

IX. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente

JOSÉ MARÍA SÁNCHEZ MONTERO y ANDRÉS R. ALCÁNTARA LEÓN



El Doctor José M.^a Sánchez Montero es Profesor Titular del Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Universidad Complutense. Miembro del Grupo de Biotransformaciones de la UCM-UA de Madrid. Académico Correspondiente de la Real Academia Nacional de Farmacia. Coordinador de la Sección de Biocatalisis Aplicada de la SEBIOT.



El Doctor Andrés R. Alcántara León es Profesor Titular del Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica de la Universidad Complutense y Miembro del Grupo de Biotransformación (BTG) de la UCM-UA de Madrid. Vocal y Secretario Electo de la SEBIOT (Sociedad Española de Biotecnología).

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs), a veces llamados VOC (por sus siglas en inglés), son compuestos orgánicos constituidos fundamentalmente por carbono, que se convierten fácilmente en vapor o gas y que tienen a 20° C una presión de vapor igual o mayor a 0,01 kPas, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. En general son compuestos con puntos de ebullición que oscilan entre 50 y 260° C (WHO, 1989; Guenther *et al.*, 1995; Rudd, 1995). Los heteroátomos más habituales que forman parte de los COVs suelen ser oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. El término COV agrupa a una gran cantidad de tipos de compuestos químicos, entre los que se incluyen los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (clorados o no), y otros compuestos como aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes.

Los COVs son liberados por la quema de combustibles, como gasolina, madera, carbón o gas natural. También son liberados por disolventes, pinturas, pegamentos y otros productos empleados y almacenados en los hogares y centros de trabajo.

Muchos compuestos orgánicos volátiles se usan comúnmente en disolventes de pintura y de laca, repelentes de polillas, aromatizantes del aire, materiales empleados en pasatiempos, conservantes de madera, sustancias en aerosol, disolventes de grasa, productos de uso en la industria automovilística y líquidos para la industria de lavado en seco (U.S. EPA, 1998).

CLASIFICACIÓN DE COVS

De todo lo anteriormente expuesto se puede concluir de una manera general que existen dos grupos principales de compuestos orgánicos:

1. Los tradicionales Major Air Pollutants (MAP) o principales agentes contaminantes que comprenden dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas y los contaminantes secundarios de ozono.
2. Hazardous Air pollutants o Agentes contaminantes peligrosos (HAP) entre los que están comprendidos agentes químicos, físicos y biológicos de diferentes tipos. Los HAP están generalmente presentes en la atmósfera en mucha menor concentración que los MAP, aunque son más difíciles de controlar debido a que en muchas ocasiones no son identificados (Wiederkehr y Yoon, 1998). Entre los HAP los más importantes son los COVs y los PAH:
 - 2a) Compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos principalmente a través de la combustión parcial de carburantes y a través de la evaporación de disolventes orgánicos. De ellos destacan el benceno y el 1,3-butadieno por ser potencialmente cancerígenos. Ambos son emitidos principalmente a través de la combustión de petróleo y sus derivados.
 - 2b) Hidrocarburos poliaromáticos (PAH): son compuestos emitidos en cantidades pequeñas a la atmósfera, pero son potencialmente cancerígenos (Enya *et al.*, 1997; Larsen and Larsen, 1998).

TABLA 1. *Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono, según Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al ozono*

Etano	cis-2-Buteno	n-Heptano	1,2,3-Trimetilbenceno
Etileno	1,3-Butadieno	n-Octano	1,3,5-Trimetilbenceno
Acetileno	n-Pentano	i-Octano	Hidrocarburos totales no metánicos ¹
Propano	i-Pentano	Benceno	Formaldehido
Propeno	1-Penteno	Tolueno	
n-Butano	2-Penteno	Etilbenceno	
i-Butano	Isopreno	m+p-Xileno	
1-Buteno	n-Hexano	o-Xileno	
trans-2-Buteno	i-Hexeno	1,2,4-Trimetilbenceno	

¹ HTNM corresponde a la suma de todos los identificados y no identificados por cromatografía de gases en el intervalo C2 a C12.

La liberación de COVs al aire puede compararse sobre la base de su capacidad para formar ozono en relación a etileno también denominado factor de producción de ozono troposférico (POCP, Photochemical Ozone Creation Potential). Es importante señalar el control de la incidencia en el Medio Ambiente por el concepto POCP [$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$]. Dicho control se fundamenta en el acuerdo denominado Protocolo de MONTREAL y posteriormente firmado por todos los Estados miembros de United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) el 21 de noviembre de 1991. La conversión a equivalentes de etileno está basada en la European Chemical Industry Council (CEFIC, 1998). Para 2003, POCP relacionado con emisiones de disolventes fue de 2,21 millones de kilogramos equivalentes a etileno. En las moléculas orgánicas más complejas se mide su importancia como contaminante por su capacidad de producir ozono.

El factor de producción de ozono fotoquímico (POCP) asociado a cada tipo de compuestos se indica en la Tabla 2.

TABLA 2. *Factor de producción de ozono fotoquímico*

<i>Compuesto</i>	<i>POCP</i>
Alquenos	84
Aromáticos	76
Aldehídos	44
Alcanos	42
Cetonas	41
Esteres	22
Alcoholes	20

La mayoría de los compuestos orgánicos volátiles son peligrosos contaminantes del aire. Cuando se mezclan con óxidos de nitrógeno, reaccionan para formar ozono, en el nivel del suelo o «smog» (de smoke: humo y fog: niebla). Este término se usa para designar la contaminación atmosférica que se produce en algunas ciudades como resultado de la combinación de unas determinadas circunstancias climatológicas y unos concretos contaminantes. A veces, no muy frecuentemente, se traduce por neblumo (niebla y humo). Hay dos tipos muy diferentes de smog:

SMOG INDUSTRIAL

El llamado smog industrial o gris fue muy típico en algunas ciudades grandes, como Londres o Chicago, con mucha industria, en las que, hasta hace unos años, se quemaban grandes cantidades de carbón y petróleo pesado con mucho azufre, en instalaciones industriales y de calefacción (Wichmann, 2004). En estas ciudades se formaba una mezcla de dióxido de azufre, gotitas de ácido sulfúrico formado a partir del anterior y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión, que originaba una espesa niebla cargada de contaminantes, con efectos muy nocivos para la salud de las personas y para la conservación de edificios y materiales (Fenger, 1999).

En la actualidad en los países desarrollados los combustibles que originan este tipo de contaminación se queman en instalaciones con sistemas de depuración o dispersión mejores y raramente se encuentra este tipo de polución, pero en países en vías de industrialización como China o algunos países de Europa del Este todavía es un grave problema en algunas ciudades.

SMOG FOTOQUÍMICO

En muchas ciudades el principal problema de contaminación es el llamado smog fotoquímico. Con este nombre nos referimos a una mezcla de contaminantes de origen primario (NO_x e hidrocarburos volátiles) con otros secundarios (ozono, peroxiacilo, radicales hidroxilo, etc.) que se forman por reacciones producidas por la luz solar al incidir sobre los primeros.

Esta mezcla oscurece la atmósfera dejando un aire teñido de color marrón rojizo cargado de componentes perjudiciales para los seres vivos (Whittaker *et al.*, 2004). Aunque prácticamente en todas las ciudades del mundo hay problemas con este tipo de contaminación, es especialmente importante en las que están en lugares con clima seco, cálido y soleado, y tienen muchos vehículos. El verano es la peor estación para este tipo de polución y, además, algunos fenómenos climatológicos, como las inversiones térmicas, pueden agravar este problema en determinadas épocas ya que dificultan la renovación del aire y la eliminación de los contaminantes.

En la situación habitual de la atmósfera la temperatura desciende con la altitud lo que favorece que suba el aire más caliente (menos denso) y arrastre a los contaminantes hacia arriba.

En una situación de inversión térmica una capa de aire más cálido se sitúa sobre el aire superficial más frío e impide la ascensión de este último (más denso), por lo que la contaminación queda encerrada y va aumentando.

Las reacciones fotoquímicas que originan este fenómeno suceden cuando la mezcla de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos volátiles emitida por los automóviles y el oxígeno atmosférico reaccionan, inducidos por la luz solar, en un complejo sistema de reacciones que acaba formando ozono. El ozono es una molécula muy reactiva que sigue reaccionando con otros contaminantes presentes en el aire y acaba formando un conjunto de varias decenas de sustancias distintas como nitratos de peroxiacilo (PAN), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radicales hidroxilo (OH), formaldehído, etc. Estas sustancias, en conjunto, pueden producir importantes daños en las plantas, irritación ocular, problemas respiratorios, etc.

ANTECEDENTES E IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

La importancia de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) generados por la actividad humana en la química atmosférica se estableció en los años cincuenta en los estudios realizados sobre el smog de Los Ángeles (Haagen-Smit *et al.*, 1953). En dichos estudios se identificó el papel clave de la oxidación de estos compuestos, en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno, como una fuente de ozono y otros oxidantes. El conocimiento de la formación fotoquímica del smog se ha desarrollado desde entonces con ayuda de cámaras, cinéticas químicas de laboratorio, experimentación en campo, monitorización de la calidad del aire y estudios de modelado computacional.

A raíz de estos estudios, el smog fotoquímico ha sido detectado en casi todas las grandes ciudades a niveles que sobrepasan los valores establecidos de protección de la salud humana. Sin embargo, a pesar de la importancia que han cobrado últimamente los COVs, son escasas las investigaciones llevadas a cabo para su identificación, determinación y cuantificación, especialmente en ambientes rurales.

Los procesos biogénicos naturales también suponen un aporte de COVs a la atmósfera e incluyen las emisiones de plantas, árboles, animales, incendios forestales, procesos anaerobios en turberas y pantanos, etc. Por otra parte, algunos COVs también están presentes en la atmósfera como resultado de la degradación fotoquímica de otros COVs.

El estudio de los COVs resulta de especial relevancia debido a que dichos contaminantes juegan un papel importante en muchos de los problemas medioambientales actuales:

- a) *Agotamiento del ozono estratosférico.* Muchos COVs presentan gran estabilidad química y son capaces de alcanzar la estratosfera. Si contienen cloro o bromo en su estructura, los procesos de fotólisis estratosférica y la destrucción a cargo del radical hidroxilo pueden conducir a la liberación de compuestos desencadenantes de la destrucción de ozono (Derwent, 1995).
- b) *Efectos tóxicos o carcinogénicos en la salud humana.* Muchos COVs causan efectos directos sobre la salud humana mediante su olor, o por su efecto narcótico. Especial interés tienen aquellos que presentan efectos carcinogénicos como el benceno y el 1,3-butadieno (WHO, 2000), que son agentes inductores de leucemia, o los hidrocarburos policíclicos aromáticos, que están clasificados como carcinogénicos y mutagénicos (Ho y Lee, 2002).
- c) *Formación fotoquímica de ozono troposférico.* En presencia de óxidos de nitrógeno y luz solar, los COVs reaccionan formando ozono (Atkinson, 2000), que no sólo resulta alarmante para la salud humana, sino también para cultivos y vegetación, receptores sobre los que ejerce un efecto fitotóxico (Sandermann *et al.*, 1997; Krupa y Manning, 1988). Por tanto, los COVs no sólo presentan problemas de acción directa, sino también como contaminantes secundarios, siendo precursores de sustancias oxidantes.
- d) *Potenciación del efecto invernadero global.* Si los COVs que se acumulan en la troposfera tienen la capacidad de absorber radiación infrarroja terrestre o solar pueden potenciar el efecto invernadero. Algunos compuestos carecen de dicha capacidad, pero pueden modificar las distribuciones globales de otros gases que sí la poseen. En consecuencia, pueden contribuir mediante la formación de ozono troposférico (gas de efecto invernadero que posee un potencial 2.000 veces superior al CO₂) o aumentando o disminuyendo la distribución de radical hidroxilo troposférico y, por tanto, perturbando la distribución de metano (Derwent, 1995).
- e) *Acumulación y persistencia en el ambiente.* Algunos COVs, especialmente los de alto peso molecular, superan los procesos de oxidación y se vuelven persistentes, siendo adsorbidos sobre partículas y transportados a largas distancias (Guo *et al.*, 2004).

Debido a los motivos enunciados anteriormente, la mayor parte de los estudios sobre COVs se han desarrollado en ciudades (Ho y Lee, 2002; Fernández-Martínez *et al.*, 2001; Pankow *et al.*, 2003; Mohamed *et al.*, 2002; Brocco *et al.*, 1997), donde sus mayores concentraciones están relacionadas con el tráfico y determinadas actividades industriales; no obstante, también se han realizado estudios en espacios interiores (Baek *et al.*, 1997; Chao y Chan, 2001; Lee *et al.*, 2002; Park y Jo, 2004), como restaurantes, colegios, etc., donde la pobla-

ción ocupa la mayor parte de su tiempo y la exposición total a determinados COVs es superior a la esperada. Sin embargo, los estudios en zonas rurales son muy escasos (Cerqueira *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 2004). Asimismo, a pesar de conocerse su actividad como precursores de ozono, pocos son los estudios que relacionan ambos parámetros.

FORMACIÓN FOTOQUÍMICA DE OZONO TROPOSFÉRICO

La emisión de una gran variedad de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno y COVs) en la troposfera (10-15 Km de distancia) pueden presentar un alto riesgo como resultado de la oxidación de estos. Esto puede llevarnos a una gran variedad de productos oxidados que son potencialmente más dañinos que sus precursores. Debido a que la mayor parte de los procesos químicos que dirigen este tipo de reacciones están gobernados por la luz solar, los productos oxidados son denominados comúnmente como contaminantes fotoquímicos secundarios e incluyen contaminantes fotoquímicos como el ozono (O₃). De lo dicho anteriormente podemos concluir su importancia, así como la identificación y cuantificación de los procesos que implican la generación de ozono y otros contaminantes fotoquímicos secundarios. (Atkinson *et al.*, 1997 a,b; DeMore *et al.*, 1997).

Los óxidos de nitrógeno, fundamentalmente el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), generalmente agrupados bajo la fórmula común NO_x, son librados a la troposfera (la capa más baja de la atmósfera) a partir de diversas fuentes biogénicas o antropogénicas (Logan, 1983; IPCC, 1995; Lee *et al.*, 1997). Se calcula que aproximadamente un 40% de las emisiones globales provienen de la quema de combustibles fósiles, lo que incide directamente en la inmediata vecindad de la atmósfera planetaria, fundamentalmente en forma de NO, con alrededor del 10% de NO₂. Este último puede también formarse en pequeña proporción a partir del NO por reacción con oxígeno, mediante la ecuación [1].

No obstante, en las condiciones troposféricas más habituales, la proporción de NO₂ producido a través de la ecuación [1] es mínimo, pues la mayoría del dióxido de nitrógeno se produce a través de la rápida reacción (en aproximadamente un minuto) con O₃ (ozono) indicada en la ecuación [2]:



Por otra parte, durante las horas de luz solar, el dióxido de nitrógeno es convertido de nuevo en óxido nítrico según muestran las ecuaciones [3] y [4]:



donde M representa un tercer componente, generalmente N₂. Por tanto, las ecuaciones [2]-[4] forman un ciclo con una nula producción neta, tal y como aparece representado en la **Figura 1**.

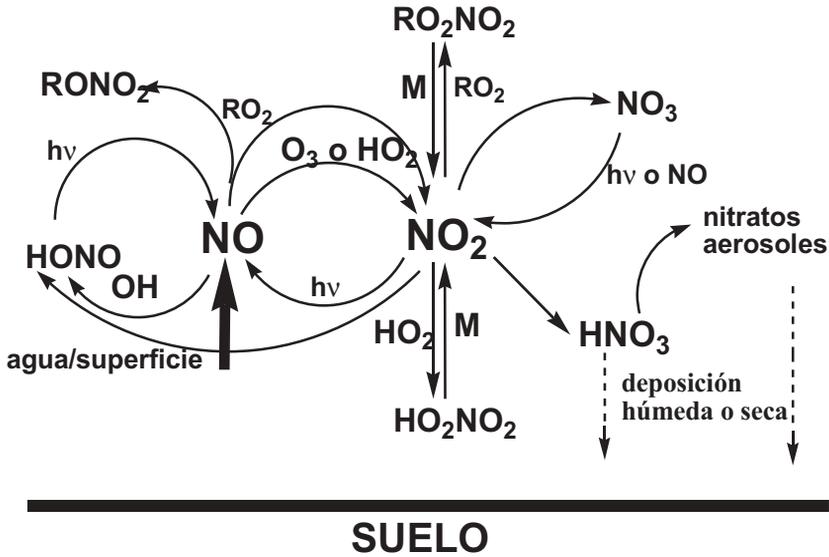


FIGURA 1. Interconversiones entre los diferentes compuestos oxidados de nitrógeno mediadas por la luz solar en la troposfera.

En efecto, en ausencia de ninguna otra reacción secundaria, estaríamos ante un estado estacionario, de manera que las concentraciones de NO y NO₂ estarían relacionadas con la concentración de O₃. Así pues, debido a su rápida interconversión, el comportamiento del óxido nítrico y del dióxido de nitrógeno está íntimamente interconectado, por lo que se les agrupa bajo la denominación global de NO_x.

No obstante, existen otros procesos químicos mediados por la luz solar que interconvierten las dos especies a través de radicales libres. Especialmente importantes son los que proceden a través de radicales peróxido, ya sean del tipo hidroperóxido (H-O-O·) o de tipo orgánico (R-O-O·), los cuales se originan en la troposfera como intermedios en la oxidación fotoquímica tanto de monóxido de carbono (CO) como de otros COVs, como veremos más adelante. Las rutas adicionales para la interconversión entre las especies NO_x se reflejan en las ecuaciones [5] y [6]:



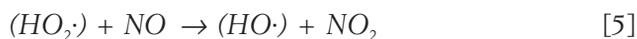
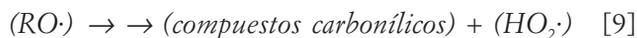
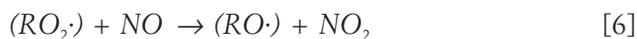
Sin embargo, como estas dos rutas de conversión de NO hasta NO₂ no consumen ozono, la introducción del exceso de NO₂ generado vía [5] y [6] en el proceso fotolítico representado en [3] y [4] implica una fuente neta de producción de ozono a nivel troposférico, con las funestas consecuencias que se comentarán más adelante.

Existen otras transformaciones químicas de NO_x que llevan a la generación de un amplia variedad de compuestos oxidados de nitrógeno, tanto de tipo orgánico como inorgánico, normalmente denominados NO_y, que incluye NO, NO₂, óxidos superiores (trióxido de nitrógeno, NO₃, o pentóxido de nitrógeno, N₂O₅), oxiácidos (ácido nítrico, HNO₃; ácido peroxinitrico, HO₂NO₂; y ácido nitroso, HONO), peroxinitratos orgánicos (RO₂NO₂), o nitratos orgánicos (RONO₂). De esta forma, a las especies NO_y excluyendo a NO_x se les suele llamar NO_z (Volz-Thomas y cols., 1995; Colville y cols., 1996). La mayoría de estas especies se generan durante el día, a través de diferentes procesos representados en la Figura 1.

PAPEL DE LOS COVs EN LA FORMACIÓN FOTOQUÍMICA DE OZONO

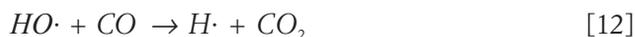
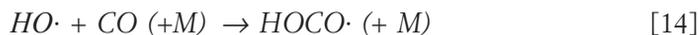
Está perfectamente establecido desde hace mucho tiempo (Haagen-Smit y Fox, 1954, 1956; Leighton, 1961) que la formación de ozono en la troposfera está promovida por los COVs. Tal y como hemos indicado anteriormente, se pueden originar especies radicalarias del tipo peróxido, los cuales catalizan la oxidación total de los COVs hasta dióxido de carbono y agua, originándose igualmente especies oxidadas intermedias de naturaleza carbonílica (aldehídos, cetonas o monóxido de carbono), y la consecuente generación colateral de ozono. En efecto, una ingente variedad de COVs emitidos de diversas fuentes biogénicas y antropogénicas pueden entrar a formar parte de este ciclo de oxidación esquematizado en la **Figura 2** para un alcano genérico (RH) hasta su primer estadio de oxidación (R_HO).

De manera común a los procesos de oxidación troposférica de la mayoría de los compuestos orgánicos, la oxidación se inicia a través de radicales hidroxilo (HO·) (ecuación [7]), desencadenado una rápida secuencia de reacciones tal y como se indica a continuación:



Así pues, por cada molécula de alcano que se oxida en la troposfera se generan dos moléculas de ozono, con los consiguientes perjuicios ya comentados. Y lo que es aun más grave, como la fotólisis del ozono es una de las principales fuentes de producción de radicales hidropéroxido, tal y como se comentará más adelante, nos encontramos ante un perverso círculo vicioso autocatalítico.

No obstante, sólo estamos ante la punta del iceberg, puesto que los primeros compuestos generados por oxidación ($R_{-H}O$) pueden seguir oxidándose por mecanismos similares, generando más ozono, hasta que llegan a su último grado de oxidación (CO_2). El penúltimo producto oxidado es de manera habitual el monóxido de carbono (CO), pues de hecho su mayor fuente de producción es la oxidación atmosférica de compuestos orgánicos. Por supuesto, su oxidación hasta dióxido de carbono también genera radicales hidropéroxido y ozono:



Hemos descrito de manera sucinta la química subyacente a la oxidación atmosférica de alcanos; por lo que respecta a otros COVs, los mecanismos suelen ser similares. De manera genérica, para COVs de bajo peso molecular (como metano, etano, etileno, metanol, terc-butanol, acetaldehído, acetona y éter dimético), los mecanismos son bien conocidos (Atkinson, 1994, 1997; Atkinson y cols., 1997a; Jenkin y cols., 1997a). Para muchos otros, los mecanismos de oxidación definidos por analogía con los anteriores son bastante consistentes con los datos experimentales, y se puede de esta forma postular posibles mecanismos de oxidación para otros COVs de los que se disponga de pocos datos experimentales (Porter y cols., 1997). No obstante, existen aun dudas acerca de los mecanismos de oxidación de hidrocarburos aromáticos o de terpenos.

Por tanto, la velocidad de oxidación de los COVs depende de la concentración ambiental de radicales $HO_x\cdot$, la cual está controlada por un delicado balance entre los procesos que los originan y los que los destruyen.

Así, estos radicales [hidroxilo ($HO\cdot$) e hidropéroxido ($HO_2\cdot$)], se generan a través de la fotólisis de diferentes especies que existen en la atmósfera a nivel de trazas. En efecto, la radiación solar que penetra en las capas más bajas de la atmósfera lo hace en ondas de longitudes de onda mayores de 290 nm, por lo que las especies que son potenciales generadores de radicales serán aquellas que sean capaces de absorber a dichas longitudes de onda, de manera que se debe romper el enlace más débil de la estructura molecular (Jenkin y Clemitshaw, 2000). Entre los compuestos que son capaces de generar estos radicales citare-

mos el ozono, diversos aldehídos volátiles (fundamentalmente formaldehído), así como el ácido nitroso (HONO).

Por lo que se refiere a su eliminación, existen diferentes mecanismos por los que desaparecen, y se transforman en los llamados reservorios, puesto que pueden volver a producirse a partir de los mismos vía reacciones termo o fotoquímicas. La forma más habitual de desaparición es a través de la coligación de dos radicales entre sí (dos radicales hidroperóxido originarían una molécula de peróxido de hidrógeno y una de oxígeno; un radical hidroxilo coligado con un radical hidroperóxido originaría una molécula de agua y otra de oxígeno), o bien a través de las ya comentadas reacciones con estructuras tipo NO_x .

EFFECTOS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES PARA LA SALUD

Los efectos de los compuestos orgánicos volátiles para la salud pueden variar mucho según el compuesto y comprenden desde un alto grado de toxicidad hasta ausencia de efectos conocidos. Esos efectos dependerán de la naturaleza de cada compuesto y del grado y del período de exposición al mismo. La exposición a estos contaminantes puede realizarse por inhalación, ingestión o contacto con la piel. La mayor parte de los estudios se refieren a contaminación en espacios interiores debido a la mayor abundancia de estos contaminantes y son menores los estudios referidos a exteriores (Godish, 1989; Lee *et al.*, 2001, 2002a, 2002b; Li *et al.*, 2001; USEPA, 1991).

En general, la exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones del hígado, riñones y el sistema nervioso central y cáncer. La exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náusea y trastornos de la memoria (6,7-10 USEPA, 1991; DHS, 1989; Godish, 1981,1990; USEPA, 1987).

Como veremos a continuación, muchos de los disolventes más habituales presentan diversos riesgos tanto medioambientales como para la salud, puesto que la mayoría son bastante volátiles.

A) Así, por ejemplo, los hidrocarburos saturados, amén de su volatilidad y alto grado de inflamabilidad, suponen un grave riesgo si son inhalados, afectando al Sistema Nervioso Central (originando desinhibición y/o depresión), a los pulmones, de manera que una exposición prolongada a los mismos puede originar cardiomiopatías, atrofia cerebral, o inclusive demencia. Y ya se ha comentado anteriormente sus efectos nocivos como consecuencia de la generación de ozono en la troposfera.

B) Los compuestos orgánicos clorados son la base de muchos productos químicos sintéticos usados en el hogar; siendo algunos de ellos cancerígenos.

Los hidrocarburos halogenados, tipo cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono o 1,1,1-tricloroetano, por citar alguno de los más empleados de entre este tipo de compuestos, los cuales poseen una enorme capacidad de disolver a un altísimo número de compuestos orgánicos. Estos disolventes, muy volátiles, pueden originar problemas de irritación y dermatitis a nivel tópico, y si se inhalan, conducen a alteraciones en el SNC, riñón, hígado o corazón. Inclusive, se piensa que este tipo de disolventes pueden ser carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos. De especial importancia son los hidrocarburos que contienen tanto cloro como flúor, los llamados clorofluorocarbonados, o más habitualmente, CFCs. Estos compuestos (los más representativos serían el triclorofluorometano o el diclorodifluorometano, los llamados freones), aunque presentan un menor riesgo de producir los efectos nocivos de los hidrocarburos que solamente contienen cloro, representan un grave peligro, pues dada su extrema volatilidad ascienden hasta la estratosfera y producen la consabida destrucción de la capa de ozono. También se incluyen entre éstos a los bifenilos policlorados (PCB) contaminantes industriales prohibidos en la actualidad y los cloruros de polivinilo (PVC). En el caso del cloruro de vinilo es un carcinógeno bien conocido para el hombre. Su metabolito epoxi puede provocar un tumor muy raro, el angiosarcoma de hígado. Presenta una reactividad óptima que le permite alcanzar el núcleo celular sin ser inactivado, como ocurre con otros compuestos de vinilo más ricos en cloruros. Una vez en el núcleo se une de forma covalente con el ADN. El efecto de los compuestos clorados como el cloroformo se ha relacionado en varios estudios con los cánceres de vejiga y recto (Morris *et al.*, 1992). Los PCB se han utilizado en muchas aplicaciones industriales como aislantes eléctricos. En España existe un escaso conocimiento sobre la cantidad de PCB almacenados y las condiciones de las instalaciones que las contienen (Portaa *et al.*, 2004). Diversos estudios han observado que en España muchas muestras de carne, pescado, huevos, leche, mantequilla, queso, cereales, contienen residuos de PCB o isómeros de lindano como el β -hexaclorociclohexano (Portaa *et al.*, 2004).

C) Por lo que respecta a los hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, benzonitrilo, o aromáticos clorados), su volatilidad también les hace peligrosos, en especial en el caso del benceno, compuesto cabeza de serie. Cuando se liberan, diferentes microorganismos pueden degradarlos mediante procesos de oxidaciones a mayor o menor escala, pero si estos compuestos llegan a entornos anaeróbicos (como suelos, por ejemplo), su degradación se ralentiza de manera considerable. El benceno es un conocido cancerígeno humano y una fuente importante de él, es la pintura, aunque se puede encontrar en resinas, aceites, plásticos, detergentes, explosivos, productos farmacéuticos, etc. Generalmente es liberado al medio ambiente a través de la combustión de la gasolina, la cual contiene aproximadamente un 1% de benceno. El benceno es absorbido en el organismo siguiendo varios caminos entre los que incluimos inhalación, contacto a través de la piel, e ingestión produciendo en función del tiempo y tipo de exposición a diferentes tipos de lesiones. Parece ser que el benceno es metabolizado por el hígado.

do para originar diferentes tipos de metabolitos, entre ellos el muconaldehído (2,4-hexadienodial), el cual se une de manera covalente tanto a las cadenas de ADN como a diferentes proteínas (Latriano y cols., 1986), por lo que la exposición continuada al benceno tiene efectos mutagénicos y teratogénicos y se ha relacionado con el aumento de leucemia en la población, como se ha podido comprobar en estudios realizados en laboratorio (Suh *et al.*, 2000). Sobre la base de los estudios realizados en humanos y animales se ha calculado que la inhalación de benceno produce una unidad de riesgo para cáncer de $8,3 * 10^{-6}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (ATSDR, 1991). Se estima que el 70-75% del riesgo de cáncer se atribuye a compuestos como el benceno, 1,3 butadieno y formaldehído (Morello-Frosch *et al.*, 2000). El humo del tabaco también contiene benceno. Por otra parte, las alfombras son una fuente muy importante de benceno y formaldehído. Una alfombra típica puede contener más de 120 diferentes agentes químicos.

D) Los alcoholes (metanol, etanol, n-propanol, o iso-propanol) son un tipo de disolventes relativamente «verdes», aunque su volatilidad e inflamabilidad puede originar, si existe una exposición prolongada, problemas de irritación ocular, dolores de cabeza, fatiga o pérdida de concentración.

E) Los éteres (fundamentalmente el éter dietílico o el tetrahidrofurano, THF) son muy frecuentemente usados para disolver productos orgánicos, pues posteriormente pueden eliminarse con facilidad por una simple destilación, aunque su extremada volatilidad origina riesgos de explosión, acentuada por la posibilidad de formar peróxidos inestables. Generalmente se les suele considerar como no muy nocivos para el entorno, pero recientemente se ha detectado que el empleo de terc-butil metil éter (TBME) como sustitutivo del tetraetilplomo en las gasolinas puede conllevar diferentes riesgos para la salud humana o animal (US. EPA, 93).

F) Por último, los disolventes polares apróticos, tipo acetona, 2-butanona, acetonitrilo, N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), o hexametilfosforamida (HMPA), tan habituales en cualquier laboratorio orgánico, tampoco están exentos de peligros. Las cetonas presentan una casuística semejante a los éteres, mientras que el acetonitrilo puede inhibir la cadena respiratoria. La DMF puede originar daños renales o hepáticos, e inclusive puede conducir a problemas de impotencia; el DMSO origina dermatitis y malfuncionamiento hepático, y finalmente, la HMPA, aunque es menos volátil, también puede incidir sobre los pulmones, riñones y CNS.

No incluido en esta clasificación, pero de gran importancia por su toxicidad es el formaldehído. El formaldehído es un gas incoloro emitido por muchos materiales de la construcción y productos relacionados como gomas y resinas. Sin embargo el formaldehído es usado fundamentalmente como un intermedio químico en la fabricación de urea, fenol y resinas de melamina así como en otras muchas aplicaciones. Debido a que el formaldehído es un sensibilizador del sistema inmunológico puede causar alergias múltiples y sensibilidades a sustancias totalmente no relacionadas, si la exposición es permanente. Tos, asma y

bronquitis son también síntomas de exposición a formaldehído. Exposiciones continuas a formaldehído se han asociado con una mayor incidencia de cáncer de pulmón y cáncer nasofaríngeo. La unidad de riesgo de inhalación para el formaldehído se ha estimado en $1,3 \cdot 10^{-5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Cuando el 1,3 butadieno y otras sustancias encontradas en los COVs (e.g.: propano, propeno, butano o vinil acetileno) son quemados, se generan cantidades significativas de compuestos aromáticos polinucleares (HAPs). Estos compuestos no volátiles constituyen un grupo de contaminantes considerado de estudio prioritario debido a sus propiedades mutagénicas, tóxicas y cancerígenas. En zonas urbanas, las mayores emisiones se hayan asociadas al tráfico, en particular a los motores diésel, mientras que las calefacciones domésticas de carbón y madera principalmente, seguidas de las emisiones de procesos industriales de producción de aluminio y coque serían las fuentes principales en zonas rurales e industriales. De lo dicho se deduce que estas sustancias son extraordinariamente ubicuas, siendo el más conocido el 3,4 α -benzopireno presente en el humo del tabaco. Es un mutágeno indirecto, ya que debe ser biotransformado previamente a su metabolito epoxi para ejercer su acción genotóxica. Este último tiene gran afinidad por el ADN, con el que forma fácilmente aductos (Rodríguez, 1993). Se han descrito tumores de pulmón y piel (cara, manos, escroto) en trabajadores expuestos directamente a este tipo de sustancias.

Los niños son potencialmente una población de riesgo debido a que son especialmente vulnerables debido a que sus mecanismos de desintoxicación no están completamente desarrollados y sus órganos están en formación. Además están más expuestos que los adultos; un niño menor de cinco años consume tres a cuatro veces más comida y bebe más agua y zumos que un adulto por unidad de peso corporal. En un estudio realizado en Minneapolis se analizó la concentración de once COVs en sangre en una muestra de 150 niños comprobando que la concentración de estos compuestos excedió a la de los adultos incluyendo fumadores (Sexton *et al.*, 2005). En España la red INMA está llevando a cabo un estudio sobre los efectos de contaminantes entre los que se analizan los COVs sobre 3.600 mujeres desde el inicio del embarazo hasta los 4-6 años de edad (Ramon *et al.*, 2005). Otra causa muy importante de contaminación en ambientes interiores surge de los residuos de la combustión. El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro que como es bien sabido, causa la muerte en niveles ligeramente altos. Sin embargo, menos conocido es el hecho de su gran toxicidad en dosis mucho más bajas, donde puede tener serios efectos en funciones cognitivas superiores tales como la memoria, la concentración y el razonamiento. La exposición crónica del monóxido de carbono también puede resultar en sensibilidades químicas múltiples ya que interfiere con los métodos de desintoxicación en el hígado causando una sobrecarga tóxica.

En la UE, las emisiones del tráfico han bajado entre 1990 y 2000 cerca del 21% de NO_x, 36% de CO, 38% de compuestos orgánicos volátiles no metano (COVMN), y 43% de SO₂. Este alentador e importante resultado es la conse-

cuencia de la introducción de los escapes catalíticos, de la renovación de los vehículos, y de la utilización de carburantes que contaminan menos el ambiente. Por lo tanto esto significa que la innovación tecnológica es una interesante ayuda para mejorar la calidad del aire y para bajar la contaminación pero, actualmente, la mayoría de la población europea está expuesta a niveles de contaminación mucho más elevados del límite tolerable. Los estudios realizados sobre los niños son muy variados y nos muestran los efectos relativos a enfermedades respiratorias agudas, pero también los efectos relativos a problemas respiratorios menos graves como la tos y el catarro. Estos efectos son más evidentes en los niños, con predisposiciones al asma y a las alergias por lo que probablemente podemos concluir que las alergias al ambiente se vuelven más agudas a causa de los agentes contaminantes del aire.

REEMPLAZO DE DISOLVENTES

Los disolventes orgánicos están hoy día presentes en numerosísimos productos tanto industriales como de consumo diario, como pinturas, tintes, cosméticos, limpiadores tanto domésticos como industriales, y por supuesto en los combustibles. Asimismo, juegan un papel fundamental en los procesos químicos, tanto para disolver reactivos, como para facilitar procesos de aislamiento y purificación, o inclusive para lavar el material de laboratorio una vez utilizado.

De todo lo dicho queda patente la necesidad de minimizar la exposición humana a disolventes, por lo que el estudio de diferentes sistemas de reemplazo de los mismos con medios de reacción alternativos constituye un campo apasionante de trabajo. No obstante, para que se pueda producir un reemplazo eficiente, el disolvente alternativo tiene que cumplir una serie de condiciones:

- Debe disolver los materiales de partida y los reactivos.
- Debe ser inerte y no interferir en la reacción deseada.
- Debe, a ser posible, tener un efecto positivo en la velocidad de reacción.

Una vez cumplidos estos requisitos, asimismo debe superar las siguientes cuestiones:

- ¿Cómo de eficiente es la reacción en el nuevo disolvente? Las reacciones colaterales indeseadas que conducen a subproductos, ¿se ven eliminadas o al menos disminuidas con el uso del nuevo disolvente?
- ¿Es el disolvente no tóxico, o al menos presenta una toxicidad disminuida con respecto al disolvente que pretende reemplazar?
- ¿Representa el disolvente una disminución del riesgo de contaminación medioambiental?

- ¿Tiene una volatilidad adecuada, que conduzca a un riesgo menor de emisión y/o de exposición?
- ¿Es soluble en agua? Si efectivamente lo es, ¿este hecho simplifica o complica el aislamiento y purificación de los productos de interés? ¿Origina el disolvente alternativas complicadas a la hora del reciclado?
- ¿Es soluble en disolventes apolares? Si efectivamente lo es, ¿implica un riesgo de acumulación en grasas o tejidos humanos?
- ¿Es biodegradable? Si efectivamente lo es, ¿son inocuos sus metabolitos?
- ¿Se puede disponer del disolvente puro, o contiene impurezas nocivas?

Es claro que muchas de estas preguntas son de difícil respuesta, sobre todo a la hora de decidir si un disolvente alternativo puede ser inocuo para la salud, si no existen suficientes datos bibliográficos al respecto. En la actualidad, no obstante, existen **TRES ALTERNATIVAS SOSTENIBLES**, de menor a mayor novedad, que pasaremos a explorar.

1. Uso de disolventes convencionales más sostenibles

Esta alternativa consiste en sustituir los disolventes empleados por otros, también convencionales, pero que representen un menor riesgo de toxicidad, una menor volatilidad, y que se puedan reciclar fácilmente.

En este sentido, a nivel de reducción de toxicidad, los parámetros fisicoquímicos, a los que habría que prestar especial atención, son la volatilidad (cuantificada a través de la velocidad de evaporación referida al acetato de butilo, y el «punto flash»); la solubilidad en agua (para poder minimizar problemas de vertidos accidentales); el coeficiente de partición en un sistema n-octanol/agua (conocido como log P), que nos dará idea de la facilidad para atravesar membranas con la consecuente bioacumulación; y por último el umbral odorífero (capacidad de detectar un disolvente a través del sistema olfativo, en el entorno generalmente de ppm).

Por lo que respecta al impacto medioambiental, podemos utilizar diferentes parámetros, tales como la vida media del disolvente en la atmósfera, la capacidad de contribuir a la formación de ozono troposférico, y la escala de tiempos de su biodegradación.

Finalmente, y de manera cuantitativa, indicaremos que, en Estados Unidos de Norteamérica, la Agencia Nacional de Protección de Incendios (NFPA) asigna un ranking de riesgos para la salud, de riesgos de inflamación y de riesgos de reactividad que va desde 0 a 4, siendo el nivel 0 el más seguro; por otra parte, también en el mismo país la Administración de Seguridad y Salud en el Trabajo (OSHA) establece lo que se llaman los límites permisibles de exposición (PEL).

De forma general, comentaremos algunas de estas sustituciones:

- Se consideran que los alcoholes son disolventes relativamente seguros, especialmente si los comparamos con otros disolventes orgánicos. En este sentido, etanol e *iso*-propanol son las mejores opciones.
- Por otra parte se recomienda sustituir benceno por tolueno o xileno, que aunque pueden originar similares problemas de salud si se produce una acumulación o un contacto con la piel, son menos volátiles y no parecen presentar problemas de carcinogénesis (en este sentido, la ruta metabólica que transforma el benceno en ácido mucónico para el tolueno conduce al ácido benzóico, que es inocuo).
- El reemplazo de hidrocarburos halogenados por disolventes más sostenibles es complicado. En este sentido, el «menos malo» de todos ellos sería el diclorometano.
- Los éteres se pueden reemplazar por poliéteres (como, por ejemplo, el 1-metoxi-2(2-metoxietoxi)etano (éter metoxietílico o diglime)), que presentan una mucho menor volatilidad y toxicidad, manteniendo la excelente capacidad de solubilización de compuestos orgánicos.
- Por lo que respecta a los disolventes polares apróticos, éstos pueden ser reemplazados por otros que presenten menor toxicidad como, por ejemplo, acetato de etilo, 1,3-dimetil-6,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidin-2-ona (DMPU, dimetilpropilenurea), 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), o el carbonato de propileno.

Estas sustituciones no son sin duda la mejor solución, pero al menos suponen un primer paso que se puede hacer inmediatamente y sin ninguna implementación de tecnología adicional.

Diseño de nuevos disolventes

El diseño de nuevos disolventes y medios de reacción constituye una de las fronteras de la Química Sostenible. Comentaremos brevemente algunos aspectos de interés.

La búsqueda de disolventes con menor toxicidad ambiental y menor volatilidad es una tarea de vital importancia. En este sentido, puede llegar a ser razonable llevar la cabo la síntesis de novo de nuevos disolventes (en lugar de emplear los métodos tradicionales de aislamiento de fuentes naturales), si el aumento de sostenibilidad del proceso es muy elevado. Por ejemplo, el empleo de lactato de etilo (obtenido a través de procesos de fermentación biodegradable y fácilmente reciclable) como disolvente de polímeros y resinas supone una alternativa excelente. O por ejemplo, el reemplazo de acetona por 4-hidroxi-4-

metil-2-pentanona permite mantener las características de la primera (alta capacidad de solubilización de muchos productos orgánicos, y miscibilidad con el agua), con una disminución sustancial de la volatilidad del disolvente.

Por lo que respecta a los CFCs, existe la posibilidad de reemplazarlos por hidrocarburos fluorados (HFCs), que siguen manteniendo las capacidades de los primeros en su uso como agentes refrigerantes, pero no conducen a la destrucción del ozono estratosférico y son más seguros.

Por obvias razones, el agua se considera el disolvente sostenible por antonomasia, pero su uso como disolvente en reacciones orgánicas es muy limitado por razón de la escasa solubilidad de la mayoría de los compuestos orgánicos en disoluciones acuosas. Además, muchos reactivos comunes para un químico orgánico (cloruro de tionilo, compuestos organometálicos...) son incompatibles del todo punto con agua. No obstante, se han hecho ingentes esfuerzos en este campo (Li y Chan, 1997; Lindström, 2002), y por ejemplo, se han descrito adiciones a aldehídos de equivalentes a los compuestos de Grignard (magnesianos) empleando medio acuosos y sustituyendo el magnesio por indio (Li y Chan, 1991), o antimonio (Li y Chan, 2000), o hidrogenaciones conjugadas de compuestos carbonílicos α , β -insaturados en medios acuosos catalizadas por análogos de catalizadores de Wilkinson (Grosselin y cols., 1991).

Recientemente está cobrando fuerza el empleo de fluidos supercríticos y líquidos iónicos como nuevos disolventes. En el caso de los primeros, se definen como gases que se han comprimido y calentado de modo que muestren propiedades de líquido y de gas al mismo tiempo, al superar lo que se conoce como el punto crítico. El CO_2 supercrítico es el más empleado, pues las condiciones de su punto crítico (73 atm de presión y 31.1° C) son fáciles de alcanzar. La ventaja de su empleo se centra en su gran capacidad de disolución de diferentes compuestos orgánicos y su gran facilidad de eliminación simplemente por disminución de la presión del sistema, por lo que vuelve al estado gaseoso sin dejar trazas.

Los líquidos iónicos son sales orgánicas que son líquidas a temperatura ambiente, y están formadas de forma genérica por un anión orgánico o inorgánico (fluoroborato, acetato, cloruro, hexafluotrofosfato...) y un catión consistente en un compuesto orgánico nitrogenado tipo imidazolio o piridinio, fundamentalmente. Este tipo de compuestos pueden disolver muchos compuestos orgánicos, son esencialmente no volátiles y pueden usarse hasta temperaturas en torno a 300° C, lo que les confiere una alta versatilidad, y por tanto su utilización parece muy interesante (Andrade y cols., 2005; Jastorf y cols., 2005), aunque todavía hay que profundizar en el estudio de su biodegradabilidad (García y cols., 2005).

Diseño de procesos sin disolventes

Sin duda esta sería la mejor opción. Si atendemos al papel de los disolventes en una reacción química (favorecer la mezcla íntima de los reactantes, facilitar

la separación y purificación de los productos de reacción, y dispersión de energía en los procesos exotérmicos), podemos pensar que en ciertas reacciones se puede prescindir de ellos, como en reacciones entre sólidos, entre gases y sólidos, o bien directamente en fase gaseosa. Diferentes ejemplos de este tipo de procesos ya han sido descritos (Metzger, 2001), y sin duda representan la mejor alternativa para la eliminación de la emisión de COVs al medio.

LEGISLACIÓN

La legislación referida a temas medioambientales se ha movido en dos sentidos: por una parte tenemos la Química verde y por otra parte la eliminación de residuos una vez producidos. De este modo, el objetivo principal de la Química Verde es reducir los problemas medioambientales generados por la producción química no con soluciones de final de tubería, es decir no eliminando la contaminación una vez producida, sino atacando el problema de raíz: utilizando procesos químicos que no produzcan residuos.

En 1987 la Comisión de Medio Ambiente y Desarrollo de Naciones Unidas elaboró el informe *Nuestro Futuro Común*, más conocido como el Informe Brundtland. Allí quedó definido el concepto de Desarrollo Sostenible: satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para desarrollarse. Siguiendo esta filosofía, y poco después de haberse aprobado la Ley de Prevención de la Contaminación de 1990, la Oficina de Prevención de la Contaminación y Sustancias Tóxicas de la EPA (Office of Pollution Prevention and Toxics, OPPT) empezó a explorar la idea de desarrollar productos y procesos químicos nuevos o mejorar los existentes para disminuir el peligro a la salud humana y al medio ambiente. En 1991, la OPPT puso en marcha el programa modelo de subvenciones a la investigación «Rutas Sintéticas Alternativas para la Prevención de la Contaminación». Así apareció la Química Verde (Green Chemistry) con el objeto de promover tecnologías químicas innovadoras que redujeran el uso o generación de sustancias químicas peligrosas en el diseño, fabricación y uso de los productos químicos.

En cuanto a la eliminación de residuos una vez producidos en la Tabla 3 se presentan algunas fechas históricas en la lucha contra la contaminación.

En lo que respecta a disolventes, en 1999 se estableció la Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11-03-1999, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. Tiene por objeto prevenir o reducir los efectos directos o indirectos de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles al medio ambiente, principalmente a la atmósfera, por medio de medidas y procedimientos que deben aplicarse en las actividades definidas en el anexo I, en la medida en que se lleven a cabo por encima de los umbrales de consumo de disolvente enumerados en el anexo II A. Establece las obligaciones aplicables a instalacio-

TABLA 3

<i>Sustancia</i>	<i>Efecto sobre el medio ambiente</i>	<i>Normativa</i>	<i>Año</i>
CFCs	Dstrucción del ozono estratosférico	Protocolo de Montreal	1987
CCl ₄ , CH ₃ Cl, CHCl ₂			
Halones, HBFCs	Efecto invernadero	Protocolo de Kioto	1997
Combustibles fósiles	Calentamiento global		
Sustancias tóxicas/ peligrosas	Contaminación acuíferos	Directiva marco 2000/60/CE	2000
Contaminantes orgánicos persistentes	Bioacumulación	Programa UNEP	1997
	Toxicidad	Convención de Estocolmo	
	Persistencia		
Disolventes	Emisión de COV	Directivas 99/13/CE, 2001/81/CE	
	Formación de ozono troposférico	Programa CAFÉ	1999
	Salud ocupacional	REACH	

nes nuevas y a las ya existentes, y los requisitos que deben cumplir. Sin perjuicio de lo dispuesto en la Directiva 96/61/CE (prevención y control de la contaminación), los Estados miembros podrán definir y aplicar planes nacionales para reducir las emisiones procedentes de las actividades e instalaciones industriales.

Anexo I: se especifican las actividades a las cuales aplica la Directiva: Recubrimiento con adhesivos, procesos de recubrimiento, recubrimiento de bobinas, limpieza en seco. Fabricación de calzado, barnices, tintas y adhesivos y productos farmacéuticos. Imprenta, conversión de caucho natural o sintético, limpieza de superficies, proceso de extracción de aceite vegetal y de refinado de grasa y aceite vegetal, renovación del acabado de vehículos, recubrimiento de alambre de bobinas, impregnación de fibras de madera, y laminación de madera y plástico.

Anexo II A: umbrales y controles de emisión de los contaminantes y la industria de recubrimiento de vehículos tiene una mención especial.

Anexo II B: sistemas de reducción de emisiones.

Anexo III: orienta sobre la realización de un plan de gestión de disolventes.

Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23-10-2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos

Trata de limitar las emisiones de contaminantes acidificantes y eutrofizantes y de precursores de ozono para reforzar la protección en la Comunidad del medio ambiente y de la salud humana frente a los riesgos de los efectos nocivos de la acidificación, la eutrofización del suelo y el ozono en la baja atmósfera, y avanzar hacia el objetivo a largo plazo de no superar las cargas y los niveles críticos y de proteger de forma eficaz a toda la población frente a los riesgos conocidos para la salud que se derivan de la contaminación atmosférica mediante la fijación de techos nacionales de emisión, tomando como referencia los años 2010 y 2020, y procediendo a revisiones sucesivas. A más tardar en el año 2010, los Estados miembros limitarán sus emisiones nacionales anuales de los contaminantes dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y amoníaco (NH₃) a cantidades no superiores a los techos de emisión citados en el Anexo I. Anexo I: Techos nacionales de emisión de SO₂, NO_x, COVs y NH₃ previstos. Anexo II: Techos de emisión para SO₂, NO_x y COVs. Anexo III: Metodologías para la elaboración de inventarios y previsiones de emisiones.

En el mes de mayo de 2001, la Comisión Europea adoptó el Programa «Aire puro para Europa» (CAFE), el cual daba inicio a finales de 2004 y que prevé una estrategia integrada para luchar eficazmente contra la contaminación atmosférica.

El programa CAFE desarrolla una de las líneas de actuación del Sexto Programa de Acción en materia de Medio Ambiente, que recoge las prioridades de actuación ambientales para los próximos diez años (2001-2010) bajo el título «Medio Ambiente 2010: el futuro en nuestras manos», y que se centra en las cuatro áreas siguientes:

El cambio climático.

La salud y el Medio Ambiente.

La Naturaleza y la biodiversidad.

La gestión de los recursos naturales.

En España, el Ministerio de Medio Ambiente ha creado un «Grupo Director» el cual tiene programadas una serie de reuniones. Asimismo, también se han planificado diversas actividades y talleres sobre elaboración de planes y programas de mejora de la calidad del aire así como instrumentos y políticas de gestión de la calidad del aire. Todo ello con el objetivo de elaborar «La Estrategia Temática Española de Calidad del Aire».

Entre sus prioridades destacan dos aspectos fundamentalmente: las partículas de diámetro inferior a 2,5 micras (PM_{2,5}) en relación a sus valores límite y techo y, por otra parte, debatir acerca de los valores límite de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y de los compuestos orgánicos volátiles (COV's). Por otra parte la norma-

tiva respecto a Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) se encuentra regulada por el *Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades*. Esta legislación recoge los límites aplicables a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en general y límites específicos para el tricloroetileno, disolvente empleado en algunas operaciones de limpieza de superficies, por tratarse de un compuesto orgánico volátil halogenado con la frase R40.

Por último, cabe destacar que el objetivo global de este Programa es el de desarrollar una estrategia integrada a largo plazo que permita proteger la salud humana y el medio ambiente de los efectos de la contaminación atmosférica.

Este objetivo se materializa con la propuesta de Reglamento REACH (Reglamento para el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de productos químicos), recientemente aprobado en el Parlamento Europeo. En grandes rasgos, el programa plantea el que cada industria química realice ensayos y evaluaciones de riesgos para todas las sustancias que produce o importa. Esta información, es evidentemente esencial para poder realizar las evaluaciones de riesgos. En general, se trata de la misma información que se necesita para clasificar y etiquetar las sustancias, para poder establecer las pautas de actuación, controles y seguimiento de los trabajadores que las producen y utilizan, controlar sus vertidos y emisiones a los ríos y a la atmósfera, gestionar adecuadamente sus residuos, así como para poder aplicar medidas si se produce un accidente durante el transporte o la producción.

BIBLIOGRAFÍA

- ANDRADE, C. K. Z., ALVES, L. M. (2005): Environmentally benign solvents in organic synthesis: Current topics. *Curr. Org. Chem.* **9**, (2), 195-218.
- ATKINSON, R. (1994): Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, Monograph **2**, 1-216.
- (1997): Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **26** (2): 215.
- (2000): Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* **34**: 2063-2101.
- ATKINSON, R.; BAULCH, D. L.; COX, R. A.; HAMPSON, R. F.; KERR JR., J. A.; ROSSI, M. J., TROE, J. (1997a): Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry; supplement V-IUPAC sub-committee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry Reference Data* **26** (3): 521-1011.
- (1997b): Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry; supplement VI } IUPAC sub-committee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry Reference Data* **26** (6): 1329-1499.
- ATSDR. Toxicological Profile for Benzene(Draft). Atlanta, GA: Agency for toxics substances and Disease registry, 1991.
- BAEK, S-O.; KIM, Y-S., PERRY, R. (1997): Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban areas—indoor/outdoor relationships. *Atmospheric Environment* **31**, Issue 4, 529-544.

- BROCCO, D.; FRATARCANGELI, R.; LEPORE, L.; PETRICCA, M., VENTRONE, I. (1997): Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment* **31**, Issue 4, 557-566.
- CERQUEIRA, M. A.; PIO, C. A.; GOMES, P. A.; MATOS, J. S., NUNES, T. V. (2003): Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *The Science of the total Environment* **313**, 49-60.
- CHAO, C. Y., CHAN, G. Y. (2001): Quantification of indoor VOCs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong. *Atmospheric Environment* **35**, Issue 34, 5895-5913.
- COLVILLE, R. N.; CHOULARTON, T. W.; CAPE, J. N.; BANDY, B. J.; BOWER, K. N.; BURGESS, R. A.; DAVIES, T. J.; DOLLARD, G. J.; GALLAGHER, M. W.; HARGREAVES, K. J.; JONES, B. M. R.; PENKETT, S. A., STORETON-WEST, R. L. (1996): Processing of oxidised nitrogen compounds by passage through winter-time orographic cloud. *Journal of Atmospheric Chemistry* **24** (3), 211-239.
- «Concentraciones de compuestos tóxicos persistentes en la población española: el rompecabezas sin piezas y la protección de la salud pública». *Gaceta Sanitaria* 2002, **16** (3): 257-66. Publicación de Ediciones Doyma, S. L. 2004.
- DEMORE, W. B.; SANDER, S. P.; GOLDEN, D. M.; HAMPSON, R. F.; KURYLO, M. J.; HOWARD, C. J.; RAVISHANKARA, A. R.; KOLB, C. E., MOLINA, M. J. (1997): Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. Evaluation number 12. NASA panel for data evaluation. *Jet Propulsion Laboratory Report*, 97-104.
- DERWENT, R. G. (1995): Sources, Distributions and Fates of VOCs in the Atmosphere. En: Hester, R. (Editor). *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Cambridge, GBR: The Royal Society of Chemistry.
- DHS. Cancer Risk Assessment for Formaldehyde. California Air Resources Board, Stationary Source Division, for use as Part B report for the identification of formaldehyde as a toxic air contaminant, California Department of Health Services, November. 1989.
- ENYA, T.; SUZUKI, H.; WATANABE, T.; HIRAYAMA, T., HISAMATSU, Y. (1997): 3-Nitrobenzanthone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particles. *Environmental Science and Technology* **31**, 2772-2776.
- European Chemical Industry Council (CEFIC) «Responsible Care HSE Reporting Guidelines» for VOCs. 1998.
- FENGER, J. (1999): Urban air quality. *Atmospheric Environment* **33**, 4877-4900.
- FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, G.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E. (2001): Measurement of volatile organic compounds in urban air of La Coruña, Spain. *Water, Air and Soil Pollution* **129**, 267-288.
- GARCÍA, M. T.; GATHERGOOD, N., SCAMMELLS, P. J. (2005): Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green. Chem.*, **7**, 9-14.
- GODISH, T. (1981): Formaldehyde and building-related illness. *J. Environ. Health* **44** (3), 116-121.
- (1989): *Indoor Air Pollution Control*. Lewis Publishers, MI.
- (1990): Residential formaldehyde. *J. Environ. Health* **53** (3): 34-37.
- GROSSELIN, J. M.; MERCIER, C.; ALLMANG, G., GRASS, F. (1991): Selective hydrogenation of alpha,beta-unsaturated aldehydes in aqueous organic 2-phase solvent systems using ruthenium or rhodium complexes of sulfonated phosphines. *Organometallics*, **10**: 2126-2133.
- GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J., ZIMMERMAN, P. (1995): A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* **100**: 8873-8892.

- GUO, H.; WANG, T.; SIMPSON, I. J.; BLAKE, D. R.; YU, X. M.; KWOK, Y. H.; LI, Y. S. (2004): Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. *Atmospheric Environment* **38**: 4551-4560.
- HAAGEN-SMIT, A. J., FOX, M. M. (1954): Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust. *Journal of Air Pollution Control Association* **4**: 105-109.
- (1956): Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Indian Engineering Chemistry* **48**, 1484.
- HAAGEN-SMIT, A. J.; BRADLEY, C. E., FOX, M. M. (1953): Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Industrial and Engineering Chemistry* **45**: 2086-2089.
- HO, K. F., LEE, S. C. (2002): Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong. *The Science of the total Environment* **289**: 145-158.
- IPCC (1995). Climate Change 1994 - Radiative Forcing and Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- JASTORFF, B.; MOLTER, K.; BEHREND, P.; BOTTIN-WEBER, U.; FILSER, J.; HEIMERS, A.; ONDRUSCHKA, B.; RANKE, J.; SCHAEFER, M.; SCHRODER, H.; STARK, A.; STEPNOWSKI, P.; STOCK, F.; STORMANN, R.; STOLTE, S.; WELZ-BIERMANN, U.; ZIEGERT, S., THOMING, J. (2005): Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products. *Green Chemistry* **7**, **5**: 362-372.
- JENKIN, M. E., CLEMISHAW, K. C. (2000): Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* **34**: 2499-2527.
- JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M., PILLING, M. J. (1997a): The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development. *Atmospheric Environment* **31** (1): 81-104.
- KRUPA, S. V., MANNING, W. J. (1988): Atmospheric ozone: Formation and effects on vegetation. *Environmental Pollution* **50**: 101-137.
- LARSEN, J. C., LARSEN, P. B. (1998): Chemical carcinogens. In: Hester, R. E., Harrison, R. M. (Eds.), *Air Pollution and Health. Issues in Environmental Science and Technology*, Vol. 10. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 33-56.
- LATRIANO, L., GOLDSTEIN, B. D., WITZ, G. (1986): Formation of muconaldehyde, an opening metabolite of benzene, in mouse liver microsomes: an additional pathway for toxic metabolites. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **83**: 8356-8360.
- LEE, D. S.; KOHLER, I.; GROBLER, E.; ROHRER, F.; SAUSEN, R.; GALLARDO-KLENNER, L.; OLIVIER, J. J. G., DENTENER, F. J. (1997): Estimation of global NO_x emissions and their uncertainties. *Atmospheric Environment* **31** (12): 1735-1749.
- LEE, S. C.; LI, W. M., AO, C. H. (2002b): Investigation of indoor air quality at residential homes in Hong Kong-case study. *Atmospheric Environment*. **36**: 225-237.
- LEE, S. C.; LI, W. M., CHAN, L.Y. (2001). Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong. *Total Environ.* **279** (1-3): 181-193.
- LEE, S-C.; GUO, H.; LI, W-M., CHAN, L-Y. (2002a): Inter-comparison of air pollutant concentrations in different indoor environments in Hong Kong, *Atmospheric Environment* **36**: Issue 12, 1929-1940.
- LEIGHTON, P. A. (1961): *Photochemistry of Air Pollution*. Academic Press, New York.
- LI, C. J., CHAN, T. H. (1997): «Organic reactions in aqueous media». Wiley Interscience: New York 1997.
- (1991): Organometallic reactions in aqueous media with indium, *Tetrahedron Lett.* **32**: 7017-7020.
- (2000): Organometallic reactions in aqueous media. Antimony-mediated allylation of carbonyl compounds with fluoride salts. *Tetrahedron Lett.* **41**: 5009-50012.

- LI, W. M.; LEE, S. C., CHAN, L.Y. (2001): Indoor air quality at nine shopping malls in Hong Kong. *Sci. Total Environ.* **273**: 27-40.
- LINDSTRÖM, U. M. (2002): Stereoselective Organic Reactions in Water. *Chem. Rev.*, **102**: 2751-2772.
- LOGAN, J. A. (1983): Nitrogen oxides in the troposphere: global and regional budgets. *Journal of Geophysical Research* **88** (NC15): 785-807.
- METZGER, J. O. (2001): Organic reactions without organic solvents and oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry. *Chemosphere* **43**: 83-87.
- MOHAMED, M. F.; KANG, D., ANEJA, V. P. (2002): Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere* **47**, Issue 8, 863-882.
- MORELLO-FROSCH, R. A.; WOODRUFF, T. J.; AXELRAD, D. A., CALDWELL, J. C. (2000): Air toxics and health risks in California: the public health implications of outdoor concentrations. *Risk Anal.* **20** (2), 273-291.
- MORRIS, R. D.; AUDET, A. M.; ANGELILLO, I. F.; CHALMERS, M. D., MOSTELLER, F. (1992): Chlorination, chlorination by-products and cancer: a meta-analysis. *American Journal of Public Health* **82** (7): 955-63.
- PANKOW, J. F.; LUO, W.; BENDER, D. A.; ISABELLE, L. M.; HOLLINGSWORTH, J. S.; CHEN, C.; ASHER, W. E., ZOGORSKI, J. S. (2003): Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmospheric Environment* **37**, Issue 36: 5023-5046.
- PARK, K-H., JO, W-K. (2004): Personal volatile organic compound (VOC) exposure of children attending elementary schools adjacent to industrial complex. *Atmospheric Environment* **38**: 1303-1312.
- PORTAA, M.; KOGEVINASA, M.; ZUMETAA, E.; SUNYERA, J., RIBAS-FITÓA, N.: Grupo de Trabajo sobre Compuestos Tóxicos Persistentes y Salud del IMIM*.
- PORTER, E.; WENGER, J.; TREACY, J.; SIDEBOTTOM, H.; MELLOUKI, A.; TETON, S., LE BRAS, G. (1997): Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with diethers and hydroxyethers. *Journal of Physical Chemistry A* **101** (32): 5770-5775.
- RAMÓN, ROSA; BALLESTER, FERRÀN; REBAGLIATO, MARISA; RIBAS, NÚRIA; TORRENT, MATIES; FERNÁNDEZ, MARIETA; SALA, MARÍA; TARDÓN, ADONINA; MARCO, ALFREDO; POSADA, MANUEL; GRIMALT, JOAN, y SUNYER, JORDI (2005): Red de investigación «infancia y medio ambiente» (red inma): protocolo de estudio, *Rev. Esp. Salud Pública*, **79**: 203-220.
- RODRÍGUEZ, H. (1993): Studies on the mutagenic mechanisms of the potent environmental carcinogen. *Diss Absstr Int* **53** (7): 3321.
- RUDD, H. J. (1995): Emissions of volatile organic compounds from stationary sources in the United Kingdom: speciation. AEA Technology Report, AEA/CS/REMA-029. AEA Technology. Oxfordshire, UK.
- SANDERMANN, H.; WELLBURN, A. R., HEATH, R. L. (1997): Forest Decline and Ozone: Synopsis. En: Sandermann, H.; Wellburn, A. R.; Heath, R. L. (Eds.). *Forest Decline and Ozone. A comparison of Controlled Chamber and Field Experiments*. Springer-Verlag.
- SEXTON, KEN; ADGATE, JOHN L.; CHURCH, TIMOTHY R.; ASHLEY, DAVID L., NEEDHAM LARRY L. (2005): Ramachandran Gurumurthy, Fredrickson Ann L., and Ryan Andrew D. Children's Exposure to Volatile Organic Compounds as Determined by Longitudinal Measurements in Blood. *Environmental Health Perspectives*, **113**: 342-349.
- SUH, H. H.; BAHADORI, T.; VALLARINO, J., SPENGLER, J. D. (2000): Criteria Air pollutant and Toxic Air Pollutants. *Environmental Health Perspectives Supplements*. Vol. 108, Number S4.
- U.S. Environmental Protection Agency. «Assessment Of Potencial Health Risks Of Gasolina Oxygenated With Methyl Tertiary Butyl Ether» Office and Development, US EPA, EPA/600/R-93/206.

- U.S. EPA (1998): National Air Quality and Emissions Trend Report. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA (1991): Indoor air quality: sick building syndrome (EPA/402-F-94-004). Indoor Air Group, Research Triangle Park, North Carolina. USA.
- USEPA (1987): Assessment of health risks to garment workers and certain home residents from exposure to formaldehyde. Office of Pesticides and Toxic Substances, Environmental Protection Agency, Washington DC.
- VOLZ-THOMAS, A.; RIDLEY, B. A.; ANDRAE, M. O.; CHAMEIDES, W. L.; DERWENT, R. G.; GALLBALLY, I. E.; LELIEVELD, J.; PENKETT, S. A.; RODGERS, M. O.; TRAINER, M.; VAUGHAN, G., ZHOU, X. J. (1995): In: Ennis, C. A. (Ed.), Tropospheric Ozone. World Meteorological Organisation Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 37, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. WMO, Geneva (Chapter 5).
- WHO (2000): Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. Copenhagen.
- WICHMANN, H. (2004): Erich 20 years alter the winter smog episode 1985. The particle problem then and today. *Int. J. Environ. Health.* **20**: 489-491.
- WIEDERKEHR, P., YOON, S.-J. (1998): Air quality indicators. In: Fenger, J., Hertel, O., Palmgren, F. (Eds.), Urban Air Pollution, European Aspects. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 403-418.
- WHITTAKER, A.; BERUBÉ, K.; JONES, T.; MAYNARD, R., RICHARDS, R. (2004): Killer smog of London, 50 years on: particle properties and oxidative capacity. *Science of the total Environment.* 334-335: 435-445.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (1989): Indoor Air Quality: Organic Pollutants. EURO Reports and Studies No. 111, World Health Organization, Copenhagen.