

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

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

## *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 y a la Doctora Marivi Albizu, responsable de la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco, por el suministro de datos fisicoquímicos y meteorológicos, material y mantenimiento de equipos.

## Índice

1. Antecedentes y objetivos .....	2
2. Descripción del área de estudio .....	5
3. Metodología de muestreo y análisis .....	6
4. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) .....	7
5. Conclusiones .....	27
6. Bibliografía.....	30

## **1. Antecedentes y objetivos**

El estudio de las condiciones ambientales de las ciudades y, en general, de los núcleos de población, está íntimamente relacionado con la mejora de la calidad de vida de sus moradores y los progresos hacia la sostenibilidad del medio urbano.

Es precisamente en las ciudades donde la contaminación del aire supone una amenaza acumulativa y crónica para la salud humana y el medio natural. En este sentido, las administraciones a nivel local, provincial, nacional y europeo, deben realizar esfuerzos dirigidos a controlar y regular la emisión de contaminantes a la atmósfera y, una vez que se encuentran en el aire, analizar el comportamiento de todos ellos, su evaluación en el tiempo, la incidencia sobre la población, etc.

Dentro de la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV), el Departamento de Medio Ambiente Planificación Territorial, Agricultura y Pesca del Gobierno Vasco cuenta con una importante Red de Vigilancia de Control Atmosférico, extendida a lo largo de los tres Territorios Históricos y dotada de la infraestructura específica para la toma de aerosoles y la determinación de algunos de los contaminantes recogidos en la normativa vigente sobre la calidad del aire en inmisión (Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008).

En la mayoría de las unidades de vigilancia se obtienen mediciones en continuo de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), ozono (O<sub>3</sub>) y partículas en suspensión con un diámetro inferior a 10 µm (PM<sub>10</sub>). Estas determinaciones se complementan, en muchas de las ocasiones, con los datos suministrados por las estaciones meteorológicas emplazadas en las mismas cabinas de control.

Sin embargo, además de los parámetros señalados, la directiva mencionada regula la presencia en el aire de otras sustancias como, la concentración de metales (plomo) en las partículas PM<sub>10</sub> o los niveles de benceno, que no son objeto de análisis de las citadas cabinas y que deben determinarse junto con los anteriores elementos. Para llevar a cabo este objetivo es preciso, en primer lugar, efectuar unas labores de muestreo, tanto del material particulado, como de la fase gaseosa de los aerosoles y en segundo lugar, analizar los metales que contienen las partículas, así como los niveles de benceno en el aire.

El proyecto sobre la calidad del aire de la zona de Zubieta, San Sebastián, al que se refiere este documento recoge, precisamente, lo descrito en los párrafos anteriores sobre el tipo de contaminantes a estudiar y está planteado como una continuación del efectuado durante el año 2010 (Cantón y col, 2010a) por el Grupo de Ingeniería Química de la Facultad de Química de San Sebastián.

El área geográfica abarcada en el trabajo corresponde a un enclave del núcleo urbano de Zubieta sobre el que no se disponía, hasta la realización del proyecto anterior, de información alguna en relación a sus condiciones atmosféricas.

Indicar que las dos campañas de muestreo (años 2010 y la actual, en 2011) se hicieron coincidir con los periodos de toma de muestras del proyecto sobre la calidad del aire de la zona de Buruntzaldea (tercera y cuarta campaña), realizado por el mismo grupo de investigación y en el que están implicados seis ayuntamientos: Andoain, Astigarraga, Hernani, Lasarte-Oria, Urnieta y Usurbil (Cantón y col, 2010b, Cantón y col, en ejecución). De esa forma, los resultados obtenidos en la zona de Zubieta se han comparado con los datos correspondientes a los aerosoles muestreados simultáneamente en el tiempo en Buruntzaldea y en los que se analizaron el mismo listado de contaminantes.

Al igual que en el estudio previo, el principal objetivo del proyecto ha sido conocer las características de la atmósfera analizada y para ello se ha contado con la infraestructura desplegada por el Gobierno Vasco (una unidad móvil de control atmosférico) y la proporcionada por el Grupo de Ingeniería Química (muestreadores de partículas, de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y técnicas de análisis específicas de metales y COVs).

Las pautas seguidas en la consecución de ese objetivo han sido similares a las recogidas en la memoria previa:

1. Continuar con la aplicación de una metodología de muestreo que asegure la representatividad de la toma de muestras.
2. Llevar a cabo la identificación y cuantificación de un gran número de los distintos componentes, orgánicos e inorgánicos presentes en los aerosoles, haciendo especial hincapié en aquellos que figuran dentro de la normativa sobre la calidad del aire en inmisión.

3. Determinar los niveles de concentración de los contaminantes físico-químicos mayoritarios del medio atmosférico, sus relaciones con el resto de los compuestos estudiados, así como con las variables meteorológicas características de la zona, entre las que se incluyen la velocidad y dirección del viento, la radiación solar, la pluviometría, la humedad relativa, etc.

4. Establecer un análisis conjunto de todas las variables químicas, físicas, meteorológicas, que nos permita

- evaluar los cambios que se producen, a nivel cualitativo y cuantitativo, en las sustancias analizadas durante el período del proyecto y su comparación con los de la campaña anterior.
- 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 pertenecientes a las poblaciones de su entorno, especialmente, del área de Buruntzaldea.
- incorporar los resultados obtenidos a los ya disponibles del período previo, a fin de incrementar la base de datos y profundizar en las características atmosféricas de la zona.

Por último, indicar que el estudio continuado en el tiempo de todas estas variables atmosféricas constituye la principal estrategia a seguir en aras de poder conocer la realidad de lo que acontece en la atmósfera.

## 2. Descripción del área de estudio

La población de Zubieta, localizada entre los municipios de Lasarte-Oria y Usurbil, cuenta con unos 400 habitantes y una extensión de aproximadamente 4,5 km<sup>2</sup>.

El lugar de muestreo corresponde al mismo enclave en el que se llevó a cabo la campaña anterior de 2010 y se sitúa en el núcleo urbano de Zubieta (Figura 2.1.a). En concreto, toda la infraestructura empleada en el proyecto (unidad móvil de control atmosférico, equipo de captación de partículas en suspensión, muestreador de compuestos orgánicos volátiles) se instaló en el Paseo Learritza, a la altura del frontón, cuya localización se muestra en la Figura 2.1 b.

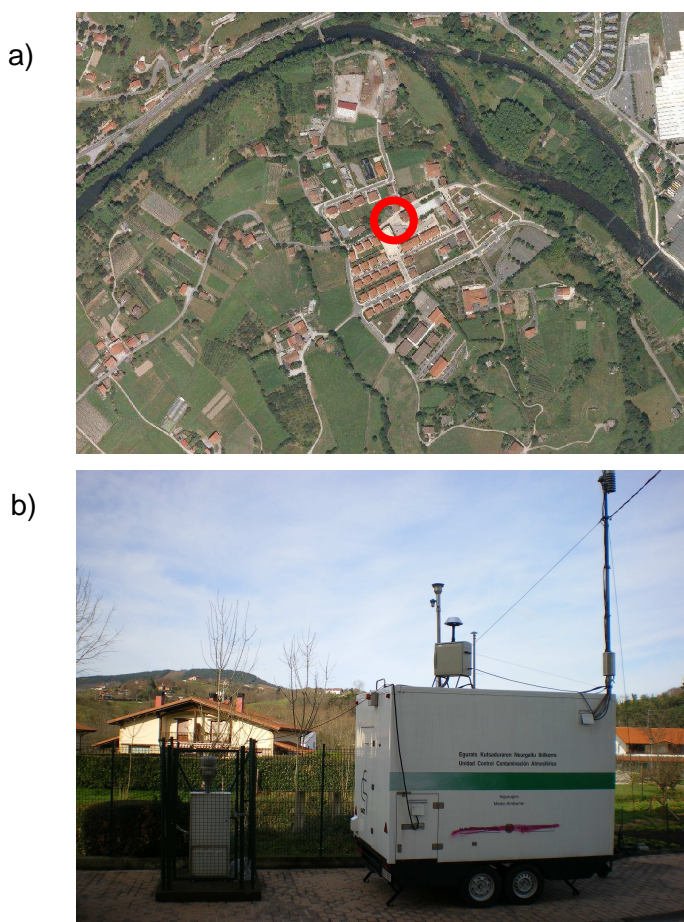


Figura 2.1. a) Situación del punto de muestreo, señalado con el círculo rojo (○), dentro del núcleo de Zubieta. b) Unidad móvil de control y equipos de muestreo instalados en el Paseo Learritza en Zubieta.



### **3. Metodología de muestreo y análisis**

La estrategia de muestreo empleada en este proyecto contempla los mismos protocolos que los descritos en la memoria anterior (Cantón y col, 2010a). La recogida de las muestras gaseosas de aire se ha llevado a cabo dos veces por semana a lo largo de la duración de la campaña, desde el 8 de febrero al 13 de mayo de 2011..El período de muestreo ha sido de 24 h y para ello, se han utilizado cartuchos adsorbentes que, una vez cubierto el tiempo de recogida de la muestra, se conservan a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta su posterior análisis.

Como se indicaba en el proyecto previo, 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 identificación de los COVs retenidos en el adsorbente se ha realizado mediante la técnica de Cromatografía de Gases con detector de Ionización de Llama (GC-FID) y de Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas (GC-MS). Ambas técnicas presentan una elevada sensibilidad y selectividad para estos compuestos.

En cuanto a su cuantificación se ha llevado a cabo utilizando un patrón externo representativo de los aerosoles urbanos e industriales y constituido 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 ha puesto de manifiesto la ausencia de picos indeseables que pudieran interferir en las medidas cualitativas y cuantitativas de los compuestos a analizar.

## 4. Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

Según la definición dada por el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, los COVs son "*todos los compuestos orgánicos procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas, distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar*". Son de naturaleza diversa (hidrocarburos, cetonas, aldehídos, etc), bajo peso molecular, generalmente con estructuras de entre 2 y 12 átomos de carbono, y alta presión de vapor, lo que les hace estar presentes en la fase gaseosa del aerosol.

La propia definición hace mención a los dos tipos de fuentes de COVs a la atmósfera: naturales y antropogénicas. Las emisiones naturales comprenden, principalmente, alcanos de bajo peso molecular (metano, etano, propano...) producidos en procesos de fermentación y depósitos naturales de gas e hidrocarburos (isopreno y terpenos:  $\alpha$ -pineno, limoneno...) y compuestos oxigenados (aldehídos, cetonas, alcoholes) emitidos por la vegetación (Borbon y col., 2004; Parra y col., 2004; Yin y col., 2004).

A escala global o regional, las emisiones biogénicas de COVs a la atmósfera pueden ser comparables e incluso superiores a las antropogénicas y, normalmente, están sujetas a variaciones estacionales con máximos en verano y mínimos en invierno.

En la CAPV se estima que la contribución biogénica debida a la actividad de los bosques es del 27% de las emisiones totales ([http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-3614/es/contenidos/informacion/cov/es 7908/situacion\\_capv.html](http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-3614/es/contenidos/informacion/cov/es 7908/situacion_capv.html)).

En cuanto a las fuentes de procedencia antropogénica, las más importantes proceden, por una parte, de la combustión incompleta de los productos petrogénicos empleados como combustible en el tráfico rodado y, por otra, de la evaporación de esos mismos carburantes y también de distintos disolventes identificados, principalmente, con actividades industriales.

La contribución de estas dos fuentes al total de la emisión de estos compuestos en la atmósfera de la CAPV se estima en un 11% y 53%, respectivamente.

Cuando se analiza con detalle las características y composición de la atmósfera urbana, se evidencia que el mayor aporte de COVs tiene como protagonista a los vehículos rodados cuyas emisiones se producen, principalmente, por dos procesos: salida de compuestos orgánicos volátiles con los gases de escape y evaporación directa del combustible (Watson y col., 2001).

Los componentes más ligeros de los carburantes, que no se han quemado durante la combustión dentro del motor, se emiten junto con los gases de escape a alta temperatura, lo que facilita su volatilización. Una gran parte de los compuestos emitidos son hidrocarburos y su presencia en el medio atmosférico depende de factores tales como, el tipo de combustible empleado, la temperatura, la edad y kilometraje del vehículo, el tipo de conducción, etc. (Duffy y col., 1998; Heeb y col., 2000; Fontaine y Gallo, 2002).

En relación al segundo grupo de emisiones, las vinculadas con el uso de disolvente, se identifican más habitualmente con actividades industriales en las que se procesa, manipula, produce, etc, sustancias contaminantes, caso de compuestos oxigenados como cetonas y ésteres o de hidrocarburos aromáticos que tienen como destino final la atmósfera (Hellweg y col., 2005). Hay que indicar que en ocasiones, estos compuestos también se pueden detectar en ambientes urbanos (McDermott y col., 2005), aunque de forma puntual, en contraposición con el tráfico que es generalmente una fuente más homogénea.

En la propia definición de los COVs también queda evidente el interés de la evaluación de las concentraciones de estos compuestos en el medio atmosférico debido a su participación en reacciones fotoquímicas en presencia de óxidos de nitrógeno (NOx) (Carter y col., 2007). Un producto de dichos procesos es el ozono, que interviene en reacciones de oxidación en la atmósfera y es perjudicial para la salud de plantas, animales y seres humanos. Entre las afecciones que se le atribuyen sobre la población destaca su fuerte carácter irritante que puede llegar a provocar alteraciones en la función pulmonar y enfermedades respiratorias (Bascom, 1996; Curtis y col., 2006).

Como consecuencia de ello, el ozono y sus precursores, entre los que se encuentran los COVs, se contemplan en el Real Decreto 102/2011, relativo a la mejora de calidad del aire, como compuestos objeto de atención asignándoles valores límite para el primero y recomendando la medición de los segundos.

Otro aspecto a tener en cuenta con respecto a los COVs, y que no se menciona en la definición dada en la legislación, es su importancia desde la perspectiva de la toxicidad de algunos de ellos, caso del benceno, 1,3-butadieno o estireno (Macaluso y col., 1996). En el informe publicado recientemente por *National Toxicology Program* del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. (Report on Carcinogens, 2011), se ha incluido al formaldehído como “*carcinógeno conocido*”. En este listado también figuran otros COVs como el isopreno, el tricloroetileno y el tetracloroetileno, a los que se les clasifica “*se puede anticipar razonablemente que sea carcinógeno*”. Actualmente, el único compuesto regulado por la legislación vigente es el benceno y lo hace indicando que la concentración media anual en inmisión no ha de superar el valor límite de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Directiva 2000/69/CE).

Así, en estudios atmosféricos como el que aquí se presenta, donde la población se halla conviviendo con la emisión de estos contaminantes al aire, resulta de gran interés conocer cuál es la presencia de los COVs en el medio y su evolución a lo largo del tiempo.

Al igual que en la campaña anterior, la determinación de estos compuestos en las muestras de aire se ha efectuado mediante la técnica de GC-FID, específica para estas sustancias y mencionada en el apartado de la metodología.

Un ejemplo del resultado de este tipo de análisis se expone en la Figura 4.1 donde cada pico numerado corresponde a un compuesto diferente. El listado total de los COVs identificados y posteriormente cuantificados ha sido de 33 entre los que se incluye la incorporación de 3 nuevos compuestos (tetradecano, pentadecano y hexadecano).

Teniendo en cuenta sus estructuras químicas se han clasificado en cinco grupos diferentes identificados por una coloración distinta, tal y como se muestra en la tabla de la Figura 4.1.

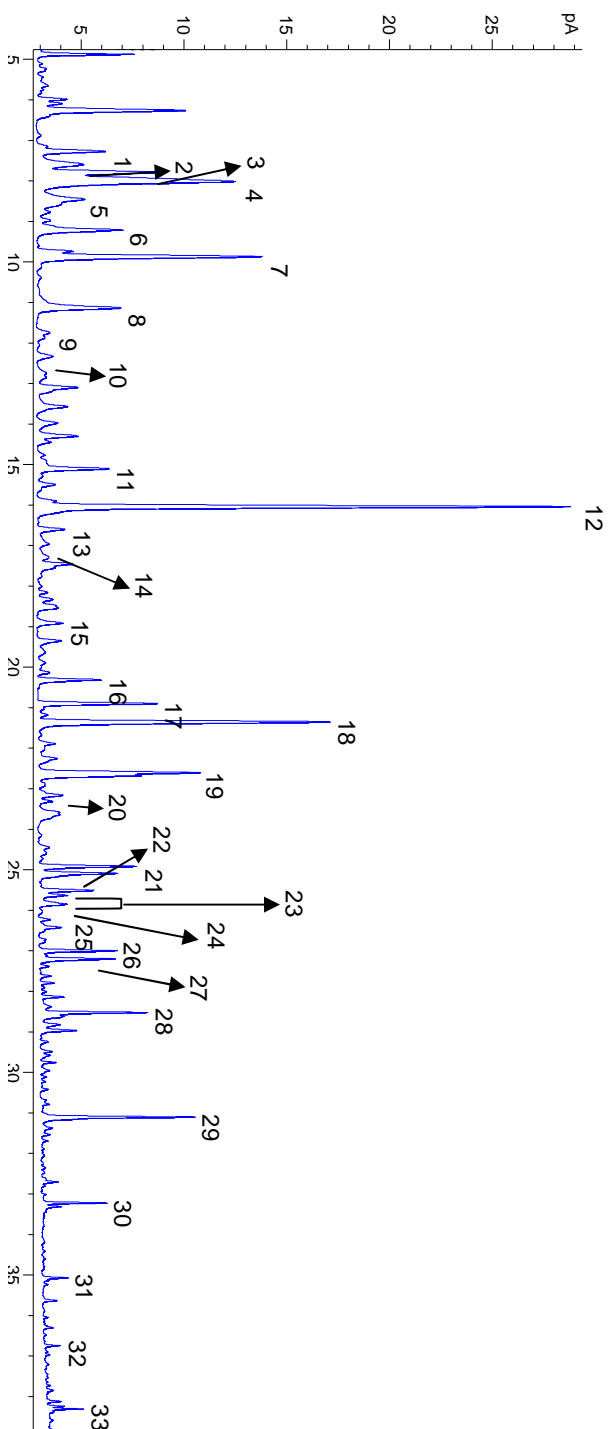


Figura 4.1. Representación cromatográfica característica de los 33 compuestos orgánicos volátiles (COVs) determinados en los aerosoles de Zubieta. Hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos biogénicos, clorados y oxigenados.

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	metilclorohexano
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
31	tetradecano
32	pentadecano
33	hexadecano

- La primera de ellas la comprenden los compuestos hidrocarburos **alifáticos** entre los que destacan, por una parte, aquellos que tienen en su estructura una cadena lineal de átomos de carbonos, desde el heptano (C7) al hexadecano (C16) (nº 6, 11, 16, 21 y 28-33) y, por otra, los que poseen una cadena ramificada (2 y 3-metilhexano y 2,3-dimetilpentano) (nº 1, 3 y 2, respectivamente).

- Un segundo grupo lo constituyen hidrocarburos **aromáticos** representados por compuestos como 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) y, como se ve en la representación de la figura, se corresponden, en general, con los picos más elevados.

- El tercer grupo está constituido por compuestos **clorados** que se identifican como tricloroetileno (nº 9) y tetracloroetileno (nº 14).

- La cuarta familia la componen sustancias **oxigenadas** como el acetato de etilo (nº 4), la isobutilmetilcetona (nº 13) y el acetato de butilo (nº 15).

- Por último, se han detectado algunos compuestos considerados **biogénicos** caso del  $\alpha$ -pineno (nº 19), el  $\beta$ -pineno (nº 22) y el limoneno (nº 27).

El análisis conjunto de todos los COVs identificados y la relativa proporción en la que se encuentran unos respecto de otros han sido factores determinantes para caracterizar la atmósfera de la zona objeto del proyecto.

A lo largo de esta campaña, comprendida desde el 8 de febrero al 13 de mayo de 2011, se han recogido y analizado un total de 32 muestras de aerosoles.

La cuantificación de los COVs presentes en cada una de ellas ha dado lugar a la Tabla 4.1, en la que se indican los niveles máximo y medio (expresados como  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de aire muestreado) de cada compuesto estudiado, así como el global de todos los COVs y el de tres de las familias identificadas, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, con la composición de los BTEXs, y los compuestos oxigenados.

Tabla 4.1. Niveles de concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) máximos y medios de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) determinados en los aerosoles de Zubieta. (Hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos biogénicos, clorados y oxigenados).

Nº	Compuesto	Campaña 2011	
		Media	Máximo
1	2-metilhexano	0,18	0,65
2	2,3-dimetilpentano	0,14	1,18
3	3-metilhexano	0,09	0,17
4	acetato de etilo	8,09	27,8
5	2,2,4-trimetilpentano	0,25	0,51
6	heptano	0,27	1,15
7	benceno	0,84	1,72
8	metilciclohexano	0,18	0,90
9	tricloroetileno	0,04	0,21
10	2,3,4-trimetilpentano	0,03	0,12
11	octano	0,20	0,58
12	tolueno	1,56	7,42
13	isobutilmetilcetona	0,05	0,38
14	tetracloroetileno	0,03	0,27
15	acetato de butilo	0,09	0,68
16	nonano	0,18	0,64
17	etilbenceno	0,25	1,25
18	m,p-xileno	0,74	3,92
19	o-xileno+ $\alpha$ -pineno	0,49	2,04
20	estireno	0,05	0,40
21	decano	0,48	3,36
22	$\beta$ -pineno	0,29	1,04
23	m,p-etiltolueno	0,16	0,79
24	1,3,5-trimetilbenceno	0,07	0,35
25	o-etiltolueno	0,07	0,28
26	1,2,4-trimetilbenceno	0,14	0,66
27	limoneno	0,11	0,53
28	undecano	0,77	4,84
29	dodecano	0,81	3,18
30	tridecano	0,46	1,94
31	tetradecano	0,04	0,15
32	pentadecano	0,03	0,10
33	hexadecano	0,02	0,06

Total COVs aromáticos 4,10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

BTEXs 3,61 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Total COVs alifáticos 4,04 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Total COVs oxigenados 8,23 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Total COVs 17,1 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

En el total de la concentración de los COVs ( $17,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se incluyen los valores medios de los 33 compuestos numerados y, como se puede ver, más de la mitad de su concentración viene dada por los denominados oxigenados ( $8,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les sigue en abundancia los hidrocarburos aromáticos ( $4,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y después los hidrocarburos alifáticos ( $4,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La diferencia de la suma de los niveles de todos ellos con respecto al total de COVs es una cantidad pequeña ( $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y corresponde al resto de las sustancias determinadas (compuestos clorados y biogénicos).

Al analizar las concentraciones medias de los compuestos que integran la familia de los oxigenados, se observa que, aunque el número de integrantes sea reducido (3 compuestos), la contribución de uno de ellos, acetato de etilo, es muy elevada.

El nivel medio que se ha registrado para este compuesto durante el período muestreado ha sido de  $8,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Un valor que ha superado en más de cinco veces los  $1,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$  del tolueno, compuesto considerado como mayoritario en los ambientes típicos urbanos. Esto, que se desprende de los datos presentados en la columna de los valores medios, se puede corroborar con mayor evidencia al analizar los registros máximos de concentración. Mientras que en el caso del tolueno el mayor valor obtenido sobrepasa ligeramente los  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para el acetato de etilo se ha detectado una concentración punta, media de 24 h, de cerca de  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La diferencia de uno a otro valor es realmente significativa y marca claramente la composición del global de los COVs en el área estudiada.

La relación de compuestos que se integran en la familia de los hidrocarburos aromáticos comprende los englobados en el término BTEXs (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) además de varios derivados del benceno y tolueno.

Estos compuestos, en especial el tolueno y los xilenos, son los que más abundan en los ambientes considerados de características exclusivamente urbanas, es decir, en donde las emisiones procedentes de vehículos son la principal fuente de contaminación. En esos casos, la presencia de compuestos oxigenados, en concreto, del acetato de etilo, es muy baja de tal forma que sus valores se acercan o superan levemente el mínimo de detección proporcionado por la técnica de análisis ( $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



En la zona muestreada de Zubieta el grupo de hidrocarburos aromáticos tiene un peso, con respecto al total de los COVs, alrededor del 24% frente al 48 % de los oxigenados.

Como ya se ha comentado anteriormente, la normativa vigente (Directiva 2000/69/CE) sobre la calidad del aire en inmisión contempla la regulación de sólo un COV, el benceno, y lo hace adjudicándole un valor límite anual de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Aunque el periodo de muestreo de esta campaña (tres meses y medio) no es comparable al año establecido en la legislación, la concentración media de benceno determinada en este estudio ha sido inferior a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y por lo tanto, se considera bastante alejada del límite marcado.

Con respecto a los hidrocarburos alifáticos hay que indicar que se observan claras diferencias al comparar las concentraciones de los compuestos ligeros (al inicio de la Tabla 4.1) con respecto a los más pesados, en concreto decano, undecano, dodecano y tridecano (localizados al final de la Tabla 4.1). Estos últimos COVs, que en ocasiones adquieren valores puntuales máximos superiores a los  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , presentan niveles medios entre  $0,46$ - $0,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , del orden de 2 a 5 veces los obtenidos para los ligeros.

Por último, comentar que tanto la familia de compuestos clorados como la de los denominados biogénicos se detectan en cantidades muy pequeñas y suponen, en conjunto, menos del 5% del total de COVs. Los niveles medios de cada uno de ellos oscilan entre  $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $0,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Los resultados de estos COVs se han querido contrastar con los obtenidos en la campaña anterior y, en ese sentido, se ha prestado especial interés a aquellos que, desde un punto de vista cuantitativo han tenido un mayor predominio en la atmósfera.

En la Tabla 4.2 se muestran un total de 10 compuestos entre los que figuran, un oxigenado (acetato de etilo), hidrocarburos aromáticos (BTEXs) e hidrocarburos alifáticos de cadena larga y alto peso molecular (undecano, dodecano y tridecano). También se recoge, a pie de Tabla, el global de COVs de una y otra campaña, así como el total de las tres familias (hidrocarburos aromáticos y alifáticos y compuestos oxigenados) incluidas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.2. Niveles medios de concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) más representativos determinados en los aerosoles de Zubieta. Campañas 2010 y 2011. (Hidrocarburos aromáticos y alifáticos, compuestos biogénicos, clorados y oxigenados).

Nº	Compuesto	Campaña 2010	Campaña 2011
		Media	Media
4	acetato de etilo	5,47	8,09
7	benceno	0,80	0,84
12	tolueno	1,72	1,56
17	etilbenceno	0,26	0,25
18	m,p-xileno	0,80	0,74
19	o-xileno+ $\alpha$ -pineno	0,40	0,49
23	m,p-etiltolueno	0,25	0,16
28	undecano	0,61	0,77
29	dodecano	0,47	0,81
30	tridecano	0,24	0,46

Total COVs aromáticos	4,62 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4,10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
BTEXs	3,88 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	3,61 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Total COVs alifáticos	3,74 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4,04 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Total COVs oxigenados	5,59 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	8,23 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Total COVs	14,4 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	17,1 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

A la vista de los datos se observa que la concentración total de COVs determinada en este estudio ha aumentado con respecto al anterior, pasando de  $14,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $17,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . No es un incremento muy elevado, pero lo interesante es apuntar que se debe, principalmente, a la mayor presencia de compuestos oxigenados ( $8,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a  $5,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en concreto, de acetato de etilo que ha registrado un valor medio de concentración de  $8,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a los  $5,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  del período previo.

En cuanto a los restantes grupos de compuestos los niveles medios son similares a los de la campaña de 2010.

Los componentes de los BTEXs, mayoritarios de los hidrocarburos aromáticos, han descendido, en general, un poco sus niveles y se refleja en el total que pasa de los 3,88  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a los 3,61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De todos ellos, los que ofrecen un mayor cambio han sido el m,p-etiltolueno y el tolueno con disminuciones del 36% y 10%, respectivamente) y el único compuesto que parece haber subido su valor medio, aunque de manera muy ligera, es el benceno (0,80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  - 0,84  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

En el caso de los hidrocarburos alifáticos lo más reseñable viene dado por los tres compuestos últimos de la Tabla 4.2, que han protagonizado una cierta subida de nivel y por tanto, han contribuido al incremento del valor global de esta familia de COVs (3,74  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , campaña 2010, y 4,04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , campaña actual).

Todos estos resultados corresponden a las determinaciones efectuadas sobre aerosoles en un entorno urbano y por tanto, a la hora de evaluar la procedencia de dichos compuestos en el aire, se podría comprobar cuáles son las similitudes o diferencias con respecto a enclaves definidos de características típicas urbanas.

Este es el caso de la población de Donostia-San Sebastián, tomada como referencia en este proyecto y en la que la principal fuente de contaminación de COVs a la atmósfera son las emisiones de vehículos.

Hay que señalar que para la realización del estudio comparativo se han tomado las mediciones de COVs efectuadas en una zona urbana de la ciudad (Avenida de Tolosa), mediante el mismo protocolo y método de análisis que los empleados en las dos campañas de Zubieta.

La Figura 4.2 recoge las concentraciones medias de los 33 compuestos estudiados en la atmósfera de Zubieta a lo largo de las dos campañas y en el punto urbano de Donostia-San Sebastián durante el mismo período que comprende la campaña de 2011.

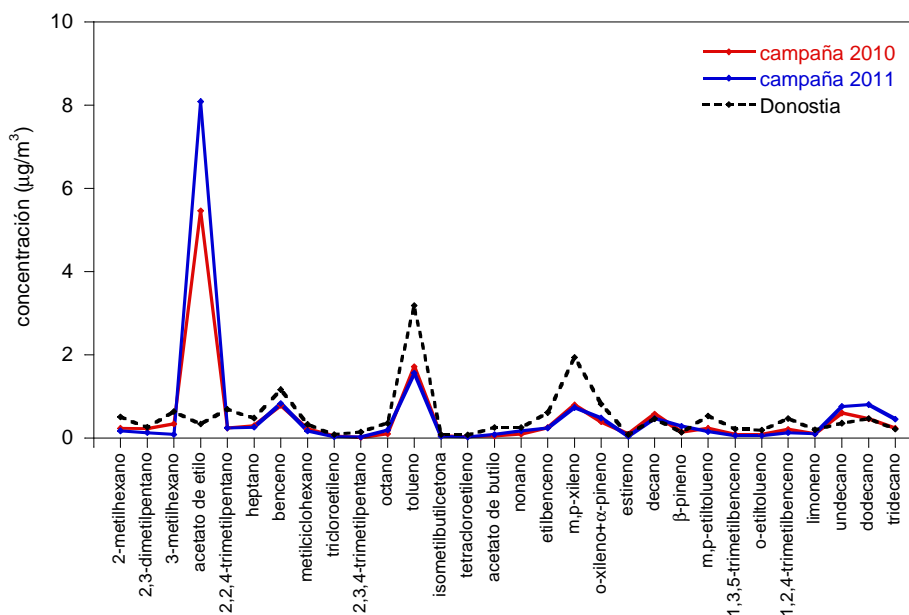


Figura 4.2. Perfil medio de concentraciones determinados en los aerosoles de Zubieta en las campañas de 2010 y 2011, y de Donostia-San Sebastián (2011).

Si se comparan los perfiles de los dos estudios llevados a cabo en Zubieta se observa que las siluetas marcadas por las dos líneas, roja y azul, coinciden estrechamente a lo largo de todo el listado de COVs, a excepción del pico perteneciente al acetato de etilo. La diferencia cuantitativa entre las puntas de las dos líneas recoge, precisamente, el aumento que ha sufrido el valor medio de ese compuesto respecto a la campaña anterior. El resto de los COVs alcanzan concentraciones similares en ambos proyectos.

Cuando se toma como patrón de comparación el perfil de la zona urbana, se puede comprobar que el gráfico descrito por las líneas continuas (roja y azul) difiere un poco con el de la línea discontinua (negra).

En general, el trazado de esta línea discontinua se encuentra por encima de las otras dos, debido a que los niveles son mayores en la atmósfera de Donostia-San Sebastián, pero se produce de manera que las relaciones de concentración entre la mayoría de los COVs son parecidas a los del área de Zubieta. Es decir, la procedencia de esos compuestos en los dos entornos sería similar pero en una escala cuantitativa distinta.

La excepción a este comportamiento se detecta en el acetato de etilo. Este es el único compuesto que rompe con el perfil y mientras, como ya se ha visto antes, los valores medios en la zona de Zubieta se mueven entre  $5,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $8,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el punto de Donostia-San Sebastián es un orden de magnitud inferior,  $0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Todo ello indicaría que el área de estudio responde a un entorno urbano en el que se registran aportes específicos de tipo industrial, como son el caso del acetato de etilo y en menor medida, de los hidrocarburos alifáticos pesados.

Teniendo en cuenta que los compuestos BTEXs son, con diferencia, los más representativos y abundantes de la atmósfera urbana, en la Figura 4.3 se muestra la evolución en el tiempo de las concentraciones obtenidas para los BTEXs en Zubieta y en Donostia-San Sebastián durante la campaña de 2011.

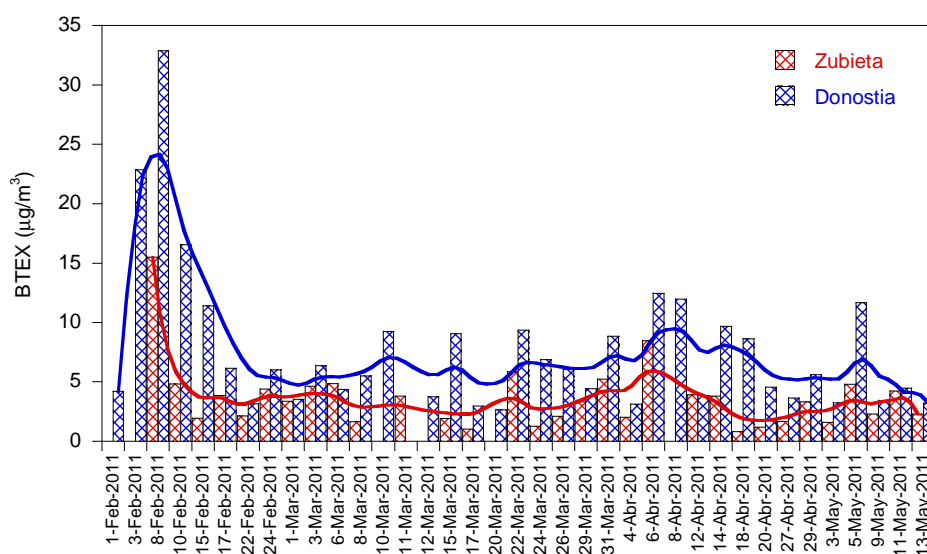


Figura 4.3. Evolución de la concentración de los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) en los aerosoles de Zubieta y Donostia-San Sebastián durante la campaña de 2011.

En la figura se puede apreciar que, aunque los niveles determinados en Zubieta son algo más bajos, la silueta marcada sigue unas pautas similares a la de Donostia con días de subidas y bajadas de concentración que coinciden en el tiempo en ambas localizaciones.

En la memoria del estudio precedente se indicaba que la composición de los aerosoles de Zubieta era muy parecida a la determinada en la atmósfera de municipios próximos, como Lasarte-Oria y Usurbil. En esta ocasión, se ha querido comprobar de nuevo este hecho y para ello, en la Tabla 4.3 se exponen las concentraciones medias de los COVs considerados más representativos en estos aerosoles (ver Tabla 4.2) y se comparan con los determinados, durante la campaña de 2011, en los dos municipios mencionados y en Donostia-San Sebastián.

Tabla 4.3. Concentraciones medias ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de los compuestos más representativos en los aerosoles de Zubieta, Lasarte-Oria, Usurbil y Donostia en la campaña de 2011. (1) Cantón y col, en ejecución. (2) Datos internos. Hidrocarburos aromáticos y alifáticos, y oxigenados.

COVs	Zubieta	(1) Lasarte-Oria	(1) Usurbil	(2) Donostia San-Sebastián
benceno	0,84	0,83	0,99	1,16
tolueno	1,56	2,20	1,95	3,19
etilbenceno	0,25	0,34	0,31	0,62
m,p-xileno	0,74	0,99	0,95	1,94
o-xileno	0,22	0,28	0,35	0,75
decano	0,48	0,39	1,84	0,47
undecano	0,77	0,48	3,34	0,36
dodecano	0,81	0,44	3,18	0,48
tridecano	0,46	0,27	2,32	0,22
acetato de etilo	8,09	3,63	2,38	0,35
<b>Total COVs</b>	<b>17,1</b>	<b>13,9</b>	<b>21,0</b>	<b>15,7</b>

A partir de los datos se ha podido comprobar la existencia de dos tipos de atmósferas. Una corresponde al caso de Donostia-San Sebastián, en la que el compuesto más abundante es el tolueno ( $3,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mayoritario en aerosoles urbanos, y donde la presencia de los hidrocarburos alifáticos y oxigenados es relativamente baja (entre  $0,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $0,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Y el segundo tipo de ambiente atmosférico, como el de los restantes tres municipios, en el que el COV predominante no forma parte de los BTEXs sino que es el acetato de etilo, alcanzando niveles medios en los municipios de Zubieta ( $8,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Lasarte-Oria ( $3,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y Usurbil ( $2,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) poco habituales de áreas urbanas (Donostia-San Sebastián,  $0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

y al que le acompañan en abundancia hidrocarburos alifáticos pesados con valores medios superiores a los registrados en Donostia, especialmente en la zona de Usurbil.

Si se toman los datos de concentración obtenidas por familias en las dos campañas y se calcula cuál es la contribución de cada una al total de los COVs, el resultado se puede ver gráficamente en la representación de la Figura 4.4. De la primera campaña, 2010, a la actual se aprecian ciertos cambios pero poco significativos. En ambos períodos el grupo de mayor proporción corresponde a los compuestos oxigenados que ha visto aumentada su presencia del 38% al 48%. El responsable de este incremento es, evidentemente, el acetato de etilo.

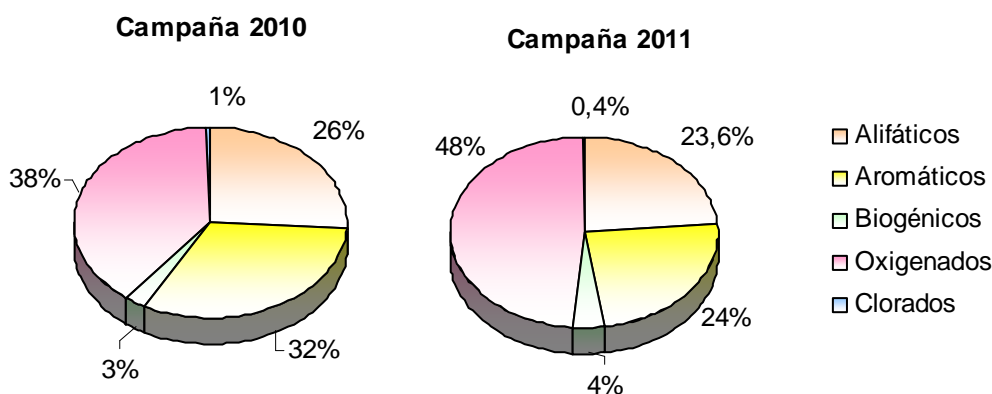


Figura 4.4. Representación porcentual de los distintos grupos de COVs determinados en los aerosoles de Zubieta en las campañas de 2010 y 2011.

Con respecto a los hidrocarburos aromáticos su contribución se ha reducido pasando del 32% al 24%, en favor de los compuestos anteriores, oxigenados. Estos porcentajes son muy bajos si se comparan con los que se determinan en atmósferas urbanas (en torno al 60% del total de COVs).

El siguiente grupo de la composición lo constituyen los hidrocarburos alifáticos cuya participación en el total de los compuestos ha descendido un poco (de 26% en 2010 a 23,6 % en 2011) a favor también del grupo de oxigenados.

Las dos familias restantes representadas por compuestos biogénicos y clorados completan la composición con porcentajes muy bajos, en comparación con los grupos

mencionados, pero parecidos de una a otra campaña. Los primeros tienen una presencia mínima, no superior al 1%, y los segundos se mueven entre 3% y 4%.

Una vez analizadas las concentraciones medias de los contaminantes, así como la composición de los aerosoles, se va a examinar si, al igual que en el estudio anterior, ha existido una gran variabilidad de los niveles de los compuestos determinados. Para ello se han representado las concentraciones de los COVs más característicos de la zona (acetato de etilo, undecano y benceno) a lo largo de las dos campañas.

En la Figura 4.5 se exponen las concentraciones del acetato de etilo obtenidas durante los dos períodos estudiados, 2010 (en rojo) y 2011 (en azul). Las columnas recogen los valores medios diarios correspondientes a cada uno de los días muestreados y las líneas en discontinuo el nivel medio de la respectiva campaña.

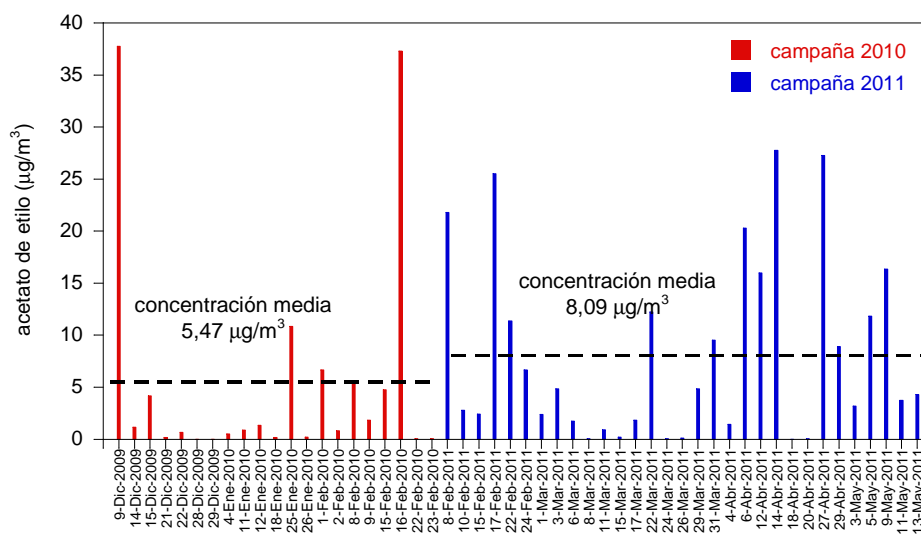


Figura 4.5. Evolución de la concentración del acetato de etilo determinado en los aerosoles de Zubieta durante las campañas de 2010 y 2011.

La simple comparación de la altura de las columnas indica claramente los cambios tan importantes que presenta este compuesto en los aerosoles. En esta campaña se puede ver que el intervalo de niveles es muy amplio desde  $<0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $27,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Aunque este valor máximo queda lejos del registrado en el trabajo previo ( $37,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), la media obtenida en este estudio es más elevada ( $8,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a



5,47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Esto se debe, en gran medida, a que durante el último estudio se han registrado más muestras de aire (1 de cada 3) con niveles de concentración de acetato de etilo superior a 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En cuanto al hidrocarburo alifático undecano, la Figura 4.6 muestra la evolución de su concentración a lo largo de los períodos analizados.

El comportamiento observado en este compuesto es algo parecido al comentado del acetato de etilo. Por una parte, el pico más abundantes de undecano es inferior en el tramo de las columnas azules (4,84  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que en el de las rojas (5,92  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y por otra, se detecta un ligero aumento en la media de concentración (de 0,61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a 0,77  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) causado por haberse registrado una mayor cantidad de días con niveles más altos que en el muestreo previo.

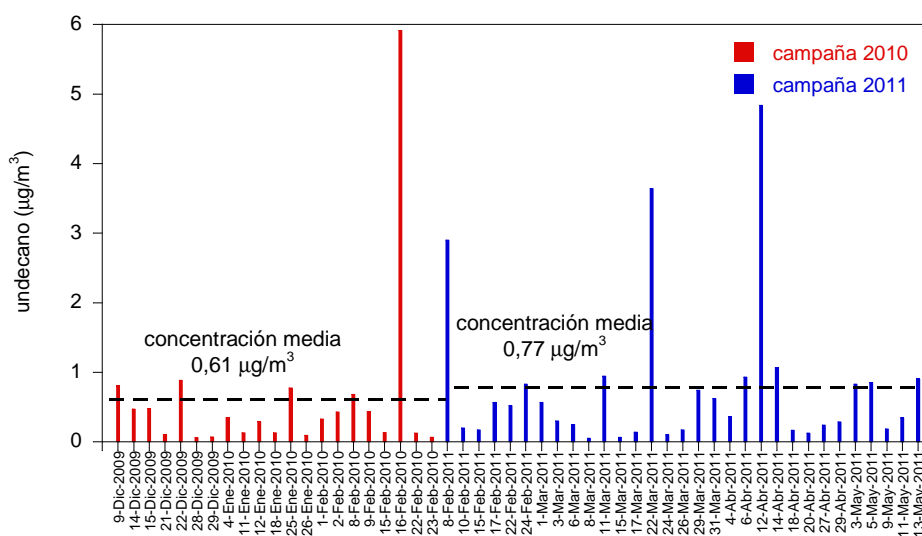


Figura 4.6. Evolución de la concentración del undecano determinado en los aerosoles de Zubieta durante las campañas de 2010 y 2011.

En ambos casos, los dos COVs (acetato de etilo y undecano), han registrado valores puntuales de concentraciones elevadas que rompen la pauta mostrada en el resto de los aerosoles. Esto indicaría la existencia de fuentes específicas de estos compuestos detectados en el área de estudio.

Por último, al ser el único de los COVs que está regulado hoy en día por la normativa vigente (Directiva 2000/69/CE), el benceno presenta un interés especial a la hora de evaluar la calidad del aire de un entorno.

En la Figura 4.7 se muestran las concentraciones de benceno de todas las muestras recogidas en las dos campañas realizadas sobre la atmósfera de Zubieta. Aunque el periodo del estudio actual haya sido algo más largo (columnas en azul) y por tanto se hayan tomado más muestras de aire, el valor medio obtenido en ambos trabajos ha sido muy similar,  $0,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. Esta pequeña diferencia se debe a que tanto el valor máximo ( $1,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) como el mínimo ( $0,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) han sido algo más elevados en la campaña de 2011.

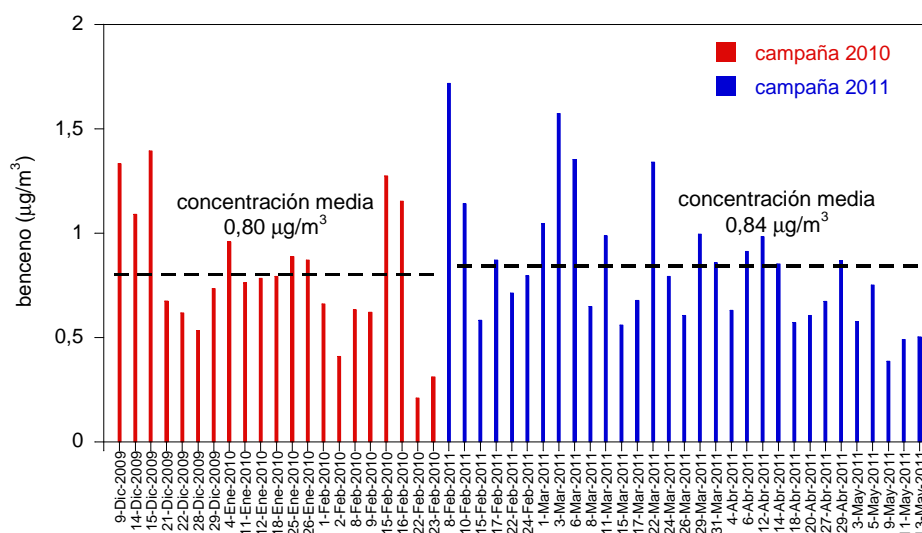


Figura 4.7. Evolución de la concentración del benceno determinado en los aerosoles de Zubieta durante las campañas de 2010 y 2011.

Pese a que la longitud del período estudiado (tres meses y medio) no se corresponde con el año que establece la normativa para ver si la concentración media de benceno está dentro del límite anual establecido ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), se puede decir que, extrapolando estos resultados a los doce meses del año, se cumpliría la legislación vigente. Ninguna de las muestras de aire analizadas ha registrado un valor superior a  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En los estudios sobre la calidad del aire, además de efectuar la identificación y determinación de los compuestos que están presentes en el aire, se deben evaluar las posibles fuentes de emisión de estos contaminantes. Una de las estrategias empleadas para conseguirlo conlleva el estudio de las relaciones entre los diferentes COVs. Cuando los valores de correlación entre dos compuestos son elevados indica que las variables implicadas variarían de forma proporcional y por tanto, se les podría asignar una procedencia similar.

Después de obtener estos valores entre los 33 COVs identificados, la vía de representación más habitual es la de la Figura 4.8 donde se muestran por colores los coeficientes de correlación de los compuestos en el eje x respecto a los del eje y.

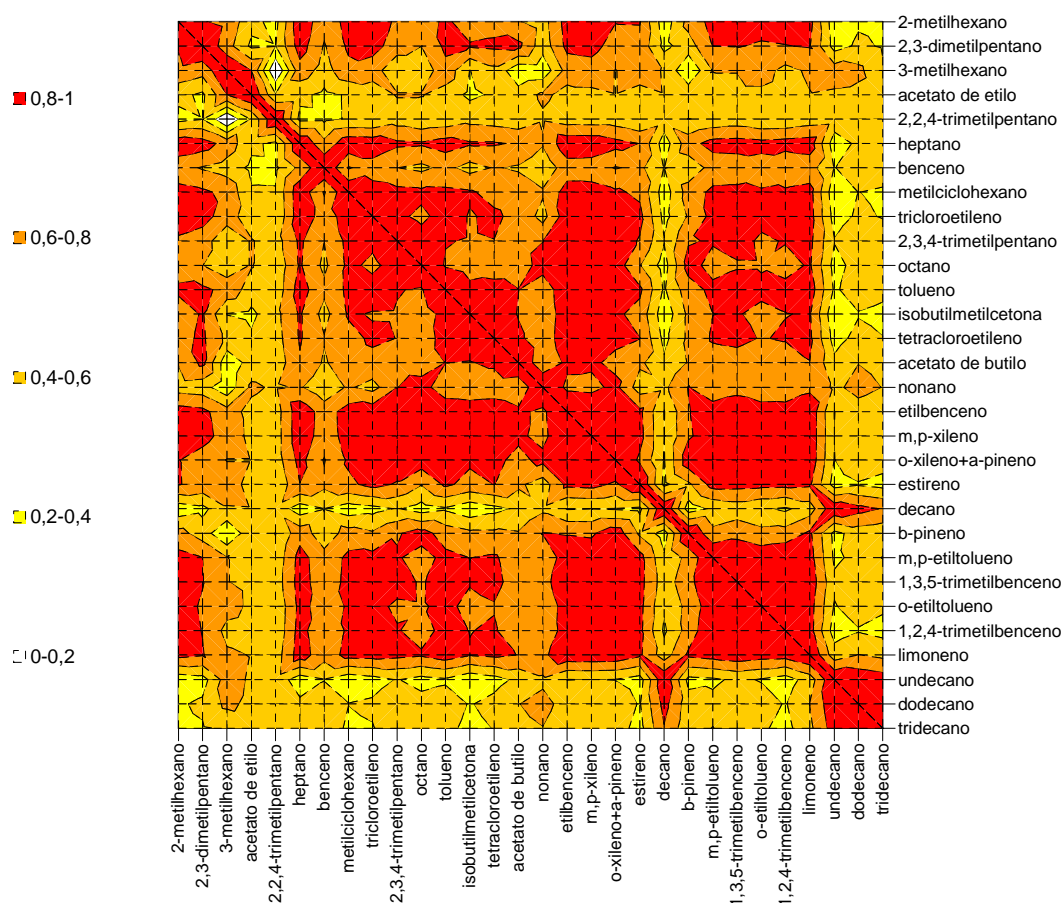


Figura 4.8. Representación de las correlaciones de todos los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) determinados en los aerosoles de Zubieta en las campañas de 2010 y 2011.

Las zonas rojas indican la correlación máxima (0,8-1) y a mayor coeficiente se supone que los compuestos pueden estar asociados a focos o fuentes de origen similares. Los valores bajos del coeficiente son indicativos de una mala correlación entre los contaminantes; cuanto menos intenso sea el color de la zona común, menor será el coeficiente (de 0,8 a 0).

A primera vista se observa un predominio del color rojo, indicando que una gran parte de los compuestos analizados presentan una buena relación entre sí. Un ejemplo de ello se puede ver con tres de los COVs que integran los BTEXs, tolueno, m,p-xileno y etilbenceno (Figura 4.9). Los datos de las dos correlaciones se ajustan a las líneas roja y azul con una mínima dispersión de puntos alrededor de las mismas. Y el valor del coeficiente R es 0,93, cercano al máximo de la unidad, indicando que los tres compuestos presentan una similar procedencia y comportamiento en la atmósfera.

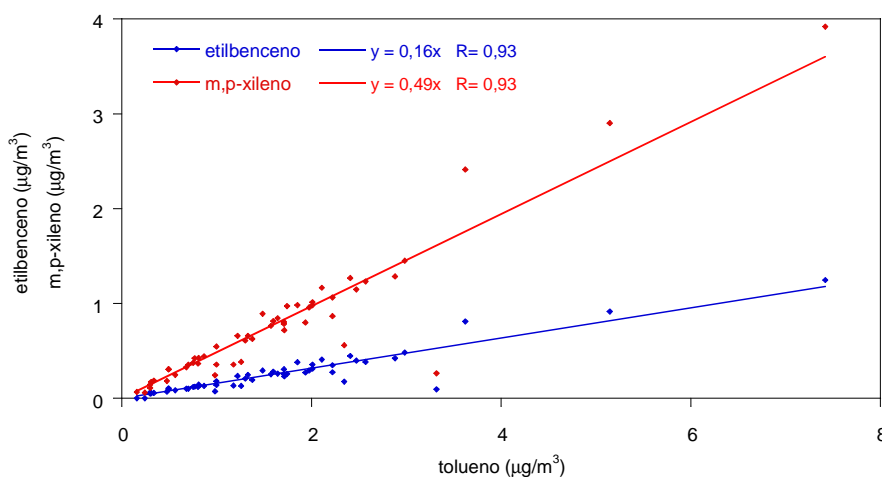


Figura 4.9. Representación de la correlación establecida entre los valores de concentración de etilbenceno y m,p-xileno frente a tolueno obtenidos en los aerosoles de Zubieta durante los dos estudios, 2010 y 2011.

Pero no todos los COVs analizados presentan una buena correlación entre ellos. Algunos de los casos más evidentes corresponden al acetato de etilo y también los hidrocarburos alifáticos pesados (decano, undecano, dodecano y tridecano). Si se fija la atención en las coloraciones de las correlaciones establecidas entre estos compuestos con el resto de los COVs analizados (Figura 4.8) se comprueba que son

poco intensas (amarillas-naranjas) y corresponden a valores de coeficientes entre 0,2-0,6. Tanto el acetato de etilo con los otros tres hidrocarburos sólo muestran coloración roja consigo mismos, quedando separados de los demás contaminantes. Se puede decir que responden a dos focos diferenciados, tal y como ya se ha podido desprender de los comentarios realizados sobre sus niveles cuantitativos en los aerosoles estudiados.

La representación de la Figura 4.10 recoge la relación entre el benceno, compuesto representativo de un medio urbano, el undecano, hidrocarburo alifático y el acetato de etilo.

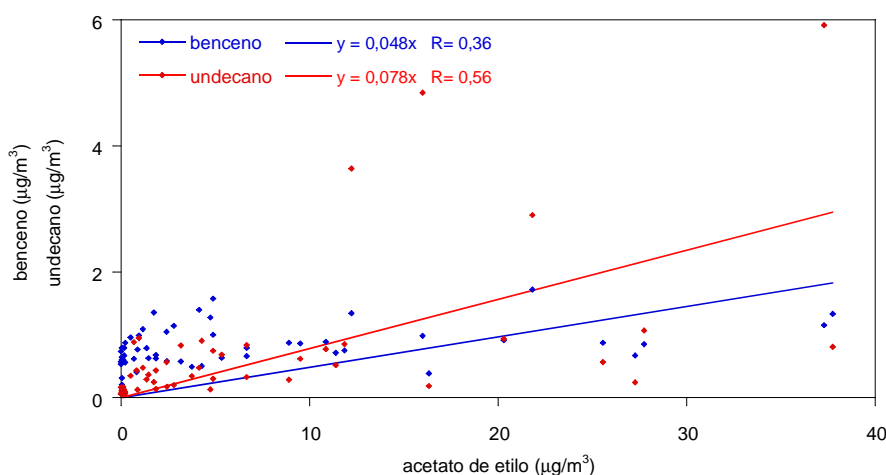


Figura 4.10. Representación de las correlaciones de benceno y undecano frente al acetato de etilo en los aerosoles de Zubieta.

Las correlaciones entre este último y los otros dos COVs están definidas por coeficientes muy bajos ( $R = 0,36$  y  $R = 0,56$ , respectivamente) y una elevada dispersión de los puntos de concentración. Esto se interpreta como el resultado de interrelacionar compuestos que no se identifican con focos comunes de emisión, ni tampoco con parecidas conductas en el aire. Mientras que el benceno se asocia al ya señalado tráfico de vehículos, los dos restantes compuestos tienen un marcado origen industrial, no vinculado a las actividades de una población.

## 5. Conclusiones

El estudio presentado en este documento ha tenido como principal objetivo continuar con la evaluación de la calidad del aire en la zona de Zubieta.

El proyecto se ha llevado a cabo entre los meses de febrero y mayo de 2011, y se ha realizado la determinación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en la fase gaseosa de la atmósfera a estudio.

El análisis conjunto de los resultados obtenidos en esta campaña y en la anterior (2010) ha revelado como principales conclusiones los puntos que se indican a continuación.

- Se han identificado y cuantificado un total de 33 Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) agrupados en cinco familias diferentes; hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos oxigenados, clorados y biogénicos. En esta campaña se han incluido 3 nuevos compuestos (tetradecano, pentadecano y hexadecano) pertenecientes a los hidrocarburos alifáticos.

La concentración media del total de COVs ha sido de  $17,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y más de la mitad viene dada por el grupo de los compuestos oxigenados ( $8,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les sigue en abundancia los hidrocarburos aromáticos ( $4,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y después los hidrocarburos alifáticos ( $4,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). El resto de las sustancias determinadas (compuestos clorados y biogénicos) suponen una cantidad pequeña ( $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del total.

Dentro de los compuestos más abundantes destacan el acetato de etilo e hidrocarburos alifáticos pesados (undecano, dodecano y tridecano).

El primero presenta un nivel medio de  $8,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y picos puntuales máximos de  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estas concentraciones son muy superiores a las habituales para ese compuesto en núcleos urbanos ( $0,30$ - $0,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e incluso superan ampliamente a las de compuestos como el tolueno (valor medio  $1,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y valor máximo,  $7,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) considerado mayoritario en los ambientes típicos urbanos.

Los hidrocarburos alifáticos pesados, en especial undecano y dodecano, han adquirido valores medios (0,46-0,81  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y puntuales máximos ( $> 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) inusuales de medios urbanos.

Una de las características observada en estos aerosoles, y ya comentada en la anterior memoria, ha sido la gran variabilidad en los niveles de concentración que se han registrado de un día a otro para algunos COVs, en especial del acetato de etilo y los hidrocarburos alifáticos pesados.

El benceno, único de los compuestos que está regulado en la legislación vigente (Directiva 2000/69/CE), ha registrado un valor medio durante el período estudiado de 0,84  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , muy parecido al determinado en el estudio previo (0,80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y en ambos casos bastante alejado del límite anual establecido en la normativa (5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

- La comparación de los resultados de esta campaña con respecto a la del año 2010 ha señalado un cierto aumento de la concentración total de COVs, pasando de 14,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a 17,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . El incremento se debe, principalmente, a la mayor presencia de compuestos oxigenados (8,23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a 5,59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en concreto, de acetato de etilo que ha registrado un valor medio de concentración de 8,09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  frente a los 5,47  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  del estudio anterior.

En cuanto a los restantes grupos de compuestos los niveles medios son similares a los de la campaña de 2010.

- El análisis del peso porcentual de cada uno de los grupos de COVs en la composición global de los aerosoles de Zubieta no ha sufrido cambios significativos en relación con el de la campaña de 2010. Los perfiles siguen siendo marcadamente diferentes de los de un ambiente urbano, principalmente, por la baja presencia (21%) de los compuestos denominados BTEXs (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), característicos del tráfico rodado y considerados mayoritarios de zonas urbanas como la de Donostia-San Sebastián (60-65%), y por la significativa contribución de los compuestos oxigenados (48%), poco habitual en las atmósferas típicas urbanas.

- El estudio de correlaciones realizado con los resultados de las dos campañas ha permitido identificar dos fuentes principales de emisión de COVs a la atmósfera. Una de ellas se asocia a la presencia en el aire del acetato de etilo y de los hidrocarburos alifáticos pesados, procedentes de actividades industriales, y la segunda recoge los COVs más característicos de los medios de población atribuidos a las emisiones del tráfico rodado.



## 6. Bibliografía

- Bascom R. (1996). *Environmental factors and respiratory hypersensitivity: the Americas*. Toxicology Letters, 86, 115-130.
- Borbon A.; Coddeville P.; Locoge N.; Galloo J.-C. (2004). *Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France*. Chemosphere, 57, 931-942.
- Barrero M.A.; Ochoa G.; Legórburu I.; Cantón L. (1998). *Air pollutants in the atmosphere of an urban area: concentrations and evolution over time*. 8<sup>th</sup> Meeting of SETAC- Europe. Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Bordeaux, France.
- 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., M.A.; Berasaluce A.; Goikoetxea M.; Goikoetxeaundia O. (2010a). *Estudio de parámetros indicadores de la calidad del aire en la zona de Zubieta (Gipuzkoa)*.
- Cantón L.; Barrero M.A.; Berasaluce A.; Goikoetxea M.; Goikoetxeaundia O. (2010b). *Estudio de la calidad del aire en el área de Buruntzaldea (Continuación II)*.
- Cantón L.; Barrero M.A.; Berasaluce A.; Goikoetxea M.; Goikoetxeaundia O. (en ejecución). *Estudio de la calidad del aire en el área de Buruntzaldea (Continuación III)*.
- Carter W.P.L. (2007). *A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds*. Atmospheric Environment, 41, 80-117.
- Curtis L.; Rea W.; Smith-Willis P.; Fenyves E.; Pan Y. (2006). *Adverse health effects of outdoor air pollutants (review article)*. Environment International, 32, 815-830.
- Directiva 2000/69/CE relativa a los valores límite de benceno y monóxido de carbono en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DOCE) L 313/12 de 13.12.2000.
- Duffy B.L.; Nelson P.F.; Ye Y.; Weeks I.A.; Galbally I.E. (1998). *Emissions of benzene, toluene, xylenes and 1,3-butadiene from a representative portion of the Australian car fleet*. Atmospheric Environment, 32, 2693-2704.

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

-Fontaine H.; Gallo J.C. (2002). *Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainty, 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.

-Heeb N.V.; Forss A.M.; Bach C.; Mattrel P. (2000). *Velocity-dependent emission factors of benzene, toluene and C2-benzenes of a passenger car equipped with and without a regulated 3-way catalyst.* Atmospheric Environment, 34, 1123-1137.

-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.

-Macaluso M.; Larson R.; Delzell E.; Sathiakumar N.; Hovinga M.; Julian J.; Muir D.; Cole P. (1996). *Leukemia and cumulative exposure to butadiene, styrene and benzene among workers in the synthetic rubber industry.* Toxicology, 113, 190-202.

-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.

-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.

-Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín Oficial del Estado, nº 25, 9574-9626.

-Report on Carcinogens, 12<sup>th</sup> Edition (2011). U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service. National Toxicology Program.

-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 modelling results.* Atmospheric Environment, 38, 407-421.