

Aspectos sanitarios de los óxidos de azufre como contaminantes atmosféricos

Juan Pedro ARREBOLA MORENO, Alejandro FERNÁNDEZ MONTERO y Julia LEÓN NAVARRO

Programa de Doctorado Epidemiología y Salud Pública. Departamento de Medicina Preventiva y Salud Pública. Universidad de Granada. Facultad de Farmacia. Campus Universitario de Cartuja. 18071 Granada. España. Correo-e: jarrebol@supercable.es

INTRODUCCIÓN

Todos los fenómenos naturales que tienen lugar en nuestro entorno se rigen por interacciones entre los distintos elementos existentes tanto en la superficie terrestre como en la atmósfera. En estas interacciones se basan los llamados *ciclos naturales* de los elementos biogeoquímicos como carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre, los cuales moldean el desarrollo de la vida y los procesos geológicos.

Nuestro planeta ha padecido los efectos de la contaminación atmosférica desde el mismo momento de su formación. Pero ésta ha llegado a ser un verdadero problema para el medio ambiente y, más concretamente para la salud humana, a partir de la revolución industrial, por el comienzo de la quema masiva de combustibles fósiles, con la consecuente emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

Uno de los principales gases liberados a la atmósfera es el dióxido de azufre, por su cantidad y toxicidad para el medio ambiente.

El azufre forma dos óxidos principales, el dióxido de azufre gaseoso (SO₂) y el trióxido de azufre líquido (SO₃).

El dióxido de azufre es un gas incoloro, denso, soluble en agua, no inflamable, con olor a fósforos quemados y una vida media de 2 a 4 días. Tiene un punto de fusión de -72.7° C y un punto de ebullición de -10° C. El Dióxido de Azufre puede ser formado directamente calentando sus elementos constitutivos. El sulfuro fundido al arder en el aire u oxígeno puro conduce a una reacción que da una llama coloreada azul pálida. El dióxido de azufre existe como moléculas planas en forma de V con un ángulo en enlace de 120°.

Según la OMS el dióxido de azufre y la materia particulada derivada de la combustión de fósiles son los principales componentes de la contaminación del aire en muchos lugares del mundo, principalmente en las grandes áreas urbanas.

El dióxido de azufre es el derivado del azufre que más frecuentemente contamina el aire, producido por la combustión del carbón y del petróleo que tienen un contenido variable de azufre. Sin embargo, esta no es la única fuente de contaminación, ya que tiene diversos orígenes:

a) Fuentes naturales

- Mares, océanos y descomposición de algas
- Volcanes
- Reducción bacteriana en suelos y humedales
- Incendios forestales

b) Fuentes antropogénicas

- Combustibles fósiles
 - Automóviles
 - Calefacciones domésticas
 - Plantas generadoras de electricidad
- Fundiciones
- Fabricación de papel
- Producción de ácido sulfúrico

Los sumideros descritos para este elemento pasan por la deposición seca y húmeda, previa oxidación a sulfato (SO₄²⁻). Su eliminación del aire es por conversión en ácido sulfúrico y sulfatos, y son éstos en forma de partículas los que se depositan sobre la tierra o el mar, bien junto con la precipitación de agua atmosférica, o mediante sedimentación, ocasionando la contaminación de agua y suelo.

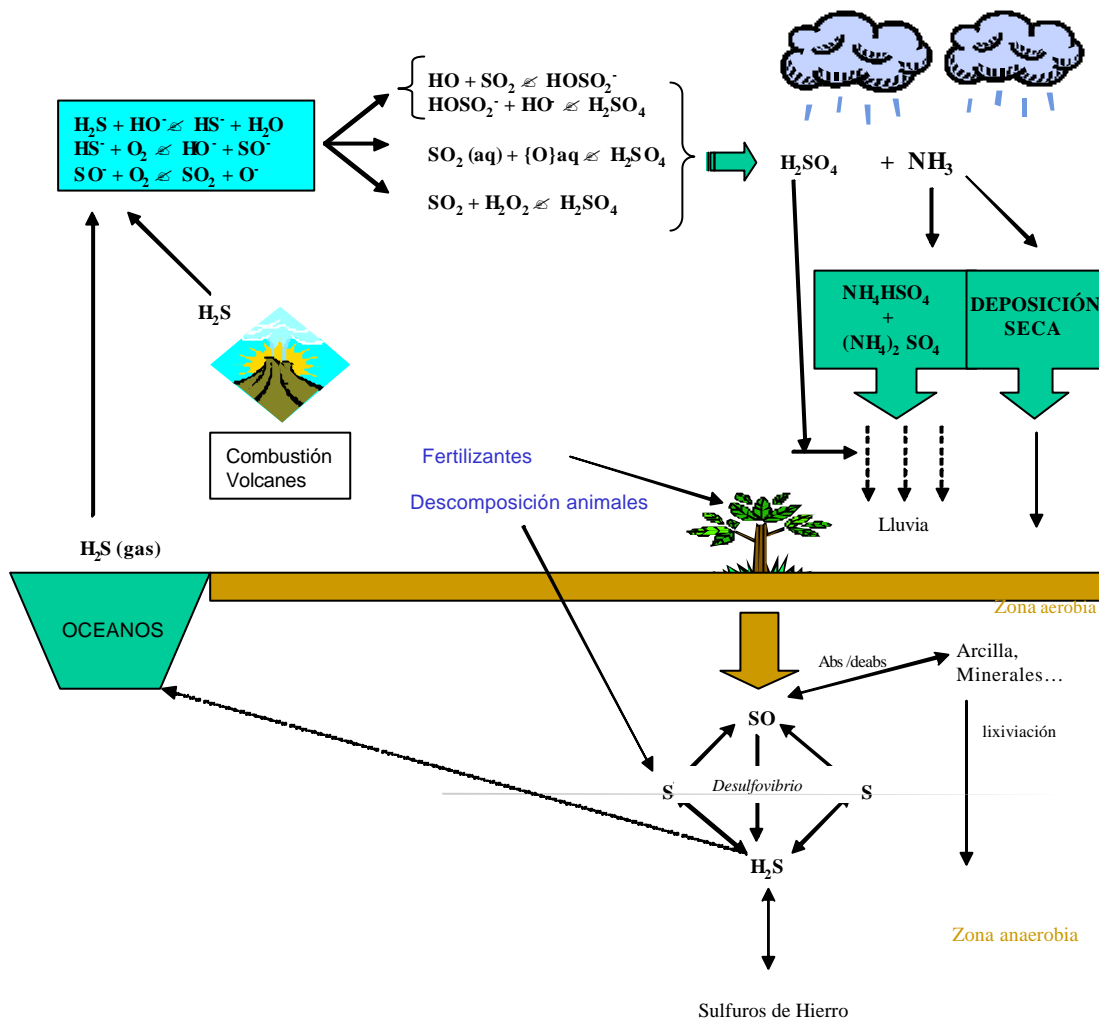
Los óxidos de azufre son capaces de inhibir el crecimiento de las plantas y ser letales para algunas de ellas cuando se encuentran expuestas a concentraciones moderadas durante largos periodos.

EL CICLO DEL AZUFRE

Dos de los principales productores de azufre son los océanos y los volcanes. El azufre, en forma de sulfuro de hidrógeno va a la atmósfera donde sufre una serie de transformaciones químicas que dan lugar a ácido sulfúrico (H_2SO_4).

El efecto nocivo del dióxido de azufre sobre el medio ambiente se manifiesta principalmente a través de la lluvia ácida.

La lluvia ácida es producida por los ácidos sulfúrico y nítrico de los óxidos de azufre y nitrógeno que son oxidados en la troposfera por los radicales hidroxilo y por el ozono. Se considera lluvia ácida a cualquier precipitación que posea un pH inferior a 5.6. La importancia de las lluvias ácidas radica en que son depositadas en forma "húmeda" a través de la lluvia y en forma "seca" por sedimentación de partículas de sulfatos y nitratos, siendo los más frecuentes los de amonio.



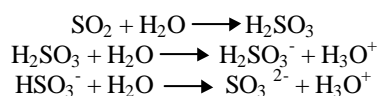
La contaminación medioambiental por el azufre se ve afectada por numerosos factores, tanto climáticos: inversión térmica, vientos, lluvias, borrascas, etc. Como topográficos: mares, ríos, valles, montañas, etc.

EFFECTOS SOBRE LA SALUD

La única vía de exposición al dióxido de azufre que repercute sobre la salud es la aérea por

inhalación. En condiciones normales, el proceso de absorción se lleva a cabo en el tracto respiratorio superior y a nivel de la mucosa nasal siendo directamente proporcional a la concentración existente en el aire inspirado. Una respuesta fisiológica básica a la inhalación de dióxido de azufre es un grado leve de constricción bronquial con resistencia al flujo de aire, absorbiéndose el gas en el sistema respiratorio y pasando al torrente sanguíneo, metabolizándose y eliminándose por vía urinaria.

A continuación se exponen las principales reacciones químicas que se producen durante dicha absorción:



El sulfito (agente reductor) y el bisulfito absorbidos son transformados a sulfato mediante una reacción catalizada por la enzima *sulfito-oxidasa-molibdeno-dependiente*.

En condiciones de hiperinsuflación se produce también absorción a nivel de las vías aéreas bajas. Si las personas expuestas son asmáticas, la sensibilidad al dióxido de azufre es mayor y la concentración máxima tolerable se reduce más de 20 veces. En las personas de edad avanzada, que sufren afectaciones pulmonares, y fumadores compulsivos, las concentraciones promedio de 24 horas de unos 250 µg/m³ de dióxido de azufre y 250 µg/m³ de partículas empeoran el estado general de los mismos (WHO Reg Office for Europe, 2000). Los efectos irritantes se producen, principalmente, en la parte superior del tracto respiratorio y en los ojos, aunque hay una mayor irritación por sulfatos que por dióxido de azufre. Los sulfatos y el ácido sulfúrico forman partículas con diámetro menor de 1µm, por lo que pueden alcanzar regiones pulmonares más profundas.

Se ha encontrado en numerosos estudios una relación positiva entre la concentración diaria de azufre y tanto muertes diarias como urgencias hospitalarias, aunque no se puede establecer una clara relación causa-efecto porque aquí pueden entrar en juego otros contaminantes atmosféricos que también se encuentran presentes.

Se han observado efectos de concentraciones bajas de dióxido de azufre en la disminución de la función pulmonar debido a la irritación de las vías respiratorias, aunque aquí se presenta el mismo problema que antes se ha mencionado, debido a los demás contaminantes. Puede producir una disminución de la capacidad pulmonar, su exposición puede irritar la nariz, boca, faringe y bronquios.

Como efectos crónicos, se ha observado un aumento en la prevalencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

En la *Air Quality Guidelines – Second Edition* la OMS marca unos parámetros a tener en cuenta en los estudios sobre el dióxido de azufre:

- 1.- Parece existir un amplio espectro de sensibilidad individual al dióxido de azufre.
- 2.- Debido a su alta solubilidad es rápidamente absorbido en el tracto respiratorio superior.
- 3.- La respuesta a la inhalación de dióxido de azufre suele ser rápida, el máximo efecto se alcanza en unos pocos minutos. La exposición continuada no incrementa la respuesta, la cual tiende a disminuir gradualmente.
- 4.- Los efectos suelen durar poco tiempo.

5.- Ha sido observado un aumento en la respuesta entre personas asmáticas cuando el dióxido de azufre se administra en aire frío y seco.

Debido a todos estos factores es muy difícil encontrar una relación dosis -respuesta.

EFFECTOS SOBRE LAS PLANTAS

El dióxido de azufre es uno de los principales contaminantes fitotóxicos en Europa. Penetra en forma gaseosa a través de los estomas a los espacios aéreos internos. Lesiona las células epidérmicas y de guarda y aumenta la conductancia de los estomas. Se disuelve en el agua intercelular dando lugar a sulfito y bisulfito.

Exposiciones agudas a altas concentraciones de dióxido de azufre pueden producir daños en forma de necrosis foliar y clorosis de la hoja. Las exposiciones crónicas a bajas dosis producen una disminución del crecimiento de la planta y un aumento de la senescencia. Pero el efecto no se restringe a las plantas superiores. Muchas especies de líquenes y briofitas son más sensibles al dióxido de azufre que las plantas superiores ya que carecen de la protección de las cutículas y las estomas.

El fenómeno de la lluvia ácida afecta intensamente a numerosas extensiones en el planeta. En Suecia, durante los últimos 30 años, los lagos han presentado un descenso en el valor de pH de 6.5 a 3.5 unidades, por lo que sus aguas son, aproximadamente 150 veces más ácidas. Con el objeto de paliar los daños, el gobierno vierte miles de toneladas de cal por año. En los ecosistemas terrestres, a largo plazo, la lluvia ácida provoca una alteración de los ciclos y balance de los nutrientes. El empobrecimiento del suelo y la pérdida de vegetación contribuyen a la erosión de grandes extensiones de tierra, usadas como sustrato para árboles y plantas y como elemento de cohesión entre las rocas, lo que favorece la producción de derrumbes.

Los bosques de coníferas presentan dificultades para absorber agua y nutrientes del suelo. Si se presenta una niebla con pH ácido, ésta penetra a través de los estomas y seca el follaje, haciendo al árbol más vulnerable al ataque de plagas y enfermedades.

EFFECTOS SOBRE LAS ROCAS DE LAS CONSTRUCCIONES MONUMENTALES

A partir del s. XIX el desarrollo de actividades industriales y el aumento de población han producido la emisión masiva de partículas a la atmósfera, entre ellas las de azufre, cuya actuación específica relatamos a continuación:

Formación de costras de sulfín

El ácido sulfuroso formado a partir de la reacción del agua con el dióxido de azufre, se oxida bajo la presencia del oxígeno atmosférico, dando

lugar al ácido sulfúrico que ataca especialmente a las rocas calizas. Al reaccionar este ácido sulfúrico con el carbonato cálcico bajo la presencia de agua ocasiona sulfato cálcico hidratado y tras la evaporación del agua se forma una costra de sulfín. Estas agresiones se agravan en las zonas costeras donde el sulfato cálcico formado reacciona con el cloruro sódico del agua salada y se forma sulfato sódico, compuesto altamente corrosivo.

Biodeterioro

Es la degradación física y química de la roca provocada por los organismos vivos.

Los líquenes, hongos y musgos retienen humedad, favorecen la colonización y producen ácidos que modifican el color de la roca. Las sulfobacterias, unas de las bacterias más dañinas, transforman compuestos silicatados en ácidos y oxidan el azufre a sulfato contribuyendo así a la erosión de las rocas.

LEGISLACIÓN

La Resolución de 11 de septiembre de 2003 de la secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de 25 de julio de 2003, pretende 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 riesgos conocidos para la salud que se derivan de la contaminación atmosférica.

Propone la fijación de techos nacionales de emisiones, tomando como referencia los años 2010 y 2020 y procediendo a revisiones sucesivas. Dicho techo para el dióxido de azufre en el año 2010 es de 746 Kt, actuando principalmente sobre los sectores de Transformación Energética, Combustión Industrial y Otros.

Para llegar a los límites de contaminación es esencial el cumplimiento de las normativas nacionales y comunitarias ya existentes:

- Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.
- Directiva 1999/13/CE, relativa a la limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.
- Directiva 80/2001/CE, sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión.

Real Decreto 287/2001, relativo a la reducción del contenido de azufre de determinados combustibles sólidos.

La Directiva 98/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a las contaminaciones de vehículos a motor.

CONCENTRACIONES DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN LA PROVINCIA DE GRANADA (ESPAÑA)

De acuerdo con lo señalado en Air Quality Guidelines – Second Edition, las concentraciones medias anuales de dióxido de azufre en las principales ciudades europeas ha disminuido muy por debajo de los 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ debido a cambios en las fuentes de emisión, como por ejemplo, el predominio de sistemas de calefacción eléctricos frente a los que usan el carbón, y el uso de chimeneas altas, que permiten una mayor dispersión y dilución del dióxido de azufre. En las zonas rurales las concentraciones no suelen sobrepasar los 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A continuación se muestran los valores de las concentraciones atmosféricas de dióxido de azufre recogidas en la provincia de Granada (España), por la Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía de la Consejería de Medio Ambiente (Junta de Andalucía). Los datos fueron recogidos en cuatro puntos de muestreo localizados en distintas zonas, tres de los cuales estaban situados en la ciudad de Granada (818.959 habitantes) y uno en Motril (ciudad costera de 51.928 habitantes), desde el mes de Enero de 1997 hasta el mes de agosto de 2003, con objeto de observar la evolución de las concentraciones.

Los valores medios mensuales (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) al inicio de este período fueron de 11 y 23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en dos de los puntos de Granada (una de las estaciones no los registró), y en Motril de 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Si los comparamos con los obtenidos en Enero de 2004 (Figs. 1, 2, 3 y 4), podemos observar que no se ha producido aumento ni disminución significativos en ninguno de los puntos de muestreo. Esto nos indica que, presumiblemente, no se han producido variaciones considerables en las emisiones de dióxido de azufre a lo largo de éste período.

Esta evolución puede observarse de forma muy clara en la Fig. 5, en la que se representa la evolución de los niveles de dióxido de azufre entre los años 1995 y 2000, en 4 puntos de muestreo de la ciudad de Granada (España), y en la que puede observarse que no existe una tendencia al aumento durante este período.

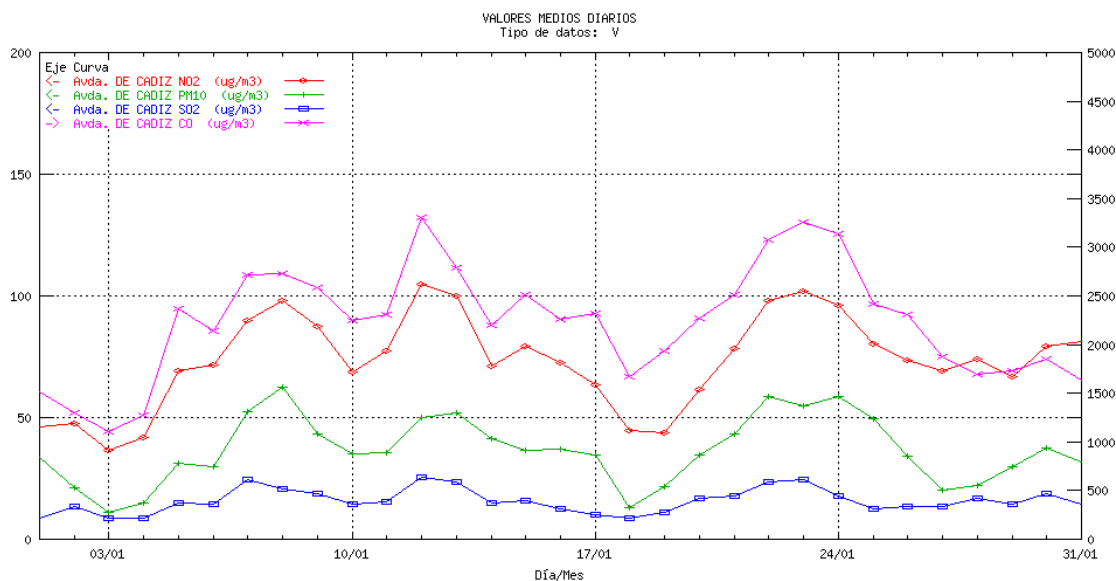


FIGURA 1. Concentraciones medias diarias de distintos contaminantes en el punto de muestreo Avenida de Cádiz de Granada durante enero 2004. Fuente: Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (España).

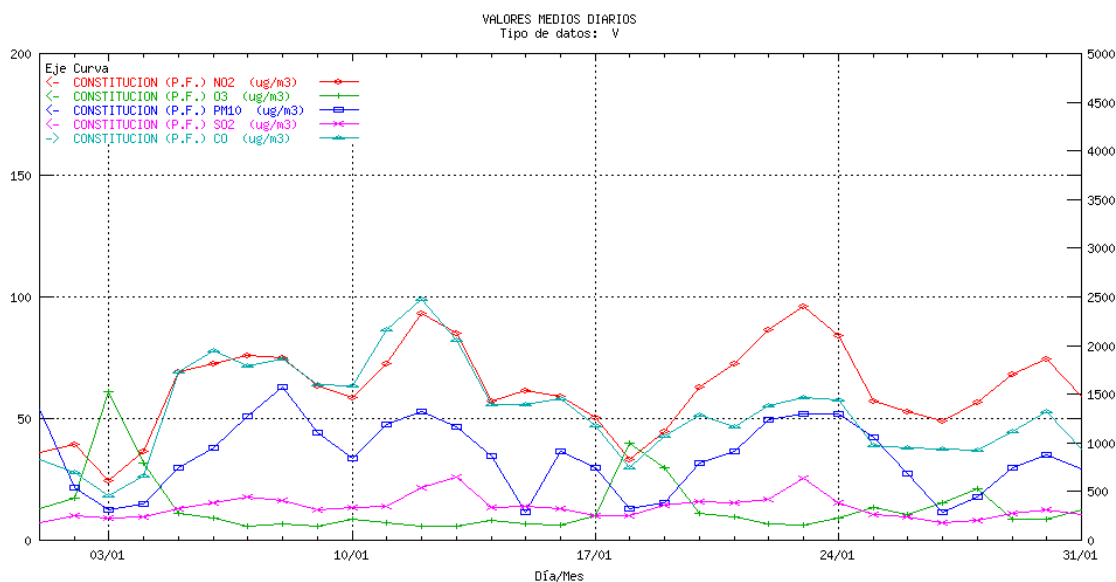


FIGURA 2. Concentraciones medias diarias de distintos contaminantes en el punto de muestreo Constitución de Granada durante enero 2004. Fuente: Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (España).

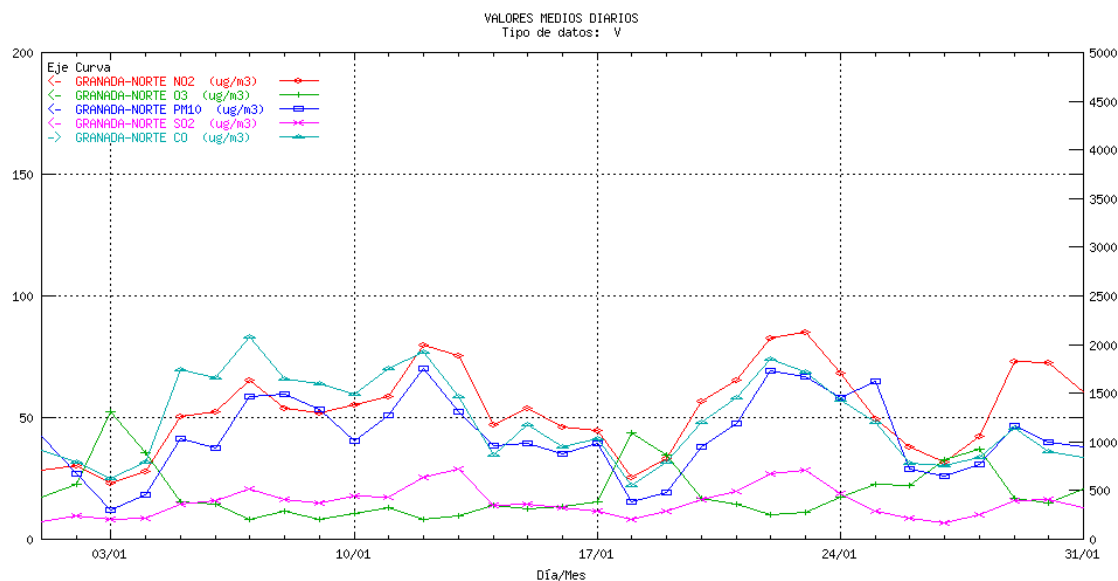


FIGURA 3. Concentraciones medias diarias de distintos contaminantes en el punto de muestreo Granada Norte de Granada durante enero 2004. Fuente: Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (España).

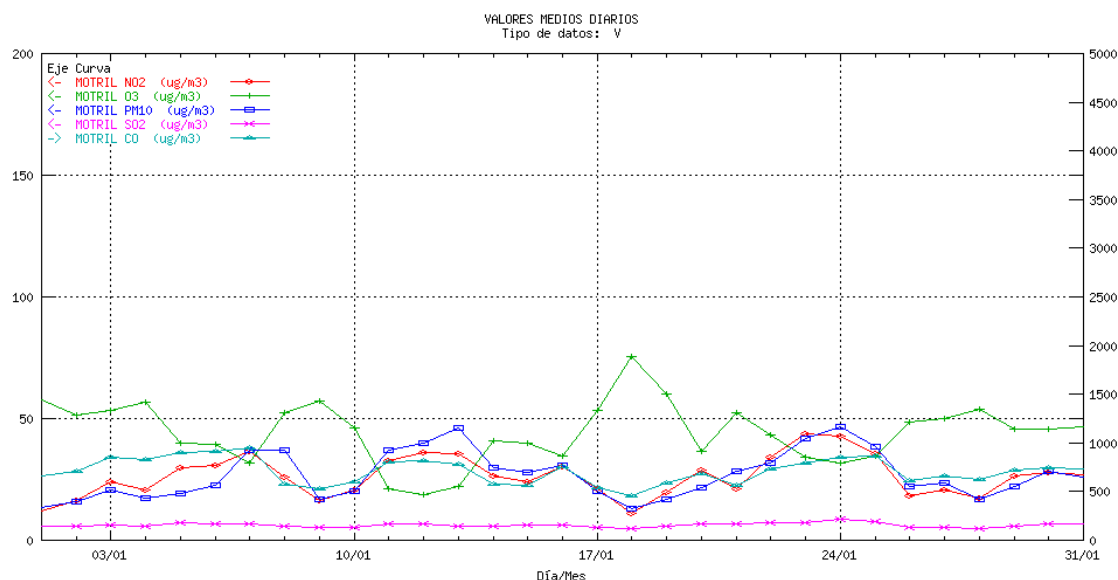


FIGURA 4. Concentraciones medias diarias de distintos contaminantes en el punto de muestreo Motril (provincia de Granada) durante enero 2004. Fuente: Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (España).

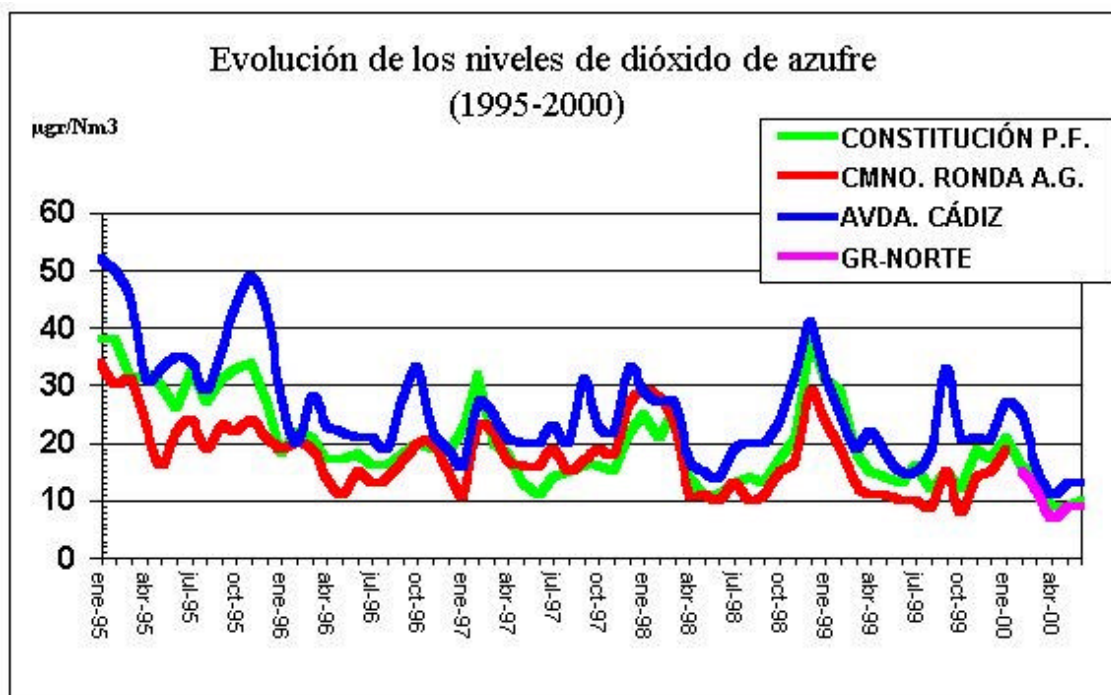


FIGURA 5. Evolución de los niveles de dióxido de azufre entre los años 1995-2000, en 4 puntos de muestreo de la ciudad de Granada (España). Fuente: Red de Vigilancia y Control de la Contaminación Atmosférica de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente (Andalucía, España).

En cuanto a las diferencias entre puntos se puede apreciar una clara diferencia entre las concentraciones en Granada y Motril. Esto puede ser atribuible a las diferencias topográficas, industriales y climáticas de las dos ciudades. Granada es una ciudad más grande y, por tanto, con muchas más emisiones de dióxido de azufre y de otros contaminantes procedentes de los vehículos a motor y la industria. Por otra parte Granada está situada en una zona que favorece la formación de capas de inversión y, por tanto, el aumento de la concentración de contaminantes, al estar rodeada de montañas, haber largos períodos sin precipitaciones y no haber movimientos considerables de capas de aire, junto a una mayor utilización de las calefacciones.

En cambio, Motril es una población menos industrializada y, por tanto, expuesta a menor cantidad de emisiones de gases contaminantes. Además está en una zona costera, por lo cual está sometida a grandes movimientos de capas de aire que disminuyen los valores de inmisión de contaminantes en la atmósfera.

Como puede observarse en los picos de la Fig. 5, los valores más altos se encuentran en las épocas frías, lo que indica que las calefacciones constituyen una importante fuente de dióxido de azufre como contaminante atmosférico urbano.

BIBLIOGRAFÍA

- AYUNTAMIENTO DE GRANADA.
<http://www.granada.org>
- BAIRD, C. (1995) Environmental Chemistry. Ed. V.H. Feeman and Company. New York
- BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO núm. 228 de 23 de septiembre 2003, pp.34828-34837
- CONSERJERÍA DE MEDIO AMBIENTE DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA.
<http://juntadeandalucia.es/medioambiente>
- DEL GIORGIO, J.A. (1977) Contaminación Atmosférica. Métodos de Medida y Redes de Vigilancia. 10ª Edición Ed. Alhambra, S.A. Madrid
- DOMÉNECH, XAVIER. Química atmosférica Origen y efectos de la contaminación (1991) Miraguano Ediciones. Madrid. pp 174 Capítulo 1º
- HARRISON, R.M. (1994) Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental and Pollution. 20ª Edición. Ed. R.M. Harrison, Cambridge
- INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA (INE)
<http://www.ine.es>
- KENNETH E., F. WATT (1978) La Ciencia del Medio Ambiente. Principios Básicos. Salvat Editores S.A. Barcelona

- O'NEILL, P. (1994) *Environmental Chemistry*. 20^a Edición. Ed. Chapman and Hall. Londres.
- PÉREZ LÓPEZ, JOSÉ A. Y ESPIGARES GARCÍA, MIGUEL (1993) Agujero de ozono y efecto invernadero. Universidad de Granada. Granada. pp 153
- PEREZ MONSERRAT, E. Y BALTUILLE MARTÍN, J. M (2004) Las rocas en la construcción monumental: Su deterioro y técnicas de intervención. *Litos – Natural stone sector magazine* <http://www.litosonline.com>
- RAINIA M. MAIER, IAN L. PEPPER, CHARLES P. GERBA (2000) *Environmental Microbiology*. Academic Press, San Diego.
- SPEEDING, D.J. (1981) *Contaminación Atmosférica*. Ed. Reverté, S.A., Barcelona
- THOMAS G. SPIRO Y WILLIAM N. STIGLIAN (2004) *Química Medioambiental* 2^a Edición. Pearson Educación S.A.
- WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE (2000) *Air Quality Guidelines - Second Edition*. Copenhagen, Denmark