

Konposatu organiko lurrunkorren bidezko kutsadura Bilboko atmosferan

Maite de Blas Martín

Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza saila.
Meatzen eta Herri Lanen Ingeniaritza Teknikoko Unibertsitate Eskola (UPV/EHU)

Laburpena: Konposatu Organiko Lurrunkorrak (KOL) atmosferako kutsatzaile atmosferiko nagusien artean daude, ingurumenean eta giza osasunean izan ditzaketan aurkako eraginak direla-eta. Bilbo bezalako kokalekuetan, industriaz inguraturik dauden hiri-zonaldeetan, arreta handia eskaini behar zaio KOLen monitorizazioari, bertako eta inguruko iturrien ekarpena nabarmena izaten baita. Gainera, Bilbo orografia konplexuko eremuan kokaturik dago, kutsatzaileak sakabanatzeko aurkako baldintzak ohikoak izaten direlarik.

Lan honetan Bilbon neurtutako KOL toxiko batzuen kontzentrazioak aztertuko dira, 1997-2001 eta 2006-2008 urteetan zehar luzatu zen etengabeko, on-line eta ordukako neurketa-programaren barnean. Denbora-eskala desberdineko kontzentrazio-profilak erabiliz eta kokalekuaren sakabanatze-baldintzak kontuan hartuz, KOL bakoitzaren us-tezko jatorriak eta jasandako atmosferako prozesuak aztertzen dira.

Emaitzen arabera, ibilgailuen isuriak dira KOL aromatikoen jatorri nagusia Bilbon, baina badaude trafikoaz gain industria-jatorria duten konposatuak, bentzenoa esate baterako. Azken hau, oraingoz, Europar Zuzendaritzak arautzen duen KOL bakarra da. Aztertutako neurketa-epetan, bentzenoaren kontzentrazio-muga ez zen gainditu Bilbon eta, gainera, haren kontzentrazioa era nabarmenean murriztu zen 1997tik 2008ra. KOL kloratuen iturri nagusiak industria eta dendak dira. Azkenik, egiaztatu zen neurketa-epetan zehar KOLen inhalazioak ez duela giza osasunean berehalako eragin kalte-garririk, baina minbizia sortzeko arriskua areagotzen duela.

Hitz-gakoak: Konposatu Organiko Lurrunkorrak (KOL); hiriko airearen kalitatea; on line monitorizazioa; arriskuaren ebaluazioa.

Abstract: Volatile Organic Compounds (VOCs) are considered main atmospheric pollutants, due to their adverse effects on the environment and human health. In a location such as Bilbao, an urban area with surrounding industry, special attention must be paid to VOCs' monitoring, as the emission of nearby sources could be significant. In addition, Bilbao is located in a complex orography terrain, where adverse dispersive conditions are frequently settled.

Concentrations of some toxic VOC are analyzed in this work, which were measured along 1997-2001 and 2006-2008 years, under a continuous, on-line and hourly measurement program. Considering dispersive conditions, different time frameworks were used in order to analyze the possible sources and atmospheric processes of each individual VOC.

Results show that the main source of aromatic VOC is road traffic, but industrial emissions should be taken into account in the case of certain compounds, such as benzene. The latter is the only compound whose concentration was limited by European Directives. During the measurement period, the limit value of benzene was not exceeded and, in addition, its concentration was significantly reduced from 1997 to 2008. Meanwhile, industry and commerce were the main sources of chlorinated VOCs. Finally, it was checked that during the measurement period, the inhalation of VOCs did not pose immediate adverse effects, but the inhalation cancer risk was exceeded.

Key words: Volatile Organic Compounds (VOCs); urban air quality; on-line monitoring; risk assessment.

1. SARRERA

Atmosferako kutsadura dagoela esaten dugu airearen ohiko konposizioan ez dagoen substantzia bat edo batzuk agertzen direnean edo airearen osagaien artean dagoen substantzia baten kontzentrazioa ohikoa baino handiagoa denean. Beraz, esan daiteke airearen konposizioan aldaketaren bat gertatzen denean, atmosferako kutsadura gertatzen dela [1]. Bizidunok, ezin dugu aldaketa hau hauteman geure bost zentzumenen bitartez. Hala ere, suma ditzakegu airearen konposizioaren aldaketaren zenbait ondorio, esate baterako, usain-kutsadura, ikusmenaren murrizketa, begien eta arnasbideen narritadura, etab. [2]. Aipatutako ondorioak bizidunontzat hautemangarriak izan arren, ba al dakigu zein substantzia diren aurreko efektuen eragileak?

Arnasten dugun airearen osagai nagusiak nitrogenoa, oxigenoa, ur-lurrina, argona eta karbono dioxidoa dira. Hala eta guztiz ere, kontzentrazio aldakor eta oso txikitik dauden zenbait substantzia aipatutako ondorio batzuen eragile dira [3]. Substantzia horien artean daude Konposatu Organiko Lurrunkorak (KOL). KOLak karbono oinarria duten substantzia hegazkorak dira [4]. Troposfera guztian, bai landa-eremuetan, bai industrialdeetan eta bai hirialdeetan ere aurki daitezke, bilioiko parte gutxi batzuk bolumenean (ppbv) eta trilioiko parte batzuk bolumenen (pptv) artean [5].

Bilboko bezalako hiri-atmosferan, adibidez KOLen kontzentrazioa oso txikia da, baina ondorio larriak eragin ditzake, bai ingurumenean eta bai bizidunen osasunean ere. Besteak beste, zenbait KOL troposferako ozonoaren eta partikula meheen aurrelari dira [6], batzuk toxikoak eta minbizi-sortzaileak [7, 8] eta bakar batzuk berotegi-efektuko gasak eta ozonosuntsizaileak [9]. Gainera, KOL bakoitzak eragin jakin batzuk dituzte eta giro-airean KOL ugari aurki daitezkeenez, beharrezkoa da banakako izateen kontzentrazioa neurtzea.

Erakunde publikoak KOLen kontzentrazioak legez arautzeko ahaleginak egiten ari dira, bai Euskal Autonomia Erkidegoan, bai Espainiar Estatuan eta bai Europar mailan ere.

Oraingoan, bentzenoa Europar Zuzendaritzak arautzen duen KOL bakarra da, urteko batez besteko maximoa ezarriz. Hala ere, Munduko Osasun Erakundeak eta hainbat herrialdeetako erakundeek toxikoak edo minbizisortzaileak diren KOLen kontzentrazio mailak kontrolpean jartzeko eskatzen dute, giza osasunerako kaltegarriak izan daitezkeen KOLen kontzentrazio-mugak ezarriz [10]. Gainera, Montrealgo Protokoloaren bidez 1989. urtean ozono-suntsitzailea den karbono tetrakloruroaren erabilera murriztu zen arren, haren kontzentrazioa atmosferan ez dago arauturik [11].

Beraz, nahiz eta KOL askoren gaineko legerik ez egon, haien kontzentrazioak neurtzea ezinbestekoa da ingurumena eta giza osasuna zaintzeko. Lan honetan Bilbon hamar urtebetetik gorako epean zehar egindako KOLen etengabeko, on-line eta ordukako neurketen emaitzak biltzen dira. Era berean, denbora-eskala iturri desberdinen igorpenek eta atmosferako prozesuek KOLen kontzentrazioetan duten eragina aztertuko da, denbora-eskala desberdinez baliatuz. Bereziki, giza osasunerako tokikoak direnak ikertuko dira, haien toxikotasun- eta minbizi-mugak aztertzearen.

2. KOKALEKUA: BILBOKO INGENIARITZA GOI ESKOLA TEKNIKOKO ESTAZIOA

Joan den mendean Euskal Autonomia Erkidegoan gertatu zen industrializazioak kutsaduraren inguruko ardura piztu zuen biztanleriarengan eta zenbait erakunderengan. Hori dela eta, 80ko hamarkadan airearen kalitatea zaindu eta kontrolatzeko lehenengo sarea jarri zen abian Bilboko metropoli eremuan, lehenengoetarikoa Espainiar Estatuan [12]. KOL-neurketak 1997 urtean hasi ziren, Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko estazioan. Eskola, Bilboko itsasadarraren ezkerrean eta hiriaren erdigunean kokaturik dago. Ez zen ezustekoa izan kokapen hura aukeratzeko, izan ere handiak baitziren estazioaren inguruan KOLen isuriak. Bestalde, Bilbo itsasotik oso gertu kokaturik dago eta orografia konplexuko lurraldean, non maiz gertatzen baitira kutsatzaileak sakabanatzeko baldintza ezegokiak [13].

2.1. Konposatu Organiko Lurrunkorren iturriak

Maila globalean, jatorri naturalekoa da KOLen iturri nagusia, baina hiri edo industria-zonalde jakin batzuetan jatorri nagusia gizakiak eragindakoa da. Hori dela-eta, Europako Ingurumen Agentziak, kutsatzaile batzuen igorpenen datuak igorpen-inbentarioetan biltzen ditu hainbat erakunderen bitartez. 1. taulan igorpen totalekiko jarduera bakoitzaren ehunekoa adierazten da, bai Europar Batasunean eta bai Espainian ere.

1. taula. Jarduera batzuen KOLen ekarpena igorpen totalarekiko, Europar Bata-sunean eta Espainian 2009 urtean [14].

Jarduera	Europar Batasuna (%)	Espainia (%)
Energiaren ekoizpena eta banaketa	10.2	9.8
Energiaren erabilpena industrian	1.8	1.9
Errepideen bidezko garraioa	16.5	15.8
Errepideen bidezkoa ez den garraioa	2.2	2.1
Merkataritza-guneak, erakundeak eta etxebizitzak	14.6	14.0
Industriako prozesuak	7.5	7.5
Disolbatzaileen eta beste produktu batzuen erabilera	40.4	41.8
Nekazaritza	5.6	5.7
Hondakinak	1.3	1.5

KOLen jatorri nagusiak, disolbatzaileen erabilera; errepideen bidezko garraioa; komertzioak, erakundeak eta etxebizitzak; eta energiaren produkzioa eta distribuzioa dira. Hala ere, zonalde jakin bakoitzean, hirietan edo industrialdeetan esate baterako, KOLen jatorriak aztertu behar dira, iturri desberdinen ekarpena desberdina baita.

Bilboko bezalako hiri-atmosferan KOLen jatorri nagusia trafikoa da. Igorpen hauen kantitatea eta konposizioa erabilitako erregaiaren menpekoak dira [15]. Diesela darabilten ibilgailuen KOLen igorpenak txikiak dira gasolina darabilten ibilgailuen aldean [16]. Gainera, azken hauek ihes-hodian zehar edo lurrunketaren bidez gerta daitezke [17]. Bestalde, kontuan hartu behar dira Bilbo inguruko industria jarduerak eta hirian bertan kokaturiko merkataritza-guneek egiten dituzten KOLen igorpenak. Dena den, konposatu jakin bakoitzak haren iturri nagusiak ditu kokalekuaren arabera. Beraz, Bilbon aztertuko dira lan honetan KOL toxikoen iturri nagusiak.

2.2. Ohiko sakabanatze baldintzak

Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoaren ingurunean, Bilboko Itsasadarrek kanalizaturiko ipar-mendebaldeko eta hego-ekialdeko haize leunak dira nagusi, 1. irudian ikus daitekeenez. Eguerdian, ipar-mendebaldeko itsas brisak maiz ezartzen dira; ilunabarrean eta goizean ordea, hego-ekialdeko mendi-brisak dira ohikoak. Deskribatutako baldintzak kutsatzaileak sakabanatzeko ezegokiak dira; izan ere, kutsaturiko aire-masa behin eta berriz garraia daiteke Bilboko Itsasadarrean zehar.



1. irudia. Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoaren 2008 urteko haize-arrosa eta haren kokapena (haize-arrosaren erdialdean).

3. PROZEDURA ESPERIMENTALA

3.1. Teknika analitikoa

KOL-neurketak Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko Atmosferaren Ikerkuntza-Taldearen Airearen Kalitatearen Laborategian egin ziren. Laborategia eraikineko azken solairuan dago kokaturik eta aire-laginak kanpoaldetik hodi biltzaile baten bidez hartu ziren. KOL-kontzentrazioek denborarekin jasaten dituzten aldaketak bereizmen handiz aztertzearen, etengabeko neurketa automatikoa eta ordukakoa egin zen, egunean 24 aire-lagin analizatuz.

Airearen KOL-kontzentrazioak analizatzeko teknirik erabilienak Gas Kromatografian oinarritzen dira gaur egun, giro-aireak dituen hainbat konposatu organiko bereiztea ahalbidetzen duen bereizmen handiko prozedura analitikoa baita. KOLen bereizketa Gas Kromatografiaren bidez egin ondoren, haien kontzentrazio maila neurtzeko hainbat detektagailu erabil daitezke. Bilbon egindako lehenengo neurketak FID detektagailua (*Flame Ionization Detector*) erabiliz gauzatu ziren. Horren bidez 2 eta 10 karbono atomo arteko 60 hidrokarburo eta 2 hidrokarburo kloratu neur zitez-

keen [13]. Konposatu arinak bereizgarriak ziren arren, 6 karbono atomotik baino gorako konposatu batzuk bereiztezinak ziren FID detektagailuaren bidez. Hori dela-eta, selektibitate eta sentsibilitate handiko MS detektagailua (*Mass Spectrometer*) erabiltzeari ekin zitzaion, 5 eta 11 karbono atomo bitarteko 69 KOL neurtzeko.

Azkenik, analisi prozedura erabat garatu ondoren, GC-FID eta GC-MS teknika osagarriak erabiliz 90 KOL neur zitezkeen, munduko datu-baseen artean KOL-kopuru handienetarikoa duen datu-basea osatuz [18].

3.2. Konposatu Organiko Lurrunkor toxikoak

Neurri batean edo bestean, Bilbon neurturiko KOL guztiak troposferako ozonoaren aurrelariak dira. Europako Zuzendaritzak, 2008/50/CE Zuzentarauaren bidez, troposferako ozonoaren aurrelari diren zenbait KOLen neurketa gomendatzen du. Bestalde, Bilbon neurturiko 16 konposatu neurtzen diren 90 konposatuetatik, KOL gutxi batzuk, baino ez dira giza osasunerako kaltegarriak eta haiek dira 2. taulan biltzen direnak.

2. taula. Bilboko Ingeniaritza Goi Eskolan neurtzen diren eta giza osasunerako toxikoak diren Konposatu Organiko Lurrunkorrak [7]. Karbono atomoen kopurua eta analisisiko neurketa prozedura adierazi dira.

Konposatu Organiko Lurrunkorra		Karbono atomoen kopurua	Neurketa prozedura
Hidrokarburoak	propilenoa 1,3-butadienoa ^a	2-5	GC-FID
	n-hexanoa bentzenoa ^a metilziklohexanoa toluenoa etilbentzenoa ^a m&p-xilenoa o-xilenoa estirenoa ^a i-propilbentzenoa	6-9	GC-FID GC-MS
	naftalenoa ^a	10	GC-MS
Hidrokarburo kloratuak	karbono tetrakloruroa ^{a, b}	1	GC-MS
	trikloroetilenoa ^a tetrakloroetilenoa ^a	2	GC-FID GC-MS

^a Minbizi-sortzailea [8], ^b Berotegi efektuko gasa eta ozono-suntsitzailea [9].

3.3. Neurketa-estrategia

KOL jakin bat atmosferara igortzen denetik desagertzen den arte, sakabanatzea, eraldaketa fisikoa, erreakzio kimikoak edo jalkitzea jasan ditzake. Konposatu bakoitzaren izaerak eta baldintza atmosferikoek zehazten dute zein prozesu den nagusi eta, hortaz, kontzentrazioa zein den ere. Beraz, nahiz eta KOLen ordukako kontzentrazioak mugaturik ez egon (arau-turik dagoen KOL bakarra bentzenoa da eta haren urteko batez besteko kontzentrazioa dago mugaturik) substantzia bakoitzak jasandako prozesuak aztertu ahal izateko, bereizmen handiko banakako neurketak egin behar dira, Bilboko Ingeniaritza Goi Eskolan egindakoak bezala, alegia.

Horrela, etengabeko, on-line eta ordukako KOLen neurketak urteetan zehar luzatu ziren: 1997–2001 eta 2006–2008 bitartean. Bilbon atmosferan gertatzen diren prozesuak ulertzekotan. 4. atalean KOL toxikoen aldakortasuna denbora-eskala desberdinetan aztertzen da, txikienetik handienara eta 5. atalean, aplikazio moduan, konposatu toxikoen inhalazioaren bidezko arriskua ebaluatzen da.

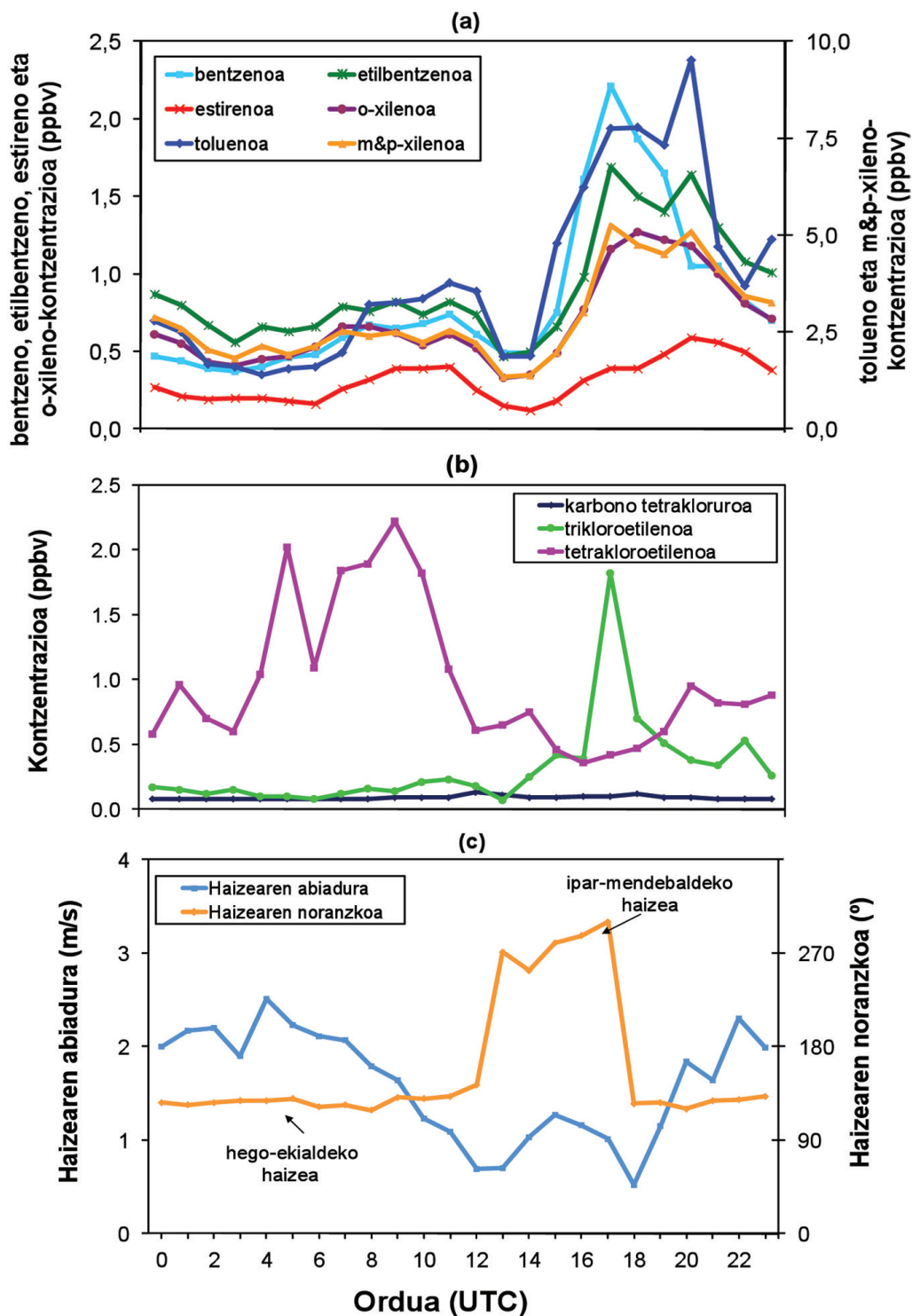
4. EMAITZAK: KONPOSATU ORGANIKO LURRUNKOR TOXIKOEN ALDAKORTASUNA DENBORA-ESKALA DESBERDINETAN

4.1. Eguneko profila

Neurtutako KOL toxikoen kontzentrazioen eta haien iturrien arteko lotura ezartzeko eguneko profila erabil daiteke tresna moduan, egun batetik bestera aldatzen diren sakabanatze-baldintzak kontuan hartuz. Bilbon gertatu ohi diren sakabanatze-baldintza adierazgarriak, 2007ko abenduaren 13an gertatutakoak izan daitezke eta horrexegatik aukeratu dira: hego-ekialdeko haizea goizez eta gauez, eta ipar-mendebaldeko haizea arratsaldez. 2. irudian adierazi dira KOL toxiko batzuen kontzentrazioa eta haizearen abiadura eta noranzkoa.

Bilbon, konposatu aromatiko gehien jatorri nagusia ibilgailuen isuriak direnez, haien kontzentrazio maximoak ibilgailu-dentsitatea handia denean neurtzen dira, hots, goizeko lehen orduetan eta arratsaldeko azken orduetan. Bestalde, ipar-mendebaldeko haizea ezartzearen ondorioz, abenduaren 13an bezala, arratsaldez konposatu aromatikoaren metaketa gerta daiteke, kutsaturiko aire-masa Bilboko itsasadarrean zehar garraiatzen baita.

Beraz, KOL aromatikoaren kontzentrazio minimoak eguerdi aldean gertatzen dira, baina ez bakarrik ibilgailuen isuriak txikiagoak direlako, eguzkiaren argiak haien degradazioa bultzatzen duelako ere. KOLen degradazio nagusia atmosferan OH erradikalek hasitako oxidazio erreakzioen prozesu konplexua da. Prozesuari hasiera eman ahal izateko, OH erradikalen kontzentrazio



2. irudia. KOL toxiko batzuen orduko kontzentrazioa Bilbon 2007ko abenduaren 13an: (a) konposatu aromatikoa eta (b) klorodun konposatuak. (c) Haizearen abiadura eta noranzkoa. Euskal Herriko neguko ordu ofiziala UTC (Ordu Unibertsal Koordinatua) orduari ordubete kenduz lortzen da.

nahikoa egon behar du atmosferan, eta erradikal hauek erreakzio foto-kimiko desberdinen ondorioz sortzen direnez, beharrezkoa da eguzkiaren argia [19].

Azaldutako profilaren aldean, klorodun konposatuena oso desberdina da, haien degradazioa KOL aromatikoen degradazioa baino askoz ere motelagoa da-eta. KOL aromatikoen batez besteko biziraupena atmosferan ordu batzuetatik egunetara doan bitartean [20], trikloroetilenaren, tetra-kloroetilenaren eta karbono tetrakloruroaren biziraupena atmosferan 0.01, 0.27 eta 26 urte dira hurrenez hurren [21].

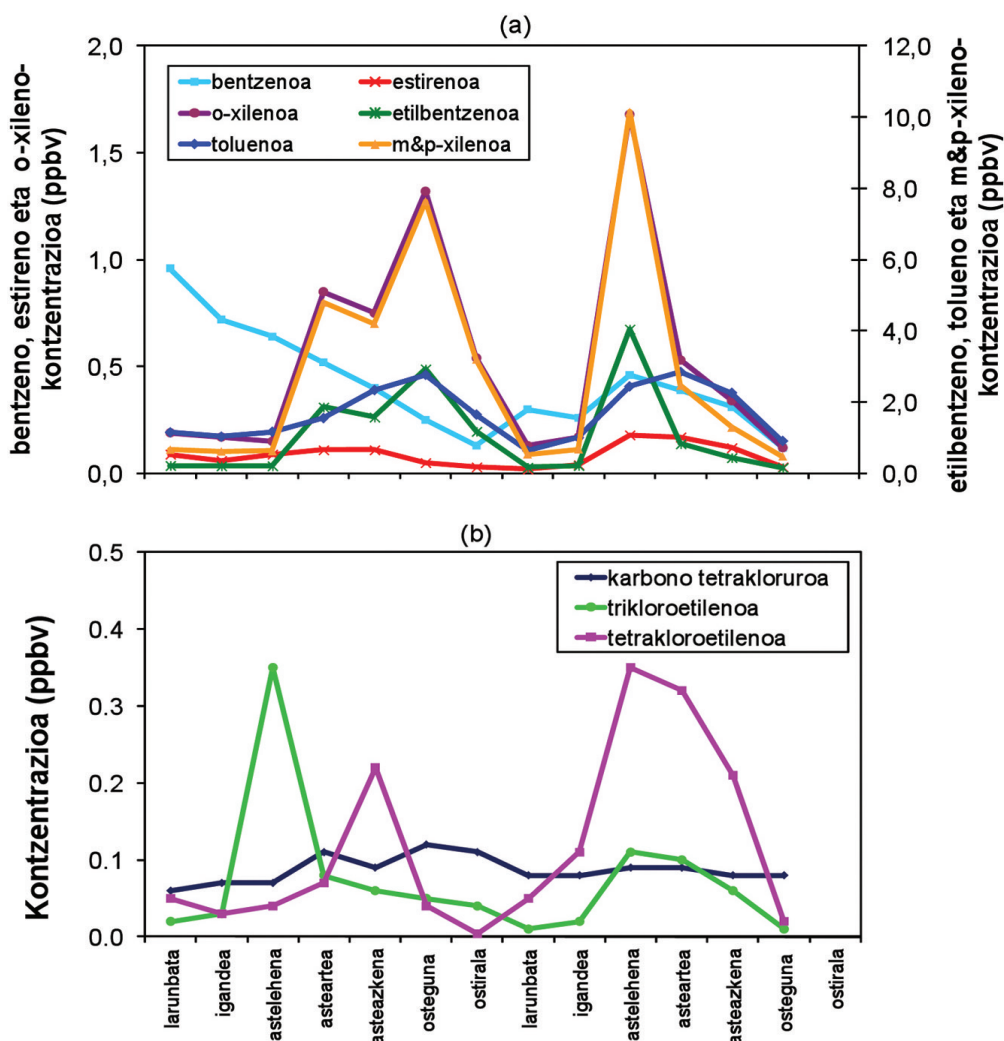
Gainera, trikloroetilenaren eta tetrakloroetilenaren jatorri nagusia industria eta merkataritza dira eta haien isuriak egunaren edozein ordu-tan zein gauetz gerta daitezke, sakabanatze-baldintzak edonolakoak izanik ere. Bi hidrokarbuero kloratu hauen iturriak desberdinak dira, haien egu-neko profilak desberdinak baitira. Nahiz eta bi konposatuen jatorri nagusia industriakoa izan, metalen gainazalak koipegabetzeko erabiltzen dira, industriako aplikazio desberdinetan dute erabilera eta beraz iturri desberdinak dituzte. Gainera, tetrakloroetilenak ere industria-jatorria du, tindategietan erabiltzen da-eta [14]. Karbono tetrakloruroari dagokionez, haren erabilera mugaturik dago, baina oso konposatu egonkorra denez [21], hondo-kontzentrazioan dago Bilboko atmosferan gaur egun eta ia ez du aldatarik jasaten egunean zehar.

4.2. Asteko profila: lanegunak eta asteburua

Bilbon maiz gertatzen den asteko kontzentrazio-profilaren adierazgarri moduan, 3. irudian irudikatu dira 2006ko iraileko bi astean zehar egunean batez beste gertaturiko zenbait KOL toxikoren kontzentrazioak. Jatorri nagusi gisa trafikoa duten konposatuek asteburuetan kontzentrazio maila minimoa aurkezteko joera dute; esate baterako, xilenoak, etilbentzenoa eta toluenoa. Halaber, estirenoak, trafikoaz gain, industria-jatorria ere badu eta horren ondorioz, haren kontzentrazio minimoak ez dira zertan asteburuetan gertatu ((a) irudia).

Arreta berezia eskaini behar zaio bentzenoari, Europar Zuzendaritzak arautzen duen KOL bakarra baita. Trafikoaz gain, industria-jatorria ere badu eta horren ondorioz haren profila gainontzeko hidrokarbuero aromatikoen desberdina da. Tolueno/bentzeno ratioa ibilgailuen isuriek kutsaturiko aire-masen karakterizaziorako erabili ohi da [22]. Bilbon ez da egokia tolueno/bentzeno ratioaren balioa erabiltzea, industria-iturriek tokian duten eragina dela-eta [13].

Hidrokarbuero kloratuei dagokionez, asteko profilarekin ((b) irudia), 4.1 atalean eguneko profilean ikusitakoa egiazta daiteke. Karbono tetrakloruroaren kontzentrazioa ia konstante mantentzen da bi astean zehar, haren



3. irudia. KOL toxiko batzuen eguneko batezbesteko batez besteko kontzentrazioa Bilbon, bi astean zehar: 2006ko irailaren 9tik 22ra.

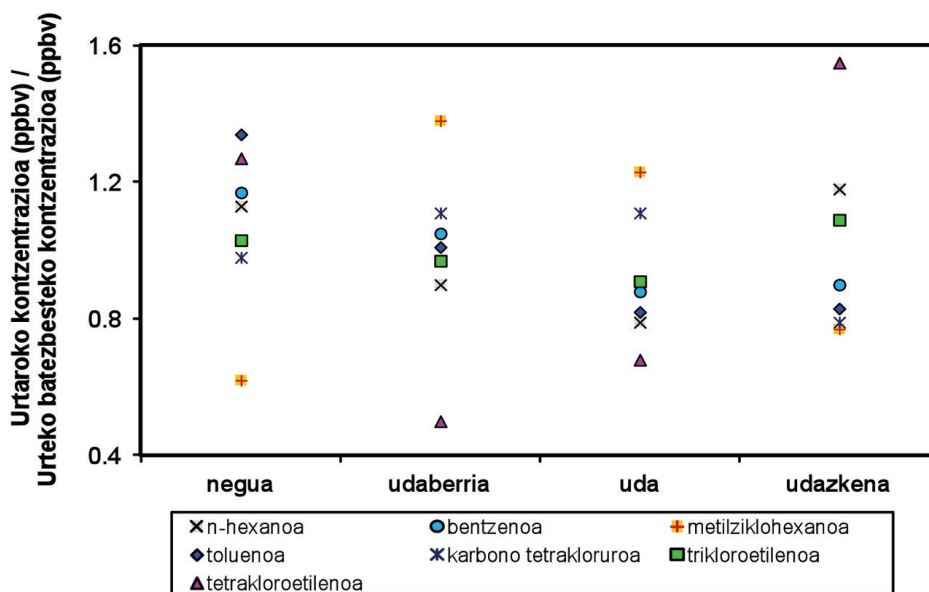
erabilera mugaturik baitago; trikloroetilenoren eta tetrakloroetilenoren joerak desberdinak dira haien artean, industria- eta merkataritza-jatorri desberdinak dituztelako. Gainera, trikloroetilenoren eta tetrakloroetilenoren kontzentrazio minimoak ez dira asteburuetan gertatzen, industria jardueren isuriak edozein egunetan gerta daitezkeelako.

4.3. Sasoiko profila

Urtean zehar KOLen igorpenak eta baldintza meteorologikoak aldatzen dira eta, beraz, KOLen kontzentrazioak sasoiarekin aldatzen dira. 2006-2008 urteetako urtarotako batez besteko kontzentrazioak kalkulatu eta urteko batez besteko balioarekin zatitu dira 4. irudian adierazteko. Jato-

ri nagusi gisa trafikoa duten KOL gehienek udan dituzte haien kontzentrazio minimoak: n-hexanoa, bentzenoa eta toluenoa. Izan ere, sasoi hotzean, nahaste-geruzaren altuera eta KOLen degradazio-abiadura txikitzen dira. Neguan OH erradikal gutxiago ekoizten dira eta temperatura txikiagoa denez, erreakzio kimikoen abiadura ere moteltzen da. Salbuespen moduan, metilziklohexanoa aipa daiteke: haren isuri nagusiak gasolinaren lurrunketaren bidez gertatzen direnez gero, haren kontzentrazio maximoak urtaro beroetan neurtzen dira.

KOL kloratuen egonkortasuna handiagoa da KOL aromatikoaren aldean eta beraz, haien urtaroko aldakuntzak gertatutako igorpenen arabera dira. Trikloroetilenaren eta tetrakloroetilenaren urtaroko aldakuntzek, alabaina, industriako eta merkataritzako igorpenekin harremana dute eta hauek, etengabeko igorpenak izaten dira. Bi hidrokarburo kloratuen artean, tetrakloroetilenoa da aldakuntza gehien duena, haren kontzentrazio minimoa udaberrian izanik. Bestalde, espero zen bezala, karbono tetrakloruroaren kontzentrazio mailak aldaketa txikia jasaten du sasoi batetik bestera.



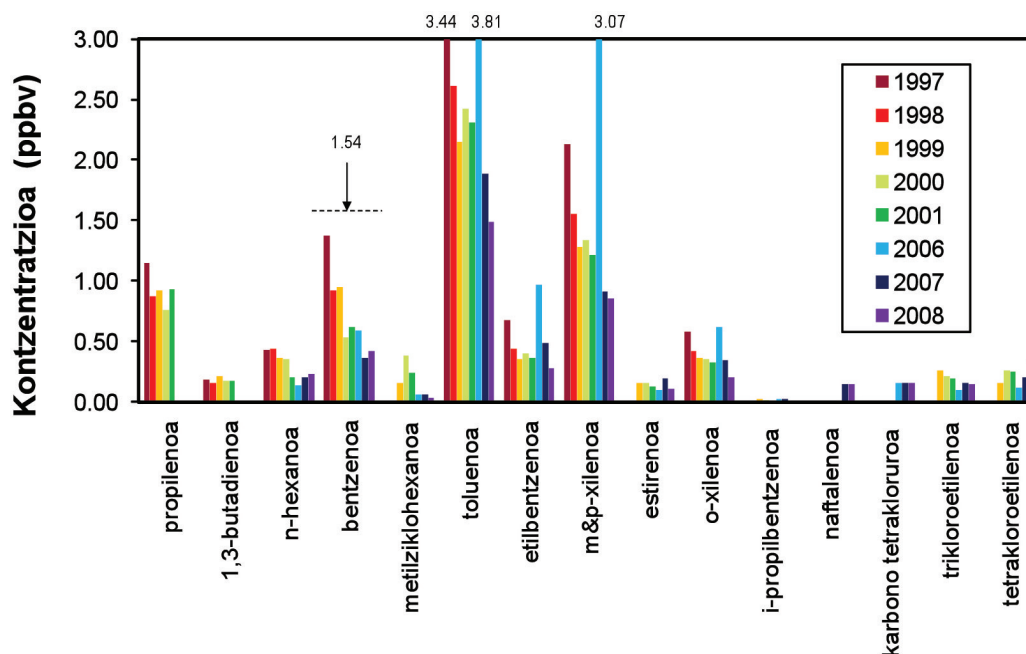
4. irudia. KOL toxiko batzuen sasoiako profila Bilbon 2006-2008 urteren bitarteko epearen urtaroetan.

4.4. Epe luzerako profila

5. irudian Bilbon neurtutako KOL toxikoen urteko batez besteko kontzentrazioak adierazten dira, 1998-2001 eta 2006-2008 urteetan zehar, GC-FID eta GC-MS prozedurekin neurturik, hurrenez hurren. KOL toxikoen joera orokorra jaitea da. Hala ere, urte jakin baten kontzentrazioak

ohikoak baino gorakoak sarriak izatearen ondorioz, salbuespen batzuk aipa daitezke: 2006 urtean konposatu aromatiko batzuk (toluenoa, etilbentzenoa, m&p-xilenoa eta o-xilenoa) edo 2008 urtean tetrakloroetilenoa, besteak beste.

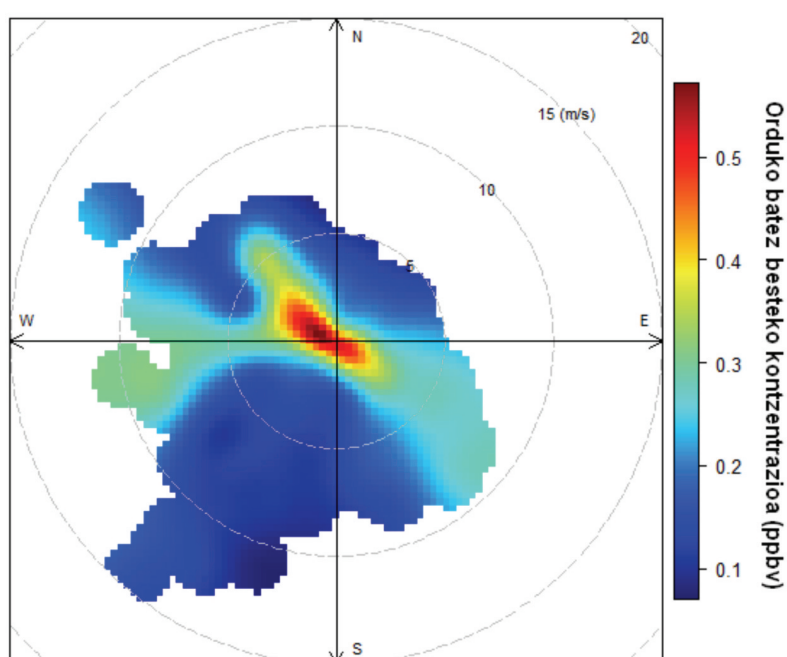
Beste KOL batzuen kontzentrazioan, naftalenoa eta karbono tetrakloruroa, ez da aldaketarik susmatzen urte batetik bestera, neurketa-epea ez baita behar bezain luzea. Karbono tetrakloruroaren kontzentrazio globala, urrutiko tokietan egindako neurketen arabera, jaitsi da, esate baterako Irlandako Mace Head hondo-estazioan [23]. Hala ere, jaitsiera oso geldoa da, karbono tetrakloruroaren bizi-denbora oso luzea delako beste KOLEkin konparatuz gero [21].



5. irudia. Urteko batez besteko KOL toxikoen kontzentrazioa Bilbon. 1997-2001 eta 2006-2008 urteak, GC-FID eta GC-MS prozedurekin hurrenez hurren.

Bentzenoari dagokionez, haren urteko batez besteko kontzentrazio-muga airean $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^3\text{-an}$ (1.54 ppbv) arautu zen 2000 urtean eta ordutik gasolinen bentzeno edukia Espainian murrizturik dago. Ondorioz, Bilbon bentzenoaren urteko batez besteko kontzentrazioak beheranzko joera dauka beste hiri Espainiar eta Europar batzuetan bezala [24]. Bentzenoaren kontzentrazioa 1997 urtetik 2008 urtera hiru biderrez murriztu den arren azken urteetan jaitsiera ez da aurreko urteetan bezain nabarmena izan. Horren arrazoi nagusia bentzenoaren jatorri bikoitza da: ibilgailuez gain, Bilbo inguruko industria jarduerak bentzenoa igortzen baitute.

6. irudiak bentzenoaren kontzentrazio-arrosa adierazten du. Bentzenoaren kontzentrazio maximoak Nerbioi-Ibaizabal bailaran zehar kanalizaturiko haizeek jotzen dutenean gertatzen dira, ipar-mendebaldeko eta hego-ekialdeko haizeek jotzen dutenean hain zuzen ere; izan ere, baldintza horietan kutsatzaileen zirkulazioa Bilboko itsasadarrean zehar eta metaketa gertatzen da. Hala ere, Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoaren mendebaldean kokaturik dauden industria-iturrien isurien ondorioz mendebaldeko haizeak jotzen duenean ere ohikoak baino altuagoak diren bentzeno-kontzentrazioak neur daitezke.



6. irudia. Bentzenoaren kontzentrazio-arrosa Bilbon: 2006-2008 urteak.

5. APLIKAZIOA: KONPOSATU ORGANIKO LURRUNKORREN INHALAZIOAREN BIDEZKO ARRISKUAREN EBALUAZIOA

5.1. Ebaluazio-prozeduraren deskribapena

Edozein kutsatzaile-nahastearen inhalazioaren bidezko arriskua ebaluatzeko teknikak oso konplexuak dira, kontuan hartu behar baitira substantzia bakoitzaren efektu gehigarriak, sinergikoak eta antagonistikoak [7]. Sinplifikatzeko, atal honetan konposatu toxiko jakin bakoitzaren bakar-kako inhalazioaren arriskua aztertu da giza osasunean, Möllerrek proposatutako prozedura erabiliz. Orokorrean kutsatzaile desberdinen inhalazioaren bidezko arriskuaren ebaluaziorako prozeduretan egiten den bezala,

KOL minbizi-sortzaileen eta toxikoen arteko bereizketa egin da [25]. Azkenik, KOL-nahastearen inhalazioaren bidezko arriskua kalkulatzeko konposatu bakoitzaren efektuak gehigarritzat hartu dira.

KOL minbizi-sortzaileen inhalazioaren arriskua 70 urteko bizitza-epean neurtzen den arren, lan honetan neurketa-epea erabili da, hurrengo formula erabiliz:

$$AI = [KOL] \cdot UAF \quad (1),$$

non AI arriskuaren indizea, [KOL] dagokion konposatuaren kontzentrazioa $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ -an eta UAF Unitate-Arriskuaren Faktorea diren. Minbizia sor dezaketen KOLen artean, IARCek kategoria desberdinak ezartzen ditu [8]. Neurtutako konposatuetatik gizakiarentzat minbizi-sortzaile frogatuak diren bakarrak 1,3-butadienoa eta bentzenoa dira. Hala ere, susmagarriak diren konposatuetarako ere AIren kalkulua egin da (ikusi 1. taula).

KOL toxikoen inhalazioaren arriskua ebaluatzeko hurrengo formula erabili da:

$$AZ = [KOL] / [KOL]_{\text{erref.}} \quad (2),$$

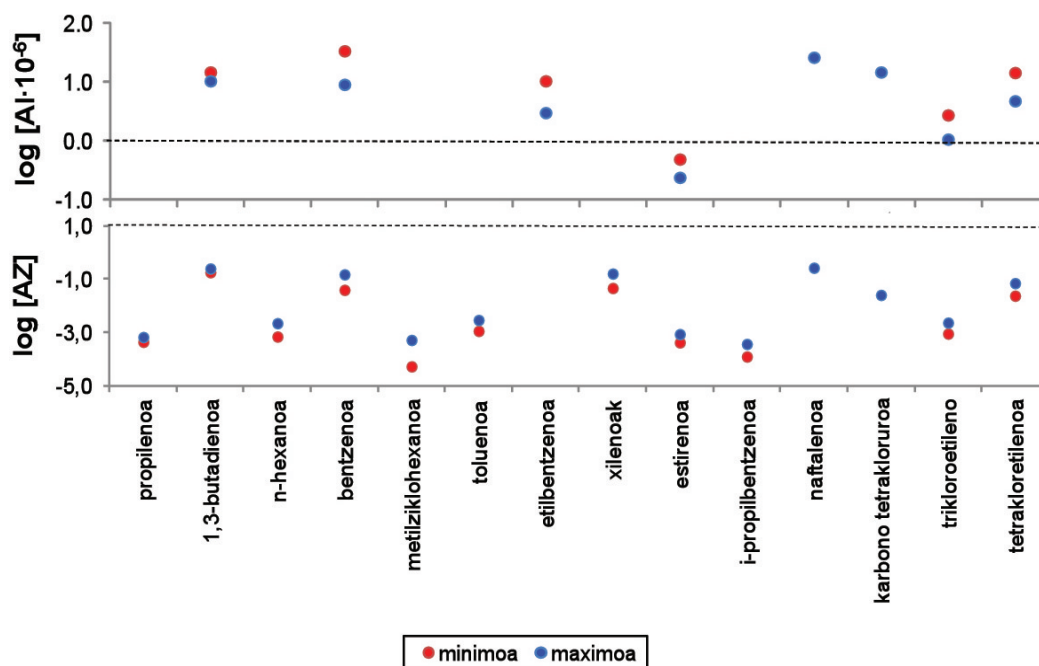
non AZ arriskuaren zatidura, [KOL] dagokion konposatuaren kontzentrazioa $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ -an eta $[KOL]_{\text{erref.}}$ giza osasunean berehalako aurkako eraginak sortzeko erreferentzia-kontzentrazioa diren. Neurtutako konposatuetatik, 1. taulan agertzen direnak dira toxikoak, eta haien guztien inhalazioaren bidezko arriskua kalkulatu da.

5.2. Arriskuaren kalkulua

Inhalazioaren arriskuaren ebaluazioa segurtasunaren aldetik egin da. KOL bakoitzaren kontzentrazioari dagokionez neurketa-epeko urteko batez besteko maximoak eta minimoak aukeratu dira. Bestalde, UAF eta $[KOL]_{\text{erref.}}$ balioak hainbat gidalerrotan aurki daitezke, baina segurtasunaren irizpideari jarraituz arriskurik handiena eman dezaketenak aukeratu dira. Balio horiek, Bilbon epe labur baterako egindako aurretiko lan batean aurki daitezke [26].

7. irudian lortutako AI eta AZ balio minimoen eta maximoen logaritmo hamartarrak irudikatu dira. Oro har, esaten da KOLen inhalazioaren ondorioz minbizia izateko arriskuaren gehikuntza adierazgarria dela, AI balioa bat milioiko ($1/10^6$) baliotik gorakoa denean. Horrela gertatu zen neurketa-epean KOL minbizi-sortzaile guztiekin estirenoarekin izan ezik. Esan beharra dago lan honetan AI balioetsi dela, ebaluazioa bizitza-epea baino laburragoa den neurketa-epean egin baita. Hala ere, minbizia garatzeko arriskua gutxitu beharko litzateke Bilbon, minbizi-sortzaileen kontzentrazioak murriztuz.

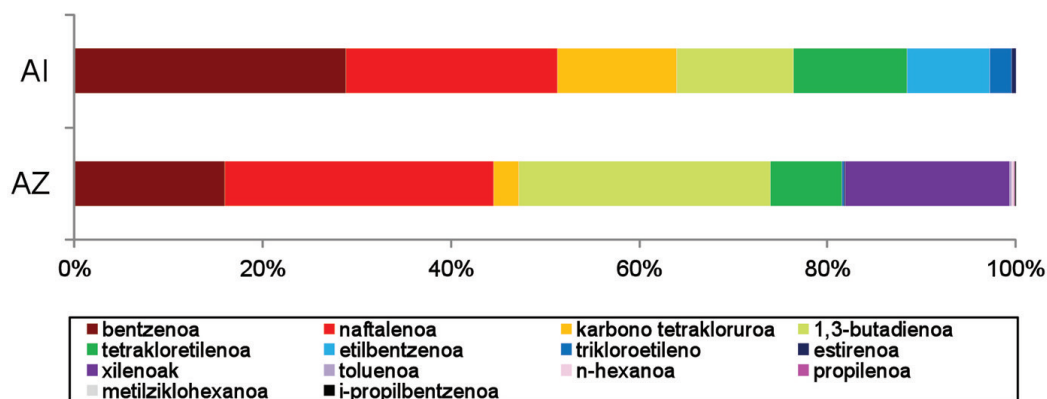
Esan daiteke KOL baten inhalazioa arriskutsua dela, AZ balioa unitatea baino handiagoa denean. Lan honetan AZ balioetsi den arren, neurtutako konposatu bakar batek ere ez du toxikotasun-muga gainditu. Beraz, esan daiteke bakarkako KOLen inhalazioak giza osasunean toxikotasunik sortarazten ez duela neurketa-epean.



7. irudia. Neurketa-epeko urteko batez besteko arriskuaren indizea (AI) eta arriskuaren zatidura (AZ) minimoak eta maximoak. Lerro etenak arriskuaren mugak dira.

KOL nahastearen inhalazioaren arriskua ebaluatzeko, bakarkako konposatu bakoitzaren AI eta AZ balio maximoak gehitu dira, eta $1.2 \cdot 10^{-4}$ eta 0.9 balioak lortu dira hurrenez hurren. Minbizia garatzeko osoko arriskua esanguratsua da, baina arriskuaren zatidurak ez du unitatearen balioa gainditzen eta beraz, baliteke KOL-nahastearen inhalazioak berehalako aurkako eraginik ez izatea giza osasunean.

8. irudian adierazi da KOL bakoitzaren ehunekoak osoko arriskuarekiko. Minbizia izateko arriskuari dagokionez, arrisku horren % 88a biltzen dute bentzenoak, naftalenoak, karbono tetrakloruroak, 1,3-butadienoak eta tetrakloroetilenoak. Beraz, minbizia garatzeko arriskua txikitzeko, batez ere aurreko KOLen kontzentrazioa murriztu beharko litzateke, legearen bidez haien erabilerak eta kontzentrazioak mugatuz. Giza osasunean aurkako efektuaren bat izateko arriskuari dagokionez ordea, arriskuaren % 89a naftalenoak, 1,3-butadienoak, xilenoak eta bentzenoak biltzen dute.



8. irudia. Metaturiko neurketa-epeko urteko arriskuaren indize (AI) eta arriskuaren zatidura (AZ) maximoak.

6. ONDORIOAK

Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko estazioan luzaroan zehar egindako KOL toxikoen neurketen arabera, konposatu aromatiko jatorri nagusia ibilgailuak dira Bilbon. Hala ere, konposatu aromatiko batzuk, bentzenoak esate baterako, industria-jatorria ere badu hiri honetan. Bestalde, trikloroetilenoak eta tetrakloroetilenoak, haien artean desberdinak diren industria- eta merkataritza-jatorriak dituzte. Karbono tetrakloruroaren erabilera arauturik dagoenez, haren kontzentrazioa ia konstante mantentzen da, baina oso konposatu egonkorra denez, Bilboko atmosferan hondoko kontzentrazioan aurki daiteke.

KOLen kontzentrazio maximoak Bilboko itsasadarrean zehar kanalizaturiko haizeak azaltzen direnean gertatzen dira: ipar-mendebaldeko itsas brisak eta hego-ekialdeko mendi-brisak hain zuzen ere. Oro har, sasoi hotean neurtutako konposatu toxikoen kontzentrazioak altuagoak dira sasoi beroan baino. Neurketa-epean, 1997tik 2008ra, konposatu toxikoen urteko batezbesteko kontzentrazioen joera orokorra beheranzkoa izan da. Legez arauturiko KOL bakarraren, hau da, bentzenoaren urteko batez besteko kontzentrazio-muga ez da gainditu.

KOL toxikoen inhalazioaren bidezko arriskuaren ebaluazioaren arabera, bakarkako konposatuen inhalazioak giza osasunean aurkako berehalako eraginik ekartzen ez duen arren, minbizia izateko arriskua areagotzen du. Hortaz, minbizi-sortzaileak diren KOLen arriskua murrizteko, haien kontzentrazioa murriztu beharko litzateke atmosferan.

KOLen iturriak eta kutsatzaileak sakabanatzeko baldintzak tokitik tokira aldatzen dira. Hori dela-eta, Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko estazioan egindako tokiko neurketen parekoak egiten dira egun, Eus-

kal Autonomi Erkidegoko hainbat tokitan eta zehazkiago, airearen kalitatea zaindu eta kontrolatzeko sarean integraturik dauden hainbat neurketa-estazioetan. Asmoa airearen kalitatea zaindu eta kontrolatzeko sarea zabaltzea da: alde batetik, kutsatzaileak sakabanatzeko ezezko baldintzak maiz ezartzen diren leku berriak neurketa-estazioak jartzeko aukeratuz eta beste alde batetik, ingurumena eta giza osasunerako kaltegarriak diren substantzia berriak neurtzeko prozedurak garatuz.

7. ESKERRAK

Euskal Herriko Unibertsitateari emandako diru-laguntzagatik eskertu nahi nioke, Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko Atmosferaren Ikerkuntza-Taldearekin elkarlanean Doktore-tesia egin ahal izateko. Ikerkuntza-lana bi proiektu hauen barnean burutu zen: MAMECOVA «Desarrollo y aplicación de métodos avanzados de medida y evaluación de compuestos orgánicos volátiles tóxicos y precursores de ozono en la atmósfera» (MCYT-CICYT, REN 2003-03973) eta GRACCIE «Multidisciplinary Research Consortium on Gradual and Abrupt Climate Changes, and their Impacts on the Environment (Program CONSOLIDER - INGENIO 2010 CSD2007-15 00067).

8. BIBLIOGRAFIA ETA ESTEKAK

- [1] KIELY, G. 1999. *Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. McGraw-Hill/Interamericana de España, Madrid.
- [2] MOLINA M.J., MOLINA L.T. 2004. «Megacities and Atmospheric Pollution». *Journal of the Air and Waste Management Association* **54**, 664-680.
- [3] MOHANAKUMAR, K. 2008. *Stratosphere Troposphere Interactions. An Introduction. Chapter 1: Structure and Composition of the Lower and Middle Atmosphere*. Springer, Verlag New York, LLC.
- [4] KOPPMANN, R. 2007. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK.
- [5] WILLIAMS, J. 2004. «Organic Trace Gases in the Atmosphere: An Overview». *Environmental Chemistry* **1**, 125-136.
- [6] BOWMAN, F.A., PILINIS, C. AND SEINFELD, J.H. 1995. «Ozone and aerosol productivity of reactive organics». *Atmospheric Environment* **29**, 579-589.
- [7] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2010 <http://www.atsdr.cdc.gov/> Azken sarrera: 2012ko maiatza.
- [8] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). 2012. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>. Azken sarrera: 2012ko maiatza.

- [9] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. CLIMATE CHANGE (IPCC). 2007. *The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the 355 Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [10] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 2000. Air Quality guidelines for Europe. Second edition. The regional Office for Europe. <http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf>. Azken sarrera: 2012ko maiatza.
- [11] OZONE SECRETARIAT AND UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. 2006. *Handbook for the Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer* http://ozone.unep.org/Publications/MP_Handbook/ Azken sarrera: 2012ko maiatza.
- [12] EUSKO JAURLARITZA. INGURUMEN, LURRALDE PLANGINTZA, NEKAZARITZA ETA ARRANTZA SAILA. AIREA ETA ZARATA. 2012. <http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-20775/eu/> Azken sarrera: 2012ko maiatza.
- [13] DURANA, N., NAVAZO, M., GÓMEZ, M.C., ALONSO, L., GARCÍA J.A., ILARDIA, J.L., GANGOITI, G., IZA, J. (2006). «Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources». *Atmospheric Environment* **40**, 2860-2872.
- [14] DE BLAS, M., NAVAZO, M., ALONSO L., DURANA N., IZA J. 2011. «Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-flame ionization detection as complementary systems». *Science of The Total Environment* **409**, 5459-5469.
- [15] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (EEA). 2012. European Union emission inventory report 1990-2009 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) Air pollutant emissions data viewer (LRTAP Convention) <http://dataservice.eea.europa.eu/pivotapp/pivot.aspx?pivotid=478> Azken sarrera: 2012ko maiatza
- [16] KAWASHIMA, H., MINAMI, H., HANAI, Y., FUSHIMI, A. 2006. «Volatile organic compound emission factors from roadside measurements». *Atmospheric Environment* **40**, 2301-2312.
- [17] TANAKA, M., TSUJIMOTO, Y., MIYAZAKI, T., WARASHINA, M., WAKAMATSU, S. 2001. «Peculiarities of volatile hydrocarbon emissions from several types of vehicles in Japan». *Chemosphere Global Change Science* **3**, 185-197.
- [18] DE BLAS M., NAVAZO M., ALONSO L., DURANA N., IZA J. 2011. «Trichloroethylene, tetrachloroethylene and carbon tetrachloride in an urban atmosphere: mixing ratios and temporal patterns» *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. DOI:10.1080/03067319.2011.629346.
- [19] ATKINSON R. (2000). «Atmospheric chemistry of VOCs and NOx» *Atmospheric Environment* **34**, 2063-2101.

- [20] PARRISH D.D., TRAINER M., YOUNG V., GOLDAN P.D., KUSTER W.C., JOBSON B.T., FEHSENFELD F.C., LONNEMAN W.A., ZIKA R.D., FARMER C.T., RIEMER D.D., RODGERS M.O. (1998). «Internal consistency tests for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere». *Journal Geophysical Research* **103**, 339-359.
- [21] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). 2011. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.52, 516*, Geneva, Switzerland.
- [22] MAIN H.H., HUNVITT S.B., ROBERTS P.T. 1999. *Spatial and temporal characteristics of California PAMS and long term trend site VOC data (1990-1997). Final Report STI-998241-1883-FR*. Sonoma Technology, Inc. Prepared for U.S. Environmental Protection Agency.
- [23] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). 2010. Global Atmosphere Watch. World Data Centre for Greenhouse Gases.
- [24] DOLLARD, G.J., DUMITREAN, P., TELLING, S., DIXON J., DERWENT, R.G. 2007. «Observed trends in ambient concentrations of C₂-C₈ hydrocarbons in the United Kingdom over the period from 1993 to 2004». *Atmospheric Environment* **41**, 2559-2569.
- [25] MÖLLER, L, SCHUETZLE, D., AUTRUP, H. 1994. «Future Research Needs Associated with the Assessment of Potential Human Health Risks from Exposure to Toxic Ambient Air Pollutants». *Environmental Health Perspectives* **102**, 193-210.
- [26] DE BLAS, M., NAVAZO M., ALONSO L., DURANA, N., GOMEZ M.C., IZA, J. 2012. «Simultaneous indoor and outdoor on-line hourly monitoring of atmospheric volatile organic compounds in an urban building. The role of inside and outside sources». *Science of The Total Environment* **426**, 327-335.