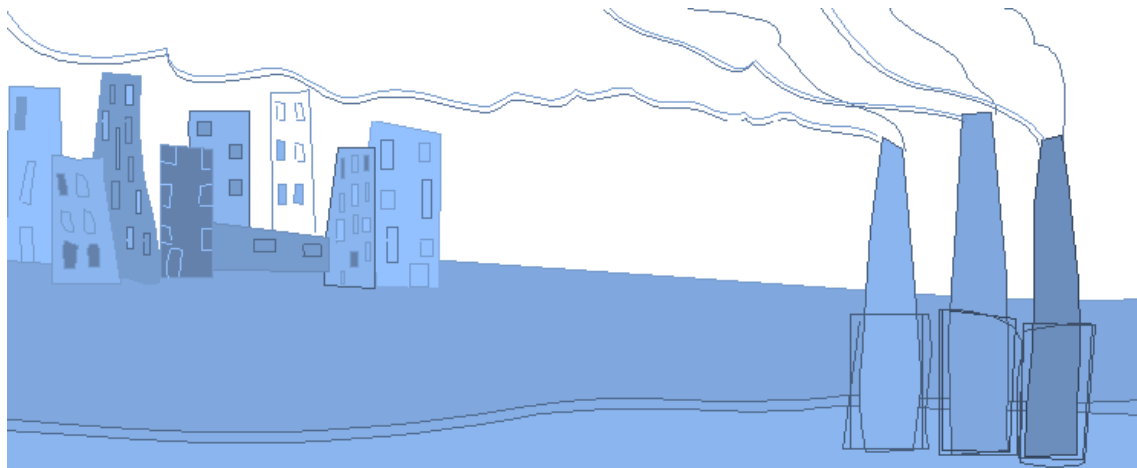


## EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN EL MUNICIPIO DE AIZKOITIA (PERIODO ENERO-DICIEMBRE 2019)

San Sebastián, 30 de marzo de 2020

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



## Contenido

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS .....	2
ÁREA DE ESTUDIO Y PUNTO DE MUESTREO .....	3
TOMA DE MUESTRA Y COMPUESTOS ANALIZADOS .....	4
MÉTODO ANALÍTICO .....	7
Material Particulado .....	7
Metales Pesados .....	8
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) .....	8
Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) .....	9
ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	10
RESULTADOS .....	10
Material Particulado (PM10) .....	10
Metales asociados a partículas PM <sub>10</sub> .....	13
Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	16
Compuestos orgánicos volátiles .....	17
DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES .....	17
BIBLIOGRAFÍA .....	22

## ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

La contaminación del aire representa un importante riesgo medioambiental para la salud de la población. 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 excedían 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, el 18% a enfermedad pulmonar obstructiva crónica e infecciones respiratorias agudas, y el 6% a cáncer de pulmón (OMS, 2018).

Los contaminantes atmosféricos se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios se 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, y por el grupo de investigación de Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil (EAyDI) del Instituto de Investigación en Salud Biodonostia desde julio de 2018. El control realizado por la UPV/EHU comprendía la captación y análisis de diferentes indicadores de calidad de aire [(partículas con diámetro inferior a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), metales asociados] incorporando en 2015 al control los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Además, desde julio del año 2018, el grupo de investigación EAyDI incorporó determinaciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) a la evaluación de la calidad del aire del municipio de Azkoitia.

Durante el año 2019, el grupo EAyDI de Biodonostia ha continuado realizando el control de la calidad del aire mediante la captación de aire y determinación de  $\text{PM}_{10}$ ,

elementos traza y HAPs y COVS asociados a partículas en el municipio de Azkoitia. En este informe se presentan los resultados y la evaluación de la calidad del aire realizada en 2019.

## 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 11.989 habitantes, siendo la industria su principal actividad económica (51.7% del VAB) (EUSTAT). Las muestras de aire se han recogido mediante 1 equipo Digital 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 y el grupo de investigación EAYDI hasta diciembre de 2018.

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



# TOMA DE MUESTRA Y COMPUESTOS ANALIZADOS

La toma de muestras la ha realizado personal del grupo de Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil 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 enero y diciembre de 2019 se citan a continuación:

## **Material particulado (PM)**

El 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 (SO<sub>2</sub>), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el amoníaco (NH<sub>3</sub>), 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 ( $\leq$  PM<sub>10</sub>) 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<sub>2.5</sub>). Las PM<sub>2.5</sub> pueden atravesar la barrera pulmonar y entrar en el sistema circulatorio. 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 (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) y el aumento de la mortalidad o morbilidad diaria a largo plazo. Las mediciones de PM<sub>10</sub> se expresan en microgramos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Se han realizado 24 determinaciones (muestras de 24 horas) de PM<sub>10</sub> 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 24 muestras de PM<sub>10</sub>. El valor límite anual para Cd, As, Pb y Ni se recogen en el Real Decreto 102/2011.

### **Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).**

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos 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 y el R.D: 102/2011 contemplan 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 al menos 15 compuestos HAPs (Comisión Europea, 2001).

Los 15 HAPs analizados en 12 muestras de material particulado son: (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

### **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, estos últimos suelen estar relacionados 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 clasifican 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 también está asociada a actividades en las que se emplean disolventes orgánicos como industrias donde se usan o fabrican 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 la superficie terrestre (la llamada troposfera, que comprende el tramo de atmósfera entre el suelo y unos 10 km). 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 los daños directos sobre la salud, estos se producen principalmente por vía respiratoria, aunque también pueden producirse por vía dermal. Además, estos compuestos son liposolubles por lo que se bioacumulan en las grasas de los organismos vivos. Entre los efectos en salud producidos más frecuentemente por estos compuestos están los problemas respiratorios, irritación de ojos y garganta, mareos, etc. También pueden producir otros efectos como irritabilidad, dificultad de concentración, etc. A largo plazo, pueden producir daños en el riñón, en el hígado o en el sistema nervioso central. Algunos COV tienen efecto cancerígeno como por ejemplo el benceno (MITECO).

Se han analizado 172 compuestos en 12 muestras de material particulado.

# MÉTODO ANALÍTICO

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

## Material Particulado

El material particulado (PM<sub>10</sub>) se ha determinado según el método de referencia (norma UNE-EN 14907). Este método consiste en hacer pasar el e aire ambiente durante 24 horas a caudal fijo a través de un filtro que retiene el material particulado . El cabezal de corte es el encargado de seleccionar la fracción del material particulado que interese, en este caso PM<sub>10</sub>. Antes de ser colocados en el captador los filtros limpios se exponen extendidos durante 48 horas dentro de la sala de balanzas a una temperatura de 20°C ± 1°C y una humedad relativa de 45-50 %, antes de ser pesados. 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 (PM<sub>10</sub>) expresado en µg/m<sup>3</sup>, 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/m<sup>3</sup>

Incertidumbre (k=2): 0.00027 gramos

Incertidumbre (k=2): 0.38 µg/m<sup>3</sup>



## **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%. Después, 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 líquidos 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 12 muestras durante el periodo comprendido entre enero y diciembre de 2019 mediante una bomba de muestreo de alto volumen.

## **Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)**

La toma de muestra de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) se ha realizado en tubos combinados (60:80 meshTenax-TA/Carboxen 1000/Carbosieve S11 de 4-1/2" x 4mm ID), durante un periodo de 6 horas a un caudal de 5.7 ml/min, lo que conlleva 2,052 litros de muestra.

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 ( $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). 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-Trichlorethane; 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; Propyleneglycol; 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; Methylethylsulfide; 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-butylsulfide; 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-butylsulfide; p-Dichlorobenzene; p-Isopropyltoluene; Limonene; 1,2,3-Trimethylbenzene; 1-Octanol; 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-t-Butyl-4-methylphen; n-Hexadecane, Butane,2-methyl- y Pentane.

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los niveles de partículas, metales, HAPs y COVs se han descrito mediante la media y la desviación estándar (DE). También se ha reflejado el porcentaje de muestras con niveles inferiores al límite de detección (<LOD) de la técnica. En los elementos y compuestos en los que más del 60% de las muestras estuvieron por debajo del LOD, no se calcularon la media y la DE. En los demás casos, los cálculos se realizaron asignando el valor de la mitad del LOD a las muestras con niveles <LOD. Las comparaciones de medias se han realizado mediante el U test de Mann-Whitney, y las diferencias se han considerado estadísticamente significativas cuando el p-valor ha sido menor de 0.05 ( $p < 0.05$ ).

## RESULTADOS

### Material Particulado (PM<sub>10</sub>)

En la tabla 1 se describen los valores medios valor medio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y la desviación estándar (DE) obtenidos para las PM<sub>10</sub> en las 24 muestras de aire analizadas. Los resultados indicaron que el límite establecido por el R.D. 102/2011 ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) no se excedió en ninguno de los días analizados, siendo el valor más alto detectado de 26

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sin embargo, el límite recomendado por la OMS ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fue superado en 3 de las muestras recogidas (12.5 % de las muestras).

Tabla 1: concentración de  $\text{PM}_{10}$  en el periodo enero-diciembre 2019, y medias y desviaciones estándar (DE) del año 2019. Se indican también el número y porcentaje de muestras que superaron el límite del R.D. 102/2011 y la recomendación de la OMS.

MUESTRA	FECHA DE MUESTREO	$\text{PM}_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	16/01/2019	26
2	19/01/2019	14
3	13/02/2019	22
4	18/02/2019	19
5	01/03/2019	18
6	11/03/2019	13
7	07/05/2019	20
8	16/05/2019	20
9	19/05/2019	7
10	29/05/2019	10
11	03/06/2019	12
12	28/06/2019	14
13	11/07/2019	16
14	27/07/2019	5
15	06/08/2019	12
16	18/08/2019	26
17	09/09/2019	10
18	25/09/2019	13
19	12/10/2019	17
20	22/10/2019	10
21	07/11/2019	7
22	22/11/2019	6
23	09/12/2019	18
24	18/12/2019	6
<b>Media (DE) 2019</b>		14 (6.11)
<b>Valor máximo</b>		26
<b>Valor mínimo</b>		5
<b>N (%) de muestras superiores al límite R.D. 102/2011</b>		0
<b>N (%) de muestras superiores a la recomendación OMS</b>		3 (12.5 %)

En la figura 2 se presenta los resultados de  $\text{PM}_{10}$  medidos en 2018 (12 muestras) y en 2019 (24 muestras). Cuando se comparan los resultados con los niveles de referencia establecidos, ninguna de las muestras superó el valor límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ni la media del periodo enero-diciembre 2019 ha superado el valor límite anual

(40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) establecido por el R.D. 102/2011. Tampoco se rebasó la media anual recomendada de la OMS (20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

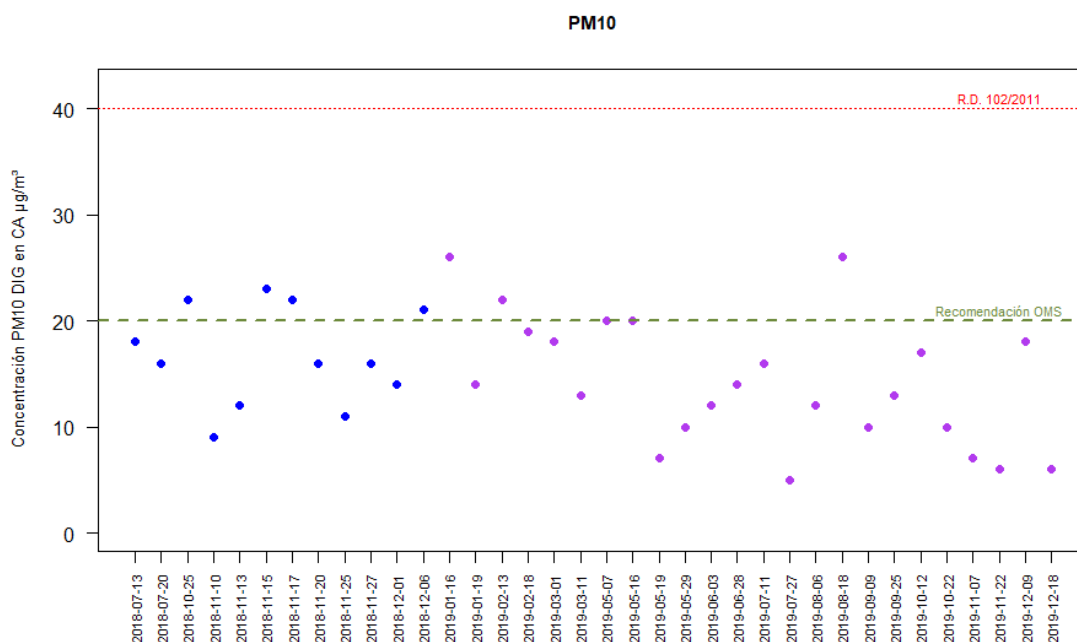


Figura 1: concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de  $\text{PM}_{10}$  en las 12 muestras y las 24 muestras captadas en el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.

La concentración media de  $\text{PM}_{10}$  en aire en Azkoitia fue menor en el año 2019 (14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que durante el segundo semestre de 2018, aunque la diferencia no fue significativa posiblemente por el número reducido de muestras (tabla 2). La media del segundo semestre del año 2019 (12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fue también menor que en el mismo periodo del año 2018, aunque la diferencia tampoco fue estadísticamente significativa. La serie temporal (figura 2) indicó un descenso en la concentración de  $\text{PM}_{10}$  a partir de junio de 2019. Con el fin de confirmar la bajada de la concentración, se calcularon las medias (SE) de los periodos julio 2018-mayo 2019 y junio-diciembre 2019 (tabla 2). La media del periodo julio 2018- mayo 2019 (16.77  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fue significativamente mayor que durante el periodo junio-diciembre 2019 (12.29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Tabla 2: Medias y desviaciones estándar (DE) de PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) del año 2019, periodo julio-diciembre 2019 y 2018, periodo junio 2018-mayo 2019 y periodo junio-diciembre 2019 en Azkoitia. Las diferencias estadísticamente significativas (test U de Mann-Whitney, p<0.05) se indican en negrita.

<b>Media (DE) 2019</b>	14 (6.11)
<b>Media (DE) julio-diciembre 2019</b>	12 (6.23)
<b>Media (DE) julio-diciembre 2018</b>	16.67 (4.6)
<b>MEDIA (DE) julio 2018-mayo 2019</b>	16.77 (5.08)
<b>MEDIA (DE) junio-diciembre 2019</b>	<b>12.29 (5.76)</b>

### Metales asociados a partículas PM<sub>10</sub>

En relación con el análisis de metales en PM<sub>10</sub>, en la tabla 3 se recogen las concentraciones de los distintos elementos determinados en las 24 muestras de aire captadas durante el año 2019. Se puede observar que los niveles de cadmio, plomo, paladio y mercurio estuvieron por debajo del límite de detección (LOD) en todas o en la mayoría de las muestras, igual que en el segundo semestre del año 2018. Además de estos elementos, el níquel y el selenio estuvieron también por debajo del LOD en más de la mitad de las muestras recogidas de las muestras en el año 2019.

Los niveles medios anuales de todos los elementos fueron menores que durante el segundo semestre del año 2018 (tabla 3). Las concentraciones de cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, arsénico y bario fueron significativamente menores en el periodo julio-diciembre 2019 que en el mismo periodo del año anterior.

Tabla 3: Porcentaje (%) de las muestras por debajo del límite de detección (<LOD), concentraciones (ng/m<sup>3</sup>) de metales asociados a PM<sub>10</sub> en las muestras recogidas durante el periodo enero-diciembre 2019, medias y desviaciones estándar (DE) del año 2019, periodo julio-diciembre de 2019 y 2018, periodo julio 2018-mayo 2019 y junio-diciembre 2019 en Azkoitia. Las diferencias estadísticamente significativas (test U de Mann-Whitney, p<0.05) se indican en negrita. El guión (-) indica valores <LOD en más del 60% de los datos.

	FECHA DE MUESTREO	Vanadio ng/m <sup>3</sup>	Cromo ng/m <sup>3</sup>	Manganeso ng/m <sup>3</sup>	Hierro µg/m <sup>3</sup>	Cobalto ng/m <sup>3</sup>	Níquel ng/m <sup>3</sup>	Cobre ng/m <sup>3</sup>	Cinc µg/m <sup>3</sup>	Arsénico ng/m <sup>3</sup>	Selenio ng/m <sup>3</sup>	Cadmio ng/m <sup>3</sup>	Bario ng/m <sup>3</sup>	Cerio ng/m <sup>3</sup>	Plomo µg/m <sup>3</sup>	Paladio ng/m <sup>3</sup>	Mercurio ng/m <sup>3</sup>
1	16/01/2019	0.8	13	79	1.0	0.17	5	36	0.07	1.4	0.53	<0.4	11	0.26	<0.02	<0.04	<0.08
2	19/01/2019	0.7	5	42	0.7	0.09	<4	14	<0.04	0.6	<0.4	<0.4	4	0.11	<0.02	<0.04	<0.08
3	13/02/2019	0.8	15	48	1.2	0.28	11	31	0.07	1.3	<0.4	<0.4	7	0.18	<0.02	<0.04	<0.08
4	18/02/2019	2.0	5	37	0.6	0.12	<4	10	0.06	0.4	0.4	<0.4	6	0.26	<0.02	<0.04	<0.08
5	01/03/2019	0.6	10	56	1.0	0.16	6	15	0.04	0.6	<0.4	<0.4	5	0.16	<0.02	<0.04	<0.08
6	11/03/2019	0.6	5	18	0.3	0.10	4	9	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.09	<0.02	<0.04	<0.08
7	07/05/2019	1.2	17	46	1.2	0.29	12	48	0.08	2.4	1.4	<0.4	6	0.23	0.03	<0.04	<0.08
8	16/05/2019	1.5	10	27	0.9	0.21	9	28	0.06	1.6	0.7	<0.4	4	0.20	<0.02	<0.04	<0.08
9	19/05/2019	0.7	<4	<8	<0.1	<0.04	<4	<4	<0.04	<0.4	0.4	<0.4	<4	0.07	<0.02	<0.04	<0.08
10	29/05/2019	0.5	<4	<8	0.2	0.05	<4	7	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.06	<0.02	<0.04	<0.08
11	03/06/2019	3.7	<4	11	0.2	0.09	<4	11	<0.04	0.5	0.5	<0.4	<4	0.11	<0.02	<0.04	<0.08
12	28/06/2019	2.6	4	15	0.4	0.10	<4	7	0.09	<0.4	0.9	<0.4	5	0.20	<0.02	<0.04	<0.08
13	11/07/2019	0.9	7	20	0.4	0.11	<4	14	0.10	0.5	0.70	<0.4	4	0.18	<0.02	<0.04	<0.08
14	27/07/2019	<0.4	<4	9	0.1	<0.04	<4	<4	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.05	<0.02	<0.04	<0.08
15	06/08/2019	1.4	<4	24	0.4	0.07	<4	8	0.06	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.23	<0.02	<0.04	<0.08
16	18/08/2019	0.6	<4	32	0.5	0.07	<4	12	0.07	<0.4	1.5	<0.4	2008	0.43	<0.02	<0.04	<0.08
17	09/09/2019	0.5	<4	12	0.3	0.07	<4	7	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.11	<0.02	<0.04	<0.08
18	25/09/2019	0.5	<4	21	0.2	0.06	<4	6	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	4	0.12	<0.02	<0.04	<0.08
19	12/10/2019	2.2	<4	10	0.3	0.13	<4	4	0.04	<0.4	<0.4	<0.4	5	0.39	<0.02	<0.04	<0.08
20	22/10/2019	0.6	8	41	1.2	0.22	6	51	<0.04	2.4	<0.4	<0.4	8	0.11	<0.02	<0.04	<0.08
21	07/11/2019	<0.4	4	13	0.2	0.06	<4	5	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.07	<0.02	<0.04	<0.08
22	22/11/2019	<0.4	<4	8	0.2	0.05	<4	7	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.09	<0.02	<0.04	<0.08
23	09/12/2019	0.5	<4	<8	0.2	<0.04	<4	<4	<0.04	<0.4	<0.4	<0.4	<4	0.13	<0.02	<0.04	<0.08
24	18/12/2019	<0.4	<4	15	0.3	0.10	<4	10	0.04	0.4	<0.4	<0.4	<4	0.12	<0.02	<0.04	<0.08
<b>&lt;LOD (%)</b>		16.67	50.00	12.50	4.17	12.50	70.83	12.50	50.00	54.17	62.50	100.00	45.83	0.00	100.00	100.00	100.00
<b>MEDIA (DE) enero-diciembre 2019</b>		0.99 (0.88)	5.31 (4.55)	24.85 (19.15)	0.52 (0.36)	0.11 (0.08)	-	14.45 (13.9)	0.04 (0.03)	0.61 (0.68)	-	-	3.95 (2.37)	0.16 (0.1)	-	-	-
<b>Media (DE) julio-diciembre 2019</b>		0.67 (0.61)	<b>3.10</b> <b>(2.19)</b>	<b>17.53</b> <b>(10.82)</b>	<b>0.35</b> <b>(0.28)</b>	<b>0.08</b> <b>(0.05)</b>	-	<b>10.73</b> <b>(13.2)</b>	0.04 (0.03)	<b>0.43</b> <b>(0.63)</b>	-	-	<b>3.17</b> <b>(1.84)</b>	0.17 (0.12)	-	-	-
<b>Media (DE) julio-diciembre 2018</b>		1.17 (0.92)	8.12 (6.1)	32.38 (17.97)	0.71 (0.38)	0.17 (0.1)	4,8 (3,19)	24.65 (12.95)	0.05 (0.03)	1.15 (0.68)	-	-	9.89 (14.69)	0.18 (0.1)	-	-	-
<b>MEDIA (DE) julio 2018-mayo 2019</b>		1.07 (0.75)	8.25 (5.64)	34.03 (20.23)	0.71 (0.39)	0.16 (0.10)	-	22.53 (13.71)	0.05 (0.03)	1.03 (0.70)	-	-	7.64 (11.08)	0.17 (0.09)	-	-	-
<b>MEDIA (DE) junio-diciembre 2019</b>		1.03 (1.10)	<b>3.11</b> <b>(2.06)</b>	<b>16.88</b> <b>(10.12)</b>	<b>0.35</b> <b>(0.26)</b>	<b>0.08</b> <b>(0.05)</b>	-	<b>10.49</b> <b>(12.19)</b>	0.04 (0.03)	<b>0.42</b> <b>(0.58)</b>	-	-	<b>3.19</b> <b>(1.76)</b>	0.17 (0.11)	-	-	-

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/m<sup>3</sup>).

Todos los metales legislados por el R.D. 102/2011 (arsénico, figura 3; cadmio, figura 4; níquel, figura 5; y plomo, figura 6) mostraron valores inferiores a los límites. Además, se observó una tendencia decreciente en la concentración de arsénico y níquel (figuras 3 y 5) a partir de junio de 2019. La comparación de medias indicó que este descenso de la concentración de metales a partir de junio de 2019 fue significativo para todos los metales analizados excepto para el vanadio, cinc y cerio.

Con el fin de confirmar el descenso en el contenido de metales en las PM<sub>10</sub>, se calcularon los cocientes de los valores de los metales por el valor de PM<sub>10</sub> (tabla 4). Los resultados indicaron que los niveles de cromo, hierro, cobre, arsénico y bario fueron significativamente menores en el periodo junio-diciembre 2019 que en julio 2018-mayo 2019.

Tabla 4: cocientes de concentración de metales por PM<sub>10</sub> (ng/μg) de los periodos julio 2018-mayo 2019 y junio-diciembre 2019.

Elemento	julio 2018-mayo 2019	junio-diciembre 2019
Vanadio	0.061 (0.032)	0.082 (0.082)
Cromo	0.452 (0.228)	<b>0.301 (0.213)</b>
Manganeso	1.962 (1.047)	1.557 (0.940)
Hierro	0.040 (0.016)	<b>0.032 (0.026)</b>
Cobalto	0.009 (0.004)	0.008 (0.005)
Níquel	0.285 (0.137)	0.228 (0.141)
Cobre	1.263 (0.580)	<b>1.005 (1.244)</b>
Cinc	0.003 (0.001)	0.003 (0.002)
Arsénico	0.057 (0.030)	<b>0.042 (0.059)</b>
Selenio	0.024 (0.015)	0.031 (0.016)
Bario	0.520 (1.021)	0.305 (0.160)
Cerio	0.010 (0.004)	<b>0.013 (0.005)</b>



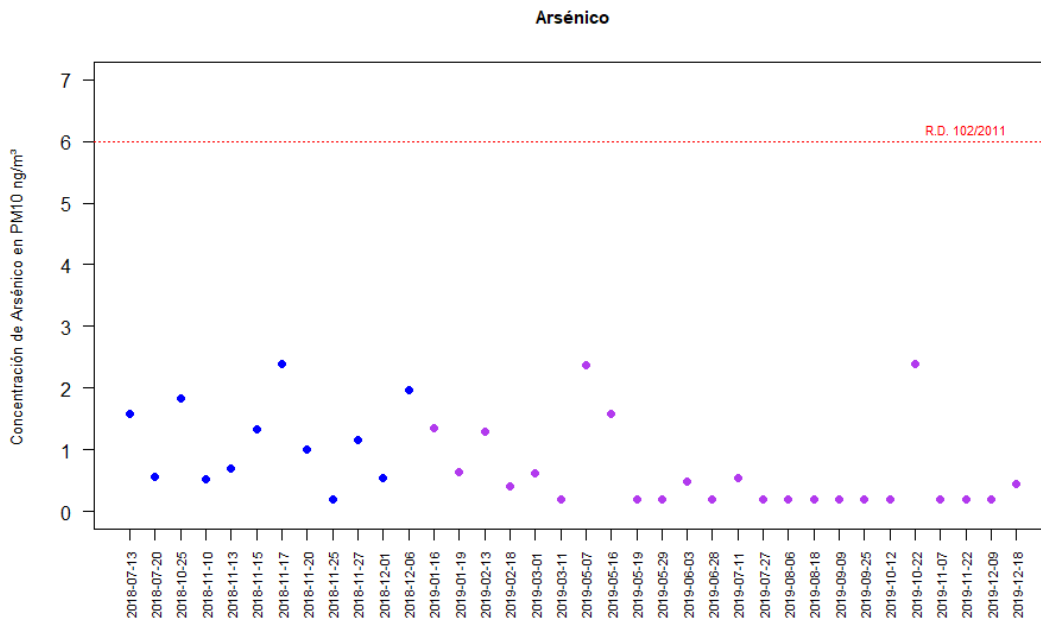


Figura 3: concentración de arsénico en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D. 102/2011.

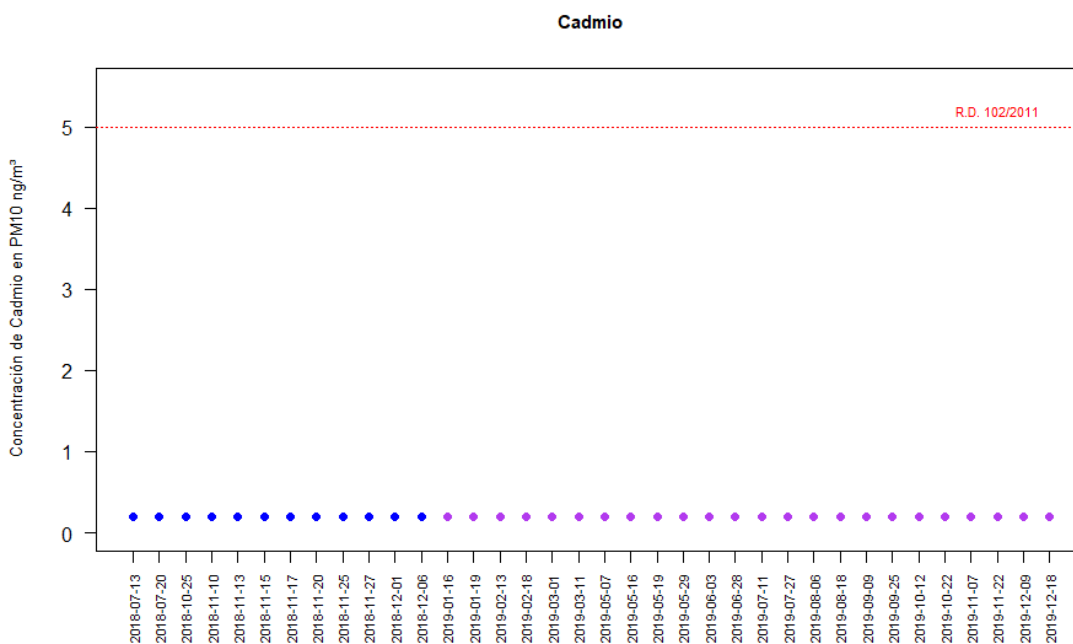


Figura 4: concentración de cadmio en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D. 102/2011.

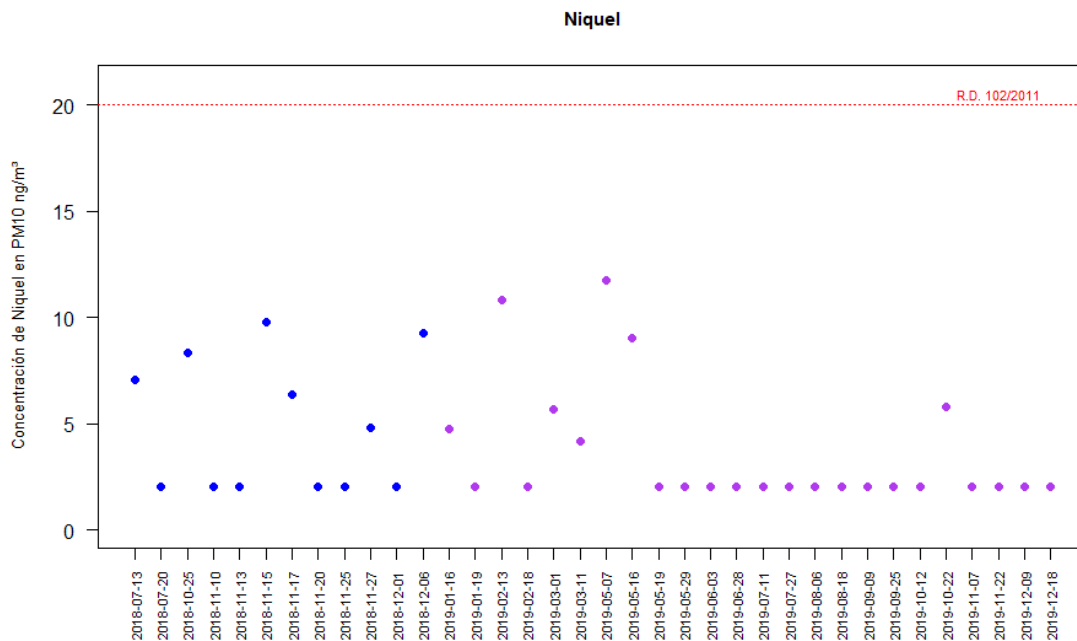


Figura 5: concentración de níquel en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D. 102/2011.

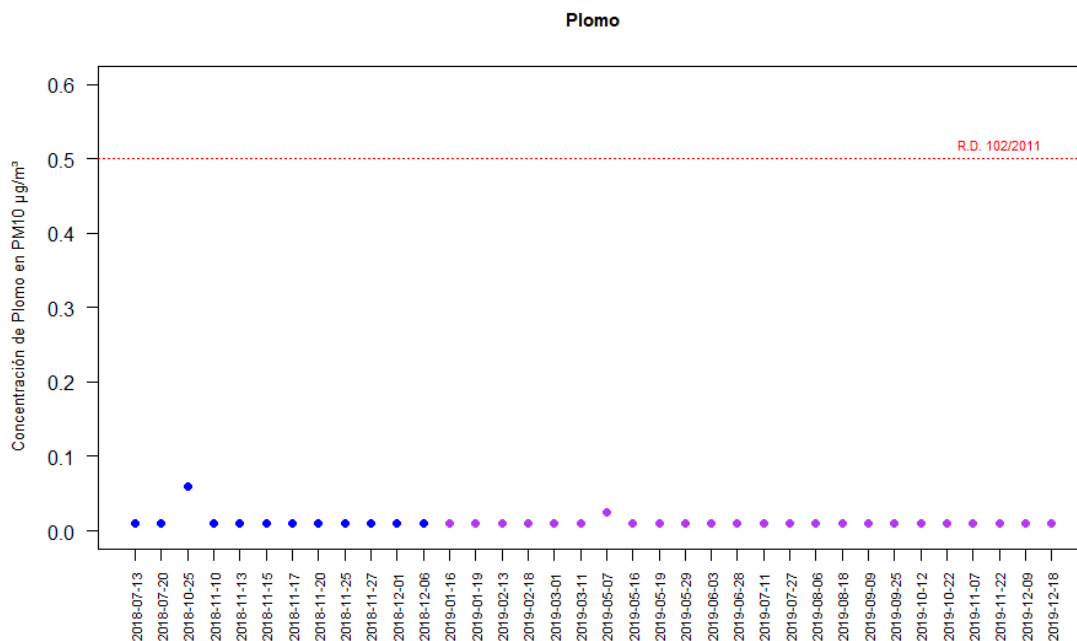


Figura 6: concentración de plomo en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio-diciembre 2018 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D. 102/2011.

Entre los niveles detectados, se encontró un valor anormal correspondiente a la concentración de bario en el día 18/08/2019, en el que se cuantificaron 2008 ng/m<sup>3</sup> de este metal en aire.

## Hidrocarburos aromáticos policíclicos

En la tabla 5 se indican las concentraciones de los distintos elementos determinados en las 12 muestras de aire captadas. los niveles de la mayoría de los HAPs analizado estuvieron por debajo del LOD en más del 60% de las muestras, excepto en el caso del benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno (BaP), benzo(g,h,i,)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (tabla 5). Entre ellos, el BaP, el único HAP contemplado en la legislación, se mantuvo por debajo del límite máximo de concentración en todas las muestras analizadas (figura 7). Se observó un incremento de la concentración de BaP, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,k)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno en el periodo noviembre 2018- febrero 2019 (figuras 8, 9 y 10 respectivamente). Los niveles de estos HAPs fueron menores durante el año 2019 en comparación con el segundo semestre del año 2018, aunque la diferencia no fue estadísticamente significativa (tabla 5).

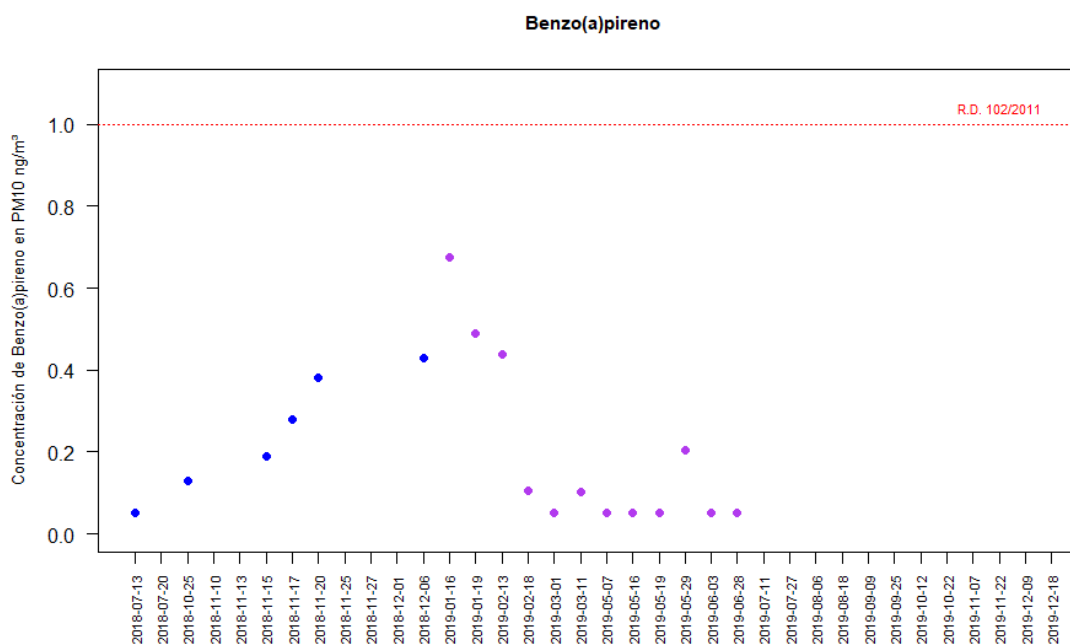


Figura 7: concentración de benzo(a)pireno en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D.102/2011.

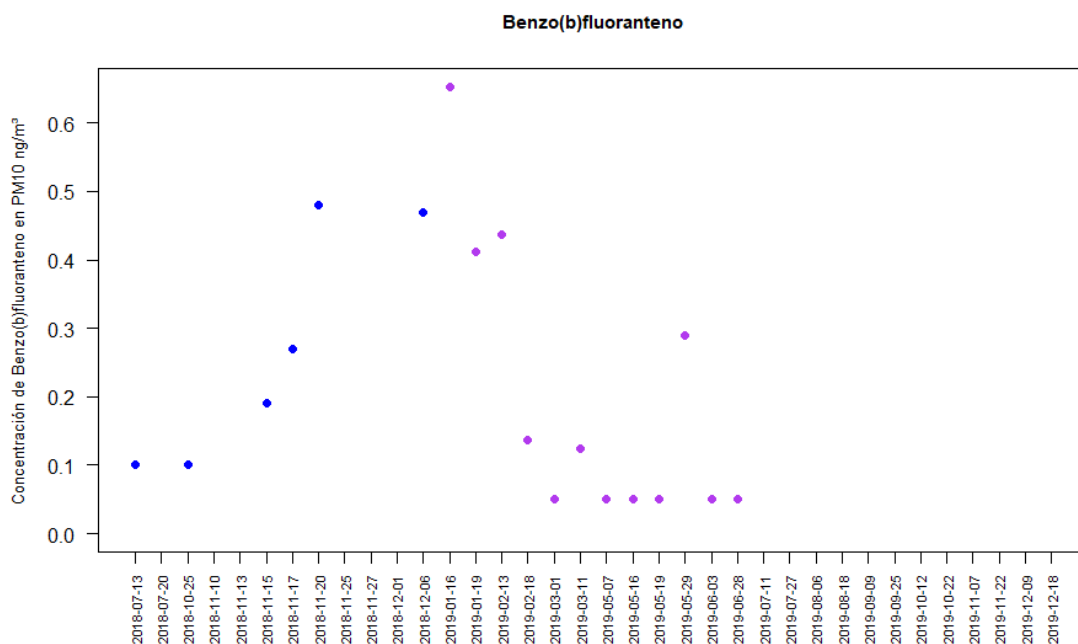


Figura 8: concentración de benzo(b)fluoranteno en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.

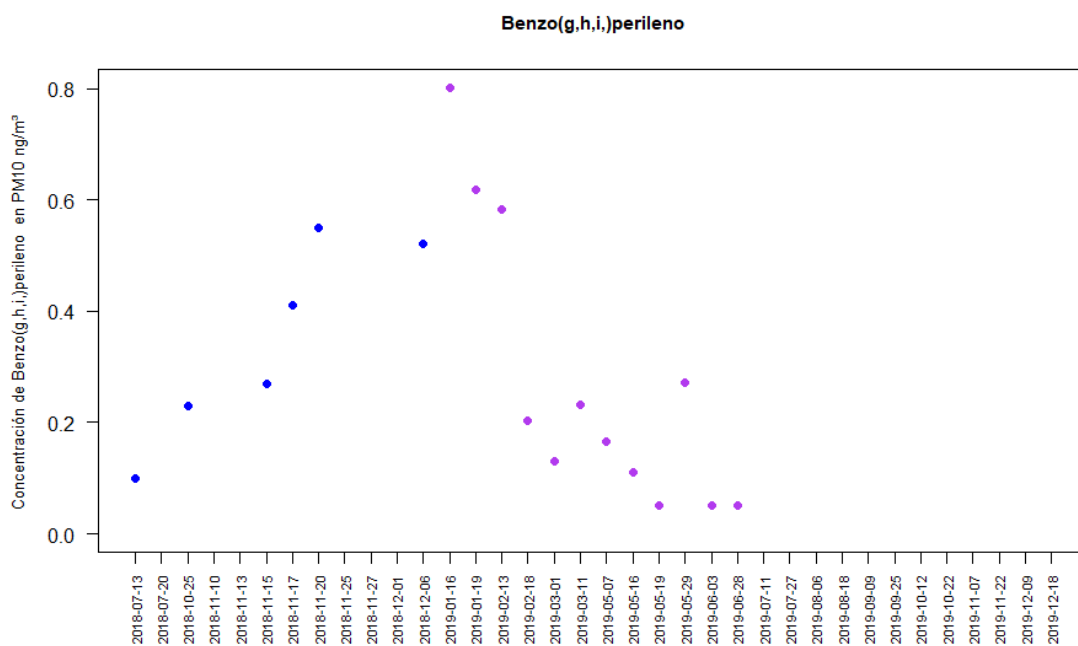


Figura 9: concentración de benzo(g,h,i)perileno en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.

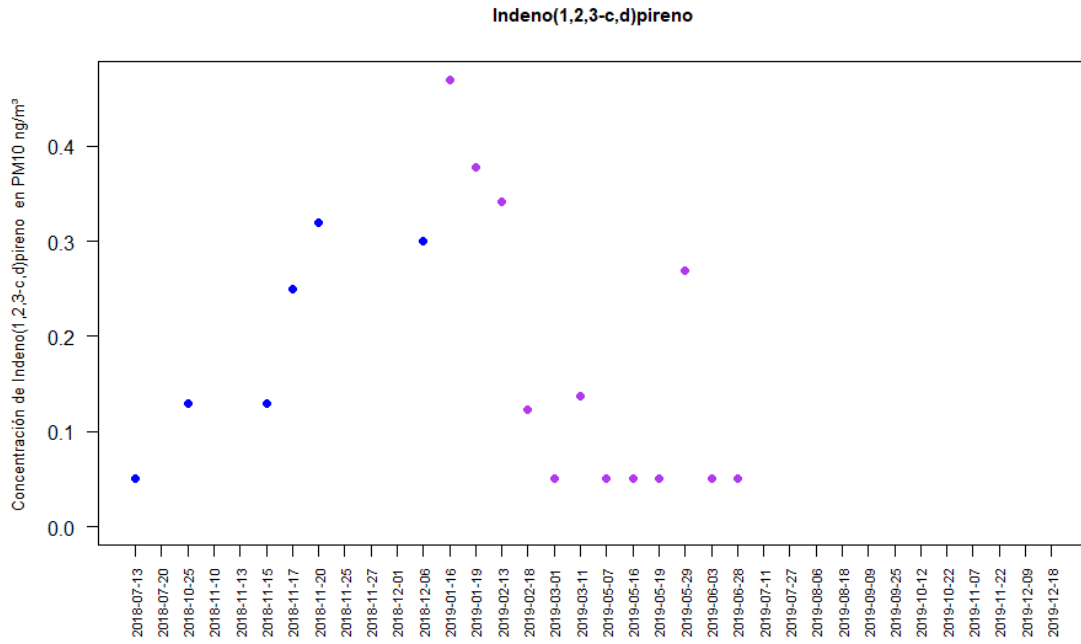


Figura 10: concentración de indeno(1,2,3-c,d)pireno en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.

Tabla 5: Porcentaje (%) de las muestras por debajo del límite de detección (<LOD), concentraciones (ng/m<sup>3</sup>) de HAPs asociados a PM<sub>10</sub> en las muestras recogidas durante el periodo enero-diciembre 2019; también se muestra la media y la desviación estándar (DE) del año 2019, y periodo julio-diciembre de 2018. El guión (-) indica valores <LOD en más del 60% de los datos.

	FECHA DE MUESTREO	Naftaleno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Acenafteno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Fluoreno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Fenantreno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Antraceno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Fluoranteno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Pireno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Benzo (a) antraceno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Criseno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Benzo (b) fluoranteno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Benzo (k) fluoranteno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Benzo (a) pireno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Dibenzo (a,h) antraceno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Benzo (g,h,i) perileno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Indeno (1,2,3-c,d) pireno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>	Acenaftileno PM <sub>10</sub> ng/m <sup>3</sup>
1	16/01/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.3	0.7	0.3	0.7	<0.1	0.8	0.5	<0.2
2	19/01/2019	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2	0.4	0.2	0.5	<0.1	0.6	0.4	<0.2
3	13/02/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.4	0.2	0.4	<0.1	0.6	0.3	<0.2
4	18/02/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.2	0.1	<0.2
5	01/03/2019	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.2
6	11/03/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.12	<0.1	0.10	<0.1	0.2	0.1	<0.2
7	07/05/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.2
8	16/05/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.2
9	19/05/2019	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2
10	29/05/2019	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	<0.2
11	03/06/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2
12	28/06/2019	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2
<b>&lt;LOD (%)</b>		100.00	100.00	100.00	66.6666667	100.00	83.33	83.33	75.00	75.00	50.00	66.67	50.00	91.67	25.00	50.00	100.00
<b>MEDIA (DE) enero-diciembre 2019</b>		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2 (0.2)	-	0.19 (0.22)	-	0.27 (0.25)	0.17 (0.15)	-
<b>Media (DE) julio-diciembre 2018</b>		-	-	-	-	-	0.12 (0.09)	-	-	0.12 (0.09)	0.27 (0.17)	0.11 (0.07)	0.24 (0.15)	-	0.35 (0.18)	0.2 (0.11)	-

Los números de las muestras identifican las muestras de PM<sub>10</sub> (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/m<sup>3</sup>).

## Compuestos orgánicos volátiles

Se han detectado siete familias de compuestos orgánicos volátiles: halogenados, aldehídos, alcoholes, cetonas, alcanos/alquenos, ésteres y aromáticos. Los compuestos detectados fueron, por familias, los siguientes:

Tabla 6: Familias de COVs y compuestos de cada familia detectadas en el periodo enero-diciembre 2019.

FAMILIA	COMPUESTO
1. Halogenados:	Triclorofluorometano
	Tetraclorometano
	Tetracloroetano
	1,2,3-Triclorobenceno
2. Aldehídos	n-Decanal
3. Alcoholes	tert-Butanol
	1-Butanol
4. Cetonas	Acetona
	2-Butanona
5. Alcanos/alquenos	3-Metilpentano
	n-Hexano
	3-Metilhexano
	n-Heptano
	n-Decano
	n-Undecano
6. Ésteres	Etil acetato
7. Aromáticos	Benceno
	Tolueno
	Etilbenceno
	m-Xileno
	Estireno
	n-Propilbenceno
	m-Etiltolueno
	1,3,5-Trimetilbenceno
	alfa-Metilestireno
	p-Isopropiltolueno
	Naftaleno

Los compuestos con valores superiores al LOD en más de un 60% de los casos fueron el triclorofluorometano, n-heptano, n-decano, n-undecano, benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno y 1,3,5-trimetilbenceno (tabla 7).

Entre los compuestos detectados tanto en el año 2018 y 2019, se encuentran n-la acetona, el 3-metilhexano, heptano, benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno y 1,3,5-trimetilbenceno. La concentración de acetona y de 3-metilhexano en 2019 fueron menores que en el 2018, encontrándose la mayoría de los valores por debajo del <LOD. Por el contrario, las concentraciones de m-xileno y 1,3,5-trimetilbenceno fueron mayores

en 2019 que en 2018, periodo en el cual estuvieron por debajo de LOD. En cuanto al benceno, etilbenceno, tolueno y n-heptano, sus concentraciones fueron menores en 2019 que en 2018, aunque la diferencia fuera estadísticamente significativa solamente en el caso del tolueno.

Las concentraciones de benceno estuvieron por debajo del límite establecido por la normativa 2000/69/EC (figura 11). Además, 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).

Las series temporales de etilbenceno (figura 12), tolueno (figura 13) y n-heptano (figura 14) mostraron los valores más altos el 17 de diciembre de 2018.

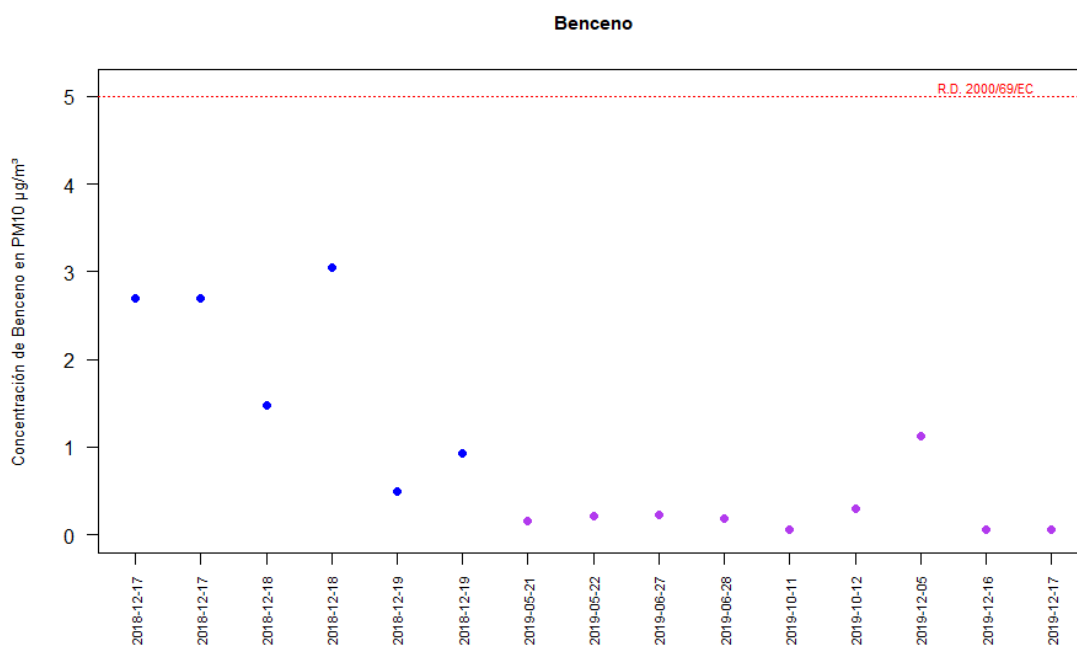


Figura 11: concentración de benceno en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.



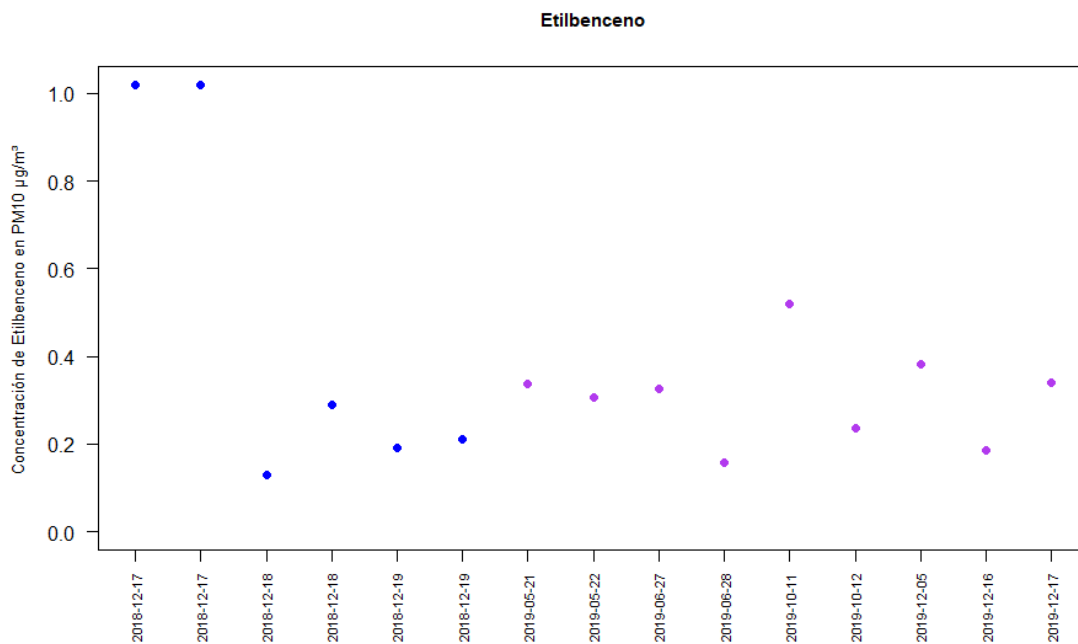


Figura 12: concentración de etilbenceno en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.

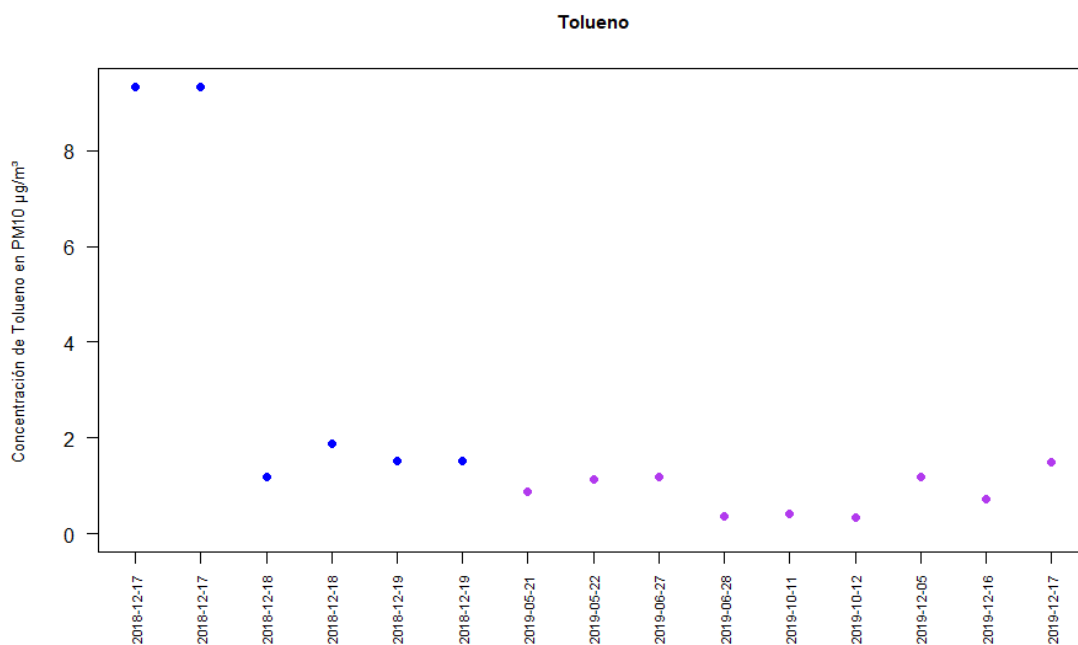


Figura 13: concentración de tolueno en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.

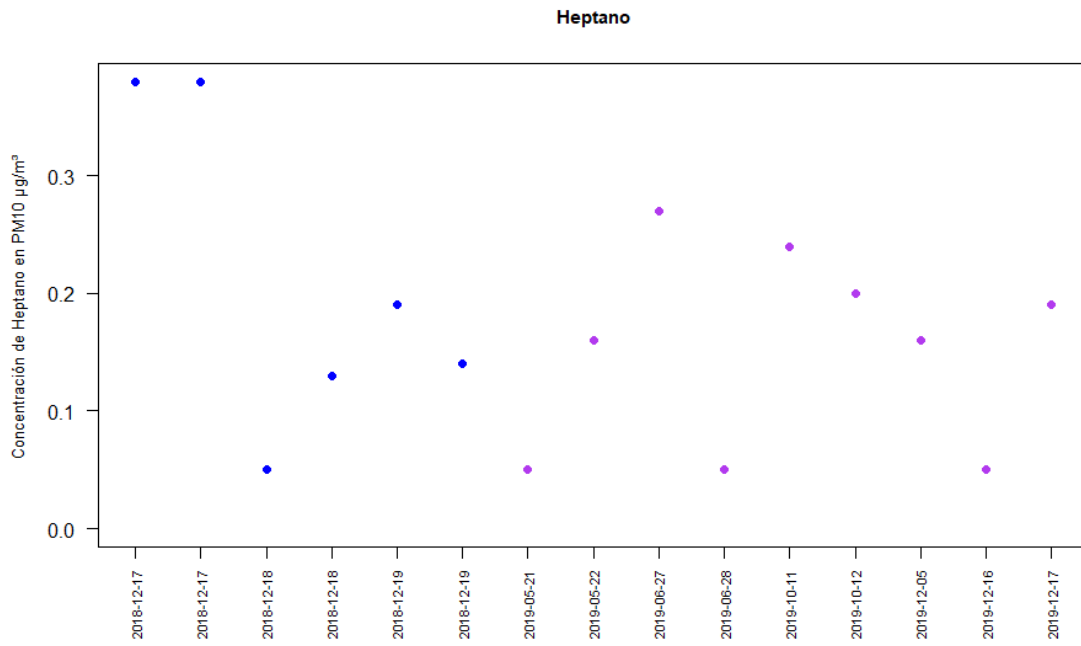


Figura 14: concentración de n-heptano en cada una de las muestras recogidas durante el periodo julio 2018-diciembre 2019 en Azkoitia.

Tabla 7: Concentraciones ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de COVs recogidas durante el periodo enero-diciembre 2019, y medias y desviaciones estándar (DE) del año 2019 y el periodo julio-diciembre 2018. Los valores estadísticamente significativos (test U de Mann-Whitney,  $p < 0.05$ ) se indican en negrita. El guión (-) indica valores <LOD en más del 60% de los datos.

Familia	Compuesto	unidad	FECHA DE MUESTREO									2019	2018
			21/05/2019	22/05/2019	27/06/2019	28/06/2019	11/10/2019	12/10/2019	05/12/2019	16/12/2019	17/12/2019	MEDIA $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (DE)	MEDIA $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (DE)
1	Triclorofluorometano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.38	0.12	0.22	0.22	0.25	0.61	<LOD	0.76	1.04	0.41 (0.33)	sin dato
	Tetraclorometano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.24	<LOD	-	sin dato
	Tetracloroetano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
	1.2.3-Triclorobenceno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	sin dato
2	n-Decanal	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.38	1.35	1.60	1.48	0.94	-	sin dato
2	tert-Butanol	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	sin dato
	1-Butanol	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
4	Acetona	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	0.63	<LOD	1.84	<LOD	<LOD	<LOD	-	4.85 (4.04)
	2-Butanona	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	sin dato
5	3-Metilpentano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
	n-Hexano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	0.18	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	sin dato
	3-Metilhexano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	0.21 (0.21)
	n-Heptano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	0.16	0.27	<LOD	0.24	0.20	0.16	<LOD	0.19	0.15 (0.08)	0.21 (0.14)
	n-Decano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.02	8.91	7.48	10.23	<LOD	4.88	6.09	0.29	2.20	5.02 (3.62)	sin dato
	n-Undecano	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	7.41	8.87	7.23	11.18	1.54	6.44	4.97	<LOD	<LOD	5.30 (3.97)	sin dato
6	Etil acetato	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	sin dato
7	Benceno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.16	0.21	0.23	0.19	<LOD	0.30	1.13	<LOD	<LOD	0.26 (0.34)	1.89 (1.07)
	Tolueno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.87	1.13	1.18	0.37	0.42	0.33	1.19	0.73	1.49	<b>0.86 (0.42)</b>	4.13 (4.04)
	Etilbenceno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.34	0.31	0.33	0.16	0.52	0.24	0.38	0.19	0.34	0.31 (0.11)	0.48 (0.42)
	m-Xileno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.62	0.49	0.48	0.27	<LOD	0.22	0.31	<LOD	0.34	0.31 (0.19)	-
	Estireno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	0.20	<LOD	4.79	8.82	0.61	0.58	<LOD	-	-
	n-Propilbenceno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.22	0.18	<LOD	<LOD	-	sin dato
	m-Etiltolueno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	sin dato
	1.3.5-Trimetilbenceno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.54	0.15	0.22	0.13	<LOD	0.16	<LOD	<LOD	0.15	0.17 (0.15)	-
	alfa-Metilestireno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.65	0.28	<LOD	<LOD	-	sin dato
	p-Isopropiltolueno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.38	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	sin dato
	Naftaleno	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	<LOD	0.11	0.13	<LOD	<LOD	<LOD	0.70	<LOD	<LOD	-	sin dato

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) Aldehídos, (3) Alcoholes, (4) Cetona, (5) Alcanos/Alquenos, (6) Ésteres y (7) Aromáticos

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Este segundo periodo de evaluación de la calidad del aire en el municipio de Azkoitia realizado por el grupo de Epidemiología ambiental y desarrollo infantil (EAyDI) continúa la monitorización iniciada en el segundo semestre del año 2018 en relación con la calidad del aire en la localidad en cuanto a procedimiento de muestreo, parámetros analizados y resultados obtenidos.

La directiva vigente relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (2008/50/CE) y España (R.D. 102/2011) establece límites de concentración en aire para las partículas atmosféricas PM<sub>10</sub>, y el níquel (Ni), el cadmio (Cd), el arsénico (As), plomo (Pb) y benzo(a)pireno en PM<sub>10</sub> (tabla 8). Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) es más restrictiva y ha recomendado un límite de 20 µg/m<sup>3</sup> para PM<sub>10</sub> (OMS).

Tabla 8: límites establecidos por el R.D. 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire.

		Periodo Promedio	Valor límite	Margen tolerancia	Fecha cumplimiento Valor límite
<b>PM<sub>10</sub></b>	<b>Valor límite diario</b>	24 horas	50 µg/m <sup>3</sup> , que no podrán superarse en más de 35 ocasiones año	50%	En vigor desde 1 de enero 2005
	<b>Valor límite anual</b>	Un año civil	40 µg/m <sup>3</sup>	20%	En vigor desde 1 de enero 2005
<b>Arsénico (As)</b>		Un año civil	6 ng/m <sup>3</sup> (1)	-	1 de enero 2013
<b>Cadmio (Cd)</b>		Un año civil	5 ng/m <sup>3</sup> (1)	-	1 de enero 2013
<b>Níquel (Ni)</b>		Un año civil	20 ng/m <sup>3</sup> (1)	-	1 de enero 2013
<b>Plomo (Pb)</b>		Un año civil	0.5 µg/m <sup>3</sup> (1)	-	1 de enero 2005
<b>Benzo(a)pireno (BaP)</b>		Un año civil	1 ng/m <sup>3</sup> (1)	-	1 de enero de 2013

(1) Niveles en aire ambiente en la fracción PM<sub>10</sub> como promedio durante un año natural

En el caso de las PM<sub>10</sub>, la media (14 µg/m<sup>3</sup>) obtenida en el año 2019 es inferior a los límites establecidos por el R.D. 102/2011 y por la OMS. Es más, los niveles del año 2019 fueron menores que en el año 2018. Teniendo en cuenta que en el 2018 se realizó

la medición solamente en el segundo semestre del año, se ha calculado el valor medio de PM<sub>10</sub> también para ese mismo periodo en 2019, y los resultados mostraron niveles significativamente más bajos en el año 2019 en comparación con 2018. Aunque la serie temporal sea todavía limitada, esta tendencia decreciente es positiva, teniendo en cuenta los efectos negativos de las PM<sub>10</sub> en la salud de la población.

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 con la calidad del aire en base a la concentración de PM<sub>10</sub> (tabla 9):

Tabla 9: nivel de calidad del aire según concentraciones de PM<sub>10</sub> en aire estipulado en la Orden TEC/351/2019.

NIVEL DE CALIDAD	RANGO DE CONCENTRACION
Muy bueno	0-20 µg/m <sup>3</sup> .
Bueno	21-35 µg/m <sup>3</sup> .
Regular	36-50 µg/m <sup>3</sup> .
Malo	51-100 µg/m <sup>3</sup> .
Muy malo	101-1200 µg/m <sup>3</sup> .

Considerando estos rangos de concentración, la calidad del aire en relación con PM<sub>10</sub> el municipio de Azkoitia en 2019 al igual que en 2018 sería muy buena,

La tendencia decreciente en la PM<sub>10</sub> también se ha observado en los resultados de los elementos-traza cuantificados en 2019. Los niveles de todos los elementos analizados fueron más bajos en 2019 en comparación con el 2018, y el descenso fue estadísticamente significativo en el segundo semestre de 2019 respecto al mismo periodo de 2018 para el cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, arsénico y bario. Además, el cadmio y el selenio estuvieron por debajo del LOD durante el 2019. El cadmio es, junto con el plomo, arsénico y níquel, un elemento contemplado en la normativa vigente (R.D. 102/2011) en relación con su nivel máximo permitido en PM<sub>10</sub>. Los datos indican que los niveles de estos elementos estuvieron por debajo del límite establecido, siguiendo la tendencia observada en el año 2018.

Si comparamos los niveles de metales medidos en 2019 en Azkoitia con los niveles medidos en 2018 (aún no se encuentran disponibles los del 2019) en las 3 capitales de la CAPV, los niveles de todos los metales han sido menores que los medidos en Bilbao en 2018 excepto para el manganeso, hierro y arsénico, y superiores a los medios de Victoria y San Sebastian en 2018. En el informe del año 2018 se indicaba que

la estacionalidad podría explicar en parte los valores superiores de Azkoitia en comparación con los de Vitoria, Bilbao y San Sebastián, ya que el muestreo solamente se realizó en la segunda mitad del año, y las concentraciones de contaminantes suele ser estacional, siendo mayor en otoño-invierno que en primavera-verano (Querol et al., 2008; Lertxundi et al., 2010). Sin embargo, en el año 2019 se obtuvieron muestras durante todos los meses del año, y los datos continúan siendo más elevados en Azkoitia que en San Sebastián y Vitoria, aunque no en el caso de Bilbao. La causa más probable en este caso sea la ubicación del captador. El captador de Vitoria se ubica dentro de la ciudad (Plaza 3 de Marzo), sin ningún foco cercano de contaminación industrial y en un punto de tráfico reducido. En San Sebastián, se ubica en la Avenida de Tolosa, en el campus de la UPV/EHU, localización sin ninguna fuente de cercana de actividad industrial, pero con tráfico denso. En Bilbao, el captador se ubica en la calle María Díaz de Haro, calle con tráfico denso. De hecho, fue el único captador de la Red de Calidad del Aire del Gobierno Vasco en el que se superaron los límites de contaminación por tráfico en el año 2018. Por su parte, el municipio de Azkoitia, aun siendo un municipio de tamaño medio, tiene una importante red de actividad industrial, siendo el 52% de su PIB procedente de dicha actividad en el año 2014 (EUSTAT). Las concentraciones de metales detectadas en el municipio concuerdan con emisiones de carácter industrial con componente siderometalúrgico. Así, fueron el hierro, el manganeso y el arsénico, metales relacionados con la metalurgia, los que superaron los valores de Bilbao de 2018. No obstante, aunque los niveles de Azkoitia sean superiores que los observados en Vitoria y San Sebastián, continúan estando dentro de los límites establecidos en el R.D. 102/2011.

Aun así, los valores medios de metales como el cinc, manganeso, cobre, cromo, bario y vanadio siguen siendo ligeramente superiores a los indicados en el informe realizado por el grupo de Ingeniería Química para el año 2015 (Azkoitia 2015 vs. 2019 respectivamente: cinc: 34 ng/m<sup>3</sup> vs. 40 ng/m<sup>3</sup>; manganeso: 24.1 ng/m<sup>3</sup> vs. 27.8 ng/m<sup>3</sup>; cobre: 12.4 ng/m<sup>3</sup> vs. 14 ng/m<sup>3</sup>; cromo: 2.84ng/m<sup>3</sup> vs. 5.81 ng/m<sup>3</sup>; bario: 1.56 ng/m<sup>3</sup> vs. 3.95ng/m<sup>3</sup>; vanadio: 0.84ng/m<sup>3</sup> vs. 0.99 ng/m<sup>3</sup>. Sin embargo, los niveles de níquel y arsénico fueron menores durante el año 2019 que en el 2015 (níquel: <LOD vs. 3.21 ng/m<sup>3</sup>; arsénico: 0.61 ng/m<sup>3</sup> vs. 0.76 ng/m<sup>3</sup>, respectivamente). Sin embargo, se ha podido observar un descenso significativo en la concentración tanto de PM<sub>10</sub> como de metales asociados a partículas en el periodo junio-diciembre 2019 en comparación con el periodo julio 2018-mayo 2019, y los niveles en de manganeso y cobre han sido menores que en el año 2018 (junio-diciembre 2019 vs. 2015: manganeso: 16.88 ng/m<sup>3</sup> vs. 24.1 ng/m<sup>3</sup>; cobre: 10.49 ng/m<sup>3</sup> vs. 12.4 ng/m<sup>3</sup>). Sin embargo, teniendo en cuenta que la concentración de PM<sub>10</sub> también disminuyó, se calculó el cociente de metales por partícula, con el objetivo de observar si la masa de cada elemento en las partículas fue inferior en junio-diciembre 2019. Los resultados indicaron que el cromo, hierro, cobre y

arsénico fueron significativamente menores en este periodo en comparación con el anterior.

La causa del descenso de PM<sub>10</sub> y de los metales asociados no se puede determinar mediante los datos del presente estudio. Sin embargo, dado que la disminución ha ocurrido en metales y no en HAPs, podría estar relacionado con la modificación de alguna actividad relacionada con la industria siderometalúrgica.

En cuanto al valor extraño de bario detectado en el día 18 de agosto de 2019, es compatible con los fuegos artificiales lanzados en el municipio ese día por motivo de las fiestas. El bario es un componente común, responsable del color verde. Aunque el valor detectado ese día fuera muy alto (2008 ng/m<sup>3</sup>)

En relación con los HAPs, estudios científicos han identificado cerca de 100 HAPs potencialmente cancerígenos, y el BaP, 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). Durante el año 2019, los valores de BaP han sido inferiores al umbral estipulado el R.D. 102/2011 (1ng/m<sup>3</sup>), al igual que en el segundo semestre de 2018. Además, los niveles del año 2019 fueron inferiores a los del año 2018 (0.19 ng/m<sup>3</sup> vs. 0.24 ng/m<sup>3</sup> en los años 2019 y 2018, respectivamente). Los valores de los años 2018 y 2019, junto con valores históricos del periodo 2007-2011 de Azkoitia (recogidos por el grupo de investigación EAYDI), con valores inferiores al límite establecido, indican una tendencia de niveles bajos de este compuesto en la localidad.

El último informe sobre calidad del aire de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) marca como referencia el valor de 0.12 ng/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> 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/m<sup>3</sup>) de mejor a peor calidad de aire (tabla 10):

Tabla 10: niveles de concentración (ng/m<sup>3</sup>) de BaP en aire según el EEA (2018).

<b>≤0,12 (valor de referencia)</b>
<b>0,12-0,40</b>
<b>0,40-0,60</b>
<b>0,60-1,00</b>
<b>1,00-1,50</b>
<b>&gt; 1,50</b>

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

La media durante el año 2019 ha sido de 0.19 ng/m<sup>3</sup>, menor (aunque no significativamente) que en el año 2018 (0.24 ng/m<sup>3</sup>), valor que entraría en el segundo rango de la escala. Según el informe de la EEA, solamente el 17% de las estaciones europeas analizadas tuvieron valores superiores al de referencia (1 ng/m<sup>3</sup>); en cambio, el 83 % de las estaciones detectaron niveles mayores que 0.12 ng/m<sup>3</sup>, como es el caso de Azkoitia.

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. Tal y como se explicó en el informe del año 2018, durante los meses más fríos la concentración de HAPs tiende a aumentar 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. Si en el informe relativo a los datos del año 2018 se indicaba la existencia de una tendencia estacional, los presentes resultados corroboran esa hipótesis, ya que se ha podido observar un pico de concentración de HAPs en el periodo entre noviembre y febrero.

En relación con los COVs, el perfil de COVs observado es el habitual de entornos urbanos. Tal y como se ha observado en las PM10, los metales y los HAPs, los niveles de COVs fueron menores que en el año 2018 (2019 vs. 2018; benceno: 0.26 µg/m<sup>3</sup> vs. 1.89 µg/m<sup>3</sup>; Tolueno: 0.86 µg/m<sup>3</sup> vs. 4.13 µg/m<sup>3</sup>; Etilbenceno: 0.31 µg/m<sup>3</sup> vs. 0.48 µg/m<sup>3</sup>; n-heptano: 0.15 µg/m<sup>3</sup> vs. 0.21 µg/m<sup>3</sup>), aunque la diferencia fue estadísticamente significativa solamente para el tolueno. La disminución general de la concentración de estos compuestos podría deberse a los valores altos detectados en el día 17 de diciembre de 2019. La serie temporal de estos compuestos indica unos valores similares en el año 2018 y en el 2019, excepto en ese día concreto. Además, los valores de la campaña de 2015 realizada por el Departamento de Química de la UPV/EHU fueron también inferiores que los encontrados en el 2018, que incluyeron el valor del día 17 de diciembre. Por todo ello, se puede suponer que los niveles habituales de estos compuestos en Azkoitia son los detectados en el año 2019.

Todos los compuestos COVs detectados 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 µg/m<sup>3</sup> no se ha superado en ninguno de los muestreos de esta campaña, al igual que durante el segundo semestre del año 2018. En Europa, el país



con la legislación más restrictiva es Francia, con un límite de  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , valor que tampoco se ha superado en Azkoitia. En el caso del tolueno, aunque no esté legislado, los niveles en Azkoitia estuvieron también por debajo del valor recomendado por la OMS para la protección de la salud humana de  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO, 2000). La Red de Calidad el Aire del Gobierno Vasco realiza las determinaciones de benceno, tolueno y etilbenceno en algunas estaciones. En la estación de Beasain, el más cercano a Azkoitia con niveles disponibles de estos compuestos, las medias anuales de benceno, tolueno y etilbenceno fueron de  $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $3.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $0.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, niveles más altos que en Azkoitia. Además, en un estudio estadounidense donde se cuantificaban diferentes COVs fuera de las escuelas, observaron valores ligeramente más altos de benceno ( $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y tolueno ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), aunque no de etilbenceno ( $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Zhong et al., 2017). Igualmente, los niveles en Azkoitia fueron más bajos que en el oeste de Canadá, donde las concentraciones de benceno, tolueno y etilbenceno fueron de  $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente (Xiong et al., 2019). Otro estudio realizado en Corea del Sur también 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 ( $1.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Shuai et al., 2018). El 86% de las estaciones europeas tuvieron valores inferiores a  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno (EEA). El último informe sobre calidad del aire de la EEA del año 2019 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 2017 (EEA, 2019).

En conclusión, las concentraciones de  $\text{PM}_{10}$ , metales y HAPs asociados a partículas y COVs detectadas en muestras de aire en Azkoitia en el año 2019 estuvieron por debajo de los límites establecidos por las legislaciones vigentes. Además, se ha observado un descenso en comparación con los niveles registrados en la anterior campaña realizada por el grupo de investigación de Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil (EAyDI) durante el periodo julio-diciembre 2018. Aunque este descenso sea positivo, es necesario disponer de una serie temporal más larga para poder observar si se trata de un descenso puntual o más permanente.

## BIBLIOGRAFÍA

- Amoores 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](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-2019 Report. European Environment Agency, 2019. Disponible en <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019>.
- 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](http://www.eustat.eus/municipal/datos_estadisticos/azkoitia_c.html).
- 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, Martínez MD, Ayerdi M, Álvarez 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](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.
- Xiong, Y., Bari, M. A., Xing, Z., &Ke, D. (2019). Ambient volatile organic compounds (VOCs) in two coastal cities in western Canada: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, 135970. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135970