



EUSKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO



Donostiako Udala
Ayuntamiento de San Sebastián



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Estudio de parámetros indicadores de
la calidad del aire en la zona de
Zubieta (Gipuzkoa)

Estudio de parámetros indicadores de la calidad del aire en la zona de Zubieta (Gipuzkoa)

Equipo de Trabajo

Dra. Lourdes Cantón

Dr. Miguel Ángel Barrero

Aitor Berasaluce

Maidor Goikoetxea

Olatz Goikoetxeaundia

Grupo de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad del País Vasco

San Sebastián, diciembre de 2010

Agradecimientos

El equipo de trabajo quiere expresar su más sincero agradecimiento a las personas que han hecho posible la realización de este estudio. En especial, a la técnico de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Donostia-San Sebastián, Ana Juaristi. Asimismo, al Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco por el suministro de datos fisicoquímicos y meteorológicos, material y mantenimiento de equipos y por las facilidades que nos ha ofrecido para la realización del estudio, en especial a la Doctora Marivi Albizu, responsable de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire.

Índice

1. Introducción y objetivos	2
2. Descripción del área de estudio.....	5
3. Metodología de muestreo y análisis.....	7
3.1. Partículas en suspensión y metales	7
3.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).....	8
3.3. Contaminantes mayoritarios (Red de Vigilancia de la Calidad del Aire) ..	10
4. Resultados.....	13
4.1. Partículas en suspensión y metales	13
4.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).....	30
4.3. Contaminantes fisicoquímicos.....	47
5. Conclusiones	59
6. Bibliografía.....	62

1. Introducción y objetivos

Durante los últimos años los núcleos de población están experimentando cambios muy significativos en relación al mejor uso de los recursos naturales. Términos como reducir, reciclar, reutilizar, etc son cada vez más comunes y aplicables en la conservación de nuestro entorno medioambiental, ya sea terrestre, acuático o atmosférico.

En este sentido, el desarrollo de nuevas tecnologías cada vez más respetuosas con el medio atmosférico y por otra parte, el establecimiento de normativas restrictivas en cuanto a la emisión de contaminantes, son dos actuaciones esenciales dirigidas a mejorar la calidad de nuestro entorno de vida.

Sin embargo, todavía existen numerosos y muy diversos focos de emisión de sustancias contaminantes al aire que alteran su composición y son susceptibles de provocar efectos directos sobre la población. El listado de compuestos que se pueden hallar en la atmósfera es amplio y por ello, la realización de un estudio sobre la calidad del aire en un determinado entorno se debe contemplar desde el punto de vista de la normativa vigente sobre el tema.

En estos momentos la legislación vigente viene descrita en el Real Decreto 1073/2002 y establece valores límite en el medio ambiente para determinadas sustancias gaseosas: dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO , NO_2), monóxido de carbono (CO), ozono (O_3), benceno; material particulado en suspensión recogido en el parámetro PM_{10} (partículas con un diámetro inferior a $10 \mu\text{m}$) y contenido de plomo en las PM_{10} .

En el caso del ozono, un fuerte oxidante de características peligrosas para la salud, recibe una atención especial siendo un objeto prioritario dentro de las normativas de control establecidas por la Comisión Europea (Directiva 92/72 CE). En ella se obliga a los estados miembros a vigilar, mediante mediciones periódicas, los niveles de la atmósfera.

Para la ejecución del proyecto se contó con la valiosa colaboración del Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio del Gobierno Vasco que dispone de una red de control y vigilancia extendida a lo largo de los tres Territorios Históricos. Su misión es proporcionar en continuo las concentraciones en el aire de los siguientes parámetros: dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO , NO_2),

monóxido de carbono (CO), ozono (O₃) y partículas en suspensión recogidas en el PM₁₀. Estas mediciones a tiempo real permiten obtener una importante información sobre la calidad del aire de las distintas zonas geográficas.

El medio atmosférico es un receptor de constantes emisiones de sustancias naturales y antropogénicas entre las que se incluyen, además de las ya indicadas, otras que tienen un importante protagonismo como son el contenido de metal en las partículas y la presencia en el aire de compuestos orgánicos volátiles, denominados COVs.

Evidentemente, los contaminantes que llegan a la atmósfera se encuentran directamente afectados por las propias condiciones meteorológicas del medio. Variables como la temperatura, radiación solar, dirección y velocidad del viento, son factores que determinan su comportamiento en el aire, haciendo que reaccionen entre sí, se modifiquen física y químicamente, etc. y todo ello, a lo largo del tiempo que estén en la atmósfera. Como consecuencia, a la hora de efectuar un diagnóstico sobre el mayor o menor nivel de contaminación en un lugar concreto, es preciso realizar un estudio continuado en el tiempo que permita conocer la evolución de sus niveles para lo que se requiere la recopilación de toda la información disponible en el punto objeto de estudio.

El proyecto que se recoge en esta memoria ha tenido como principal objetivo conocer la calidad del aire en el área de Zubieta, en concreto en el medio urbano, sobre el que no se disponía hasta el momento información en relación al tema del estudio.

Este trabajo ha sido subvencionado por el Ayuntamiento de Donosita-San Sebastián y realizado por personal del Grupo de Ingeniería Química de la Facultad de CC. Químicas de San Sebastián, poseedor de una amplia experiencia en proyectos ambientales (Cantón y col, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009).

A lo largo del trabajo se dispuso de la infraestructura empleada en la toma de las muestras del material particulado y de la fase gaseosa de los aerosoles, propiedad del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

Conseguir el objetivo señalado ha supuesto contar con el conocimiento y las tecnologías apropiadas a fin de cubrir aspectos como:

1. El diseño de una estrategia de muestreo que asegure la representatividad de la toma de muestras.

2. La identificación y cuantificación de los distintos componentes, orgánicos (Compuestos Orgánicos Volátiles, COVs) e inorgánicos (metales pesados), presentes en el aire a partir del empleo de técnicas específicas y al mismo tiempo selectivas de los productos a determinar.

3. El estudio de los contaminantes mayoritarios presentes en la atmósfera y la evaluación de su comportamiento influenciada por parámetros meteorológicos, como la velocidad de viento, la radiación solar, la pluviometría, la humedad relativa, etc... característicos de la zona a estudiar.

4. El análisis conjunto de todas las variables químicas, físicas, meteorológicas, etc con el fin de:

- evaluar los cambios que se producen, a nivel cualitativo y cuantitativo, en las sustancias analizadas durante el período del proyecto.
- determinar el grado de contaminación del aire de la zona a partir de la comparación de los resultados con la normativa vigente sobre el tema y también con datos sobre otras zonas urbanas del entorno geográfico.
- dar a conocer las condiciones en las que se halla el medio atmosférico de la zona e iniciar la creación de una base de datos donde se vayan incorporando los resultados de posteriores estudios.

2. Descripción del área de estudio

El punto de muestreo se ubica en el núcleo de Zubieta ($43^{\circ} 16'N$, $2^{\circ} 01' O$, alt 24 m), que se emplaza entre los municipios de Lasarte-Oria y Usurbil. Cuenta con una población de unos 400 habitantes y una extensión de aproximadamente $4,5 \text{ km}^2$.

La unidad móvil se instaló en el Paseo Larritza, a la altura del frontón, cuya localización se muestra en las Figuras 2.1 y 2.2.

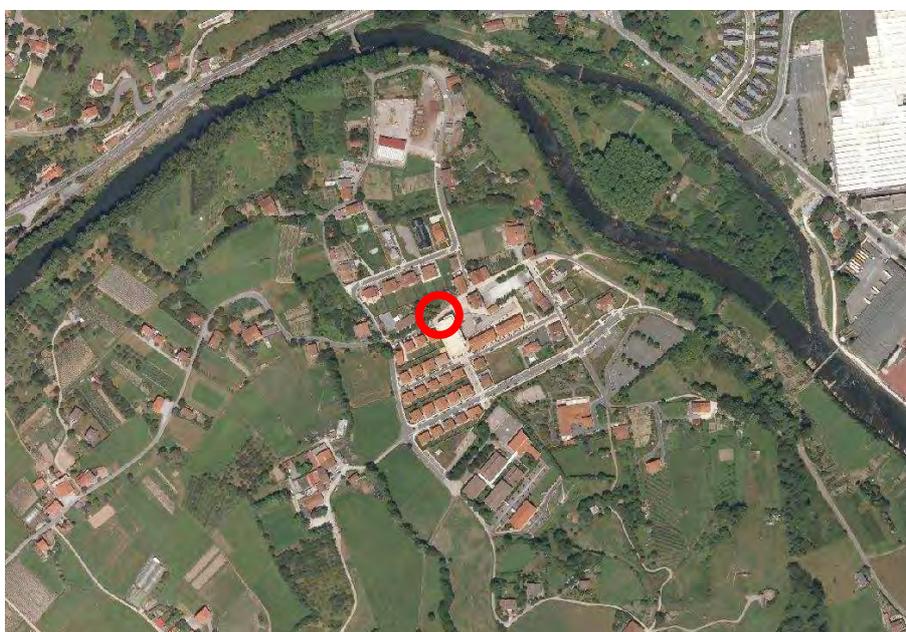


Figura 2.1. Situación del punto de muestreo, señalado con el círculo rojo (●), dentro del núcleo de Zubieta.

La rosa de frecuencia de direcciones de viento y la dirección más frecuente para cada hora del día en Zubieta, durante el periodo considerado, se muestran en la Figura 2.3. Las direcciones de viento más frecuentes son del sector ENE-E y del OSO-O. La forma de la rosa podría indicar cierto apantallamiento hacia el sur, provocado por la proximidad del frontón.



Figura 2.2. Ubicación del punto de muestreo en el Paseo Learritza en Zubieta.

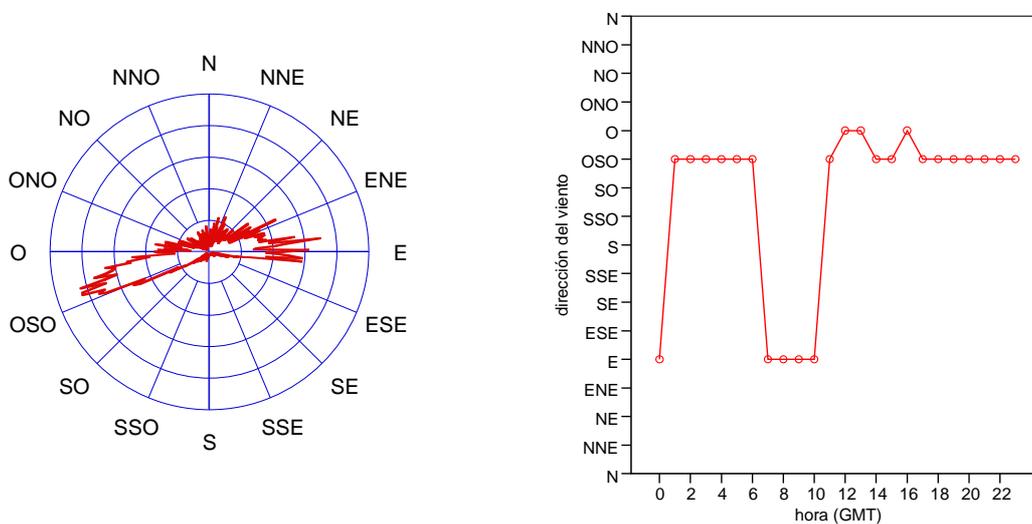


Figura 2.3. Rosa de frecuencia de la dirección del viento (izquierda) y dirección del viento más frecuente a lo largo del día (derecha) en Zubieta durante el periodo de estudio.

3. Metodología de muestreo y análisis

3.1. Partículas en suspensión y metales

Las partículas en el aire, PM_{10} , se han determinado mediante dos sistemas diferentes. Por una parte, con el equipo en continuo dispuesto en el interior de la unidad móvil, y por otra, con un captador de alto volumen Digital que permite colocar hasta un total de 15 filtros circulares, de 150 mm de diámetro (Figura 3.1), ambos propiedad del Gobierno Vasco.

A partir de las mediciones en continuo tomadas desde el 3 de diciembre de 2009 al 17 de marzo de 2010 se han obtenido los datos medios diarios de partículas.



Figura 3.1. Captador de alto volumen Digital.

En cuanto a las muestras discontinuas del captador tomadas cada 24 h, 2 veces por semana, se han cuantificado por diferencia de pesada de los filtros antes y después de la toma de las muestras y han sido empleadas para la determinación del

contenido de metal. El período muestreado se ha extendido desde el 2 al 23 de febrero de 2010.

La determinación de los metales pesados ha seguido el mismo procedimiento utilizado por este Laboratorio en estudios de características similares. El proceso consta de una digestión ácida y posterior análisis por la técnica de ICP-OES. Los metales estudiados han sido antimonio, arsénico, cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc. Por cada serie de muestras se ha analizado un blanco, siguiendo el mismo tratamiento analítico que las muestras.

La cuantificación del contenido de metal se ha llevado a cabo a partir de calibrados con patrones comerciales de los distintos metales y los resultados obtenidos se han expresado en ng/m^3 .

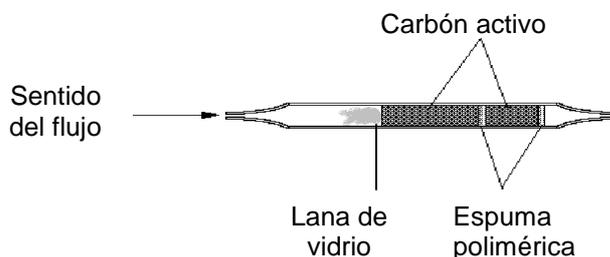
En la actualidad el plomo es el único metal para el que se establece un valor límite de concentración en inmisión, que corresponde al nivel medio anual de este elemento y está fijado en $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

De forma paralela al muestreo de partículas en suspensión, se han recogido muestras de la fase gaseosa mediante una bomba de muestreo personal (SKC Universal de Luxe) y tubos adsorbentes de carbón activo (Figura 3.2).



Bomba de aspiración



Tubo de adsorbente

Figura 3.2. Representación de la bomba y tubo utilizados para el muestreo.

La estrategia de muestreo planteada contempla la recogida de dos muestras semanales, coincidentes con la toma de partículas en suspensión. Posteriormente el cartucho adsorbente se conserva a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis.

La elección de este tipo de muestreo está ampliamente avalado y contrastado por estudios anteriores realizados en este Grupo y los que se recogen en la bibliografía sobre temas de características similares al que nos atañe (Cantón y col, 1997; Barrero y col, 1998; EPA, 1999).

La determinación de los COVs retenidos en el adsorbente se realiza mediante la técnica de Cromatografía de Gases con detector de Ionización de Llama (GC-FID). Para la identificación de los compuestos se ha recurrido a la Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas (GC-MS). Ambas técnicas son específicas para este tipo de sustancias orgánicas y presentan una elevada sensibilidad y selectividad para su determinación.

En cuanto a la cuantificación de los COVs se ha llevado a cabo utilizando un patrón externo representativo de los aerosoles urbanos e industriales compuesto por benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno y estireno (Supelco MISA Non- Halogenated Group 17 MIX). El patrón es analizado diariamente para la cuantificación de las muestras.

La determinación de estos compuestos que se encuentran a nivel traza en los aerosoles, precisa de unas condiciones muy estrictas de limpieza en los procesos del laboratorio. El material de vidrio que entra en contacto con la muestra o con los disolventes, requiere una limpieza exhaustiva para eliminar cualquier traza de materia orgánica.

Los disolventes son de elevada pureza y se realizan blancos siguiendo el mismo procedimiento que con los aerosoles. El análisis de estos blancos pone de manifiesto la ausencia de picos indeseables que pudieran interferir en las medidas cualitativas y cuantitativas de los compuestos a analizar.

3.3. Contaminantes mayoritarios (Red de Vigilancia de la Calidad del Aire)

La Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Gobierno Vasco (RVCA), está formada por una serie de estaciones equipadas con analizadores automáticos (Figura 3.3), que determinan en continuo, o de forma semi-continua, las concentraciones de los contaminantes regulados por la normativa vigente sobre aire en inmisión: monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, ozono, partículas en suspensión y dióxido de azufre. En ciertos casos disponen de estaciones meteorológicas que recogen información acerca de la dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa, presión atmosférica y radiación solar. En este estudio se ha empleado una unidad móvil perteneciente a dicha red.

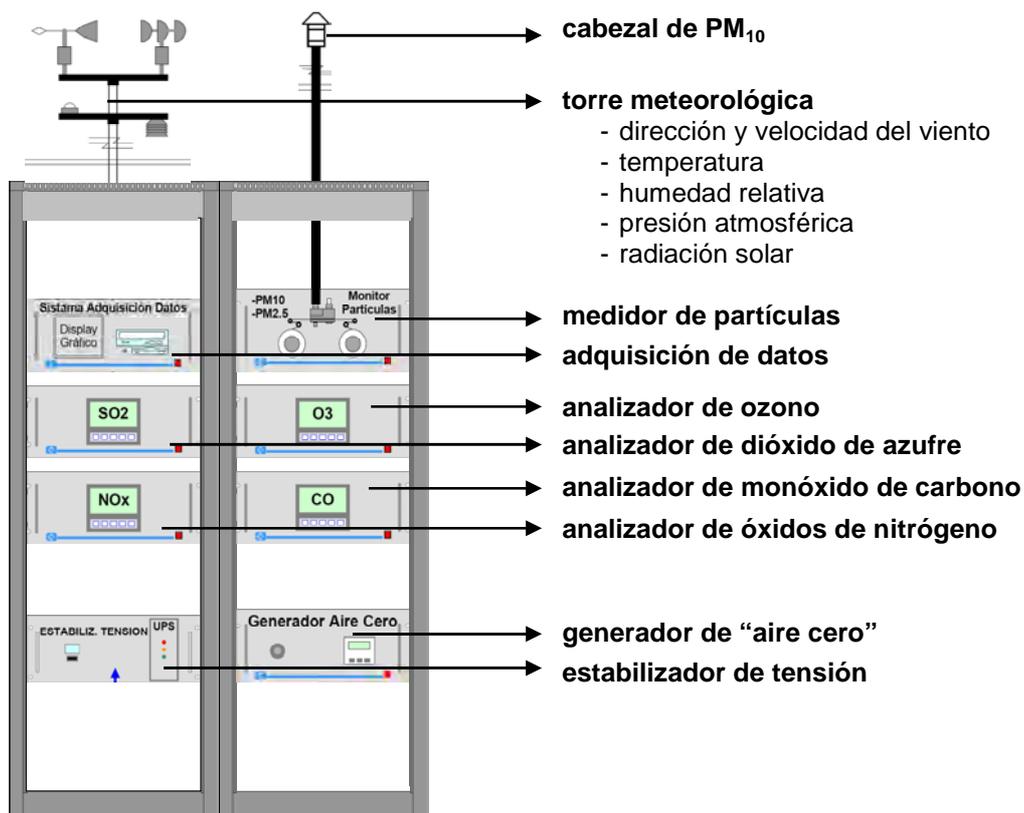


Figura 3.3. Equipamiento más habitual de las cabinas de la RVCA.

El **monóxido de carbono** se determina por fotometría infrarroja no dispersiva, aprovechando la energía de absorción infrarroja característica de la molécula de CO. Hay dos tipos: aquellos con dos cámaras en los que la concentración de monóxido de carbono se obtiene por diferencia entre la absorción de la muestra y una célula de referencia que contiene los principales gases interferentes (CO₂ y vapor de agua), y los de correlación de filtro de gas, en los que la celda de medida se irradia con un haz infrarrojo que se intercepta mediante una rueda giratoria que alternativamente proporciona un haz sin filtrar (haz de medida) y otro filtrado (haz de referencia). La concentración de CO se obtiene en ambos casos por diferencia de absorción.

Los **óxidos de nitrógeno** se determinan aprovechando la reacción del NO con el ozono para formar NO₂. Esta es una reacción quimiluminiscente en la que parte de las moléculas de NO₂ que se forman están en un estado excitado y emiten una radiación característica al volver a su estado fundamental. La muestra de aire se pasa por un filtro para eliminar las partículas y se divide en dos líneas. Por una el aire pasa directamente a la cámara de reacción y por la otra se le hace pasar a través de un convertidor catalítico que reduce todo el NO₂ a NO antes de que llegue a la cámara de reacción. En esta cámara se produce la reacción con el ozono, generado por un ozonizador interno, y la radiación producida se detecta y amplifica. La cantidad de NO₂ se determina por diferencia entre la de NO (primera línea) y la de NO_x (segunda línea).

La medida de **ozono** se basa en la absorción de radiación ultravioleta por parte de la molécula de O₃. La muestra de aire se conduce a través de un filtro para eliminar las partículas y se bifurca en dos canales. Uno de ellos pasa a través de un catalizador que elimina el ozono de la muestra y llega a la celda de referencia y el otro va directamente a la celda de medida. Ambas celdas se irradian con un haz de radiación ultravioleta de 253,7 nm y se mide la absorbancia producida en ambas celdas mediante sendos detectores. La cantidad de ozono se determina por diferencia entre una y otra.

Para determinar las **PM₁₀**, o partículas en suspensión con diámetro aerodinámico inferior a 10 µm, se recurre generalmente a dos sistemas. El primero de ellos se basa en la atenuación de la radiación β cuando pasa a través de un filtro de fibra de vidrio en el que se han retenido las partículas. Un detector mide la atenuación de la radiación

que atraviesa el filtro, que es proporcional a la masa de partículas depositada. El otro sistema, de aparición más reciente, se basa en una microbalanza oscilante (TEOM) que consiste en un tubo de vidrio con un extremo sujeto y otro libre, en el que se encuentra un filtro donde se depositan las partículas, y que vibra en función de la masa de partículas depositada.

El **dióxido de azufre** se analiza irradiando la muestra de aire, previamente filtrada para eliminar las partículas, con pulsos de luz ultravioleta de 216 nm. Las moléculas de SO₂ se excitan y emiten una radiación luminosa característica fluorescente de 350 nm al volver a su estado fundamental, que es detectada por un fotomultiplicador. Las interferencias producidas por otros gases y humedad se eliminan mediante filtros ópticos para las radiaciones incidente y fluorescente.

Junto al equipamiento descrito, las estaciones están dotadas de una serie de bombas para aspirar el aire, filtros de recolección de partículas, trampas de humedad, botellas y equipos de calibración, sistemas de aire acondicionado y de extinción automática de incendios.

Los **datos** recogidos se envían a través de la línea telefónica al Centro de Control de la RVCA en Bilbao, donde se evalúan, verifican y validan. Finalmente, se ponen a disposición del público a través de la página web del Gobierno Vasco.

4. Resultados

4.1. Partículas en suspensión y metales

Dentro del aerosol atmosférico, la parte sólida está constituida por partículas de distinto tamaño, morfología y composición química. Estas diferencias vienen determinadas por el origen del material particulado, cuyas fuentes pueden ser naturales: incendios, fenómenos de erosión y resuspensión del suelo, transporte oceánico, etc., o antropogénicas: asociadas al tráfico rodado, actividades industriales, etc. (Seinfeld, 1986; Furusjö y col., 2007; Querol y col, 2008).

Una vez están las partículas en el aire, definidas como primarias, se hallan sometidas a las condiciones meteorológicas de la zona que las diluyen, dispersan, alteran, transforman, etc, modificando el estado inicial de las mismas y dando lugar a nuevas partículas llamadas secundarias (Seinfeld, 1975).

Al hablar de cuáles son los principales componentes que configuran el material suspendido hay que indicar, fundamentalmente, dos grupos; uno inorgánico en el que se engloban silicatos, sulfatos, carbonatos, metales pesados, etc, y otro orgánico, con una gran diversidad de sustancias hidrocarbonadas, ácidas, nitrogenadas, etc (Chan y col, 1997). El mayor o menor peso de cada uno de estos compuestos en las partículas es una característica atribuida a la fuente que las origina y a las pautas que siguen desde que se emiten.

En este capítulo se van a presentar por una parte, los datos de partículas en suspensión determinados en los aerosoles del área de Zubieta y por otra parte, los niveles de los metales indicados en el apartado de la metodología (antimonio, arsénico, cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc).

Como se ha comentado previamente, este es el primer estudio que se realiza en Zubieta sobre la calidad del aire y los datos que se han obtenido han servido de referencia para su comparación con los establecidos en la normativa vigente y en otros enclaves de áreas urbanas situadas en el entorno geográfico de la zona.

En lo que se refiere a la determinación del material particulado, el estudio se ha centrado en las partículas que tienen un diámetro aerodinámico inferior a 10 μm (PM_{10}), parámetro contemplado en la normativa vigente sobre la calidad del aire en inmisión.

Para ello, se han utilizado los dos métodos comentados, en continuo y discontinuo.

En primer lugar se va a analizar los resultados de las muestras tomadas en continuo a lo largo del período de estudio. En la Figura 4.1.1 se representa la evolución de los niveles diarios de PM₁₀ durante los meses del proyecto.

El perfil obtenido exhibe dos huecos en la recogida de aerosoles, debido a problemas técnicos, y que corresponden a los días 19 y 20 de enero y al intervalo del 12 al 15 de febrero. Por otra parte, se dibuja una línea continua en negro que marca la concentración media de todo el período (19,4 µg/m³) y una roja discontinua indicando el valor límite diario establecido en la normativa vigente (50 µg/m³) (Directiva 2008/50/CE).

En el gráfico se observan variaciones importantes de concentración de partículas de unos días a otros, de tal forma que existen pronunciadas subidas y bajadas de nivel distribuidas aleatoriamente en el tiempo. El intervalo de niveles va desde el valor máximo de 60,2 µg/m³, detectado el 12 de marzo de 2010, hasta el mínimo de 1,17 µg/m³ que se registra el 28 de diciembre de 2009).

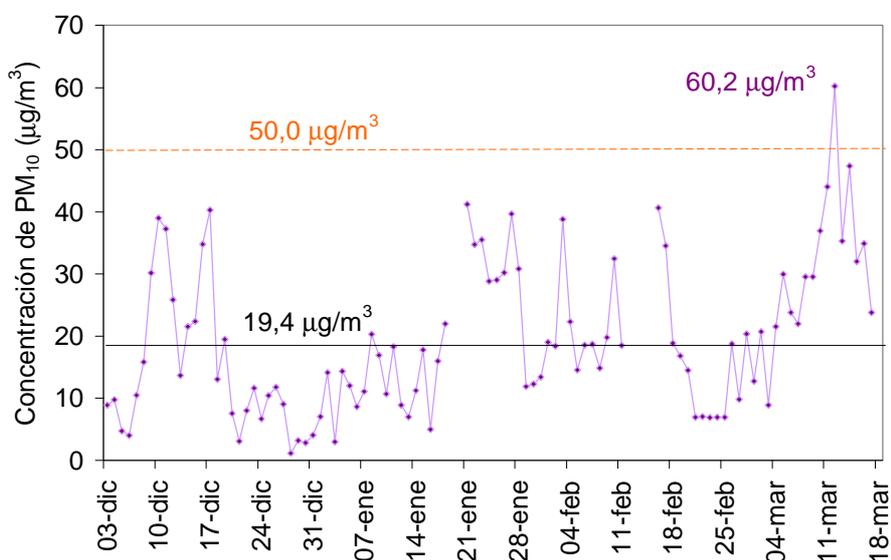


Figura 4.1.1 Variación de la concentración diaria de PM₁₀ (µg/m³) en el aerosol de la atmósfera de Zubieta. Periodo diciembre 2009-marzo 2010. Línea negra: valor medio de PM₁₀ en el periodo estudiado. Línea naranja: valor límite de PM₁₀ establecido por la legislación vigente (Directiva 2008/50/CE).

Si se tiene en cuenta el nivel límite diario ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido para las PM_{10} en la normativa, durante el muestreo de este proyecto (tres meses y medio) sólo se ha registrado un único punto que supera la línea naranja. Teniendo en cuenta que la legislación permite hasta un máximo de 35 superaciones al año, la extrapolación de lo obtenido a un año completo no superaría lo marcado por ley.

A partir del conjunto de datos de PM_{10} se han calculado las concentraciones medias por mes (Figura 4.1.2). Hay que señalar que los valores no se ajustan exactamente a todos los días de los respectivos meses. En enero y febrero no se ha podido disponer de los huecos mencionados y en marzo se cuenta con 17 días. Con todo ello, se puede decir que el período de invierno (diciembre-febrero) se halla entre los $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sin embargo en marzo, con un poco más del 50 % de los días del mes, se ha obtenido un nivel medio de $30,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es en este mes donde se han medido bastantes picos elevados, incluido el máximo de todo el muestreo ($60,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

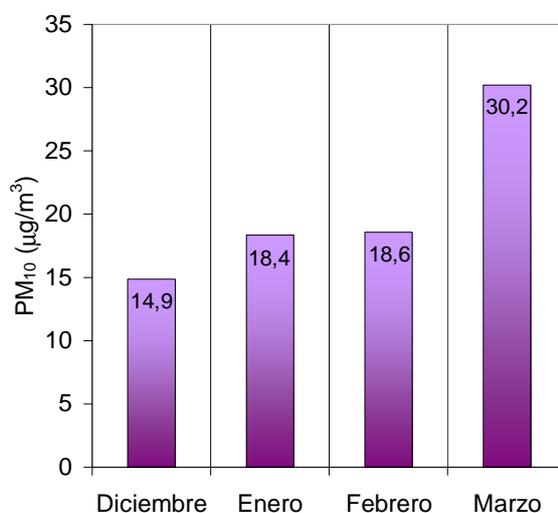


Figura 4.1.2. Concentración media mensual de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la atmósfera de Zubieta. Periodo diciembre 2009-marzo 2010.

Es interesante comparar estos datos de partículas con los de otros municipios pertenecientes a los mismos períodos de tiempo. Para ello, en la Tabla 4.1.1 se presentan concentraciones de distintas estaciones de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Gobierno Vasco. Los lugares seleccionados se localizan en

Gipuzkoa y los datos se refieren al intervalo desde el 3 de diciembre de 2009 al 17 de marzo de 2010.

Tabla 4.1.1. Niveles promedio y máximo de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en los aerosoles estudiados en este proyecto y en distintos municipios de Gipuzkoa durante el mismo periodo (datos de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire). Coeficiente de correlación de las concentraciones de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en aerosol de Zubieta frente a las de cada uno de los municipios.

Concentración de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Promedio	Máximo	R^2
Elgoibar	13,6	39,3	0,67
Hernani	19,1	44,2	0,56
Zubieta	19,4	60,2	1,00
Tolosa	21,0	45,4	0,61
Azpeitia	21,4	47,3	0,69
Donostia	23,3	56,9	0,68

Teniendo en cuenta que los municipios están ordenados en función del contenido de las partículas PM_{10} , de menor a mayor promedio, los aerosoles de Zubieta se sitúan en la mitad con la concentración media ($19,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) muy parecida a la calculada para el núcleo urbano de Hernani ($19,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En cuanto al máximo registrado ($60,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), es algo más elevado que el del resto de los municipios, mientras que en Azpeitia o Tolosa, donde los de mayor concentración rondan los $44 - 45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sus medias para el período sobrepasan los $19,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de la atmósfera de Zubieta.

Después de analizar los datos individuales de las poblaciones, se han calculado los coeficientes de correlación (R^2) de las PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) entre Zubieta y los demás municipios. Los resultados van de R^2 0,56 a 0,69, valores algo alejados de la unidad lo que indica que el material particulado se correlaciona de forma moderada entre los distintos enclaves, sin apreciarse diferencias de unos y otros.

Para terminar con este espacio de comparación se ha querido evaluar el comportamiento de las partículas presentes en los aerosoles de Zubieta con las

determinadas en dos de los municipios más cercanos, Lasarte-Oria y Usurbil. En este caso el tiempo de muestreo coincidente en los tres emplazamientos es más reducido que en el de los anteriores municipios y se extiende desde el 3 de diciembre de 2009 hasta el 18 de enero de 2020.

La Figura 4.1.3 representa los niveles de PM_{10} obtenidos para ese período dibujando un perfil en el que se perciben incrementos y descensos de partículas en los aerosoles. Las tres líneas mantienen la misma tendencia con perfiles parecidos y cambios relativamente intensos entre días.

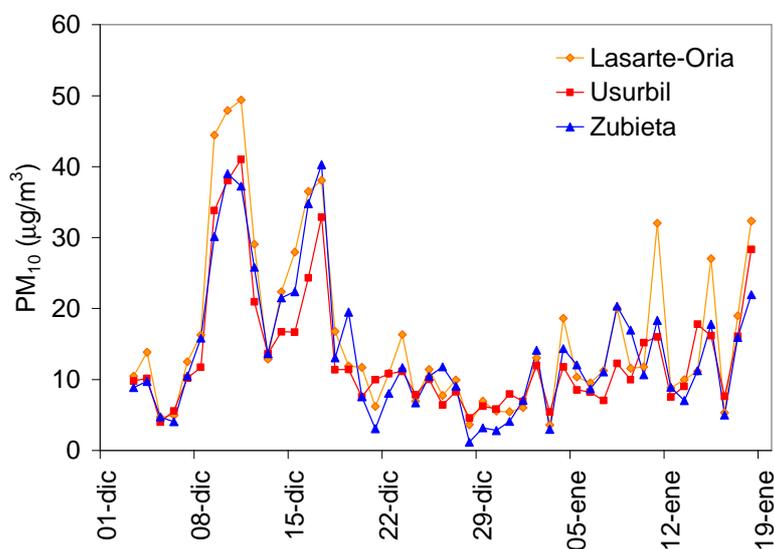


Figura 4.1.3. Concentración diaria de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en el aerosol de Lasarte-Oria, Usurbil y Zubieta durante el periodo 3 de diciembre-18 de enero.

De todos ellos los muestreos llevados a cabo en Lasarte-Oria son los que en determinadas ocasiones han dado los valores más elevados, sobresaliendo sobre los otros dos y en consecuencia tienen el promedio más alto ($16,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), seguido por Zubieta ($13,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y Usurbil ($13,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

El similar comportamiento de las líneas de evolución de las PM_{10} se ve reflejado en los coeficientes de correlación (Figura 4.1.4). En este caso los valores de R^2 han sido más altos que los anteriores de la Tabla 4.1.1, y se acercan bastante más a la unidad, ($R^2 = 0,83$ con respecto a Lasarte-Oria y $R^2 = 0,88$ en Usurbil) indicando que existe una estrecha relación entre las partículas en los tres lugares.

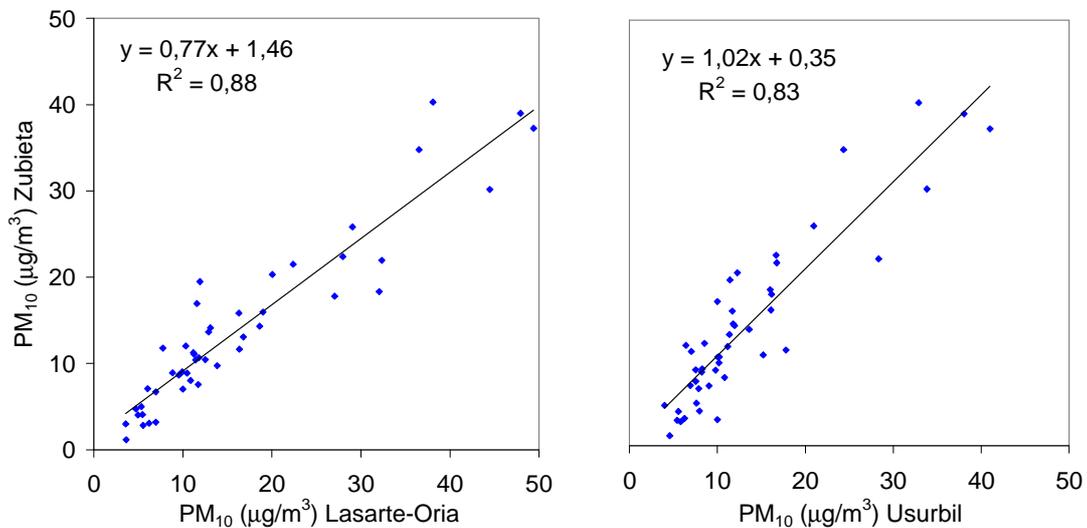


Figura 4.1.4. Representación de las concentraciones de PM₁₀ (µg/m³) obtenidas en continuo en los aerosoles de la atmósfera de Zubieta-Lasarte-Oria y Zubieta-Usurbil.

Los resultados sobre las partículas analizados hasta el momento se han referido a las determinaciones efectuadas mediante el sistema de muestreo en continuo. Sin embargo, como ya se ha mencionado, también se han realizado mediciones en discontinuo, mediante el método gravimétrico. La Figura (4.1.5) recoge los registros de PM₁₀ correspondientes a los dos métodos.

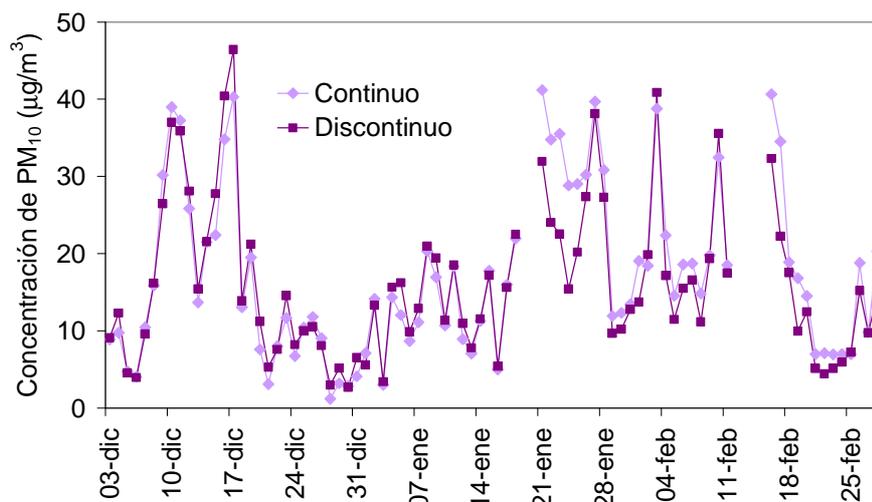


Figura 4.1.5. Evolución de los niveles de PM₁₀ (µg/m³) determinados en continuo y discontinuo en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

En una primera observación se aprecia que, en general, las dos líneas formadas por los niveles diarios de las partículas perfilan siluetas muy parecidas entre sí. Las subidas y bajadas de nivel se producen de forma paralela en los dos sistemas y picos máximos y mínimos coinciden en los mismos días. Esto es más evidente sobre todo en la primera parte de la gráfica. A partir de finales de enero hay puntos en los que las concentraciones calculadas mediante el método continuo muestran cierta discrepancia respecto al gravimétrico.

Una manera fácil de comprobar esa similitud en las mediciones es representando las concentraciones de uno de los sistemas de análisis frente al otro (Figura 4.1.6).

El coeficiente de correlación (R^2) obtenido de la representación es de 0,87, resultado de acoplarse un porcentaje muy elevado de puntos alrededor de la recta de correlación.

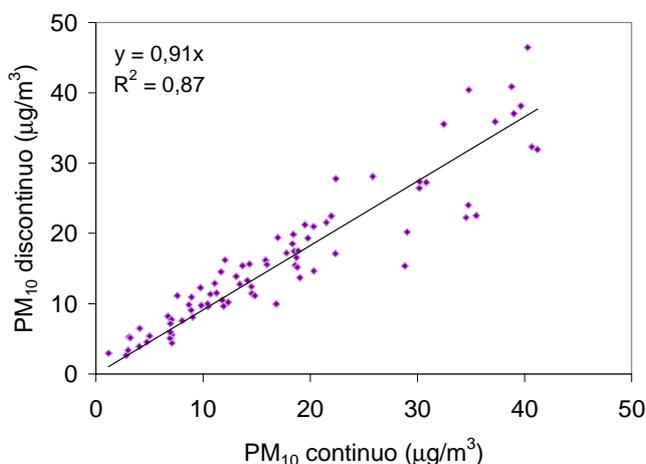


Figura 4.1.6. Representación de las concentraciones de PM_{10} ($\mu g/m^3$) obtenidas en continuo y discontinuo en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

La pequeña dispersión de puntos que se produce, principalmente alrededor de las concentraciones más altas, es motivo para que el valor de R^2 no se acerque más a la unidad.

Metales pesados en las partículas en suspensión

El material particulado varía en cuanto a la composición dependiendo sobre todo de las condiciones en que se generan las partículas y también de las transformaciones que éstas sufren en la atmósfera.

En este trabajo se ha centrado la atención en un grupo importante de sustancias como son los metales, que forman parte de los aerosoles tanto naturales como antropogénicos y cuya determinación se considera esencial para conocer la calidad del aire.

En la Tabla 4.2.1 se recopilan las concentraciones diarias de cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc analizados en los aerosoles tomados desde el 2 de diciembre de 2009 al 23 de febrero de 2010. El resto de los elementos estudiados se hallan con valores inferiores a los límites de detección específicos para cada uno de ellos y no se han incluido en la tabla.

A la vista de los valores de las concentraciones medias que se indican al final de la tabla se puede decir que, de todos los elementos estudiados, el hierro es el que se ha detectado con mayor presencia, concentración media de 114 ng/m^3 , seguido muy de cerca del zinc, promedio de 110 ng/m^3 . Con respecto a los restantes metales sus niveles son dos órdenes de magnitud inferiores a los anteriores, encontrándose en un intervalo muy estrecho de concentración de 1 a 6 ng/m^3 . El valor medio de plomo es algo más de 5 ng/m^3 ($5,46 \text{ ng/m}^3$), el manganeso registra $3,72 \text{ ng/m}^3$ y el cobre $2,86 \text{ ng/m}^3$. En cuanto al níquel y el cadmio sus niveles medios son inferiores a $1,00 \text{ ng/m}^3$.

En este punto hay que señalar que el plomo es el único metal regulado por parte de la legislación vigente sobre calidad del aire en inmisión (500 ng/m^3 de nivel medio anual) y que, teniendo en cuenta el valor medio obtenido de $5,46 \text{ ng/m}^3$ no supone problema alguno respecto a la normativa.

Tras la evaluación de los niveles de las partículas a lo largo del muestreo se pudo constatar que los aerosoles en el punto de Zubieta exhiben niveles muy dispares de unos días a otros. Por otra parte se podría pensar que a mayor presencia de PM_{10} en la atmósfera, también debería incrementarse el contenido de las sustancias que los componen, en nuestro caso los metales. Aunque en líneas generales ésta es una afirmación que se cumple, sin embargo, no siempre existe una relación de

proporcionalidad entre ambos parámetros, tal y como se desprende del análisis detallado que se ha efectuado con los resultados diarios de la Tabla 4.1.2.

Tabla 4.1.2. Niveles de PM₁₀ (µg/m³) y metales pesados (ng/m³) en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

Fecha	PM ₁₀ (µg/m ³)	Metales (ng/m ³)						
		Cadmio	Cobre	Hierro	Manganeso	Níquel	Plomo	Zinc
02-12-09	10,5	<L.D.	<L.D.	72,9	2,62	0,39	2,70	23,2
03-12-09	9,10	<L.D.	<L.D.	28,7	1,75	<L.D.	2,22	17,4
08-12-09	16,2	0,34	5,89	186	6,53	0,51	11,3	172
10-12-09	37,0	0,54	13,6	541	24,4	1,95	33,6	354
15-12-09	27,8	0,14	2,37	111	3,10	0,52	6,83	74,7
17-12-09	46,4	0,25	6,24	243	6,20	0,68	11,4	128
22-12-09	7,59	<L.D.	<L.D.	29,0	1,09	<L.D.	<L.D.	11,3
24-12-09	8,21	<L.D.	<L.D.	25,6	0,73	1,27	<L.D.	91,9
29-12-09	5,16	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,24	<L.D.	<L.D.	7,23
31-12-09	6,50	<L.D.	3,81	17,6	0,32	<L.D.	4,20	5,86
05-01-10	16,2	<L.D.	<L.D.	24,4	0,68	<L.D.	2,42	16,5
07-01-10	12,9	<L.D.	1,49	61,3	2,62	<L.D.	3,51	102
12-01-10	10,9	<L.D.	1,65	94,3	4,00	0,50	3,85	380
14-01-10	11,5	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,27	<L.D.	<L.D.	5,60
19-01-10	10,8	<L.D.	<L.D.	49,7	1,03	<L.D.	1,93	24,8
21-01-10	31,9	0,18	8,03	331	11,7	1,68	14,4	130
26-01-10	27,4	0,12	2,61	105	2,14	<L.D.	3,58	51,3
28-01-10	27,3	0,16	1,75	95,8	3,37	<L.D.	4,14	22,8
02-02-10	19,9	<L.D.	7,17	227	6,22	0,34	4,37	147
04-02-10	17,1	0,14	1,43	99,3	2,70	<L.D.	7,24	222
09-02-10	19,3	<L.D.	<L.D.	20,3	<L.D.	<L.D.	1,62	7,41
16-02-10	32,3	<L.D.	4,59	234	2,94	<L.D.	3,22	570
18-02-10	17,5	<L.D.	2,90	122	3,57	<L.D.	4,72	71,9
23-02-10	5,10	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,78	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Promedio	18,1	0,12	2,86	114	3,72	0,43	5,46	110

L.D.= Cd (0,11 ng/m³); Cu (1,01 ng/m³); Fe (16,0 ng/m³); Mn (0,20 ng/m³); Ni (0,32 ng/m³)
Pb (1,50 ng/m³); Zn (4,80 ng/m³).

En primer lugar se va a fijar la atención en aquellos aerosoles en los que se registraron mayores niveles de PM_{10} . El máximo valor corresponde al día 17 de diciembre (color azul) con una concentración de $46,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pero los niveles de los dos metales más abundantes, hierro ($243 \text{ ng}/\text{m}^3$) y zinc ($128 \text{ ng}/\text{m}^3$) y de los restantes elementos no son precisamente los más elevados de todos. El nivel más alto de hierro ($541 \text{ ng}/\text{m}^3$), duplica al anterior y se detecta el día 10 de diciembre (en verde) en el que los niveles de PM_{10} ($37,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) son sólo un poco inferiores al del máximo. En ese mismo aerosol la presencia de zinc ($354 \text{ ng}/\text{m}^3$) es doble al valor del día 17 de diciembre ($128 \text{ ng}/\text{m}^3$).

En verde se colorea también otro ejemplo de aerosol (16 de febrero) con nivel elevado de partículas ($32,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), en el que se registra, precisamente, la máxima concentración de zinc ($570 \text{ ng}/\text{m}^3$) y un nivel de hierro ($234 \text{ ng}/\text{m}^3$) que no difiere mucho del comentado para el día en azul ($243 \text{ ng}/\text{m}^3$).

Si bien en los tres casos mencionados las PM_{10} rondan cantidades relativamente altas, entre los 33 y $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, su composición en los metales mayoritarios, hierro y zinc, es muy distinta. Mientras que en los dos días de diciembre el hierro supera al zinc con una relación hierro/zinc de $1,6$ - $1,9$, en el tercer aerosol, de febrero, cambia la proporción y es el zinc el que predomina frente al hierro hasta dar una relación hierro/zinc de $0,41$.

En el otro extremo se encuentran aquellas muestras en las que se han registrado los niveles más bajos de partículas (en amarillo). Se puede apreciar que tienen, en general, también los menores contenidos de metal. Tal es así que muchos de ellos figuran por debajo de su valor límite de detección analítica.

Por último, una gran mayoría de los resultados de PM_{10} responden a valores intermedios, entre 10 y $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con concentraciones de metales que varían ampliamente desde los pocos ng/m^3 hasta varias decenas de ng/m^3 . Los dos días señalados en morado constituyen un claro ejemplo de ello. Las tomas de aerosol realizadas los días 12 y 19 de enero registraron $10,9$ y $10,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas, respectivamente, y su análisis indicó que, mientras en el primero había cerca de $100 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($94,3 \text{ ng}/\text{m}^3$) de hierro, en el segundo se quedaba en la mitad ($49,7 \text{ ng}/\text{m}^3$) y por otra parte, los $380 \text{ ng}/\text{m}^3$ del primer aerosol se reducían a $24,8 \text{ ng}/\text{m}^3$ en el segundo.

Los restantes metales no ofrecen grandes diferencias manteniéndose en niveles bajos, cercanos a los límites de detección.

Todo ello evidencia que la composición de la atmósfera en la zona no permanece homogénea en el tiempo mostrando comportamientos diferentes en cuanto a la abundancia de unos metales y otros.

Con el fin de evaluar la conducta de los distintos metales se han analizado las evoluciones en el tiempo de unos elementos con otros. A continuación se presentan algunos de los ejemplos más representativos determinados en los aerosoles estudiados.

En la Figura 4.1.7 se exponen los datos correspondientes al hierro y cobre. Hay que indicar que las concentraciones del hierro son mucho mayores que las del cobre y se representan en ejes verticales diferentes.

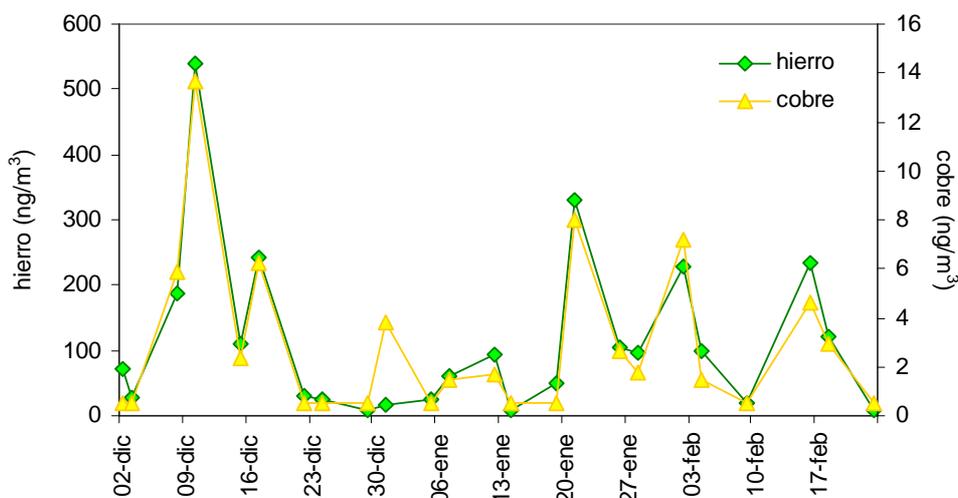


Figura 4.1.7. Variación de la concentración (ng/m^3) de hierro y cobre en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

En el gráfico se puede ver el paralelismo existente entre los dos metales que se extiende a prácticamente todo el período de muestreo. Sólo se observa una alteración en el día 31 de diciembre, donde la concentración del hierro es mínima y el cobre marca un pequeño pico. Este similar comportamiento se corrobora al efectuar las correlaciones entre los dos metales.

En la Figura 4.1.8 se exponen las representaciones de las concentraciones de hierro vs cobre, a) con todos los datos y b) eliminado el valor del día 31 de diciembre señalado en un círculo.

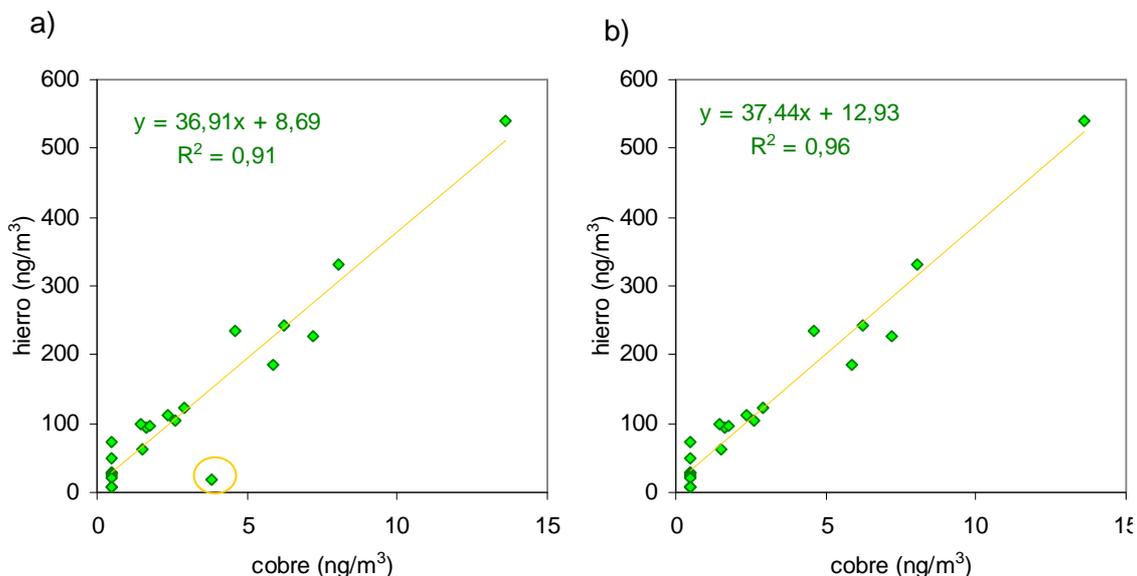


Figura 4.1.8. Representación de la correlación de las concentraciones de hierro y cobre (ng/m^3) determinadas en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

En la primera de ellas el coeficiente R^2 es 0,91, un valor muy elevado cercano a la unidad, que Incluso mejora ($R^2 = 0,96$) al no tener en cuenta el punto mencionado. Cuanto más se aproxime el coeficiente a la unidad mayor será la relación entre las variables indicando que tienen conductas y/o orígenes similares.

Otra de las correlaciones analizadas ha sido la de los metales de manganeso y plomo (Figura 4.1.9). Al igual que en el anterior caso, el perfil que dibujan es muy parecido, con subidas y bajadas de nivel que son coincidentes para los dos metales a lo largo del tiempo estudiado.

Los picos más elevados y los mínimos se corresponden también con lo visto en la determinación del hierro y cobre. El contenido de metal en el aerosol del día 10 de diciembre destaca claramente sobre el del resto de las muestras.

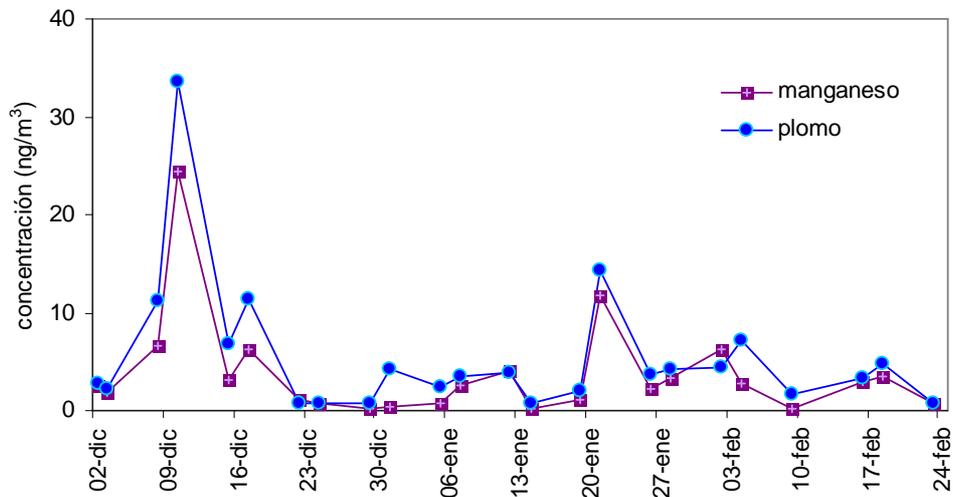


Figura 4.1.9. Variación de la concentración (ng/m^3) de manganeso y plomo en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

En cuanto al valor del coeficiente vuelve a ser muy alto, $R^2 = 0,95$, del mismo orden que los comentados en la Figura 4.1.10. Es evidente que el punto perteneciente a los valores máximos de manganeso y plomo es determinante de la buena correlación entre los metales.

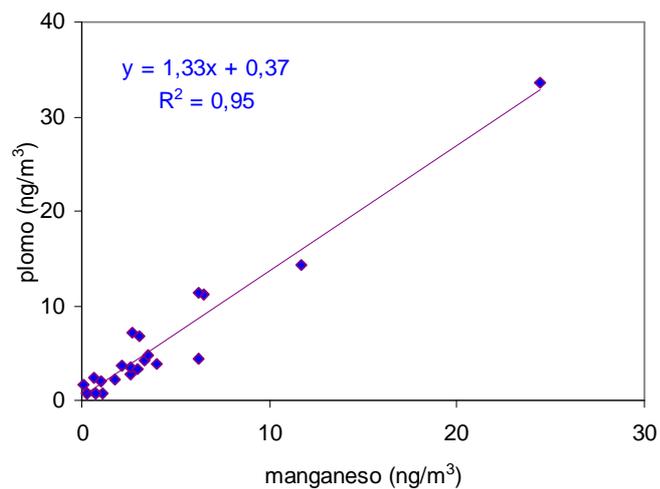


Figura 4.1.10. Representación de la correlación de las concentraciones (ng/m^3) de manganeso y plomo determinadas en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

Por último en la Figura 4.1.11 se recogen las representaciones de, por un lado, dos de los metales ya comentados por separado, el cobre y manganeso, y por otra parte el zinc. Los dos primeros se refieren al eje vertical de la izquierda y muestran un perfil similar, paralelo entre si, y por otro lado, el zinc, con niveles más elevados referidos al eje vertical de la derecha, sigue una evolución claramente diferente durante el periodo muestreado.

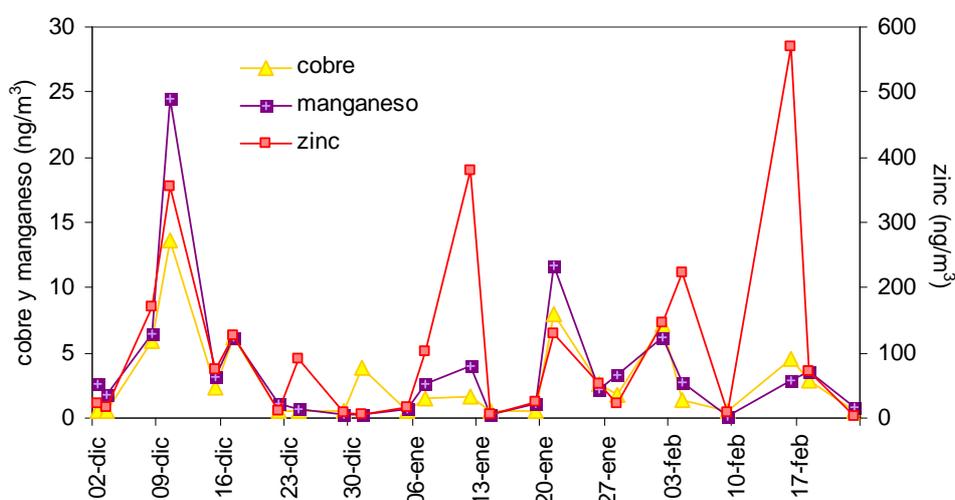


Figura 4.1.11. Variación de la concentración (ng/m^3) de cobre, manganeso y zinc en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

En general, se observan picos donde coinciden los tres metales pero también días en los que la concentración del zinc alcanza niveles muy elevados rompiendo la proporcionalidad entre los tres metales y ejemplo de ello es lo detectado en los aerosoles tomados el 12 de enero y el 16 de febrero (señalados en color morado y verde, Tabla 4.1.2).

La correlación establecida entre los datos de manganeso y cobre se recoge en la Figura 4.1.12 y en ella se indica el valor del coeficiente $R^2 = 0,84$. De nuevo este es un valor elevado que viene a confirmar la buena relación existente entre los cuatro metales que se han mostrado hasta ahora, es decir, el hierro, el cobre, el plomo y el manganeso.

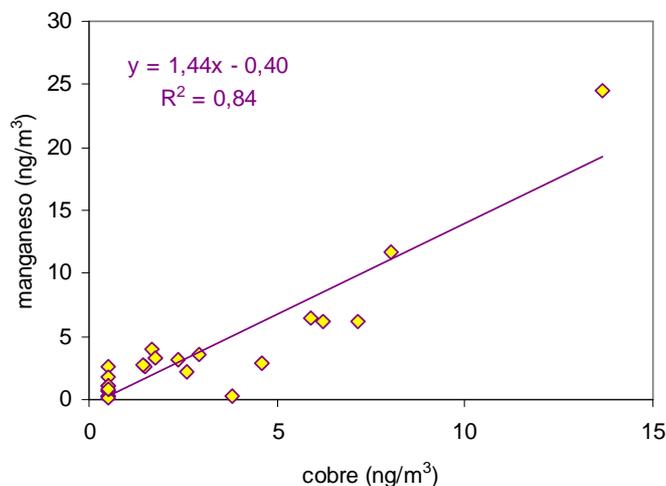


Figura 4.1.12. Representación de la correlación de las concentraciones (ng/m^3) de manganeso y cobre determinadas en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

Sin embargo, a la hora de representar la variación de los niveles de zinc se ha visto que se comporta de manera muy diferente a la de los metales citados, dando lugar a valores de R^2 entre 0,20 y 0,40, muy inferiores a la unidad y por tanto, reveladores de la especial conducta de este metal que no se corresponde con la de los otros dos elementos.

A partir de las concentraciones medias atribuidas a los elementos analizados durante el estudio, se ha calculado el peso individual de cada metal en el contenido metálico total. Anteriormente se ha comentado que de los metales analizados el hierro y el zinc son los mayoritarios, con concentraciones parecidas entre ellos y muy superiores al resto. Esto es lo que se observa en la Figura 4.1.13 de distribución.

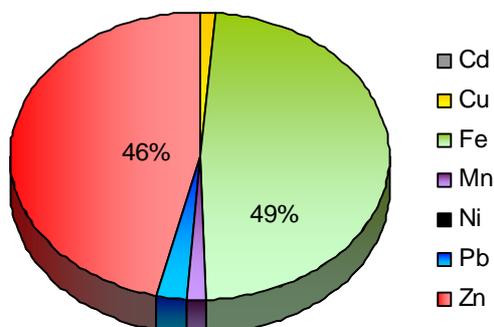


Figura 4.1.13. Distribución de los metales analizados en el aerosol de la atmósfera de Zubieta.

En ella se puede comprobar la importancia de los dos metales predominantes, el hierro supone el 49% del total de metal analizado y el zinc el 46%. Los elementos restantes son el manganeso y el plomo con un 2% y el cobre con el 1%. En cuanto al cadmio y al níquel, no figuran en el reparto ya que las concentraciones medias calculadas son muy reducidas, alrededor del 0,1%.

Al igual que en el caso de las partículas en suspensión, se ha elaborado una tabla de comparación (Tabla 4.2.3) de los datos determinados en este estudio con los resultados de metales en partículas PM₁₀ obtenidos por este Grupo de Ingeniería Química en poblaciones de la Comunidad Autónoma Vasca. Los periodos de muestreo en Hernani, Lasarte-Oria y Usurbil (dos/semana) coinciden en el tiempo con el de Zubieta (diciembre 2009 –febrero 2010). En el caso de Azpeitia y Zierbena la toma de muestras fue de una semanal y por ello se han ampliado analizando los datos en el intervalo de tiempo desde noviembre de 2009 a marzo de 2010.

Tabla 4.2.3. Niveles de metales (ng/m³) en el aerosol de la atmósfera de Zubieta y en municipios de la Comunidad Autónoma Vasca. Periodo diciembre 2009-febrero 2010 para el área de Buruntzaldea (*) y noviembre 2009-marzo 2010 para Azpeitia y Zierbena.

	Concentración de metal (ng/m ³)						
	Cadmio	Cobre	Hierro	Manganeso	Níquel	Plomo	Zinc
Azpeitia	0,20	25,3	708	25,5	3,12	19,9	91,6
Hernani (*)	<L.D.	4,13	172	5,78	0,51	5,59	37,0
Lasarte-Oria (*)	0,12	4,85	214	5,10	0,51	5,90	249
Usurbil (*)	0,17	3,19	119	4,03	0,48	6,36	90,4
Zierbena	0,56	17,9	494	35,1	3,75	33,4	393
Zubieta	0,12	2,86	114	3,72	0,43	5,46	110

L.D.= Cd (0,11 ng/m³)

Los niveles medios de metal presentes en las partículas de la atmósfera de Zubieta son en su mayoría los más bajos de los expuestos en la tabla y se asemejan,

en general, a los de los municipios de Buruntzaldea. La excepción viene dada por el zinc que, con un promedio de concentración de 110 ng/m^3 , se sitúa entre el valor más bajo determinado en la atmósfera de Hernani ($37,0 \text{ ng/m}^3$) y el máximo registrado en el área urbana de Lasarte-Oria (249 ng/m^3).

4.2. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

En este apartado se va a analizar la fase gaseosa del aerosol atmosférico, que la componen los llamados Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). En los últimos años, el interés por la determinación de los COVs ha ido aumentando debido a que algunos de estos compuestos, junto con los óxidos de nitrógeno y la radiación solar, son partícipes de reacciones químicas atmosféricas que dan como producto el ozono troposférico y otros oxidantes fotoquímicos (Chameides y col, 1992; Carter y col, 2007; Orlando y col, 2010). Pero además de ser precursores de ozono, algunos estudios han demostrado una relación entre la emisión de COVs y efectos perjudiciales para la salud (Bale y col, 2005; Boeglin y col, 2006; Majumdar y col, 2008; Durmusoglu y col, 2010).

La existencia de COVs en la atmósfera se debe en gran medida a dos tipos de fuentes: naturales y antropogénicas.

➤ Los procesos biogénicos naturales suponen un aporte de COVs en el aire a través de las emisiones de plantas, árboles, animales, incendios forestales, procesos anaerobios en turberas y pantanos, etc. (Borbon y col., 2004; Parra y col., 2004; Yin y col., 2004). La presencia de estos compuestos está sujeto a variaciones estacionales con máximos en verano y mínimos en invierno.

➤ En cuanto a las actividades antropogénicas, los principales focos de COVs están relacionados con procesos de combustión incompleta, fundamentalmente el tráfico rodado, empleo de disolventes a nivel industrial, almacenamiento y distribución de combustibles, diversos procesos industriales, etc. (Choi y Ehrman, 2004; Guo y col., 2004; Hopkins y col., 2005).

En zonas urbanas la principal fuente de contaminación es el tráfico rodado, principalmente emisiones del tubo de escape y pérdidas por evaporación, además de las emisiones propias de la gasolina líquida que están presentes en el aire ambiente de prácticamente cualquier área urbana (Watson y col., 2001). Estas emisiones dependen no sólo del tipo de motor (diesel, explosión, etc.), sino también del combustible que utilicen y de la edad del vehículo. Incluso la composición de la

gasolina varía dependiendo de la región geográfica, la estación del año, requerimientos de octanaje o la fuente de crudo de la que proceda (Fontaine y Gallo, 2002). La entrada en vigor el 1 de enero del año 2000 del Real Decreto 1728/1999, por el que se fijan las especificaciones de los gasóleos de automoción y de las gasolinas, y que reduce el contenido de benceno en gasolinas de 5% a 1%, ha supuesto un importante descenso de este compuesto en entornos urbanos (Simon y col., 2004).

En determinados entornos se detecta la presencia de ciertos COVs que no son habituales en zona típicas urbanas, indicando la existencia de fuentes estacionarias industriales.

En los aerosoles estudiados en este trabajo se han podido identificar un total de 30 Compuestos Orgánicos Volátiles. La Figura 4.2.1 es un ejemplo característico de los COVs detectados en las muestras analizadas, donde cada pico numerado corresponde a un compuesto diferente, y pertenece a una de las cinco familias en los que se han clasificado: hidrocarburos **aromáticos** y **alifáticos**, compuestos **biogénicos**, **clorados** y **oxigenados**.

- Entre los hidrocarburos **aromáticos** los más representativos del medio analizado son el benceno (nº 7), tolueno (nº 12), etilbenceno (nº 17) y xilenos (nº 18 y 19). Estos compuestos se engloban en el término BTEXs (formado con la inicial de cada uno de ellos). Su detección en la atmósfera se suele asociar a emisiones de tráfico rodado en el caso de enclaves urbanos y también a determinadas actividades industriales (industria química, papelera, evaporación de disolventes orgánicos de uso industrial, etc.) en las que sustancias como tolueno y xilenos son emitidas al aire (Nelson y col., 1983; Brocco y col., 1997).
- Dentro de los hidrocarburos **alifáticos** destacan los hidrocarburos de cadena lineal (C7-C13) y los de cadena ramificada (2 y 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano). Algunos de ellos son componentes de los carburantes empleados en los vehículos y están presentes en las emisiones de los tubos de escape, mientras que otros se producen durante la combustión en el motor (Montells y col., 2000; Siegl y col., 1999, Watson y col., 2001).

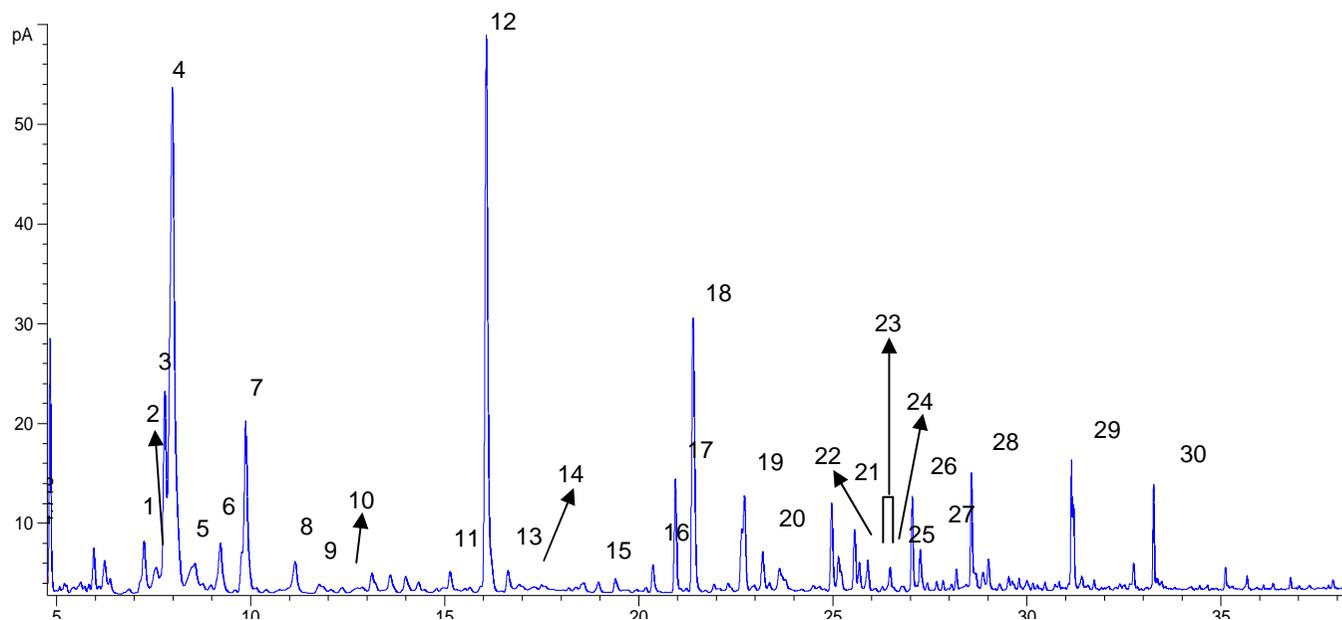


Figura 4.2.1. Representación cromatográfica de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) detectados en este estudio en los aerosoles atmosféricos de Zubietta. Hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos biogénicos, clorados y oxigenados.

Nº	Compuesto
1	2-metilhexano
2	2,3-dimetilpentano
3	3-metilhexano
4	acetato de etilo
5	2,2,4-trimetilpentano
6	heptano
7	benceno
8	metilciclohexano
9	tricloroetileno
10	2,3,4-trimetilpentano
11	octano
12	tolueno
13	isobutilmetilcetona
14	tetracloroetileno
15	acetato de butilo
16	nonano
17	etilbenceno
18	m,p-xileno
19	o-xileno+ α -pineno
20	estireno
21	decano
22	β -pineno
23	m,p-etiltolueno
24	1,3,5-trimetilbenceno
25	o-etiltolueno
26	1,2,4-trimetilbenceno
27	limoneno
28	undecano
29	dodecano
30	tridecano

Por otra parte, las industrias relacionadas con el procesado del petróleo, refinería, plantas petroquímicas, etc., son también focos característicos de emisión de los compuestos alifáticos a la atmósfera procedentes, principalmente, de su almacenaje en tanques y de los procesos de producción (Buonicore y Davis, 1992).

- Junto a los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, también se han detectado compuestos clorados (tricloroetileno y tetracloroetileno), oxigenados (acetato de etilo, isobutilmetilcetona y acetato de butilo) y naturales, biogénicos (α -pineno, β -pineno y limoneno).

Los dos primeros grupos (clorados y oxigenados) recogen sustancias vinculadas a ciertas actividades relacionadas con el uso de disolventes en pinturas y barnices (Scheff y col., 1989). El tetracloroetileno es de uso común en tintorerías (McDermott y col., 2005) y/o procesos de desengrase de piezas metálicas (Hellweg y col., 2005).

En cuanto a los COVs naturales, proceden de emisiones de la vegetación continental (Guenther y col., 1995) que varían según el ciclo estacional, y los valores mínimos se producen en invierno cuando la actividad biológica de la vegetación es menor.

En este estudio llevado a cabo sobre la calidad del aire de la zona de Zubieta, el periodo de muestreo ha comprendido desde diciembre de 2009 a febrero de 2010, recogiendo un total de 21 muestras. En la Tabla 4.2.1 se presentan los estadísticos descriptivos relativos a las concentraciones (mínimos, máximos, media aritmética y desviación estándar) de cada compuesto determinado. Los valores se expresan en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire muestreado.

A la vista de los datos, se puede decir que los hidrocarburos aromáticos, normalmente los COVs mayoritarios en entornos urbanos, no es la familia más abundante, ya que la concentración media de los compuestos oxigenados ($5,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es más elevada. Esto se debe principalmente a los niveles detectados para el acetato de etilo.

Tabla 4.2.1. Concentraciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) detectados en los aerosoles de Zubieta del 09/12/09 al 23/02/10. D.S. (desviación estándar). L.D. (límite de detección = $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$). (^a α -pineno supone alrededor de un 26%). (Hidrocarburos aromáticos y alifáticos, compuestos biogénicos, clorados y oxigenados).

	Compuesto	Mínimo	Máximo	Media	D.S.
1	2-metilhexano	0,06	0,81	0,24	0,15
2	2,3-dimetilpentano	0,05	0,50	0,23	0,11
3	3-metilhexano	0,09	0,63	0,35	0,17
4	acetato de etilo	<L.D.	37,8	5,47	11,0
5	2,2,4-trimetilpentano	0,06	0,74	0,25	0,20
6	heptano	0,08	0,87	0,31	0,16
7	benceno	0,21	1,40	0,80	0,32
8	metilciclohexano	0,04	0,63	0,22	0,13
9	tricloroetileno	<L.D.	0,18	0,06	0,04
10	2,3,4-trimetilpentano	<L.D.	0,10	0,02	0,02
11	octano	<L.D.	0,37	0,11	0,08
12	tolueno	0,31	5,15	1,72	1,14
13	isobutilmetilcetona	<L.D.	0,29	0,06	0,07
14	tetracloroetileno	<L.D.	0,14	0,04	0,04
15	acetato de butilo	<L.D.	0,20	0,06	0,05
16	nonano	<L.D.	0,35	0,10	0,08
17	etilbenceno	0,06	0,92	0,26	0,19
18	m,p-xileno	0,17	2,90	0,80	0,61
19	o-xileno+ α -pineno ^a	0,07	1,60	0,40	0,34
20	estireno	<L.D.	0,46	0,10	0,11
21	decano	<L.D.	6,05	0,59	1,27
22	β -pineno	<L.D.	0,71	0,15	0,15
23	m,p-etiltolueno	0,03	0,74	0,25	0,17
24	1,3,5-trimetilbenceno	<L.D.	0,31	0,09	0,07
25	o-etiltolueno	<L.D.	0,26	0,09	0,06
26	1,2,4-trimetilbenceno	0,04	0,67	0,21	0,14
27	limoneno	<L.D.	0,40	0,11	0,09
28	undecano	0,06	5,92	0,61	1,25
29	dodecano	0,09	3,23	0,47	0,67
30	tridecano	0,03	1,46	0,24	0,30

Total COVs aromáticos	4,62 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
BTEXs	3,88 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Total COVs alifáticos	3,74 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Total COVs oxigenados	5,59 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Total COVs	14,4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Dentro de la familia de los aromáticos, los BTEXs (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) son los que presentan los niveles más significativos. El tolueno es el más abundante de este grupo, con un valor máximo de $5,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y una media de $1,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido por el m,p-xileno ($0,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de media).

El benceno, el único de los COVs identificados que está regulado por la normativa vigente (Directiva 2000/69/CE), alcanza un nivel medio de $0,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante los tres meses que ha durado el estudio. Este valor no es comparable al límite anual ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por dicha normativa, ya que el periodo de muestreo no es el mismo. Pero el hecho de que el valor máximo de benceno registrado en Zubieta sea de $1,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, hace pensar que si el muestreo fuera de un año, probablemente la media anual sería inferior a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

El máximo detectado para el acetato de etilo ($37,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es un valor 7 veces superior que la concentración máxima del tolueno, el COV mayoritario de ambientes típicos urbanos. Al mismo tiempo, en determinados días el nivel de este compuesto se halla por debajo del propio límite de detección de la técnica ($0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Por ello, la desviación estándar ($11,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) del acetato de etilo es incluso mayor que el valor medio ($5,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo que indica la gran variabilidad de los niveles en la atmósfera de Zubieta durante esta campaña.

Los alifáticos pesados como decano, undecano, dodecano y tridecano, son también COVs característicos que registran valores máximos elevados, en algún caso alrededor de los $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aunque sus concentraciones medias no alcancen los $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, junto al acetato de etilo, son los compuestos que marcan la diferencia con respecto a los aerosoles urbanos.

El resto de los compuestos registran concentraciones medias que en muchos casos no superan los $0,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Con los niveles medios de concentración se ha obtenido una representación gráfica del perfil que caracteriza al aire de la zona estudiada (Figura 4.2.2) y se ha comparado con el perfil típico de un área urbana, en este caso, el municipio de Donostia-San Sebastián (Avenida de Tolosa) para el mismo periodo de estudio.

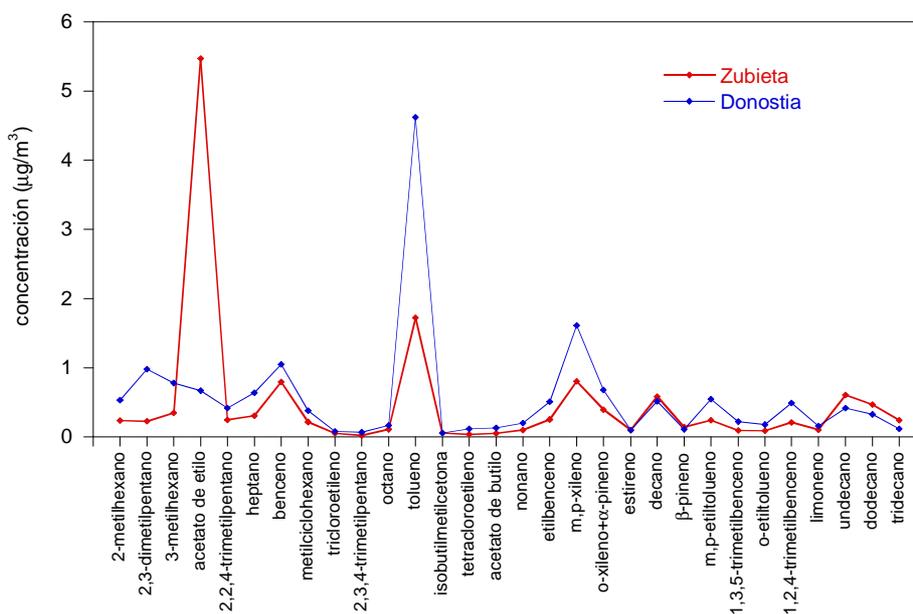


Figura 4.2.2. Perfil medio de concentraciones determinados en los aerosoles de Zubieta y Donostia-San Sebastián entre el 09/12/09 y el 23/02/10.

Se observa que en la mayoría de los COVs, los niveles registrados en la atmósfera Zubieta son más bajos que en los aerosoles de Donostia-San Sebastián, especialmente en los compuestos característicos de ambientes urbanos como tolueno y m,p-xileno. En cambio el acetato de etilo y los alifáticos pesados, presentan unos valores poco habituales de estos lugares principalmente el primero, cuya concentración media es hasta 8 veces superior que la detectada en Donostia.

Este comportamiento de los COVs en los aerosoles de Zubieta, como ya se verá más adelante, también se ha observado en otros municipios cercanos de la zona.

Una vez cuantificadas las concentraciones de todos los COVs, se ha analizado el peso de cada familia de compuestos identificados. En la Figura 4.2.3 se representa la contribución de cada grupo sobre el total de los compuestos.

La particularidad de la atmósfera de Zubieta observada anteriormente, se refleja en esta figura, donde la familia de los oxigenados es la más abundante con una contribución del 38% del total de COVs. Esto rompe totalmente la tónica observada en medios principalmente urbanos, donde los compuestos aromáticos suelen tener el

mayor peso. Esta singularidad se debe a los niveles elevados de acetato de etilo que se han registrado en alguna de las muestras.

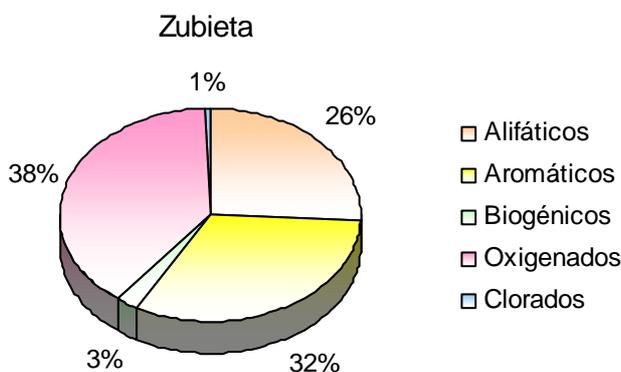


Figura 4.2.3. Representación porcentual de los distintos grupos de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en los aerosoles de Zubieta determinados en este estudio.

Los hidrocarburos aromáticos pasan a ser el segundo grupo, con un porcentaje del 32%, muy por debajo de lo que generalmente se determina en ambientes urbanos (~60%).

La tercera familia de COVs es la de los alifáticos, con una contribución del 26%, comparable a la de entornos urbanos (~25%).

Por último se encuentran los biogénicos y los clorados, con un porcentaje del 3% y del 1% respectivamente, valores poco significativos si se comparan con las demás familias.

Según los datos determinados en el análisis de los COVs, a lo largo del periodo de muestreo se ha podido constatar una amplia variabilidad en las concentraciones de los compuestos, tal como lo demuestran los valores de la desviación estándar de algunos de los contaminantes (Tabla 4.2.1).

A continuación se describe lo que se ha observado en el comportamiento de ciertos compuestos característicos de esta atmósfera; acetato de etilo, undecano y benceno.

En la Figura 4.2.4 se muestra la evolución en el periodo de muestreo del acetato de etilo, el compuesto que marca la diferencia con respecto a los demás.

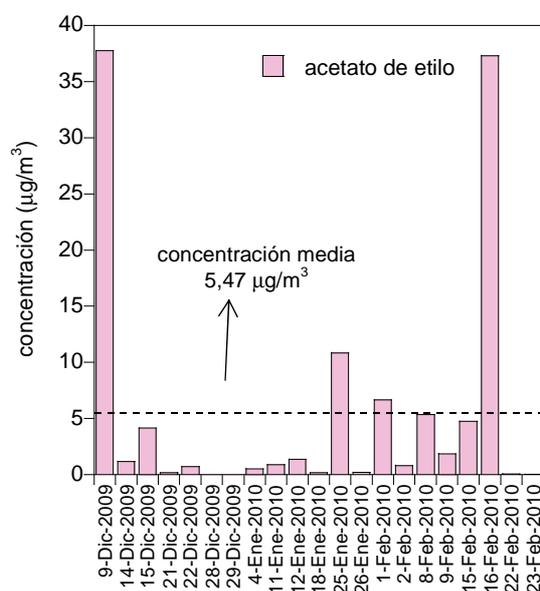


Figura 4.2.4. Evolución de la concentración del acetato de etilo determinado en los aerosoles de Zubieta durante este estudio.

Como se puede observar en ella, el intervalo de concentraciones registradas es muy amplio; va desde los picos máximos de los días 9 de diciembre de 2009 y 16 de febrero de 2010, con valores prácticamente iguales ($37,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $37,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente), hasta los mínimos donde como ya se ha comentado no se llega a alcanzar el límite de detección del análisis instrumental ($0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Pero en un análisis más detallado, se aprecia que sólo un 20% de las muestras supera el valor medio determinado ($5,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras que en el 52% de ellas se detectan niveles inferiores a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Los hidrocarburos alifáticos pesados no alcanzan concentraciones medias tan significativas como la del acetato de etilo, pero son compuestos que debido a los niveles registrados en muestras puntuales, no se pueden despreciar a la hora de evaluar la calidad del aire de la zona de Zubieta. Como ejemplo de este comportamiento se presenta la evolución en el tiempo de la concentración del undecano (Figura 4.2.5).

El nivel detectado el día 16 de febrero de 2010 ($5,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$) difiere de la pauta mostrada por el resto de las muestras, en las cuales no se supera el valor de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Esto indicaría la existencia de una fuente adicional de estos compuestos que, como ya se verá más adelante, podría estar ubicada en las proximidades del lugar de muestreo.

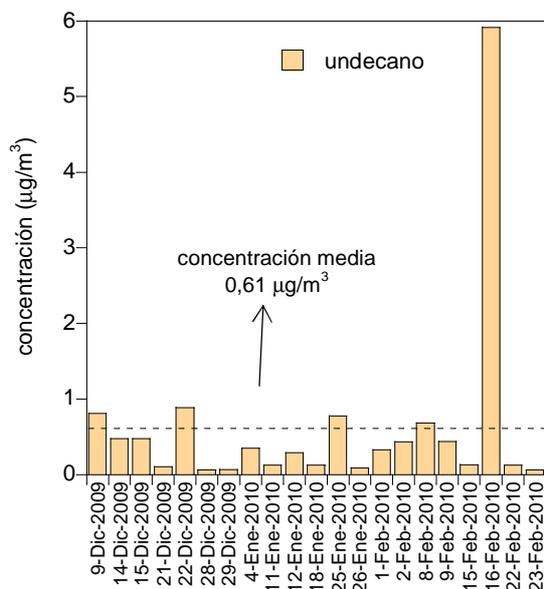


Figura 4.2.5. Evolución de la concentración del undecano determinado en los aerosoles de Zubieta durante este estudio.

El benceno, al ser el único de los COVs que está regulado hoy en día por la normativa (Directiva 2000/69/CE), presenta un interés especial a la hora de evaluar la calidad del aire de un entorno. En la Figura 4.2.6 se muestran las concentraciones de benceno de todas las muestras recogidas en esta campaña.

Como se puede apreciar en ella, en ningún caso se ha superado el nivel de 1,5 µg/m³. Por lo que de seguir esta tendencia durante un año completo, no se superaría el valor límite (5 µg/m³) establecido en la legislación.

Al igual que en el caso del acetato de etilo y el undecano, el benceno también presenta una variabilidad significativa en las concentraciones, aunque el rango de los niveles (entre 0,21 µg/m³ y 1,40 µg/m³) no sea tan amplio como para los dos compuestos mencionados anteriormente.

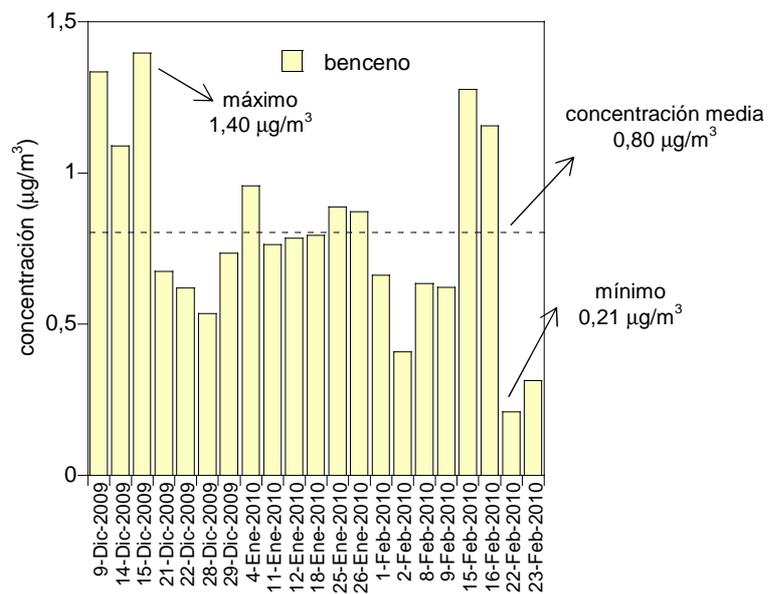


Figura 4.2.6. Evolución de la concentración del benceno determinado en los aerosoles de Zubieta durante este estudio.

Una muestra clara de la gran variabilidad existente en los resultados obtenidos en este estudio es la representación que se expone en la Figura 4.2.7.

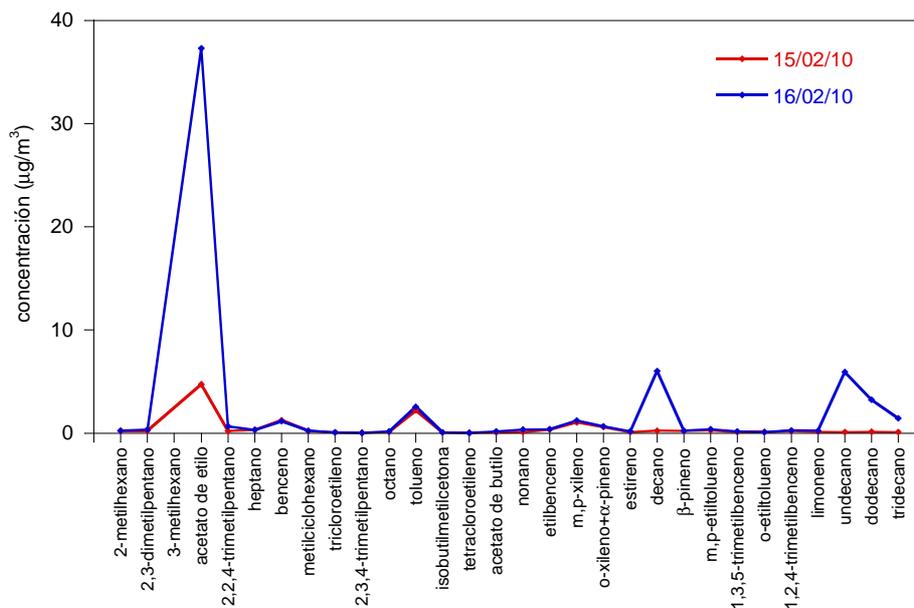


Figura 4.2.7. Niveles de concentración de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en muestras de aerosol de Zubieta correspondientes a los días 15 y 16 de febrero de 2010.

En ella se presentan los perfiles de los aerosoles de dos días consecutivos, el 15 y 16 de febrero de 2010. Como se puede observar, los COVs más característicos de esta zona son los que mayor variación de niveles presentan, alcanzando unas concentraciones 8 veces superiores en el caso del acetato de etilo (de $4,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $37,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y para el decano, valores hasta 25 veces más elevados (de $0,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $6,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) el día 16 de febrero de 2010.

Cuando se analizan con detalle todos los datos de los COVs se evidencia que la mayoría de los compuestos registran valores máximos el día 16 de febrero de 2010. En el caso del acetato de etilo y los hidrocarburos alifáticos pesados, se ha visto que estos niveles están estrechamente relacionados con lo detectado por este Grupo de Ingeniería Química en municipios cercanos al lugar de muestreo de Zubieta, caso de Lasarte-Oria y Usurbil. La confirmación de este hecho se constata en la Figura 4.2.8 donde se han representado los perfiles medios de todos los COVs determinados el 16 de febrero en los tres sitios.

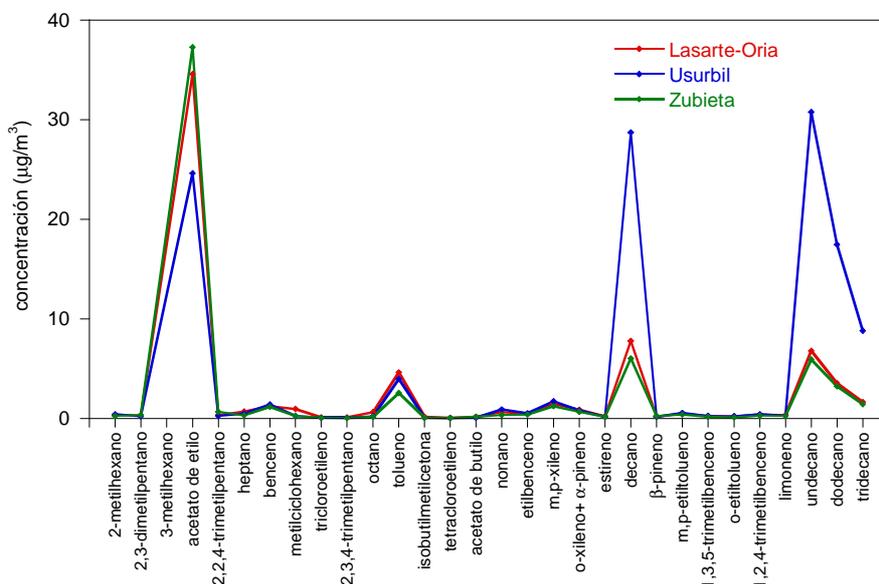


Figura 4.2.8. Perfil medio de concentraciones determinados en los aerosoles de Lasarte-Oria, Usurbil y Zubieta el día 16 de febrero de 2010.

El acetato de etilo presenta unas concentraciones relevantes en las tres poblaciones con valores superiores a los $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en todos ellos, mientras que los

alifáticos pesados, como decano, undecano, dodecano y tridecano, registran niveles elevados en los aerosoles de Usurbil y bastante más bajos en los otros dos municipios, Lasarte-Oria y Zubieta.

Además de caracterizar el entorno mediante el análisis del comportamiento de algunos de los COVs, es interesante seguir la evolución de los niveles de los contaminantes a lo largo del tiempo. Las concentraciones de las sustancias que se emiten a la atmósfera están sometidas a variaciones determinadas principalmente por las condiciones meteorológicas, marcando cambios cíclicos durante los meses del año, y la intensidad de las emisiones.

Con el fin de estudiar con más detalle la evolución mensual de los compuestos, en la Figura 4.2.9 se han representado los perfiles correspondientes a cada mes de muestreo: diciembre, enero y febrero.

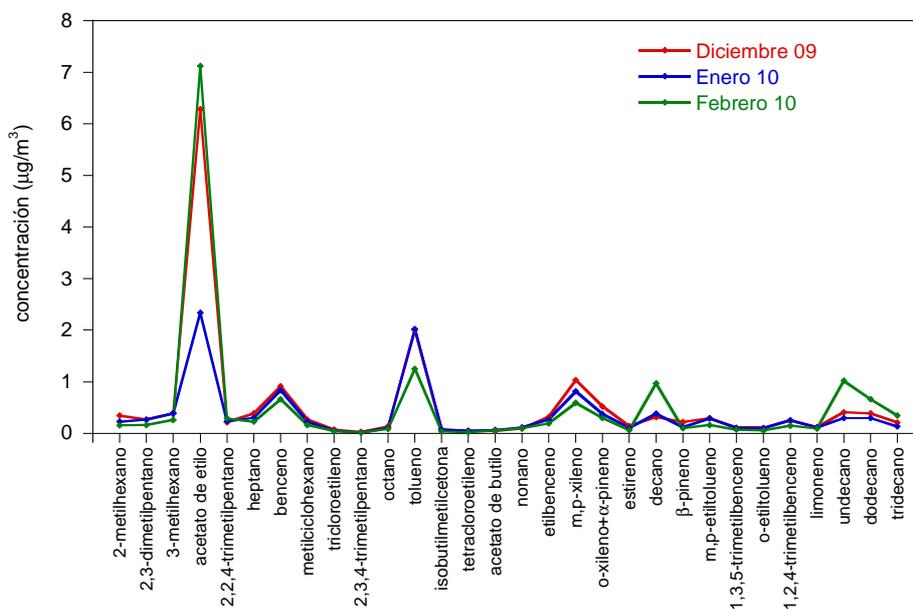


Figura 4.2.9. Perfil mensual de concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en los aerosoles de Zubieta.

A diferencia del acetato de etilo y los alifáticos pesados, el resto de los contaminantes presentan los valores máximos en el mes de diciembre y los mínimos en febrero. La evolución mensual de estos compuestos se ve alterada por las

concentraciones elevadas detectadas en las muestras puntuales del día 9 de diciembre de 2009 y 16 de febrero de 2010, en las que se registran los niveles máximos.

En el análisis de los COVs se ha determinado la presencia de compuestos con distintas estructuras químicas que forman parte de la atmósfera y tienen como origen diferentes actividades que se realizan en la zona muestreada, pero establecer una conexión directa entre un determinado COV y su foco de emisión no es tarea fácil, ya que los contaminantes emitidos se ven alterados en la atmósfera desde el momento de su origen hasta su final análisis.

Una de las herramientas que se emplea para conocer la procedencia de estos compuestos en la atmósfera es el estudio de correlaciones entre los diferentes COVs. De este modo, una buena correlación entre diferentes contaminantes (coeficiente alrededor de 1) indicará una fuente común de emisión y/o un comportamiento similar en la atmósfera. Así, las correlaciones elevadas entre diferentes compuestos se producen cuando las variables implicadas varían de forma proporcional.

En primer lugar, se van a analizar las correlaciones entre COVs que pertenecen a la misma familia. En la Figura 4.2.10 se recogen las representaciones de tres hidrocarburos alifáticos: 2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano frente al heptano.

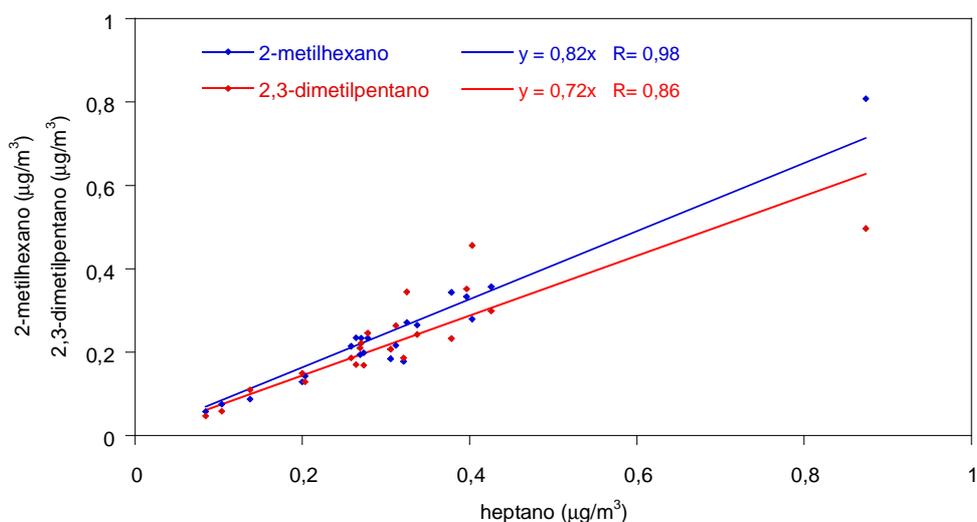


Figura 4.2.10. Representación de las correlaciones de hidrocarburos alifáticos (2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano frente al heptano) presentes en los aerosoles de Zubieta.

En general, estos contaminantes presentan en medios urbanos una buena correlación ya que todos ellos proceden mayoritariamente de una misma fuente de emisión, el tráfico rodado.

En la Figura 4.2.11 se representa la correlación entre compuestos de otra familia, concretamente los hidrocarburos aromáticos. Se observa que tanto el etilbenceno como el m,p-xileno presentan una buena correlación con el tolueno ($R=0,96$), indicando un comportamiento similar de todos ellos en el medio.

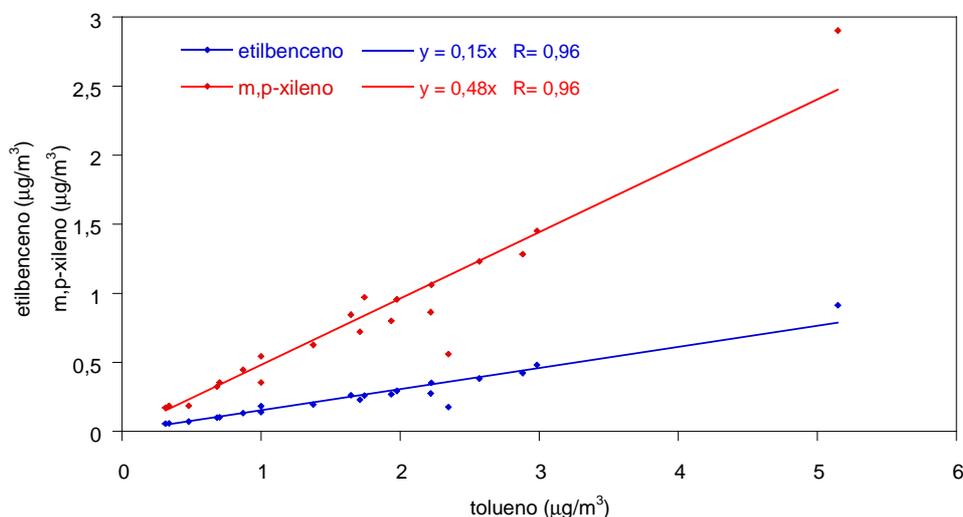


Figura 4.2.11. Representación de las correlaciones de hidrocarburos aromáticos (etilbenceno y m,p-xileno frente al tolueno) presentes en los aerosoles de Zubieta.

También se ha considerado interesante analizar la correlación entre COVs pertenecientes a los distintos grupos. Un ejemplo de ello es el recogido en la Figura 4.2.12, donde se ha representado la correlación de heptano y benceno frente a tolueno. El benceno, contaminante característico que procede, al igual que el tolueno, de las emisiones de los tubos de escape y el heptano, como hidrocarburo procedente del carburante, presentan unos valores elevados de los coeficientes de correlación señalando un origen común, el tráfico rodado.

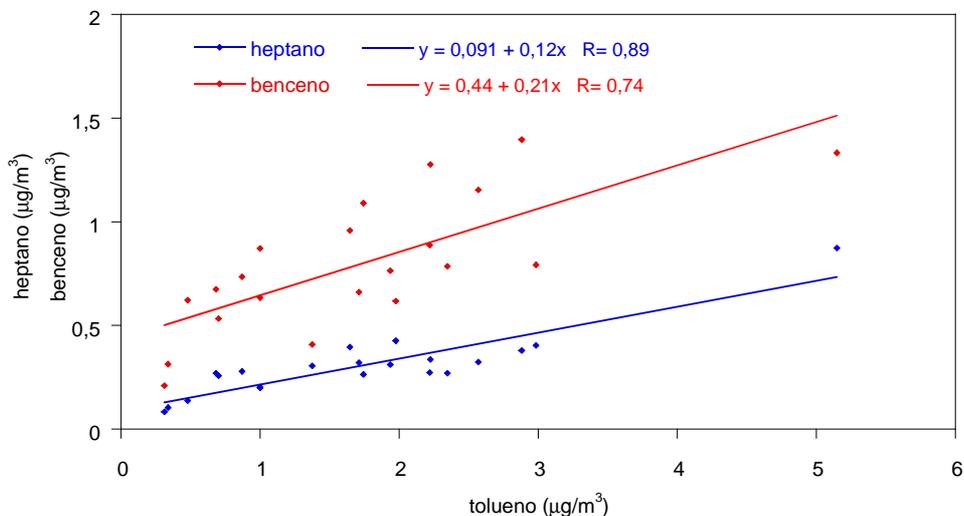


Figura 4.2.12. Representación de las correlaciones de heptano y benceno frente a tolueno en los aerosoles de Zubieta.

Otro de los casos analizados es la relación del acetato de etilo (compuesto oxigenado) con hidrocarburos tanto aromáticos como alifáticos. En la Figura 4.2.13 se recoge la correlación del benceno y el tolueno con el acetato de etilo.

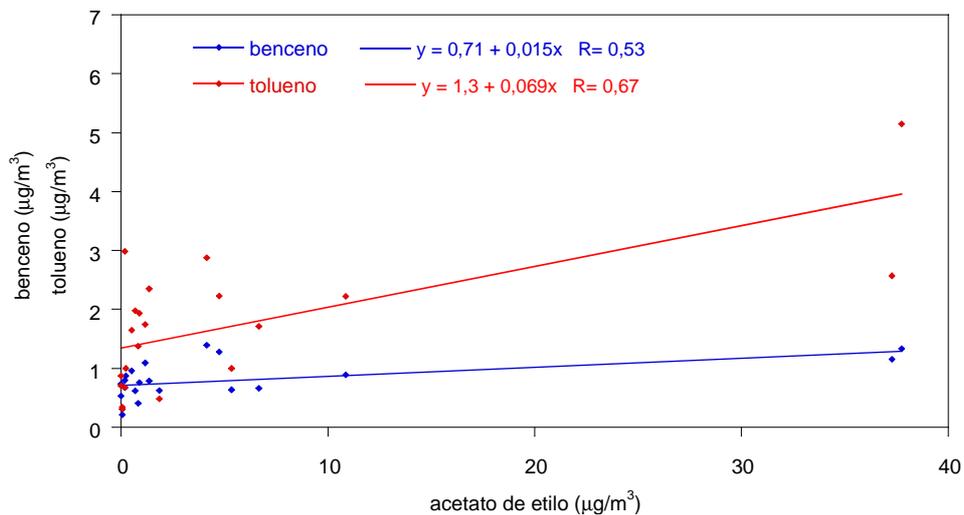


Figura 4.2.13. Representación de las correlaciones de benceno y tolueno frente al acetato de etilo en los aerosoles de Zubieta.

Los valores de los coeficientes de correlación ($R=0,53$ y $0,67$) son relativamente bajos a diferencia de lo expuesto en las Figuras previas 4.2.10-4.2.12, indicando que

entre estos contaminantes no existe una buena correlación. Esto es debido a que mientras el acetato de etilo es un compuesto que está asociado a la actividad industrial, concretamente al uso o empleo de disolventes orgánicos, la presencia de benceno y tolueno en la atmósfera se debe principalmente a las emisiones procedentes de los vehículos.

Con todo lo expuesto en este apartado sobre los COVs, se puede decir que el análisis de la calidad del aire de Zubieta ha puesto de relieve la presencia de niveles puntuales muy elevados de determinadas sustancias, como es el caso del acetato de etilo y ciertos hidrocarburos alifáticos pesados, poco habituales de áreas urbanas. El resto de los compuestos presentan concentraciones relativamente bajas e inferiores a las detectadas en entornos típicos urbanos, cercanos al punto de muestreo.

4.3. Contaminantes fisicoquímicos

Los analizadores de la unidad móvil de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Gobierno Vasco ubicada en Zubieta determinaron en continuo las concentraciones de los contaminantes mayoritarios: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), ozono (O₃), partículas en suspensión con tamaño inferior a 10 µm (PM₁₀) y dióxido de azufre (SO₂). Estuvo operativa entre el 3 de diciembre de 2009 y el 17 de marzo de 2010.

Los estadísticos descriptivos (mínimo, máximo, media, desviación típica y número de días válidos) de las concentraciones medias diarias de los contaminantes registradas durante el periodo de estudio se resumen en la Tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1. Estadísticos descriptivos (mínimo, máximo, media, desviación típica) de las concentraciones medias diarias (µg/m³) de los contaminantes en Zubieta entre el 3 de diciembre de 2009 y el 17 de marzo de 2010. N es el número de días válidos.

	Mínimo	Máximo	Media	Desv. Típ.	N
CO	138	578	314	83	105
NO	3	72	11	12	105
NO ₂	8	66	28	14	105
O ₃	11	95	51	20	105
PM ₁₀	1	60	19	12	99
SO ₂	3	10	5	1	105

Estos valores pueden considerarse normales en un área urbana-residencial donde hay poco impacto de tráfico. Por ejemplo, al compararlos con los obtenidos en el mismo periodo en las estaciones de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Gobierno Vasco ubicadas en el Territorio Histórico de Gipuzkoa (Figura 4.3.1), se aprecia que los contaminantes asociados al tráfico como los óxidos de nitrógeno se encuentran en concentraciones bajas. En la figura se presentan en colores cada una de las estaciones que forman parte de Buruntzaldea y tres de Donostia y en gris las restantes de Gipuzkoa.

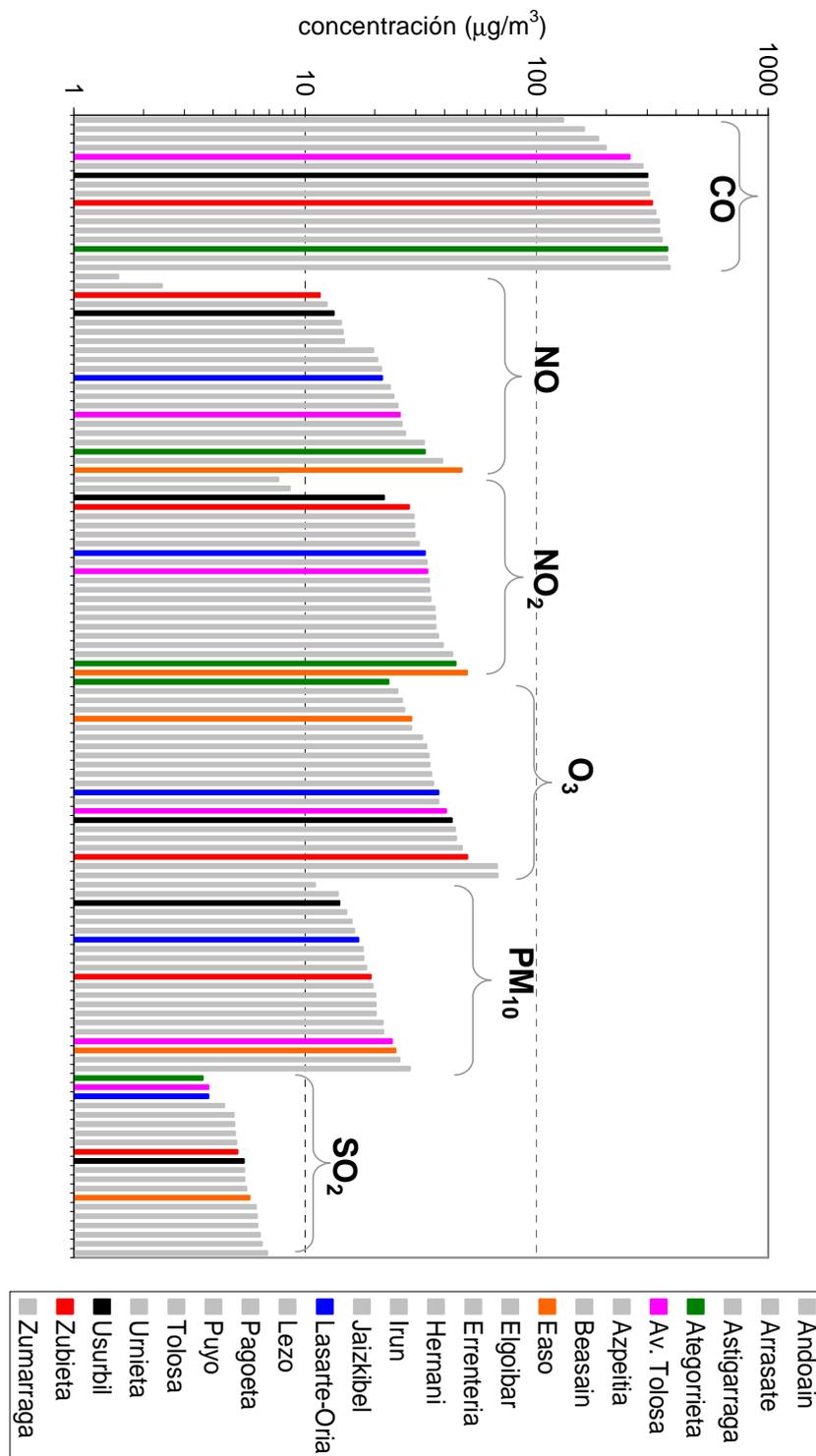


Figura 4.3.1. Comparación de las concentraciones medias de contaminantes en Zubieta (en rojo) y en las demás estaciones de la red de vigilancia de la calidad del aire en el Territorio Histórico de Gipuzkoa (en gris y otros colores) entre noviembre de 2009 y marzo de 2010. Adviértase que la escala es logarítmica.

En la figura, las concentraciones medias de cada contaminante están ordenadas de menor a mayor. Los valores obtenidos en Zubieta están resaltados en color rojo de manera que en una rápida mirada se pueda situar enseguida la “posición” de Zubieta en una hipotética clasificación en la que cuanto más a la izquierda se esté, indica una mejor calidad del aire.

Las concentraciones medias de monóxido de carbono detectadas en Zubieta se sitúan en la zona intermedia, algo por encima de las de Usurbil.

En relación a los óxidos de nitrógeno, los niveles medios determinados en el estudio ocupan la parte baja de la distribución, junto con Usurbil, justo por encima de dos puntos de fondo rural: Jaizkibel y Pagoeta.

En cuanto al ozono, la situación se invierte, con los niveles en la zona analizada entre los que ocupan la parte superior, por debajo de los dos puntos rurales antes mencionados.

Por último los niveles de PM₁₀ en Zubieta se encuentran en una posición intermedia, al igual que ocurre con el dióxido de azufre.

La serie temporal de las concentraciones medias diarias de monóxido de carbono (Figura 4.3.2) muestra valores entre 200 µg/m³ y 600 µg/m³, parecidos a los de los otros puntos representados, siguiendo evoluciones similares con máximos y mínimos coincidentes en el tiempo.

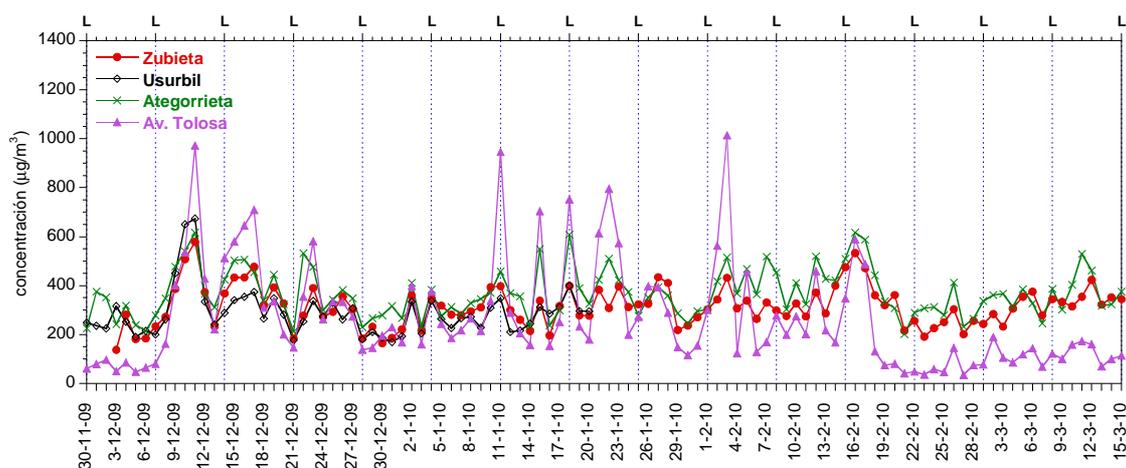


Figura 4.3.2. Evolución de las concentraciones diarias de **monóxido de carbono** en Zubieta y Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta y Avenida de Tolosa). Las “L” del eje superior señalan los lunes.

En cuanto a la evolución de estas concentraciones a lo largo del día tanto en los días laborables como del fin de semana (Figura 4.3.3), se detectan dos máximos, uno por la mañana sobre las 8-9h y otro por la tarde, alrededor de las 19h-20h, coincidentes con las horas-punta de tráfico y sendos mínimos durante el mediodía y la madrugada. En los otros dos puntos de Donostia, se aprecia una clara disminución de los valores durante el fin de semana con respecto a los días laborables, hecho que no es tan evidente en Zubieta, ni en Usurbil.

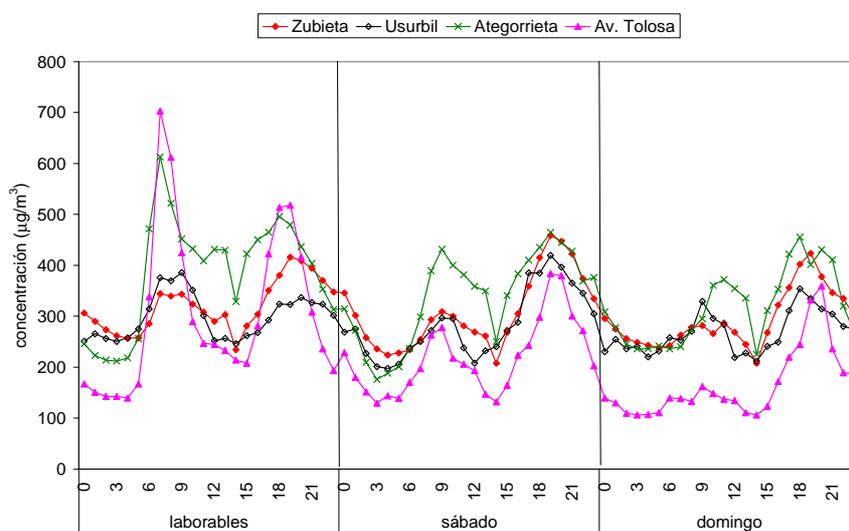


Figura 4.3.3. Evolución de las concentraciones horarias de **monóxido de carbono** a lo largo del ciclo diurno en días laborables y del fin de semana en Zubieta y Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta y Avenida de Tolosa).

Otro de los contaminantes analizados ha sido el óxido nítrico. En la Figura 4.3.4 se recoge la serie temporal de sus niveles medios diarios y se puede ver que se hallan por debajo de los encontrados en los otros puntos representados, exhibiendo en la mayor parte del muestreo un comportamiento bastante parecido con máximos y mínimos coincidentes en el tiempo.

Al igual que en el caso del monóxido de carbono, este contaminante presenta dos máximos a lo largo del día, y concentraciones mínimas durante la madrugada y el mediodía.

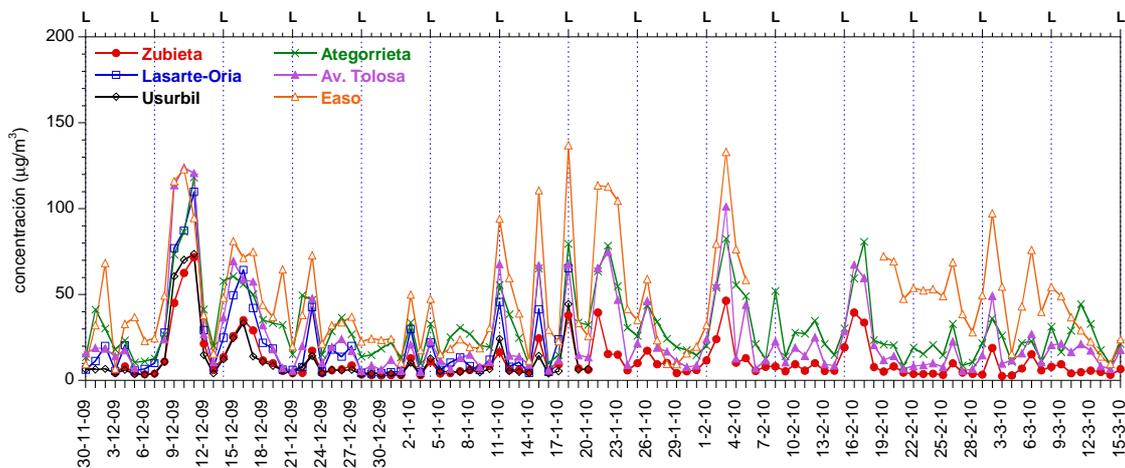


Figura 4.3.4. Evolución de las concentraciones diarias de **óxido nítrico** en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo). Las “L” del eje superior señalan los lunes.

La evolución de las concentraciones de óxido nítrico a lo largo del día, en función de si es laborable o del fin de semana, se muestra en la Figura 4.3.5. Hay una clara diferencia entre los días laborables y los del fin de semana, con máximos menos intensos éstos, llegando casi a desaparecer el de la mañana del domingo. Las concentraciones detectadas en Zubieta son las más bajas entre las expuestas.

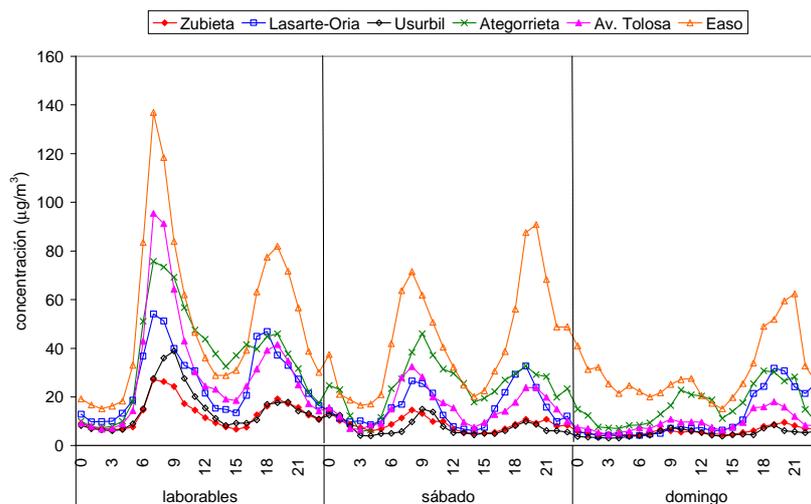


Figura 4.3.5. Evolución de las concentraciones horarias de **óxido nítrico** a lo largo del ciclo diurno en días laborables y del fin de semana en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo).

Al representar los niveles obtenidos en el área a estudio para el dióxido de nitrógeno, el perfil (Figura 4.3.6) sigue una tendencia similar al resto de los lugares, mostrando en su mayoría los valores más bajos (a excepción de Usurbil).

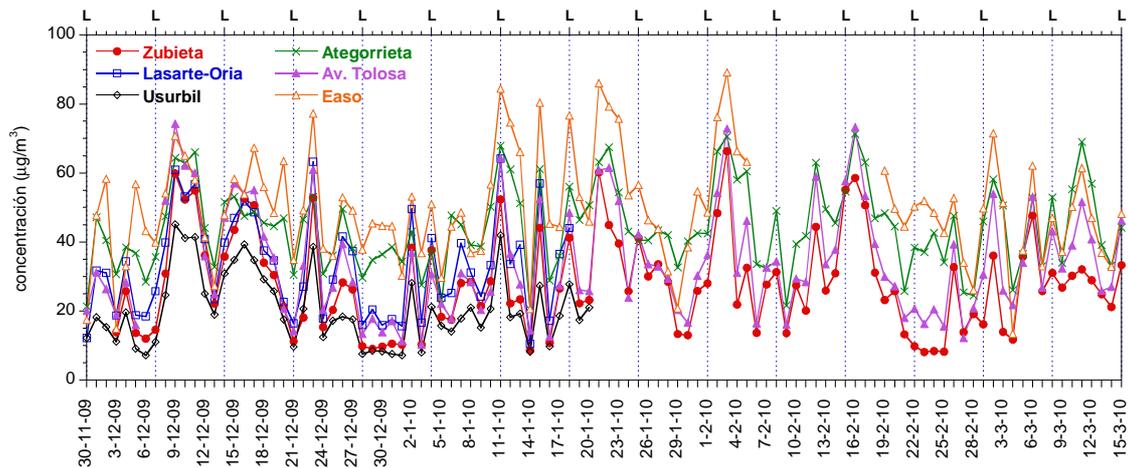


Figura 4.3.6. Evolución de las concentraciones diarias de **dióxido de nitrógeno** en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo). Las "L" del eje superior señalan los lunes.

Si se efectúa una diferenciación entre los niveles horarios medios determinados en días laborables y del fin de semana se obtiene el gráfico de la Figura 4.3.7.

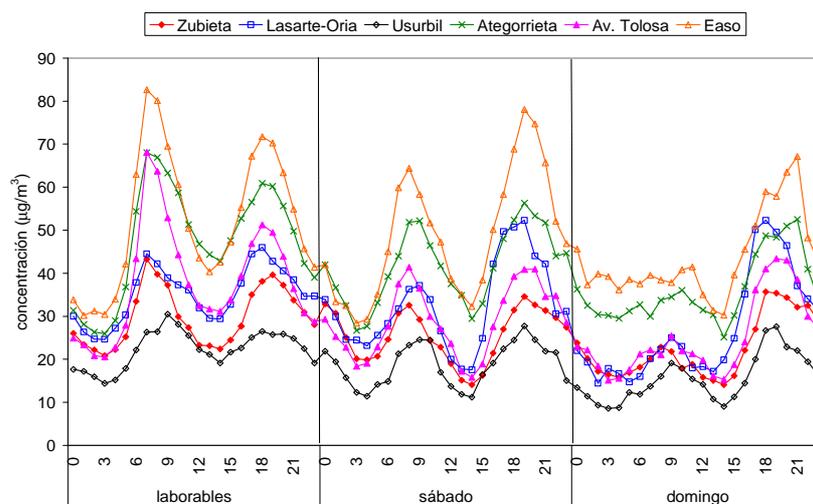


Figura 4.3.7. Evolución de las concentraciones horarias de **dióxido de nitrógeno** a lo largo del ciclo diario en días laborables y del fin de semana en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo).

Al igual que en los dos casos anteriores, se producen dos máximos a lo largo del día, uno por la mañana y otro por la tarde, con valores mínimos, de nuevo en madrugada y al mediodía. Durante los fines de semana las concentraciones son inferiores, especialmente en lo referente a los picos de la mañana. En general se puede decir que los valores para este contaminante en la atmósfera de Zubieta son intermedios entre los detectados en el área de Usurbil y los registrados en la zona de Lasarte-Oria.

Continuando con los parámetros contaminantes, en la Figura 4.3.8 se presenta la evolución en el tiempo del ozono en Zubieta y en otros puntos del entorno. La evolución es bastante parecida en todos ellos, reflejando el carácter secundario de este contaminante, que se genera en la atmósfera por reacciones favorecidas por la radiación solar y la temperatura y desaparece por reacciones con óxidos de nitrógeno. Los niveles encontrados en Zubieta son superiores a los de los otros puntos, precisamente por tener menor presencia de estos contaminantes primarios.

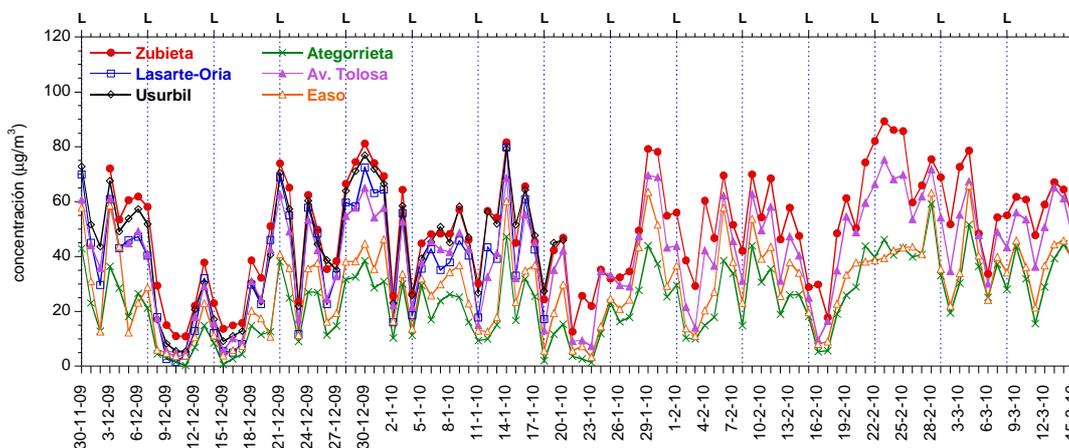


Figura 4.3.8. Evolución de las concentraciones diarias de **ozono** en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo). Las "L" del eje superior señalan los lunes.

A diferencia de los contaminantes evaluados hasta ahora, el ozono (Figura 4.3.9) muestra un máximo diurno, centrado al mediodía, cuando la radiación solar y la temperatura son máximas. Se produce un mínimo a primera hora de la mañana, coincidente con los máximos de los contaminantes primarios, y durante los días del fin

de semana, las concentraciones tienden a ser más elevadas. Los valores encontrados en Zubieta son superiores a los de los demás puntos representados.

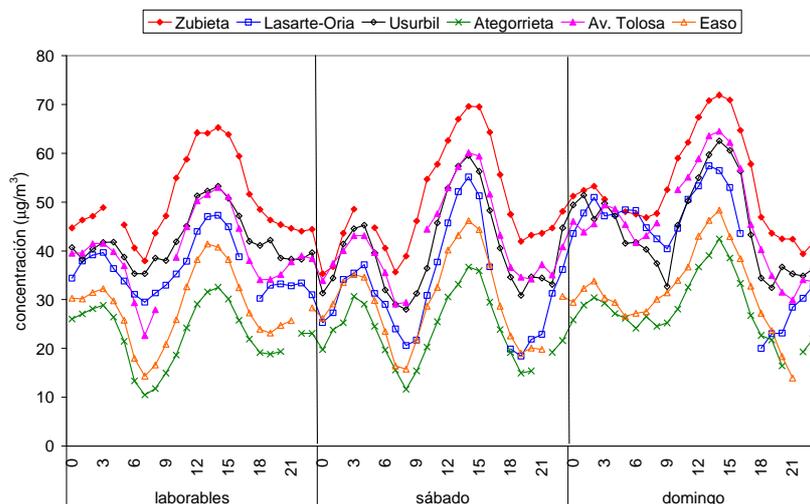


Figura 4.3.9. Evolución de las concentraciones horarias de **ozono** a lo largo del ciclo diurno en días laborables y del fin de semana en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo).

En cuanto a las partículas PM_{10} la Figura 4.3.10 recoge los valores medios diarios obtenidos a lo largo del periodo de estudio.

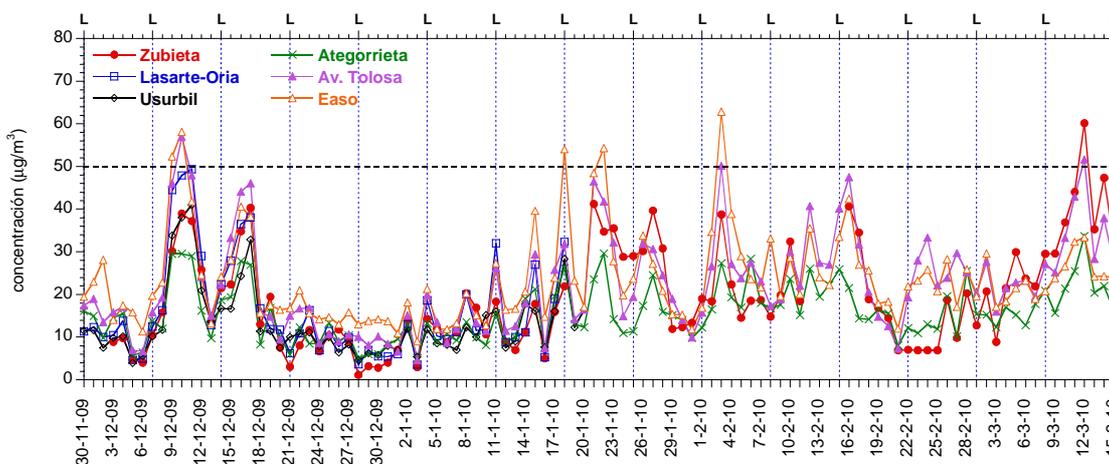


Figura 4.3.10. Evolución de las concentraciones diarias de **PM_{10}** en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo). Las "L" del eje superior señalan los lunes.

El comportamiento de las partículas en el área de Zubieta se reproduce en los otros emplazamientos, con incrementos y descensos de nivel paralelos a lo largo del período de muestreo. El valor límite diario establecido por la legislación ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que no ha de superarse en más de 35 ocasiones en un año) se ha superado en una ocasión durante los tres meses y medio de estudio en Zubieta.

Su evolución a lo largo de los días laborables y del fin de semana (Figura 4.3.11) está caracterizada por dos máximos, uno por la mañana y otro por la tarde. Mientras que durante los días laborables los niveles en Zubieta son similares a los registrados en la atmósfera de Lasarte-Oria, durante los fines de semana tienden a ser inferiores, especialmente los domingos y son equiparables, en algunos momentos, a los encontrados en los puntos de tráfico de la Avenida de Tolosa y Easo.

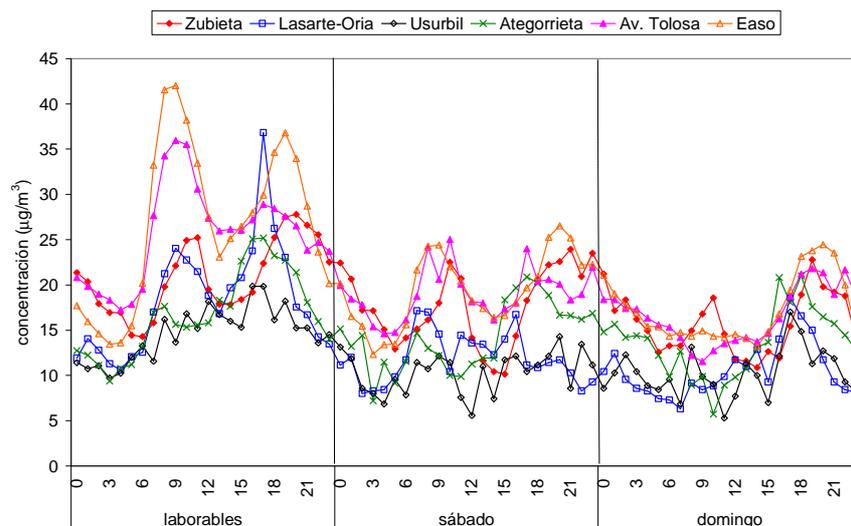


Figura 4.3.11. Evolución de las concentraciones horarias de **PM₁₀** a lo largo del ciclo diurno en días laborables y del fin de semana en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo).

Para finalizar este apartado, se van a indicar las características observadas para el dióxido de azufre. De los perfiles recogidos en la Figura 4.2.12 se desprende el pequeño intervalo de variación, de unos $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que presentan los valores medios diarios de este contaminante en los distintos puntos de muestreo seleccionados. En nuestro caso, las concentraciones determinadas en la atmósfera de Zubieta se hallan en un intervalo comparable al de los otros puntos del entorno.

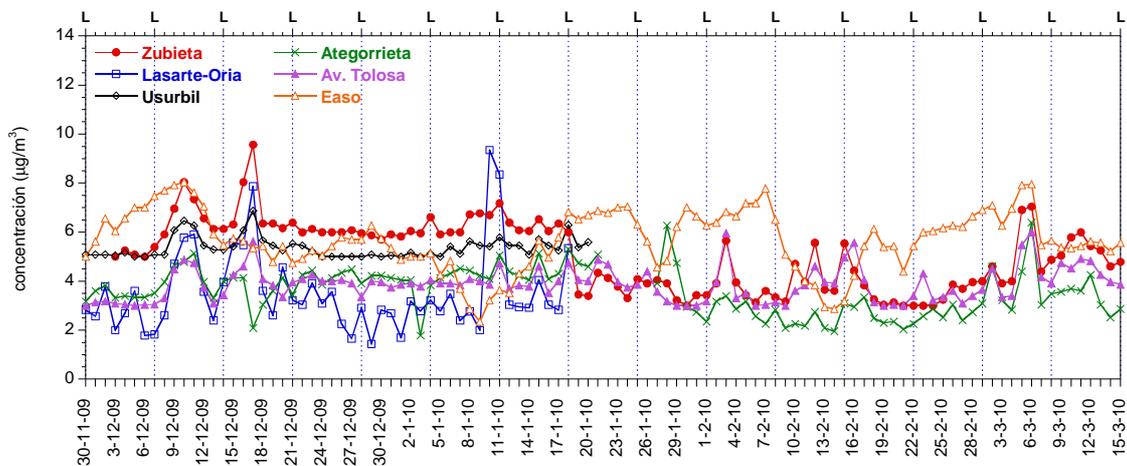


Figura 4.3.12. Evolución de las concentraciones diarias de **dióxido de azufre** en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo). Las "L" del eje superior señalan los lunes.

Las concentraciones medias horarias del dióxido de azufre a lo largo del día, según sea laborable o fin de semana, se representan en la Figura 4.3.13. Los perfiles marcan dos máximos diarios, más o menos definidos, con el de la mañana normalmente más extendido e intenso. Los niveles detectados en los aerosoles de Zubieta son comparables a los de Usurbil y Easo.

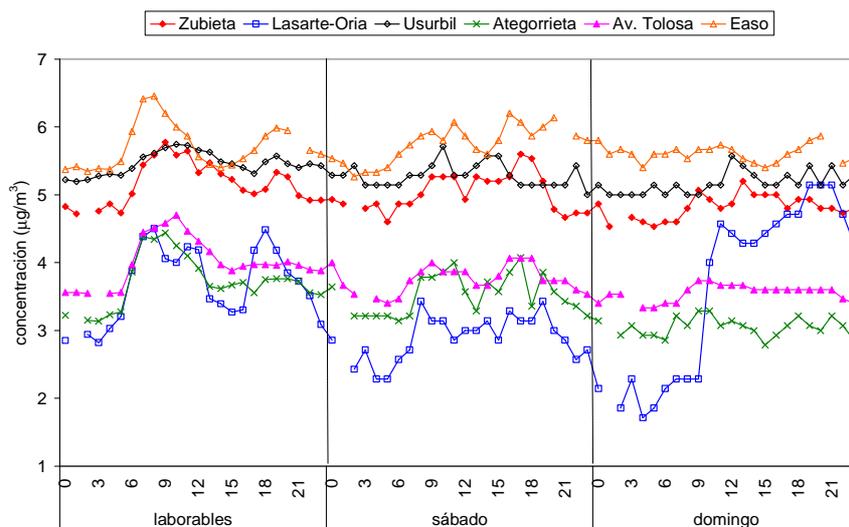


Figura 4.3.13. Evolución de las concentraciones horarias de **dióxido de azufre** a lo largo del ciclo diario en días laborables y del fin de semana en Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y en otros puntos de Donostia (Ategorrieta, Avenida de Tolosa y Easo).

Haciendo un resumen de lo expuesto se puede decir que la presencia de los contaminantes mayoritarios determinados en el medio atmosférico de Zubieta es, en general, baja-moderada, del mismo orden de la encontrada en las áreas urbanas del entorno que cuentan con un bajo impacto de emisiones del tráfico rodado.

La combinación de las concentraciones de contaminantes con la dirección del viento puede proporcionar información acerca de la situación espacial de las fuentes más relevantes en el área de estudio. Como se ha mencionado en el Capítulo 2 al analizar la dirección del viento en el punto de muestreo, ésta puede estar condicionada por la proximidad del edificio del frontón, por lo que para el análisis conjunto de concentraciones y dirección del viento se han utilizado los datos recogidos por la estación meteorológica dispuesta en Lasarte-Oria. A continuación, en la Figura 4.3.14, se muestran las rosas obtenidas para cada uno de los contaminantes analizados por la unidad móvil.

El monóxido de carbono muestra concentraciones medias más elevadas con vientos del amplio sector NNE-SSE (vientos de componente E) y del SO-ONO.

Los dos óxidos de nitrógeno, NO y NO₂, presentan unas rosas algo más marcadas con valores más elevados en los mismos sectores que el monóxido de carbono. Además, el óxido nítrico muestra máximos más definidos en la dirección NE.

En cuanto al ozono, su rosa exhibe valores más elevados con vientos de componente O, que se asociaría a la entrada de aire del mar por el curso del Oria.

Las PM₁₀ muestran una rosa similar a las del monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno, con concentraciones más elevadas con vientos de componente E, especialmente en la dirección NE, y en el sector OSO-NNO.

Por último, el dióxido de azufre se caracteriza por una rosa bastante homogénea, con valores algo más elevados en las direcciones NE y E.

Con todo ello, se puede indicar que los principales aportes de contaminantes en el núcleo urbano de Zubieta se asocian a vientos de componente Este, especialmente del NE, y del sector OSO-ONO.

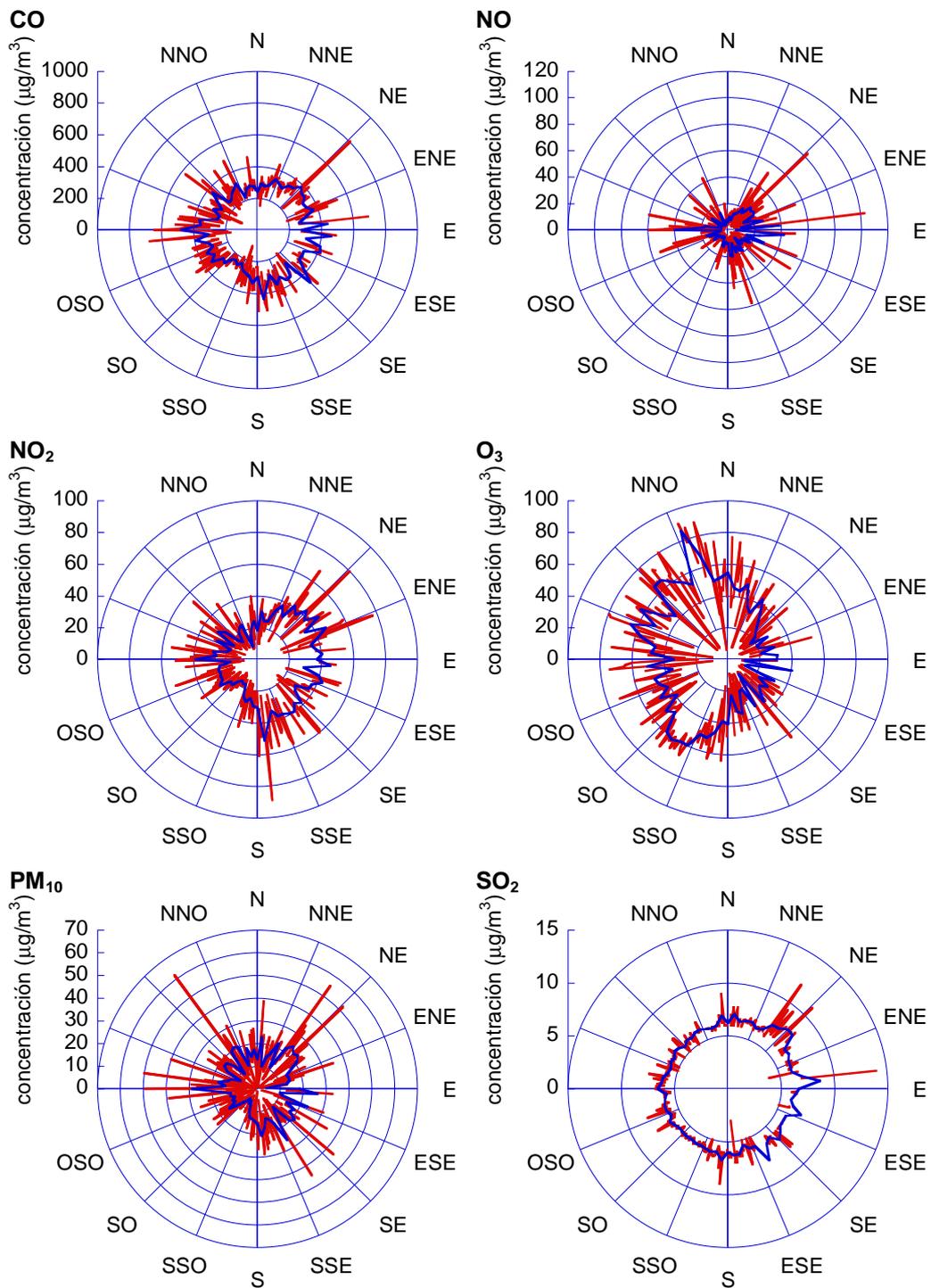


Figura 4.3.14. Concentraciones medias de los contaminantes en función de la dirección del viento en Zubieta.

5. Conclusiones

El estudio de la calidad del aire en el área de Zubieta, al que se refiere este documento, ha tenido como principal objetivo evaluar la situación atmosférica de la zona mediante el muestreo y análisis específico de los principales contaminantes presentes en los aerosoles atmosféricos. El proyecto ha sido realizado por personal del Grupo de Ingeniería Química de la Facultad de CC. Químicas de San Sebastián a lo largo de los meses de diciembre de 2009 a febrero de 2010, ambos inclusive.

Los parámetros analizados han comprendido el material particulado referido a las partículas en suspensión con un diámetro inferior a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}), su contenido en metales, así como la determinación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en la fase gaseosa de la atmósfera a estudio.

En la realización del proyecto se han tratado también los datos meteorológicos y de contaminantes mayoritarios proporcionados por la unidad de control, propiedad del Gobierno Vasco, ubicada en el mismo lugar de muestreo.

De los resultados obtenidos se pueden señalar como principales conclusiones los siguientes puntos:

1. En cuanto a las partículas en suspensión:

- La concentración media de las PM_{10} obtenida durante el período analizado ha sido de $19,4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, un valor que se encuentra dentro de los determinados en enclaves urbanos considerados de baja-moderada contaminación. La variación de los niveles de las partículas en la atmósfera a lo largo del estudio no refleja un comportamiento definido, aunque se ha podido comprobar una buena correlación entre las concentraciones diarias del área de Zubieta y las determinadas por este Grupo de Ingeniería Química en los municipios cercanos, de Usurbil y Lasarte-Oria.
- El valor límite diario establecido en la legislación vigente sobre calidad del aire ($50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) es superado una vez frente a las 35 permitidas a lo largo de un año. Si se extrapolara este resultado a un ciclo anual el valor sería inferior a lo establecido por lo que se consideraría dentro de normativa. La concentración media ($19,4\ \mu\text{g}/\text{m}^3$), referida al período de tres meses y medio de estudio, es bastante inferior al límite anual ($40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) contemplado en la misma normativa.

2. En relación a los metales pesados analizados en las partículas en suspensión:

- Los niveles medios de concentración de los elementos analizados, arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), antimonio (Sb) y zinc (Zn) se consideran bajos-moderados y comparables a los de entornos urbanos del área de Buruntzaldea en Gipuzkoa.
- El estudio detallado de los metales indica que el hierro y el zinc son los metales mayoritarios con concentraciones medias de 114 ng/m³ y 110 ng/m³, respectivamente, y suponen más del 95% del metal analizado en las partículas. Sin embargo, hay que destacar la gran variabilidad de los metales en general y del zinc en particular, con intervalos de concentración que oscilan desde el valor mínimo (inferior a 4,80 ng/m³) hasta el máximo registrado de 570 ng/m³. Los elementos restantes contribuyen con cantidades medias muy inferiores, manganeso (3,72 ng/m³), cobre (2,86 ng/m³), cadmio y níquel (inferior a 0,50 ng/m³). En el caso del plomo, único metal controlado en la normativa vigente, adquiere un nivel medio de 5,46 ng/m³, muy alejado del límite de concentración media anual que establece la legislación (500 ng/m³).
- Las series temporales del hierro, cobre, manganeso y plomo presentan un comportamiento bastante parecido, con coeficientes de correlación relativamente altos ($R^2 > 0,85$) indicando comunes procedencias y conductas en la atmósfera. No se puede decir lo mismo del zinc que muestra cambios importantes de nivel rompiendo la tendencia general de los metales analizados.

3. En cuanto la fase gaseosa de los aerosoles analizados:

- Se han identificado un total de 30 Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) agrupados en cinco familias diferentes: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos oxigenados, clorados y biogénicos.
- La comparación de los COVs determinados en las muestras de Zubieta con respecto a las de un área urbana como la de Donostia-San Sebastián, ha mostrado ciertas diferencias que son características de la zona. En atmósferas urbanas, la familia más abundante es la de los hidrocarburos aromáticos, y especialmente los denominados BTEXs, con una contribución alrededor del 60%, mientras que en el punto analizado el grupo predominante es el de los oxigenados, con un 38%. Esto se debe a que en muestras puntuales se han registrado concentraciones elevadas de acetato de etilo (cerca de 37 µg/m³).

- Se ha detectado una gran variabilidad en los niveles de los compuestos de un día a otro. El caso más llamativo se da en las muestras correspondientes a los días 15 y 16 de febrero de 2010, donde los valores del segundo día coinciden con los niveles máximos registrados en este estudio para ciertos COVs y son hasta 25 veces superiores (caso del decano; de $0,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $6,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a los del día anterior.
- El benceno, el único de los compuestos que está regulado por la legislación vigente (Directiva 2000/69/CE), ha registrado unas concentraciones que se encuentran en el intervalo entre $0,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una media de $0,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, muy por debajo del valor límite anual establecido en la normativa ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

4. Atendiendo a los contaminantes mayoritarios:

- Las concentraciones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre son del orden de las encontradas en áreas urbanas del entorno, situándose en la zona baja. En el periodo estudiado, ninguno de ellos supera los límites establecidos en la legislación.
- El ozono presenta concentraciones algo más altas que las de áreas urbanas próximas, inducidas por un carácter más rural, con menos fuentes locales de contaminantes primarios.
- Los principales aportes de contaminantes se producen con vientos de componente este, y del OSO-ONO.

5. La importancia de un estudio de estas características, así como de los resultados que de él se han derivado depende en gran medida del seguimiento periódico y continuado en el tiempo de todas las variables implicadas en la calidad atmosférica. En este sentido, se considera de gran interés poder continuar con la iniciativa del municipio de Donostia-San Sebastián dirigida a conocer la calidad del aire en la zona de Zubieta y por tanto disponer de un mayor conocimiento sobre su situación ambiental y su futura evolución en el tiempo.

6. Bibliografía

Bale A.S., Meacham C.A., Benignus V.A., Bushnell P.J., Shafer T.J. (2005). Volatile organic compounds inhibit human and rat neuronal nicotinic acetylcholine receptors expressed in *Xenopus* oocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 205, 77-88.

Barrero M.A.; Ochoa G.; Legórburu I.; Cantón L. (1998). Air pollutants in the atmosphere of an urban area: concentrations and evolution over time. 8th Meeting of SETAC- Europe. Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Bordeaux, France.

Boeglin M.L., Wessels D., Henshel D. (2006). An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties. *Environmental Research*, 100, 242-254.

Borbon A., Coddeville P., Locoge N., Galloo J.-C. (2004). Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. *Chemosphere*, 57, 931-942.

Brocco D., Fratarcangeli R., Lepore L., Petricca M., Ventrone I. (1997). Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*, 31, 557-566.

Buonicore A.J. y Davis W.T. (1992). Air pollution engineering manual. New York: Air and waste management association. Ed. Van Norstrand Reinhold.

Cantón L.; Legórburu I.; Barrero M.A. (1997). Estudio sobre la composición temporal de microcontaminantes orgánicos en atmósferas urbanas. Universidad del País Vasco. 221.215-EA 156/96.

Cantón L., Barrero M.A., Martín M (2005). Estudio de contaminación atmosférica en el área urbana de Donostia-San Sebastián. Evaluación y seguimiento. Ayuntamiento de Donostia-San Sebastián.

Cantón L., Barrero M.A., González M., Martín M. (2006). Evaluación y seguimiento de la calidad atmosférica del área urbana/industrial de Hernani (Continuación). Ayuntamiento de Hernani.

Cantón L., Barrero M.A., Martín M (2007). Estudio de Compuestos Orgánicos Volátiles en el área urbana de Donostia-San Sebastián. Ayuntamiento de Donostia-San Sebastián.

Cantón L., Barrero M.A., González M., Martín M. (2008). Determinación, evaluación y seguimiento de la calidad del aire en Zierbena, Bizkaia. (Continuación III). Ayuntamiento de Zierbena.

Cantón L., Barrero M.A., González M., Martín M. (2009). Estudio de la calidad del aire en el área de Buruntzaldea. Ayuntamientos de Andoain, Astigarraga, Hernani y Lasarte-Oria.

Chan Y.C., Simpson R.W., McTainsh G.H., Vowles P.D. (1997). Characterisation of chemical species $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 22 (3773-3785).

Carter W.P.L. (2007). A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmos. Environ.*, 41, 80-117.

Chameides W.L., Fehsenfeld F., Rodgers M.O., Cardelino C., Martinez J., Parrish D., Lonneman W., Lawson D.R., Rasmussen R.A., Zimmerman P., Greenberg J., Middleton P., Wang T. (1992). Ozone precursor relationships in the ambient air. *J. Geophys. Res.*, 97, 6037–6055.

Choi Y-J., Ehrman S.H. (2004). Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time-resolved measurements. *Atmospheric Environment*, 38, 775–791.

Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DOCE) L 163 de 29/6/1999 Directiva 2008/50/CE del Consejo de 11 de junio de 2008 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, benceno, ozono y plomo en el aire ambiente.

Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DOCE) L 313/12 de 13.12.2000. Directiva 2000/69/CE relativa a los valores límite de benceno y monóxido de carbono en el aire ambiente.

Durmusoglu E., Taspinar F., Karademir A. (2010). Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *J. of Hazardous Materials*, 176, 870-877.

Environmental Protection Agency (EPA, 1999). Method IO-3.1. Selection, preparation and extraction of filter material.

Fontaine H., Gallo JC. (2002). Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainly, influence of fuel formulation and new data. Primequa—Predit final report 1999-2000. Ecole des Mines de Douai, Douai France: Department of Chemistry and Environment..

Furusjö E, Sternbeck J, Cousins AP. (2007). PM10 source characterization at urban and highway roadside locations. *Sci Total Environ*, 387, 206-219.

Guenther A., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892.

Guo H., Wang T., Louie P.K.K. (2004). Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model. *Environmental Pollution*, 129, 489–498.

Hellweg S., Demou E., Scheringer M., Mackone T.E., Hungerbuhler K. (2005). Confronting Workplace Exposure to Chemicals with LCA: Examples of Trichloroethylene and Perchloroethylene in Metal Degreasing and Dry Cleaning. *Environmental Science and Technology* 39, 7741-7748.

Hopkins J.R., Lewis A.C., Seakins P.W. (2005). Analysis and applications of measurements of source dominated hydrocarbon concentrations from the PUMA campaigns in June/July 1999 and January/February 2000 at an urban background site in Birmingham, UK. *Atmospheric Environment*, 39, 535–548.

Majumdar D., Dutta C., Mukherjee A.K., Sen S. (2008). Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk. *Transportation Research Part D*, 13, 524-530.

McDermott M.J., Mazor K.A., Shost S.J., Narang R.S., Aldous K.M., Storm J.E. (2005). Tetrachloroethylene (PCE, Perc) Levels in Residential Dry Cleaner Buildings in Diverse Communities in New York City. *Environmental Health Perspectives* 113, 1336-1343.

Montells R., Aceves M., Grimalt J.O. (2000). Sampling and analysis of volatile organic compounds emitted from leaded and unleaded gasoline powered motor vehicles. *Environmental Monitoring and Assessment*, 62, 1-14.

Nelson, P.F., Quigley, S.M., Smith, M.Y., (1983). Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: A quantitative determination using a source reconciliation technique. *Atmospheric Environment* 17, 439-449.

Orlando J.P., Alvim D.S., Yamazaki A., Corrêa S.M., Gatti L.V. (2010). Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. *Sci. Tot. Environ.*, 408, 1612-1620.

Parra R., Gasso S., Baldasano J.M. (2004). Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain. *Science of the Total Environment*, 329, 241–259.

Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artiñano B., Salvador P., Sánchez M., García Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Sanz M.J., Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. (2008) Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2,5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment*, 42 (3964-3979).

Real Decreto 1728/1999, de 12 de noviembre, por el que se fijan las especificaciones de los gasóleos de automoción y de las gasolinaz.

Scheff P.A., Wadden R.A., Bates B.A., Aronian P.F. (1989). Source fingerprints for receptor modelling of volatile organics. *JAPCA*, 39, 469-478.

Seinfeld J.H. (1975). *Air pollution: physical and chemical fundamentals*. McGraw-Hill.

Seinfeld J.H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley, New York.

Siegl W.O., Hammerle R.H., Herrmann H.M., Wenclawiak B.W. Luers-Jongen B. (1999). Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. *Atmospheric Environment*, 33, 797-805.

Simon V., Baer M., Torres L., Olivier S., Meybeck M., Della Massa J.P. (2004). The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels. *Science of the Total Environment* 334– 335, 177-183.

Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M. (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment*, 35, 1567-1584.

Yin D., Jiang W., Roth H., Giroux E. (2004). Improvement of biogenic emissions estimation in the Canadian Lower Fraser Valley and its impact on particulate matter modeling results. *Atmospheric Environment*, 38, 507–521.

