

## **INFORME FINAL DICIEMBRE 2019**

# **ESTUDIO EPIDEMIOLÓGICO RELATIVO A LA PLANTA DE VALORIZACIÓN ENERGÉTICA QUE FORMA PARTE DEL COMPLEJO MEDIOAMBIENTAL GIPUZKOA 2017/11-HH-ZE**

### ***LÍNEA 1:***

## ***EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN A CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN AIRE***

**Jesús Ibarluzea Maurologoitia**

**Investigador Principal**

**Grupo de Investigación Epidemiología Ambiental y Desarrollo Infantil**

**CIBERESP (Centro de Investigación Biomédica en Red, Epidemiología y Salud Pública,  
Instituto de Salud Carlos III)**

## CONTENIDO

RESUMEN .....	7
1. INTRODUCCIÓN .....	8
1.1. Material particulado (PM) .....	8
1.2. Metales.....	10
1.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).....	13
1.4. Dioxinas y furanos .....	13
1.5. Bifenilos policlorados (PCBs).....	15
1.6. Factores de equivalencia tóxica (TEF) y equivalentes tóxicos (TEQ) ...	15
1.7. Legislación actual.....	16
2. OBJETIVOS .....	17
3. MÉTODOS .....	18
3.1. Zona de estudio .....	18
3.2. Captación de contaminantes en aire .....	18
3.3. Método analítico .....	19
3.3.1. PM <sub>2.5</sub> .....	19
3.3.2. Metales .....	20
3.3.3. HAPs .....	21
3.3.4. PCDD/Fs y PCBs .....	22
3.4. Análisis estadístico .....	23
4. RESULTADOS .....	24
4.1. PM <sub>2.5</sub> .....	24
4.2. Metales .....	27
4.3. HAPs .....	37
4.4. PCDD/Fs y PCBs .....	46
5. DISCUSIÓN .....	53
5.1. PM <sub>2.5</sub> y elementos-traza asociados .....	53

5.2. PCDD/Fs y PCBs.....	55
6. CONCLUSIONES .....	59
7. REFERENCIAS .....	60

## **ANEXOS**

**ANEXO 1.1: Valores TEF**

**ANEXO 1.2: Resultados PM<sub>2.5</sub>, metales y HAPs en formato Excel**

**ANEXO 1.3: Resultados PCDD/Fs y PCBs en formato Excel**

**ANEXO 1.4: Resultados PCDD/Fs y PCBs en formato PDF (firmados por el laboratorio)**

**ANEXO 1.5: Análisis de los valores anómalos de PCDD/Fs y PCBs descritos en la línea 1**

**ANEXO 1.6: Información complementaria sobre la captación y determinación de PM<sub>2.5</sub>, metales y HAPs**

**ANEXO 1.7: Resultados PM<sub>2.5</sub>, metales y HAPs en formato PDF (firmados por el laboratorio)**

**ÍNDICE DE TABLAS:**

Tabla 1.	Real Decreto 102/2011, de 28 de enero.....	14
Tabla 2.	PM <sub>2.5</sub> Enero-Diciembre 2018.....	23
Tabla 3.	Límites de cuantificación de PM <sub>2.5</sub> y de cada elemento o compuesto analizado, junto con el porcentaje (%) de datos por debajo del límite de cuantificación (LOQ) en cada municipio durante el periodo de estudio (septiembre 2017-septiembre 2019).....	24
Tabla 4.	Comparación entre niveles de contaminantes analizados en la zona expuesta (Lasarte vs. Usurbil), la zona control (Ordizia vs. Urretxu) y la comparación entre la zona expuesta y la zona control durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2019.....	26
Tabla 5.	Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m <sup>3</sup> y fgTEQ/m <sup>3</sup> .....	46
Tabla 6.	Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m <sup>3</sup> y fgTEQ/m <sup>3</sup> para la zona expuesta y la zona control.....	47
Tabla 7.	Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m <sup>3</sup> y fgTEQ/m <sup>3</sup> para la zona expuesta: Lasarte y Usurbil.....	48
Tabla 8.	Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m <sup>3</sup> y fgTEQ/m <sup>3</sup> para invierno y para verano.....	49
Tabla 9.	Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m <sup>3</sup> y fgTEQ/m <sup>3</sup> para los periodos entre semana y fin de semana.....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1.	Serie temporal de PM <sub>2,5</sub> septiembre 2017-septiembre 2019.....	22
Figura 2.	Correlaciones de metales por municipio.....	27
Figura 3.	Serie temporal del Arsénico septiembre 2017-septiembre 2019.....	27
Figura 4.	Serie temporal del Bario septiembre 2017-septiembre 2019.....	28
Figura 5.	Serie temporal del Cadmio septiembre 2017-septiembre 2019.....	28
Figura 6.	Serie temporal del Cerio septiembre 2017-septiembre 2019.....	29
Figura 7.	Serie temporal del Cinc septiembre 2017-septiembre 2019.....	29
Figura 8.	Serie temporal del Cobalto septiembre 2017-septiembre 2019.....	30
Figura 9.	Serie temporal del Cobre septiembre 2017-septiembre 2019.....	30
Figura 10.	Serie temporal del Cromo septiembre 2017-septiembre 2019.....	31
Figura 11.	Serie temporal del Hierro septiembre 2017-septiembre 2019.....	31
Figura 12.	Serie temporal del Manganeseo septiembre 2017-septiembre 2019.....	32
Figura 13.	Serie temporal del Mercurio septiembre 2017-septiembre 2019.....	32
Figura 14.	Serie temporal del Níquel septiembre 2017-septiembre 2019.....	33
Figura 15.	Serie temporal del Plomo septiembre 2017-septiembre 2019.....	33
Figura 16.	Serie temporal del Selenio septiembre 2017-septiembre 2019.....	34
Figura 17.	Serie temporal del Paladio septiembre 2017-septiembre 2019.....	34
Figura 18.	Serie temporal del Vanadio septiembre 2017-septiembre 2019.....	35
Figura 19.	Serie temporal del Acenafteno septiembre 2017-septiembre 2019.....	36
Figura 20.	Serie temporal del Acenaftileno septiembre 2017-septiembre 2019.....	36
Figura 21.	Serie temporal del Antraceno septiembre 2017-septiembre 2019.....	37

Figura 22.	Serie temporal del Benzo(a)antraceno septiembre 2017-septiembre 2019.....	37
Figura 23.	Serie temporal del Benzo(b)fluoranteno septiembre 2017-septiembre 2019.....	38
Figura 24.	Serie temporal del Benzo(a)pireno septiembre 2017-septiembre 2019.....	38
Figura 25.	Serie temporal del Benzo(g,h,i)perileno septiembre 2017-septiembre 2019.....	39
Figura 26.	Serie temporal del Benzo(k)fluoranteno septiembre 2017-septiembre 2019.....	39
Figura 27.	Serie temporal del Dibenzo(a,h)antraceno septiembre 2017-septiembre 2019.....	40
Figura 28.	Serie temporal del Fluoranteno septiembre 2017-septiembre 2019.....	40
Figura 29.	Serie temporal del Criseno septiembre 2017-septiembre 2019.....	41
Figura 30.	Serie temporal del Fenantreno septiembre 2017-septiembre 2019.....	41
Figura 31.	Serie temporal del Fluoreno septiembre 2017-septiembre 2019.....	42
Figura 32.	Serie temporal del Indeno(1,2,3-c,d)pireno septiembre 2017-septiembre 2019.....	42
Figura 33.	Serie temporal del Naftaleno septiembre 2017-septiembre 2019.....	43
Figura 34.	Serie temporal del Pireno septiembre 2017-septiembre 2019.....	43

## RESUMEN

El objetivo de esta línea de investigación es evaluar la calidad del aire en la zona expuesta (Usurbil y Lasarte) y en la zona control (Urretxu y Ordizia) antes de la puesta en marcha de la PVECMG durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2019. En total, se han realizado 2513 determinaciones de  $PM_{2.5}$ , 2054 determinaciones de metales y HAPs y 100 determinaciones de dioxinas, furanos y PCBs (PCDD/Fs y PCBs). Los niveles medios de  $PM_{2.5}$  en el periodo analizado fueron  $9.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $10.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $12.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $10.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu respectivamente, niveles inferiores al límite legal ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), pero superiores al recomendado por la Organización Mundial de la Salud ( $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) excepto en Lasarte. En cuanto a metales, los elementos legislados (plomo, arsénico, cadmio y níquel) estuvieron por debajo del límite legal establecido para estos elementos en  $PM_{10}$ , excepto en el caso del níquel en Ordizia, cuyos valores estimados para  $PM_{10}$  superaron el límite de  $20 \text{ ng}/\text{m}^3$  con un valor medio estimado en  $PM_{10}$  de  $54.91 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Los niveles medios de benzo(a)pireno, el único HAP incluido en la legislación, estuvieron por debajo del límite en los 4 municipios de estudio, y los valores de los HAPs analizados fueron en general mayores en Ordizia en comparación con los demás municipios. En relación con los PCDD/Fs y PCBs, los niveles en la zona expuesta fueron mayores que en la zona control ( $13.78 \text{ fgTEQ}/\text{m}^3$  en Usurbil vs.  $4.26 \text{ fg}/\text{TEQ}/\text{m}^3$  en Urretxu), y se observó una estacionalidad, con mayores niveles en otoño-invierno.

## 1. INTRODUCCIÓN

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

Los contaminantes atmosféricos se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios emiten directamente desde el foco emisor a la atmósfera, como el plomo, monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y material particulado (PM) o las PCDD/Fs, 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, 2018).

### 1.1. 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 sanguíneo. La exposición crónica a partículas contribuye al riesgo de desarrollar enfermedades cardiovasculares y respiratorias, así como cáncer de pulmón. Existe una estrecha relación cuantitativa entre la exposición a altas concentraciones de pequeñas partículas (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) y el aumento de la mortalidad o morbilidad diaria y a largo plazo (Burnett et al., 2014; Schwartz et al., 2018).

La evidencia científica indica que la exposición a corto plazo a PM<sub>10</sub> afecta a la salud respiratoria; sin embargo, la exposición a largo plazo a PM<sub>2.5</sub> es un mayor factor de riesgo de mortalidad que las PM<sub>10</sub>. La exposición a largo plazo a PM<sub>2.5</sub> se asocia con un aumento en el riesgo de muerte por enfermedad cardiopulmonar, y se estima que el aumento de la mortalidad es de un 6–13% por cada incremento en 10 µg/m<sup>3</sup> de PM<sub>2.5</sub> (Beelen et al., 2008; Krewski et al., 2009; Pope et al., 2002).

Las fuentes más importantes de PM<sub>2.5</sub> son las siguientes (van der Werf et al., 2010):

- Aviación internacional y nacional
- Transporte marítimo
- Energía (industria de centrales eléctricas)
- Industria (fabricación, minería, cemento metálico, disolventes)
- Transporte terrestre.
- Residencial (calefacción / refrigeración de edificios y equipos / iluminación de edificios y tratamiento de residuos)
- Agricultura
- Combustión de biomasa

Aunque las fuentes de  $PM_{2.5}$  sean diversas, en Europa occidental es el tráfico la actividad que más contribuye a la concentración en aire de  $PM_{2.5}$  (Karagulian et al., 2017).

La directiva europea actual sobre la calidad del aire especifica un valor objetivo de concentración media anual de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este valor excede en gran medida los niveles considerados seguros por la Organización Mundial de la Salud (OMS) que especifican una concentración media anual de referencia de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En Europa, varias localizaciones de monitorizaciones de calidad del aire exceden el valor límite de  $PM_{2.5}$  de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y solo unas pocas estaciones cumplen actualmente valor de referencia de la OMS. Además, las concentraciones de  $PM_{2.5}$  en núcleos urbanos son frecuentemente muy superiores al valor de referencia de la OMS.

## 1.2. Metales

El material particulado puede tener distintos elementos metálicos adheridos a su superficie según el proceso por el que se han generado. Así, la composición de estas partículas puede indicar la fuente de emisión de las  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ . Entre los metales asociados a  $PM_{2.5}$ , el arsénico, el cadmio, el níquel y el plomo son los únicos metales que están regulados por el Real Decreto 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire.

El arsénico se utiliza en diferentes procesos industriales, como en aleaciones con el fin de aumentar su dureza y resistencia al calor. También se utiliza para la fabricación de ciertos tipos de vidrio, como componente de dispositivos eléctricos y como agente de adulteración en los productos de germanio y silicio en estado sólido, en la industria cerámica y en la fabricación de arsenicales con contenido de cloro, como conservante de cuero y madera, como mordente en la industria textil, como insecticida (arsenito cálcico y el acetoarsenito cúprico), herbicida y defoliante, en la fabricación de pinturas para barcos y submarinos, en la fabricación de material pirotécnico y de semiconductores, tratamiento de la madera, para piensos animales. La toxicidad del arsénico es muy alta. La toxicidad aguda varía notablemente según el compuesto. La absorción del arsénico inorgánico en el tracto gastrointestinal es casi completa, como en los pulmones por inhalación. Además de la toxicidad aguda y de la toxicidad crónica, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica los compuestos de arsénico inorgánico como cancerígenos pulmonares y cutáneos. Dada la toxicidad del elemento, está incluido dentro de la normativa relativa a la mejora de la calidad del aire (Real Decreto 102/2011).

El cadmio es otro de los elementos regulados por la legislación, y también se clasifica como cancerígeno para el hombre (IARC, 1998). El cadmio es muy resistente a la corrosión y se utiliza para su electrodeposición en otros metales, especialmente el acero y el hierro. Los tornillos, las tuercas de seguridad, los pestillos y diversas partes de vehículos de motor están tratados con cadmio con el fin de protegerlos de la corrosión. Los compuestos de cadmio se utilizan también como pigmentos y estabilizadores de plásticos (30 % de su uso en los países desarrollados) y en algunas aleaciones (3 %). El 55 % de todo el cadmio se utiliza en la fabricación de baterías pequeñas, portátiles y recargables (por ejemplo, en los teléfonos móviles). También se usa como estabilizador térmico en los plásticos de PVC (cloruro de polivinilo), como pigmento en plásticos y tintes, en células solares y fotográficas, como fungicida, colorante en pirotecnia, aditivo en las soluciones de estañado y mordente en la tinción e impresión de textiles.

El níquel también está regulado por el Real Decreto 102/2011, y en cuanto a su toxicidad, los compuestos de níquel se han clasificado como cancerígenos para el hombre y el níquel metálico como posible cancerígeno para el hombre. El níquel tiene múltiples usos. Existen en el mercado más de 3.000 aleaciones y compuestos de níquel. El acero inoxidable y otras aleaciones de Ni-Cr-Fe se utilizan mucho para la fabricación de equipo resistente a la corrosión tanto en arquitectura como para utensilios de cocina. Las aleaciones de Ni-Cu se emplean para la fabricación de monedas y en la maquinaria de las industrias de alimentación y lácteas. Para la fabricación de imanes y la producción de catalizadores se usan aleaciones de Ni-Al. Las aleaciones de Ni-Cr se emplean en elementos de calefacción, turbinas de gas y motores de reacción, y las aleaciones de níquel con metales preciosos se emplean en joyería. El níquel metálico, sus compuestos y sus aleaciones tienen muchos usos más, como el galvanizado, la fabricación de cintas magnéticas y componentes informáticos, varillas para soldadura al arco eléctrico, prótesis quirúrgicas y dentales, baterías de níquel-cadmio, pigmentos para pinturas, moldes para recipientes cerámicos y de vidrio, y catalizadores para reacciones de hidrogenación, síntesis orgánica y el paso final de metanización en la gasificación del carbón.

El plomo es último metal incluido en el Real Decreto 102/2011. El plomo metálico se utiliza en forma de planchas o tubos cuando se requiere una gran maleabilidad y resistencia a la corrosión, como en la industria química o en la construcción. También se utiliza para el revestimiento de cables, como componente de soldadura y como empaste en la industria automovilística. Como protector de radiaciones ionizantes. Se utiliza en los procesos de metalizado para proporcionar recubrimientos protectores, en la fabricación de acumuladores y como baño de termotratamiento en el revenido de hilos metálicos. El plomo se encuentra en una gran variedad de aleaciones y sus compuestos se preparan y utilizan en grandes cantidades

en numerosas industrias. Aproximadamente un 40 % del plomo se utiliza en forma metálica, un 25 % en aleaciones y un 35 % en compuestos químicos. Los óxidos de plomo se utilizan en las placas de las baterías eléctricas y los acumuladores, como agentes de mezcla en la fabricación de caucho y en la fabricación de pinturas, como componentes de barnices, esmaltes y vidrio; como insecticida; como agente antidetonante para la gasolina en aquellos países en que la legislación aún lo permite. En aleaciones de plomo con otros metales como el antimonio, el arsénico, el estaño y el bismuto para mejorar sus propiedades mecánicas o químicas y, a su vez, el plomo puede añadirse a otras aleaciones, como el latón, el bronce o el acero con el fin de lograr determinadas características. La concentración máxima de compuestos de plomo orgánico (alquilos) en las gasolinas está sujeta a restricciones legales en muchos países y a limitaciones de los fabricantes con apoyo gubernamental en otros. En España está prohibida la comercialización de gasolinas con plomo en todo el territorio nacional desde el 1 de agosto de 2001 (Real Decreto 785/2001).

Los metales mencionados anteriormente se utilizan ampliamente en la producción metalúrgica, junto con otros metales como el cobre, el zinc, el hierro, el manganeso, el bario, el cobalto y el vanadio. Por ello, en lugares con una fuerte industria metalúrgica, como es el caso de la zona de estudio del presente trabajo, las partículas atmosféricas PM<sub>2,5</sub> suelen llevar asociados estos metales. En un estudio de Querol y colaboradores (2007), se observó que Los niveles de Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Se, Sn y Pb fueron relativamente elevados en áreas bajo la influencia de acerías. Además, V, Cr y Ni fueron elevados en áreas bajo la influencia de industrias dedicadas a la producción de acero inoxidable.

El cobre es un excelente conductor del calor y la electricidad, y además de utilizarse en electricidad, se utiliza ampliamente las aleaciones no ferrosas junto con el zinc, el cromo y otros metales. El hierro se utiliza mayormente para la producción de acero, siendo un metal con alta importancia en el sector metalúrgico. El zinc también se emplea en aleaciones ferrosas, ya que, dada su resistencia a la corrosión, ofrece protección al acero mediante galvanización. El manganeso se usa como agente de aleación para la fabricación de aceros especiales, aluminio y cobre. El vanadio se emplea mayormente como ferrovandio, cuyo uso directo más importante son aceros de alta velocidad y la fabricación de herramientas de acero. El selenio se emplea principalmente en rectificadores que convierten la corriente alterna en continua, aunque también se usa y en aleaciones con acero inoxidable y cobre. El bario se utiliza comunmente en la fabricación de aleaciones para las piezas de níquel-bario del sistema de encendido de automóviles y en la fabricación de vidrio, cerámica y tubos de imagen de los televisores.

El tráfico es también una fuente importante de metales sobre todo en áreas urbanas, en los que se encuentran el Ni, Cu, Cr, Pb, Zn y Hg (Johansson et al., 2008). Es también un emisor de Mn, ya que se añade al fuel-oil como aditivo inhibidor de humos y como antidetonante en gasolinas. El paladio se utiliza en los convertidores catalíticos, con el fin de reducir los gases nocivos de escape de los coches.

### 1.3. 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 hidrógeno, 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.

Las principales fuentes de HAPs son el tráfico y la calefacción en zonas urbanas, y la industria en zonas industriales. En un estudio realizado en Gipuzkoa, se observó que la fuente de HAPs más importante era la industria, aunque no se podía descartar la influencia del tráfico (Villar-Vidal et al., 2013).

Se han identificado cerca de 100 HAP potencialmente cancerígenos. La normativa 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).

### 1.4. Dioxinas y furanos

Las dioxinas y los compuestos con actividad dioxina (“dioxin-like” en inglés) son sustancias que se incluyen en el grupo de los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). Están formados por dos anillos bencénicos y con la presencia de elementos de cloro en los anillos. El grado de cloración y la posición de los átomos de cloro en los anillos aromáticos determinan la existencia de 75 congéneres de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDDs) y 135 de dibenzofuranos policlorados (PCDFs).

- Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD), o dioxinas. Los PCDD son derivados de dibenzo-p-dioxina. Hay 75 congéneres de PCDD, que difieren en el número y la ubicación de los átomos de cloro. Entre ellos, siete de los compuestos son especialmente tóxicos, 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDD.
- Dibenzofuranos policlorados (PCDF) o furanos. Los PCDF son derivados del dibenzofurano. Hay 135 isómeros, diez tienen propiedades similares a las dioxinas: 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF y OCDF.

Las dioxinas y furanos son compuestos muy estables a temperaturas elevadas, muy liposolubles, insolubles en agua y poco biodegradables. Debido a estas características fisicoquímicas, estos compuestos tienen una gran capacidad de bioacumulación en seres vivos, en concreto en el tejido graso, por lo que se integran y acumulan en la cadena alimentaria.

La principal fuente ambiental de dioxinas y furanos es la combustión (Zook y Rappe, 1994). Los procesos de combustión incluyen incineración de residuos (por ejemplo, residuos sólidos municipales, lodos de depuradora, residuos médicos y residuos peligrosos), quema de varios combustibles (por ejemplo, carbón, madera y productos derivados del petróleo), otras fuentes de alta temperatura (por ejemplo, hornos de cemento) y fuentes de combustión incontroladas (p. ej., incendios forestales, erupciones volcánicas, incendios de edificios y leña residencial) (Clement et al., 1985; EPA, 2000; Thoma, 1988; Zook y Rappe, 1994). Las fundiciones y refinerías son también fuentes de dioxinas y furanos. La separación del mineral de hierro, la producción de acero y la recuperación de chatarra son algunos de los procesos en los que se generan dioxinas. La fundición secundaria y el refinado de metales no ferrosos como el aluminio, el cobre, el plomo y el zinc pueden dar lugar a la formación de dioxinas y furanos, debido a la combustión de impurezas orgánicas (plástico, pinturas y solventes) en los metales y productos químicos que contienen cloro (cloruro de sodio y cloruro de potasio) utilizados en el proceso de fundición (Aittola et al., 1992; EPA, 1987, 1997). Además, en la fundición de hierro y la producción de coque también se emiten dioxinas por la introducción de cloro y otros compuestos orgánicos a través del polvo y desechos reciclados de otros procesos de fabricación (Lahl, 1993, 1994; Lexen et al., 1993; Rappe, 1991). En cuanto a la industria química, el blanqueo de pulpa de madera en la fabricación de papel, la fabricación de cloro y derivados de cloro y fabricación de productos químicos orgánicos halogenados (como algunos pesticidas) generan dioxinas.

### 1.5. Bifenilos policlorados (PCBs)

Los PCBs o bifenilos policlorados son Compuestos Orgánicos Persistentes que al igual que las PCDD/PCDFs se liberan en procesos de combustión incompletos en presencia de cloro. Están formados por la unión de dos anillos de benceno, en los que uno o más átomos de hidrógeno pueden haber sido sustituidos por átomos de cloro. Existen 209 congéneres que se clasifican en 2 categorías en función de sus propiedades toxicológicas: 12 de ellos presentan propiedades toxicológicas similares a las de las dioxinas, por lo que se les conoce como PCBs “con actividad dioxina” (“dioxin-like” PCB en inglés o dl-PCBs): PCB-77; PCB-81; PCB-126; PCB-169; PCB-105; PCB-114; PCB-118; PCB-123; PCB-156; PCB-157; PCB-167 y PCB-189. Los demás PCBs no presentan este tipo de toxicidad por lo que poseen un perfil toxicológico diferente (PCB non dioxin-like). Aunque hoy en día la producción de PCBs esté prohibida en la mayoría de los países, dado su histórico amplio uso como aislantes dieléctricos, retardantes de llama, en adhesivos, tintes, pinturas, pesticidas, y diversos recubrimientos de material, hoy en día se siguen emitiendo al medio ambiente por el uso de productos que los contienen PCBs, por emisiones desde lugares contaminados con estos compuestos, y por último, por procesos de combustión.

### 1.6. Factores de equivalencia tóxica (TEF) y equivalentes tóxicos (TEQ)

Para evaluar la toxicidad global de las mezclas de dioxinas (PCDD/PCDFs y dl-PCBs) se han establecido los llamados “Factores de equivalencia tóxica” (TEFs) (ANEXO 1.1), mediante los cuales los compuestos dioxin-like menos tóxicos se expresan en términos de la cantidad equivalente del congénere más tóxico (2,3,7,8-TCDD), al que se le asigna de forma arbitraria el valor 1, siendo por tanto el compuesto utilizado como referencia para asignar la toxicidad del resto de dioxinas.

La toxicidad global de las mezclas de sustancias similares a dioxinas se expresa en equivalentes tóxicos (TEQ), valor que se calcula con el sumatorio de multiplicar el TEF de cada congénere (TEF<sub>i</sub>, j) por su concentración en la mezcla (C<sub>i</sub>, j), según la siguiente fórmula:

$$TEQ = \sum (TEF_{iPCDD} \cdot C_{iPCDD} + TEF_{jPCDF} \cdot C_{jPCDF} + \dots)$$

El método TEQ se refiere únicamente a los efectos adversos (como por ejemplo el cáncer) derivados de interacciones con los receptores celulares Ah (aryl hydrocarbon en inglés). Este método no cuantifica otros efectos tóxicos de las dioxinas y los compuestos con actividad dioxina. Durante los últimos años se han utilizado diferentes TEFs para calcular los TEQ de las mezclas de dioxinas/furanos y PCBs, por lo que en la literatura se pueden observar concentraciones de PCDD/Fs y PCBs expresados en iTEQs o WHO-TEQs. Los iTEQ o Equivalente

Tóxico Internacional (I-TEQ) se creó inicialmente por la Organización sobre el Tratado del Atlántico Norte (OTAN) en 1989, y posteriormente ha sido ampliada y puesta al día. Los WHO-TEQ son más recientes y sugeridos por la Organización Mundial de la Salud. Los valores iTEQ son en torno a un 10% mayores que los WHO-TEQ.

### 1.7. Legislación actual

La legislación vigente en materia de calidad del aire en España se rige por el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. En esta normativa se establecen los valores límite para la protección de la salud de determinados contaminantes atmosféricos, incluidos el material particulado PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, el plomo, el níquel, el arsénico, el cadmio y el benzo(a)pireno. Los valores límites establecidos por la norma son los siguientes:

**Tabla 1.** Real Decreto 102/2011, de 28 de enero.

PM <sub>2.5</sub>			
	Periodo de promedio	Valor	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite anual (fase I)	1 año civil	25 µg/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2015
Valor límite anual (fase II)	1 año civil	20 µg/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2020
Plomo			
	Periodo de promedio	Valor	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite anual	1 año civil	0,5 µg/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2015
Arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno			
	Periodo de promedio	Valor objetivo en PM <sub>10</sub>	Fecha de cumplimiento del valor límite
Arsénico (As)	1 año natural	6 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013
Cadmio (Cd)	1 año natural	5 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013
Níquel (Ni)	1 año natural	20 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013
Benzo(a)pireno B(a)P)	1 año natural	1 ng/m <sup>3</sup>	1 de enero de 2013

En cuanto a las PCDD/PCDF y PCBs, no se establecen valores límite de inmisión para estos compuestos. Sin embargo, los valores de emisión se establecen en la Directiva 94/67/CE del Consejo, de 16 de diciembre de 1994, relativa a la incineración de residuos peligrosos. Según esta norma, todos los valores medios medidos durante un período de muestreo de 6 horas como mínimo y 8 horas como máximo no deberán sobrepasar el valor límite de 0,1 ng/m<sup>3</sup> (iTEQ). Este valor límite se define como la suma de las concentraciones de las dioxinas y furanos individuales aplicando los TEF correspondientes de los compuestos emitidos.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo de esta línea de investigación es evaluar la calidad del aire en la zona expuesta (Usurbil y Lasarte) y en la zona control (Urretxu y Ordizia) antes de la puesta en marcha de la PVECMG durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2019.

### 3. MÉTODOS

#### 3.1. Zona de estudio

El estudio se realizó en dos zonas de la provincia de Gipuzkoa, una de ellas considerada bajo la influencia de la PVECMG o zona expuesta, y otra zona de control o referencia sin influencia de la PVECMG. En la primera zona se seleccionaron los municipios de Usurbil y Lasarte, y en la segunda zona las poblaciones de Urretxu y Ordizia.

#### 3.2. Captación de contaminantes en aire

Las PM<sub>2.5</sub> en aire se captaron diariamente durante el periodo comprendido entre septiembre 2017-septiembre 2019 en los municipios de Usurbil, Lasarte, Urretxu y Ordizia mediante captadores de alto volumen DIGITEL.

Los captadores se ubicaron en puntos representativos de la calidad del aire (nivel de inmisión) a las que está expuesta la población residente en los municipios a estudio evitando fuentes de emisión de contaminantes directas. Se colocaron en sitios libres de barreras físicas que pudieran interferir la captación del aire. Así, las ubicaciones fueron:

- Lasarte: la azotea del centro de salud (43°16'03''N - 02° 01'08''W)
- Usurbil: la azotea de Udarregi Ikastola (43° 16' 22''N - 02° 03'03''W)
- Ordizia: jardín de la escuela Jakintza (43° 03' 07''N - 02° 10'15''W)
- Urretxu: parte trasera de la biblioteca (43° 05' 38''N - 02° 18'53''W)

Los elementos-traza cuantificados en las muestras de aire fueron el arsénico (As), el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el mercurio (Hg), el manganeso (Mn), el níquel (Ni), el cinc (Zn), el plomo (Pb), el hierro (Fe), el selenio (Se), el bario (Ba), el vanadio (V), el cobalto (Co), el cerio (Ce) y el paladio (Pd).

En cuanto a los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), se cuantificaron los siguientes: se han determinado los 16 HAPs considerados como contaminantes prioritarios por la EPA (2014): 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.

Las dioxinas/furanos y PCBs se captaron tanto en la zona expuesta como en la zona control. En la zona control, se seleccionó Urretxu como municipio de muestreo por la ausencia de industrias emisoras de PCDD/Fs según el PRTR-España. En cuanto a la zona expuesta, durante el

periodo otoño-invierno 2017-2018 se realizaron captaciones en los 2 municipios (Lasarte y Usurbil) con el fin de detectar diferencias en la concentración de estos compuestos. Dada la presencia de una industria emisora de PCDD/Fs en Usurbil y aplicando el peor escenario posible (*worst case scenario* en inglés), se seleccionó este municipio como población de muestreo a partir de la primavera de 2018.

La captación se realizó con filtros de espuma de poliuretano (PUF) (diámetro 10 cm x longitud 10 cm) que se colocaron en los captadores DIGITEL de los municipios de Usurbil y Lasarte en la zona expuesta, y Urretxu en la zona control.

Las captaciones se realizaron en diferentes periodos del año, concretamente en el periodo primavera-verano y otoño-invierno, con el objetivo de registrar la variabilidad estacional. Además de la variabilidad estacional, para poder observar el efecto de la industria en la concentración de PCDD/F en el aire, se recogieron 2 muestras diferentes durante la semana, uno en los días laborables (lunes-viernes) y otro durante el fin de semana (sábado-domingo).

Los congéneres determinados en el laboratorio fueron los siguientes: 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; OCDD; 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; OCDF; PCB-77; PCB-81; PCB-126; PCB-169; PCB-105; PCB-114; PCB-118; PCB-123; PCB-156; PCB-157; PCB-167 y PCB-189.

### 3.3. Método analítico

#### 3.3.1. PM<sub>2.5</sub>

Las determinaciones de PM<sub>2.5</sub> se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco.

El material particulado (PM<sub>2.5</sub>) se determinó 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 selecciona la fracción del material particulado que interese. Las especificaciones concretas y detalladas de todo el proceso de medida realizaron en base a la norma UNE-EN 14907. Para dar cumplimiento a la norma citada, los filtros limpios se expusieron 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 la pesada. El filtro una vez pesado se colocó en el captador y se recoge tras 24 horas de captación. Se registró el valor del contador final del caudalímetro y las condiciones meteorológicas de la

toma de muestra. Se acondicionó 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 determinó la concentración de la materia particulada (PM<sub>2.5</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 realizaron 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. Las especificaciones sobre los captadores, los límites de cuantificación y los valores de incertidumbre se pueden consultar en el ANEXO 1.6.

Nota aclaratoria: De cara a la interpretación de los datos, hay que tener en cuenta que los sistemas automáticos de medida (SAM) de la Red de Calidad del Aire operan bajo los criterios establecidos en la norma UNE-EN 16450. Ello supone la aplicación de un factor corrector de sus medidas según la guía "GUIA PARA LA INTERCOMPARACIÓN DE EQUIPOS AUTOMÁTICOS PM10 Y PM2,5 CON EL MÉTODO DE REFERENCIA. CALCULO DE LA FUNCIÓN DE CORRECCIÓN" publicada por el Departamento de Medio Ambiente y Política Territorial del Gobierno Vasco.

[https://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/factor\\_corrector\\_particulas/es\\_def/adjuntos/factor\\_corrector\\_guia.pdf](https://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/factor_corrector_particulas/es_def/adjuntos/factor_corrector_guia.pdf)

Las Estaciones Ambientales en proceso de cálculo del factor corrector, situación que acontece en las Estaciones de Beasain, Zumárraga y Añorga, conlleva la aplicación de un factor equivalente a 1,2. Este factor se estable por indicaciones del Ministerio de Medio Ambiente, tras un estudio en diferentes regiones de los Países miembros de la Unión Europea.

### 3.3.2. Metales

Las determinaciones de metales en PM<sub>2.5</sub> se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco.

El contenido en metales de las PM<sub>2.5</sub> se determinó según el método de referencia (norma UNE-EN 14902). Para determinar las concentraciones de los elementos metálicos cada filtro fue digerido en medio ácido. A continuación, se procedió a verter 5 ml de ácido nítrico al 65%. Posteriormente, se efectuó 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 procedió a su filtración y a su lavado, mínimamente 4 veces con agua ultra pura. El filtrado se recogió sobre un matraz aforado de 25 ml, y una alícuota de la disolución anterior fue 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 realizaron 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.

Las especificaciones los límites de cuantificación y los valores de incertidumbre se pueden consultar en el ANEXO 1.6

### 3.3.3. HAPs

Las determinaciones de HAPs en  $PM_{2.5}$  se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco.

El contenido en HAPs se determinó 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. El análisis se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (UPLC-HCLASS de Waters) con detector de fluorescencia y diodo de array. Está provisto de un sistema cuaternario de eluyentes y muestreo con inyección directa que permiten separaciones de alta eficacia.

Las operaciones de mantenimiento, verificación y calibración de equipos de análisis instrumental y los ensayos fisicoquímicos se llevaron 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.

Las especificaciones los límites de cuantificación y los valores de incertidumbre se pueden consultar en el ANEXO 1.6.

### 3.3.4. PCDD/Fs y PCBs

Las determinaciones se realizaron en el Instituto de Química Orgánica General del CSIC.

Brevemente, los filtros fueron tratados con soluciones estándares marcados con  $^{13}\text{C}$  de PCB y PCDD/F, (soluciones P48-M, W-ES, MBDE-MXG y EN1948-ES de los laboratorios Wellington, Guelph, ON, Canadá). Posteriormente, se procedió a la extracción Soxhlet con  $\sim 200$  ml de n-hexano: diclorometano (9: 1) durante 24 h. La posterior limpieza se llevó a cabo mediante el "Sistema de preparación de dioxinas de Supelco-Versión Florisil" obteniendo el contenido de PCDD/F en una fracción y el resto de analitos en una segunda. Dieciocho PCB (6 indicadores: PCB 28, 51, 101, 138, 153, 180 y 12 congéneres similares a las dioxinas o dl-PCBs: PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189), y diecisiete PCDD/F (congéneres 2,3,7,8-sustituídos: 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; OCDD; 2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; OCDF) fueron cuantificados por GC-HRMS en un cromatógrafo de gases Trace GC Ultra (Thermo Fisher Scientific, Milán, Italia) acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución (DFS, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemania). La ionización electrónica positiva (EI +) se utilizó operando en el modo seleccionado de monitoreo de iones (SIM) a una potencia de resolución de 10,000. La cuantificación se realizó mediante la técnica de dilución isotópica. Los protocolos de QA / QC aplicados incluyeron el análisis de un blanco de laboratorio dentro de cada lote de cinco muestras que cubren todos los pasos del tratamiento analítico. Se minimizó la exposición a la luz UV durante todo el procedimiento analítico.

Para realizar el cálculo de la concentración de analitos, se utilizaron 3 formas de calcular su valor en los casos en los que la concentración del analito estuvo por debajo del límite de cuantificación (LOQ):

- Lowerbound o "límite inferior": corresponde a la cantidad medida sustituyendo por cero aquellos valores de los analitos que están por debajo de sus LOQ
- Mediumbound: corresponde a la cantidad medida sustituyendo el valor de cada analito que esté por debajo de su LOQ por el valor de dicho LOQ dividido por 2 (LOQ/2)
- Upperbound o "límite superior": corresponde a la cantidad medida sustituyendo el valor de cada analito que esté por debajo de su LOQ por el valor de dicho LOQ.

Finalmente, los resultados se expresaron en las tablas como TEQ utilizando el TEQ de la OMS del año 2005. (ver TEFs en anexo 1.1). Sin embargo, también se calcularon los equivalentes

tóxicos mediante los I-TEF y los TEF de la OMS del año 1998 (ver ANEXO 1.3) con el fin de poder comparar los resultados del presente estudio con estudios científicos publicados anteriormente.

Los valores de TEQ se calcularon en el "límite superior" o upperbound, asignando el valor del límite de cuantificación (LOQ) a aquellos congéneres no detectados o que estuvieran por debajo del LOQ.

### 3.4. Análisis estadístico

Los análisis estadísticos se realizaron mediante el paquete estadístico R.

Para el análisis de los PM<sub>2.5</sub> y elementos-traza asociados a partículas, se calcularon los valores medios (media aritmética) con el intervalo de confianza del 95% (IC95%) para cada contaminante determinado. En los casos en los que los valores estuvieron por debajo del límite de cuantificación (LOQ), se utilizó el valor de la mitad del LOQ. La comparación de medias en el caso de las PM<sub>2.5</sub>, metales y HAPs asociados a partículas se realizó tanto entre los municipios de cada zona de estudio (Lasarte vs. Usurbil en la zona expuesta, y Ordizia vs. Urretxu en la zona control), como entre las zonas de estudio (expuesta vs. control). Sin embargo, dada la diferencia entre los municipios de la zona control, la comparación de la zona expuesta se realizó individualmente con cada municipio control (zona expuesta vs. Ordizia, y zona expuesta vs. Urretxu). Las diferencias fueron estadísticamente significativas en los casos en los que no hubo solapamiento entre los IC95%.

En el caso de las PCDD/Fs y PCBs, se calcularon las medias aritméticas (IC95%) (denominada media en el estudio), las medias geométricas (MG) (IC95%) y las medianas con los percentiles 25 y 75. Aunque se calcularan los 3 parámetros, teniendo en cuenta que la distribución de los datos no fue normal, las diferencias estadísticamente significativas representadas en negrita, refieren en la parte correspondiente a los PCDD/Fs y PCBs a las MG. En las tablas se incluyeron las concentraciones de los compuestos calculados con la aproximación del "límite superior" o upperbound, ya que son los valores más altos posibles. Las diferencias fueron estadísticamente significativas en los casos en los que no hubo solapamiento entre los IC95%.

La comparación de los valores entre distintas épocas del año se realizó considerando solamente los periodos en los que se contaba con datos tanto de la zona expuesta como la zona control. Por ello, no se tuvieron en cuenta los datos relativos al otoño-invierno 2017-2018 por carecer de datos de Urretxu.

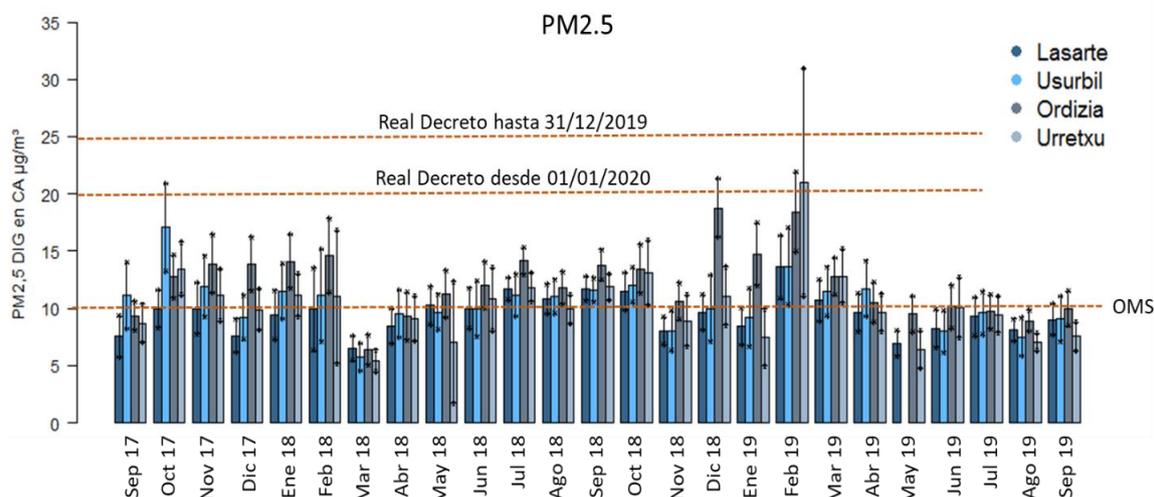
## 4. RESULTADOS

### 4.1. $PM_{2.5}$

En total, se han obtenido datos de la concentración de  $PM_{2.5}$  en aire de 547 días en Urretxu, 724 días en Ordizia, 544 días en Usurbil y 698 días en Lasarte (ver ANEXO 1.2).

La concentración (media [IC95%]) de  $PM_{2.5}$  en los municipios de Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu fue de 9.56 [9.22; 9.89]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 10.58 [10.09; 11.07]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 12.20 [11.77; 12.63]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 10.15 [9.67; 10.62]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente. Los valores fueron significativamente mayores en Usurbil comparado con Lasarte, y en Ordizia comparado con Urretxu. La concentración en Ordizia fue más alta que en la zona expuesta (12.20 [11.77; 12.63]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  vs. 10.01 [9.72; 10.29]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Los valores máximos de  $PM_{2.5}$  fueron 34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 68  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Lasarte, Ordizia, Urretxu y Usurbil respectivamente, concentraciones mayores que el límite anual para las  $PM_{2.5}$  del Real Decreto 102/2011 de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sin embargo, los niveles medios observados en los 4 municipios de estudio estuvieron por debajo del límite legal en el periodo total del estudio. No obstante, los valores de  $PM_{2.5}$  fueron mayores que el límite recomendado por la OMS de 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en todos los municipios salvo en Lasarte.



**Figura 1.** Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de  $PM_{2.5}$  en aire durante el periodo septiembre 2017- septiembre 2019. Se indican los valores límite del Real Decreto 102/2011 y el valor recomendado por la OMS.

Según el Real Decreto 102/2011, los valores medios anuales de  $PM_{2.5}$  deben corresponder a un año civil (enero-diciembre). El presente estudio realizado entre septiembre de 2017 hasta septiembre del año 2019 cuenta con un año civil, el 2018, en el que se observaron valores medios de  $PM_{2.5}$  de 9.93  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 12.56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 10.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 10.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Lasarte, Ordizia,

Urretxu y Usurbil respectivamente (tabla 2). No se observó una clara estacionalidad en relación con la concentración de las PM<sub>2.5</sub> en los municipios de estudio.

**Tabla 2.** PM<sub>2.5</sub> Enero-Diciembre 2018.

Media (IC95%)	Enero-Diciembre 2018 (año civil)			
	Lasarte	Ordizia	Urretxu	Usurbil
N	335	345	272	221
PM <sub>2.5</sub> µg/m <sup>3</sup>	9.93 [9.45;10.40]	12.56 [11.93;13.19]	10.32 [9.72;10.91]	10.32 [9.70;10.93]

**Tabla 3.** Límites de cuantificación de PM<sub>2.5</sub> y de cada elemento o compuesto analizado, junto con el porcentaje (%) de datos por debajo del límite de cuantificación (LOQ) en cada municipio durante el periodo de estudio (septiembre 2017-septiembre 2019).

	Lasarte N=698				Ordizia N=724			Urretxu N=547			Usurbil N=544		
	LOQ	%LOQ	mínimo	máximo	%LOQ	mínimo	máximo	%LOQ	mínimo	máximo	%LOQ	mínimo	máximo
PM <sub>2.5</sub> CA µg/m <sup>3</sup>	<4	0,03	2,00	34,00	0,01	2,00	36,00	0,03	2,00	68,00	0,03	2,00	56,00
<b>METALES</b>													
Vanadio PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,4	30,66	0,20	5,85	28,59	0,20	4,91	42,05	0,00	4,53	29,78	0,00	5,59
Cromo PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<4	75,64	2,00	29,00	25,28	2,00	342,00	61,24	2,00	29,74	56,43	2,00	31,00
Manganeso PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<8	76,50	4,00	34,00	25,69	4,00	605,45	70,93	4,00	46,07	57,90	4,00	81,00
Hierro PM <sub>2.5</sub> µg/m <sup>3</sup>	<0,1	57,74	0,05	0,60	12,29	0,05	2,40	48,81	0,05	0,70	54,78	0,05	0,60
Cobalto PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,04	53,15	0,02	0,68	15,19	0,02	2,25	48,99	0,02	0,41	18,57	0,02	3,03
Niquel PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<4	93,41	2,00	19,00	36,88	2,00	298,00	80,07	2,00	24,08	78,31	2,00	19,00
Cobre PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<4	52,15	2,00	45,00	8,70	2,00	257,00	47,17	2,00	56,01	50,37	2,00	30,61
Cinc PM <sub>2.5</sub> µg/m <sup>3</sup>	<0,04	40,54	0,02	0,40	24,45	0,02	1,25	65,63	0,02	0,28	42,46	0,02	1,06
Arsénico PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,4	81,23	0,20	1,82	35,64	0,20	5,12	78,24	0,20	1,40	76,10	0,20	1,49
Selenio PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,4	69,48	0,20	1,70	67,54	0,20	2,90	65,27	0,20	1,75	45,59	0,20	10,65
Cadmio PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,4	93,84	0,20	1,60	68,78	0,20	4,60	93,97	0,20	1,04	86,21	0,20	1,30
Bario PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<4	88,40	2,00	44,91	82,60	2,00	18,00	86,84	2,00	30,00	81,43	2,00	66,55
Cerio PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,04	14,90	0,02	0,84	18,09	0,02	1,07	16,64	0,02	3,03	29,41	0,02	1,10
Plomo PM <sub>2.5</sub> µg/m <sup>3</sup>	<0,02	97,13	0,01	0,04	70,99	0,01	0,18	94,33	0,01	0,07	90,99	0,01	0,03
Paladio PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,04	85,39	0,02	0,10	70,58	0,02	0,11	70,93	0,02	0,05	66,91	0,02	0,09
Mercurio PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,08	85,10	0,04	0,13	74,86	0,04	4,11	73,49	0,04	0,19	73,71	0,04	0,05
<b>HAPs</b>													
Naftaleno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	71,63	0,05	0,37	71,96	0,05	0,30	79,16	0,05	0,30	84,38	0,05	0,40
Acenafteno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	75,07	0,05	0,05	77,21	0,05	0,10	94,70	0,05	0,05	91,91	0,05	0,05
Fluoreno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	75,07	0,05	0,05	76,93	0,05	0,17	93,97	0,05	0,20	91,91	0,05	0,05
Fenantreno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	47,28	0,05	0,40	37,02	0,05	0,30	65,08	0,05	0,30	63,97	0,05	0,22
Antraceno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	74,93	0,05	0,20	77,35	0,05	0,05	94,70	0,05	0,05	91,91	0,05	0,05
Fluoranteno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	67,05	0,05	0,40	65,06	0,05	0,40	90,31	0,05	0,50	81,07	0,05	0,34
Pireno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	66,19	0,05	0,50	62,15	0,05	0,40	84,10	0,05	1,00	81,07	0,05	0,80
Benzo(a)antraceno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	67,19	0,05	0,34	64,23	0,05	0,60	87,20	0,05	0,80	82,72	0,05	0,69
Criseno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	63,18	0,05	0,60	59,53	0,05	0,80	85,01	0,05	1,10	79,96	0,05	0,87
Benzo(b)fluoranteno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	47,85	0,05	0,90	41,71	0,05	1,50	58,87	0,05	1,30	57,90	0,05	1,28
Benzo(k)fluoranteno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	62,89	0,05	0,60	58,70	0,05	0,70	80,44	0,05	0,60	72,43	0,05	0,57
Benzo(a)pireno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	57,02	0,05	0,90	46,41	0,05	1,70	68,01	0,05	1,40	65,99	0,05	2,00
Dibenzo(a,h)antraceno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	68,77	0,05	0,40	77,07	0,05	0,18	94,52	0,05	0,10	82,35	0,05	0,36
Benzo(g,h,i,)perileno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	39,68	0,05	0,90	35,36	0,05	1,80	46,98	0,05	1,80	26,29	0,05	9,10
Indeno(1,2,3-c,d)pireno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,1	48,71	0,05	0,80	42,27	0,05	1,10	55,03	0,05	1,00	41,18	0,00	3,00
Acenaftileno PM <sub>2.5</sub> ng/m <sup>3</sup>	<0,2	74,64	0,10	0,80	77,35	0,10	0,10	94,70	0,10	0,10	91,91	0,10	0,10

## 4.2. Metales

En total, se analizaron los metales asociados a PM<sub>2.5</sub> en 524 días en Lasarte, 500 días en Usurbil, 512 días en Ordizia y 518 días en Urretxu (ver ANEXO 1.2). Los resultados de los análisis de metales en PM<sub>2.5</sub> en los 4 municipios de estudio indicaron que metales como el mercurio, el paladio, el plomo, el bario y el cadmio estuvieron por debajo del límite de cuantificación (<LOQ) en más del 70% de las muestras en todos los municipios. El cromo en Lasarte, el manganeso en Lasarte y Urretxu, el arsénico en Lasarte, Usurbil y Urretxu y el níquel en Lasarte, Usurbil y Urretxu estuvieron también <LOQ en más del 70% de las muestras.

En la zona control (tabla 4), las concentraciones de los distintos metales asociados a PM<sub>2.5</sub> fueron mayores en Ordizia en comparación con los de Urretxu excepto para el selenio, cuyos niveles fueron similares en los dos municipios de la zona de control. Se observaron 2 picos en Ordizia, en los periodos de octubre 2017-febrero 2018 y diciembre 2018-mayo 2019, en los que el plomo, el níquel, el manganeso, el hierro, el cromo, el cobre, el cobalto, el cinc, el cadmio y el arsénico aumentaron mostrando patrones similares. Además, se observaron niveles de Ni en PM<sub>2.5</sub> de 26.45 ng/m<sup>3</sup>, superiores al límite legal de Ni en PM<sub>10</sub>. Se realizó una estimación de la concentración de Ni en PM<sub>10</sub> a partir de los valores en PM<sub>2.5</sub>, utilizando como referencia las correlaciones PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> observadas en 2014 en la estación Ambiental de M<sup>a</sup> Díaz (Bilbao) situada en medio urbano mediante la siguiente conversión: Ni en PM<sub>2.5</sub> = Ni en PM<sub>10</sub>\*0.5095. Utilizando la conversión arriba señalada, la estimación del valor de medio del Ni en PM<sub>10</sub> fue de 54.91 ng/m<sup>3</sup>, superior al establecido en la Directiva Europea para PM<sub>10</sub> de 20 ng/m<sup>3</sup>. Los niveles medios del resto de metales legislados para PM<sub>10</sub> (plomo, arsénico y cadmio) estuvieron por debajo del límite para PM<sub>10</sub>.

En cuanto a la zona expuesta, los valores (media[IC95%]) de Cr, Mn, Co, Ni, Se y Pa fueron menores en Lasarte en comparación con Usurbil (Cr: 2.97 ng/m<sup>3</sup> [2.81;3.14] vs. 4.10 ng/m<sup>3</sup>[3.78;4.43]; Mn: 5.23ng/m<sup>3</sup>[4.96;5.51] vs. 7.46 ng/m<sup>3</sup>[6.77;8.14]; Co: 0.04 ng/m<sup>3</sup>[0.04;0.05] vs. 0.15 ng/m<sup>3</sup>[0.13;0.17]; Ni: 2.23 ng/m<sup>3</sup>[2.15;2.31] vs. 2.63 ng/m<sup>3</sup>[2.48;2.78]; Se: 0.33 ng/m<sup>3</sup>[0.31;0.34] vs. 0.64 ng/m<sup>3</sup>[0.57;0.71]; Pa: 0.02 ng/m<sup>3</sup>[0.02;0.02] vs. 0.02 ng/m<sup>3</sup>[0.02;0.03]). Al contrario, el nivel de Ce fue mayor en Lasarte (0.09 ng/m<sup>3</sup>[0.09;0.10] en Lasarte vs. 0.08 ng/m<sup>3</sup>[0.07;0.09] en Usurbil).

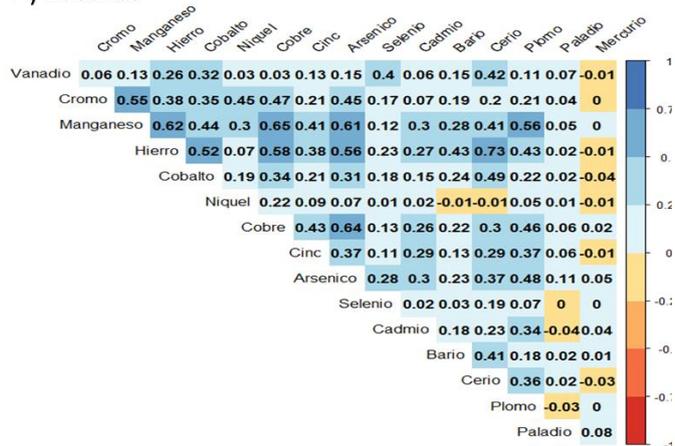
En relación con la comparación entre las zonas, las concentraciones de todos los metales medidos fueron mayores en Ordizia que en la zona expuesta excepto en el caso del vanadio, cuyos valores fueron similares.

Se pudo observar una alta correlación entre metales relacionados con la industria metalúrgica (hierro, cromo, manganeso, níquel, cobalto y cobre) en Ordizia (figura 3).

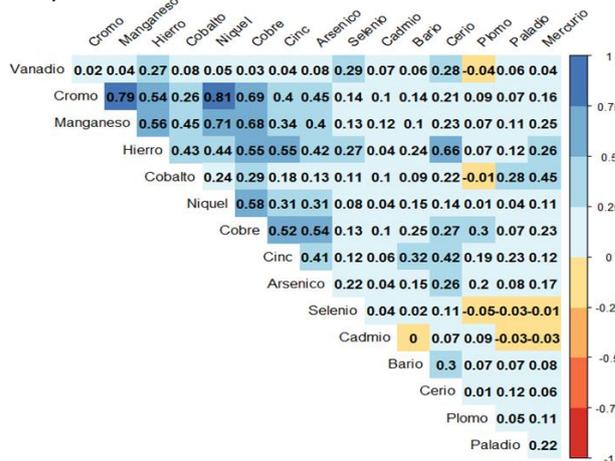
**Tabla 4.** Comparación entre niveles de contaminantes analizados en la zona expuesta (Lasarte vs. Usurbil), la zona control (Ordizia vs. Urretxu) y la comparación entre la zona expuesta y la zona control durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2019. Los p-valores estadísticamente significativos (<0.05) se indican en negrita.

Media (IC95%)	Zona expuesta			Zona control			Zona expuesta	p* (Zona expuesta vs. Ordizia)	p* (Zona expuesta vs. Urretxu)
	Lasarte	Usurbil	p*	Ordizia	Urretxu	p*			
PM <sub>2,5</sub> µg/m <sup>3</sup>	9.56 [9.22;9.89]	10.58 [10.09;11.07]	0,005	12.20 [11.77;12.63]	10.15 [9.67;10.62]	<b>&lt;0.001</b>	10.01 [9.72;10.29]	<b>&lt;0.001</b>	0,957
<b>METALES</b>									
Vanadio PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.85 [0.79;0.91]	0.86 [0.79;0.93]	0,828	0.78 [0.73;0.82]	0.64 [0.58;0.69]	<b>&lt;0.001</b>	0.85 [0.81;0.90]	0,546	<b>&lt;0.001</b>
Cromo PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	2.97 [2.81;3.14]	4.10 [3.78;4.43]	<b>&lt;0.001</b>	40.22 [36.22;44.23]	4.25 [3.90;4.60]	<b>&lt;0.001</b>	3.45 [3.28;3.62]	<b>&lt;0.001</b>	<b>0,001</b>
Manganeso PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	5.23 [4.96;5.51]	7.46 [6.77;8.14]	<b>&lt;0.001</b>	38.93 [35.42;42.44]	6.65 [6.17;7.13]	<b>&lt;0.001</b>	6.16 [5.83;6.50]	<b>&lt;0.001</b>	0,758
Hierro PM <sub>2,5</sub> µg/m <sup>3</sup>	0.10 [0.09;0.10]	0.10 [0.10;0.11]	0,837	0.39 [0.36;0.41]	0.12 [0.11;0.13]	<b>&lt;0.001</b>	0.10 [0.10;0.11]	<b>&lt;0.001</b>	<b>0,001</b>
Cobalto PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.04 [0.04;0.05]	0.15 [0.13;0.17]	<b>&lt;0.001</b>	0.32 [0.29;0.35]	0.05 [0.05;0.05]	<b>&lt;0.001</b>	0.09 [0.08;0.10]	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
Níquel PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	2.23 [2.15;2.31]	2.63 [2.48;2.78]	<b>&lt;0.001</b>	26.45 [23.63;29.27]	2.73 [2.55;2.91]	<b>&lt;0.001</b>	2.40 [2.32;2.48]	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
Cobre PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	4.98 [4.61;5.34]	4.57 [4.19;4.95]	0,235	37.71 [34.73;40.69]	5.55 [5.08;6.01]	<b>&lt;0.001</b>	4.81 [4.54;5.07]	<b>&lt;0.001</b>	<b>0,006</b>
Cinc PM <sub>2,5</sub> µg/m <sup>3</sup>	0.06 [0.06;0.07]	0.07 [0.06;0.07]	0,151	0.15 [0.14;0.16]	0.04 [0.03;0.04]	<b>&lt;0.001</b>	0.06 [0.06;0.07]	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
Arsénico PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.28 [0.26;0.30]	0.27 [0.26;0.29]	0,685	0.85 [0.79;0.91]	0.27 [0.26;0.29]	<b>&lt;0.001</b>	0.28 [0.27;0.29]	<b>&lt;0.001</b>	0,937
Selenio PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.33 [0.31;0.34]	0.64 [0.57;0.71]	<b>&lt;0.001</b>	0.34 [0.32;0.36]	0.32 [0.31;0.34]	0,648	0.46 [0.43;0.49]	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
Cadmio PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.22 [0.21;0.23]	0.23 [0.22;0.24]	0,541	0.41 [0.38;0.44]	0.21 [0.20;0.21]	<b>&lt;0.001</b>	0.23 [0.22;0.23]	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
Bario PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	2.49 [2.31;2.67]	2.83 [2.50;3.16]	0,612	2.65 [2.53;2.78]	2.42 [2.27;2.58]	<b>&lt;0.001</b>	2.63 [2.46;2.81]	<b>0,001</b>	0,115
Cerio PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.09 [0.09;0.10]	0.08 [0.07;0.09]	<b>&lt;0.001</b>	0.10 [0.09;0.10]	0.12 [0.10;0.13]	<b>0,004</b>	0.09 [0.08;0.09]	<b>0,025</b>	<b>&lt;0.001</b>
Plomo PM <sub>2,5</sub> µg/m <sup>3</sup>	0.01 [0.01;0.01]	0.01 [0.01;0.01]	0,224	0.02 [0.02;0.02]	0.01 [0.01;0.01]	<b>&lt;0.001</b>	0.01 [0.01;0.01]	<b>&lt;0.001</b>	0,155
Paladio PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.02 [0.02;0.02]	0.02 [0.02;0.03]	<b>&lt;0.001</b>	0.03 [0.02;0.03]	0.02 [0.02;0.02]	<b>&lt;0.001</b>	0.02 [0.02;0.02]	<b>&lt;0.001</b>	<b>0,037</b>
Mercurio PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.04 [0.04;0.04]	0.04 [0.04;0.04]	0,408	0.07 [0.05;0.09]	0.04 [0.04;0.04]	<b>0,001</b>	0.04 [0.04;0.04]	<b>&lt;0.001</b>	<b>0,004</b>
<b>HAPs</b>									
Naftaleno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.06 [0.05;0.06]	0.06 [0.06;0.07]	<b>0,015</b>	0.06 [0.05;0.06]	0.06 [0.06;0.07]	<b>&lt;0.001</b>	0.06 [0.06;0.06]	0,722	<b>&lt;0.001</b>
Acenafteno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.05 [0.05;0.05]	0.05 [0.05;0.05]	-	0.05 [0.05;0.05]	0.05 [0.05;0.05]	0,337	0.05 [0.05;0.05]	0,177	-
Fluoreno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.05 [0.05;0.05]	0.05 [0.05;0.05]	-	0.05 [0.05;0.05]	0.05 [0.05;0.05]	0,631	0.05 [0.05;0.05]	<b>0,019</b>	0,005
Fenantreno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.08 [0.08;0.08]	0.07 [0.07;0.07]	<b>0,009</b>	0.08 [0.08;0.09]	0.07 [0.07;0.07]	<b>&lt;0.001</b>	0.08 [0.07;0.08]	<b>&lt;0.001</b>	0,309
Antraceno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.05 [0.05;0.05]	0.05 [0.05;0.05]	0,330	0.05 [0.05;0.05]	0.05 [0.05;0.05]	-	0.05 [0.05;0.05]	0,460	0,478
Fluoranteno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.06 [0.06;0.06]	0.06 [0.06;0.07]	0,485	0.07 [0.06;0.07]	0.05 [0.05;0.06]	<b>&lt;0.001</b>	0.06 [0.06;0.06]	<b>0,006</b>	<b>0,000</b>
Pireno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.06 [0.06;0.06]	0.06 [0.06;0.07]	0,914	0.07 [0.07;0.08]	0.06 [0.06;0.07]	<b>&lt;0.001</b>	0.06 [0.06;0.07]	<b>&lt;0.001</b>	0,693
Benzo(a)antraceno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.06 [0.06;0.06]	0.06 [0.06;0.07]	0,874	0.07 [0.07;0.08]	0.06 [0.06;0.06]	<b>&lt;0.001</b>	0.06 [0.06;0.06]	<b>&lt;0.001</b>	0,144
Criseno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.07 [0.07;0.08]	0.07 [0.07;0.08]	0,259	0.08 [0.08;0.09]	0.06 [0.06;0.07]	<b>&lt;0.001</b>	0.07 [0.07;0.08]	<b>&lt;0.001</b>	<b>0,015</b>
Benzo(b)fluoranteno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.12 [0.11;0.13]	0.15 [0.13;0.16]	0,301	0.17 [0.16;0.19]	0.12 [0.11;0.13]	<b>&lt;0.001</b>	0.13 [0.12;0.14]	<b>&lt;0.001</b>	0,985
Benzo(k)fluoranteno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.07 [0.06;0.07]	0.08 [0.07;0.09]	<b>0,023</b>	0.09 [0.08;0.10]	0.07 [0.06;0.07]	<b>&lt;0.001</b>	0.08 [0.07;0.08]	<b>0,008</b>	0,064
Benzo(a)pireno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.10 [0.09;0.11]	0.12 [0.10;0.13]	0,093	0.17 [0.15;0.19]	0.11 [0.10;0.12]	<b>&lt;0.001</b>	0.11 [0.10;0.12]	<b>&lt;0.001</b>	0,400
Dibenzo(a,h)antraceno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.06 [0.06;0.06]	0.06 [0.06;0.06]	0,242	0.05 [0.05;0.05]	0.05 [0.05;0.05]	<b>0,610</b>	0.06 [0.06;0.06]	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
Benzo(g,h,i)perileno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.14 [0.12;0.15]	0.34 [0.27;0.40]	<b>&lt;0.001</b>	0.21 [0.19;0.23]	0.17 [0.15;0.19]	<b>0,044</b>	0.23 [0.20;0.27]	0,559	<b>0,003</b>
Indeno(1,2,3-c,d)pireno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.10 [0.09;0.11]	0.16 [0.14;0.18]	<b>&lt;0.001</b>	0.15 [0.14;0.17]	0.13 [0.11;0.14]	0,087	0.13 [0.12;0.14]	0,137	0,599
Acenaftileno PM <sub>2,5</sub> ng/m <sup>3</sup>	0.10 [0.10;0.10]	0.10 [0.10;0.10]	0,091	0.10 [0.10;0.10]	0.10 [0.10;0.10]	-	0.10 [0.10;0.10]	0,200	0,218

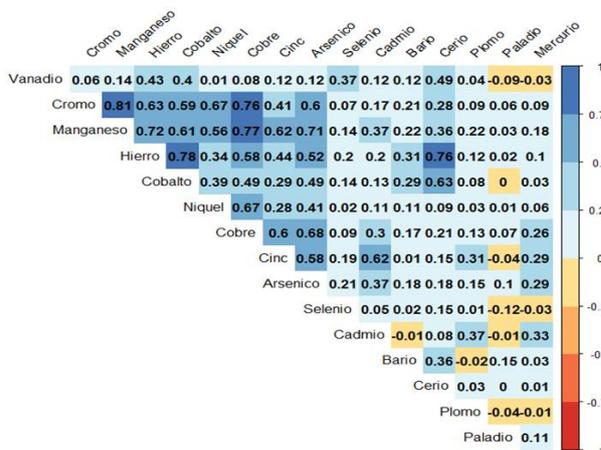
A) Lasarte



B) Usurbil



C) Urretxu



D) Ordizia

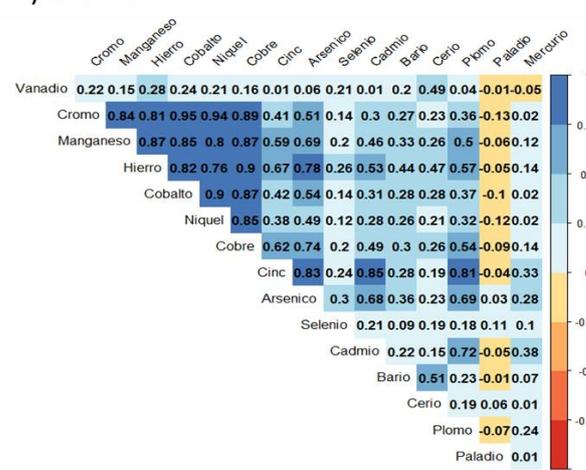


Figura 3. Correlaciones de metales por municipio.

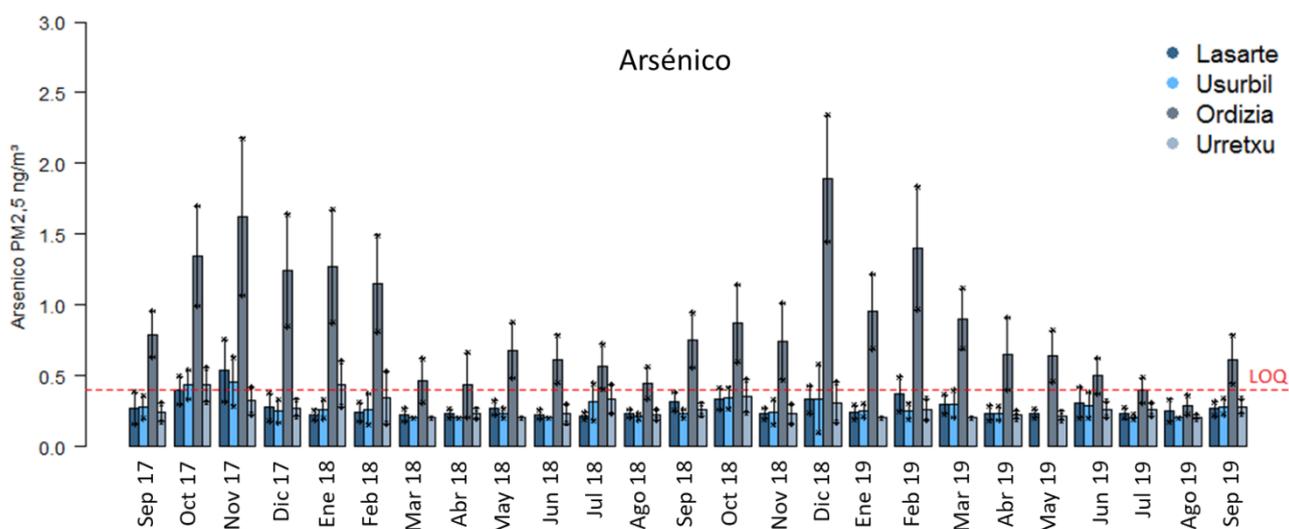


Figura 3. Serie temporal del Arsénico septiembre 2017-septiembre 2019.

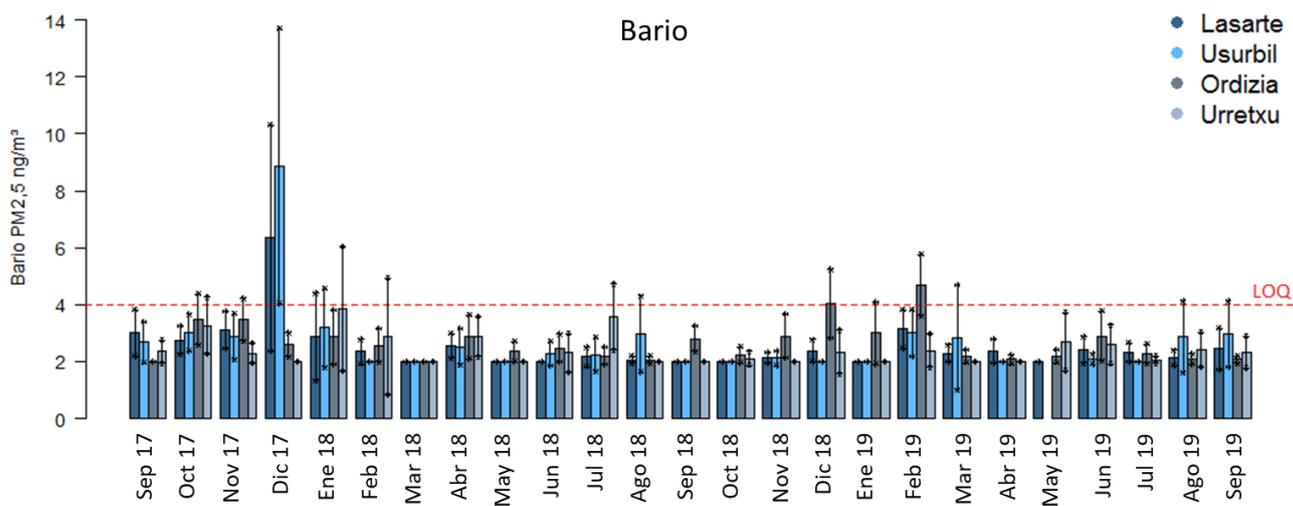


Figura 4. Serie temporal del Bario septiembre 2017-septiembre 2019.

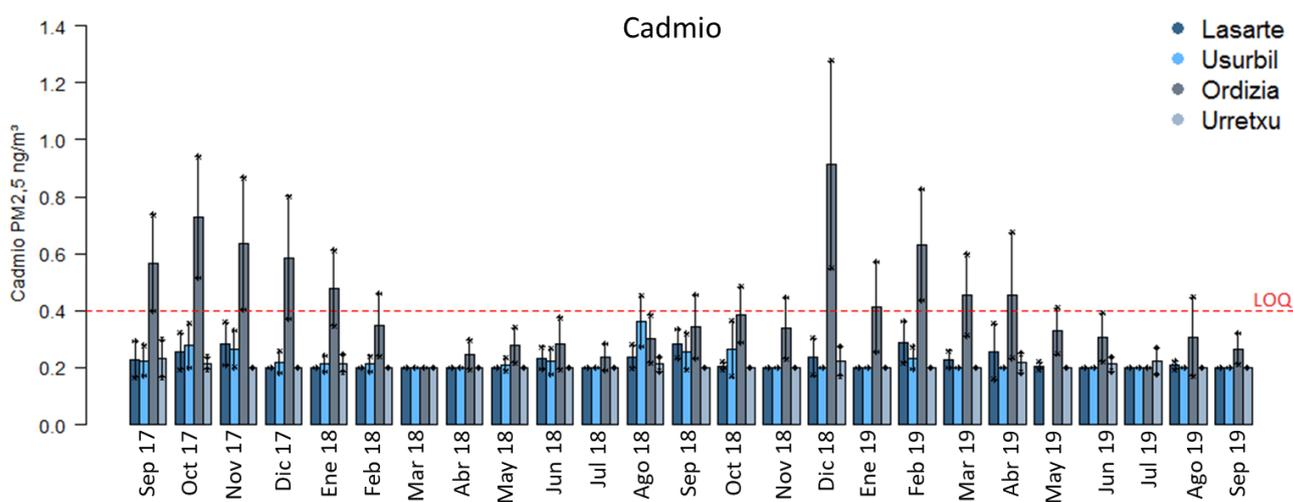
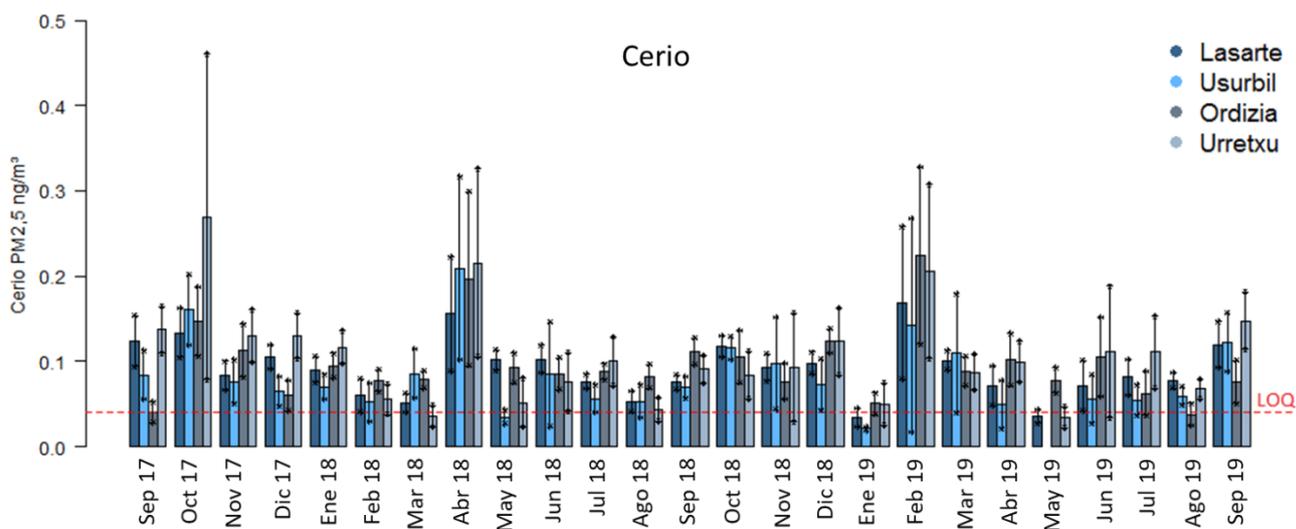
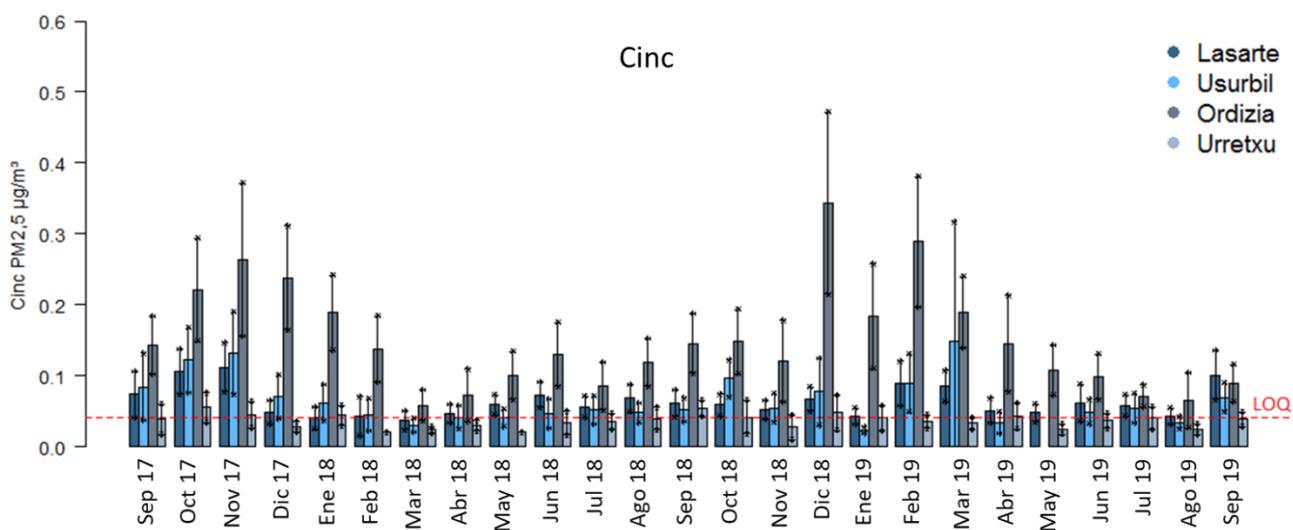


Figura 5. Serie temporal del Cadmio septiembre 2017-septiembre 2019.



**Figura 6.** Serie temporal del Cerio septiembre 2017-septiembre 2019.



**Figura 7.** Serie temporal del Cinc septiembre 2017-septiembre 2019.

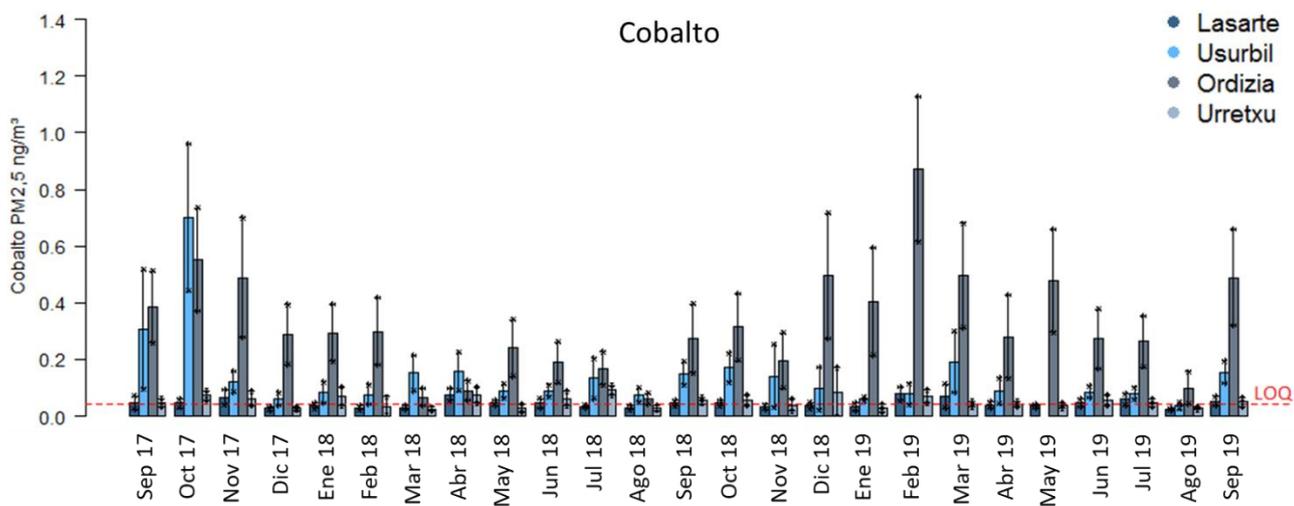


Figura 8. Serie temporal del Cobalto septiembre 2017-septiembre 2019.

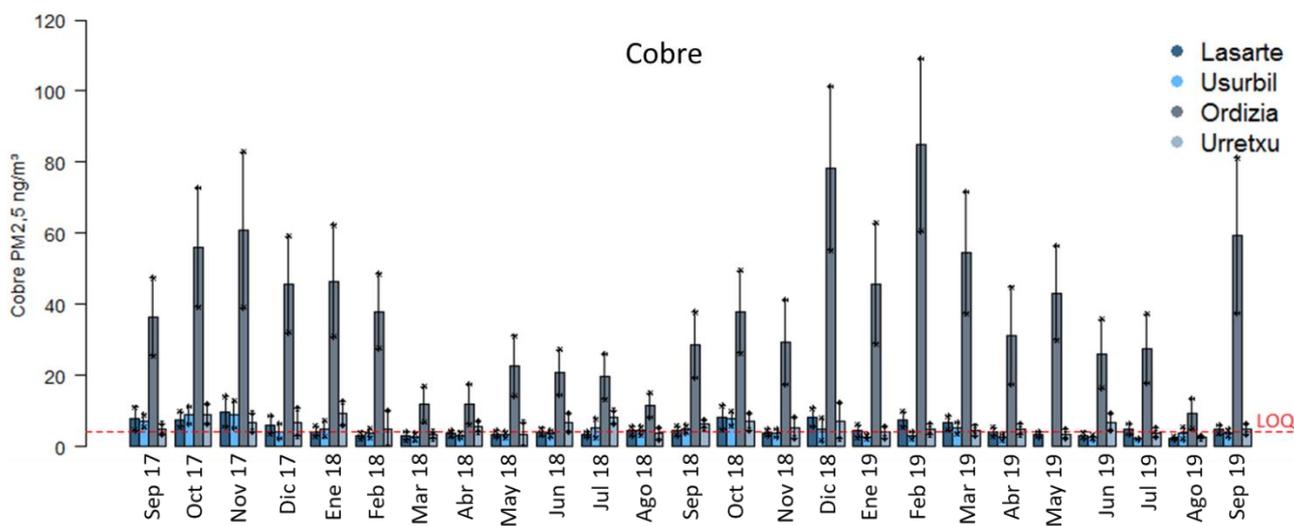


Figura 9. Serie temporal del Cobre septiembre 2017-septiembre 2019.

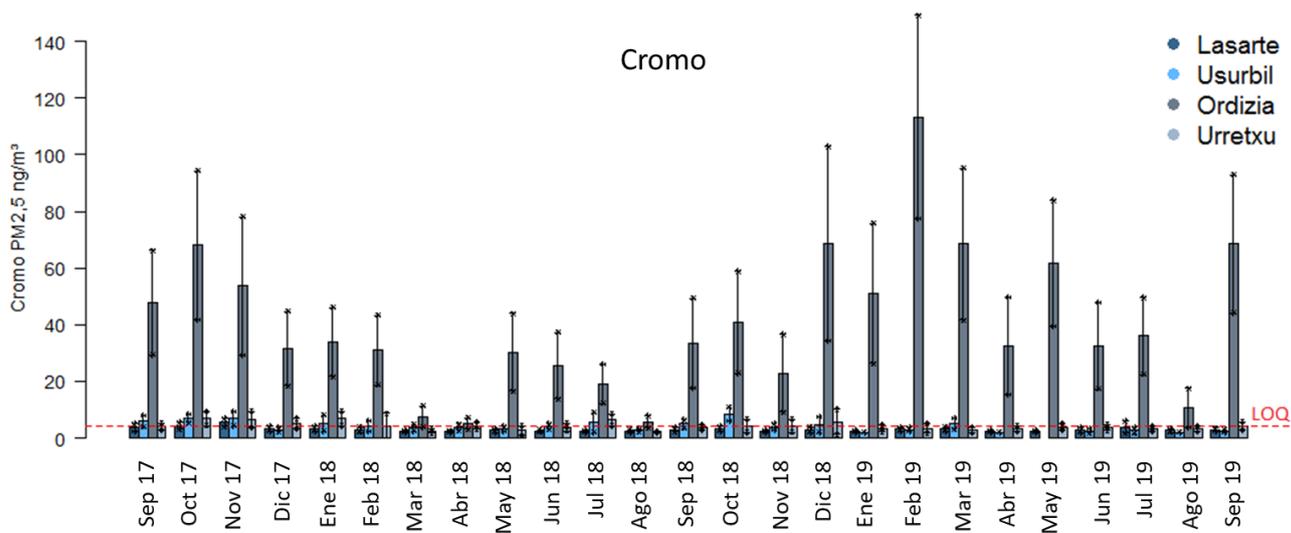


Figura 10. Serie temporal del Cromo septiembre 2017-septiembre 2019.

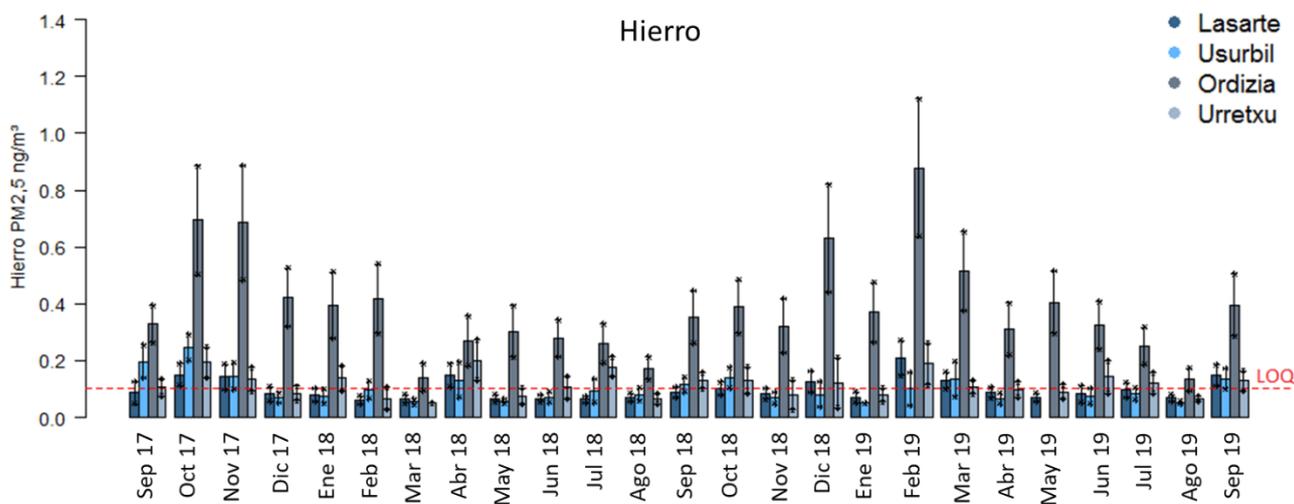


Figura 11. Serie temporal del Hierro septiembre 2017-septiembre 2019.

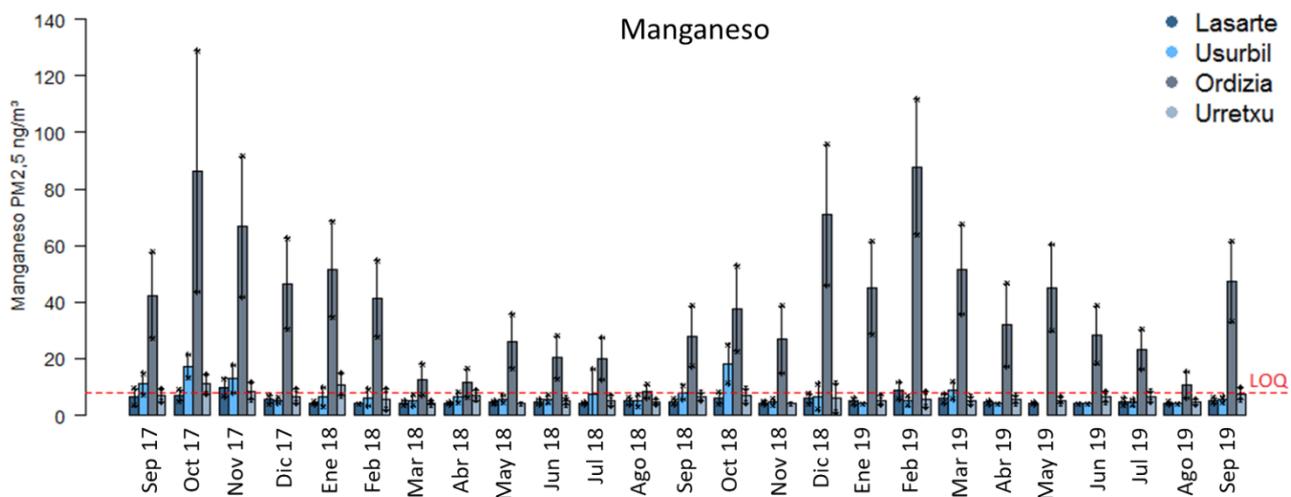


Figura 12. Serie temporal del Manganeso septiembre 2017-septiembre 2019.

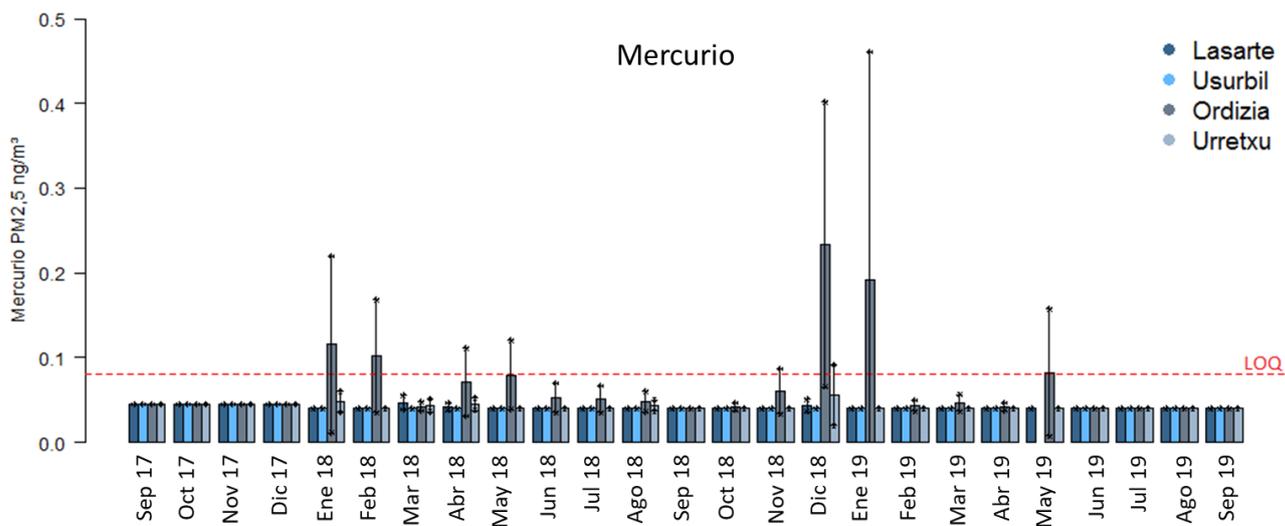


Figura 13. Serie temporal del Mercurio septiembre 2017-septiembre 2019.

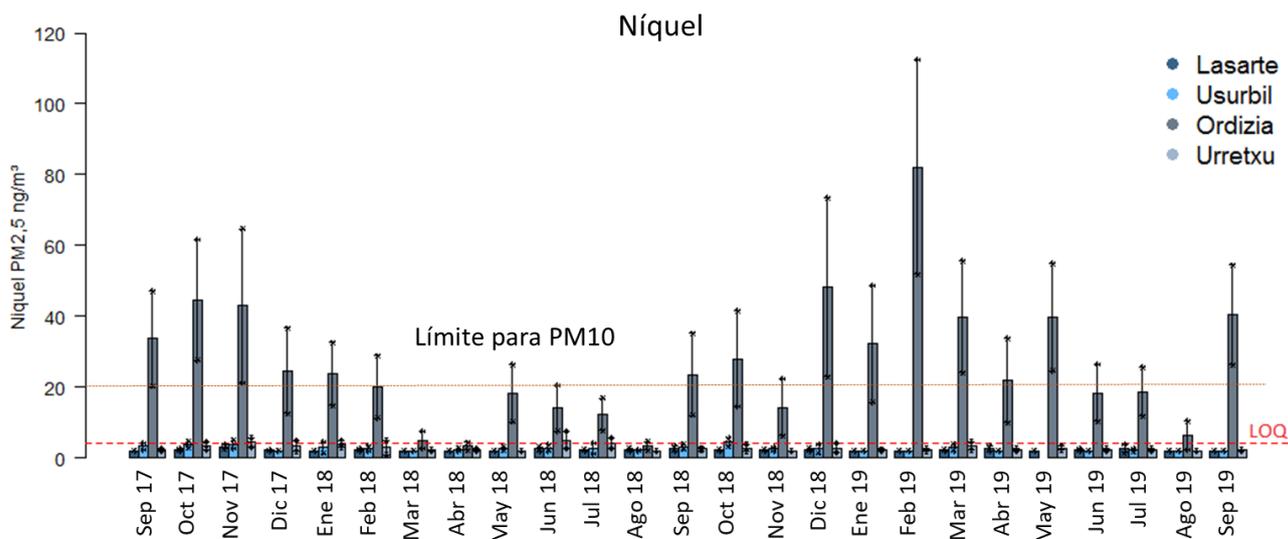


Figura 14. Serie temporal del Níquel septiembre 2017-septiembre 2019.

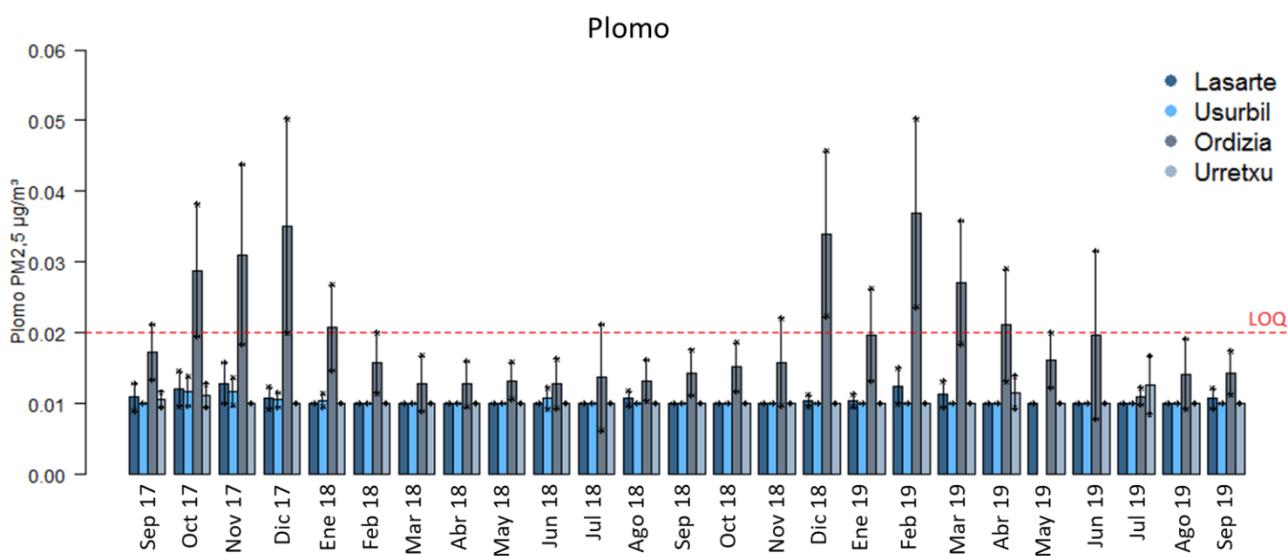


Figura 16. Serie temporal del Plomo septiembre 2017-septiembre 2019.

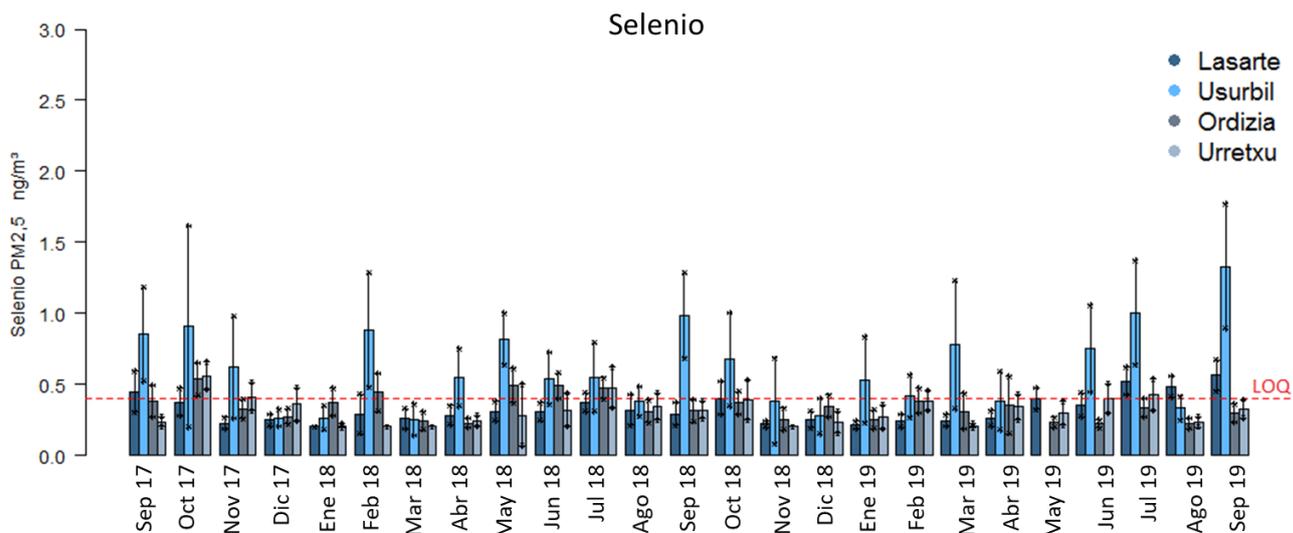


Figura 16. Serie temporal del Selenio septiembre 2017-septiembre 2019.

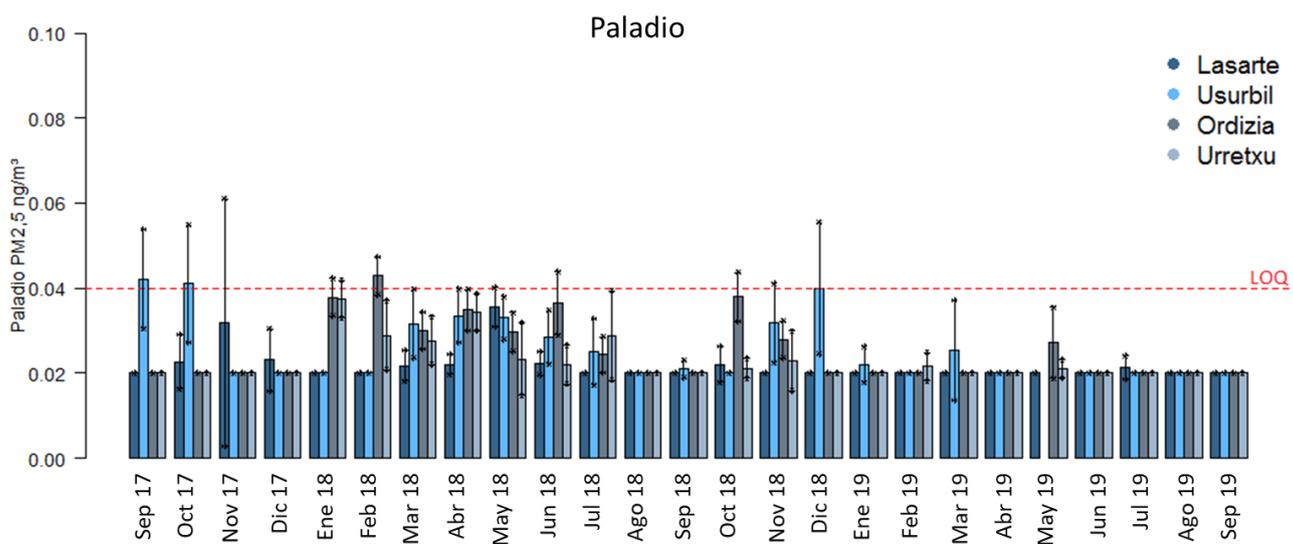
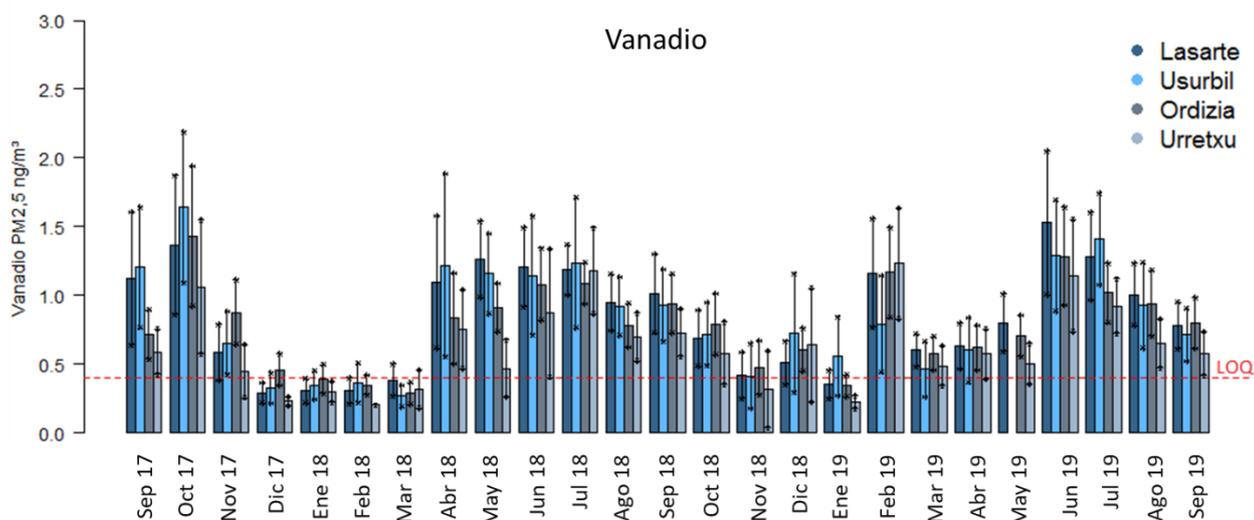


Figura 17. Serie temporal del Paladio septiembre 2017-septiembre 2019.



**Figura 18.** Serie temporal del Vanadio septiembre 2017-septiembre 2019.

### 4.3. HAPs

En total, se determinaron los HAPs asociados a PM<sub>2.5</sub> en 524 días en Lasarte, 500 días en Usurbil, 512 días en Ordizia y 518 días en Urretxu (ver ANEXO 1.2).

En la zona control, la concentración de HAPs (Tabla 5) en Ordizia fue mayor en general comparado con los niveles de Urretxu.

En cuanto a la zona expuesta, los niveles de fenantreno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno fueron mayores en Lasarte comparado con Usurbil (fenantreno: 0.08 ng/m<sup>3</sup> [0.08;0.08] vs. 0.07 ng/m<sup>3</sup> [0.07;0.07]; benzo(k)fluoranteno: 0.07 ng/m<sup>3</sup> [0.06;0.07] vs. 0.08 ng/m<sup>3</sup> [0.07;0.09]; benzo(g,h,i)perileno: 0.14 ng/m<sup>3</sup> [0.12;0.15] vs. 0.34 ng/m<sup>3</sup> [0.27;0.40]; indeno(1,2,3-c,d)pireno: 0.10 ng/m<sup>3</sup> [0.09;0.11] vs. 0.16 ng/m<sup>3</sup> [0.14;0.18]), mientras que se observó el comportamiento contrario en el caso del naftaleno.

La comparación entre los niveles de la zona expuesta y los municipios control indicaron que las concentraciones de HAPs en general fueron mayores en Ordizia en comparación con la zona expuesta.

Se observó un incremento en la concentración de benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, fluoranteno, criseno, pireno y

indeno(1,2,3-c,d)pireno durante el periodo noviembre-febrero tanto en el año 2017 como en el 2018.

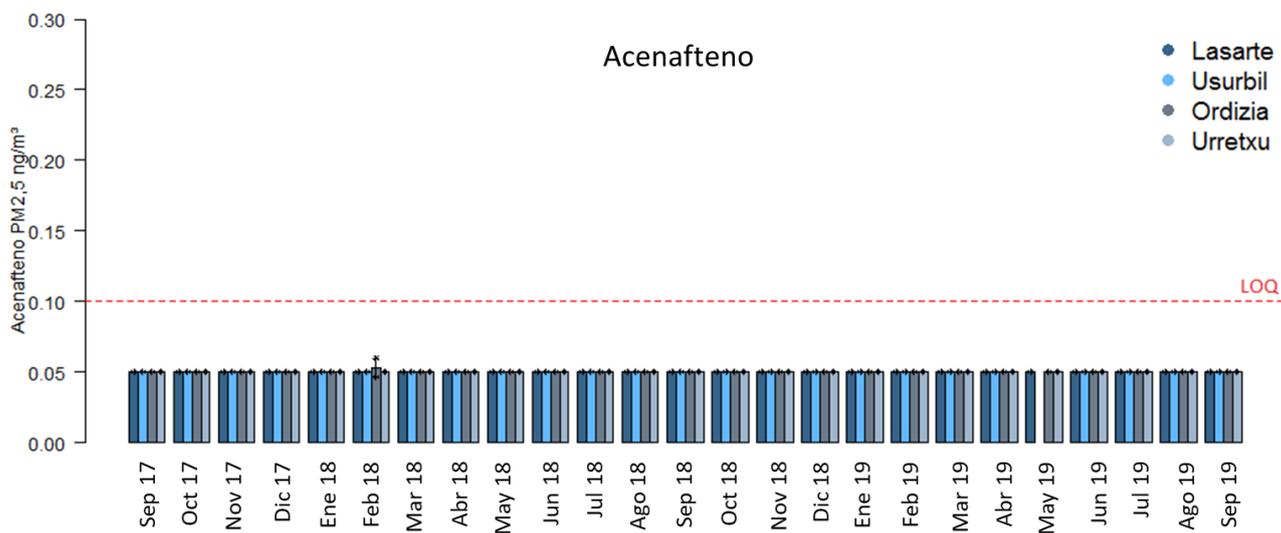


Figura 19. Serie temporal del Acenafteno septiembre 2017-septiembre 2019.

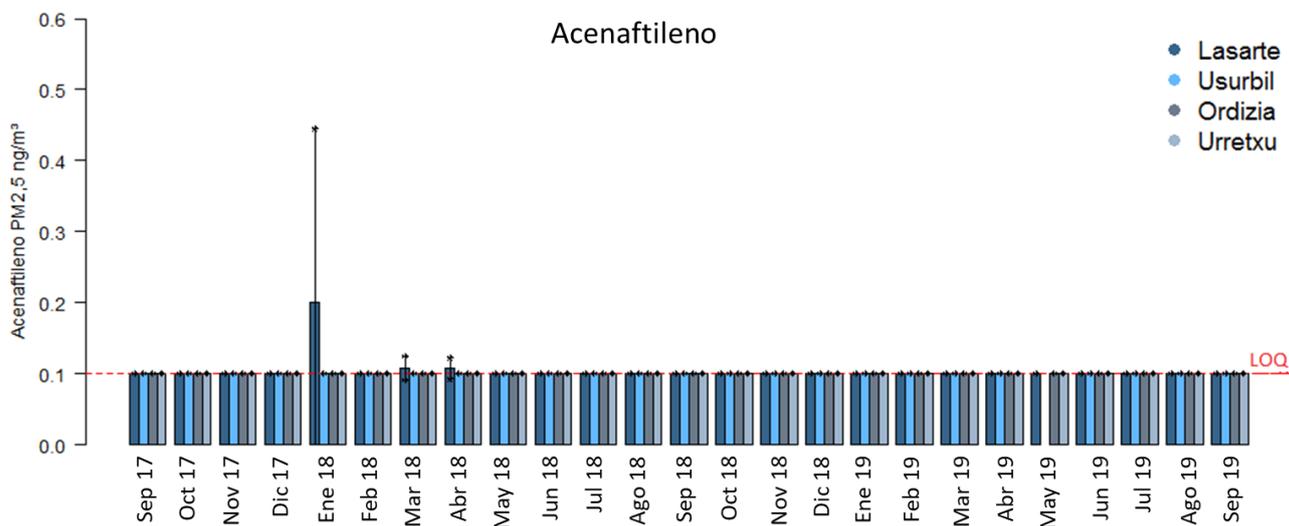
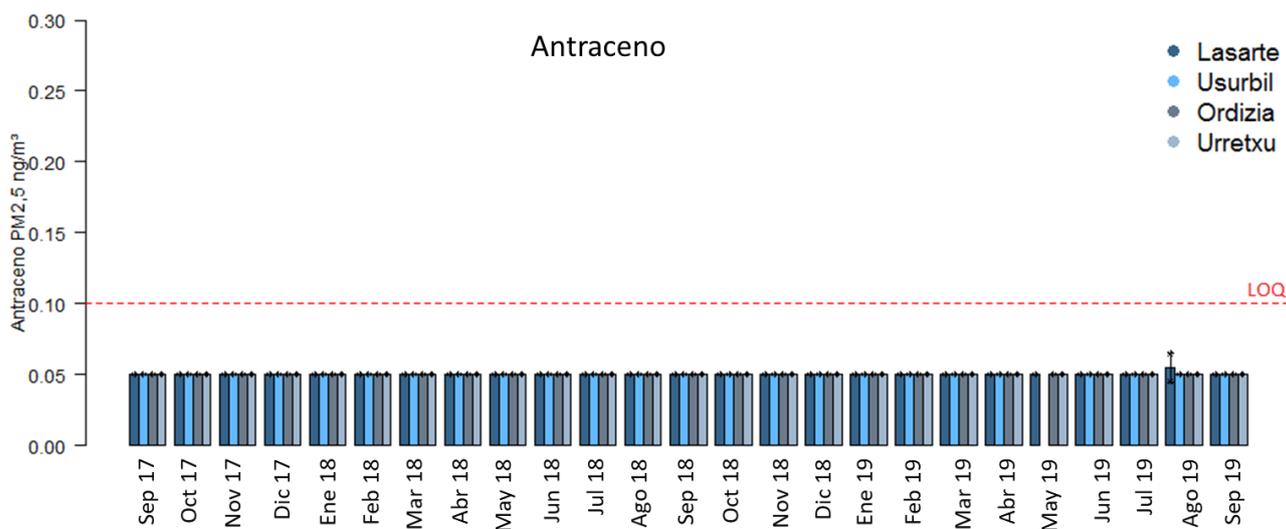
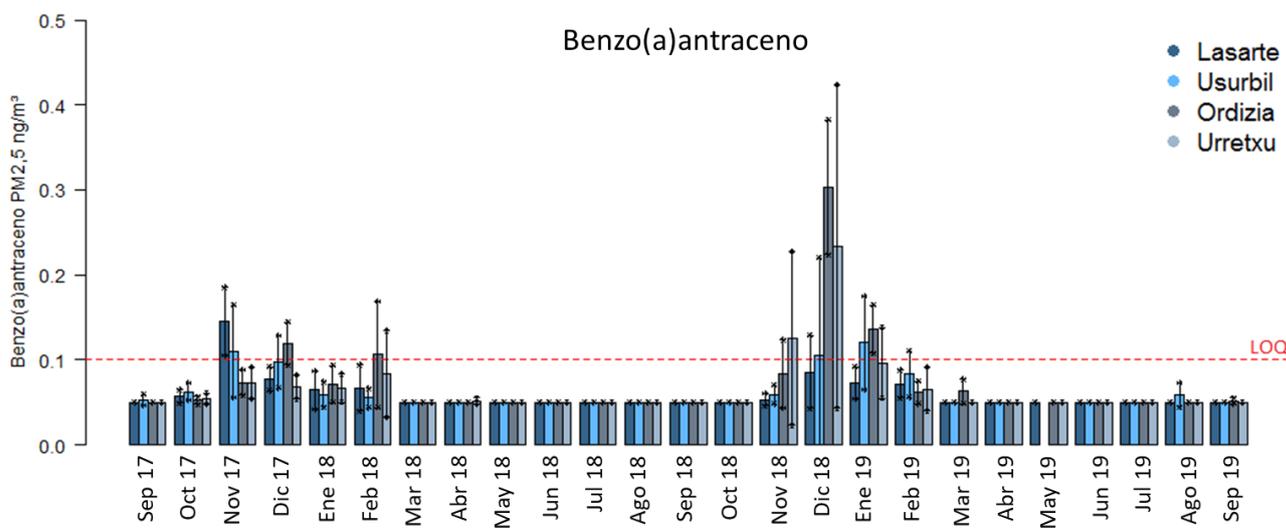


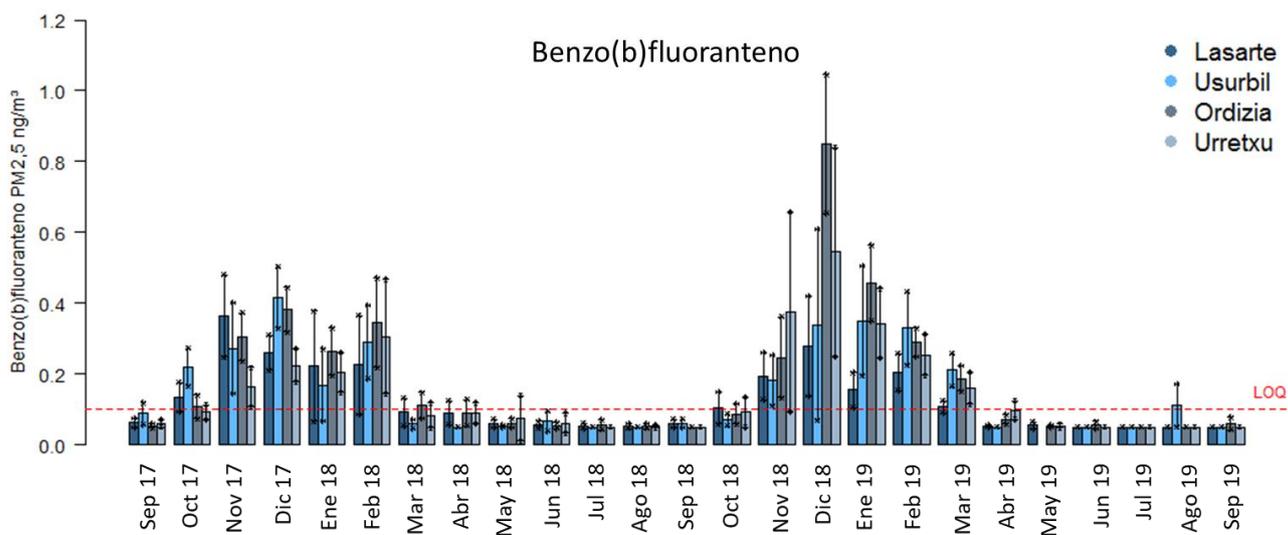
Figura 20. Serie temporal del Acenaftileno septiembre 2017-septiembre 2019.



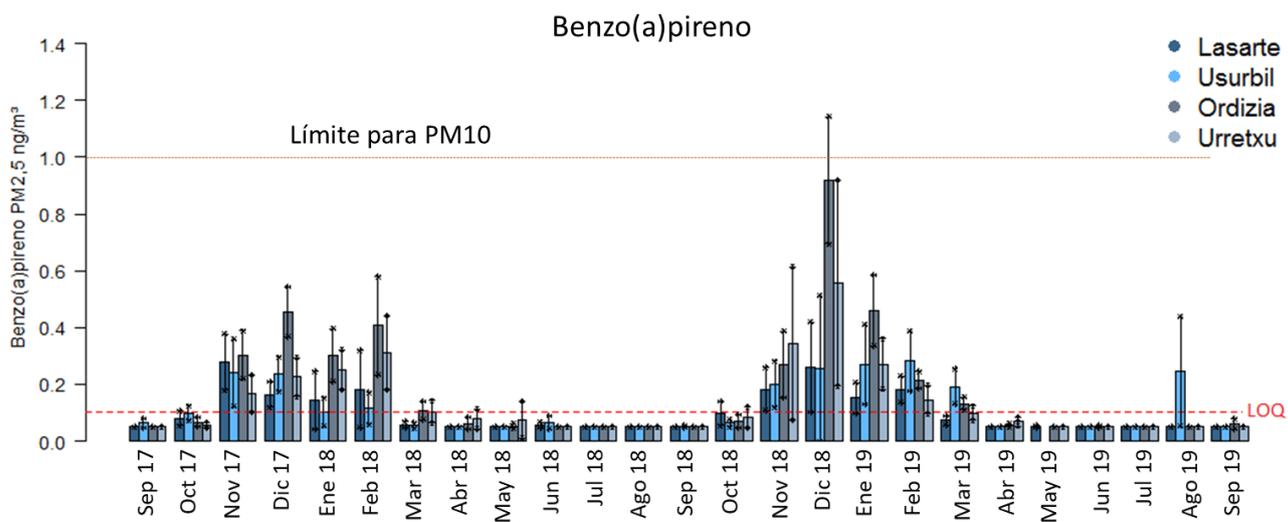
**Figura 21.** Serie temporal del Antraceno septiembre 2017-septiembre 2019.



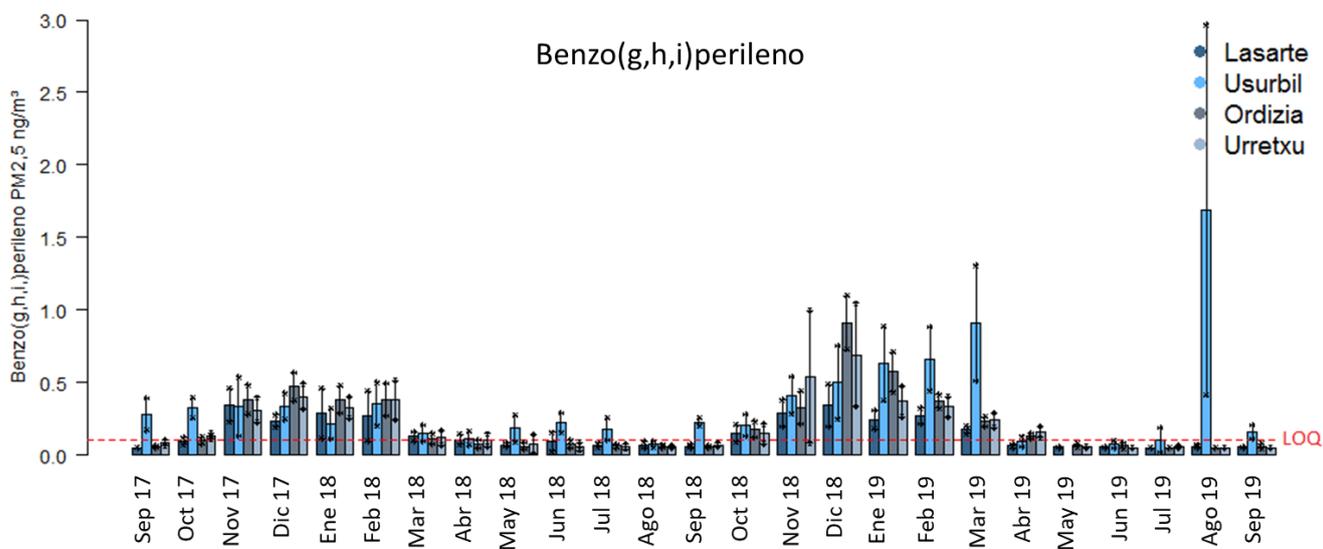
**Figura 22.** Serie temporal del Benzo(a)antraceno septiembre 2017-septiembre 2019.



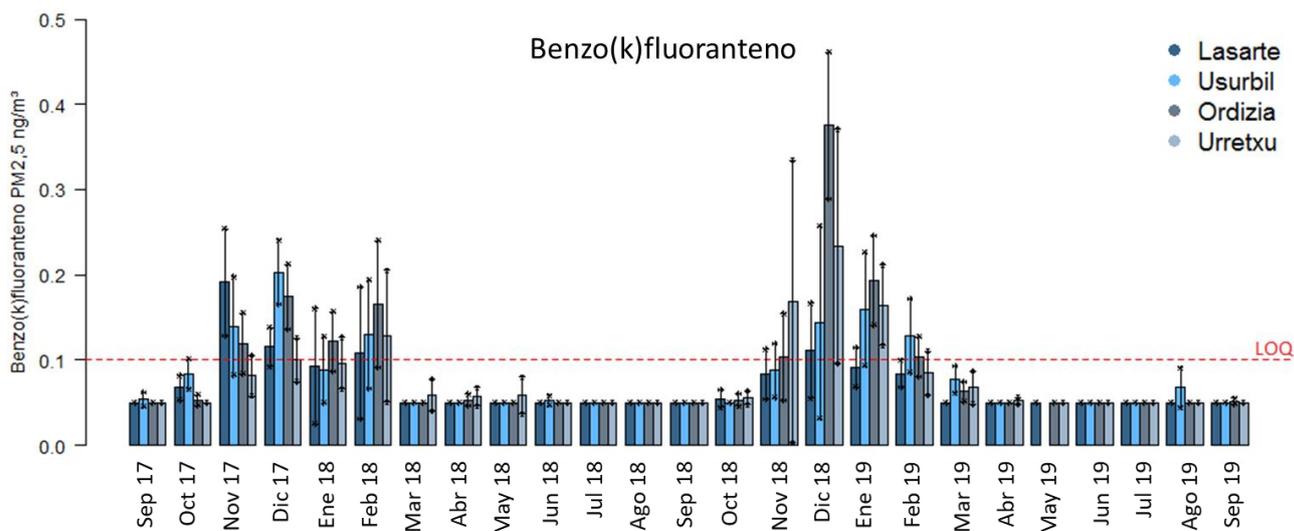
**Figura 23.** Serie temporal del Benzo(b)fluoranteno septiembre 2017-septiembre 2019.



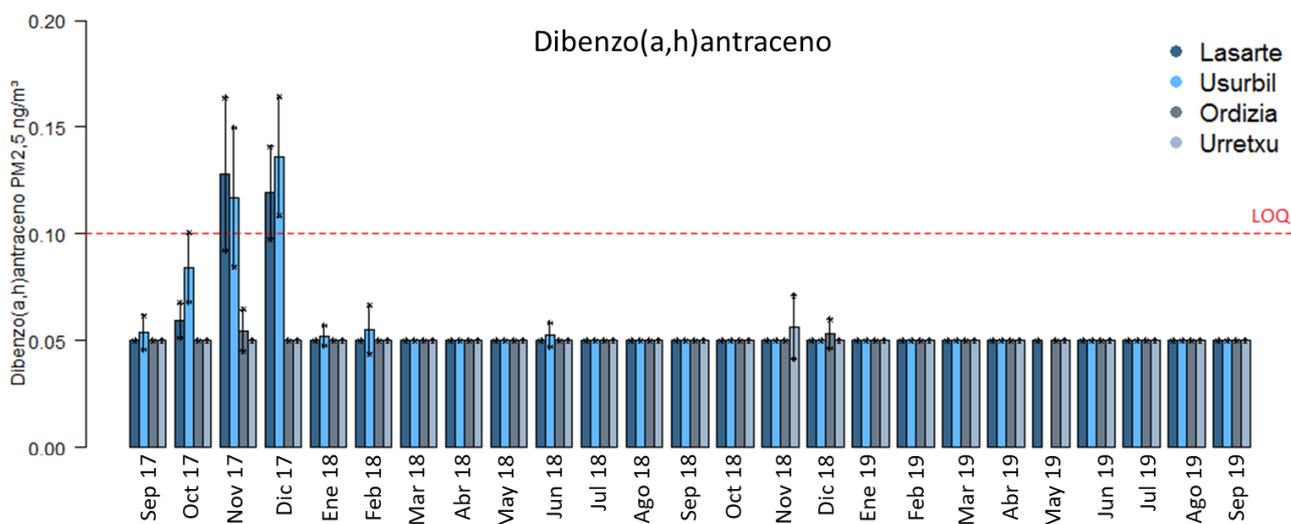
**Figura 24.** Serie temporal del Benzo(a)pireno septiembre 2017-septiembre 2019.



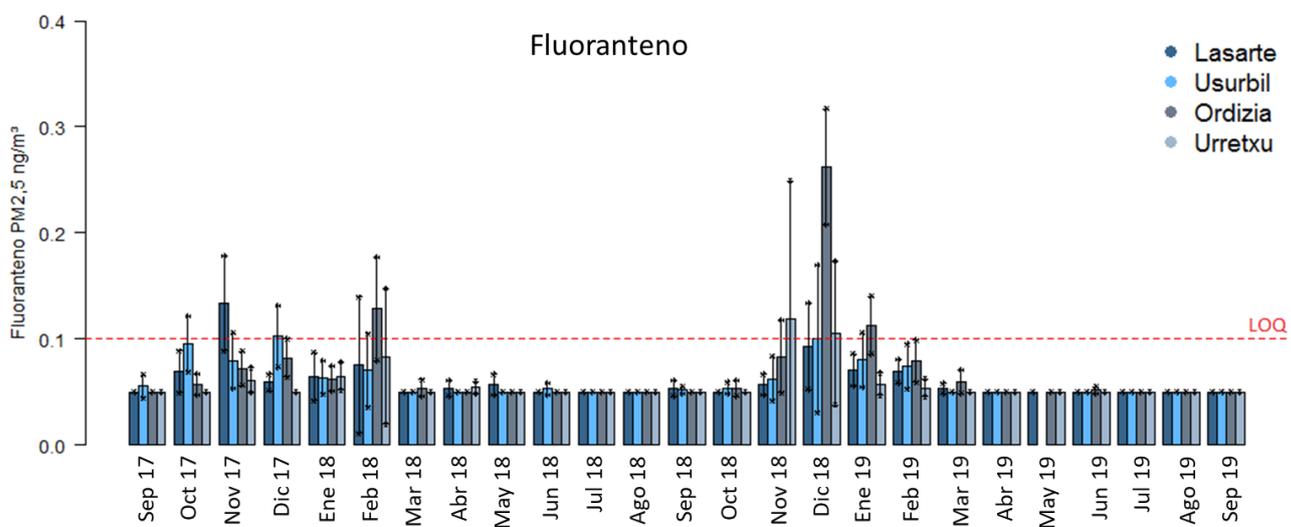
**Figura 25.** Serie temporal del Benzo(g,h,i)perileno septiembre 2017-septiembre 2019.



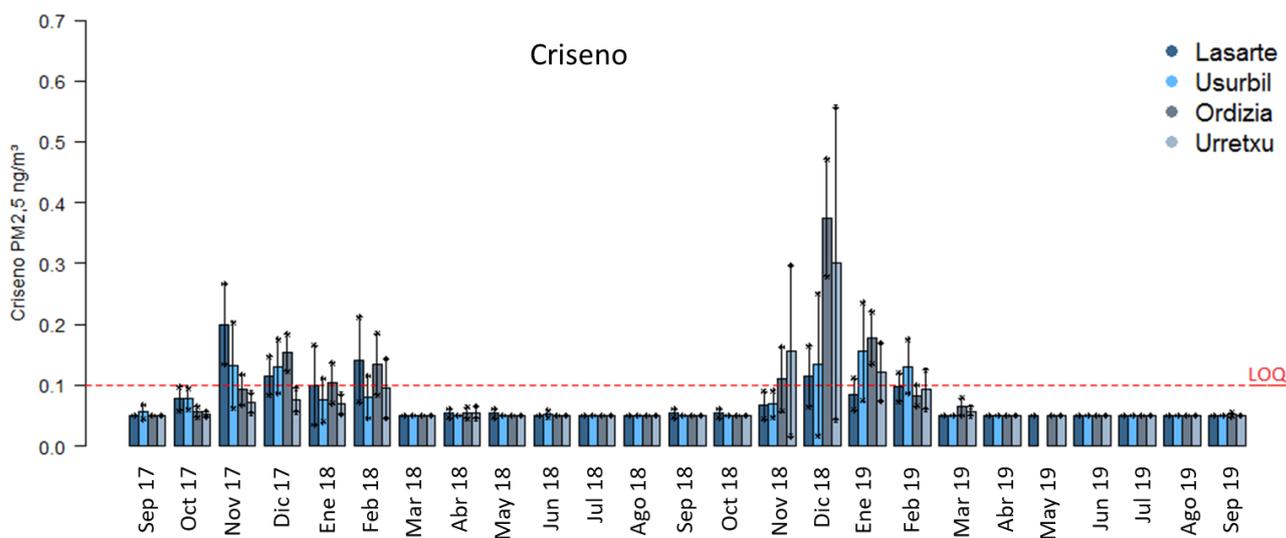
**Figura 26.** Serie temporal del Benzo(k)fluoranteno septiembre 2017-septiembre 2019.



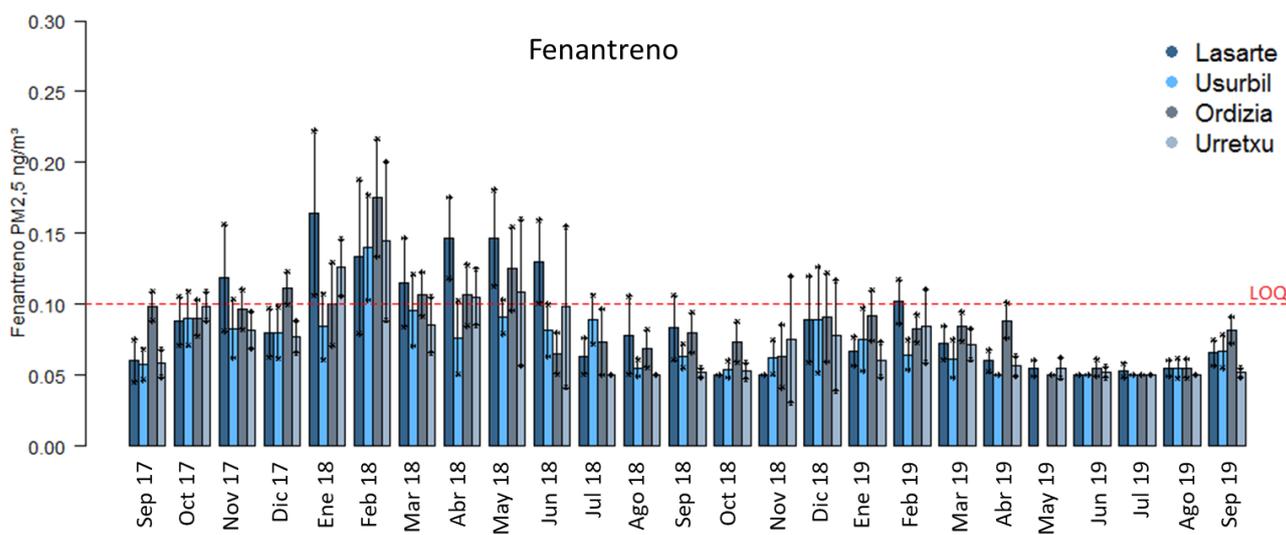
**Figura 27.** Serie temporal del Dibenzo(a,h)antraceno septiembre 2017-septiembre 2019.



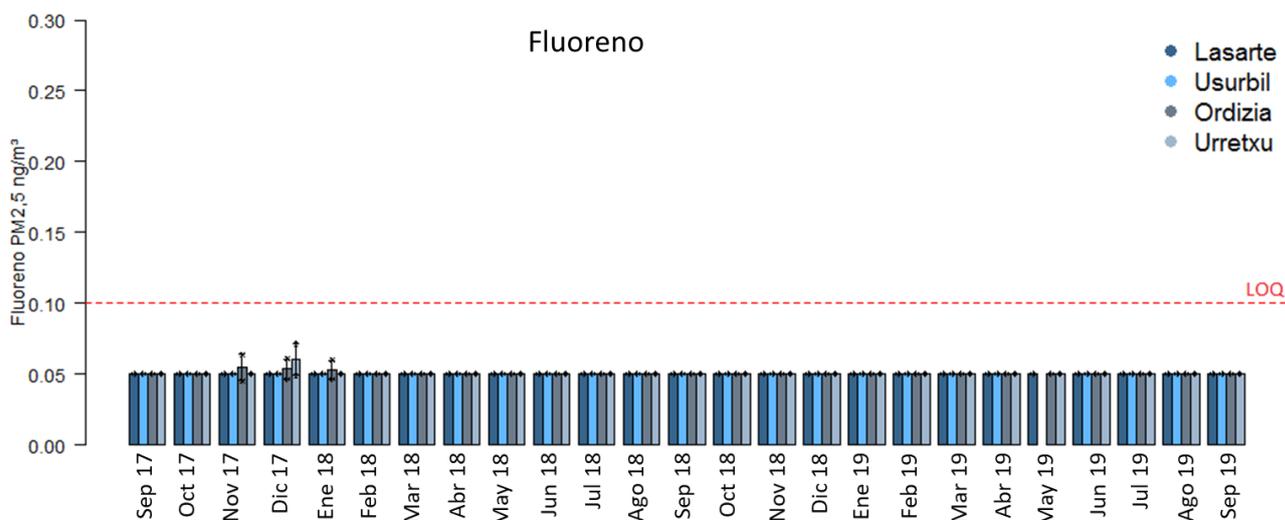
**Figura 28.** Serie temporal del Fluoranteno septiembre 2017-septiembre 2019.



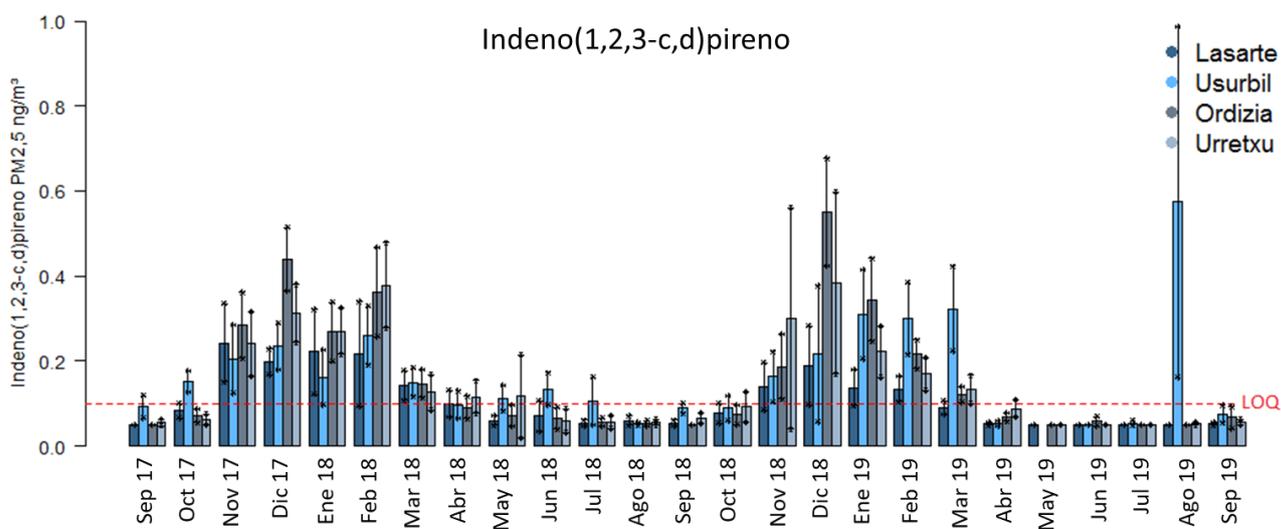
**Figura 29.** Serie temporal del Criseno septiembre 2017-septiembre 2019.



**Figura 30.** Serie temporal del Fenantreno septiembre 2017-septiembre 2019.



**Figura 31.** Serie temporal del Fluoreno septiembre 2017-septiembre 2019.



**Figura 32.** Serie temporal del Indeno(1,2,3-c,d)pireno septiembre 2017-septiembre 2019.

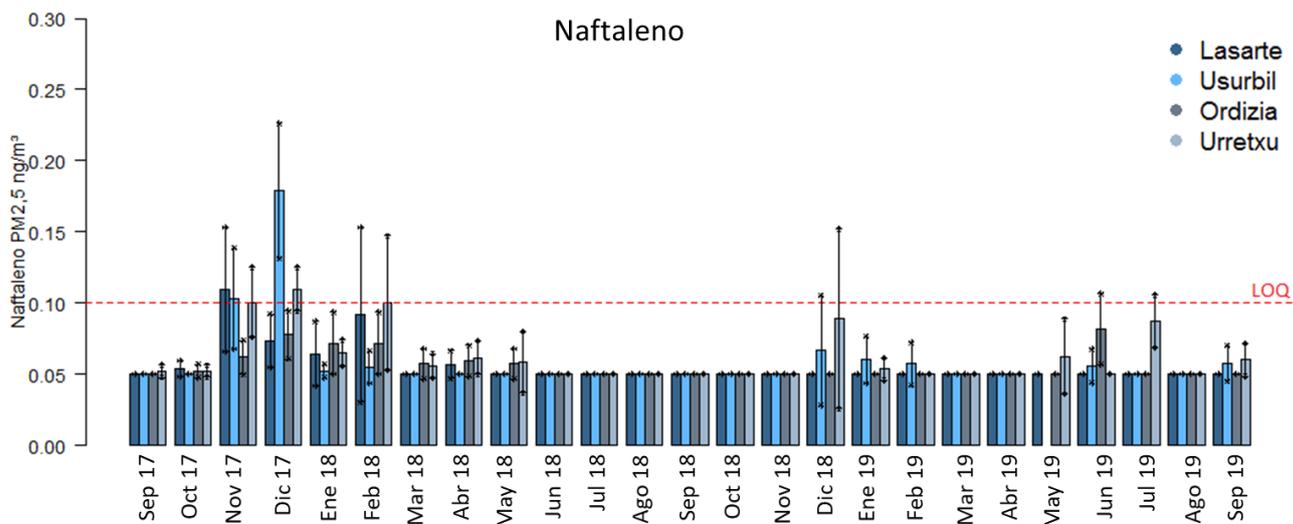


Figura 33. Serie temporal del Naftaleno septiembre 2017-septiembre 2019.

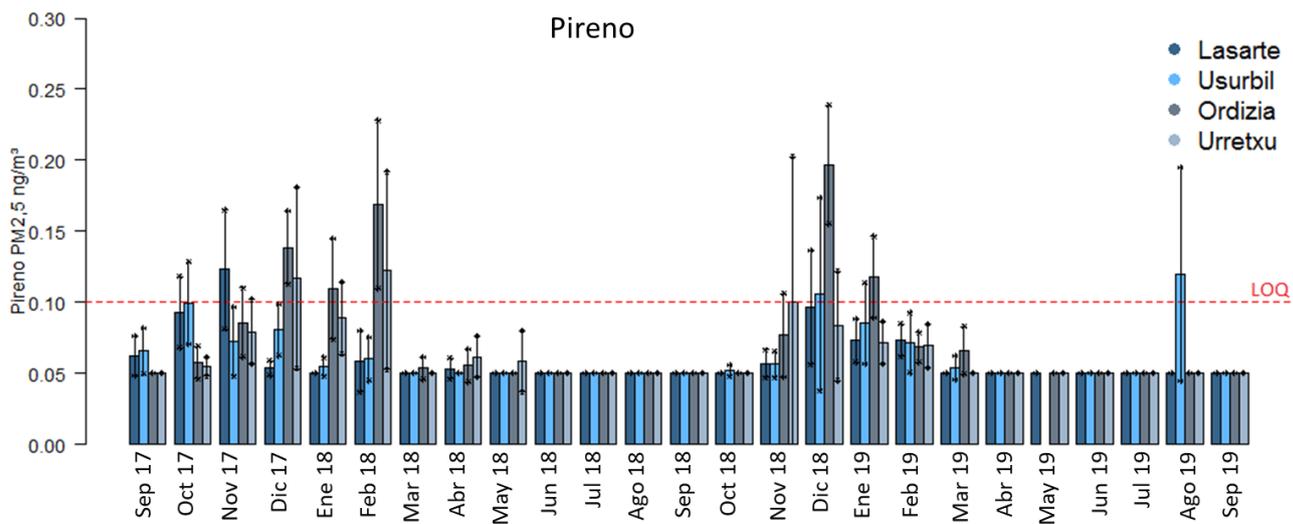


Figura 34. Serie temporal del Pireno septiembre 2017-septiembre 2019.

#### 4.4. PCDD/Fs y PCBs

Se analizaron en total 100 muestras de aire para la determinación de PCDD/Fs y PCBs, 44 en Urretxu y 56 en la zona expuesta (11 en Lasarte y 45 en Usurbil) (ver ANEXO 1.3).

Entre los resultados, se detectó un outlier o valor atípico en cuanto a niveles de PCDD/PCDFs en Usurbil durante el fin de semana del 23-24 de junio de 2018, coincidiendo con la noche de San Juan. La concentración de PCDD/PCDFs en esta muestra alcanzó los 304 fg TEQ/m<sup>3</sup>, un valor 3514,418% mayor que la media para el municipio de Usurbil (informe sobre la muestra en ANEXO 1.5). Los valores de PCBs no fueron más altos en esta muestra en comparación con otros fines de semana en el mismo municipio. Dado el carácter de valor atípico de los valores de PCDD/Fs de esta muestra, se excluyó de los análisis estadísticos de PCDD/Fs realizados en el estudio.

Los resultados de los análisis de PCDD/Fs y PCBs (Tabla 7) de todas las muestras de aire indicaron que la concentración (media geométrica [IC95%]) de la suma de dioxinas fue de 67.77 [53.82, 85.34] fg/m<sup>3</sup> y de furanos de 48.83 [40.22, 59.29] fg/m<sup>3</sup>. La concentración de la suma de PCDD/Fs fue de 124.49 [101.21, 153.14] fg/m<sup>3</sup>. En cuanto a los PCBs, la concentración de los dl-PCBs fue de 2.19 [1.94, 2.46] fg/m<sup>3</sup>, y la de los non dl-PCBs fue 32.87 [29.06, 37.18] fg/m<sup>3</sup>.

Los equivalentes tóxicos calculados según los valores TEF de la OMS 2005, fue para las PCDDs de 3.95 [3.37, 4.62] fg TEQ/m<sup>3</sup>, para las PCDFs 3.94 [3.21, 4.83] fg TEQ/m<sup>3</sup>, y para la suma de PCDD/Fs fue de 8.17 [6.88, 9.72] fg TEQ/m<sup>3</sup>. La suma de la concentración TEQ de los dl-PCBs fue de 1.21e-03 [1.02e-03, 1.43e-03] fg TEQ/m<sup>3</sup>, la suma de todos los compuestos de tipo dioxina (PCDD/Fs y dl-PCBs) fue de 8.176 [6.879, 9.717] fg TEQ/m<sup>3</sup>.

El análisis de los niveles de PCDD/Fs en los municipios de la zona expuesta (Usurbil y Lasarte) mostró que aunque la concentración de PCBs fue mayor en Lasarte que en Usurbil (75.96 [65.59, 87.98] fg/m<sup>3</sup> vs. 41.08 [30.04, 56.18] fg/m<sup>3</sup> respectivamente), el nivel de equivalentes tóxicos de PCBs fue similar en los 2 municipios. Sin embargo, se observaron niveles más altos de PCDD/Fs en Usurbil que en Lasarte (11.29 [8.41, 15.16] fg TEQ/m<sup>3</sup> vs. 5.41 [3.88, 7.55] fg TEQ/m<sup>3</sup>).

En cuanto a la comparación entre zonas, se observaron mayores niveles de dioxinas (suma de PCDDs) en la zona expuesta comparada con la zona control, con valores en Usurbil de 98.55 [73.87, 131.48] fg/m<sup>3</sup> vs. 42.44 [30.36, 59.32] fg/m<sup>3</sup> en Urretxu. La concentración de PCDFs también fue mayor en Usurbil que en Urretxu (190.3 [150.98, 239.85] fg/m<sup>3</sup> en Usurbil vs. 73.25 [53.9, 99.55] fg/m<sup>3</sup> en Urretxu). Igualmente, los niveles de dl-PCBs fueron más altos en Usurbil que en Urretxu, con unas concentraciones de 3.09 [2.73, 3.5] fg/m<sup>3</sup> en Usurbil vs. 1.41 [1.23,

1.61] fg/m<sup>3</sup> en Urretxu. De igual manera, el valor de equivalentes tóxicos fue también mayor en Usurbil que en Urretxu (13.78 [11.702, 16.227] fgTEQ/m<sup>3</sup> vs. 4.258 [3.46, 5.24] fgTEQ/m<sup>3</sup> respectivamente).

En relación con la variabilidad estacional, se observaron mayores concentraciones de PCDDs, PCDFs y suma de PCDD/FS en el periodo otoño-invierno que en primavera-verano, con valores de 172.44 [138.58, 214.58] fg/m<sup>3</sup> en invierno vs. 63.2 [40.35, 98.99] fg/m<sup>3</sup> (verano 2018) y 66.87 [44.25, 101.04] fg/m<sup>3</sup> (verano 2019). No obstante, no hubo diferencias significativas en cuanto a la concentración en equivalentes tóxicos.

Los datos sobre las concentraciones durante los días laborables y el fin de semana indicaron que la concentración de PCDFs fueron mayores de lunes a viernes que durante el fin de semana, con valores de 64.23 [49.71, 83] fg/m<sup>3</sup> vs. 33.15 [24.72, 44.47] fg/m<sup>3</sup>. Asimismo, los niveles de la suma de PCDD/FS fueron más altos durante la semana (166.18 [124.94, 221.02] fg/m<sup>3</sup>) que durante el fin de semana (87.31 [64.23, 118.66]) fg/m<sup>3</sup>. Sin embargo, no hubo diferencias en los valores de PCBs, ni en los equivalentes tóxicos de la suma de PCDD/FS y dl-PCBs durante los días laborables y el fin de semana.

**Tabla 5.** Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m<sup>3</sup> y fgTEQ/m<sup>3</sup>.

Concentración (fg/m <sup>3</sup> )	TOTAL (N=99)				
	Mínimo	Máximo	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)
ΣPCDDs	7.77	1282.48	134.46 ( 92.88 , 176.05 )	67.77 ( 53.82 , 85.34 )	71.34 ( 27.59 , 129.52 )
ΣPCDFs	4.45	283.27	72.74 ( 60.17 , 85.31 )	48.83 ( 40.22 , 59.29 )	53.42 ( 27.29 , 96.69 )
ΣPCDD/Fs	15.28	1526.21	207.21 ( 157.66 , 256.75 )	124.49 ( 101.21 , 153.14 )	149.4 ( 70.53 , 225.54 )
ΣPCBs	8.95	117.00	42.23 ( 37.23 , 47.42 )	35.4 ( 31.41 , 39.9 )	34.53 ( 22.18 , 56.49 )
Σdl-PCBs	0.51	17.85	2.63 ( 2.21 , 3.03 )	2.19 ( 1.94 , 2.46 )	2.18 ( 1.48 , 3.28 )
Σnon dl-PCBs	8.14	113.76	39.6 ( 34.81 , 44.61 )	32.87 ( 29.06 , 37.18 )	31.75 ( 20.29 , 52.4 )
<b>Concentración TEQ OMS 2005 (fgTEQ/m<sup>3</sup>)</b>					
ΣPCDDs	0.92	21.95	5.33 ( 4.49 , 6.17 )	3.95 ( 3.37 , 4.62 )	3.82 ( 2.16 , 7.42 )
ΣPCDFs	0.30	26.66	6.14 ( 5.02 , 7.25 )	3.94 ( 3.21 , 4.83 )	4.77 ( 2.05 , 8.67 )
ΣPCDD/Fs	1.33	41.41	11.47 ( 9.63 , 13.3 )	8.17 ( 6.88 , 9.72 )	8.49 ( 4.11 , 17.34 )
ΣPCBs	4.1e-5	1.59e-2	1.75e-03 ( 1.35e-03 , 2.15e-03 )	1.21e-03 ( 1.02e-03 , 1.43e-03 )	1.17e-03 ( 6.93e-04 , 1.97e-03 )
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	1.33	41.41	11.47 ( 9.64 , 13.3 )	8.176 ( 6.879 , 9.717 )	8.5 ( 4.11 , 17.34 )

**Tabla 6.** Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m<sup>3</sup> y fgTEQ/m<sup>3</sup> para la zona expuesta y la zona control.

Concentración(fg/m <sup>3</sup> )	Zona expuesta (N=55)			Zona control (N=44)		
	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)
ΣPCDDs	177.6 ( 109.86 , 245.33 )	<b>98.55 ( 73.87 , 131.48 )*</b>	92.09 ( 54.63 , 222.17 )	80.55 ( 43.47 , 117.62 )	<b>42.44 ( 30.36 , 59.32 )*</b>	43.96 ( 16.26 , 101.76 )
ΣPCDFs	99.71 ( 81.65 , 117.78 )	<b>80.46 ( 67.01 , 96.61 )*</b>	78.76 ( 51.97 , 130.41 )	39.02 ( 27.87 , 50.18 )	<b>26.16 ( 19.72 , 34.7 )*</b>	30.22 ( 12.21 , 49.65 )
ΣPCDD/Fs	277.31 ( 198.14 , 356.48 )	<b>190.3 ( 150.98 , 239.85 )*</b>	167.71 ( 108.91 , 315.7 )	119.57 ( 77.93 , 161.22 )	<b>73.25 ( 53.9 , 99.55 )*</b>	76.95 ( 30.92 , 169.8 )
ΣPCBs	47.32 ( 40.56 , 54.08 )	40.62 ( 34.79 , 47.42 )	43.16 ( 26.36 , 60.13 )	35.76 ( 28.33 , 43.19 )	29.72 ( 24.8 , 35.61 )	26.5 ( 19.83 , 43.43 )
Σdl-PCBs	3.5 ( 2.87 , 4.12 )	<b>3.09 ( 2.73 , 3.5 )*</b>	2.76 ( 2.24 , 4.18 )	1.54 ( 1.34 , 1.73 )	<b>1.41 ( 1.23 , 1.61 )*</b>	1.41 ( 1.03 , 1.96 )
Σnon dl-PCBs	43.82 ( 37.34 , 50.31 )	37.11 ( 31.54 , 43.67 )	39.85 ( 24.47 , 56.71 )	34.22 ( 26.93 , 41.5 )	28.17 ( 23.4 , 33.92 )	25.1 ( 18.22 , 41.19 )
<b>ConcentraciónTEQ OMS 2005 (fgTEQ/m<sup>3</sup>)</b>						
ΣPCDDs	7.59 ( 6.44 , 8.74 )	<b>6.45 ( 5.49 , 7.59 )*</b>	6.85 ( 4.43 , 10.2 )	2.51 ( 1.95 , 3.06 )	<b>2.14 ( 1.82 , 2.51 )*</b>	2.02 ( 1.47 , 2.85 )
ΣPCDFs	8.67 ( 7.22 , 10.12 )	<b>7.09 ( 5.93 , 8.48 )*</b>	6.83 ( 4.58 , 12 )	2.97 ( 1.74 , 4.21 )	<b>1.89 ( 1.43 , 2.5 )*</b>	1.98 ( 0.94 , 3.37 )
ΣPCDD/Fs	16.26 ( 13.81 , 18.71 )	<b>13.78 ( 11.7 , 16.22 )*</b>	13.36 ( 9.52 , 21.46 )	5.48 ( 4 , 6.96 )	<b>4.26 ( 3.46 , 5.24 )*</b>	3.87 ( 2.51 , 7.35 )
ΣPCBs	2.57e-03 ( 1.92e-03 , 3.21e-03 )	<b>2.04e-03 ( 1.72e-03 , 2.41e-03 )*</b>	1.83e-03 ( 1.40e-03 , 2.91e-03 )	7.14e-04 ( 6.15e-04 , 8.14e-04 )	<b>6.22e-04 ( 5.14e-04 , 7.52e-04 )*</b>	5.92e-04 ( 4.94e-04 , 9.43e-04 )
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	16.26 ( 13.81 , 18.71 )	<b>13.78 ( 11.702 , 16.227 )*</b>	13.36 ( 9.52 , 21.46 )	5.48 ( 4 , 6.96 )	<b>4.258 ( 3.46 , 5.24 )*</b>	3.87 ( 2.51 , 7.35 )

\*Las diferencias estadísticamente significativas entre medias geométricas se han representado en negrita

**Tabla 7.** Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m<sup>3</sup> y fgTEQ/m<sup>3</sup> para la zona expuesta: Lasarte y Usurbil.

Concentración (fg/m <sup>3</sup> )	Zona expuesta (N=19)					
	Lasarte N=11			Usurbil N=8		
	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)
ΣPCDDs	157.67 ( 91.04 , 224.3 )	136.2 ( 94.53 , 196.23 )	111.391 ( 87.57 , 201.378 )	411.31 ( -23.8 , 846.43 )	208.11 ( 75.55 , 573.25 )	170.44 ( 85.5 , 479.72 )
ΣPCDFs	121.62 ( 73.97 , 169.27 )	102.66 ( 67.19 , 156.86 )	130.01 ( 64.45 , 162.461 )	149.9 ( 109.59 , 190.21 )	143.72 ( 111.3 , 185.58 )	143.72 ( 114.55 , 167.57 )
ΣPCDD/Fs	279.29 ( 167.57 , 391 )	241.3 ( 165.67 , 351.46 )	268.835 ( 160.59 , 357.298 )	561.21 ( 95.01 , 1027.41 )	385.15 ( 183.97 , 806.35 )	307.68 ( 208.82 , 654.46 )
ΣPCBs	81.52 ( 70.13 , 92.9 )	<b>79.86 ( 69.1 , 92.29 )*</b>	81.83 ( 68.7 , 94.79 )	46.29 ( 32.48 , 60.1 )	<b>43.72 ( 32.21 , 59.35 )*</b>	47.28 ( 34.05 , 54.05 )
Σdl-PCBs	3.93 ( 3.24 , 4.61 )	3.79 ( 3.13 , 4.59 )	4.16 ( 3.19 , 4.64 )	2.68 ( 2.03 , 3.34 )	2.59 ( 2.04 , 3.28 )	2.28 ( 2.1 , 3.44 )
Σnon dl-PCBs	77.59 ( 66.55 , 88.63 )	<b>75.96 ( 65.59 , 87.98 )*</b>	77.09 ( 66.26 , 89.84 )	43.61 ( 30.3 , 56.92 )	<b>41.08 ( 30.04 , 56.18 )*</b>	44.45 ( 31.98 , 51.28 )
<b>Concentración TEQ OMS 2005 (fg/m<sup>3</sup>)</b>						
ΣPCDDs	6.04 ( 4.04 , 8.04 )	<b>5.41 ( 3.88 , 7.55 )*</b>	5.88 ( 3.84 , 7.57 )	11.97 ( 8.04 , 15.9 )	<b>11.29 ( 8.41 , 15.16 )*</b>	10.54 ( 8.94 , 13.74 )
ΣPCDFs	10.26 ( 6.39 , 14.13 )	8.71 ( 5.72 , 13.26 )	10.03 ( 5.62 , 13.8 )	13.42 ( 10.53 , 16.3 )	13.06 ( 10.66 , 16.01 )	12.96 ( 10.6 , 14.28 )
ΣPCDD/Fs	16.3 ( 10.52 , 22.09 )	14.19 ( 9.68 , 20.8 )	16.44 ( 9.21 , 20.52 )	25.38 ( 18.78 , 31.99 )	24.44 ( 19.24 , 31.05 )	23.67 ( 19.08 , 28.16 )
ΣPCBs	1.56e-03 ( 1.35e-03 , 1.78e-03 )	1.54e-03 ( 1.34e-03 , 1.76e-03 )	1.55e-03 ( 1.35e-03 , 1.77e-03 )	2.02e-03 ( 1.44e-03 , 2.60e-03 )	1.90e-03 ( 1.35e-03 , 2.67e-03 )	2.00e-03 ( 1.69e-03 , 2.38e-03 )
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	16.31 ( 10.52 , 22.09 )	14.19 ( 9.68 , 20.8 )	16.44 ( 9.21 , 20.52 )	25.39 ( 18.78 , 31.99 )	24.44 ( 19.24 , 31.06 )	23.68 ( 19.08 , 28.16 )

\*Las diferencias estadísticamente significativas entre medias geométricas se han representado en negrita.

**Tabla 8.** Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m<sup>3</sup> y fgTEQ/m<sup>3</sup> para invierno y para verano.

Conc. (fg/m <sup>3</sup> )	verano 2018 N=15			invierno 2018/2019 N=51		
	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)
ΣPCDDs	32.42 ( 14.38 , 50.46 )	23.66 ( 15.54 , 36.04 )	22.05 ( 15.58 , 31.83 )	151.91 ( 107.07 , 196.74 )	<b>102.48 ( 80.16 , 131.02 )<sup>a</sup></b>	100.48 ( 61.9 , 148.69 )
ΣPCDFs	51.89 ( 29.47 , 74.3 )	37.36 ( 22.7 , 61.49 )	40.45 ( 20.85 , 71.12 )	78.63 ( 61.48 , 95.79 )	60.68 ( 49.4 , 74.52 )	63.69 ( 36.89 , 98.67 )
ΣPCDD/Fs	84.31 ( 48.35 , 120.26 )	63.2 ( 40.35 , 98.99 )	72.29 ( 33.31 , 97.76 )	230.54 ( 176.9 , 284.18 )	<b>172.44 ( 138.58 , 214.58 )<sup>a</sup></b>	168.24 ( 110.7 , 250.04 )
ΣPCBs	38.5 ( 29.74 , 47.26 )	35.34 ( 28.12 , 44.43 )	34.21 ( 25.48 , 51.23 )	46.67 ( 38.62 , 54.71 )	38.53 ( 32.19 , 46.11 )	36.03 ( 25.33 , 66.01 )
Σdl-PCBs	2.94 ( 2.07 , 3.81 )	2.53 ( 1.86 , 3.44 )	2.44 ( 1.73 , 4.12 )	2.35 ( 2.06 , 2.65 )	2.13 ( 1.87 , 2.42 )	2.15 ( 1.63 , 2.71 )
Σnon dl-PCBs	35.56 ( 27.49 , 43.63 )	32.66 ( 26.01 , 41.01 )	32.03 ( 23.73 , 47.27 )	44.31 ( 36.46 , 52.16 )	36.12 ( 29.99 , 43.52 )	34.08 ( 23.41 , 64.22 )
<b>Concen. TEQ OMS 2005 (fg/m<sup>3</sup>)</b>						
ΣPCDDs	3.25 ( 1.94 , 4.55 )	2.63 ( 1.83 , 3.78 )	2.24 ( 1.58 , 3.97 )	5.25 ( 4.3 , 6.2 )	4.3 ( 3.58 , 5.15 )	4.2 ( 2.56 , 7.24 )
ΣPCDFs	4.88 ( 2.6 , 7.16 )	3.45 ( 2.08 , 5.72 )	3.53 ( 2.19 , 5.69 )	6.53 ( 4.99 , 8.07 )	4.87 ( 3.93 , 6.05 )	5.05 ( 2.76 , 6.99 )
ΣPCDD/Fs	8.13 ( 4.62 , 11.64 )	6.28 ( 4.17 , 9.46 )	7.07 ( 3.69 , 9.1 )	11.78 ( 9.54 , 14.03 )	9.44 ( 7.79 , 11.44 )	9.52 ( 5.46 , 17.34 )
ΣPCBs	2.57e-03 ( 5.77e-04 , 4.57e-03 )	1.59e-03 ( 9.87e-04 , 2.55e-03 )	1.25e-03 ( 8.88e-04 , 2.48e-03 )	1.32e-03 ( 1.11e-03 , 1.53e-03 )	1.13e-03 ( 9.61e-04 , 1.33e-03 )	1.16e-03 ( 7.37e-04 , 1.69e-03 )
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	8.13 ( 4.62 , 11.64 )	6.28 ( 4.17 , 9.46 )	7.07 ( 3.69 , 9.1 )	11.78 ( 9.54 , 14.03 )	9.44 ( 7.79 , 11.45 )	9.52 ( 5.46 , 17.34 )
<b>verano 2019 N=26</b>						
Conc (fg/m <sup>3</sup> )	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)			
ΣPCDDs	58.77 ( 34.03 , 83.51 )	<b>36.21 ( 24.01 , 54.62 )<sup>b</sup></b>	33.27 ( 15.21 , 77.84 )			
ΣPCDFs	47.97 ( 27.78 , 68.16 )	<b>27.55 ( 17.43 , 43.55 )<sup>b</sup></b>	32.61 ( 9.1 , 76.06 )			
ΣPCDD/Fs	106.74 ( 63.63 , 149.85 )	<b>66.87 ( 44.25 , 101.04 )<sup>b</sup></b>	79.52 ( 27.23 , 153.63 )			
ΣPCBs	30.95 ( 23.34 , 38.56 )	26.5 ( 21.17 , 33.19 )	24.08 ( 17.6 , 44.34 )			
Σdl-PCBs	2.85 ( 1.46 , 4.24 )	1.94 ( 1.38 , 2.71 )	2.09 ( 1.01 , 3.34 )			
Σnon dl-PCBs	28.1 ( 21.48 , 34.71 )	24.11 ( 19.22 , 30.24 )	22.75 ( 15.6 , 41.55 )			
<b>Conc. TEQ OMS 2005 (fg/m<sup>3</sup>)</b>						
ΣPCDDs	5.04 ( 3.15 , 6.93 )	3.3 ( 2.25 , 4.84 )	2.15 ( 1.54 , 6.91 )			
ΣPCDFs	4.07 ( 2.11 , 6.02 )	<b>2.07 ( 1.26 , 3.4 )<sup>b</sup></b>	1.79 ( 0.79 , 5.73 )			
ΣPCDD/Fs	9.11 ( 5.37 , 12.85 )	5.48 ( 3.59 , 8.34 )	3.6 ( 2.26 , 12.64 )			
ΣPCBs	2.12e-03 ( 1.15e-03 , 3.08e-03 )	1.09e-03 ( 6.45e-04 , 1.83e-03 )	8.19e-04 ( 5.08e-04 , 2.95e-03 )			
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	9.11 ( 5.37 , 12.86 )	<b>5.48 ( 3.6 , 8.35 )<sup>b</sup></b>	3.6 ( 2.26 , 12.65 )			

<sup>a</sup> estadísticamente significativo comparando verano 2018 vs. invierno 2018/2019

<sup>b</sup> estadísticamente significativo comparando invierno 2018/2019 vs. verano 2019

**Tabla 9.** Medias de las concentraciones de PCDD/F y PCBs en fg/m<sup>3</sup> y fgTEQ/m<sup>3</sup> para los periodos entre semana y fin de semana.

Concentración(fg/m <sup>3</sup> )	Entre semana (N=52)			Fin de semana (N=41)		
	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Mediana (P25-P75)
ΣPCDDs	172.09 ( 108.66 , 235.52 )	92.3 ( 66.96 , 127.24 )	92.97 ( 51.7 , 189 )	96.06 ( 36.1 , 156.01 )	47.98 ( 34.12 , 67.46 )	47.27 ( 18.9 , 109.77 )
ΣPCDFs	89.85 ( 70.29 , 109.42 )	<b>64.23 ( 49.71 , 83 )*</b>	68.98 ( 41.86 , 118.07 )	49.18 ( 34.88 , 63.48 )	<b>33.15 ( 24.72 , 44.47 )*</b>	34.1 ( 17.43 , 56.22 )
ΣPCDD/Fs	261.94 ( 186.1 , 337.78 )	<b>166.18 ( 124.94 , 221.02 )*</b>	167.12 ( 107.37 , 321.77 )	145.24 ( 76.78 , 213.69 )	<b>87.31 ( 64.23 , 118.66 )*</b>	85.81 ( 46.34 , 174.49 )
ΣPCBs	42.75 ( 36.06 , 49.44 )	36.85 ( 31.62 , 42.94 )	35.94 ( 22.54 , 55.16 )	39.2 ( 31.04 , 47.37 )	31.96 ( 26.1 , 39.14 )	29.88 ( 18.35 , 54.12 )
Σdl-PCBs	2.73 ( 2.03 , 3.43 )	2.18 ( 1.83 , 2.6 )	2.32 ( 1.38 , 3.06 )	2.39 ( 1.99 , 2.8 )	2.07 ( 1.74 , 2.47 )	2.09 ( 1.53 , 2.77 )
Σnon dl-PCBs	40.02 ( 33.65 , 46.4 )	34.26 ( 29.27 , 40.09 )	33.77 ( 21.21 , 52.02 )	36.81 ( 28.88 , 44.74 )	29.62 ( 24.03 , 36.5 )	27.66 ( 17.02 , 51.22 )
<b>ConcentraciónTEQ OMS 2005 (fgTEQ/m<sup>3</sup>)</b>						
ΣPCDDs	6.34 ( 5.06 , 7.62 )	4.71 ( 3.75 , 5.93 )	5.29 ( 2.38 , 9.44 )	4.05 ( 2.95 , 5.16 )	3.12 ( 2.51 , 3.89 )	2.63 ( 1.77 , 4.68 )
ΣPCDFs	7.34 ( 5.7 , 8.97 )	<b>4.97 ( 3.76 , 6.56 )*</b>	5.66 ( 2.92 , 10.84 )	4.31 ( 2.79 , 5.83 )	<b>2.74 ( 2.01 , 3.74 )*</b>	2.7 ( 1.4 , 4.89 )
ΣPCDD/Fs	13.68 ( 10.87 , 16.49 )	9.93 ( 7.78 , 12.68 )	10.96 ( 5.79 , 20.16 )	8.36 ( 6.11 , 10.61 )	6.15 ( 4.79 , 7.89 )	5.93 ( 3.48 , 10.75 )
	1.82e-03	1.31e-03	1.37e-03	1.66e-03	1.05e-03	1.02e-03
ΣPCBs	( 1.35e-03 , 2.29e-03 )	( 1.04e-03 , 1.65e-03 )	( 6.71e-04 , 2.19e-03 )	( 8.80e-04 , 2.44e-03 )	( 7.83e-04 , 1.40e-03 )	( 6.26e-04 , 1.70e-03 )
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	13.68 ( 10.87 , 16.5 )	9.936 ( 7.784 , 12.683 )	10.96 ( 5.79 , 20.16 )	8.36 ( 6.11 , 10.62 )	6.147 ( 4.788 , 7.892 )	5.94 ( 3.48 , 10.75 )

\*Las diferencias estadísticamente significativas entre medias geométricas se han representado en negrita.

## 5. DISCUSIÓN

En el presente estudio se ha realizado la evaluación de la calidad del aire en la zona expuesta (Usurbil y Lasarte) y en la zona control (Urretxu y Ordizia) durante el periodo entre septiembre del año 2017 hasta septiembre del año 2019. Se han realizado determinaciones de  $PM_{2.5}$ , metales, HAPs y OCDD/Fs y PCBs en aire y los niveles encontrados se han comparado con la legislación actual y con niveles encontrados en la literatura científica.

### 5.1. $PM_{2.5}$ y elementos-traza asociados

Los valores medios de  $PM_{2.5}$  medidos durante el periodo de estudio (septiembre 2017-septiembre 2019) en los municipios de Usurbil, Lasarte, Ordizia y Urretxu fueron de 9.56 [9.22; 9.89]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Lasarte, 10.58 [10.09;11.07]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Usurbil, 12.20 [11.77;12.63]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Ordizia y 10.15 [9.67;10.62]  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Urretxu respectivamente. En la zona de estudio, en el periodo considerado, en el 42.6 % de las determinaciones se sobrepasó el nivel recomendado por la OMS (10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Si se considera el límite establecido por el Real Decreto 102/2011 de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , se excedió en el 2.2% de las determinaciones. En la Unión Europea (UE), durante el año 2016, el 6% de la población urbana estuvo expuesta a niveles superiores al límite de la UE de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y aproximadamente el 74% estuvo expuesto a concentraciones superiores al valor recomendado por la OMS de 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (European Environment Agency, 2018). Según el informe Perfil Ambiental de España del año 2018, la concentración de  $PM_{2.5}$  en medio urbano en España fue de 9.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante el año 2018, valor similar a los observados en el presente estudio, mientras que la concentración de fondo de  $PM_{2.5}$  estuvo entre 6-7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  durante el año 2017 (Ministerio de Transición Ecológica, 2019).

En Gipuzkoa, los niveles de partículas  $PM_{2.5}$  encontrados en los cuatro municipios fueron similares a los observados durante el año 2017 en otras localidades de Gipuzkoa (Donostia, Beasain o Zumarraga), donde los valores medios estuvieron ligeramente por debajo de los 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sin embargo, los valores en estas poblaciones mostraron ligeras fluctuaciones superando en algunos casos dicho límite durante los últimos años periodo (2014-2017). Los valores de  $PM_{2.5}$  de la Red de Calidad del Aire en estaciones que pueden definirse como cercanas a nuestros puntos de muestreo como Beasain, Zumarraga o Añorga, fueron ligeramente más bajos que en el presente estudio (Beasain 9.33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Zumarraga 9.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Añorga 9.39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Aplicando el factor corrector asociado a las medidas de  $PM_{2.5}$  con los equipos automáticos ubicados en las Estaciones Ambientales de Beasain, Zumarraga y Añorga, los valores derivados de la Red de

Calidad del Aire alcanzarían  $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Beasain;  $10.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Zumarraga y  $11.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en Añorga. Estos resultados son concordantes con los obtenidos en el presente trabajo.

Por ello, podemos concluir que los niveles de los municipios objeto del presente estudio epidemiológico son similares a los encontrados en otras áreas de Gipuzkoa.

Los resultados de  $\text{PM}_{2.5}$ , metales y HAPs han mostrado diferencias estadísticamente significativas en los municipios de la zona de estudio durante el periodo analizado. Ordizia, municipio con fuerte actividad industrial, ha tenido en relación con el resto de municipios los niveles más altos de  $\text{PM}_{2.5}$ , metales y HAPs asociados a partículas. Cabe señalar que, aunque Ordizia y Urretxu fueron seleccionados como municipios control, dadas las diferencias entre estos municipios, los análisis estadísticos se realizaron comparando los niveles de la zona expuesta con los niveles de Ordizia y con los niveles de Urretxu por separado.

Entre las diferencias entre las distintas zonas de estudio, cabe destacar el nivel alcanzado por el níquel en el municipio de Ordizia, cuyo valor medio durante el periodo de estudio fue mucho mayor que en la zona expuesta y que en Urretxu. Al no existir límites de este metal en  $\text{PM}_{2.5}$ , se ha realizado la siguiente conversión ( $\text{Ni en PM}_{2.5} = \text{Ni en PM}_{10} * 0.5095$ ), tomando como referencia las correlaciones  $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$  observadas en 2014 en la estación Ambiental de M<sup>a</sup> Díaz (Bilbao), situada en medio urbano. Utilizando la conversión arriba señalada, la estimación del valor de medio del Ni en  $\text{PM}_{10}$  es de  $54.91 \text{ ng}/\text{m}^3$ , valor muy superior al establecido en la Directiva Europea para  $\text{PM}_{10}$  de  $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Los niveles medios del resto de metales legislados para  $\text{PM}_{10}$  (plomo, arsénico y cadmio) estuvieron por debajo del límite para  $\text{PM}_{10}$ .

En cuanto a los HAPs, la mayoría de los compuestos analizados estuvieron por debajo del límite de detección en más del 80% de las mediciones, indicando una exposición baja a estos contaminantes en la zona de estudio. Los niveles medios de benzo(a)pireno (BaP), el único HAP legislado por el Real Decreto 102/2011 para  $\text{PM}_{10}$ , estuvieron por debajo del límite para  $\text{PM}_{10}$  ( $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) en los 4 municipios objeto de estudio. Sin embargo, puntualmente se superó este valor en Ordizia, Usurbil y Urretxu de BaP en  $\text{PM}_{2.5}$ .

Se ha observado una marcada estacionalidad en las concentraciones de HAPs, con valores superiores en otoño-invierno. Esta tendencia concuerda con otros estudios publicados anteriormente, en los que se han detectado mayores niveles en invierno por el aumento de procesos ineficientes de combustión en los sistemas de calefacción (Miura et al., 2019; Prevedouros et al., 2004), o por fenómenos meteorológicos diversos o cambios en la procedencia de masa de aire (Lertxundi et al., 2010; Prevedouros et al., 2004).

En resumen, los niveles de PM<sub>2.5</sub>, metales y HAPs de la zona expuesta fueron en general inferiores a los medidos en Ordizia, mientras que fueron ligeramente superiores o similares a los observados en Urretxu. Esto corresponde, como se ha indicado anteriormente, a la fuerte actividad industrial de Ordizia, y por el contrario, a la menor industria presente en Urretxu en comparación con la zona expuesta del estudio.

## 5.2. PCDD/Fs y PCBs

Los valores medios de dioxinas, furanos y PCBs observados en muestras de aire en el presente estudio fueron similares a los encontrados en España y Europa. Sin embargo, es necesario señalar que se detectó un valor inusualmente alto en Usurbil durante los días 23-24 de junio de 2018, con niveles de PCDD/Fs 3514,418% más altos que la media del año 2018 calculado en ese municipio (ver informe en ANEXO 1.5). Aunque este valor haya sido puntual, es necesario tener en cuenta que existen episodios de emisiones de estos compuestos que puedan causar la detección de concentraciones muy altas.

Un programa de monitorización realizado entre los años 1994 y 2015 en Cataluña, observó niveles medios (MG (IC95%)) 21 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> durante la década 2005-2015 (Parera et al., 2018), y siendo la concentración en zonas industriales ligeramente mayor (22 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>). Los valores del presente estudio fueron de (MG (IC95%)) 8.56 (7.17, 10.23) fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, inferiores a los detectados por el estudio catalán.

Las Guías de la Calidad del Aire para Europa de la OMS (2000) recoge los niveles de PCDD/Fs de distintos países europeos en periodos anteriores al año 2000. Según este estudio, los valores de observados en el presente estudio (media [IC95%]: 11.47 [9.63, 13.3] fg TEQ/m<sup>3</sup>) estuvieron en el rango de los niveles encontrados en Holanda (0.01-0.140 pgTEQ/m<sup>3</sup>) y en Suecia (0.003-0.055 pgTEQ/m<sup>3</sup>), y fueron más bajos que en Bélgica (0.02-0.59 pgTEQ/m<sup>3</sup>), Alemania (<0.07-1.6 pgTEQ/m<sup>3</sup>) y Reino Unido (0.17pgTEQ/m<sup>3</sup>).

De igual manera, estudios europeos más recientes indican que los niveles del presente estudio fueron similares a otros países o inferiores. Un estudio de monitorización de PCDD/Fs y PCBs realizado en Europa central entre los años 2011-2014 detectó valores de PCDD/Fs entre 0.2 fg/m<sup>3</sup> y 61.1 fg TEQ/m<sup>3</sup> (Degrendele et al., 2019). En otro estudio realizado en Italia donde se comparaban los niveles de PCDD/Fs en zona urbana y zona rural o de referencia, se observaron valores de PCDD/Fs de 65 fg TEQ/m<sup>3</sup> en el primer caso, y en cambio, niveles más

bajos (3 fg WHO-TEQ/m<sup>3</sup>) en el área rural (Menichini et al., 2007). Un estudio realizado en Polonia, observó que los niveles de PCDD/Fs estuvieron entre 26 to 400 fg iTEQ/m<sup>3</sup> (Dziubanek et al., 2016), superiores a los de este estudio.

Los programas de monitorización de la Calidad del Aire de México, Estados Unidos y Canadá (MDAMN, NDAMN y NAPS respectivamente) han recogido valores de PCDD/Fs de 0.2-902 fg TEQ/m<sup>3</sup> (periodo 2008-2012), 0.6-43.1 fg TEQ/m<sup>3</sup> (periodo 1999-2004) y 1-1419 fg TEQ/m<sup>3</sup> (periodo 1989-2009) respectivamente. Los niveles observados en el estudio actual estuvieron en los rangos de los 3 países norteamericanos.

Otros estudios realizados en China reportan valores mucho más altos de PCDD/Fs en aire de zonas industriales, con un nivel medio de 806.8 fg TEQ/m<sup>3</sup> (Bi et al., 2020). Los estándares de calidad en Japón en relación con las PCDD/Fs son de 600 fg i-TEQ/m<sup>3</sup>, mucho más altos que nuestros valores medios de 12.21 fg i-TEQ/m<sup>3</sup>, y fueron también menores que las observadas en Shanghai (56.8 fg/TEQ/m<sup>3</sup>) (Qingqi Die et al., 2015).

En cuanto a los dlPCBs, los niveles (media [IC95%]) del presente estudio fueron 1.75e-03 [1.35e-03, 2.15e-03] fg TEQ/m<sup>3</sup>, 10 veces inferiores a los observados en Europa central (dl-PCBs entre 0.01 fg TEQ/m<sup>3</sup> y 2.9 fg/m<sup>3</sup> TEQ (Degrendele et al., 2019). Igualmente, la concentración de PCBs totales en el presente estudio (media 42.23 fg/m<sup>3</sup>) fue menor que los observados en el estudio realizado en Italia, donde los valores en zona urbana fueron de 553 pg/m<sup>3</sup>, y en la zona rural de 94 pg/m<sup>3</sup> (Menichini et al., 2007).

Igualmente, los niveles de PCBs del presente estudio fueron muy inferiores a los observados en los programas de monitorización MDAMN, NDAMN y NAPS, los cuales observaron valores de 0.03-76 fgTEQ/m<sup>3</sup>, 0.1-8.6 fgTEQ/m<sup>3</sup> y 0.2-24.6 fgTEQ/m<sup>3</sup> respectivamente.

En relación con los niveles de PCDD/Fs y PCBs en la zona expuesta y la zona control, los resultados mostraron una menor concentración tanto de PCDD/Fs como de PCBs en la zona control, con valores de MG (IC95%) de 4.258 (3.46, 5.24) fgTEQ/m<sup>3</sup> en Urretxu vs. 13.78 (11.702, 16.227) fgTEQ/m<sup>3</sup> en la zona expuesta. En Urretxu y en la zona cercana al municipio no hay actualmente ninguna empresa con actividad emisora de estas sustancias (PRTR-España), al contrario que en Usurbil, donde hay una industria de este tipo. Los resultados de PM<sub>2.5</sub> y elementos-traza asociados a partículas concuerdan con los datos de PCDD/Fs y PCBs, indicando que la zona expuesta del presente estudio tiene mayores niveles de contaminación que Urretxu.

Los datos señalan la presencia de estacionalidad en relación con la concentración de PCDD/Fs y algunos PCBs, detectándose mayores niveles en invierno comparado con la época estival. Esta diferencia corresponde probablemente a utilización de calefacción en la época invernal, tal y como se ha mencionado en estudios anteriores (Dziubanek et al., 2016; Muñoz-Arnanz et al., 2018; Coutinho et al., 2007; Sweetman & Graf, 2013). Los niveles de PCDD/Fs llegaron a ser incluso 3 veces mayores en invierno que en verano en Portugal (Coutinho et al., 2007) y entre 4 a 13 veces mayores en Polonia (Dziubanek et al., 2016).

En cuanto a los PCBs, no se observaron en el presente estudio diferencias estacionales excepto para los non-dlPCBs (PCB 28 y PCB 52). La literatura existente en relación con la estacionalidad de los PCBs es discordante. En un estudio previo realizado en España, se detectó un incremento de dlPCBs en verano debido a la mayor temperatura (Muñoz-Arnanz et al., 2018). En cambio, en Polonia, los niveles fueron mayores en invierno que en verano (Dziubanek et al., 2016). La discordancia entre los resultados podría estar causada por la diferencia en la temperatura y en las condiciones atmosféricas de cada lugar. El estudio de (Muñoz-Arnanz et al., 2018) señala la temperatura y las condiciones atmosféricas como la causa posible del aumento de la concentración de PCB en verano. En el caso del presente estudio, la época marcada como estival corresponde a los meses de junio y julio.

El efecto de la industria y el tráfico en la concentración de PCDD/Fs y PCBs también se ha detectado mediante la diferencia entre los niveles observados entre semana y durante el fin de semana. La concentración de estos compuestos fue mayor durante los días laborables, coincidiendo con la actividad industrial y tráfico (desplazamiento de gente y transporte de mercancías).

En resumen, los datos disponibles hasta la fecha (media durante el periodo de estudio septiembre 2017-junio 2019) indican que la exposición a PM<sub>2.5</sub> en Usurbil, Ordizia, Urretxu y Lasarte supera en general el límite recomendado por la OMS (10 µg/m<sup>3</sup>). Al no contemplar la normativa vigente límites para elementos-traza en PM<sub>2.5</sub>, se toma como referencia para la evaluación de la exposición a los elementos-traza adheridos a las partículas los valores límites establecidos para atmosféricas PM<sub>10</sub>.

Los resultados actuales indican que los valores de Ni en Ordizia continúan siendo preocupantes, ya que han superado el valor umbral establecido por la directiva en más de la mitad de los meses analizados en este estudio. Además, durante el mes de diciembre 2018 los valores de benzo(a)pireno se acercaron a los límites de la normativa europea. La exposición a

contaminantes atmosféricos es en general mayor en este municipio en comparación con los demás municipios del estudio.

## 6. CONCLUSIONES

El presente estudio sobre evaluación de la calidad del aire ofrece información detallada de la situación previa a la puesta en marcha de la PVECMG en la zona de influencia de la planta y de una zona control, alejada de la PVECMG. Se han establecido niveles de base previos al funcionamiento de la planta que van a poder servir de referencia para futuras monitorizaciones.

Los resultados indican que la situación previa en relación con las PM<sub>2.5</sub> es similar en la zona expuesta y en la zona control, con medias inferiores a los límites legales pero superiores a los recomendados por la OMS. Uno de los municipios controles, Ordizia, ha resultado ser la localidad con mayores concentraciones de PM<sub>2.5</sub>, metales y HAPs. Disponer de información, por un lado, sobre la calidad del aire de un municipio con una fuerte presencia industrial (Ordizia) y por otro lado, la de un municipio con menor presencia (Urretxu) ofrece diferentes escenarios del territorio guipuzcoano en cuanto con la calidad del aire.

Por otro lado, se ha detectado una situación preocupante en Ordizia en relación con las altas concentraciones de Ni, que han superado e incluso doblado el valor umbral establecido por la directiva102/2011 en el periodo de estudio.

En cuanto a las dioxinas, furanos y PCBs, en una la situación previa a la puesta en marcha de la PVECMG, se han detectado niveles mayores en la zona de influencia de la planta que en la zona control, aunque los niveles del presente estudio fueron similares a los observados en otros países, y en el caso de los PCBs, fueron menores.

Además, se ha detectado un valor inusualmente alto durante el fin de semana de 23-24 de junio de 2018 en Usurbil, probablemente por causas ajenas a emisiones industriales. Hay que tener en cuenta que esta situación inusual puede repetirse en otros escenarios, y como en este caso, puede ser difícil asociar dicho nivel con una actividad concreta.

Asimismo, se han podido observar diferentes patrones de comportamiento temporal. Por un lado, se ha observado una estacionalidad en el caso de los HAPs y PCDD/Fs, con valores superiores en otoño-invierno. Por otra parte, se ha detectado mayores concentraciones de dioxinas durante los días laborables comparado con el fin de semana. Esto nos informa sobre un comportamiento temporal en cuanto a las inmisiones, que será de ayuda para poder interpretar futuros resultados.

## 7. REFERENCIAS

- Aittola J, Paasivirta J, Vattulainen A. 1992. Measurements of organochloro compounds at a metal reclamation plant. *Organohalogen Compd* 9:9–12.
- Beelen R et al. 2008. Long-term effects of traffic-related air pollution on mortality in a Dutch cohort (NLCS-AIR Study). *Environmental Health Perspectives*, 116(2):196–202. 9.
- Bi C, Chen Y, Zhao Z, Li Q, Zhou Q, Ye Z, Ge X. Characteristics, sources and health risks of toxic species (PCDD/Fs, PAHs and heavy metals) in PM<sub>2.5</sub> during fall and winter in an industrial area. *Chemosphere*. 2020 Jan;238:124620. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124620. Epub 2019 Aug 19.
- Burnett RT, Pope CA, Ezzati M, Olives C, Lim SS, Mehta S, Shin HH, Singh G, Hubbell B, Brauer M, Anderson HR, Smith KR, Balmes JR, Bruce NG, Kan H, Laden F, Prüss-Ustün A, Turner MC, Gapstur SM, Diver WR, Cohen A. 2014. An integrated risk function for estimating the global burden of disease attributable to ambient fine particulate matter exposure. *Environ Health Perspect*. 122(4):397-403.
- Clement RE, Tosine HM, Osborne J, Ozvacic V, Wong G. 1985. Levels of chlorinated organics in a municipal incinerator. In: Keith LH, editor; , Rappe C, editor; , Choudhary G, editor. , eds. *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II* . Boston, MA: Butterworth Publishers. Pp.489–514.
- Coutinho M, Pereira M, Borrego C. 2007. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere*. 67: 1715-21.
- Degrendele C, Fiedler H, Kočan A, Kukučka P, Přibyllová P, Prokeš R, Klánová J, Lammel G. 2020. Multiyear levels of PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs in background air in central Europe and implications for deposition. *Chemosphere* 240:124852.
- Dziubanek G, Marchwińska E, Hajok I, Piekut A. 2016. Inhalation Exposure to Dioxins and dl-PCBs Depending on the Season in Upper Silesia, Poland: A Pilot Study. *Cent Eur J Public Health* 24(2):115-9. doi: 10.21101/cejph.a4286.
- EEA. European Environment Agency. Air quality in Europe — 2018 report. [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/airqualityineurope-2018report\\_tcm30-187944.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/airqualityineurope-2018report_tcm30-187944.pdf).
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1987. EPA Contract Laboratory Program: Statement of Work for Organic Analysis . Washington, DC: EPA.

- EPA. 1997. Standards of performance for new stationary sources and emission guidelines for existing sources: Hospital/medical/infectious waste incinerators; Final rule. Fed Regist 62:48348.
- EPA. 2014. Priority Pollutant List.
- Parera J, Aristizabal BH, Martrat MG, Adrados MA, Sauló J, Ábalos M, Abad E. Long-term monitoring programme of polychlorinated dioxins and polychlorinated furans in ambient air of Catalonia, Spain (1994-2015). *Sci Total Environ.* 2018 Aug 15;633:738-744. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.183. Epub 2018 Mar 28.
- IARC. Complete List of Agents evaluated and their classification. Consultado en diciembre de 2019. Disponible en: <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>.
- Johansson Ch, Norman M, Burman L. 2008. Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmos. Environ.* 43, 4681-4688 doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.024.
- Miura K, Shimada K, Sugiyama T, Sato K, Takami AChan CK, Kim IS, Kim YP, Lin NH, Hatakeyama S. 2019. Seasonal and annual changes in PAH concentrations in a remote site in the Pacific Ocean. *Sci Rep.* 9: 12591.
- Karagulian F, Van Dingenen R, Belis CA, Janssens-Maenhout G, Crippa M, Guizzardi D, Dentener F. 2017. Attribution of anthropogenic PM<sub>2.5</sub> to emission sources, EUR 28510 EN, doi 10.2760/344371.
- Krewski D et al. 2009. Extended follow-up and spatial analysis of the American Cancer Society linking particulate air pollution and mortality. Boston, MA, Health Effects Institute (HEI Research Report 140).
- Lahl U. 1993. Sintering plants of steel industry—The most important thermal PCDD/CDF source in industrialized regions. *Organohalogen Compd* 11:311–314.
- Lahl U. 1994. Sintering plants of steel industry—PCDD/F emission status and perspectives. *Chemosphere* 29:1939–1945.
- Lertxundi A, Martinez MD, Ayerdi M, Alvarez J, Ibarluzea JM. 2010. Air quality assessment in urban areas of Gipuzkoa (Spain). *Gac Sanit.* 24(3):187-92.
- Lexen K, De Wit C, Jansson B, Kjeller LO, Kulp SE, Ljung K, Söderstrom G, Rappe C. 1993. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran levels and patterns in samples from different Swedish industries analyzed within the Swedish dioxin survey. *Chemosphere* 27:163–170.

- Menichini E, Iacovella N, Monfredini F, Turrio-Baldassarri L. 2007. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere* 69(3):422-34.
- Ministerio de Transición Ecológica. Informe Perfil Ambiental de España 2018. [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/indice\\_perfil\\_ambiental.aspx](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/indice_perfil_ambiental.aspx)
- Muñoz-Arnanz J, Roscales JL, Vicente A, Ros M, Barrios L, Morales L, Abad E, Jiménez B. 2018. Assessment of POPs in air from Spain using passive sampling from 2008 to 2015. Part II: Spatial and temporal observations of PCDD/Fs and dl-PCBs. *Sci Total Environ* 1;634:1669-1679.
- Organización Mundial de la Salud. World Health Organization. Regional Office for Europe. (2000). Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen : WHO Regional Office for Europe. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/107335>.
- Organización Mundial de la Salud, 2018. Ambient (outdoor) air pollution [WWW Document]. URL [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed 2.7.20).
- Pope CA III et al. 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association* 287(9): 1132–1141.
- Prevedouros K, Jones KC, Sweetman AJ. 2004. Modelling the atmospheric fate and seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Chemosphere* 56(3):195-208.
- PRTR-España. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio para la Transición Ecológica. <http://www.prtr-es.es/>
- Querol X, Alastuey A, Rodríguez S, Viana MM, B. Artíñano B, Salvador P, Mantilla E, García dos Santos S, Fernandez Patier R, de La Rosa J, Sanchez de la Campa A, Menéndez M, Gil JJ. 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain, *Science of The Total Environment* 334–335: 359-376.
- Querol X, Viana M, Alastuey A, Amato F, Moreno T, Castillo S, Pey J, de la Rosa J, Sánchez de la Campa A, Artíñano B, Salvador P, García Dos Santos S, Fernández-Patier R, Moreno-Grau S, Negral L, Minguillón MC, Monfort E, Gil JJ, Inza A, Ortega LA, Santamaría JM, Zabalza J. 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, *Atmospheric Environment* 41: 7219-7231.

- Querol X, Alastuey A, Moreno T, et al. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*. 2008;42:3964–79.
- Rappe C, Kjeller L, Kulp S, deWit C, Hasselsten I, Palm O. 1991. Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. *Chemosphere* 23:1629–1636.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Ministerio de la Presidencia. Publicado en BOE núm. 25 de 29 de enero de 2011.
- Real Decreto 785/2001, de 6 de julio, por el que se adelanta la prohibición de comercialización de las gasolinas con plomo y se establecen las especificaciones de las gasolinas que sustituirán a aquéllas. Ministerio de Economía. Publicado en BOE núm. 162 de 07 de Julio de 2001. Vigencia desde 08 de Julio de 2001. Revisión vigente desde 08 de Julio de 2001.
- Schwartz JD, Wang Y, Kloog I, Yitshak-Sade M, Dominici F, Zanobetti A. 2018. Estimating the Effects of PM<sub>2.5</sub> on Life Expectancy Using Causal Modeling Methods. *Environ Health Perspect* 126(12):127002.
- Sweetman A & Graf C. 2013. Annual Report for 2013 on the UK Toxic Organic Micro-pollutants (TOMPs) Air Monitoring and Analysis Network.
- Thoma H. 1988. PCDD-F concentrations in chimney soot from house heating systems. *Chemosphere* 17:1369–1379.
- Qingqi Die, Zhiqiang Nie, Feng Liu, Yajun Tian, Yanyan Fang, Hefeng Gao, Shulei Tian, Jie He, Qifei Huang. 2015. Seasonal variations in atmospheric concentrations and gas–particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around industrial sites in Shanghai, China *Atmospheric Environment* 119: 220-227.
- van der Werf GR, Randerson JT, Giglio L, Collatz GJ, Mu M, Kasibhatla PS, Morton DC, DeFries RS, Jin Y, van Leeuwen TT. 2010. Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997– 2009), *Atmos Chem Phys* 10, 11707–11735.
- Zook DR, Rappe C. 1994. Environmental sources, distribution, and fate of polychlorinated dibenzodioxins, dibenzofurans, and related organochlorines. In: Schecter A, editor. ed. *Dioxins and Health*. New York: Plenum Press. Pp.80–113.

## ANEXOS

ANEXO 1.1: Valores TEF

ANEXO 1.2: Resultados PM2.5, metales y HAPs en formato Excel

ANEXO 1.3: Resultados PCDD/Fs y PCBs en formato Excel

ANEXO 1.4: Resultados PCDD/Fs y PCBs en formato PDF (firmados por el laboratorio)

ANEXO 1.5: Análisis de los valores anómalos de PCDD/Fs y PCBs descritos en la línea 1

ANEXO 1.6: Información complementaria sobre la captación y determinación de PM2.5,  
metales y HAPs

ANEXO 1.7: Resultados PM2.5, metales y HAPs en formato PDF (firmados por el laboratorio)