

## **I.-Introducció**

### **1.- Incineració de residus sòlids urbans (IRSU)**

La incineració de residus no és una activitat recent. Com a tecnologia de tractament d'aquests, la incineració ha estat considerada com una bona forma per a transformar grans quantitats de brossa en gasos, en un volum reduït de cendres, i en moltes ocasions en generació d'energia. La incineració, tal i com la coneixem avui dia, va començar fa uns 100 anys, quan es va instal·lar la primera incineradora de deixalles urbanes a Nottingham, Anglaterra. La implantació dels processos d'incineració va créixer ràpidament als EEUU (unes 200 unitats al 1921) i també a Europa. Des de llavors, la incineració de materials sòlid urbans ha ocupat un lloc destacable entre les diferents estratègies per a una gestió sostenible de residus. Si bé en l'actualitat, la tecnologia aplicada a la incineració de residus està molt més desenvolupada existeixen encara zones on la incineració es realitza a l'aire lliure (per exemple als mateixos abocadors, sense cap tipus de control).

Des de l'agricultor que crema al costat d'un camí les herbes o les branques precedents del seu camp, fins les modernes plantes incineradores capaces de processar cents de tones de residus al dia, hi ha un gran avanç tecnològic.

Malauradament, malgrat l'avanç tecnològic que ha sofert la incineració de residus i les avantatges que comporta, aquesta activitat és una de les que provoca més rebuig per part de la societat.

#### **1.1.- La incineració**

La incineració de residus no pot ser considerada com un mètode per fer desaparèixer la brossa. Des del punt de vista fisico-químic i a mode de definició, podríem dir que la incineració és un procés que fa servir una oxidació tèrmica a alta temperatura (aproximadament uns 900°C), per tal de reduir el pes i volum de les deixalles, podent-se aprofitar una part de l'energia implicada al procés de combustió.

Les deixalles són generades pels fabricants i consumidors de productes immersos en una economia de mercat. El més freqüent és que molts d'aquests productes i materials, un cop utilitzats comercialment o consumits, siguin llençats, i que només una molt petita part, això si cada vegada més important, sigui eficaçment reutilitzada en lloc d'anar a la brossa.

La tecnologia d'incineració de residus sòlid urbans més utilitzada és la combustió de massa (*mass burn incineration*). Té l'avantatge d'un pre-tractament mínim, i la

combustió de material sòlid urbà sense prèvia classificació, en un sistema de graelles mòbil.

És important remarcar que la incineració no és en realitat el punt final del procesament dels materials de la brossa. La incineració rendeix tres formes de productes: energia, gasos i residus sòlids.

L'energia calorífica produïda pot ser utilitzada per produir vapor per calefacció o per electricitat, procés que no es veu afectat pels altres productes de la incineració.

A les incineradores modernes, els gasos que surten exclusivament per la xemeneia, passen a través de filtres abans de sortir a l'atmosfera, mentre que els residus sòlids apareixen en dos punts: al fons de la graella, i més enllà de la cambra de combustió, rebent el nom de cendres volants. Aquesta fracció pot caure al cremador, a l'economitzador, als punts de condicionament dels gasos o pot ser recollida mitjançant aparells captadors de partícules (precipitadors electrostàtics o filtres de manega).

En qualsevol cas, la reducció de contaminants en els gasos de sortida incrementa els nivells de contaminació dels residus procedents dels processos de combustió i neteja. Els residus sòlids d'una Incineradora de Residus Sòlids Urbans (IRSU) són de dues classes: escòria i cendres. La seva quantitat depèn de la naturalesa del sistema de combustió i dels continguts de cendres en els residus incinerats. Les cendres lleugeres procedeixen de sistemes de neteja secs per a la reducció de l'alliberació de partícules. Són també transportats a abocadors, encara que el seu reciclatge per a usos d'infraestructura és cada vegada més gran. Amb aquest sentit, millores en l'eficàcia de les tecnologies de rentat de gasos poden conduir a menors quantitats de cendres recollides.

La diferència entre la incineració i altres formes de tractament de residus radica en la transformació que aquests reben durant el procés, i fonamentalment en la naturalesa de les fases sòlida i gasosa que es produeixen.

Les característiques qualitatives que els residus de la incineració presenten depenen de la composició de la brossa. Aquesta es pot veure afectada per molts diversos factors, incloent-hi entre d'altres la situació econòmica de la zona i les estacions de l'any (Lisk, 1988).

Des del punt de vista toxicològic, els residus, sòlids o gasosos, de la incineració contenen entre d'altres dos conjunts d'espècies químiques de major importància; per una, les dioxines i els dibenzofurans, i per altra el format pels metalls.

## 1.2.- Emissions

### *PCDD/Fs*

Olie *et al.*, (1977) van ser els primer en informar sobre la formació de PCDD/Fs durant la incineració de residus sòlids municipals en un estudi realitzat en tres incineradores d'Holanda. Des de llavors, la síntesis *de novo* està considerada la primera font de compostos organohalogenats, incloent-hi dioxines i furans, durant la incineració de residus.

La formació de dioxines no depèn del catalitzador ni del contingut en clor ja que ambdós es troben en excés durant el procés d'incineració. En canvi, la quantitat de dioxines formades depèn completament de la incineració, a la vegada que del temps de residència i del flux del gas a 200-400°C a la zona de refredament.

Degut a la seva alta estabilitat tèrmica, PCDDs i PCDFs poden ser destruïts solament sota un adient temps de residència a una temperatura superior a 800°C. Si té lloc la seva formació, aquests compostos són parcialment emesos a l'aire i parcialment units als residus sòlids.

### *Metalls pesants*

Els metalls no són ni creats ni destruïts al procés d'incineració. La quantitat de metalls presents en els residus abans de la incineració, és la mateixa que la que podem trobar a posteriori, si sumem les quantitats de metalls presents en les cendres amb les emeses en forma de fums i gasos (Denison i Silbergeld, 1988).

Els metalls poden distribuir-se en diferents quantitats entre les cendres i les emissions gasoses (com compostos volàtils o com partícules), depenen del tipus de procés de les condicions a les que s'opera, i de la composició química i estat físic de la matèria original. Les emissions en particular tenen una gran variabilitat, no solament d'un procés a altre (depenen dels mètodes d'operació i tipologies), sinó que dintre d'un mateix procés, depenen de l'heterogeneïtat del material a tractar i de les fluctuacions en les condicions durant el procés.

La temperatura és un factor de gran influència en els sistemes d'incineració. Hi ha un increment de l'emissió a l'augmentar la temperatura d'incineració, arribant a una temperatura on s'assoleix un valor màxim, ja que la transferència de metall a la fase gasosa assoleix el seu valor límit. A partir d'una certa temperatura no és possible més transferència de metall a la fase gasosa. Els metalls més volàtils (p.e; Cd i Hg) no presenten grans variacions en l'emissió per l'augment de temperatura, ja que fins i tot a les temperatures més baixes d'incineració, la transferència de metall a la fase gasosa assoleix el seu valor límit.

### 1.3.- Legislació

Al començament, la majoria de les incineradores operaven amb uns baixos rendiments i provocaven una elevada contaminació. A partir dels anys 50, va començar la regulació de les emissions de contaminants atmosfèrics, i es van instal·lar els primers sistemes de control de la contaminació.

En els últims anys, les IRSU han estat objecte d'una gran controvèrsia a causa del risc potencial dels seus gasos d'emissió. Per aquest motiu s'han portat a terme diversos programes dirigits a investigar i controlar les emissions a l'atmosfera de les IRSU.

Les primeres regulacions en matèria d'emissions es van aplicar als EEUU al 1970, per la New Source Performance Standards (NSPS). Al 1991, l'Environmental Protection Agency (EPA) dels EEUU va emetre normes més estrictes limitant les emissions de metalls especialment tòxics com el cadmi, el plom i el mercuri.

Actualment la Unió Europea té establerts uns límits d'emissió que han de complir les plantes en els seus processos d'incineració. Específicament, la directiva 89/369/CEE regula el límit superior de les concentracions de les emissions d'incineradores de residus municipals. A Espanya, el decret RD 1088/92 s'ha fet ressò de la directiva comunitària. Posteriorment, el decret RD 1217/97 va modificar el RD 1088/92 i va introduir un límit d'emissió per PCDD/Fs en IRSU de 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, si el contingut de clor es superior al 1 %. Per altra banda, les emissions de metalls pesants per les plantes incineradores de residus va estar establerta també per la directiva comunitària (89/369/CE), on els límits d'emissió per als metalls pesants van quedar establerts de la següent manera: per a Pb+Cr+Cu+Mn, 5 mg/m<sup>3</sup>, per a Ni+As, 1 mg/m<sup>3</sup>, i per a Cd+Hg, 0.2 mg/m<sup>3</sup>. A Catalunya, el decret 332/94 recull la normativa comunitària.

Les plantes incineradores s'han anar adaptant poc a poc a aquesta legislació. En això, ha contribuït notablement la incorporació de tecnologies de combustió alternatives als forns de massa de combustió, com els de *llit fluidificat (fluidized bed combustors)*.

### 2.- Dioxines i furans (PCDD/Fs)

La família dels contaminants orgànics persistents (POPs) han centrat durant la última dècada una part important de la investigació mèdica medi ambiental, degut a la seva resistència a la degradació, a la seva tendència a la bioacumulació, i a la seva notable toxicitat. Aquestes propietats expliquen la seva capacitat d'estar presents, i del seu moviment, entre múltiples fases medi ambientals.

Els bifenils policlorats (PCBs) i els hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) són representants típics dels contaminants orgànics persistents. Els PCBs són molècules organoclorades que s'obtenen en la indústria per aplicacions que requereixen substàncies químiques amb un gran conjunt de diverses propietats fisico-químiques. Altrament hi han dos grups característics de compostos organoclorats: les dibenzo-p-dioxines (PCDD) i els dibenzofurans policlorats (PCDF). El públic en general i fins i tot la comunitat científica, han identificat aquests grups de substàncies amb el terme general de dioxines. Així, encara que no correspon amb un nom químic específic, és la forma comú de designar-los.

Tant les dioxines com els dibenzofurans formats als processos de combustió en presència de clor i en altres activitats industrials, són productes secundaris d'aquestes activitats: producció de PCBs, fenols i benzens, combustió d'hidrocarburs i de residus, cloració de la polpa de paper, així com molts altres processos que fan servir clor i matèria orgànica en alguna de les seves etapes.

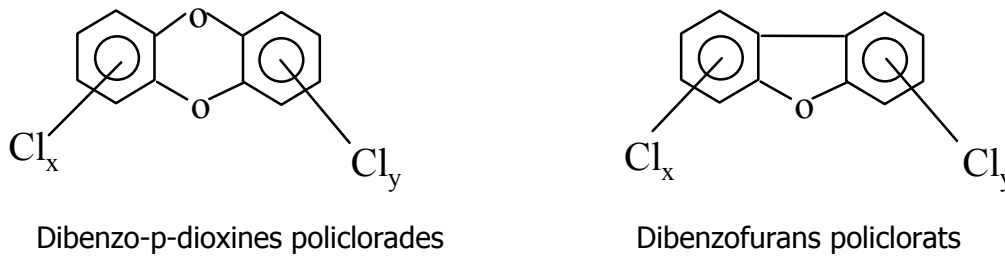
Els PCDD/Fs, són xenobiòtics d'extraordinari interès ambiental, donat el seu alt potencial tòxic (fins i tot a nivells molt baixos), la seva bioafinitat i la seva resistència a la degradació.

### **2.1.- Què són les dioxines?**

Les dibenzo-p-dioxines (PCDDs) policlorades i els dibenzofurans (PCDFs) són dos grups de compostos aromàtics que tenen una estructura plana tricíclica. Les PCDDs tenen dos anells de benzè units a través de dos àtoms d'oxigen. Als PCDFs, els dos anells de benzè estan units a través d'un únic àtom d'oxigen. Ambdós anells benzènics poden presentar diferent grau de cloració, ja que poden variar el número de clors en la molècula d'1 a 8 (en posicions de l'1 al 4, i del 6 al 9), donant lloc a diferents grups d'homòlegs: monoclorats, diclorats, triclorats, etc... Al mateix temps, per un mateix grau de cloració o grup d'homòlegs, els àtoms de clor poden trobar-se en diferents posicions dins de la molècula, donant lloc a diferents isòmers o congèneres (210 compostos individuals o congèneres, 75 dels quals són PCDDs i 135 PCDFs). La Figura 2.1 mostra l'estructura bàsica de les molècules de PCDD/Fs.

Encara que tots aquests compostos tenen un potencial tòxic important, les més tòxiques són les molècules 2,3,7,8-clorades (Poland i Knutson, 1982; Safe, 1986, 1990; De Vito i Birnbaum, 1994). La més coneguda i representativa és la 2,3,7,8-tetraclordibenzo-p-dioxina o TCDD. La TCDD és el membre més tòxic d'una classe de substàncies aromàtiques halogenades que a més a més de les dibenzo-p-dioxines policlorades, inclou també a les dioxines polibromades (PBDDs), els

dibenzofurans policlorats (PCDFs), els bifenils policlorats (PCBs), els naftalens, i els azo i azobencens.



**Figura 2.1.-** Estructures químiques de PCDDs i PCDFs.

## 2.2.- Factors d'equivalència tòxica (TEF) i Equivalents tòxics (TEQ)

El nombre i la posició dels substituents clor a les molècules de PCDD/PCDFs són els que determinen la toxicitat dels diversos compostos. La toxicitat individual pot variar fins i tot amb un valor relatiu de 1000 vegades, el que evidentment complica l'avaluació del risc de l'exposició ambiental, ja que el més normal és que es trobin formant barreges complexes.

Per aquestes raons, per simplificar la tasca avaluadora, es va definir el concepte de factor d'equivalència tòxica (TEF) per a cadascun dels congèneres que configuren les mescles. El concepte de TEF, desenvolupat als anys 80, proporciona un mètode relativament senzill d'avaluar la toxicitat de mescles complexes (Kutz *et al.*, 1990).

L'EPA el va catalogar d'útil per a l'estimació de la toxicitat de mescles de PCDDs i PCDFs. En realitat, els TEF són una mesura de la toxicitat relativa de cada congènere amb respecte a la TCDD congènere més tòxic al qui se li ha assignat un TEF igual a 1.0.

Pels 7 congèneres més tòxics de les dioxines i pels 10 furans més tòxics, els valors dels TEFs oscil·len entre 1 (TCDD) i 0.001 (octaclordibenzo-p-dioxina i octaclordibenzofurà) (Taula 2.1). Les altres 193 dioxines i dibenzofurans són molt menys tòxiques i la seva contribució a la toxicitat total d'una barreja es considera nul·la. Per això se'ls assigna un valor TEF=0 (Fiedler i Hutzinger, 1990; Safe, 1990; DOCE, 1994).

Si es disposa de dades de concentració de cada congènere específic, es pot calcular llavors el nomenat TEQ o Factor Equivalent Tòxic, multiplicant la concentració de cada component individual de la barreja pel seu respectiu TEF. Sumant a continuació tots els resultats s'obtindrà el TEQ global.

**Taula 2.1.-** Factors d'Equivalència Tòxica Internacionals de PCDDs i PCDFs.

<b>Estructura</b>	<b>I-TEF</b>
<b>Dioxines</b>	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
<b>Furans</b>	
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.001

### 2.3.- Tòxicitat de PCDD/Fs

Durant les últimes dècades s'han realitzat nombroses investigacions clíniques, epidemiològiques i toxicològiques sobre les dioxines, per tal de conèixer i identificar el risc i el mecanisme de la toxicitat sobre la salut humana. Les dioxines són inductores d'una varietat d'efectes tòxics, els quals afecten a la gran major part dels sistemes orgànics del cos humà. Els efectes més importants associats a l'exposició es produeixen en el sistema reproductiu, disfunció neurològica i dermatotoxicitat. S'han observat altres efectes en diversos animals, com mamífers, aus, peixos i en l'home. Així mateix, s'han documentat increments en les causes de mortalitat per causes específiques i una varietat de canvis subclínic en marcadors bioquímics d'humans (Rom, 1998).

És conegut que els efectes tòxics de PCDD/Fs sobre la salut humana van fer la seva entrada amb l'inici de la indústria de síntesis orgànica al segle S. XIX. El primer efecte documentat d'exposició a aquests contaminants va ser el cloracne, que consisteix en una dermatotoxicitat persistent i acneiforme, acompanyada amb freqüència per hiperpigmentació i hirutisme. En alguns casos, la clínica assumeix que hi ha una patologia o un conjunt de símptomes distintius d'una exposició específica a compostos tòxics en humans. Durant els primers anys del S.XX es va pensar que el cloracne era el signe distintiu de l'exposició a uns determinats contaminants que presentaven una estructura i mode de formació encara

desconegut. En conseqüència, es pensava que l'absència d'aquesta patologia era signe d'una absència significativa d'exposició de la població. Actualment, és conegut que no existeixen símptomes indicatius d'exposició a aquests contaminants. En efecte, al voltant de l'any 1940, amb motiu d'uns símptomes tòxics en el fetge, sistema muscular i esquelètic, sistema nerviós i la pell dels treballadors d'una fabrica de PCBs i naftalens policlorats, es va llançar la hipòtesi de que la causa eren unes impureses que es formaven durant el procés de síntesi d'aquestes substàncies quan es donaven els precursors moleculars en condicions adients.

Des d'aquest moment s'han portat a terme diversos estudis epidemiològics sobre els efectes de les dioxines sobre la salut de la població. Els estudis han estat generalment de tres tipus:

- Estudis retrospectius a "cohorts" de treballadors exposats a nivells relativament alts de dioxines, tant de forma aguda com crònica.
- Estudis "cas-control" a treballadors i altres persones exposades a productes contaminats, especialment productes químics per a l'agricultura.
- Estudi retrospectiu a veterans de Vietnam i persones no-ocupacionalment exposades a aquests compostos, com a resultat d'emissions industrials, descarrega de residus i exposició a aliments contaminats.

Aquests estudis han portat un consens d'evidència, no exempt de controvèrsia, sobre la correlació entre l'exposició humana a PCDD/Fs i un variat i ampli espectre d'efectes tòxics que afecten fonamentalment al sistema nerviós i reproductiu, així com increments en la mortalitat, especialment per càncer i malalties de cor. Aquest és el cas d'estudis amb cohorts de persones que van sofrir l'exposició a l'accident de Seveso (Bertazzi, 1991) i cohorts amb veterans de la guerra de Vietnam sotmesos a l'exposició a "l'Agent Orange" (Tamburro, 1992; Cordier *et al.*, 1993). En base a tots aquests resultats, l'Institut de Medicina Nord-americà ha publicat una classificació dels efectes nocius sobre la salut associada a l'exposició a TCDD segons el grau d'evidència:

1.- Evidència suficient d'associació: sarcoma de teixits (tous), limfomes tipus Hodgkin", cloracne.

2.- Evidència limitada i suggeriment d'associació: càncers de pulmó, tràquea i laringe, càncer de pròstata, mieloma múltiple, *spina bifida*, porfíria adquirida.



3.- Evidència insuficient o inadequada d'associacions: càncers hepatobiliars, càncer nasal i nasofaríngic, càncer d'ossos, càncer de pell, càncer de mama, càncer de ronyó, càncer de testicles, leucèmia, aborts espontanis, defectes al naixement, càncers infantils, infertilitat masculina, desordres cognitius i neuropsiquiàtics, disfunció motora/coordinadora, desordres al sistema immunològic, desordres circulatoris, i desordres respiratoris.

Malgrat això, no tots els investigadors estan d'acord amb aquestes associacions (Moore *et al.*, 1993). Influeix sens dubte la impossibilitat de poder conèixer els paràmetres dosi-resposta dels efectes tòxics de les PCDD/Fs per limitacions de la instrumentació, com és el cas de la dosimetria i tòxico-cinètica. També contribueix l'absència de regles d'harmonització i de procediments de validació dels resultats que procedeixen de diferents laboratoris, la qual cosa condueix en molts casos a determinacions poc reproduïbles.

En aquest context, la majoria dels responsables polítics de la salut pública aboquen per una aproximació molt prudent en aquest problema de l'estimació de risc per dioxines. Diversos països han imposat regulacions medi ambientals dirigides a la màxima reducció de les exposicions. En aquest sentit, s'han iniciat programes dirigits a verificar l'eficàcia d'aquestes mesures reguladores i a estudiar l'evolució en el temps d'aquest contaminants.

Per altra banda, l'experimentació animal sembla assenyalar que els efectes tòxics de les dioxines són independents de la via d'exposició i del tipus d'aquesta (aguda o perllongada). El grau de toxicitat depèn però, del contingut global de l'organisme. Donat que la vida mitjana de la TCDD és d'uns 5 a 10 anys, una dosi o exposició única a TCDD suposarà per la seva acumulació, una font d'exposició durant un llarg període.

Recentment, la TCDD va ser declarada per la IARC (International Agency for Research of Cancer) com a conegut agent cancerígen per l'home, grup I (IARC, 1997).

#### **2.4.- Principals fonts d'emissió**

Les dioxines i furans són substàncies que no es produeixen intencionadament, sinó que es formen en quantitats traça com productes secundaris de varis processos antropogènics de combustió i químics. Encara que les fonts de combustió no antropogèniques com els incendis forestals, han estat sempre una font natural de PCDD/Fs, els nivells de fons associats amb processos pre-industrials (abans de 1940) poden considerar-se menyspreables si es comparen amb aquells que resulten

d'activitats industrials recents (Czuczwa i Hites, 1986; Clement i Tashiro, 1991; Kjeller *et al.*, 1991; Beurskens *et al.*, 1993; Jones i Alcock, 1996). Cal destacar que exceptuant les petites quantitats emprades per la recerca i per elaborar patrons analítics, no hi ha cap altre tipus de potencial aplicació per aquestes molècules (Meharg i Osborn, 1995).

Les dioxines procedents de fonts primàries són aquelles que s'han format en processos tèrmics i industrials. Degut a la seva estabilitat física, química i biològica, les PCDD/Fs formades en les fonts primàries poden ser transferides a altres fases o matrius i entrar al medi ambient. Les fonts secundaries, també anomenades reservoris, són aquelles fases del medi ambient on s'acumulen les PCDD/Fs. Des de les fonts secundaries aquests contaminants poden ser transferits a altres compartiments.

Els processos de generació de les fonts primàries de PCDD/Fs són de tres tipus: tèrmics, químics i biològics. Mentre que el primer produeix dioxines per la suma de condicions tèrmiques adients i precursors clorats, els altres estan associats a la producció de compostos organoclorats. Per últim, encara que determinades reaccions enzimàtiques poden generar PCDD/Fs per dimerització de clorfenols, es poden considerar insignificants en comparació amb les fonts químiques i tèrmiques.

Segons la naturalesa del substrat que acumulen les PCDD/Fs, les fonts secundaries són de dos tipus: de productes i de medi ambient. Els reservoris de productes inclouen la fusta tractada amb PCP, transformadors i condensadors que contenen PCB, paper, PVC, teixits, fangs de depuradora i compost. Els reservoris del medi ambient són bàsicament els sòls, sediments i vegetació.

En aquest sentit, Fiedler *et al.* (1990) distingeixen les diferents fonts de PCDD/Fs dins de tres categories:

1.- Formació durant els processos tèrmics de combustió i incineració. Aquesta categoria inclou incineradores de residus sòlids industrials (IRSI), incineradores de material hospitalari, combustió de fangs de depuradores, reciclatge de metalls, combustió en automòbils, combustió de fuels en indústria i domicilis, incendis forestals, consum de cigars, i focs accidentals de materials que contenen PCBs i PVC.

2.- Formació com productes secundaris de processos de la indústria química, la indústria de paper i polpa, processos metal·lúrgics, processos de reactivació de carbó granular, i rentat en sec.

3.- Mobilització de dioxines des de fonts secundaries com àrees contaminades via lixiviats, i aplicació de fangs de depuradores per a la fertilització de sòls.

### **2.5.- Mecanismes de formació de PCDD/Fs**

Els processos pels quals les PCDD/Fs es formen durant la incineració no estant totalment entesos. Molta de la informació sobre la formació de PCDD/Fs durant el procés de combustió han estat obtinguts des d'experiments de laboratori, sistema d'escala pilot i IRSU. Fiedler (1998) ha proposat tres mecanismes per explicar la formació de dioxines i furans en els processos industrials:

1.- Les PCDD/Fs estan presents en els productes d'entrada, i són incompletament destruïts o transformats durant la combustió (e.x., es suposa que per a una incineradora de residus sòlids hi entren al voltant de 6-50 ng I-TEQ/ kg de residu).

2.- Les PCDD/FS són generades a partir de precursors clorats relacionats, també anomenats predioxines, com els bifenils policlorats (PCBs), fenols clorats i benzens clorats.

3.- Les PCDD/Fs es formen via síntesis *de novo*, a partir de compostos d'estructura química no pareguda com el clorur de polivinil (PVC) i altres compostos clorocarbonats; o a partir de compostos no clorats com el polièster, cel·lulosa, lignina, carbó i partícules de carbó en presencia de donants de clor.

Encara que les tres possibilitats mencionades poden ocorre, estudis recents han mostrat que les opcions 2 i 3 dominen sobre l'opció 1.

Encara que s'han realitzat moltes investigacions per estudiar els mecanismes i condicions de formació de PCDD/Fs en els processos de combustió, no existeix encara una evidència clara. S'han identificat alguns paràmetres que influeixen en la formació de PCDD/F: temperatura, precursors, relació clor/sofre, espècies clorades, oxigen, metalls i dipòsits.

### **2.6.- Transport i transformacions de PCDD/Fs**

Les PCDD/Fs són compostos estables en condicions ambientals normals, i per això perduren llarg temps en la naturalesa. Tanmateix, des del mateix moment en que són alliberats al medi ambient, es veuen sotmesos a una sèrie de factors d'ordre físic, químic i biològic a través dels quals poden experimentar una gran varietat de processos que originaran una redistribució d'aquests en tots els ecosistemes, de tal manera que poden transferir-se inalterats o amb lleus modificacions, fins substrats molt allunyats del seu lloc d'origen. En realitat PCDD/Fs han estat trobades arreu

del mon, pràcticament en tots els compartiments dels sistemes abiòtics i biòtics, incloent aire, sòls, aigua, sediments, peixos, crustacis, moluscles, llet de vaca, carn, vegetació, així com en sang humana, llet i teixit adipós (Fieldler *et al.*, 1990; Rappe i Kjeller, 1987; van der Berg *et al.*, 1985; WHO, 1989). A més a més, a l'entrar en les cadenes tròfiques, tendeixen a concentrar-se en els consumidors d'ordre superior que, al ser els que presenten unes tasses de renovació més baixes, són els que reben un impacte comparativament més intens que els representants dels nivells inferiors de l'organització, els quals presenten unes tasses de renovació molt altes.

Els nivells, patrons d'isòmers, i els perfils del congèneres en mostres ambientals són en alguns casos influenciats per fonts locals, mentre que en altres es troba una composició dels nivells de fons. Aquestes diferències no poden ser sempre explicades. Les emissions de PCDD/Fs a l'aire poden ser transportades a llargues distàncies i poden afectar el medi ambient molt lluny de la font emissora.

La dinàmica d'aquests contaminants en el medi es centra bàsicament en els mecanismes de transport i transformació. Els processos de transport impliquen únicament mecanismes físics o biològics que donen lloc a transferència entre diferents sistemes (aire-sòl, sòl-aigua, etc.). Entre ells podríem citar: la deposició atmosfèrica, la volatilització, la sedimentació, l'erosió, la lixiviació, la bioacumulació i la bioconcentració. En quant als processos de transformació, són processos físics, químics o bioquímics que impliquen la modificació de l'estructura química d'aquests compostos i que, per tant, contribueixen a la seva degradació ambiental. Malgrat això, s'ha de dir que aquest processos ocorren molt lentament en condicions ambientals normals donada la gran estabilitat fisico-química de les dioxines i furans. Entre ells podríem citar: la fotòlisi, la biodegradació i la degradació química (Eljarrat, 1999).

El transport i el comportament medi ambiental dels congèneres individuals és fortament afectat per propietats fisico-químiques com volatilització, solubilitat aquosa i lipoafinitat. Els congèneres menys clorats posseeixen comparativament una pressió de vapor i una solubilitat a l'aigua més gran que els congèneres més clorats, mentre que els compostos amb una cloració més alta són més lipofílics. Aquestes diferències tenen un gran efecte en la distribució dels congèneres individuals entre els diferents compartiments mediambientals

### **Aire**

Els fluxos d'entrada de PCDD/Fs a l'aire són fonamentalment les emissions de fonts primàries i el transport de masses d'aire procedents de regions llunyanes. Per altra

banda, els processos de pèrdua de PCDD/Fs al sistema atmosfèric són el de deposició, i de transformació química (Lohmann *et al.*, 1999).

Les dioxines poden ser transportades a grans distàncies per l'acció del vent. Es per això que resulta possible sovint trobar nivells diferents del "zero" a zones molt allunyades de cap font coneguda d'emissió. Altrament, l'eliminació atmosfèrica de les dioxines pot tenir lloc per la pluja o senzillament per acció de la humitat, depositant-se a sòls, aigües i vegetals; atribuint-se als sòls el paper de principal col·lector d'aquestes substàncies (Clarke *et al.*, 1994; Vartiainen *et al.*, 1995).

El transport de dioxines i furans en l'atmosfera està principalment governat per la distribució gas/partícules. La deposició seca i humida, la fotòlisi i les reaccions amb radicals OH actuen de forma diferent en gasos i partícules enllaçats a PCDD/Fs. Solament les PCDD/Fs en la fase gasosa es creu que poden sofrir reaccions de degradació, mentre les propietats de partícules determinen el transport de les PCDD/Fs enllaçades a partícules. Hi ha poques dades sobre la distribució gas/partícula probablement per les dificultats analítiques de determinar nivells ultra-traces a l'aire.

En general, l'enllaç a partícules sembla ser una funció de la pressió de vapor dels compostos i de l'àrea superficial de la partícula disponible. Degut a la dependència de la pressió de vapor a la temperatura, la relació gas/partícules mostrarà una variació diària i estacional. A causa de la seva complexitat, els fluxos de deposició es troben encara poc estudiats. Això, dificulta els intents d'entendre, quantificar, i modelar el seu cicle

global i la seva entrada en les cadenes alimentaries. D'una forma resumida és pot dir que la complexitat dels processos de deposició es deuen a que:

1.- Aquests compostos poden presentar-se a l'aire en fase vapor o en fase particulada. Això determina els dos tipus de processos de deposició, deposició seca gasosa i deposició humida de partícules.

2.- La distribució fase vapor/particulada està notablement influenciada per les condicions ambientals, en especial per la temperatura.

3.- Les PCDD/Fs poden estar subjectes a volatilització des de superfícies terrestres o aquàtiques. Això dificulta els intents d'obtenir mesures de flux de deposició.

4.- Les dioxines poden estar subjectes a degradació en l'atmosfera o en les superfícies on s'han dipositat.

5.- Les formes particulades poden associar-se a aerosols de diferents tamanys i propietats.

Per tant, un coneixement del comportament de la distribució en l'atmosfera dels compostos que s'estudien, és essencial per entendre els itineraris, mecanismes de degradació, processos de deposició i les formes d'entrada en la cadena alimentaria.

El model millor establert de transformacions químiques de PCDD/Fs a l'aire és la reacció amb els radicals OH. Altres tipus de possibles transformacions, com la hidròlisi i la fotòlisi, tendeixen a tenir velocitats molt lentes, i són especialment difícils de quantificar (Wania i Mackay, 1999).

### **Sòls**

Les característiques d'alta lipofilitat, baixa solubilitat, baixa volatilitat i alta capacitat de ser absorbits sobre partícules i superfícies, han contribuït a que, durant un període de varies dècades, les PCDD/Fs hagin estat acumulades en els sòls provinents de diferents medis. En concret, la part més gran procedeix de l'atmosfera a través dels fenòmens de deposició seca i humida. La concentració en els sòls és una variable important per a l'estimació de l'assimilació d'aquests contaminants en les plantes i teixits animals, i per a l'estimació de la capacitat d'exposició a través de la ingesta de sòl. La lixiviació, la volatilització i l'arrossegament degut a l'aigua, són processos físics de pèrdua de PCDD/Fs del sòl (Eduljee i Gair, 1996).

Per altra banda, la biodegradació de les dioxines és considerada nul·la, així com també ho és la degradació química via hidròlisi u oxidació a terres i aigües. La vida mitjana de la TCDD a terra és superior als deu anys. Es per això que el terra es converteix en una mena de reservori des d'on es contaminen altres medis.

Les dioxines semblen ser força ubiqües als sòls, mentre que a les aigües superficials i en aire les concentracions solen ser molt baixes (Zook i Rappe, 1994). Els sòls constitueixen un important reservori de PCDDs i PCDFs. A part de l'emissió atmosfèrica directa, l'evaporació des de les aigües i els sòls suposa una font addicional de contaminació medi ambiental (Pohl i Holler, 1995).

### **Vegetals**

Diversos estudis sobre la contaminació de PCDD/Fs en vegetals han conclòs que existeixen tres fluxos bàsics d'entrada (Eduljee i Gair, 1996; Harrad i Smith, 1997):

- 1.- Deposició seca i humida sobre la planta
- 2.- Transferència aire-planta de la fase gasosa
- 3.- Transport a través de les arrels

El valor de la deposició seca és funció de les concentracions totals de PCDD/Fs en l'aire i de les velocitats de deposició de partícules específiques per a cada congènere. A més a més de dependre de la concentració en l'aire de cada congènere, la deposició humida depèn bàsicament de les velocitat de precipitació anual. Així mateix, la transferència aire-planta de la fase gasosa és funció de la concentració total a l'aire i dels factors de transferència aire-planta específics per a cada congènere. Diversos estudis han indicat que aquest procés és la ruta dominant d'entrada de PCDD/Fs en les plantes que sobresurten del sòl. Altrament, el flux d'assimilació per les arrels depèn de les concentracions en el sòl i d'uns factors de bioconcentració sòl-arrel per a cada congènere. La deposició de partícules i dels propis vapors a les plantes, afavoreix l'entrada de les dioxines en la cadena alimentària (Harrad i Jones, 1992; Rappe, 1992). Cal recordar que l'exposició humana a través de la dieta pot ser cents o milers de vegades superior a la procedent de la inhalació. Per això, la dieta és de gran importància quan es valora el risc de l'exposició a aquest tipus de compostos (Lorber *et al.*, 1994; Startin, 1994; Fries, 1995).

## **2.7.- Accidents recents per dioxines**

En l'àmbit medi ambiental, han estat solament tres els episodis perfectament identificats fins al moment actual d'exposicions massives a dioxines: l'accident de Seveso, l'Operació "Ranch Hand" i l'enomenada crisi belga.

### **Seveso**

Al 1976, va haver-hi el primer accident químic massiu amb dioxines. Aquest va tenir lloc en una planta química prop de la ciutat de Seveso, Itàlia. Una reacció exotèrmica incontrolada durant la fabricació de pentaclorofenol va produir un súbit alliberament d'un núvol de substàncies químiques que va afectar greument a la vegetació, ocells i animals de granja. Al mateix temps les persones que es trobaven en la ruta d'exposició del núvol tòxic van sofrir nàusees, cefalees i irritació ocular, mentre que alguns nens van haver d'estar traslladats a hospitals locals degut a l'aparició de lesions cutànies en aquelles parts on van resultar exposats. La presència de TCDD com principal component del núvol tòxic es va conèixer als 10 dies de l'accident. La por sobre la salut dels residents locals, resultava justificada donada la coneguda toxicitat de TCDD en animals, i la seva capacitat per provocar

càncer sota condicions experimentals. S'ha de destacar que en aquells anys era molt poca la informació disponible sobre els efectes de la TCDD en éssers humans, i molt especialment darrere una exposició ambiental.

### **Operació "Ranch Hand"**

Durant la guerra del Vietnam (anys 1960-70), els veterans van fer servir el "gas taronja" (Orange Agent) per a la fumigació amb herbicides del Vietnam. Aquests herbicides estaven malauradament contaminats amb TCDD. Els estudis epidemiològics que s'han portat a terme després d'aquest fet no han estat especialment rellevants. No s'ha trobat una relació amb la prevalença de càncer dels veterans, no és va trobar tampoc cap evidència consistent de l'existència d'un gradient dosi de TCDD/resposta, ni d'increments estadísticament significatius en el número de càncers en el grup més exposat a TCDD. Així mateix, tampoc es van trobar casos de cloracne, fet que porta a la conclusió de que l'exposició de TCDD durant l'operació "Ranch Hand" va resultar insuficient per a produir cloracne, o que encara que l'exposició va poder haver causat aquest trastorn dèrmic, el problema es va resoldre espontàniament, resultant al moment de la investigació ja totalment resolt.

### **Crisi belga**

Durant 1999, es va disparar a Europa una gran alarma sanitària, relacionada amb l'exposició a dioxines. Es van detectar un important número de casos d'intoxicació en animals de varies granges avícoles belgues. El primer símptoma va estar un sobtat descens en la producció d'ous, seguit unes setmanes més tard per una notable reducció en el número d'incubacions positives, una reducció en l'augment de pes dels pollets, així com un increment en la mortalitat dels mateixos. Les anàlisis dels nivells de dioxines en la carn de pollastre i en la seva dieta, van revelar elevades concentracions de dioxines, arribant a la conclusió que aquestes s'havien propagat a través dels pinsos, que s'havien elaborat a partir de grasses contaminades per PCBs.

### **2.8.- Propietats fisico-químiques**

Per a poder realitzar una correcta estimació de l'exposició és necessari determinar les vies medi ambientals i determinar les velocitats i l'extensió d'una exposició. Aquesta tasca requereix una exactitud de les propietats fisico-químiques, ja que aquestes dades controlen la distribució entre aire, aigua, sòls, sediments i biota; i així determinen el medi principal d'acumulació i la velocitat de transferència. Algunes de les propietats claus són la solubilitat a l'aigua, el coeficient de partició octanol-aigua, la pressió de vapor i la constant de Henry.



Donada la similitud estructural entre PCDDs i PCDFs, ambdues famílies representen propietats fisico-químiques generals similars: són sòlid cristal·lins i incolora a temperatura ambient, amb punts de fusió i ebullició relativament elevats i pressions de vapor baixes. Són molt estables tèrmicament, i solament és descomponen a temperatures per sobre dels 700°C. Són bastant inerts químicament, encara que són sensibles a la radiació UV i a la llum solar, i en condicions apropiades experimenten reaccions de fotodegradació. Una altra característica d'aquests compostos és la seva lipofilia, presentant una gran insolubilitat en aigua i una discreta solubilitat en la majoria de dissolvents orgànics, particularment hidrocarburs i dissolvents clorats.

Propietats bàsiques com punt de fusió, punt d'ebullició, pressió de vapor han estat determinat per als diferents congèneres. En general, el valor d'aquests paràmetres mostra una gran variació depenent del grau de cloració, però també depenent de la substitució. Per exemple, el punt de fusió de la 2,3,7,8-TCDD i de l'OCDD són 305-306°C i 325-326°C, respectivament. Les diferències vistes pel punt de fusió són uns bons exemples de la variació en multitud de propietats. Sovint mostren una gran variació dins un grup d'homòlegs, en alguns casos fins i tot més gran que entre grups (Eljarrat, 1999). Les constants de partició octanol-aigua ( $K_{ow}$ ), l'índex de lipofilitat d'un compost més freqüentment emprat, són els valors més alts reportats per a un compost medi ambiental orgànic. El log  $K_{ow}$  augmenta amb el nivell de cloració i està dins del rang 6.8 (2,3,7,8-TCDD) a 8.2 (OCDD). Això implica que aquests compostos es distribuïran fortament entre els sòls, sediments i fangs, i que tenen una gran afinitat per greixos i olis. Per altra banda, són difícilment solubles en aigua. La seva solubilitat decreix amb l'augment en el número d'àtoms clorats i varia des de menys d'1 pg/l per l'OCDD a aproximadament 20 ng/l per la 2,3,7,8-TCDD. Per contra, la volatilitat decreix a l'augmentar el número d'àtoms de clor. Altrament, l'estabilitat química unida a la lipofilia, fa que aquests contaminants siguin susceptibles a bioconcentrar-se i biomagnificar-se podent-se trobar en tots els nivells de la cadena tròfica, i per tant arribar a l'home (Tysklind, 1993).

Per altra banda, la notable estabilitat química de les PCDD/Fs front a altres compostos fortament oxidants, reductors, àcids, bàsics, i agents biològics, explica que experimenten transports en l'aire fins a llargues distàncies sense modificar la seva estructura química. Malgrat això, en la bibliografia existeix molta incertesa sobre la importància de les degradacions fotolítiques i les reaccions amb radicals hidròxid, però es conegut que les espècies amb menys àtoms de clor són més susceptibles a la degradació atmosfèrica que els que tenen una més gran cloració (Lee *et al.*, 1999).

Una ampla revisió de la disponibilitat de dades físico-químiques ha estat feta per Shiu *et al.*, (1988), Hawker i Conell (1988), Mackay *et al.*, (1992) i Holmes i Harrison, (1993).

### **3.- Metalls Pesants**

Els metalls pesants juguen un paper important en els éssers vius. Unes vegades per ser part fonamental de les funcions fisiològiques dels mateixos i altres per actuar com a potents tòxics. D'entre els metalls, alguns són oligoelements; és a dir, imprescindibles pel manteniment dels sistemes bioquímics dels éssers vius (inclòs l'home): manganès (Mn), crom (Cr), zinc (Zn), coure (Cu), etc. Altres, pel contrari, acostumen a trobar-se en els éssers vius per estar àmpliament distribuïts en la escorça terrestre: plom (Pb), níquel (Ni), vanadi (V), mercuri (Hg), cadmi (Cd), etc.

Independentment dels nivells de metalls en la naturalesa, l'activitat humana i concretament els processos industrials, són sens dubte, la font més gran d'exposició ambiental als metalls pesants. Encara que habitualment la font més important és de tipus ocupacional, l'extensa difusió de molts d'aquests elements fa que la població general es trobi exposada per l'aire, el sòl o els diferents grups d'aliments.

Donat el caràcter acumulatiu i de permanència dels metalls, aquests es troben no tan sols en diversos compartiments ambientals sinó també en l'organisme humà. Així, alliberaments prolongats, encara que a baixos nivells, poden incrementar de manera substancial les concentracions de metalls en l'home. Un exemple ben conegut ha estat la forta correlació existent entre les emissions de plom pels vehicles que utilitzen gasolines que contenen aquest element, i els nivells tissulars de la població (Schuhmacher *et al.*, 1996).

En les avaluacions dels riscos potencials que sobre la salut pública poden representar les emissions medi ambientals associades a incineradores, es pot veure com la major part d'estudis fets arreu del món s'han centrat en metalls, compostos semivolàtils i compostos volàtils. Pel que fa al cas concret de les incineradores de residus urbans, les diverses revisions indiquen que els metalls, i molt especialment el cadmi i el crom, comporten com les dioxines un risc significatiu, mentre que compostos semivolàtils com el benzoantracè, els ftalats, o el 2,4,6-triclorfenol solament han estat detectats a baixos nivells (Sedman i Esparza, 1991).

Quantitativament, d'entre els continguts de les emissions de les plantes incineradores de residus sòlids urbans, les substàncies més importants tant pel seu impacte ambiental com pel seu impacte sobre la salut són les dioxines i els metalls pesants, tots ells més o menys tòxics. Especialment destaquen per la seva toxicitat

el plom, el cadmi, l'arsènic, el mercuri, el seleni i el beril·li, encara que també s'han identificat a les emissions gasoses o sòlides, el níquel, el gal·li, el tal·li, el zinc, el coure, l'alumini i el manganès entre d'altres.

L'alta biodisponibilitat dels metalls als productes de la incineració és deguda a diversos fenòmens associats a la pròpia combustió. Encara que estiguin freqüentment immersos i bloquejats per la massa dels residus, diversos metalls tòxics són volatilitzats i condensen damunt de les partícules de cendres volants. La concentració augmenta si disminueix la grandària de la partícula. Aquestes partícules si no són retingudes i surten per la xemeneia, tenen una grandària respirable i poden ser ingerides (Brunner i Monch, 1986; Lisk, 1988).

Els residus urbans contenen metalls, principalment a la porció inorgànica. La major part d'aquests es mantenen inerts durant la combustió i passen a formar part de les cendres. Per altra part, les espècies metàl·liques poden reaccionar formant nous compostos tals com clorurs, fluorurs o òxids. Aquests nous compostos són algunes vegades més volàtils que les mateixes espècies originals, ja que la presència de clor pot afectar la volatilitat de les espècies metàl·liques. Això és especialment cert pel plom i el níquel, ja que els clorurs d'aquests metalls són més volàtils que les espècies sense clor. A la Taula 3.1. podem observar les temperatures de volatilització dels diferents metalls en presència o absència d'un 10% de clor.

**Taula 3.1.-** Temperatures (°C) de volatilització en funció de la presència de clor.

Metall	Sense Clor		Amb 10% de Clor	
	Temperatura	Espècie principal	Temperatura	Espècie principal
	1613	CrO <sub>2</sub> /CrO <sub>3</sub>	1611	CrO <sub>2</sub> /CrO <sub>3</sub>
Crom				
Níquel	1210	Ni(OH) <sub>2</sub>	693	NiCl <sub>2</sub>
Beril·li	1054	Be(OH) <sub>2</sub>	1054	Be(OH) <sub>2</sub>
Plata	904	Ag	627	AgCl
Bari	849	Ba(OH) <sub>2</sub>	904	BaCl <sub>2</sub>
Tal·li	721	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138	TlOH
Antimoni	660	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	660	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Plom	627	Pb	-15	PbCl <sub>4</sub>
Seleni	318	SeO <sub>2</sub>	318	SeO <sub>2</sub>
Cadmi	214	Cd	214	Cd
Arsènic	32	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mercuri	14	Hg	14	Hg

Elements tals com l'alumini, el calci o el titani, deriven de forma majoritària de la pols, el fang o les brutícies que es troben al paper, mentre que els diaris són una font important de ferro, plom i zinc. La combustió de PVCs (clorurs de polivinil)

allibera HCl, el qual pot incrementar força la corrosió dels components de la incineració. També, clorurs volàtils d'elements tals com arsènic, cadmi, níquel, plom, antimoni i zinc són formats durant la combustió.

Un dels elements més volàtils i tòxics dels residus urbans és el mercuri. S'estima que més d'un 80% del Hg s'allibera a la fase gasosa en forma de compostos com els halurs (Bergström, 1986; Metzger i Braun 1987; Vogg *et al.*, 1986). Evidentment, al combustible de les incineradores a més a més del paper, s'hi troben residus orgànics d'aliments, plàstics, productes tèxtils, pells, cauxú, fusta, etc., els quals estan en diversos percentatges a cada zona, i a la vegada, contenen diverses proporcions de metalls (Bache *et al.*, 1991; Mumma *et al.*, 1990).

A continuació es presenta una breu descripció dels metalls pesats avaluats en el present estudi: arsènic (As), beril·li (Be), cadmi (Cd), crom (Cr), manganès (Mn), mercuri (Hg), níquel (Ni), plom (Pb), estany (Sn) tal·li (Tl), vanadi (V), i zinc (Zn).

### **3.1.- Arsènic**

L'arsènic està classificat com metal·loide, té propietats de metall i no metall i presenta una alta reactivitat química. A la naturalesa es troba normalment present a l'escorça terrestre. La forma principal al medi ambient és com arsènic inorgànic.

L'arsènic metàl·lic és utilitzat en la producció de semiconductors i com components d'aliatges que incrementen la seva força. Els compostos d'arsènic són utilitzats pel refinament i decoloració en la indústria del vidre.

En quantitats traça, l'arsènic i els seus compostos són ubics al medi ambient. Fonts natural d'emissions d'arsènic inclouen el resultat de metilacions biològiques, i activitats volcàniques, on la principal entrada antropogènica és deguda a la fundició del coure i a la combustió de carbó.

L'arsènic alliberat per l'activitat industrial implica la pol·lució i la contaminació de l'aire i del sòl. L'home pot entrar en contacte amb aquest element per diferents vies, principalment per inhalació i ingesta tant d'aigua com d'aliments. La quantitat d'arsènic inhalat en àrees urbanes és generalment d'uns 0.1 µg/dia, però pot arribar a assolir valors de fins i tot 20 mg prop de fonts industrials emissores d'aquest element. La concentració d'arsènic a l'aigua de beguda depèn de la zona d'estudi, generalment no excedeix de 0.01 mg/l, però existeixen zones amb molta pol·lució o amb un alt contingut d'arsènic natural.

Amb excepció dels productes del mar, els nivells d'arsènic als aliments de consum humà són generalment baixos. Els peixos i crustacis són els aliments amb un nivell

més alt d'arsènic, normalment en forma d'arsenobetaina. Tanmateix, cal destacar que aquest és arsènic orgànic, molt menys tòxic que l'inorgànic.

Els compostos arsenicals els trobem amplament distribuïts en un gran ventall d'ocupacions: fonedors, fabricants i usuaris de pesticides i de protectors de la fusta, manipuladors d'additius alimentaris per a les ovelles, fabricants d'objectes de vidre, empleats d'algunes indústries químiques, d'aliatges, de semiconductors, taxidermistes, etc. (La Dou, 1986). A l'ambient laboral, els compostos inorgànics d'arsènic, tals com el triòxid d'arsènic són absorbits per inhalació de la pols de l'ambient. Els compostos orgànics d'arsènic, com els pesticides, tenen major capacitat per entrar per la pell que els derivats inorgànics, ja que tenen una major lipofília.

La via oral només sol tenir rellevància no ocupacional, particularment per ingesta d'aigües contaminades per l'home o de manera natural. La ingesta d'aliments que tenen un contingut naturalment alt d'arsènic, especialment el peix, és també una ruta major d'exposició, encara que les espècies químiques presents en el peix són relativament poc tòxiques al ser formes orgàniques.

L'exposició ambiental està documentada per via inhalatòria entre els residents de les rodalies (a sotavent) d'indústries que emeten l'element, tals com les fonerries d'arsènic. A la Taula 3.2 podem observar algunes de les formes químiques en que es presenta l'arsènic inorgànic i alguns dels llocs més usuals d'exposició.

**Taula 3.2.-** Formes químiques de l'arsènic inorgànic.

Nom	Fórmula química	Lloc d'exposició
Triòxid d'arsènic	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fonerries/usos industrials
Pentòxid d'arsènic	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fonerries/usos industrials
Arsina	AsH <sub>3</sub>	Fabricació de semiconductors, formació accidental
Arseniur de gal·li	GaAs	Fabricació de semiconductors

### 3.2.- Beril·li

El beril·li és un metall lleuger, transparent als raigs X. Presenta propietats alentitzadores dels neutrons que fan que s'utilitzi com part integrant dels míssils nuclears i en la recerca nuclear aplicada. Dóna propietats de duresa i resistència al formar aliatges amb altres metalls, en especial amb el coure.

L'òxid de beril·li és una sal insoluble amb una gran conductivitat per la calor que el fa útil com component d'algunes ceràmiques i per la fabricació de xips.

L'exposició al beril·li té lloc a les indústries de material nuclear, de ceràmiques i d'extracció metal·lúrgica. Els treballadors del sector del metall, els manipuladors d'aliatges, com per exemple els tècnics dentistes, poden resultar exposats (Habberman *et al.*, 1993).

La malaltia per beril·li és una reacció d'hipersensibilitat immunològica. La major part dels treballadors exposats quasi mai desenvolupen malalties pulmonars, i els que ho fan, sol ser després d'un llarg període de latència que dificulta la reconstrucció de la història retrospectiva de l'exposició. Per altra banda, han desenvolupat malaltia persones lleument exposades i de vegades durant períodes de temps realment curts. Entre els malalts per exposició al beril·li no es pot trobar correlació entre el contingut de metall als teixits i la severitat del procés patològic.

Els casos d'intoxicació a partir d'exposicions mediambientals han tingut lloc entre els habitants de zones poblades properes a factories d'extracció de beril·li o entre mestresses de casa exposades a la pols de la roba laboral de treballadors de la indústria específica.

### **3.3.- Cadmi**

El cadmi és un metall que es troba de forma natural a la escorça terrestre, generalment en forma d'òxids, sulfurs o clorurs. El cadmi és un element ubicu, però a la vegada molt rar, sent la seva concentració molt variable depenent de la zona estudiada, oscil·lant entre 1 i 100 ppm. El cadmi es genera com subproducte al fondre altres metalls com el zinc, el coure o el plom. Té una excel·lent resistència a la corrosió. Per això, un gran percentatge de la quantitat que es consumeix s'utilitza per protegir (galvanitzar, etc.) altres metalls. La seva extracció comercial va començar al principi del segle XX. El principal ús d'aquest metall és en la manufacturació de pigments per a la fabricació de pintures i plàstics, com a estabilitzadors d'aquest últims, i en la manufacturació de bateries alcalines.

El cadmi present a l'atmosfera deriva principalment de l'activitat industrial, de la combustió de carbó i de la incineració de residus sòlid urbans, podent les partícules d'aquest metall recórrer grans distàncies abans de dipositar-se al terra.

La principal font natural de cadmi a l'atmosfera és l'activitat volcànica. Altres contribucions als nivells de fons atmosfèrics són l'escuma dels oceans, els incendis forestals i l'alliberació de partícules enriquides en aquest metall des de la vegetació terrestre. Les fonts més importants antropogèniques de la concentració de cadmi a l'atmosfera són les mines de metalls no-ferrossos, foneries i refineries i la manufacturació de articles que contenen cadmi. Per altre banda, la incineració de

residus, així com el consum de carbó i altres materials que contenen cadmi com a component natural, contribueixen a la concentració d'aquest metall a l'atmosfera.

L'exposició de l'home acostuma a ser per inhalació al lloc de treball. En persones no exposades ocupacionalment l'exposició és a través de l'aire contaminat per diverses fonts d'emissió. Altrament, la concentració de cadmi als cigarrets és d'1 a 2 µg de cadmi per unitat i l'absorció es xifra en un 10%. Per això, normalment els fumadors tenen un contingut corporal total bastant superior als no fumadors.

L'absorció d'aquest metall per la pell és mínima. L'absorció gastrointestinal és del 5% de la quantitat ingerida, encara que pot pujar fins el 20% en cas de deficiència de ferro o de poca aportació de calci. Per via pulmonar, la més important en el cas laboral pot arribar al 50%, depenent de la grandària de la partícula i de la seva solubilitat (Robards i Worsford, 1991).

Algunes gramínies com l'arròs o el blat, concentren selectivament el cadmi present al sòl i a les aigües. Així doncs, la contaminació medi ambiental pot arribar a l'home si aquests aliments són consumits. Un dels majors episodis massius d'intoxicació per cadmi, la malaltia d'Itai-Itai al Japó, es vehiculada d'aquesta manera.

El cadmi és majoritàriament acumulat al fetge i al ronyó. Les exposicions cròniques porten cap a un mal funcionament i augmenta la formació de pedres renals. La inhalació de cadmi causa problemes respiratoris tals com bronquitis i enfisemes. La USEPA classifica al cadmi com a probable agent cancerigen en humans. La inhalació d'aquest metall augmenta el risc de càncer pulmonar.

### **3.4.- Crom**

El crom, a penes es troba en la natura en forma metàl·lica. Els seus estats de valència majoritàriament són el trivalent Cr (III) i l'hexavalent Cr (VI). Hi han moltes diferències en els seus dos estats; mentre que el crom (III) és un element essencial en humans, el crom (VI) és altament tòxic.

Molt aviat, després de trobar-se les seves grans aplicacions industrials, apareixeren les primeres manifestacions tòxiques provocades pel contacte amb els seus compostos. Avui en dia el crom està amplament difós a la indústria i el seu ús és força gran.

Els efectes tòxics més importants estan lligats a la presència del crom hexavalent. Els aliatges que contenen crom, com l'acer inoxidable (valència zero) o les formes trivalents, de molt amplia utilització, són força menys tòxiques.

A l'entorn laboral, la intoxicació té lloc per inhalació o per contacte amb les boires, la pols o els fums que contenen el metall, o per contacte directe amb les seves dissolucions, com ocorre per exemple en els treballadors d'empreses tintoreres.

La ingesta de sals de crom o de les seves dissolucions, causa força toxicitat i fins i tot la mort per irritació gastrointestinal i fallida renal. Tot i això, no és aquesta una ruta gens important a l'entorn laboral.

L'exposició és possible entre treballadors dels diversos processos de torrat involucrats en l'extracció del mineral o en la producció dels diversos compostos de crom comercialment importants. Així mateix, pot haver-hi exposició durant fabricació de l'acer inoxidable, en el cromat de metalls (per exposició a les boires), en les tintoreries de pells, en la producció de pigments grocs, en altres operacions metal·lúrgiques, l'ús de certs ciments, tintoreries tèxtils, fabricació d'elements refractaris i de vidre, litògrafs, fabricació de mistos, de substàncies protectores de la fusta, papereres i fabricació de llapisos de colors entre d'altres (Outridge i Scheuhammer, 1993).

### **3.5.- Manganès**

El manganès és un element essencial per l'home que en circumstàncies normals pot detectar-se en petites quantitats en la majoria dels teixits.

Industrialment s'utilitza de forma majoritària en la producció d'aliatges ferrosos i no ferrosos. Altres usos són la fabricació de bateries seques, productes químics, vidre, ceràmica, pintures, pigments, mistos, compostos antidetonants, varilles de soldador, productes farmacèutics, fungicides, fertilitzants i com a tractament protector de gomes i fustes.

L'exposició laboral té lloc típicament per inhalació de pols o fums. És pràcticament nul·la l'absorció gastrointestinal. Això explica que quasi tots els casos de manganisme crònic es donin entre població laboralment exposada i no relacionats amb la contaminació medi ambiental.

La malaltia professional associada al manganès (bogeria del manganès) es va descriure inicialment en treballadors relacionats amb els processos de mineria i tractament del mineral. També s'han descrit casos entre els usuaris finals del metall tals com, empleats de foneries en general, i en especial les que produeixen aliatges ferromangànics, treballadors de la indústria ceràmica, soldadors que utilitzen varilles recobertes de manganès, treballadors del camp que polvoritzen fungicides a base de manganès, etc.



### 3.6.- Mercuri

Les primeres referències a l'ús terapèutic del mercuri són de l'any 1500 a.C. Des de llavors fins ara, les seves aplicacions a la indústria, l'agricultura i tota mena de tecnologies, l'han convertit en un dels metalls tòxics més importants (Fitzgerald i Clarkson, 1991).

El mercuri és un element molt ubic, trobant-se àmpliament estès i presentant diferents formes químiques, així com formes complexes; algunes dels quals són molt tòxiques. El mercuri es troba present en tres estats d'oxidació: elemental ( $\text{Hg}^0$ ), monovalent ( $\text{Hg}_2^{+2}$ ) i divalent ( $\text{Hg}^{+2}$ ). En forma divalent forma nombrosos compostos organometàl·lics (ex., metil-mercuri) que tenen una alta toxicitat.

El mercuri és un metall de l'escorça terrestre que es pot trobar en forma natural en sòls, roques, minerals i aigües. Degut a la seva volatilitat pot ser evaporat d'aquests dipòsits i arribar a l'atmosfera. Actualment, gran part del mercuri que es emès a l'atmosfera prové de l'ús industrial d'aquest metall, o bé del consum industrial de combustibles o matèries primeres que el contenen.

Les activitats humanes influeixen el comportament del mercuri en el medi ambient. L'augment global de la temperatura intensifica la volatilització del mercuri des de sòls i aigua. L'alliberament d'oxidants a l'atmosfera pot augmentar la velocitat d'oxidació del  $\text{Hg}^0$ ; a la vegada que la metilació i l'associada disponibilitat de compostos de mercuri pot augmentar degut a l'increment de l'acidificació de la pluja.

L'alta incertesa en el transport i transformacions de mercuri en el medi ambient complica l'enteniment del cicle del mercuri i una representació realista en models. La falta de coneixement sobre les transformacions en aire i la consegüent incertesa en la seva deposició són uns dels problemes que presenta. Altres aspectes importants són la re-volatilització des dels sòls o la metilació biològica. Tanmateix, donat els efectes que sobre la salut pot tenir el mercuri, és un metall que no pot ser menyspreat en una avaluació de risc.

La major part dels treballadors exposats desenvolupen tasques en les que estan en contacte, de manera crònica, sovint intermitent, a baixos nivells de mercuri metàl·lic. Per exemple, podem citar les infermeres, els operaris químics o científics, tècnics dentals i els operadors d'algun tipus d'aparell en que s'utilitzi l'element com a part integrant.

Altres treballadors poden estar exposats amb un risc més alt, com ara els operaris de la producció del metall, els de les empreses de cloràlcali, els que treballen a les

mines de cinabri, a les plantes processadores i els operaris de les factories d'aparells científics i de mesura que el facin servir (Barregard *et al.*, 1990).

L'absorció i la toxicitat del mercuri és funció en gran mesura de la forma del metall de que es tracti i de la ruta d'entrada a l'organisme. Moltes d'aquestes exposicions ocupacionals tenen lloc per inhalació de vapors. En aquestes condicions, la retenció pulmonar és de més del 80%. L'absorció dèrmica pot ser important sobre tot pels compostos orgànics de mercuri. La ingesta no és una ruta important en el món laboral. Més a més l'absorció del mercuri metàl·lic és realment molt baixa (aprox. 0.1%). En canvi, és la ruta més important en alguns dels casos mundialment coneguts com el de la badia de Minamata, al Japó als anys seixanta. La diferència radica en que a Minamata, les espècies químiques implicades en el cas foren alquil derivats de cadena curta que varen entrar a la cadena alimentària principalment a través dels peixos. Aquests acumulaven i transformaven en orgànic el mercuri inorgànic que les fàbriques llençaven al mar. Més del 95% de l'alquil-mercuri és absorbit pels humans.

### **3.7.- Níquel**

El níquel és el 24è element a l'escorça terrestre. La presència a l'atmosfera de níquel de forma natural és deguda a la resuspensió de la pols pel vent, l'efecte de la climatologia sobre roques i sòls, i les emissions volcàniques. La presència d'aquest metall en aigua inclou cicles biològics i la solubilitat de compostos de níquel presents en els sòls. Les principals fonts antropogèniques són el consum de combustible fòssils i l'activitat industrial.

Els seus principals usos industrials inclouen la fabricació d'acer i altres aliatges i superaliatges, i el galvanitzat. Quantitats menors s'utilitzen per la fabricació de ferro colat, productes químics, bateries, ceràmiques i com a catalitzador industrial. Així mateix és considerat element essencial per l'home encara que no s'ha caracteritzat quina és la seva deficiència específica.

La major part de l'exposició laboral té lloc per via inhalatòria a partir dels fums o la pols, o per via dèrmica per contacte de la pell amb aliatges, sals o dissolucions. L'absorció sistèmica del níquel inhalat es correlaciona amb la solubilitat de les espècies de níquel presents a l'ambient. Un 5% del metall ingerit es absorbit, i algunes espècies del metall tenen capacitat per creuar la barrera dèrmica i absorbir-se. Independentment de la ruta d'entrada, el níquel es majoritàriament excretat per l'orina (Sunderman, 1975).

Els treballadors exposats són freqüentment els de les indústries que es dediquen a refinar, fondre o fabricar peces de maquinària, polir i en general manipular a fons l'acer o altres aliatges del níquel, i sobretot els galvanitzadors. Per altra banda, les operacions industrials que generin pols carregat de metall poden incrementar l'exposició d'aquelles poblacions que visquin a sotavent de les instal·lacions.

Donada l'amplia utilització del metall en joieria i altres productes de consum, l'exposició de la població en general per via dèrmica és freqüent, i els efectes sobre la pell tenen una certa prevalença. Per exemple, cal citar el problema, menor però significatiu pel qui ho pateix, de les hipersensibilitats desenvolupades per part de pacients que porten pròtesis internes fabricades a base d'aliatges que contenen el metall.

Una quantitat més reduïda de treballadors estan exposats al níquel tetra-carbonil,  $Ni(CO)_4$ . Aquest es forma quan està en contacte el monòxid de carboni amb materials que continguin níquel. És un líquid volàtil, les emanacions del qual passen sovint desapercebudes ja que no posseeixen cap olor especial. Presenta un perill considerable a la indústria de refinó que utilitza el mètode de Mond, la dels galvanitzats, i la de la síntesi d'acrílics per pintures o plàstics. L'exposició sol ser majoritàriament per via inhalatòria, encara que la via transcutània té la seva importància en cas d'exposició al líquid.

### **3.8.- Plom**

El plom és un metall conegut des de fa cents d'anys. Per la seva mal·leabilitat i el seu baix punt de fusió, els homes l'han fet servir des de la prehistòria per fer estatuetes, joies, canalitzacions d'aigua i gerres per beure. Així mateix, les seves sals són apreciades pels seus brillants colors.

El plom és un metall de color gris blavós que es troba en poca quantitat a l'escorça terrestre. El plom i els seus compostos derivats, es troben en tots els compartiments medi ambientals, com per exemple en les plantes i animals, a l'aire, als rius, oceans i llacs, en pols, en sòls, etc. El plom contingut a l'aire, pot recorre grans distàncies des de la font emissora abans de dipositar-se, i llavors romandre al sòl durant anys.

La quantitat de plom utilitzada des de 1940 sobrepassa el total utilitzat durant tots els segles anteriors. Aquest enorme increment reflecteix les seves aplicacions industrials i el seu consum com additiu de les benzines. Virtualment, tot aquest plom abocat al medi ambient, com per exemple fines partícules pels vehicles, és causant de la contaminació de l'aire, pols, sòl, i en últim extrem de l'aigua.

El plom té moltes aplicacions industrials. Aquests metall es utilitzat per a la fabricació de bateries, pintures, municions, etc. Malgrat això, el seu ús com additiu en les benzines ha estat el que més ha contribuït a la presència i acumulació d'aquest metall al medi ambient. Per altra banda, l'ús de benzina sense plom ha contribuït a disminuir molt significativament la seva presència al medi ambient durant aquests últims anys (Belles *et al.*, 1995).

Un variat i ampli sector de treballadors poden considerar-se potencialment exposats, i les seves activitats són en principi controlades, ja que tenen definits els corresponents TLVs en l'ambient laboral. A la Taula 3.3 es nomenen algunes ocupacions.

**Taula 3.3.-** Ocupacions associades a elevat risc d'exposició al plom

Fabricants de bateries	Polidors de metalls
Treballadors del llautó o del bronze	Pintors
Fabricants de cables	Fabricants de pigments
Operadors químics	Fabricants de vaixelles
Treballadors de demolicions	Impressors
Fonedors	Soldadors
Fabricants o polidors de vidre	Fabricants i manipuladors de TEL
Joiers	Manipuladors de benzines
Fabricants de vidre acolorit	

Existeixen dos grups importants de treballadors que solen estar fora de la relativa protecció que representen els TLVs. D'una banda, certs treballadors de la construcció especialitzada, com per exemple els que tallen amb bufador estructures pintades, i per altra banda els treballadors del camp. L'exposició ocupacional al tetraetil-plom (TEL), el compost orgànic de plom més interessant toxicològicament, pot tenir lloc durant la manufactura del compost i durant la neteja dels bidons i dipòsits que l'hagin contingut. Normalment, en cas d'exposició, durant la manufactura del TEL es sol produir concomitantment l'exposició al TEL i al plom inorgànic.

La població en general pot resultar exposada al metall per respirar aire, beure aigua o ingerir sòls o aliments que continguin plom. Respirar aire que contingui partícules de plom o empassar-se sòl contaminat, pot succeir principalment en les rodalies de terrenys especialment pol·lucionats com poden ser els abocadors defectuosos o les rodalies de vies de comunicació amb trànsit pesat. L'aigua de beguda pot ser una important font de plom en aquells habitatges, anteriors a 1960, en que es poden utilitzar canonades fetes del metall.

Els efectes sobre la salut del plom no depenen del camí d'exposició. Possibles vies són la inhalació, ingesta o absorció dèrmica de medis contaminats. Una exposició crònica a plom incrementa els nivells en sang. Encara que està assumit que el plom pot causar càncer, existeixen encara moltes incerteses sobre això. Per tant el risc humà a càncer no pot ser estimat.

### **3.9.- Estany**

És un metall també força conegut i relativament poc tòxic. Entre els seus usos podem destacar en primer lloc els metal·lúrgics: superfície anticorrosió (electroplatejat), component del llautó, del bronze, aliatges superconductors, etc. Altres usos són: fabricació de pigments per vidres, esmalts i ceràmiques, catalitzadors, etc.

Els compostos inorgànics d'estany són poc solubles en aigua i per tant poc absorbibles. L'exposició als compostos inorgànics sol desenvolupar quadres d'estannosi amb una pneumoconiosi asimptomàtica, sense afectació de la capacitat respiratòria. Així mateix es solen presentar MFF i quadres gastrointestinals (Ladrón i Moya, 1995).

Els compostos orgànics són força més perillosos ja que solen ser molt liposolubles, absorbibles per la pell i acumulables en teixits greixosos. En general són irritants locals i neurotòxics (Ciancio *et al.*, 1992; Hamanaka *et al.*, 1992).

### **3.10.- Tal·li**

Fou descobert el 1861 i al cap de dos anys ja era conegut per la seva alta toxicitat. Tot i això, es va emprar medicament durant uns 60 anys per tractar la sífilis, la tuberculosi, i altres afeccions.

Al 1920 començà a utilitzar-se com a pesticida, i ràpidament començaren a aparèixer casos d'intoxicació per ingesta. Aquests compostos són ben absorbits per via cutània, gastrointestinal i pulmonar.

Les exposicions laborals solen tenir lloc de forma crònica i no solen ser fatals. El metall té unes aplicacions limitades, i les quantitats que es solen utilitzar són relativament petites.

Es produeix com subproducte de la metal·lúrgia de zinc, plom o cadmi. Els seus usos principals són: equips d'espectroscòpia, cel·les fotoelèctriques, separacions gravimètriques, termòmetres per baixes temperatures, pigments, indústria cementera, etc.

L'exposició medi ambiental fou important en el passat per la ingestió de productes impregnats de pesticides a base de tal·li. Més recentment, els veïns de certes indústries cementeres han sofert sobreexposició al metall (Chandler *et al.*, 1986).

### **3.11.- Vanadi**

El vanadi és un element metàl·lic de color blanc grisós. Algunes vegades es troba a la naturalesa formant cristalls. Usualment, aquest metall es troba combinat amb altres elements com l'oxigen, el sodi, o també en forma de clorurs o de sulfurs. El vanadi i els seus compostos derivats es troben en l'escorça terrestre i en les roques, estant presents també en alguns minerals de ferro i en el petroli. El vanadi és recuperat com subproducte de mineria d'altres metalls com l'urani, el ferro, el coure, el zinc i el plom.

La utilització més abundant del metall és en aliatges amb ferro, molibdè i alumini, i per formar part del bronze i del llautó. El vanadi en forma d'òxid de vanadi és utilitzat en l'elaboració d'un acer especial, usat en la fabricació de parts d'automòbils. També juntament amb el crom dona lloc a un acer molt resistent utilitzat en la fabricació d'eines. Quantitats més modestes es fan servir com catalitzadors, per fer ceràmiques, processos de tenyit, insecticides, revelat fotogràfic, televisors en color i producció de vidre.

Des del punt de vista ambiental, tot el món està exposat a petites quantitats de vanadi que es troben presents a l'aire, a l'aigua i en aliments, sent aquests últims la via principal d'entrada per a l'home. Malgrat això, aquest metall no és absorbit per l'organisme amb facilitat ni pel tracte gastrointestinal, ni per la pell.

La inhalació de pols o fums, particularment de pentòxid, és la forma més freqüent d'exposició laboral. El petroli n'és relativament ric, i la combustió de grans masses representa una aportació considerable al medi ambient.

### **3.12.- Zinc**

Al 1960 es va descobrir que el retard del creixement i desenvolupament sexual dels joves iranians i egipcis es devia a una deficiència de zinc, fet que va posar de manifest que aquest element era essencial en la nutrició humana.

La quantitat total de zinc en un individu adult oscil·la entre 1.5 i 2.5 g, sent el segon oligoelement amb relació amb la quantitat total a l'organisme, superat solament pel ferro. El dèficit de zinc dona lloc a anorèxia, reducció del creixement, alteracions en la maduració sexual, deficiències del sistema immunitari, lesions cutànies, diarrea,

pèrdua de cabell, pèrdua de sentit del gust i de l'olfacte, curació lenta de ferides, alteracions en el comportament, etc.

El Zn és el menys tòxic dels oligoelements. Els efectes tòxics del Zn semblen ser el resultat de la interferència amb el Cu, donant lloc a anèmia per dèficit de coure. Altres alteracions relacionades amb l'excés de zinc són: erosió gàstrica, caiguda de la funció immune i reducció de les HDL, colesterol plasmàtic, alteracions gustatives (sabor metàl·lic), mal de cap, nàusees, vòmits, etc.

Els processos d'erosió natural mobilitzen el zinc i contribueixen al nivell de fons natural del zinc en el medi ambient. Erupcions volcàniques, incendi forestals, i la formació d'aerosols sobre els mars contribueixen al transport natural del zinc. Les entrades antropogèniques a l'atmosfera han disminuït en les dècades recents degut a l'augment de processos industrials, i a més eficients controls tecnològics en les emissions.

#### **4.- Avaluació d'impacte ambiental**

Als darrers anys l'avaluació de l'impacte sobre la salut pública i sobre el medi ambient de processos industrials ha experimentat un alt increment de l'interès tant de la societat com de les empreses i de les administracions públiques. Això ha estat degut a la creixent preocupació general cap a les emissions contaminants, i en concret cap a l'efecte d'aquestes sobre la salut. El resultat ha estat el desenvolupament de diferents mètodes d'avaluació. Entre ells cal destacar l'Avaluació de Risc Ambiental (ARA).

L'avaluació dels impactes ambientals d'una emissió requereix una estimació del risc d'aquests contaminants front el medi ambient i la població. Per tal d'avaluar el risc s'ha de portar a terme una avaluació de l'exposició. Aquesta estimació s'ha de realitzar amb una avaluació quantitativa dels nivells ambientals dels contaminants. Les mesures empíriques, o l'anàlisi químic són el mètode preferible per a la caracterització de contaminants als diferents medis, i així poder realitzar una caracterització de l'exposició. Aquests tipus d'estudis són comunament anomenats monitoritzacions d'una font emissora. Malauradament l'ús d'un mètode tan directe pot estar limitat pels costos i per consideracions logístiques; particularment quan un gran número de contaminants ha d'estar avaluat. Per tant, quan aquest tipus de mesures empíriques no són practicables, l'avaluació de riscos es pot portar a terme mitjançant models d'exposició que permeten avaluar l'exposició a contaminants químics a través de l'exposició directa. Malauradament, la modelització, degut a les series de suposicions que fa i a les incerteses inherents que presenta, no pot

produir unes respostes absolutes, encara que pot ser un bon mètode aproximatiu particularment en situacions complexes.

#### **4.1.- Anàlisi de Risc**

L'avaluació del risc pot estar definida com un procés formalitzat per a determinar la magnitud dels efectes que sobre la salut són induïts per una causa determinada (Sexton, 1995). L'objectiu principal de l'estimació de l'exposició és la determinació tant qualitativa com quantitativa dels tòxics presents en el medi ambient que poden entrar en contacte amb el ser humà (exposició) o bé introduir-se en ell (dosis).

L'avaluació del risc és una eina matemàtica, que es basa no únicament en els aspectes toxicològics, sinó també en un ampli trasfons de coneixements en diversos camps que tenen l'abast des de la química a la fisiologia, i des del transport medi ambiental a l'estadística aplicada.

El procés d'avaluació del risc inclou quatre passos (NRC, 1993):

- I. *Identificació del risc*: el compost químic d'interès és identificat a partir de mesures de les emissions en estudi, o en cas d'instal·lacions en planificació, a partir de dades experimentals o de plantes similars.
- II. *Avaluació de l'exposició*: es determina la quantitat de contaminant a la que la població i els ecosistemes es troben exposats.
- III. *Avaluació de la relació dosi-resposta*: caracteritza la relació entre la dosi i la incidència d'un efecte advers en la població exposada.
- IV. *Caracterització del risc*: predicció de la probabilitat de l'impacte sobre la salut en la població exposada.

Per a la realització de la mencionada estimació cal tenir presents les diferents vies d'exposició a les que es troben sotmesos els éssers vius; incloent l'home. En el cas de l'home, aquestes rutes d'exposició inclouen la inhalació, la ingesta i el contacte dèrmic (Levin *et al.*, 1991).

L'exposició a contaminants emesos per una font pot produir-se directa o indirectament. Es considera exposició directa la inhalació de l'aire ambiental que conté aquest contaminant, la ingesta de sòl contaminant, o l'absorció de sòls a través de la pell. A la vegada, l'exposició indirecta és deguda a la ingesta del contaminants a través de la dieta. Els contaminants, una vegada dipositats en els vegetals poden ser ingerits pels animals i arribar posteriorment als humans a través



de la dieta. Per aquesta raó, la dieta és considerada com una via d'exposició indirecta.

#### **4.1.1.- Models multi-compartamentals**

Els efectes medi ambientals dels contaminants solament poden ser entesos si s'estudia el seu transport i les seves relacions amb els compartiments medi ambientals. Els contaminants són alliberats al medi ambient com un resultat de la seva manufacturació, formulació, utilització, o com a resultat de la disposició després de utilitzar-se. Per això, és important desenvolupar un enteniment tant qualitatiu com quantitatiu del seu comportament en el medi ambient.

Els contaminants, una vegada han entrat al medi ambient, tendeixen a distribuir-se a través dels compartiments ambientals. Els contaminants presents en una matriu medi ambiental poden estar afectats per nombrosos processos complexes, facilitant transferències a altres medis. Altrament, la contaminació ambiental pot existir en diferents estats físics, i pot generalment estar present en una varietat de matrius. Una bona predicció de la contaminació medi ambiental en els diversos medis és essencial per una correcta caracterització de la problemàtica ambiental, resultats que poden ser utilitzats per a suport de l'avaluació del risc i de les decisions de gestió ambiental.

Els algorismes matemàtics són típicament utilitzats per a predir el potencial dels contaminants per migrar des d'un compartiment ambiental a un receptor o a una frontera medi ambiental. Sobretot, els models matemàtics serveixen per avaluar el transport de contaminants químics en varis compartiments ambientals. El transport i les transformacions de contaminants poden ser predits a través de l'ús de diversos mètodes; des de simple balanços de massa i processos analítics fins a solucions numèriques multi-dimensionals de parelles de equacions diferencials.

La distribució química final, i les seves concentracions, són el resultat de nombroses i complexes interaccions de processos els quals no són fàcilment avaluats. Els models de transport han estat desenvolupats per a simular el transport i les transformacions dintre de múltiples compartiments ambientals. Aquest models són definits com a *models multimedia*.

Els models multicompartamentals en l'Avaluació del Risc Ambiental (ARA) signifiquen una extensió de l'aproximació general de l'ARA. Els models multimedia intenten incloure tots els medis (aire, aigua, sòls) en contacte amb l'objecte avaluat, els quals tenen influència amb l'objecte. Els models multimedies controlen totes les

possibilitats de distribució d'un contaminant després de la seva emissió al medi ambient, o calculen el risc global que significa l'exposició per a l'individu.

L'avaluació del risc mitjançant models multimedia té el mateix objectiu que l'aproximació convencional de l'avaluació del risc medi ambiental, determinar la magnitud, la probabilitat i el grau de l'efecte sobre la salut dels contaminants

#### **4.1.2.- Monitorització**

La determinació analítica dels nivells ambientals dels contaminants en els diferents medis ha estat emprada durant els últims anys com una forma d'avaluar l'impacte de les diferents activitats industrials sobre el medi i la població. Com a biomonitors humans es poden utilitzar la llet materna, cabells, teixits adipós, la sang i l'orina. Per altra banda com a biomonitors ambientals s'utilitzen l'aire, el sòl i la vegetació com majoritaris.

El sòls i sediments són biomonitors a llarg període d'exposició, ja que els compostos químics que estan al medi ambient així com els seus metabòlits s'acumulen al llarg del temps per deposició. Les concentracions actuals a les mostres de sòls depenen de la quantitat i duració de l'exposició, així com de la seva persistència en el temps i les seves característiques de fixació.

Altrament, els vegetals són considerats biomonitors de curt període d'exposició, ja que els contaminants s'acumulen en ells durant el període de vida mitjana que tenen. D'aquesta manera les mesures de canvis en els nivells de contaminants en vegetals poden ser utilitzats moltes vegades per a detectar canvis potencials en les concentracions d'aire, i d'aquí, canvis en les quantitats i tipus de fonts d'emissió. No es pot oblidar que les concentracions en plantes d'alguns contaminants, és també deguda a la seva concentració en els sòls, ja que alguns, contaminants són susceptibles a ser incorporats a les plantes a través de les arrels.

