forests". *Environment* 25 (4), p 10-12.
- WHITBY, K.T. (1978). "The physical characteristics of sulfur aerosols". *Atmospheric Environment* 12, p 135-159.
- WHITE, W.H.; MACIAS, E.S. (1989) "Carbonaceous particles and regional haze in the western United States". *Aerosol Science and Technology* 10, p 111-117.
- WOLFF, G.T.; KORSOG, P.E. (1985). "Estimates of the contributions of sources to inhalable particulate concentrations in Detroit". *Atmospheric Environment* 19, p 1399-1409.
- WOLFF, G.T.; RUTHKOSKY, M.S.; STROUP, D.P.; KORSOG, P.E. (1991). "A characterization of the principal PM-10 species in Claremont (summer) and Long Beach (fall) during SCAQS". *Atmospheric Environment* 25 (A), p 2173-2186.
- YU, J.; GRIFFIN, R.J.; COCKER, D.R.; FLANGAN, R.C.; SEINDELFD, J.H.; BLANCHARD, P. (1999). "Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmosphere". *Geophysical Research Letters* 26, p 1145-1148.

## PÀGINES WEB

Atmosphere, Climate & Environment Information Programme website:  
<http://www.ace.mmu.ac.uk/>

Clean Air for Europe (CAFE) Programme:  
<http://europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l28026.htm>

Department for Environment, Food and Rural Affairs: <http://www.defra.gov.uk>

Dirección general de tráfico. Estadísticas e indicadores:  
[http://www.dgt.es/portal/es/seguridad\\_vial/estadistica/](http://www.dgt.es/portal/es/seguridad_vial/estadistica/)

GRIMM Technologies, Inc.: <http://www.dustmonitor.com/>

International Agency for Research on Cancer: <http://www.iarc.fr/>

Institut Cartogràfic de Catalunya : [www.icc.cat](http://www.icc.cat)

Munktell: <http://www2.munktell.se>

Sunset Laboratory: <http://www.sunlab.com>

U.S. Environmental Protection Agency website: [www.epa.gov](http://www.epa.gov)

Whatman: <http://www.whatman.com>

## 8. ACRÒNIMS I PARAULES CLAU

### ACRÒNIMS

**BC:** *Black Carbon*

**CAFE:** *Clean Air For Europe*. Nova Directiva Europea.

**CAPCA:** Catàleg d'Activitats Potencialment Contaminadores de l'Atmosfera.

**CIS:** Compostos inorgànics secundaris.

**COVs:** Compostos orgànics Volàtils.

**DGT:** Direcció General de Tràfic.

**EC:** Carboni Elemental.

**EPA:** U.S. Environmental Protection Agency, l'Agència de Protecció del Medi Ambient d'EE.UU.

**FID:** *Flame ionization detector*, detector d'ionització de flama del Sunset Labs Carbon Analyzer.

**IARC:** *International Agency for Research on Cancer*.

**IJA:** Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera (CSIC), Barcelona.

**MCV:** Captador de mig volum.

**OC:** Carboni Orgànic.

**OCDE:** *Organization for Economic Cooperation and Development*, Organització per a la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic.

**OMS:** Organització Mundial de la Salut.

**PAH:** *Polycyclic aromatic hydrocarbon*, hidrocarburs policíclics aromàtics.

**PM:** *Particulate matter*, partícules.

**PST:** Partícules totals en suspensió

**TC:** Carboni Total.

**TEOM:** *Tapered Element Oscillating MicroBalance*

**UE:** Unió Europea.

### PARAULES CLAU

**AEROSOL:** Partícules molt petites dispersades en un gas (normalment l'atmosfera).

**EMISSIÓ:** Alliberar a l'atmosfera quantitats de contaminants de forma sistemàtica en un període determinat. S'ha de mesurar en les unitats emissores.

**GASOLI=GASOIL:** Líquid inflamable, incolor o lleugerament groguenc, menys dens que l'aigua, que hom obté en la destil·lació del petroli, entre 220°C i 360°C.

**GASOLINA:** Líquid fàcilment inflamable, incolor, no tan dens com l'aigua, que hom obté del petroli per destil·lació directa, entre 60°C i 200°C, o bé per la transformació de les fraccions pesants en unes altres de més lleugeres (craqueig).

**ICP-AES:** Espectrometria d'Emissió Atòmica amb Font de Plasma Acoplada Inductivament

**ICP-MS:** Espectrometria de Masses amb Font de Plasma Acoplada Inductivament

**IMMISIÓ:** Presència en l'atmosfera d'una substància que li és estranya i que és susceptible d'afectar un element del medi o un organisme que hi viu.

**INVERSIÓ TÈRMICA:** Produïdes quan una massa d'aire calent es situa sobre una altra, provocant una situació estable que impedeix la barreja vertical de l'aire i, per tant, impedeix la dispersió de substàncies contaminants.

**MATERIAL PARTICULAT (PM, *particulate matter*):** Conjunt de partícules sòlides i/o líquides (sense incloure-hi l'aigua pura) presents en suspensió a l'atmosfera (Mészáros, 1999).

**SMOG:** Terme derivat de smoke i fog. S'utilitza per denominar una forta contaminació per aerosols.

**SMOG FOTOQUÍMIC:** Contaminació de l'aire per ozó i altres compostos originats per reaccions fotoquímiques.

**SUTGE:** Petites partícules en suspensió que provenen de la combustió incompleta de matèries orgàniques, principalment carbó i altres materials de combustió i presents en quantitat suficient com per ser observables independentment de la presència d'altres sòlids.  $D \geq 0,01 \mu\text{m}$ .

**PARTÍCULES:** mireu "material particulat".

**PARTÍCULES PRIMÀRIES:** Partícules emeses directament a l'atmosfera.

**PARTÍCULES SECUNDÀRIES:** Partícules formades a l'atmosfera per una conversió de gas a partícula (per condensació o adsorció).





<b>PRESSUPOST</b>			
<b>ACTIVITAT</b>			<b>COST (€)</b>
<b>DESPESES DIRECTES:</b>			
<b><u>Recursos humans</u></b>	<b><u>Total hores</u></b>	<b><u>€/hora</u></b>	
- Recerca bibliogràfica	17	10	170,00
- Treball de camp (recollida filtres)	35	12	420,00
- Laboratori (anàlisi químic dels filtres)	45	12	540,00
- Tractament de dades	40	12	480,00
- Redacció del projecte	50	12	600,00
- Reunions amb experts	5	10	50,00
	<b><u>Quant. Menús</u></b>	<b><u>€/menú</u></b>	
- Dietes	18	8	144,00
	<b><u>Total km</u></b>	<b><u>€/km</u></b>	
- Desplaçaments en cotxe	490	0,20	98,00
	<b><u>Quant. viatges</u></b>	<b><u>€/viatge</u></b>	
- Desplaçaments transport públic	45	1,95	87,75
<b><u>Recursos materials</u></b>	<b><u>Quantitat</u></b>	<b><u>€/unitat</u></b>	
<b>MATERIAL MOSTREIG</b>			
- Filtres PM <sub>10</sub> fibra de vidre (EF). Paquet 25	1	20,00	20,00
- Filtres PM <sub>10</sub> fibra de vidre. Paquet 100	1	65,00	65,00
- Filtres PM <sub>2.5</sub> de quars. Paquet 25.	4	35	140,00
- Rotllo paper assecant	1	2,50	2,50
- Vasselina (500 g)	1	12,50	12,50
- Paquet guants làtex (100 unitats)	1	2,20	2,20
<b>MATERIAL ANÀLISIS FILTRES</b>			
- Àcids (500 ml). Preu aprox. (depèn l'àcid)	2	20,00	40,00
<b>MATERIAL D'OFICINA</b>			
- Paquet 500 u. DIN A4 reciclat i lliure clor	2	3,07	6,14
- Fotocòpies i impressions	500	0,05	25,00
- Material divers d'escriptura			15,00
SUBTOTAL			2.918,09
<b>DESPESES INDIRECTES</b>		20%	583,61
<b>BASE IMPOSABLE</b>			<b>3.501,07</b>
I.V.A.		16%	560,27
<b>TOTAL</b>			<b>4.061,34</b>
<b>PREU APROXIMAT</b>			<b>4.100 €</b>

**RECURSOS HUMANS: DESGLOSAMENT D'HORES I TRAJECTES**

ACTIVITAT	<u>Hores/persona</u>	<u>nº persones</u>	<u>Hores totals</u>
Recerca d'informació	17	1	17
Treball de camp	35 * <sup>1</sup>	1	35
Laboratori	45 * <sup>2</sup>		45
Tractament de dades	40	1	40
Redacció del projecte	50	1	50
Reunions	5	1	5
	<u>nº trajectes</u>	<u>Km / trajecte</u>	<u>km totals</u>
Desplaçaments (a/t)	14	35	490 * <sup>3</sup>

\*<sup>1</sup> Considerant 14 mostres i una dedicació de 2,5 hores per mostra.

\*<sup>2</sup> Les hores de laboratori es desglosen:

- Pesada filtres:
- Carboni: 80 mostres (incloent-hi els blancs) x 15 minuts per mostra → 20 hores
- Digestió: 15 hores
- Lixiviats: 6 hores
- Amoni: 4 hores

Total hores laboratori: 45 hores

\*<sup>3</sup> El recorregut del trajecte consta d'aproximadament 35 km si considerem el desplaçament d'anada i tornada entre Cerdanyola del Vallès i Sabadell, així com els desplaçaments dins la pròpia ciutat de Sabadell.



# ANNEX

Correlacions .....	86
Composició patró 1633b .....	87
Legislació vigent en contaminació atmosfèrica .....	88
- Directiva 96/62/CE	
- Directiva 1999/30/CE	
- R.D. 1073/2002	

**CORRELACIONS:**

Taula que mostra les  $r^2$  obtingudes al correlacionar diversos contaminants entre ells.

		$r^2$		
( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Gran Via	Ca L'Estruch	Parc Central
PM <sub>10</sub>	NO <sub>2</sub>	0.8072	0.8117	0.8581
PM <sub>10</sub>	NO	0.7564	0.8554	0.6501
PM <sub>10</sub>	CO	0.6707	0.3913	-
PM <sub>10</sub>	O <sub>3</sub>	0.8215	0.6210	0.5021
PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>	0.2920	0.6166	0.2574
PM <sub>10</sub>	OC	0.8441	0.7440	0.8886
PM <sub>10</sub>	EC	0.6110	0.8459	0.8701
PM <sub>10</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.1925	0.1099	0.8053
PM <sub>10</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.2886	0.1947	0.7807
PM <sub>10</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1191	0.0346	0.6428
PM <sub>10</sub>	Cl <sup>-</sup>	0.4659	0.2785	0.4387
PM <sub>10</sub>	Na <sup>+</sup>	0.0231	0.0236	0.0045
PM <sub>2.5</sub>	NO <sub>2</sub>	0.6830	0.2907	0.3512
PM <sub>2.5</sub>	NO	0.8100	0.4557	0.2153
PM <sub>2.5</sub>	CO	0.6092	0.1307	-
PM <sub>2.5</sub>	O <sub>3</sub>	0.7143	0.5063	0.2453
PM <sub>2.5</sub>	SO <sub>2</sub>	0.5828	0.1865	0.0159
PM <sub>2.5</sub>	OC	0.9042	0.6027	0.8964
PM <sub>2.5</sub>	EC	0.4993	0.3145	0.4731
PM <sub>2.5</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.4586	0.6748	0.7213
PM <sub>2.5</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.3886	0.6978	0.7138
PM <sub>2.5</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.4884	0.4750	0.3912
PM <sub>2.5</sub>	Cl <sup>-</sup>	0.5032	0.2301	0.2397
PM <sub>2.5</sub>	Na <sup>+</sup>	0.0408	0.0204	0.4138
NO <sub>2</sub>	OC	0.7817	0.7509	0.8442
NO <sub>2</sub>	EC	0.6837	0.9034	0.9081
NO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0016	0.0343	0.6938
NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0039	0.1052	0.5975
NO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1063	0.0030	0.4112
NO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	0.4387	0.2401	0.2981
NO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	0.0200	0.2277	0.1592
NO <sub>2</sub>	Mg	0.6402	0.1305	0.5541
NO <sub>2</sub>	Fe	0.7792	0.6499	0.6264
NO <sub>2</sub>	Ca	0.4194	0.4376	0.4242
NO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.2815	0.2448	0.0924
NO	OC	0.83	0.7276	0.8299
NO	EC	0.78	0.9497	0.838
( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	( $\text{ng}/\text{m}^3$ )			
NO <sub>2</sub>	Cu	0.4775	0.6358	0.7258
NO <sub>2</sub>	Sr	0.6755	0.5703	0.5005
NO <sub>2</sub>	V	0.5737	0.4853	0.5584
NO <sub>2</sub>	Zn	0.6854	0.6448	0.6987
NO <sub>2</sub>	Ti	0.7625	0.4408	0.4511
NO <sub>2</sub>	Mn	0.6692	0.3091	0.7068
NO <sub>2</sub>	Ni	0.6881	0.2447	0.6765
NO <sub>2</sub>	Li	0.7661	0.6576	0.3353
NO <sub>2</sub>	Cr	0.4168	0.3055	0.2923
NO <sub>2</sub>	Co	0.7103	0.6088	0.7383
NO <sub>2</sub>	Sb	0.6060	0.7113	0.8260
NO <sub>2</sub>	Ba	0.3647	0.1328	0.4386
NO <sub>2</sub>	Pb	0.6422	0.4818	0.7557
$\mu\text{eq}/\text{m}^3$	$\mu\text{eq}/\text{m}^3$			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.9530	0.9832	0.9231

**COMPOSICIÓ DEL PATRÓ 1633b:**

Al	15,05 %
Ca	1,51 %
Fe	7,78 %
K	1,95 %
Mg	0,482 %
Na	0,201 %
S	0,2075 %
Si	23,02 %
Ti	0,791 %

As	136,2 mg/kg	Ni	120,6 mg/kg
Ba	709 mg/kg	P	2300 mg/kg
Br	2,9 mg/kg	Pb	68,2 mg/kg
Cd	0,784 mg/kg	Rb	140 mg/kg
Ce	190 mg/kg	Sb	6 mg/kg
Co	50 mg/kg	Sc	41 mg/kg
Cr	198,2 mg/kg	Se	10,26 mg/kg
Cs	11 mg/kg	Sm	20 mg/kg
Cu	112,8 mg/kg	Sr	1041 mg/kg
Dy	17 mg/kg	Ta	1,8 mg/kg
Eu	4,1 mg/kg	Tb	2,6 mg/kg
Gd	13 mg/kg	Th	25,7 mg/kg
Hf	6,8 mg/kg	Tl	5,9 mg/kg
Hg	0,141 mg/kg	Tm	2,1 mg/kg
Ho	3,5 mg/kg	U	8,79 mg/kg
La	94 mg/kg	V	295,7 mg/kg
Lu	1,2 mg/kg	W	5,6 mg/kg
Mn	131,8 mg/kg	Yb	7,6 mg/kg
Nd	85 mg/kg	Zn	210 mg/kg

## **LEGISLACIÓ VIGENT EN CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA**

A les pàgines següents s'adjunten les legislacions indicades a continuació:

- Directiva 96/62/CE
- Directiva 1999/30/CE
- R.D. 1073/2002