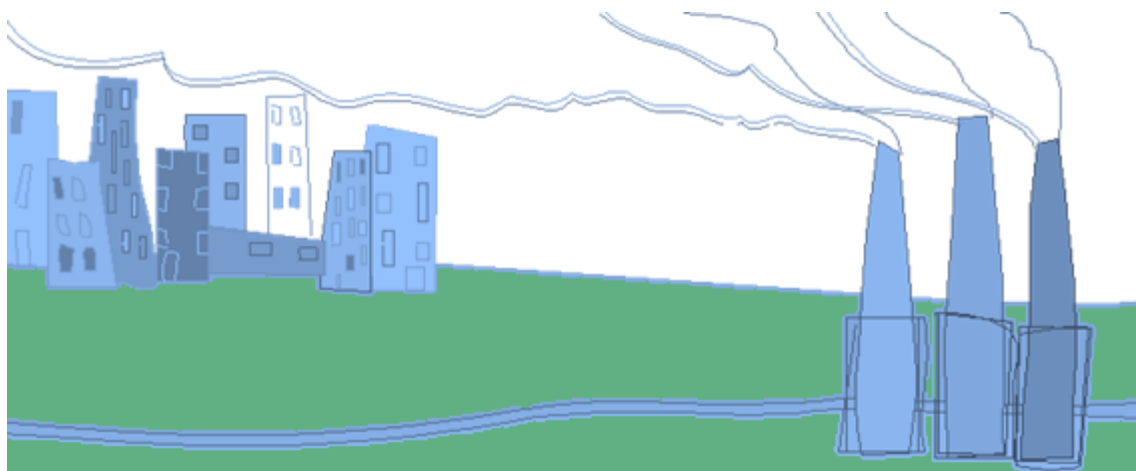


EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE EN EL MUNICIPIO DE AIZKOITIA (PERIODO ENERO-DICIEMBRE 2020)

10 de marzo de 2021

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)	9
Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)	9
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	10
RESULTADOS	11
Material Particulado (PM10)	11
Metales asociados a partículas PM ₁₀	12
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	15
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. La población residente en áreas urbanas en Europa es la que más sufre los efectos nocivos en la salud provocados por la contaminación del aire (EEA, 2019). Los contaminantes más nocivos, en términos de daño en salud son las partículas atmosféricas o PM (Particulate Matter), NO₂ y O₃. Algunos grupos de población se ven más afectados por la contaminación del aire que otros, porque están más expuestos o por ser más vulnerables. Así, las personas de nivel-socioeconómicos más bajos tienden a estar más expuestos a la contaminación del aire, mientras que las personas mayores, los niños y las personas con problemas de salud son más vulnerables. La contaminación del aire también tiene impactos económicos considerables, ya que disminuye la esperanza de vida, aumenta los costos médicos y reduce la productividad por días de trabajo perdidos. Por su parte, 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 se emiten directamente desde el foco emisor a la atmósfera, como, por ejemplo, el plomo, monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y el material particulado. 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 μm (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 elementos traza e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) a la evaluación de la calidad del aire del municipio de Azkoitia.

Durante el año 2020, el grupo EAYDI de Biodonostia ha continuado realizando las captaciones de aire y las determinaciones analíticas de PM_{10} , elementos traza y HAPs asociados a partículas y COVs en el municipio de Azkoitia. En este informe se presentan los resultados de los análisis realizados y la evaluación de la calidad del aire del año 2020.

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 11.983 habitantes, siendo la industria su principal actividad económica (51.7% del VAB) (EUSTAT).

Las muestras se han recogido mediante 2 equipos de captación. El captador que se utilizó en enero y febrero de 2020 fue un equipo DIGITEL Modelo DAH 80, el mismo que se ha utilizado en las campañas previas de evaluación de la calidad del aire de Azkoitia. Por una avería del equipo, no se pudo reiniciar la recogida de aire hasta que se reemplazó el equipo DIGITEL por un equipo DERENDA Modelo LVS3.1 en noviembre de 2020.

El punto de muestreo donde han estado ubicados los dos captadores (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 Biodonostia en las campañas del año 2018 y 2019.

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 (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 enero y diciembre de 2020 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 es un factor de riesgo para el desarrollo 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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Se han realizado 22 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.

La actividad humana ha producido en el medio ambiente un incremento global de los llamados elementos traza. Estos elementos están presentes en relativamente bajas concentraciones en la corteza terrestre, suelos y plantas. Muchos de ellos son esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y seres humanos (zinc, cobre, cromo, ..., etc.), aunque también pueden ser tóxicos si se superan ciertos umbrales. Son elementos que pueden acumularse y no son biodegradables. Su incremento debido a la acción del hombre es cada vez más frecuente, dando lugar a procesos de contaminación del suelo y a otros problemas ambientales derivados de su toxicidad potencial. 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 12 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 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 12 muestras de material particulado.

MÉTODO ANALÍTICO

La metodología utilizada en la determinación de los compuestos 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°C ± 1°C y una humedad relativa de 45-50 %, antes de las 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 µg/m³, 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 acetoniitrilo, 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.

Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

La toma de muestra de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) se ha realizado en tubos combinados (60:80 mesh Tenax-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-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; 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; Methylenebisulfide; 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 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 (<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.

RESULTADOS

Material Particulado (PM10)

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 22 muestras de aire analizadas. Los resultados indicaron que el límite para 24h de captación establecido por el R.D. 102/2011 y recomendado por la OMS ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) no se excedió en ninguno de los días analizados, siendo el valor más alto detectado de $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Asimismo, los valores medios del año 2020 estuvieron por debajo del valor límite anual establecido por el R.D. 102/2011 ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y del valor anual recomendado por la OMS ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tabla 1: concentración de PM₁₀ en el periodo enero-diciembre 2020, y medias y desviaciones estándar (DE) del año 2020.

MUESTRA	FECHA	PM ₁₀ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	13/01/2020	11
2	29/01/2020	12
3	14/02/2020	14
4	24/02/2020	26
5	13/11/2020	22
6	17/11/2020	22
7	19/11/2020	17
8	21/11/2020	19
9	23/11/2020	22
10	25/11/2020	24
11	27/11/2020	17
12	05/12/2020	6
13	07/12/2020	8
14	11/12/2020	12
15	15/12/2020	7
16	17/12/2020	14
17	19/12/2020	16
18	21/12/2020	13
19	25/12/2020	7
20	27/12/2020	8
21	29/12/2020	4
22	31/12/2020	7
MEDIA (DE)		14 (6,49)
VALOR MÁXIMO		26
VALOR MÍNIMO		4
N (%) de muestras superiores al límite R.D. 102/2011		0
N (%) de muestras superiores a la recomendación OMS		0

La concentración media (DE) de PM₁₀ en aire en Azkoitia en el año 2020 fue similar en el año 2019 [(14,21 (6.11) µg/m³) pero menor que en el año 2018 [(16,67(4,66)], aunque la diferencia entre las medias (disminución) no fue estadísticamente significativa.

En la figura 2 se presenta mediante línea intermitente en color rojo el valor límite anual (40 µg/m³) para PM₁₀ en aire establecido por el R.D. 102/2011 y en color verde la recomendación de la OMS valor límite anual de (20 µg/m³).

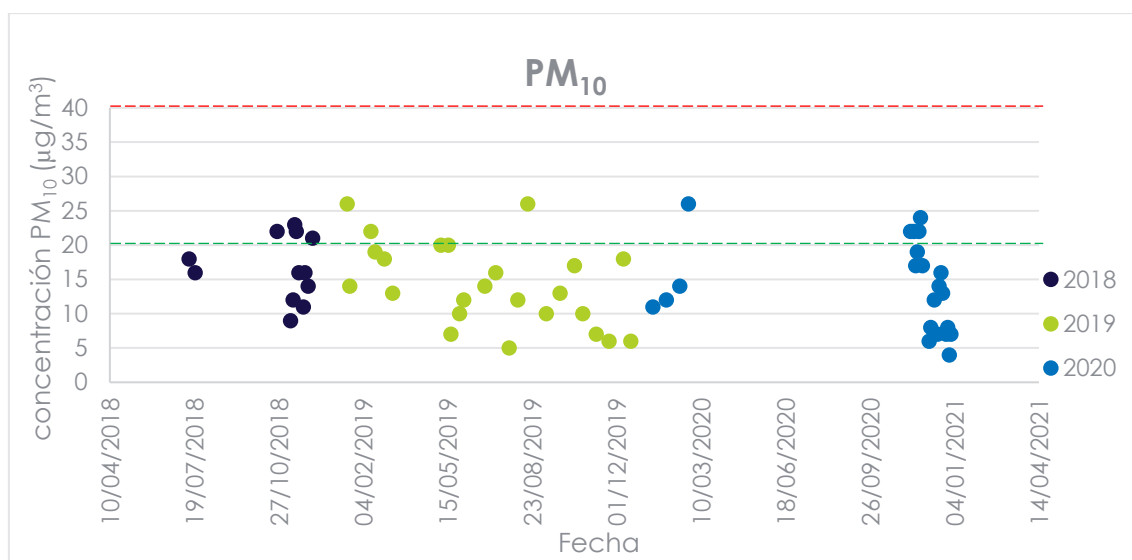


Figura 2: Concentración (µg/m³) de PM₁₀ en las muestras captadas en el periodo julio 2018-diciembre, 2019 y 2020 en Azkoitia.

Metales asociados a partículas PM₁₀

En relación con el análisis de metales en PM₁₀, en la tabla 3 se recogen las concentraciones de los distintos elementos determinados en las 12 muestras de aire captadas durante el año 2020. Se puede observar que los niveles de cadmio, plomo, paladio y mercurio estuvieron por debajo del límite de detección (LOD) en todas o la mayoría de las muestras, tal y como se observó en las campañas del año 2018 y 2019. 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 2020.

No se observaron diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los años 2018, 2019 y 2020 en relación con los niveles de metales asociados a PM₁₀, excepto en el caso del vanadio, donde se han detectado niveles significativamente más bajos en las medias en el 2020 (del orden de 3.370 unidades en comparación con

el 2019 y del orden de 3.397 unidades en comparación con el 2018, (p-valor=0.045) y el 2018 (p-valor=0.043).

Tabla 3: concentraciones (ng/m³) de metales asociados a PM₁₀ en las muestras recogidas durante el periodo enero-diciembre 2020, medias y desviaciones estándar (DE) del año 2019 y 2018 en Azkoitia.

FECHA DE MUESTREO	PM ₁₀ µg/m ³	Vanadio PM ₁₀ ng/m ³	Cromo PM ₁₀ ng/m ³	Manganeso PM ₁₀ ng/m ³	Hierro PM ₁₀ µg/m ³	Cobalto PM ₁₀ ng/m ³	Niquel PM ₁₀ ng/m ³	Cobre PM ₁₀ ng/m ³	Cinc PM ₁₀ µg/m ³	Arsénico PM ₁₀ ng/m ³	Selenio PM ₁₀ ng/m ³	Cadmio PM ₁₀ ng/m ³	Bario PM ₁₀ ng/m ³	Cerio PM ₁₀ ng/m ³	Plomo PM ₁₀ µg/m ³	Paladio PM ₁₀ ng/m ³	Mercurio PM ₁₀ ng/m ³
13/01/2020	11	<0,4	7	14	0,6	0,17	5	25	0,04	0,9	<0,4	<0,4	10	0,18	<0,02	<0,04	<0,09
29/01/2020	12	<0,4	9	41	0,9	0,19	13	28	<0,04	1,8	<0,4	<0,4	6	0,13	<0,02	<0,04	<0,09
14/02/2020	14	0,4	4	17	0,5	0,08	<4	10	<0,04	<0,4	<0,4	<0,4	5	0,12	<0,02	<0,04	<0,09
24/02/2020	26	0,9	8	33	0,8	0,17	<4	33	0,09	1,4	0,6	<0,4	5	0,15	<0,02	<0,04	<0,09
13/11/2020	22	1,3	12	15	0,8	0,23	6	21	0,04	0,9	0,6	<0,4	8	0,25	<0,02	<0,04	<0,09
19/11/2020	17	<0,4	6	58	0,5	0,18	25	28	<0,04	1,4	0,4	<0,4	4	0,15	<0,02	<0,04	<0,09
27/11/2020	17	0,8	4	13	0,6	0,13	<4	15	0,05	0,7	0,6	<0,4	7	0,25	<0,02	<0,04	<0,09
05/12/2020	6	<0,4	<4	10	0,2	<0,04	5	<4	<0,04	<0,4	0,6	<0,4	<4	0,05	<0,02	<0,04	<0,09
11/12/2020	12	<0,4	<4	18	0,3	0,07	9	14	<0,04	0,4	0,6	<0,4	<4	0,09	<0,02	<0,04	<0,09
17/12/2020	14	0,5	6	25	0,6	0,16	5	20	0,04	0,9	0,6	<0,4	7	0,11	<0,02	<0,04	<0,09
25/12/2020	7	<0,4	<4	<9	<0,1	<0,04	<4	<4	<0,04	<0,4	0,6	<0,4	<4	0,04	<0,02	<0,04	<0,09
31/12/2020	7	<0,4	<4	<9	<0,1	<0,04	<4	<4	<0,04	<0,4	0,6	<0,4	6	0,06	<0,02	<0,04	<0,09
%<LOD	0,00	58,33	33,33	16,67	16,67	25,00	41,67	25,00	58,33	33,33	25,00	100,00	25,00	58,33	100,00	100,00	100,00
Media (DE) 2020	14 (6,49)	0,44 (0,37)	5,33 (3,26)	21,08 (15,86)	0,49 (0,29)	0,12 (0,07)	6,5 (6,74)	16,67 (10,97)	0,03 (0,02)	0,77 (0,55)	0,48 (0,18)	-	5,33 (2,53)	0,13 (0,07)	-	-	-
Media (DE) 2019	14,21 (6,11)	0,99 (0,88)	5,31 (4,55)	24,85 (19,15)	0,5 (0,37)	0,11 (0,08)	3,58 (2,96)	14,45 (13,9)	0,04 (0,03)	0,61 (0,68)	0,42 (0,37)	-	3,95 (2,37)	0,16 (0,1)	-	-	-
Media (DE) 2018	16,67 (4,66)	1,17 (0,92)	8,12 (6,1)	32,38 (17,97)	0,71 (0,38)	0,17 (0,1)	4,8 (3,18)	24,65 (12,95)	0,05 (0,03)	1,15 (0,68)	0,37 (0,22)	-	9,89 (14,69)	0,18 (0,1)	-	-	-

*Los datos por debajo del límite de detección de la técnica se indican con el símbolo (<) seguido del límite de detección. Ej: <0.4: 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. (-) indica que la concentración fue<LOD en más del 60% de las muestras.

Los resultados indicaron que 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 anuales. En el caso del níquel, se observó un valor puntual de 25 ng/m³ (día 19/11/2020) que superó el límite anual establecido por el R.D. 102/2011 (figura 5), pero el valor medio anual estuvo por debajo del umbral establecido (tabla 3).

Asimismo, se calcularon los cocientes de los elementos determinados por el valor de PM₁₀ (tabla 4) en las 3 campañas de muestreo (2018, 2019 y 2020). Los resultados indicaron que no hubo diferencias significativas en el año 2020 y las campañas anteriores excepto en los niveles de Va, que fueron significativamente menores en el año 2020 en comparación con el año 2019 (p=0.004) y el año 2018 (p=0.032) I.

Tabla 4: cocientes de concentración de metales por PM₁₀ (ng/μg) de los años 2018, 2019 y 2020.

ELEMENTO	2018	2019	2020
Vanadio	0,06 (0,04)	0,07 (0,07)	0,03 (0,01)
Cromo	0,45 (0,26)	0,37 (0,22)	0,38 (0,17)
Manganeso	1,99 (1,14)	1,71 (0,96)	1,52 (0,97)
Hierro	0,04 (0,01)	0,03 (0,02)	0,03 (0,02)
Cobalto	0,01 (0)	0,01 (0)	0,01 (0)
Níquel	0,27 (0,12)	0,26 (0,15)	0,51 (0,43)
Cobre	1,43 (0,52)	1,03 (1,01)	1,13 (0,7)
Cinc	0,003 (0,002)	0,003 (0,002)	0,002 (0,001)
Arsénico	0,06 (0,03)	0,04 (0,05)	0,05 (0,04)
Selenio	0,02 (0,01)	0,03 (0,02)	0,04 (0,03)
Cadmio	0,01 (0)	0,02 (0,01)	0,02 (0,01)
Bario	0,72 (1,37)	0,28 (0,14)	0,43 (0,24)
Cerio	0,01 (0)	0,01 (0)	0,01 (0)

Figura 5: concentración de níquel en cada muestra recogida durante los años 2018, 2019 y 2020 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D. 102/2011.

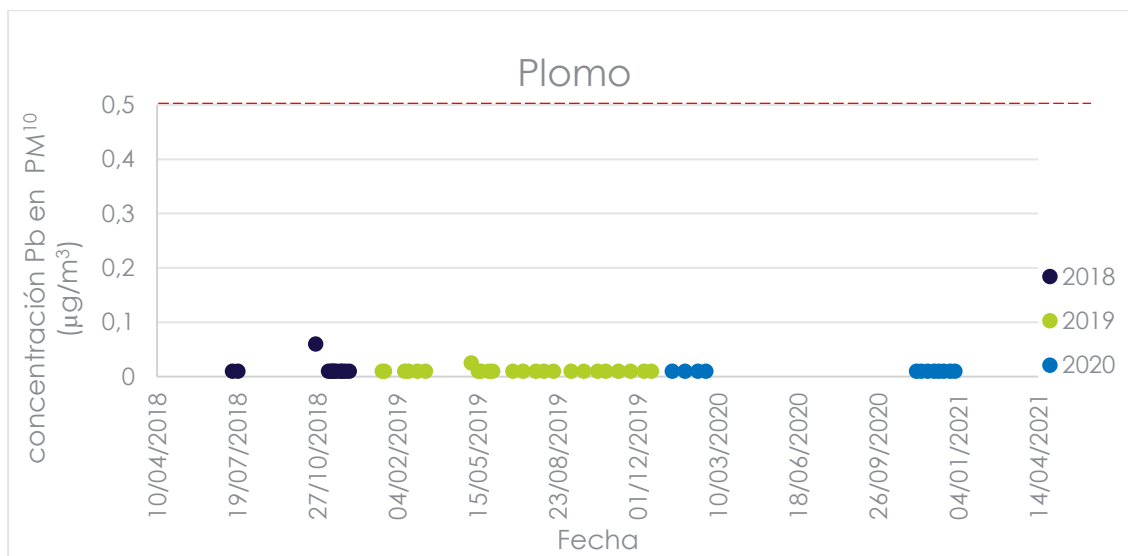


Figura 6: concentración de plomo en cada muestra recogida durante los años 2018, 2019 y 2020 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D. 102/2011.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

En la tabla 5 se indican las concentraciones de los distintos elementos determinados en las 6 muestras de aire captadas. Se puede observar que 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(a)antraceno, criseno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(g,h,i,)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (tabla 4). 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). En el año 2020 se ha detectado un incremento de indeno(1,2,3-c,d)pireno en comparación con los niveles de 2019 (p-valor=0.021).

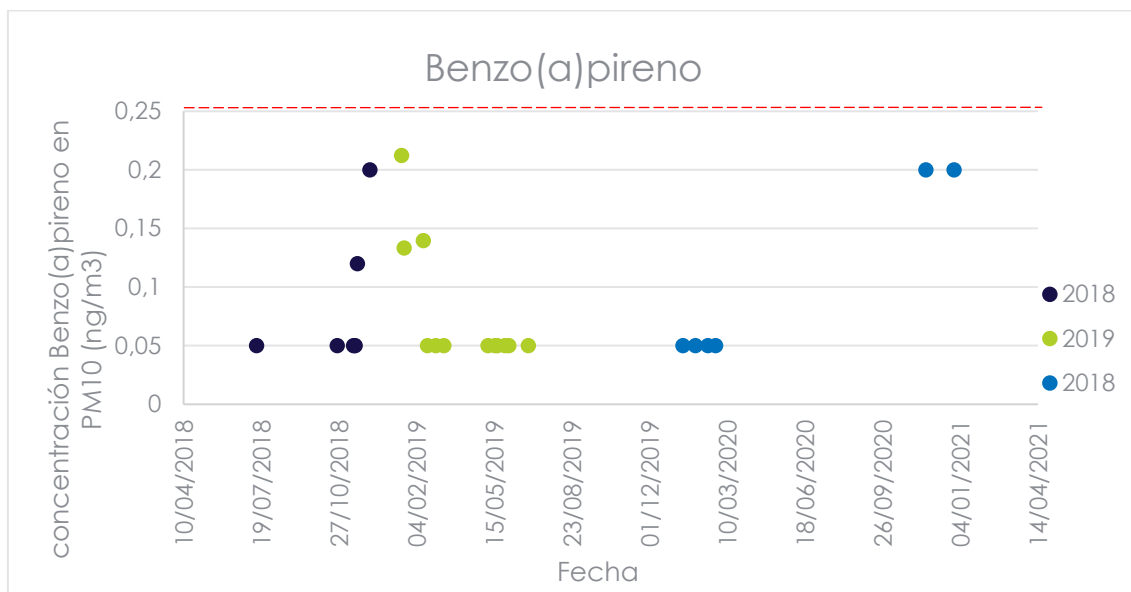


Figura 7: concentración de benzo(a)pireno en cada muestra recogida durante los años 2018, 2019 y 2020 en Azkoitia. La línea roja indica el nivel máximo permitida por el R.D.102/2011.

Tabla 5: concentraciones (ng/m³) de HAPs asociados a PM₁₀ en las muestras recogidas durante el periodo enero-diciembre 2020; también se muestra la media y la desviación estándar (DE) del año 2019, y periodo julio-diciembre de 2018.

FECHA DE MUESTREO	PM ₁₀ µg/m ³	Naftaleno PM ₁₀ ng/m ³	Acenafteno PM ₁₀ ng/m ³	Fluoreno PM ₁₀ ng/m ³	Fenantreno PM ₁₀ ng/m ³	Antraceno PM ₁₀ ng/m ³	Fluoranteno PM ₁₀ ng/m ³	Pireno PM ₁₀ ng/m ³	Benzo (a) antraceno PM ₁₀ ng/m ³	Criseno PM ₁₀ ng/m ³	Benzo (b) Fluoranteno PM ₁₀ ng/m ³	Benzo (k) fluoranteno PM ₁₀ ng/m ³	Benzo (a) Pireno PM ₁₀ ng/m ³	Dibenzo (a,h) antraceno PM ₁₀ ng/m ³	Benzo (g,h,i) perileno PM ₁₀ ng/m ³	Indeno (1,2,3-c,d) pireno PM ₁₀ ng/m ³	Acenaftileno PM ₁₀ ng/m ³
13/01/2020	11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	0,2	<0,1	0,3	0,5	<0,2
29/01/2020	12	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	<0,1	0,4	0,7	<0,2
14/02/2020	14	<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	0,3	<0,2
24/02/2020	26	<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	<0,2
21/11/2020	19	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,4	0,6	0,3	0,5	<0,1	0,6	0,7	<0,2
27/12/2020	8	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	<0,1	0,4	0,4	<0,2
%<LOD	0	83,33	100,00	100,00	100,00	100,00	83,33	66,67	50,00	50,00	16,67	50,00	16,67	100,00	0,00	0,00	100,00
Media (DE) 2020	14 (6,49)	-	-	-	-	-	-	-	0,1 (0,08)	0,13 (0,14)	0,26 (0,2)	0,13 (0,1)	0,24 (0,16)	-	0,33 (0,18)	0,47 (0,21)	-
Media (DE) 2019	14,21 (6,11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2 (0,2)	-	0,19 (0,22)	-	0,27 (0,25)	0,17 (0,15)	-
Media (DE) 2018	16,67 (4,66)	-	-	-	-	-	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 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). (-) indica que la concentración fue<LOD en más del 60% de las muestras.

Compuestos orgánicos volátiles

Se han detectado siete familias de compuestos orgánicos volátiles: halogenados, aldehídos, alcoholes, cetonas, alcanos/alquenos, éteres 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 2020.

FAMILIA	COMPUESTO
1. Halogenados:	Triclorofluorometano
	Tetraclorometano
2. Aldehídos	n-Decanal
3. Alcoholes	2-Propanol
	tert-Butanol
4. Cetonas	Acetona
5. Alcanos/alquenos	3-Metilpentano
	n-Hexano
	n-Heptano
	n-Decano
	n-Undecano
6. Éteres	Óxido de propileno
7. Aromáticos	Benceno
	Tolueno
	Etilbenceno
	m-Xileno
	Estireno
	n-Propilbenceno
	1,3,5-Trimetilbenceno
	Naftaleno
Alfa-metilestireno	

Los compuestos con valores superiores al LOD en más de un 60% de los casos fueron el tetraclorometano, 2-propanol, tert-butanol, 3-metilpentano, n-hexano, m-xileno, estireno, n-propilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, naftaleno y alfa-metilestireno (Tabla 7). El n-decano, n-undecano, benceno y tolueno tuvieron valores inferiores en el año 2020 en comparación con los del año 2019 (media (DE) 2020 vs. 2019): 5.02 (3.62) vs. 1.23 (1.14); 0,91 (0,83) vs. 5,3 (3,97); 0,17 (0,14) vs. 0,26 (0,34); 0,41 (0,29) vs. 0,86 (0,42), respectivamente.

Los compuestos que se han detectado con valores superiores al LOD en más del 60% de las muestras en las tres campañas de monitorización fueron el benceno (Figura

11), etilbenceno (Figura 12), tolueno (Figura 13) y n-heptano (Figura 14) (Tabla 7). Entre estos compuestos, se detectaron niveles significativamente menores en el 2019 y 2020 en comparación con los valores del 2018 para el benceno y el tolueno (Tolueno: 2018 vs. 2019: p-valor=0.009; 2018 vs. 2020: p-valor=0.011; Benceno: 2018 vs. 2019: p-valor=0.009; 2018 vs. 2020: p-valor=0.011). De todos modos, los niveles 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).

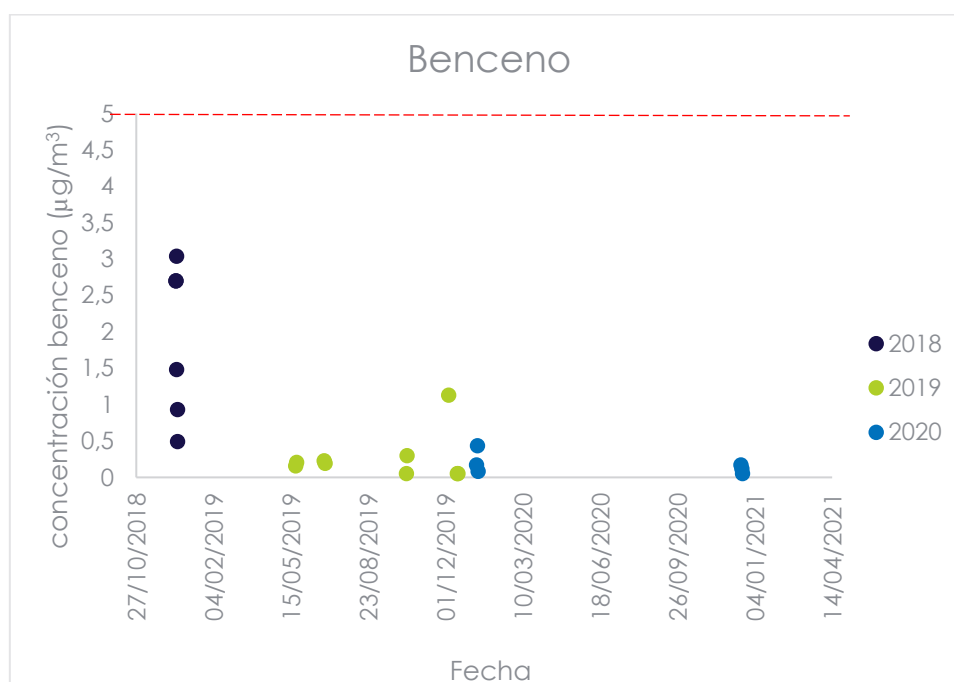


Figura 11: concentración de benceno en cada muestra recogida los años 2018, 2019 y 2020 en Azkoitia.

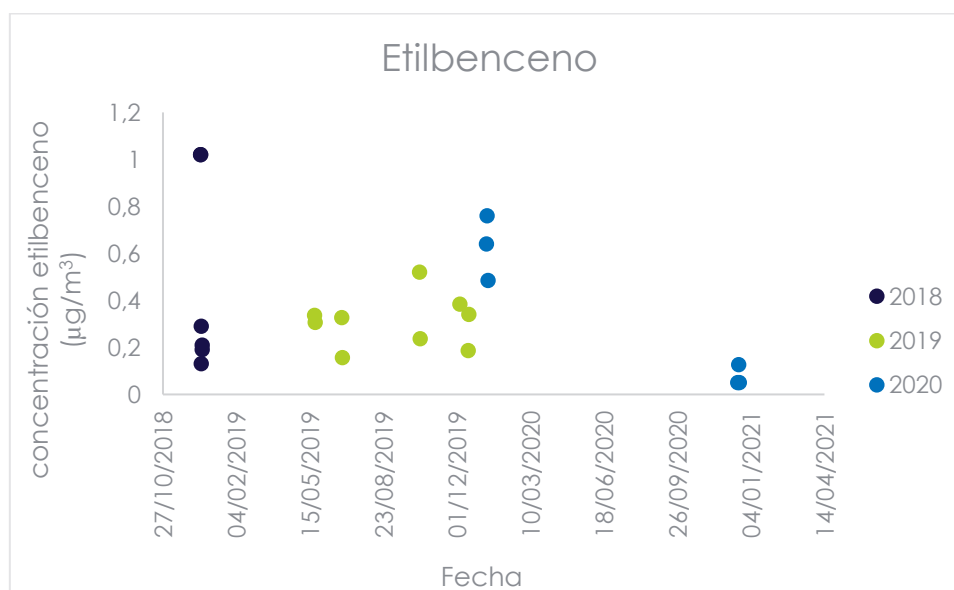


Figura 12: concentración de etilbenceno en cada muestra recogida en los años 2018, 2019 y 2020 en Azkoitia.

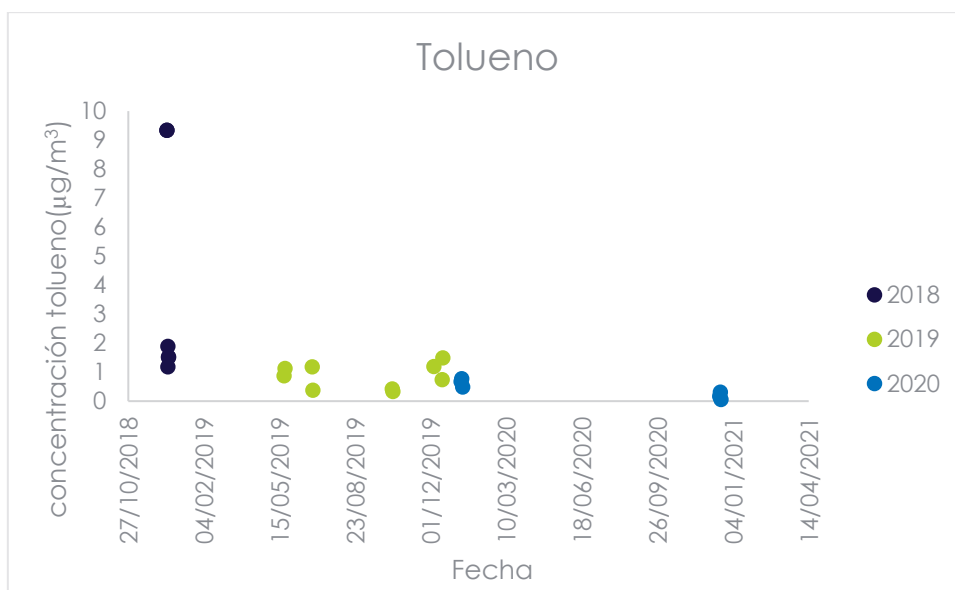


Figura 13: concentración de tolueno en cada muestra recogida en los años 2018, 2019 y 2020 en Azkoitia.

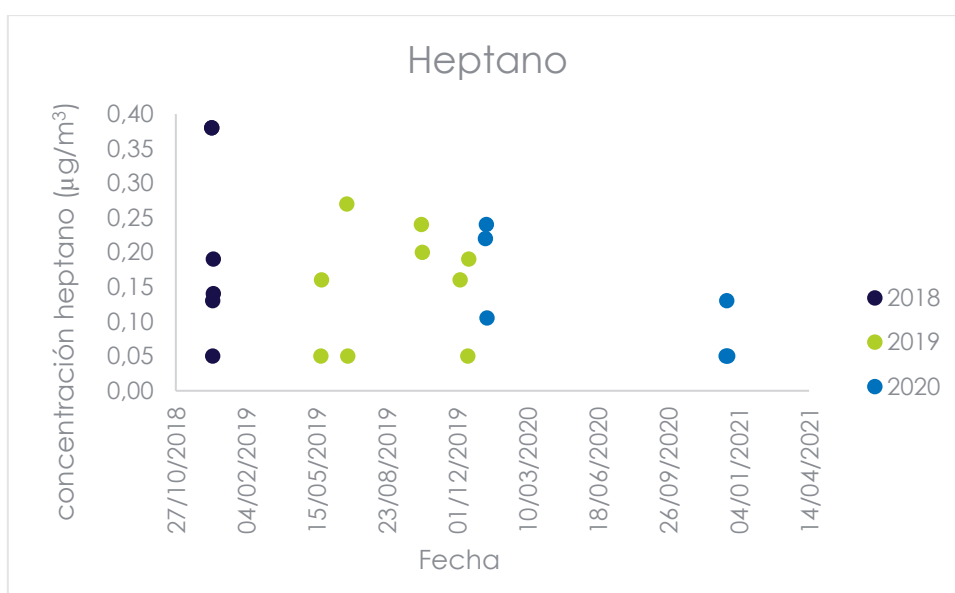


Figura 14: concentración de n-heptano en cada muestra recogida en los años 2018, 2019 y 2020 en Azkoitia.

Tabla 7: Concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de COVs recogidas durante el periodo enero-diciembre 2020, y medias y desviaciones estándar (DE) del año 2019 y el periodo julio-diciembre 2018. El guión (-) indica valores <LOD en más del 60% de los datos.

Compuesto	FECHA DE MUESTREO						PROMEDIO (DE)		
	10/01/2020	11/01/2020	12/01/2020	17/12/2020	18/12/2020	19/12/2020	2020	2019	2018
Triclorofluorometano	0,13	1,165	0,58	<LOD	0,213	<LOD	0,36 (0,44)	0,41 (0,33)	sin dato
Tetraclorometano	0,115	0,215	<LOD	<LOD	0,107	<LOD	-	-	sin dato
n-Decanal	0,59	0,44	<LOD	0,39	0,103	0,19	0,29 (0,21)	-	sin dato
Acetona	<LOD	1,275	<LOD	1,95	0,353	0,82	0,75 (0,75)	-	4,85 (4,04)
2-Propanol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,78	-	-	sin dato
tert-Butanol	<LOD	<LOD	<LOD	0,22	<LOD	<LOD	-	-	-
Óxido de propileno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,093	<LOD	-	-	-
3-Metilpentano	<LOD	0,175	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
n-Hexano	<LOD	0,405	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	sin dato
n-Heptano	0,22	0,24	0,105	<LOD	0,130	<LOD	0,13 (0,08)	0,15 (0,08)	0,21 (0,14)
n-Decano	2,285	2,685	1,875	0,25	0,473	0,095	1,23 (1,14)	5,02 (3,62)	sin dato
n-Undecano	2,415	1,175	<LOD	0,77	0,583	0,455	0,91 (0,83)	5,3 (3,97)	sin dato
Benceno	0,17	0,435	0,08	0,17	0,117	<LOD	0,17 (0,14)	0,26 (0,34)	1,89 (1,07)
Tolueno	0,67	0,775	0,485	0,16	0,307	<LOD	0,41 (0,29)	0,86 (0,42)	4,13 (4,04)
Etilbenceno	0,64	0,76	0,485	<LOD	0,127	<LOD	0,35 (0,32)	0,31(0,11)	0,48 (0,42)
m-Xileno	1,08	0,58	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	0,31 (0,19)	-
Estireno	0,08	0,315	<LOD	<LOD	<LOD	0,495	-	-	-
n-Propilbenceno	0,09	0,11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	sin dato
1,3,5-Trimetilbenceno	<LOD	0,315	<LOD	<LOD	0,070	<LOD	-	-	sin dato
Naftaleno	0,21	0,28	0,08	<LOD	<LOD	<LOD	-	0,17 (0,15)	-
Alfa-metilestireno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,075	-	-	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 ($0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$). (-) indica que la concentración fue <LOD en más del 60% de las muestras.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Esta tercera campaña de monitorización de la calidad del aire realizado en el año 2020 en el municipio de Azkoitia realizado por el grupo de Epidemiología ambiental y desarrollo infantil (EAyDI) se ha realizado de la misma forma en cuanto al procedimiento de muestreo, parámetros analizados y análisis de resultados obtenidos, que en las campañas anteriores realizadas en los años 2018 y 2019.

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 PM₁₀, y el níquel (Ni), el cadmio (Cd), el arsénico (As), plomo (Pb) y benzo(a)pireno en PM₁₀ (tabla 8). Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) es más restrictiva y ha recomendado un límite diario de 20 µg/m³ para PM₁₀ (OMS).

Tabla 8: límites establecidos por la Directiva Europea para la calidad del aire (2008/50/CE)

		Periodo Promedio	Valor límite	Margen tolerancia	Fecha cumplimiento Valor límite
PM ₁₀	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 (14 µg/m³) obtenida en el año 2020 es inferior a los límites establecidos por el R.D. 102/2011 y por la OMS. La concentración media del año 2020 fue similar al detectado en el año 2019 (14,21 µg/m³), y menor que en el 2018

(16,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Aunque la serie temporal sea todavía limitada, los datos podrían indicar que 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} podría ser el nivel basal de partículas en el municipio de Azkoitia. Esta información podría ser de gran utilidad para poder controlar los cambios que se pudieran dar en un futuro si se iniciara alguna actividad emisora de PM_{10} en el municipio.

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_{10} (tabla 9):

Tabla 9: nivel de calidad del aire según concentraciones de PM_{10} 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 con PM_{10} sería **muy buena**, al igual que en las 2 campañas anteriores.

En el año 2020 los niveles de metales asociados a PM_{10} también se han mantenido en niveles similares a los del año 2019, excepto en el caso del Va, cuya concentración en aire y proporción en $\text{PM}_{2,5}$ ha descendido. EL Va es un metal asociado a los procesos metalúrgico, ya que emplea en la producción del acero. Su descenso podría deberse a la disminución de la actividad industrial de la zona debida a la COVID-19, pero es necesario disponer de una serie temporal más larga para observar si este descenso es permanente o puntual. En cuanto a los niveles de los metales legislados por el R.D: 102/2011 (As, Cd, Ni y Pb), los valores medios estuvieron por debajo del límite establecido, al igual que en 2018 y 2019. Se detectó un valor alto de Ni que no se volvió a observar, por lo que se puede considerar un valor puntual aunque sería conveniente disponer de un número mayor de resultados para asegurar que es, efectivamente, un valor alto puntual.

Si comparamos los resultados de metales de los tres años de Azkoitia con los disponibles 2020 en las 3 capitales de la CAPV podemos observar en-2018 las concentraciones de los metales determinados en Azkoitia fueron mayores que en las 3 capitales vascas. En

el año 2019, los niveles de metales se situaron en una posición intermedia entre los valores detectados en Bilbao (más altos) y los detectados en Donostia y Vitoria (más bajos), excepto en el caso del hierro, el manganeso y el arsénico, metales asociados a procesos metalúrgicos, cuyos valores fueron superiores a los observados en Bilbao. En el año 2020 se repite la tendencia observada en el año 2019, y los valores de hierro, manganeso, cobre y arsénico fueron superiores que los valores detectados en Bilbao, mientras que los otros metales estuvieron en los niveles intermedios entre Bilbao y Donostia. Tal y como se señalaba en el informe de la campaña de 2019, la causa más probable sigue siendo las fuentes de contaminación y la ubicación de los captadores en las 3 capitales vascas, factor crucial en las evaluaciones de la calidad del aire. El captador de Vitoria se ubica dentro de la ciudad (Plaza 3 de Marzo), en un emplazamiento sin ningún foco de contaminación industrial cercana y un tráfico reducido. En San Sebastián, se ubica en la Avenida de Tolosa, en el campus de la UPV/EHU, localización sin ninguna fuente de actividad industrial, pero con tráfico denso. En Bilbao, en cambio, el captador se ubica en la calle María Díaz de Haro, calle con tráfico denso. Este fue, de hecho, 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, Azkoitia tiene una importante red de actividad industrial, siendo el 51.7% de su PIB procedente de dicha actividad en el año 2017 (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. No obstante, cabe mencionar que, 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, tal y como se observó en las anteriores campañas.

El coeficiente de metales en PM_{10} puede indicar cambios en las fuentes de emisión de estas partículas cuando se detectan cambios en su concentración en aire. En la campaña de 2019 se observó una disminución significativa de la proporción de cromo, hierro, cobre y arsénico respecto a los resultados del año 2018, por lo que se indicó que podría deberse a la modificación de alguna actividad relacionada con la industria siderometalúrgica. En la campaña del año 2020 no se han detectado diferencias significativas en la proporción de metales asociados a partículas, excepto en el caso del Va, lo que sugiere que las fuentes de emisión se han mantenido.

En relación con los HAPs, estudios científicos han identificado cerca de 100 HAPs potencialmente cancerígenos, y el 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). En el año 2020, los niveles de BaP fueron inferiores al límite establecido en el R.D. 102/2011 de 1 ng/m³, igual que en las campañas de 2018 y 2019. Sin embargo, los niveles de BaP del año 2020 fueron ligeramente superiores a los del año 2019, pero la diferencia no fue estadísticamente significativa. Cabe mencionar que en el año 2020 se recogieron muestras solamente en el periodo invernal, y los HAPs siguen una marcada tendencia estacional, tal y como se ha observado en las campañas de los años 2018 y 2019. 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 resultados del año 2019 corroboraron esa hipótesis, ya que se observaron valores superiores entre noviembre y febrero. En el año 2020, los datos disponibles son justamente de este periodo, por lo que el ligero aumento observado en el nivel de BaP en el año 2020 podría deberse a la estación del año y no a diferencias reales en la concentración. Sin embargo, cabe destacar que los resultados históricos del periodo 2007-2011 de Azkoitia (recogidos por el grupo de investigación EAYDI), y los valores detectados en las campañas 2018, 2019 y 2020 realizados por el grupo EAYDI, 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/m³ en PM₁₀ para el BaP asumiendo el riesgo de 1/1000000 (1x10⁶) 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 10):

Tabla 10: 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.

La media de BaP durante el año 2020 ha sido de 0.24 ng/m³, por lo que, según la clasificación europea, la calidad del aire de Azkoitia correspondería al segundo nivel

de la escala, tal y como se observó en las campañas de 2018 y 2019. Según el informe de la EEA del año 2019, solamente el 16% de las estaciones europeas analizadas tuvieron valores inferiores al de referencia (1 ng/m^3); en cambio, el 84 % de las estaciones detectaron niveles mayores que 0.12 ng/m^3 , como es el caso de Azkoitia.

En relación con los COVs, el perfil observado sigue siendo el habitual de entornos urbanos, tal y como se indicó en las campañas de 2018 y 2019. Sin embargo, se ha observado una reducción en los valores de n-decano, n-undecano, benceno y tolueno en el año 2020. Además, la disminución detectada entre el periodo 2018 y 2020 fue significativa para el tolueno y benceno. Con los resultados de la presente campaña se constata la reducción de COVs en la localidad de Azkoitia. En el informe del año 2019 se indicaba que la diferencia observada entre las concentraciones de los años 2018 y 2019 podría deberse a los valores altos detectados en uno de los días. Sin embargo, los datos actuales sugieren una tendencia de reducción de COVs en la localidad, aunque sería necesaria una serie temporal más extensa para corroborar esta tendencia. El último informe sobre calidad del aire de la EEA del año 2019 indicó que las emisiones industriales de COVs, la fuente más importante de estos compuestos, han ido disminuyendo progresivamente desde el año 2000 al 2017 (EEA, 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 2008/50/CE para el benceno de $5\text{ }\mu\text{g/m}^3$ no se ha superado en ninguno de los muestreos de las campañas realizadas en Azkoitia desde el 2018. Tampoco la concentración media ha superado el límite francés de $2\text{ }\mu\text{g/m}^3$, el país con el valor más restrictivo entre los países de la Unión Europea. 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 $260\text{ }\mu\text{g/m}^3$ (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 en el año 2020 fueron de $0.39\text{ }\mu\text{g/m}^3$, $3.13\text{ }\mu\text{g/m}^3$ y $0.61\text{ }\mu\text{g/m}^3$, 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 ($0,5\text{ }\mu\text{g/m}^3$) y tolueno ($1\text{ }\mu\text{g/m}^3$), aunque no de etilbenceno ($0.1\text{ }\mu\text{g/m}^3$) (Zhong et al., 2017). Estos valores fueron menores que los recientemente reportados por Mohammadi et al., (2020) en Irán (benceno, tolueno, etilbenceno, media (DE): 12.83 (16.19), 27.03 (32.00), 4.72 (4.15). Igualmente, los niveles en Azkoitia fueron más bajos que en el oeste de Canadá, donde las concentraciones de benceno, tolueno y etilbenceno fueron de $0.6\text{ }\mu\text{g/m}^3$, $2.74\text{ }\mu\text{g/m}^3$ y $0.52\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 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).

En conclusión, la concentración de PM_{10} , metales y HAPs asociados a partículas y COVs cuantificados en muestras de aire en Azkoitia en el año 2020 estuvieron por debajo de los límites establecidos por las legislaciones vigentes. En general, los niveles de los contaminantes analizados en el 2020 se ha mantenido similares a los del año 2019, excepto en el caso del Va, que ha descendido; los COVs han continuado con su tendencia decreciente detectada ya en la campaña del año 2019. Es necesario disponer de una serie temporal más larga para poder observar si los valores se mantienen y son los niveles basales del municipio, o por el contrario, los niveles continúan en descenso, como se ha visto en el caso de los COVs.

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
- 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.
- 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.
- 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.

- Mohammadi A, Ghassoun Y, Löwner MO, Behmanesh M, Faraji M, Nemati S, Toolabi A, Abdolahnejad A, Panahi H, Heydari H, Miri M. Spatial analysis and risk assessment of urban BTEX compounds in Urmia, Iran. *Chemosphere*. 2020 May;246:125769. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125769. Epub 2019 Dec 31. PMID: 31918090.
- 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.
- 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