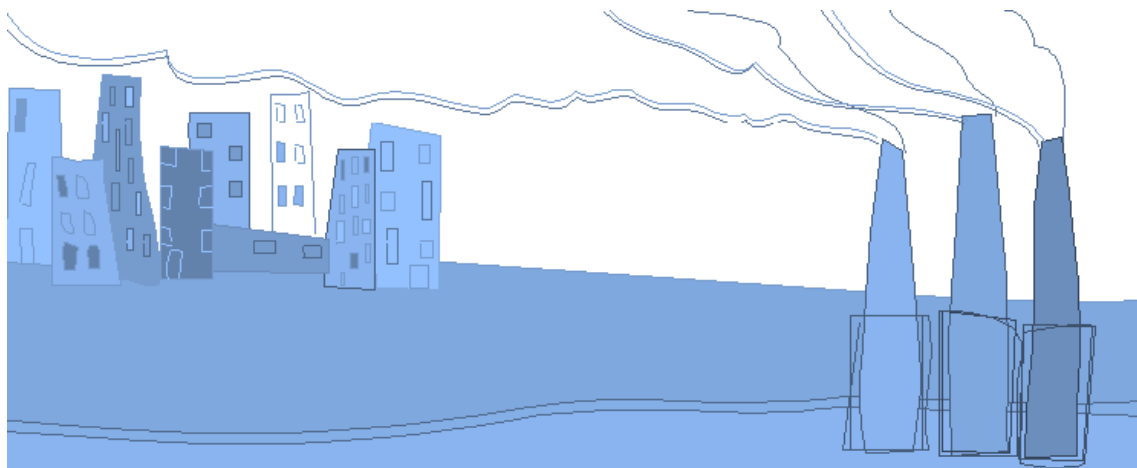


EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN EL MUNICIPIO DE AIZKOITIA (PERIODO JULIO-DICIEMBRE 2018)

San Sebastián, 09 de abril de 2019

Grupo de investigación de Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil (EAyDI)



ÍNDICE

Página

| | |
|---|----|
| ANTECEDENTES Y OBJETIVOS | 2 |
| ÁREA DE ESTUDIO Y PUNTO DE MUESTREO | 3 |
| TOMA DE MUESTRA Y COMPUESTOS ANALIZADOS | 4 |
| MÉTODO ANALÍTICO | 7 |
| ANÁLISIS ESTADÍSTICO | 10 |
| RESULTADOS | 11 |
| PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN | 11 |
| METALES EN PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN | 12 |
| HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS | 15 |
| COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES | 16 |
| DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES | 19 |
| BIBLIOGRAFÍA | 23 |

1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

La contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud. La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que la contaminación atmosférica provoca al año cerca de dos millones de muertes prematuras en el mundo. La exposición a la contaminación del aire ambiente se ha relacionado con un mayor riesgo de mortalidad y morbilidad respiratoria. En 2016 alrededor del 91% de la población mundial vivía en lugares donde los niveles de calidad del aire exceden los límites recomendados por las OMS. La contaminación atmosférica en las ciudades y zonas rurales de todo el mundo provoca cada año 4,2 millones de defunciones prematuras. La OMS estima que aproximadamente el 58% de las muertes prematuras relacionadas con la contaminación atmosférica se debieron a cardiopatías isquémicas y accidentes cerebrovasculares, mientras que el 18% de las muertes se debieron a enfermedad pulmonar obstructiva crónica e infecciones respiratorias agudas, y el 6% de las muertes se debieron al cáncer de pulmón (OMS, 2018).

Los contaminantes atmosféricos se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios emiten directamente desde el foco emisor a la atmósfera, como el plomo, monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y material particulado, y los secundarios se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes presentes en la atmósfera como es el caso del ozono, del peroxiacetil-nitrato, de los sulfatos, de nitratos, así como del ácido sulfúrico. Las fuentes de contaminación pueden ser fijas como las plantas de energía, industrias químicas, refinerías de petróleo y fábricas y móviles que abarcan todas las formas de transporte y los vehículos automotores (EEA, 2017).

En el municipio de Azkoitia la monitorización de la calidad del aire ha sido realizado por el Grupo de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU) mediante campañas anuales realizadas desde 2011. El control comprendía la captación y análisis de diferentes indicadores de calidad de aire [(partículas con diámetro inferior a 10 µm (PM10), metales asociados] incorporando en 2015 al control los compuestos orgánicos volátiles (COVs).

El grupo de Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil (EAyDI) de Biodonostia lleva realizando desde 2006 la monitorización de la calidad del aire de los municipios que forman parte del proyecto Infancia y Medio Ambiente (INMA) entre los que se incluye el municipio de Azkoitia (<http://www.proyectoinma.org/>). El Proyecto

INMA tiene entre sus objetivos la caracterización de la calidad del aire. En el periodo 2006-2016 se han realizado campañas de seguimiento de los niveles de contaminantes atmosféricos habituales: óxidos de nitrógeno, partícula de pequeño tamaño, SO₂, ozono, compuestos volátiles (tanto en el interior como en el exterior de las viviendas), HAPs y metales asociados a partículas pequeñas (PM2.5). El ámbito geográfico del estudio abarca la comarca de Goierri y alto y medio Urola. Esta área de estudio se caracteriza ambientalmente porque buena parte de los 90.000 habitantes de la comarca, más del >90%, viven en la proximidad de una industria siderometalúrgica (acería-fundición), en lo que podríamos denominar entorno urbano o periurbano. El resto de la población puede clasificarse como residente en un entorno rural. Otras fuente de contaminación importante del área de estudio es la carretera N-1 y la carretera Azkoitia-Legazpia, ambas con una alta densidad de tráfico. Es interesante resaltar que los municipios de Gipuzkoa se asientan en cuencas muy estrechas, paralelamente al cauce de los ríos. Los reducidos espacios construidos comparten estrechamente actividades residenciales e industriales con infraestructuras como carreteras de alta densidad de tráfico. La descripción de los niveles de contaminantes permite clasificar este ámbito geográfico como de niveles bajos para ozono, óxidos de azufre, pero moderada para PM2.5 y metales asociados.

El grupo EAYDI a partir de 2018 se encargará de realizar el control de la calidad del aire en el municipio de Azkoitia. Los parámetros medidos incluyen los ya señalados anteriormente (PM10, metales asociados y COVs) incluyéndose en el control un nuevo indicador de calidad, los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), la medición de este contaminante construye una mejora sustancial en el control de la calidad del aire realizado hasta la fecha en Azkoitia, al aportar mayor información sobre las condiciones del aire que respira la población.

Este informe presenta los resultados de los análisis realizados desde julio a diciembre de 2018.

2. ÁREA DE ESTUDIO Y PUNTO DE MUESTREO

La zona de estudio es el municipio de Azkoitia, situado en la cuenca media del río Urola en Gipuzkoa, cuenta con una superficie de 5.517 Ha y una población de 11.964 habitantes, siendo la industria y su principal actividad económica (52.1% del VAB) (EUSTAT).

Las muestras se han recogido mediante 1 equipos Digitel Modelo DAH 80. El punto de muestreo seleccionado (puntos donde no hay ningún foco emisor cercano)

recoge información sobre niveles de inmisión, por lo que los valores de contaminantes en aire obtenidos en este emplazamiento representan los niveles a los que la población de Azkoitia está expuesta en su vida diaria. La ubicación del captador es la misma [(Trenbidearen Zumardia (43°10'35" N, 2°18'30" O)] (figura 1) que la utilizada por el grupo de Grupo de Ingeniería Química de la UPV/EHU.

Figura 1: emplazamiento del captador de aire utilizado en este estudio.



3. TOMA DE MUESTRA Y COMPUESTOS ANALIZADOS

La toma de muestras la ha realizado personal del grupo de Epidemiología ambiental y desarrollo infantil (EAyDI) de Biodonostia. Las muestras recogidas se han tratado y analizado en el Laboratorio normativo de Salud Pública de Bizkaia (Departamento de Salud del Gobierno Vasco).

Los compuestos analizados en el periodo comprendido entre julio 2018 y diciembre 2018 se citan a continuación:

Material particulado (PM) se define como todas las partículas microscópicas sólidas y líquidas, de origen humano o natural, que quedan suspendidas en el aire

durante un tiempo determinado. Pueden clasificarse en primarias y secundarias. Las primarias son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera por diversas fuentes (por ejemplo, el humo oscuro que se observa en los escapes de coches y camiones, el polvo de las calles) aunque en núcleos urbanos la mayor fuente suele ser el tráfico, seguido de la actividad industrial (Querol et al., 2004, 2007, 2008). Las secundarias, son aquellas que se forman en la atmósfera como resultado de reacciones químicas a partir de la presencia de materiales gaseosos, llamados precursores. Los principales gases precursores de las partículas son el dióxido de azufre (SO₂), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el amoníaco (NH₃), los cuales forman partículas de sulfatos y nitratos principalmente, así como partículas suspendidas secundarias orgánicas derivadas de la oxidación fotoquímica de los compuestos orgánicos. Los principales componentes de las PM son los sulfatos, los nitratos, el amoníaco, el cloruro de sodio, el hollín, los polvos minerales y el agua. Consisten en una compleja mezcla de partículas sólidas y líquidas de sustancias orgánicas e inorgánicas suspendidas en el aire. Si bien las partículas con un diámetro de 10 micrones o menos (\leq PM₁₀) pueden penetrar y alojarse profundamente dentro de los pulmones, existen otras partículas aún más dañinas para la salud, que son aquellas con un diámetro de 2,5 micrones o menos (\leq PM_{2.5}). Las PM_{2.5} pueden atravesar la barrera pulmonar y entrar en el sistema sanguíneo. La exposición crónica a partículas contribuye al riesgo de desarrollar enfermedades cardiovasculares y respiratorias, así como cáncer de pulmón. Existe una estrecha relación cuantitativa entre la exposición a altas concentraciones de pequeñas partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) y el aumento de la mortalidad o morbilidad diaria y a largo plazo. Las mediciones de PM₁₀ se expresan en microgramos (μ /m³).

Se han realizado 12 determinaciones (muestras de 24 horas) de PM₁₀ mediante la medida gravimétrica de las muestras de 24 h recogidas mediante un Captador de Alto Volumen.

Elementos traza (metales) asociados partículas PM₁₀. Las partículas ambientales que provienen de las fuentes móviles que usan gasolina son una mezcla de carbón orgánico, carbón elemental y pequeñas trazas de metales y sulfatos. Se han analizado 14 elementos traza [Hierro (Fe), Zinc (Zn), Manganeso (Mn), Plomo (Pb), Níquel (Ni), Arsénico (As), Cobre (Cu), Bario (Ba), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Vanadio (Va), Selenio (Se), Cerio (Ce) y Cobalto (Co)] asociados a las 12 muestras de PM₁₀.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs). Constituyen un amplio grupo de compuestos químicos que se caracterizan por estar formados por átomos de carbono e hidrogeno, agrupados en anillos que contienen cinco o seis átomos de carbono. Se forman durante la combustión incompleta del carbón, aceites, gases, madera,

residuos domésticos, y en general sustancias de origen orgánico. Se encuentran de forma natural en el petróleo, el carbón, depósitos de alquitrán y como productos de la utilización de combustibles, ya sean fósiles o biomasa. La mayor parte de estos compuestos son volátiles y adsorbidos en partículas finas, pueden transportarse a grandes distancias del foco de emisión. Se han identificado cerca de 100 HAP potencialmente cancerígenos. La normativa europea vigente contempla valores límite para el Benzo(a)pireno, clasificado como agente carcinógeno para los humanos (Grupo 1) por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC). Sin embargo, dado que la mezcla en aire de diferentes HAPs varía estacional y geográficamente, la Comisión Europea estima conveniente monitorizar periódicamente otros compuestos HAPs (Comisión Europea, 2001).

Se han analizado 15 HAPs (Naftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i,)perileno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno en 6 muestras de material particulado.

Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura. Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno. Tienen un origen tanto natural (COV biogénicos) como antropogénico. Suelen estar relacionados habitualmente en núcleos urbanos con las emisiones de combustión del tráfico rodado, de calefacciones domésticas y actividades industriales (Tran et al., 2000; Tsai et al., 2006). Según su peligrosidad los COV se clasificarse en 3 grupos: 1) Compuestos extremadamente peligrosos para la salud (Benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano), 2) Compuestos clase A: los que pueden causar daños significativos al medio ambiente, (acetaldehído, anilina, tricloroetileno, etc.), 3) compuestos clase B: tienen menor impacto en el medio ambiente (pertenecen a este grupo, entre otros, acetona y etanol). La presencia de los COV está fundamentalmente influenciada por actividades en las que se empleen disolventes orgánicos. Las actividades donde es posible que se produzcan emisiones de COV son, industrias donde se usen o fabriquen pinturas y barnices, industria siderúrgica, industria de la madera e industria cosmética y farmacéutica.

Los COV afectan a la salud y al medioambiente. Algunos COV son destructores del ozono, como el tetracloruro de carbono, por tanto son compuestos que afectan al fenómeno de disminución de la capa de ozono. Además, los COV en conjunto con los óxidos de nitrógeno y la luz solar, son precursores del ozono a nivel de suelo (ozono troposférico) que es perjudicial para la salud provocando daños respiratorios. Se puede producir el llamado smog fotoquímico que es una niebla de color marrón-rojizo. Con respecto a daños directos sobre la salud, estos se producen principalmente por vía respiratoria aunque también pueden entrar a través de la piel. Además estos compuestos son liposolubles por lo que se bioacumulan en las grasas de los organismos vivos. Como efectos que pueden producir están problemas respiratorios, irritación de ojos y garganta, mareos, etc. También se pueden producir otros efectos como irritabilidad, dificultad de concentración, etc. Además a largo plazo pueden causar daños renales, al hígado o al sistema nervioso central. Algunos COV tienen efecto cancerígeno como por ejemplo el benceno (MITECO).

Se han analizado 172 compuestos en 6 muestras de material particulado.

4. MÉTODO ANALÍTICO

La metodología utilizada en la determinación de los parámetros arriba señalados han sido los siguientes:

Material Particulado

El material particulado (PM10) se ha determinado según el método de referencia (norma UNE-EN 14907). Este método consiste en el muestreo de aire ambiente durante 24 horas a caudal fijo donde se retiene el material particulado en el filtro. Un cabezal de corte seleccionará la fracción del material particulado que interese. Las especificaciones concretas y detalladas de todo el proceso de medida se han realizado en base a la norma UNE-EN 14907. Para dar cumplimiento a la norma citada, los filtros limpios se exponen extendidos durante 48 horas dentro de la sala de balanzas a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de 45-50 %, antes de la pesadas. El filtro una vez pesado se coloca en el captador y se recoge tras 24 horas de captación. Se registra el valor del contador final del caudalímetro y las condiciones meteorológicas de la toma de muestra. Se acondiciona de la misma manera que el filtro limpio, es decir, durante 48 horas en sala de balanzas. Aplicándose los mismos criterios de aceptación se registran las pesadas. Conocido el peso final (Pf), el peso inicial (Pi) y el volumen de aire captado (V), se determina la concentración de la materia particulada (PM10) expresado en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mediante la siguiente ecuación:

$$C = (Pf - Pi) / V \times 10^6$$

Las operaciones de mantenimiento, verificación y calibración de equipos de análisis instrumental y los ensayos fisicoquímicos se han realizado bajo Sistema Gestión de la Calidad ISO 17025. Las validaciones metodológicas realizadas con Materiales de Referencia Certificados permiten establecer los criterios de exactitud, precisión e incertidumbre de los ensayos.

Captador Alto Volumen tipo DIGITEL

Límite cuantificación: 1,39 µg/m³

Incertidumbre (k=2): 0,00027 gramos

Incertidumbre (k=2): 0,38 µg/m³

Metales Pesados

El contenido en metales pesados se ha determinado según el método de referencia (norma UNE-EN 14902). Para determinar las concentraciones de los elementos metálicos cada filtro ha sido digerido en medio ácido. A continuación, se ha procedido a verter 5 ml de ácido nítrico al 65%. Posteriormente, se ha efectuado la digestión del filtro a 220°C durante aproximadamente 20 horas en un digestor. Una vez pasado el tiempo de reposo y enfriamiento de la muestra se ha procedido a su filtración y a su lavado, mínimamente 4 veces con agua ultra pura. El filtrado se ha recogido sobre un matraz aforado de 25 ml, y una alícuota de la disolución anterior ha sido analizada por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS Agilent 7500a) con Nebulizador Babington de alta tolerancia a sólidos disueltos, y celda de colisión para la eliminación de interferencias poliatómicas y Shieldtorch para trabajar a bajas temperaturas (plasma frío). Diseñado para conseguir una rotura de la matriz y una mayor población de átomos ionizados.

Las operaciones de mantenimiento, verificación y calibración de equipos de análisis instrumental y los ensayos fisicoquímicos se han realizado bajo Sistema Gestión de la Calidad ISO 17025. Las validaciones metodológicas realizadas con Materiales de Referencia Certificados permiten establecer los criterios de exactitud, precisión e incertidumbre de los ensayos.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

El contenido en HAPs se ha determinado según el método de referencia (norma UNE-EN 16362). La extracción de los HAPs se realiza en horno microondas (MAE) con acetonitrilo, llevando el extracto a un volumen final de 1 mL. Se han determinado los 16 HAPs considerados como contaminantes prioritarios por la EPA (Naftaleno, Acenaftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, Indeno [1,2,3-c,d]pireno). El análisis se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (UPLC-HCLASS de Waters) con detector de fluorescencia y diodo de array. Está provisto de un sistema cuaternario de eluyentes y muestreo con inyección directa que permiten separaciones de alta eficacia.

Las operaciones de mantenimiento, verificación y calibración de equipos de análisis instrumental y los ensayos fisicoquímicos se han llevado a cabo bajo Sistema Gestión de la Calidad ISO 17025. Las validaciones metodológicas realizadas con Materiales de Referencia Certificados permiten establecer los criterios de exactitud, precisión e incertidumbre de los ensayos.

Se han recogido 6 muestras durante el periodo comprendido entre julio y diciembre de 2018 en paralelo a la captación de las partículas mediante una bomba de muestreo de alto volumen.

Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

Los ensayos para la determinación de COVs se han realizado un equipo de Desorción Térmica Markes Unity-2 acoplado a un GC/MSD 5975T con el uso de trampa Air-Toxics con desorción focalizada, cuyo funcionamiento se puede controlar mediante software. La desorción final se realiza a través de una línea de transferencia al GC/MSD 5975T. Posteriormente, con el uso del Software ChemStation y del Software de Deconvolución (DRS) que emplea la librería IARTLIB.MSL (Indoor Air Toxic Library), se identifica y cuantifica los compuestos orgánicos observados. Para el caso de compuestos cuyo patrón no se posea se emplea el método de SemiQuant para una estimación del contenido en la muestra. En adición, se utiliza el Software TargetView para realizar una identificación más detallada en los casos de incertidumbre.

Todo ello permite cuantificar diferentes familias de compuestos orgánicos: hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, cicloalcanos, alcoholes, ésteres, halocarbonos, glicoles, aldehídos, cetonas y terpenos, entre otros. El método

desarrollado permite determinar 172 compuestos estimados de referencia por la OMS y la EPA. Los datos incorporados a cada periodo de muestreo incluyen los compuestos que han superado el límite de determinación (0,1 µg/m³). El resto de compuestos analizados presentan valores inferiores a dicho límite. Los compuestos que se han analizado han sido los siguientes:

Dichlorodifluoromethane; Chloromethane; Acetaldehyde; Vinylchloride (Cloroethene); Methanethiol; Bromomethane; Chloroethane; Trichlorofluoromethane; 2-Propanol; Acetone; Propylene oxide; Furane; Ethanethiol; Dimethoxymethane; 1,1-Dichloroethene; Dimethylsulphide; tert-Butanol; Acrylonitrile; Dichloromethane; Carbondisulphide; 1-Propanol; 1,2-Dichloroethene; 2-Methylpentane; Methyltert-butylether; Aceticacid; 1,1-Dichloroethane; 3-Methylpentane; Vinyl acetate; n-Butanal; 1,1-Dimethoxyethane; 2-Methyl-2-propanethiol; n-Hexane; 2-Butanone (MEK); 1,2-Dichloroethene(trans); Bromochloromethane; Ethylacetate; Chloroform; Methylacrylate; 2,2-Dichloropropane; Methylcyclopentane; Tetrahydrofuran; 2-Methoxyethanol; 1,2-Dichloroethane(cis); 1,1,1-Trichloroethane; 1-Butanol; 1,1-Dichloropropene; Isopropylacetate; 3-Methyl-2-butanone; 2-Methylhexane; Cyclohexane; Tetrachloromethane; Benzene; 1-Methoxy-2-propanol; 3-Methylhexane; 2,2,4-Trimethylpentane; Ethylacrylate; n-Heptane; Dibromomethane; 1,2-Dichloropropane; Trichloroethene; Bromodichloromethane; 2-Ethoxyethanol; 1,4-Dioxane; Propylacetate; Methylmethacrylate; Epichlorohydrin; Propylene glycol; Methylcyclohexane; cis-1,3-Dichloropropene; 4-Methyl-2-pentanone (MIBK); Pyridine; Dimethyldisulphide; Butyricacid; 1-Pentanol; 1,3-Dichloropropene; 1,1,2-Trichloroethane; 3-Methylheptane; Toluene-d₈; Toluene; 1,3-Dichloropropane; N,N-Dimethylformamide; 1-Octene; n-Octane; Dibromochloromethane; n-Hexanal; n-Butylacetate; 1,2-Dibromoethane; Tetrahydrothiophene; Tetrachloroethene; 2-Methoxyethyl acetate; Methylene disulfide; 1,1,1,2-Tetrachloroethane; 1-Hexanol; Chlorobenzene; 3-Methyloctane; Ethylbenzene; Cyclohexanol; m-Xylene; p-Xylene; Ethynylbenzene; n-Butylacrylate; 2-Ethoxyethyl acetate; Bromoform; n-Nonane; 2-Butoxyethanol; Styrene; Cyclohexanone; 1,1,2,2-Tetrachloroethane; o-Xylene; 1,2,3-Trichloropropane; Diethyldisulfide; Isopropylbenzene (cumene); alpha-Pinene; Methyltert-butyl disulfide; Bromobenzene; 2-Methylnonane; Phenol; n-Propylbenzene; Camphene; 2-Chlorotoluene; m-Ethyltoluene; 4-Chlorotoluene; 1-Decene; 1,3,5-Trimethylbenzene; Aniline; n-Decane; alpha-Methylstyrene; beta-Pinene; o-Ethyltoluene; n-Octanal; tert-Butylbenzene; o-Methylstyrene; 1,2,4-Trimethylbenzene; 2-Ethyl-1-hexanol; p-Methylstyrene; delta-3-Carene; sec-Butylbenzene; 1,3-Dichlorobenzene; Ethyltert-butyl disulfide; p-Dichlorobenzene; p-Isopropyltoluene; Limonene; 1,2,3-Trimethylbenzene; 1-Octanal; 1,2-Dichlorobenzene; n-Butylbenzene; 2-Butoxyethyl acetate; Indene; n-Undecane; Acetophenone; 1,2-Dibromo-3-chloropropane; n-Nonanal; 2-Ethylhexyl acetate; 1,3-Diisopropylbenzene; 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol; n-Dodecane; n-Decanal; 1,2,4-Trichlorobenzene; Naphthalene; Hexachlorobutadiene; 1,2,3-Trichlorobenzene; n-Tridecane; Caprolactam; n-Tetradecane; n-Pentadecane; Longifolene; Dimethylphthalate; alpha-Cedrene; 2,6-di-tert-Butyl-4-methylphen; n-Hexadecane, Butane,2-methyl- y Pentane.

5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos de las partículas en suspensión y la concentración de metales, HAPs y COVs se han descrito mediante valores medios y desviación estándar (DE). También se ha reflejado el porcentaje de muestras con niveles inferiores al límite de detección (<LD) de la técnica. En los elementos y compuestos en los que más del 60% de las muestras estuvieron por debajo del LD, no se calcularon la media y la DE. En los demás casos, los cálculos se realizaron asignando el valor de la mitad del LD a las muestras con niveles <LD.

6. RESULTADOS

Partículas en suspensión

En la tabla siguiente se describen los valores medios valor medio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y la desviación estándar (DE) obtenidos para las PM10 en las 12 muestras de aire analizadas.

| MUESTRA | PM ₁₀ DIG en CA $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
|-------------------|---|
| 1 | 18 |
| 2 | 16 |
| 3 | 22 |
| 4 | 9 |
| 5 | 12 |
| 6 | 23 |
| 7 | 22 |
| 8 | 16 |
| 9 | 11 |
| 10 | 16 |
| 11 | 14 |
| 12 | 21 |
| Media (DE) | 16,67 (4,6) |

Tabla 1: concentración de PM10 en el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia

En la figura 2 se presenta el valor límite anual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para PM10 en aire establecido por la legislación europea (Directiva 2008/50/CE) y la recomendación de la OMS valor límite anual de ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ninguna de las muestras superó el nivel de referencia de la normativa europea. El valor de la media de los 6 meses ($16,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tabla 1) no rebasó la media anual recomendada de la OMS ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), aunque hay que considerar que la media se ha calculado con los datos de los 6 meses analizados.

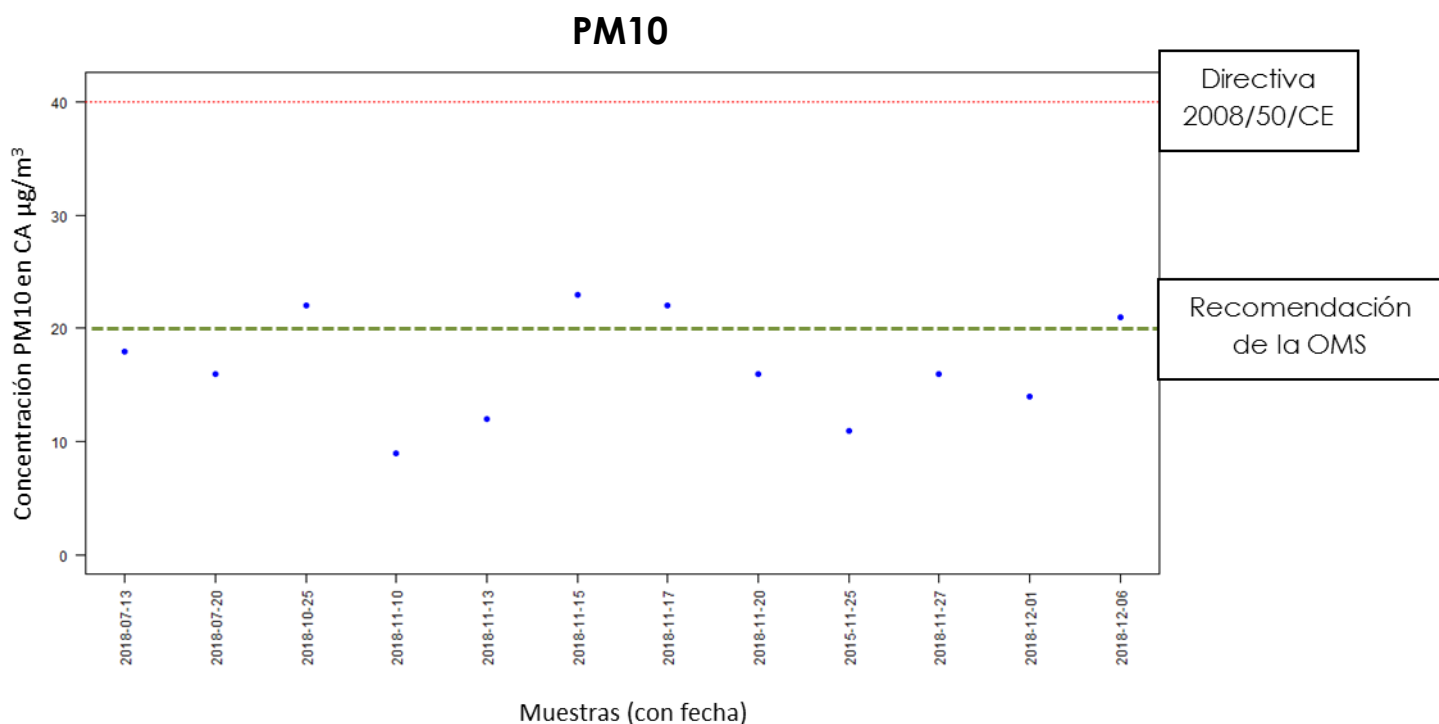


Figura 2: concentración (µg/m³) de PM10 en las 12 muestras captadas en el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia.

Metales asociados a partículas

En relación con el análisis de metales en PM10, en la tabla 2 se recogen las concentraciones de los distintos elementos determinados en las 12 muestras de aire captadas. Se puede observar que los niveles de cadmio, plomo, paladio y mercurio estuvieron por debajo del límite de detección (LD) en todas o la mayoría de las muestras. También el selenio estuvo por debajo del LD en más de la mitad de las muestras recogidas.

Los resultados indican que todos los metales para los que existe legislación (arsénico, figura 3; cadmio, figura 4; níquel, figura 5; y plomo, figura 6) muestran valores inferiores a los establecidos en la directiva europea 2008/50/CE.

Tabla 2: concentraciones (ng/m³) de metales asociados a PM10 en las muestras recogidas durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia.

| MUESTRA | PM10 DIG en CA µg/m ³ | Vanadio ng/m ³ | Cromo ng/m ³ | Manganeso ng/m ³ | Hierro µg/m ³ | Cobalto ng/m ³ | Niquel ng/m ³ | Cobre ng/m ³ | Cinc µg/m ³ | Arsénico ng/m ³ | Selenio ng/m ³ | Cadmio ng/m ³ | Bario ng/m ³ | Cerio ng/m ³ | Plomo µg/m ³ | Paladio ng/m ³ | Mercurio ng/m ³ |
|-------------------------------|--|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 18 | 1,7 | 11 | 26 | 0,9 | 0,23 | 7 | 39 | 0,05 | 1,6 | 0,47 | <0,4 | 5 | 0,11 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 2 | 16 | 1,0 | 4 | 17 | 0,4 | 0,10 | <4 | 12 | <0,04 | 0,6 | <0,4 | <0,4 | 5 | 0,09 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 3 | 22 | 1,3 | 9 | 47 | 0,8 | 0,27 | 8 | 47 | 0,11 | 1,8 | 0,8 | <0,4 | 7 | 0,15 | 0,06 | <0,04 | <0,08 |
| 4 | 9 | 0,4 | 4 | 28 | 0,5 | 0,08 | <4 | 14 | 0,05 | 0,5 | <0,4 | <0,4 | <4 | 0,09 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 5 | 12 | <0,4 | <4 | 22 | 0,4 | 0,10 | <4 | 18 | <0,04 | 0,7 | <0,4 | <0,4 | 6 | 0,10 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 6 | 23 | 2,9 | 11 | 29 | 0,9 | 0,27 | 10 | 28 | 0,04 | 1,3 | <0,4 | <0,4 | 7 | 0,34 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 7 | 22 | 2,6 | 17 | 23 | 1,4 | 0,28 | 6 | 31 | 0,07 | 2,4 | 0,6 | <0,4 | 7 | 0,26 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 8 | 16 | <0,4 | <4 | 25 | 0,5 | 0,09 | <4 | 15 | <0,04 | 1,0 | <0,4 | <0,4 | <4 | 0,08 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 9 | 11 | 0,6 | <4 | <8 | 0,2 | <0,04 | <4 | 7 | <0,04 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | 56 | 0,16 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 10 | 16 | 0,7 | 9 | 70 | 0,6 | 0,16 | 5 | 30 | 0,06 | 1,1 | 0,5 | <0,4 | 5 | 0,16 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 11 | 14 | 0,5 | 5 | 44 | 0,5 | 0,09 | <4 | 15 | 0,10 | 0,5 | <0,4 | <0,4 | 5 | 0,31 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| 12 | 21 | 1,9 | 21 | 53 | 1,5 | 0,33 | 9 | 40 | 0,05 | 2,0 | 0,7 | <0,4 | 12 | 0,29 | <0,02 | <0,04 | <0,08 |
| <LD (%) | 0 | 16,7 | 25 | 8 | 0 | 8,33 | 50 | 0 | 33,33 | 8,3 | 58,3 | 100 | 16,7 | 0 | 91,67 | 100 | 100 |
| MEDIA (ng/m ³) | 16,67 | 1,17 | 8,12 | 32,38 | 0,71 | 0,17 | 4,80 | 24,65 | 0,05 | 1,15 | 0,37 | - | 9,89 | 0,18 | - | - | - |
| DE | 4,6 | 0,92 | 6,10 | 17,97 | 0,38 | 0,10 | 3,19 | 12,95 | 0,03 | 0,68 | 0,22 | - | 14,69 | 0,10 | - | - | - |

Los datos por debajo del límite de detección de la técnica se indican con el símbolo (<) seguido del límite de detección. Ej: <0.4: concentración por debajo del límite de detección del elemento (0.4 ng/m³). El porcentaje de muestras por debajo del LD, el valor medio y la desviación estándar (DE) también se indican en la tabla.

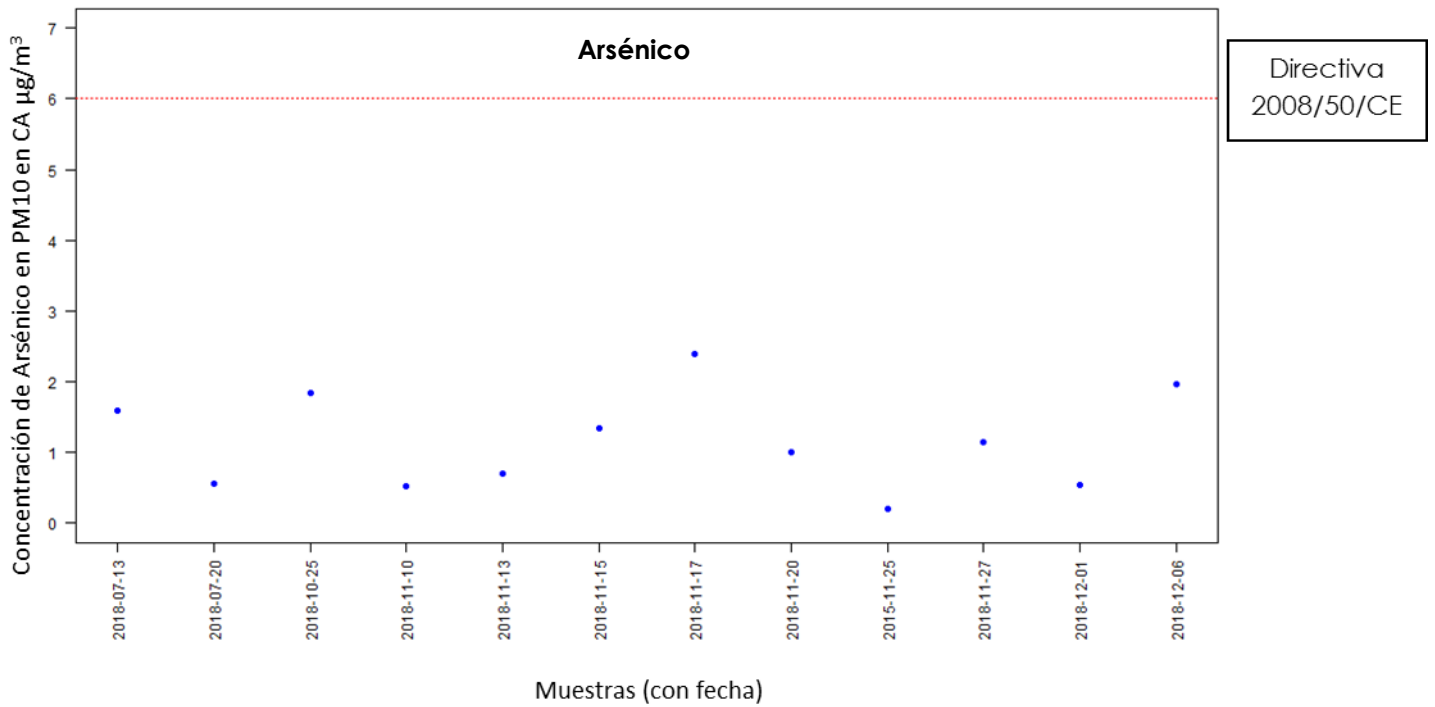


Figura 3: concentración de arsénico en cada muestra recogida durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por la directiva europea vigente.

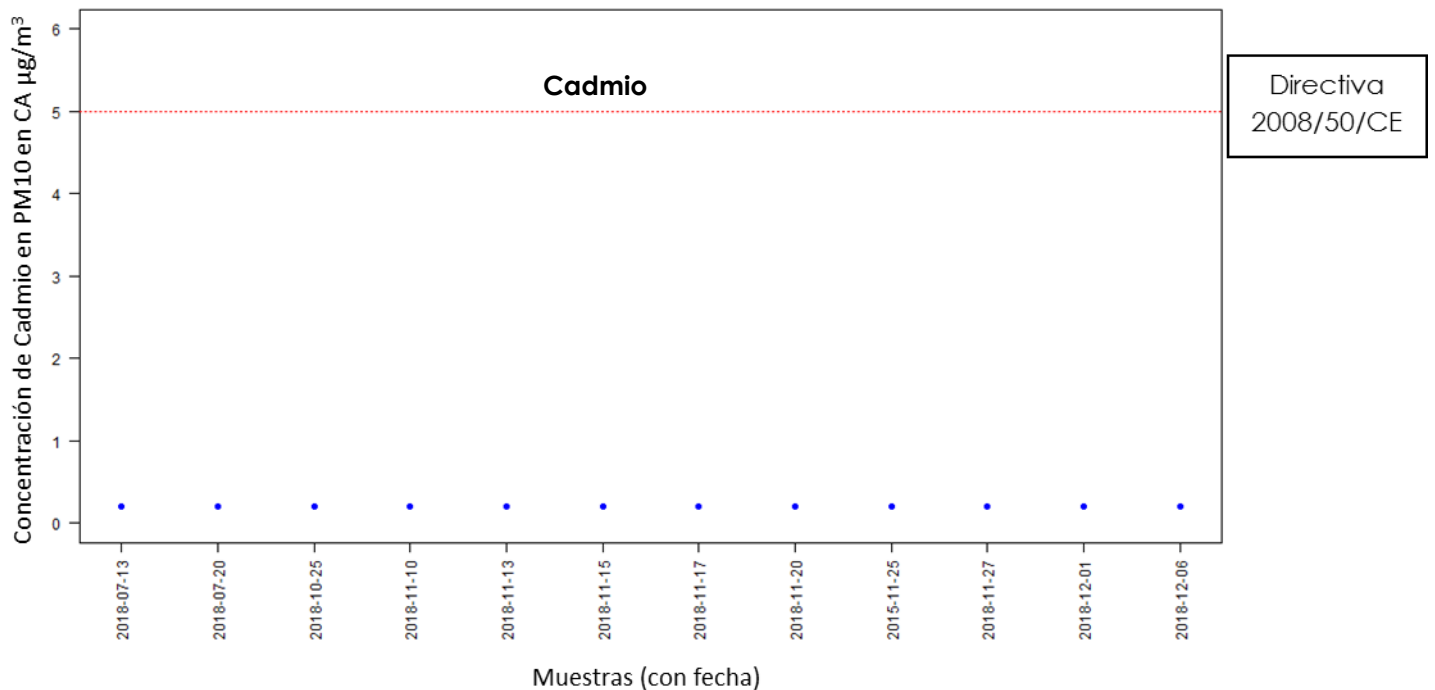


Figura 4: concentración de cadmio en cada muestra recogida durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por la directiva europea vigente.

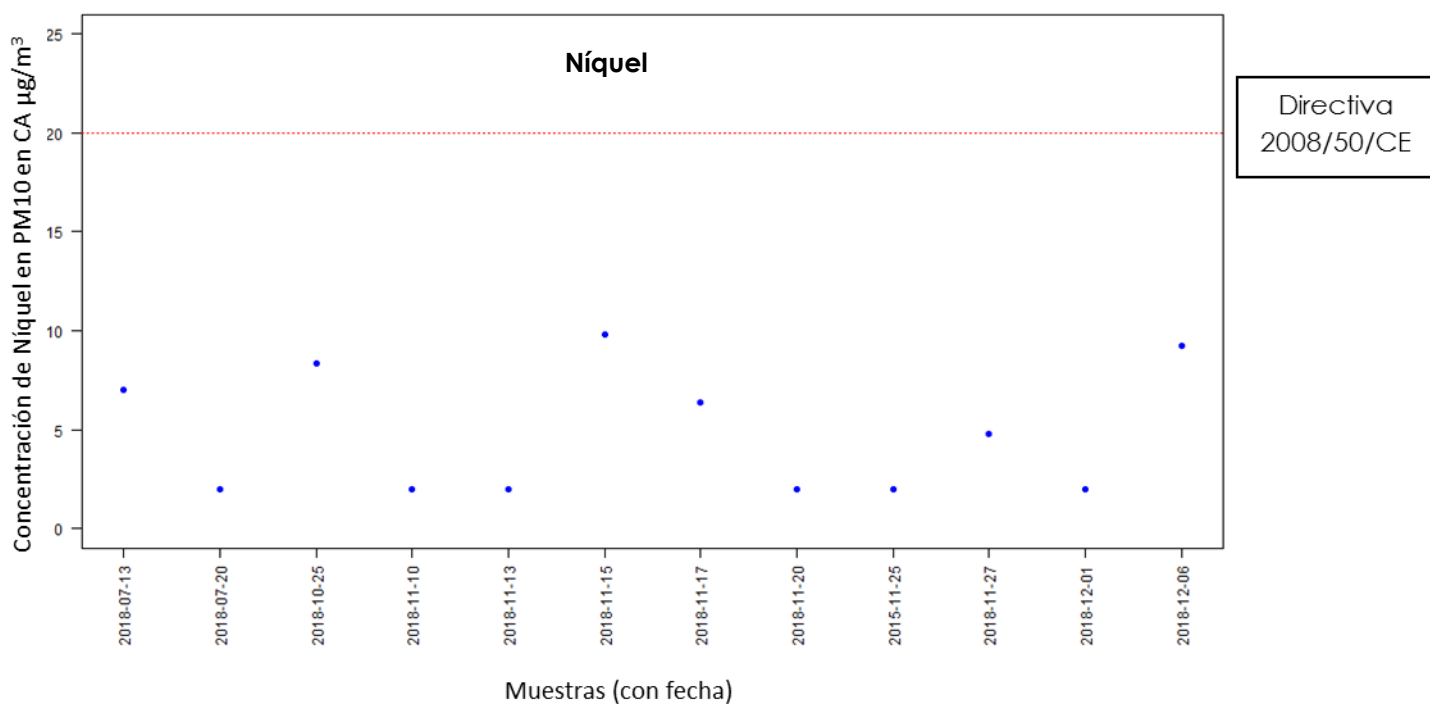


Figura 5: concentración de níquel en cada muestra recogida durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por la directiva europea vigente.

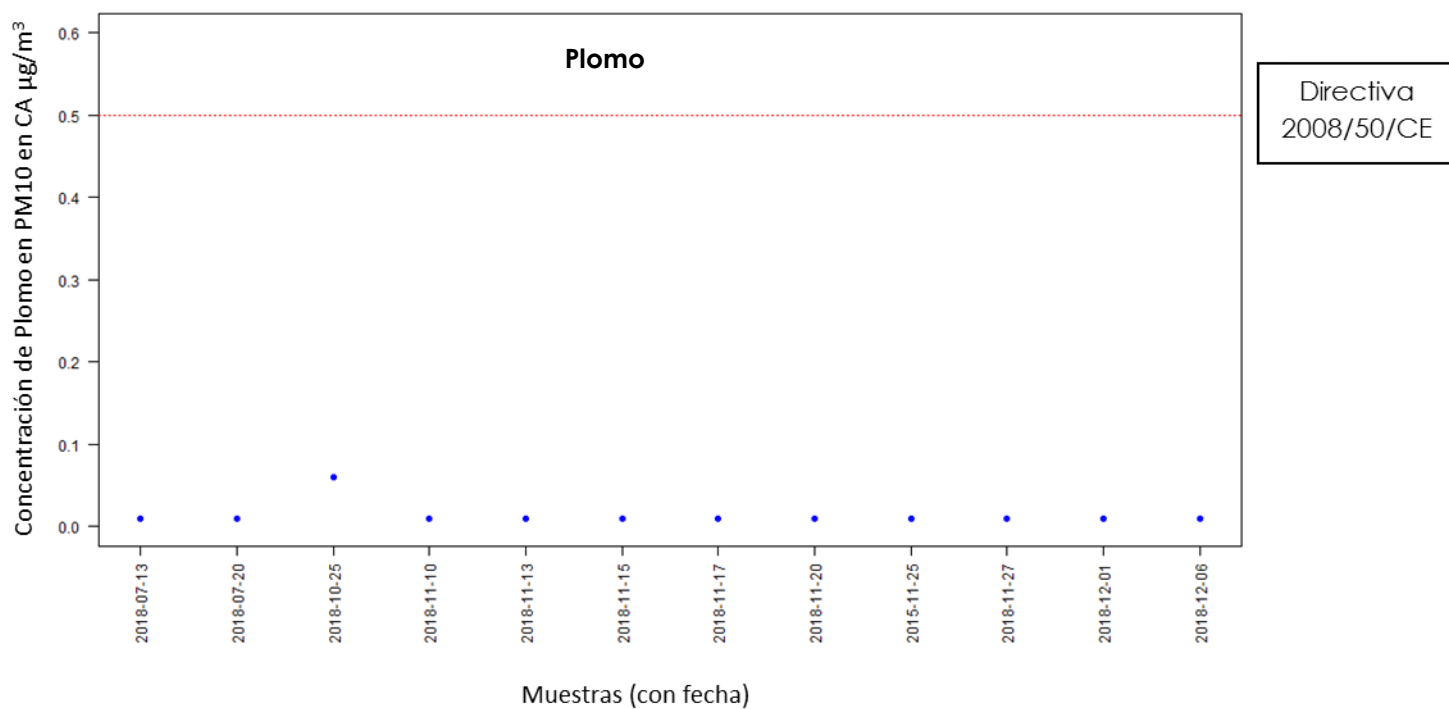


Figura 6: concentración de plomo en cada muestra recogida durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por la directiva europea vigente.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

En la tabla 3 se indican las concentraciones de los distintos elementos determinados en las 6 muestras de aire captadas. Se puede observar que los niveles de naftaleno, acenafteno, fluoreno, antraceno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno estuvieron por debajo del límite de detección (LD) en todas las muestras.

En cuanto al benzo(a)pireno, el único HAP contemplado en la legislación, se mantuvo por debajo del límite máximo de concentración en todas las muestras analizadas (figura 7).

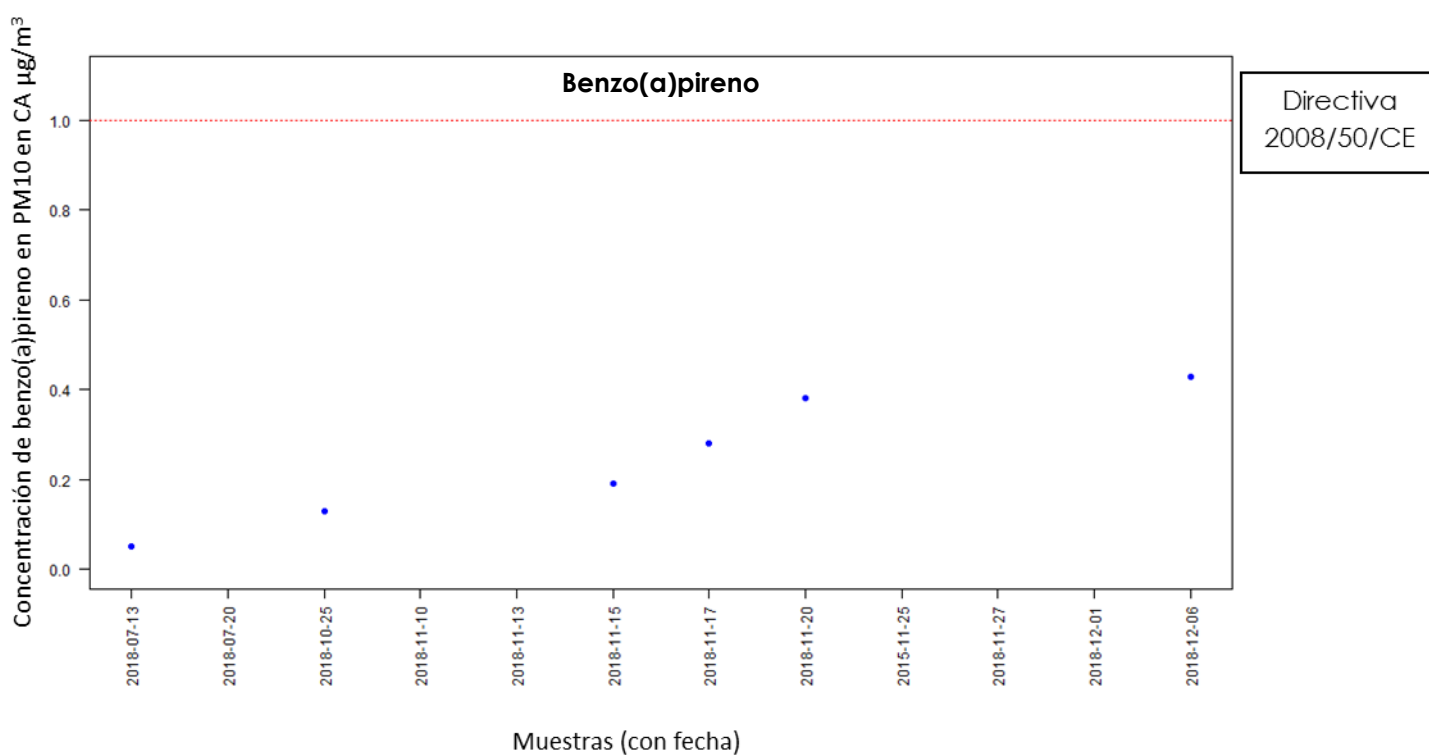


Figura 7: concentración de benzo(a)pireno en cada muestra recogida durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por la directiva europea vigente.

Tabla 3: concentraciones (ng/m³) de HAPs asociados a PM10 en las muestras recogidas durante el periodo julio-diciembre 2018.

| MUESTRA | Naftaleno ng/m ³ | Acenafeno ng/m ³ | Fluoreno ng/m ³ | Fenantrenon g/m ³ | Antraceno ng/m ³ | Fluoranteno ng/m ³ | Pireno ng/m ³ | Benzo (a) antraceno ng/m ³ | Criseno ng/m ³ | Benzo (b) fluoranteno g/m ³ | Benzo (k) fluoranteno g/m ³ | Benzo (a) pireno ng/m ³ | Dibenzo (a,h) antraceno ng/m ³ | Benzo (g,h,i.) perileno ng/m ³ | Indeno (1,2,3- c,d) pirenon g/m ³ | Acenafilenon g/m ³ |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|---|---|---|--|--|--|----------------------------------|
| 1 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,1 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,1 | <0,10 | <0,20 |
| 3 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,1 | <0,10 | 0,1 | <0,10 | 0,2 | 0,1 | <0,20 |
| 6 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,19 | <0,10 | 0,19 | <0,10 | 0,27 | 0,13 | <0,20 |
| 7 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,11 | 0,27 | 0,12 | 0,28 | <0,10 | 0,41 | 0,25 | <0,20 |
| 8 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,17 | <0,10 | 0,28 | 0,16 | 0,12 | 0,19 | 0,48 | 0,19 | 0,38 | <0,10 | 0,55 | 0,32 | <0,20 |
| 12 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,16 | <0,10 | 0,17 | 0,14 | 0,20 | 0,26 | 0,47 | 0,18 | 0,43 | <0,10 | 0,52 | 0,30 | <0,20 |
| <LD(%) | 100 | 100 | 100 | 66,6 | 100 | 50 | 66,6 | 66,6 | 50 | 0 | 50 | 16,6 | 100 | 0 | 16,6 | 100 |
| Media (ng/m ³) | - | - | - | - | - | 0,12 | - | - | 0,12 | 0,27 | 0,11 | 0,24 | - | 0,35 | 0,2 | - |
| DE | - | - | - | - | - | 0,09 | - | - | 0,09 | 0,17 | 0,07 | 0,15 | - | 0,18 | 0,11 | - |

Los números de las muestras identifican las muestras de PM10 (tabla 1) en las que se determinaron los HAPs. Los datos por debajo del límite de detección de la técnica se indican con el símbolo (<) seguido del límite de detección. Ej: <0.1: concentración por debajo del límite de detección del elemento (0.1ng/m³).

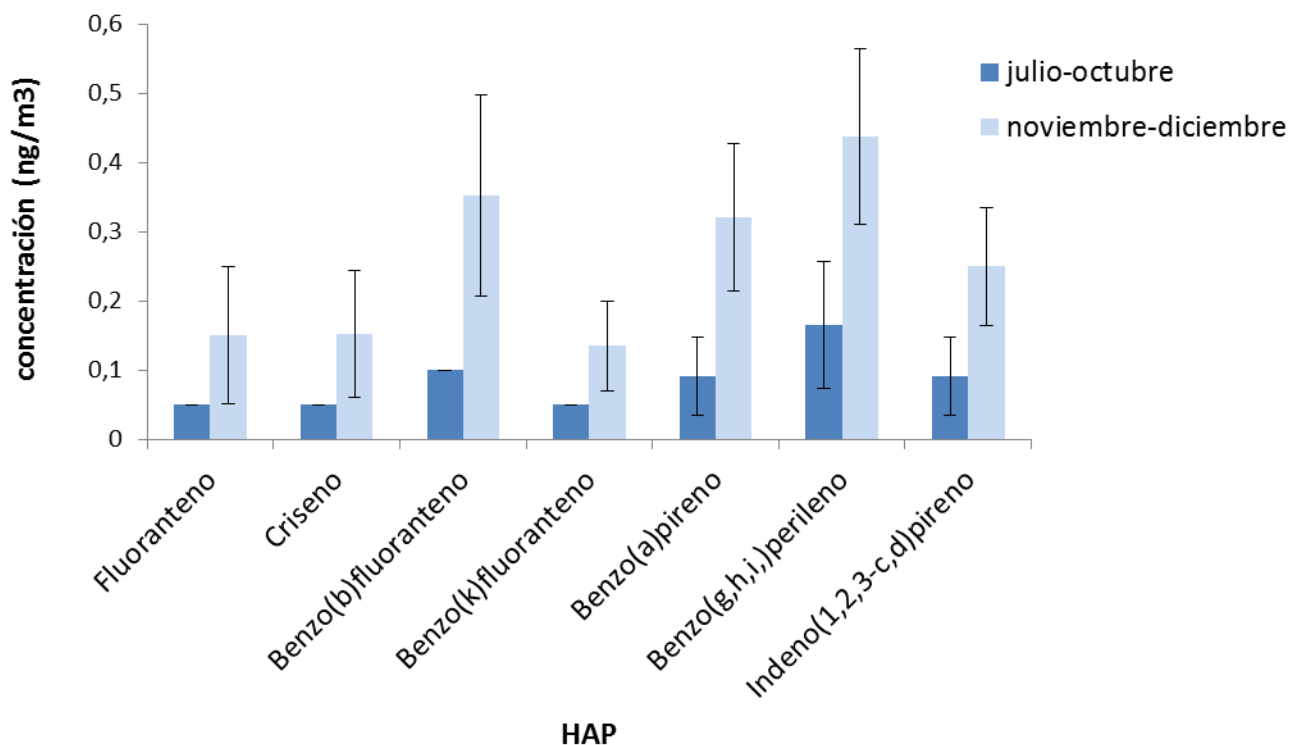


Figura 8: concentración media de HAPs en los periodos entre julio-octubre y noviembre-diciembre de 2018. Las barras corresponden a la desviación estándar (DE).

Se ha analizado la concentración de los HAPs (con más del 40% de muestras con niveles >LD) en dos periodos: julio-octubre y noviembre-diciembre. Se ha observado que durante los meses más fríos de noviembre y diciembre de 2018 la concentración de HAPs fue mayor que en el periodo anterior.

Compuestos orgánicos volátiles

Se han detectado ocho familias de compuestos orgánicos volátiles: compuestos halogenados, azufrados, alcoholes, cetonas, alcanos/alquenos, ácidos, ésteres e hidrocarburos aromáticos. En ninguna de las seis muestras analizadas se han detectado aldehídos, compuestos nitrogenados, éteres o ciclos. En las seis muestras analizadas los compuestos detectados con mayor frecuencia se citan a continuación:

1. Tetracloroetano (Halogenado)
2. Disulfuro de carbono (Azufrado)
3. 2-Etil-1-hexanol (Alcohol)
4. 4-Metil-2-pentanona (Cetona)

5. n-Heptano (Alcano)
6. Ácido acético (Ácido)
7. N-Butil acetato (Ester)
8. BTXs (Hidrocarburos aromáticos)

 Tabla 4: Concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de COVs recogidas durante el periodo julio-diciembre 2018.

| Familia | Compuesto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | MUESTRA | | | | | | MEDIA | DE |
|---------|--|---------|------|------|------|------|------|-------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| -1 | Tetrachloroethene | 0,11 | 0,11 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| -2 | Carbondisulphide | <0,1 | <0,1 | 0,53 | 0,49 | <0,1 | 0,43 | 0,27 | 0,24 |
| | Dimethyldisulphide | 0,27 | 0,27 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| -3 | 2-Propanol | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| | 1-Butanol | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| | 2-Ethyl-1-hexanol | 0,25 | 0,25 | 1,58 | 2,09 | <0,1 | 0,15 | 0,72 | 0,88 |
| -4 | 4-Methyl-2-pentanone | 0,85 | 0,85 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| -5 | 2-Methylhexane | 0,22 | 0,22 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| | 3-Methylhexane | 0,47 | 0,47 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | <0,1 | 0,21 | 0,21 |
| | n-Heptane | 0,38 | 0,38 | <0,1 | 0,13 | 0,19 | 0,14 | 0,21 | 0,14 |
| -6 | Aceticacid | 8,96 | 8,96 | <0,1 | 4,85 | 6,23 | <0,1 | 4,85 | 4,04 |
| -7 | n-Butylacetate | 0,27 | 0,27 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| -8 | Benzene | 2,7 | 2,7 | 1,48 | 3,04 | 0,49 | 0,93 | 1,89 | 1,07 |
| | Toluene | 9,34 | 9,34 | 1,18 | 1,89 | 1,51 | 1,52 | 4,13 | 4,04 |
| | Ethylbenzene | 1,02 | 1,02 | 0,13 | 0,29 | 0,19 | 0,21 | 0,48 | 0,42 |
| | m-Xylene | 1,32 | 1,32 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| | p-Xylene | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,27 | 0,2 | 0,22 | 0,14 | 0,1 |
| | Styrene | 0,17 | 0,17 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| | o-Xylene | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,27 | <0,1 | <0,1 | - | - |
| | 1,3,5-Trimethylbenzene | 0,16 | 0,16 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | - | - |

Los datos por debajo del límite de detección de la técnica se indican con el símbolo (<) seguido del límite de detección. Ej: <0.1: concentración por debajo del límite de detección del elemento ($0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Clasificación de los COVS según Familias: ⁽¹⁾Halogenados, ⁽²⁾Azufrados, ⁽³⁾Alcoholes, ⁽⁴⁾Cetona, ⁽⁵⁾Alcanos/Alquenos, ⁽⁶⁾Ácidos, ⁽⁷⁾Esteres y ⁽⁸⁾ Aromáticos

Los compuestos con niveles superiores al LD en un porcentaje mayor que el 60% fueron el disulfuro de carbono, 2-Etil-1-hexanol, 3-Metilhexano, n-Heptano, ácido acético, benceno, tolueno, etilbenceno y el p-Xileno.

Los niveles determinados en los análisis indicaron que los 172 compuestos analizados presentaban, en todos los casos, valores inferiores a los umbrales de olor establecidos bibliográficamente (Amoore & Hautala, 1983).

7. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Este primer periodo de evaluación de la calidad del aire en el municipio de Azkoitia por el grupo de Epidemiología ambiental y desarrollo infantil (EAYDI) inicia la monitorización de la calidad del aire en la localidad en cuanto a procedimiento de muestreo, parámetros analizados y resultados parciales obtenidos.

La directiva vigente relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (2008/50/CE) establece límites de concentración en aire para las partículas atmosféricas PM₁₀, y el níquel (Ni), el cadmio (Cd), el arsénico (As), plomo (Pb) y benzo(a)pireno en PM₁₀ (tabla 5). Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) es más restrictiva y ha recomendado un límite de 20 µg/m³ para PM₁₀ (OMS).

Tabla 5: límites establecidos por la Directiva Europea para la calidad del aire (2008/50/CE)

| | | Periodo Promedio | Valor límite | Margen tolerancia | Fecha cumplimiento Valor límite |
|-----------------------------|----------------------------|------------------|---|-------------------|---------------------------------|
| PM10 | Valor límite diario | 24 horas | 50 µg/m ³ , que no podrán superarse en más de 35 ocasiones año | 50% | En vigor desde 1 de enero 2005 |
| | Valor límite anual | Un año civil | 40 µg/m ³ | 20% | En vigor desde 1 de enero 2005 |
| Arsénico (As) | | Un año civil | 6 ng/m ³ ⁽¹⁾ | - | 1 de enero 2013 |
| Cadmio (Cd) | | Un año civil | 5 ng/m ³ ⁽¹⁾ | - | 1 de enero 2013 |
| Níquel (Ni) | | Un año civil | 20 ng/m ³ ⁽¹⁾ | - | 1 de enero 2013 |
| Plomo (Pb) | | Un año civil | 0,5 µg/m ³ ⁽¹⁾ | - | 1 de enero 2005 |
| Benzo(a)pireno (BaP) | | Un año civil | 1 ng/m ³ ⁽¹⁾ | - | 1 de enero de 2013 |

(1) Niveles en aire ambiente en la fracción PM₁₀ como promedio durante un año natural

En el caso de las PM₁₀ la media (16,67 µg/m³) obtenida en estos seis meses es inferiores a los establecidos por la normativa vigente europea para la calidad del aire e inferir al límite recomendado por la OMS. Hay que considerar que estos resultados son parciales (6 meses) y es necesario contar con los datos de los 6 meses siguientes para poder realizar la media anual. Sin embargo, estos valores son similares a los niveles encontrados en otro estudio realizado por el grupo de investigación en otras localidades gipuzkoanas como Azpeitia, Donostia, Beasain y Zumarraga en 2017. Los datos de los que dispone el grupo de investigación relativos a las campañas de

caracterización de la calidad del aire realizadas en el periodo 2006-2016 en el ámbito del estudio INMA (comarca de Goierri y alto y medio Urola) indican que la concentración de PM10 ha sufrido un notable descenso en los últimos 10 años estabilizándose los valores en los últimos 3 años, por lo que no se esperan cambios muy significativos en cuanto a las PM10 en Azkoitia en las próximas campañas.

La Orden TEC/351/2019, de 18 de marzo, del Ministerio Para La Transición Ecológica (MITECO) en la que se aprueba el Índice Nacional de Calidad del Aire, indica la siguiente escala en relación a la calidad del aire en base a la concentración de PM10 (tabla 6):

Tabla 6: nivel de calidad del aire según concentraciones de PM10 en aire estipulado en la Orden TEC/351/2019.

| NIVEL DE CALIDAD | RANGO DE CONCENTRACION |
|------------------|-------------------------------------|
| Muy bueno | 0-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |
| Bueno | 21-35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |
| Regular | 36-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |
| Malo | 51-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |
| Muy malo | 101-1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. |

Considerando estos rangos de concentración, la calidad del aire en el municipio de Azkoitia en relación a PM10 sería muy buena.

Como se ha mencionado anteriormente, la directiva europea 2008/50/CE establece valores límite metales asociados a partículas PM10 para (plomo, arsénico, níquel y cadmio). Los resultados han indicado que las concentraciones de estos elementos no han sobrepasado el límite de la directiva vigente.

Sin embargo, los valores medios de metales como el cinc, manganeso, cobre, níquel, cromo, bario, vanadio y arsénico han sido superiores a los indicados en el informe realizado por el grupo de Ingeniería Química para el año 2015. No disponemos de informes más recientes, por lo que no podemos saber si los niveles del año 2017 fueron similares a los detectados en la presente campaña.

Si disponemos de los datos del 2018 de las 3 capitales de la CAPV (datos cedidos por el Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco). Los resultados de manganeso, hierro, cobre, níquel, arsénico y bario en Azkoitia han sido superiores a los de Vitoria, Donostia y Bilbao. Estas diferencias podrían estar explicadas en parte por la estacionalidad, un factor muy importante en la contaminación atmosférica (Querol et al., 2008; Lertxundi et al., 2010). Así, Lertxundi et al., identificaron el otoño e invierno

como las estaciones del año con mayores concentraciones de partículas PM_{2.5} en aire en distintas localidades gipuzkoanas (Lertxundi et al., 2010). Como solamente se dispone de 12 datos de la segunda mitad del año 2018, la comparación de valores anuales de otros municipios con valores reducidos de Azkoitia podría estar dando información sesgada. También es necesario señalar que al inicio del estudio el grupo de investigación realizó la revisión y puesta a punto del captador y observó que el estado de limpieza del cabezal que se había estado utilizando para realizar las captaciones era deficiente, por lo que se procedió a su limpieza y acondicionamiento previo al inicio de las captaciones. Este factor ha de tenerse también en cuenta a la hora de valorar las causas de las diferencias entre campañas, aunque resulte muy difícil cuantificar su peso en los resultados. Los resultados de futuros muestreos podrán revelar si los valores superiores de Azkoitia observados durante la segunda mitad del año 2018 han sido causados por la estacionalidad.

En relación con los HAPs, estudios científicos han identificado cerca de 100 HAPs potencialmente cancerígenos, y el benzo(a)pireno (BaP) es considerada como sustancia peligrosa debido a su potencial tóxico en la salud humana por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) perteneciente a la Organización Mundial de la Salud (IARC, 2010). No se dispone de datos anteriores recogidos por el grupo de Ingeniería Química de la UPV/EHU donde observar este patrón, ya que estos compuestos no fueron objeto de estudio del seguimiento. Los valores de BaP han sido inferiores al umbral estipulado en la directiva 2008/50/CE (1 ng/m³). Igualmente, datos previos del grupo de investigación correspondientes al periodo 2007-2011 reportaron valores medios inferiores al límite de 1 ng/m³ en PM_{2.5}. El último informe sobre calidad del aire de la Agencia Europea de Medio Ambiente marca como referencia el valor de 0,12 ng/m³ en PM₁₀ para el BaP asumiendo el riesgo de cáncer de pulmón según la OMS y el riesgo aceptable de otros cánceres según el "Topic Centre" Europeo en Contaminación Ambiental y Cambio Climático (EEA, 2018). Basándose en este valor de referencia, se establecen distintos niveles de concentración de BaP en aire (en ng/m³) de mejor a peor calidad de aire (tabla 7):

Tabla 7: niveles de concentración (ng/m³) de BaP en aire según el EEA (2018).

| |
|------------------------------------|
| ≤0,12 (valor de referencia) |
| 0,12-0,40 |
| 0,40-0,60 |
| 0,60-1,00 |
| 1,00-1,50 |
| > 1,50 |

Adaptado del informe sobre calidad del aire de la Agencia Europea de Medioambiente, 2018.

Durante este estudio, la media ha sido de $0,24 \text{ ng/m}^3$, con el segundo rango en la escala. Según el informe de la EEA, solamente el 14% de las estaciones europeas analizadas tuvieron valores inferiores al de referencia, y el 31 % de las estaciones registraron valores superiores a 1 ng/m^3 . En cuanto a otros HAPs, los valores de las capitales de la CAPV (obtenidos en la página web de la EEA) han sido inferiores. En el caso del benzo(b)fluoranteno (Donostia: $0,17 \text{ ng/m}^3$; Bilbao: $0,19 \text{ ng/m}^3$; Vitoria-Gasteiz: $0,18 \text{ ng/m}^3$) comparando con la media de Azkoitia ($0,27 \text{ ng/m}^3$); la concentración de benzo (ghi)perileno ha sido también superior ($0,35 \text{ ng/m}^3$ en Azkoitia vs. $0,16 \text{ ng/m}^3$, $0,19 \text{ ng/m}^3$ y $0,23 \text{ ng/m}^3$ en Donostia, Bilbao y Vitoria respectivamente); y el nivel de benzo(k)fluoranteno ha sido similar (Azkoitia: $0,11 \text{ ng/m}^3$ vs. $0,08 \text{ ng/m}^3$, $0,08 \text{ ng/m}^3$ y $0,12 \text{ ng/m}^3$ en Donostia, Bilbao y Vitoria respectivamente).

Sin embargo, es necesario apuntar que al igual que en el caso de los metales en aire, la concentración de HAPs suele estar influenciada por la estacionalidad. Durante los meses más fríos la concentración suele ser mayor que en verano por la naturaleza semivolátil de los HAPs. Estas variaciones en las concentraciones se explican por diferentes razones: a) cambios en las fuentes de emisión (móviles o estacionarias), b) influencia de la temperatura en el coeficiente de partición entre la fase particulada y gaseosa, c) cambio en las condiciones meteorológicas, y d) reacciones fotoquímicas y térmicas. No se dispone de datos anteriores recogidos por el grupo de Ingeniería Química de la UPV/EHU donde observar este patrón, ya que estos compuestos no fueron objeto de estudio del seguimiento. Aun así, aunque en la presente campaña haya un número demasiado limitado de muestras para poder construir una serie temporal, se pueden observar un aumento de HAPs durante los meses de noviembre y diciembre en comparación con el periodo entre julio-octubre. Por ello, no se puede descartar que las diferencias observadas entre Azkoitia y otras localidades y en Azkoitia en relación con otros meses de muestreos (enero-junio 2018) con los que no se cuenta con resultados sean debidas a la estacionalidad.

En relación con los COVs, los resultados actuales indican que todos los compuestos han aparecido en concentraciones inferiores a los umbrales de olor establecidos bibliográficamente (Amoore & Hautala, 1983). Según la legislación, el límite establecido por la directiva europea 2000/69/EC para el benceno de $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ no se ha superado en ninguno de los muestreos de esta campaña. En el caso del tolueno, aunque no esté legislado, los niveles en Azkoitia han estado por debajo del valor recomendado por la OMS para la protección de la salud humana de $260 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (WHO, 2000). Sin embargo, los niveles del informe del grupo de Ingeniería Química de la UPV/EHU para el año 2015 fueron inferiores a los de la actual campaña. Igualmente, un estudio estadounidense donde se cuantificaban diferentes COVs fuera de las escuelas, observaron valores más bajos de benceno ($0,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$), tolueno ($1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) y

etilbenceno ($0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Zhong et al., 2017). Por el contrario, un estudio en Corea del Sur reportó valores más altos de tolueno ($89,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$), benceno ($2,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y etilbenceno ($1,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en otoño (Shuai et al., 2018). Según la OMS, las concentraciones de benceno en aire en países como Montreal y Toronto en Canadá, Houston, New York y Pittsburgh en los Estados Unidos, Oslo en Noruega, el área del Rin en Alemania, Londres en Inglaterra y Bilthoven en Holanda estuvieron en el rango de $2,8 - 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 2000). El último informe sobre calidad del aire de la Agencia Europea de Medioambiente muestra que las actividades industriales son las que más aportan en el grueso de las emisiones de COVs, y que estas emisiones han ido disminuyendo progresivamente desde el año 2000 al 2016 (EEA, 2018). Teniendo en cuenta que los COVs también muestran estacionalidad (Filella & Peñuelas, 2006), disponer de una serie temporal más larga aportará más información para poder evaluar los datos.

En conclusión, con el presente estudio se inicia la monitorización de la calidad del aire en el municipio de Azkoitia por el grupo de investigación de Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil (EAyDI). Aunque los niveles obtenidos en este estudio hayan sido mayores a los reportados en campañas anteriores, es necesario disponer de una serie temporal más larga para descartar la influencia de la estacionalidad.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Amooore JE, Hautala E. 1983. Odor as an Aid to Chemical Safety: Odor Thresholds Compared with Threshold Limit Values and Volatilities for 214 Industrial Chemicals -in Air and Water Dilution. J Appl Toxicol. 3(6):272-90.
- Comisión Europea. 2001. Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper. Office for official publications of the european communities-2985 Luxembourg. Disponible en: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_pah.pdf
- EEA. <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-pollution-sources>.
- EEA. Air Quality in Europe-2018 Report. European Environment Agency, 2018. Disponible en <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2018>.
- EEA. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-quality-statistics-expert-viewer>.
- EPA. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.
- EUSTAT. http://www.eustat.eus/municipal/datos_estadisticos/azkoitia_c.html.
- Filella I, Peñuelas J. 2006. Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. Atmospheric Environment 40, 7752-7769

- IARC. World Health Organization. International Agency For Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. 92. 2010.
- Lertxundi A, Martinez MD, Ayerdi M, Alvarez J, Ibarluzea JM. 2010. Air quality assessment in urban areas of Gipuzkoa (Spain). *Gaceta Sanitaria* 24, 187-192.
- MITECO (Ministerio Para La Transición Ecológica). Orden TEC/351/2019, de 18 de marzo, por la que se aprueba el Índice Nacional de Calidad del Aire. BOE, Jueves 28 de marzo de 2019.
- NHST: Instituto Nacional de Higiene y Seguridad en el Trabajo
- OMS. Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition 2000.
- OMS. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide 2005. Disponible en:
https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06_02_eng.pdf?sequence=1
- Querol X, Alastuey A, Viana M, et al. 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Sciences.*;35:1151–72.
- Querol X, Viana M, Alastuey A, et al. 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41:7219–31.
- Querol X, Alastuey A, Moreno T, et al. 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment* 42:3964–79.
- Shuai J, Kim S, Ryu H, Park J, Lee CK, Kim G-B, Ultra VU, Yang W. Health risk assessment of volatile organic compounds exposure near Daegu dyeing industrial complex in South Korea. [BMC Public Health](#). 2018; 18: 528
- Tran NK, Steinberg SM, Johnson BJ. 2000. Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentrations in air at an urban site in the Southwestern US. *Atmos Environ*;34:1845–52.
- Tsai WY, Chan LY, Blake DR, Chu KW. 2006. Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zuhai. *Atmos Chem Phys*;6:3281–8.
- Zhong L, Su F-C, Stuart S. 2017. Volatile Organic Compounds (VOCs) in Conventional and High Performance School Buildings in the U.S. *Int J Environ Res Public Health* 14(1): 100.