



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



AZKOITIKO UDALA
AYUNTAMIENTO DE AZKOITIA



**Determinación de parámetros de
contaminación atmosférica en la población
de Azkoitia
(Continuación I)**

Determinación de parámetros de contaminación atmosférica en la población de Azkoitia. (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

San Sebastián, Abril de 2011

AGRADECIMIENTOS

El equipo de trabajo quiere expresar su más sincero agradecimiento al personal técnico de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Azkoitia, en especial a Amaia Argarate y de la Dirección de Planificación, Evaluación y Control Ambiental del Gobierno Vasco por las facilidades que nos ha ofrecido en la realización del estudio.

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos	2
2. Área de estudio, toma de muestras y metodología de análisis	5
3. Resultados	8
3.1. Partículas en suspensión	6
3.2. Metales en partículas en suspensión	15
4. Variables meteorológicas	30
5. Conclusiones	31
6. Bibliografía	34

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La contaminación del aire en las ciudades y núcleos de población supone una seria amenaza para la salud humana, la calidad de vida de los ciudadanos que exigen su derecho a poder respirar un aire limpio, y el medio ambiente natural.

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 consideradas actuaciones esenciales para mejorar la calidad de nuestro entorno de vida. Sin embargo, son numerosos y muy diversos los focos de emisión de sustancias contaminantes al aire que, hoy en día, alteran su calidad y son susceptibles de provocar efectos perjudiciales sobre la población. El listado de compuestos es amplio, por lo que la realización de un estudio sobre la calidad del aire implica la determinación de todos aquellos parámetros que contribuyan a evaluar la situación atmosférica.

Entre los parámetros a determinar, regulados en la DIRECTIVA 2008/50/CE del Parlamento Europeo, se encuentran las partículas en suspensión con un tamaño inferior a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}). Este es uno de los contaminantes que en relación a la calidad del aire, mayor relevancia ha ido adquiriendo a lo largo de años debido, principalmente, a los potenciales efectos perjudiciales que se revelan en estudios de investigación entre las partículas y la salud de los ciudadanos (Dockery y col, 1993, Schwartz y col, 2001; Kampas y Castanas, 2008; Dockery D.W., 2009, Grujar y col, 2010).

La cantidad y tamaño de esas partículas en el aire son factores que vienen determinados por el origen o procedencia de su emisión a la atmósfera. Fenómenos considerados naturales como los de resuspensión, sedimentación, arrastre eólico etc, así como los denominados antropogénicos, vinculados a actividades propias del hombre, caso de las emisiones del tráfico rodado, procesos industriales etc, son focos característicos de partículas cuya composición varía de una a otra fuente (Kleeman y Cass, 1998; Furusjö y col, 2007; Barrero y Cantón, 2007; Putaud y col, 2010).

Una gran parte de las partículas en suspensión la constituyen sustancias químicas inorgánicas entre las que destacan aniones del tipo sulfatos, cloruros, carbonatos y cationes como calcio, potasio, sodio e incluso metales. En este caso, a la

hora de evaluar la mejor o peor calidad del aire, hay que hacer especial hincapié en la determinación de ciertos elementos metálicos recogidos en la legislación vigente. En estos momentos el único metal regulado se refiere al plomo, sin embargo, a partir del 31 de diciembre de 2012 (Directiva 2004/107/CE) se van a contemplar como elementos a controlar el cadmio, arsénico y níquel. Todos ellos son sustancias que se pueden detectar en la fase particulada del aerosol y para poder considerarlas no contaminantes deberán hallarse con niveles por debajo de los valores límites de la normativa. En el caso del plomo la concentración media anual no debe superar los 500 ng/m³ y en cuanto a los otros tres metales (cadmio, arsénico y níquel), los niveles medios por año no rebasarán los 6, 5 y 20 ng/m³, respectivamente.

Ante estos hechos, las administraciones públicas, responsables de velar por la población y sus condiciones de vida, contemplan en sus programas actuaciones dirigidas a conocer y controlar la calidad del aire que respiran sus habitantes.

En el marco del País Vasco numerosos municipios llevan a cabo proyectos de este tipo y entre ellos, se encuentra el de la población de Azkoitia. Con fecha de 2009 el Ayuntamiento de la villa subvencionó el proyecto sobre la calidad del aire en el núcleo urbano, realizado por el Grupo de Ingeniería Química de la Facultad de CC. Químicas, UPV-EHU en San Sebastián y que tuvo una duración de un año (Cantón y col, 2010 a). Esta fue la primera ocasión en la que se obtuvieron datos sobre las características de la atmósfera en la zona a lo largo de las cuatro estaciones del año. Sin embargo, la complejidad del medio atmosférico es algo evidente, con influencias de variables tan importantes como la meteorológica, las fuentes de emisión de contaminantes, del comportamiento de las sustancias en el aire, etc y por tanto, para poder disponer de un buen conocimiento de la atmósfera se requieren series largas de datos en el tiempo que reflejen la realidad del medio atmosférico. En este sentido, el trabajo que aquí se presenta se ha planteado como la continuación del proyecto anterior y sus principales objetivos han sido continuar con los puntos mencionados en la anterior memoria relacionados con:

1. El diseño de una estrategia de muestreo que asegure la representatividad de la toma de muestras.
2. La determinación del contenido de partículas (PM₁₀) a partir de la recogida de muestras de aerosoles con captador de alto volumen.

3. El análisis del contenido de metales en las partículas suspensión, teniendo especial interés en la cuantificación de aquellos elementos que se hallan regulados en la normativa vigente.

4. El estudio conjunto de las variables químicas con el fin de evaluar los cambios que se producen, a nivel cualitativo y cuantitativo, durante el período anual estudiado.

5. La evaluación de los resultados obtenidos en esta campaña con respecto a los del proyecto previo sobre la misma área de trabajo, mediante el análisis de las series temporales de los parámetros estudiados.

6. La determinación del 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 que sobre otras zonas de características similares a las del proyecto, cercanas en el medio geográfico al punto de muestreo..

Proyectos como este que se presenta están dirigidos a conocer la situación ambiental de una zona y para ello, se requiere disponer de una gran cantidad de datos sobre los parámetros que determinan la calidad la atmósfera. Esto sólo puede lograrse a partir de un estudio continuado que contribuya a la creación de una base de datos a lo largo del tiempo para conocer la realidad de lo que acontece en el aire.

2. ÁREA DE ESTUDIO, TOMA DE MUESTRAS Y METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

La población de Azkoitia se halla situada en el valle del Urola ($43^{\circ} 10' N$, $1^{\circ} 23' O$, alt. 113m), cuenta con, aproximadamente, 11.350 habitantes y su extensión es de unos $55,4 \text{ km}^2$.

El punto de muestreo corresponde al centro urbano y está localizado en el mismo emplazamiento en el que se efectuó la anterior campaña (Figura 2.1).



Figura 2.1. Localización del punto de muestreo (estrella roja).

Toma de muestras

Las partículas en el aire se recogen mediante captadores de alto volumen integrado por una bomba de aspiración, un medidor de caudal, un cabezal con un diseño que permite separar las partículas con diámetro aerodinámico por debajo de 10

μm y un soporte para el filtro, donde quedan retenidas las partículas. El tiempo de muestreo es de 24 horas lo que permite obtener promedios diarios de concentración.

La recogida de muestras se ha efectuado con una periodicidad semanal durante un año que se ha extendido desde el mes de agosto de 2009 a julio de 2010, ambos incluidos.

La información sobre el material particulado y su contenido en metal se ha querido completar con las variables meteorológicas proporcionadas por la estación localizada en las cercanías del punto de muestreo. Sin embargo y debido a problemas técnicos, no se ha podido contar con datos referidos al período estudiado.

Determinación de partículas en suspensión y metales

La determinación gravimétrica del PM_{10} se efectúa por diferencia de pesada de los filtros antes y después de la toma de las muestras.

Los filtros empleados son de fibra de cuarzo (Quartz Microfibre Filter, Albet, de 150 mm de diámetro y QMA, Whatman, de 20,3 x 25,5 cm) caracterizados por tener un bajo contenido de metales pesados (Bem y col., 2002; USEPA Method IO-3.1). Este hecho se ha comprobado en estudios anteriores realizados en este laboratorio, comparando la calidad de los filtros con otros de fibra de vidrio (Ho y col., 2003).

Para la determinación de los metales pesados, el tratamiento de las partículas en suspensión comprende un proceso de digestión y otro de análisis instrumental.

Los filtros en la digestión se tratan con medio ácido y el extracto obtenido después de la digestión se analiza por la técnica de ICP-OES. Los metales estudiados han sido cadmio (Cd), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), vanadio (V) y zinc (Zn)

La cuantificación del contenido de metal de las muestras se llevó a cabo a partir de los calibrados con patrones comerciales de los distintos metales. Los resultados obtenidos se expresan en ng/m^3 .

En ocasiones, los niveles de concentración en las muestras son muy bajos, con lo que es preciso conocer el límite de detección del método analítico para cada uno de

los elementos analizados. En este trabajo se ha definido el valor del límite de detección como tres veces la desviación estándar del valor obtenido para el blanco.

En la Tabla 2.1 se muestran los metales analizados, junto con los niveles límite de detección de la técnica analítica empleada y, en el caso de aquellos elementos incluidos en la legislación, el valor establecido por la correspondiente normativa para su regulación. Hay que tener en cuenta que los valores de los límites de detección se han expresado en ng/m^3 , mientras que los niveles de la normativa aparecen en $\mu\text{g/m}^3$.

Tabla 2.1. Límites de detección (ng/m^3) de los metales analizados

Metal	Límite de detección (ng/m^3)	Valor fijado por la normativa ($\mu\text{g/m}^3$)
Cd	0,31	0,005 ⁽¹⁾
Cu	1,01	-
Fe	16	-
Mn	0,20	--
Ni	0,79	0,020 ⁽¹⁾
Pb	2,91	0,500 ⁽²⁾
V	0,29	-
Zn	4,80	-

⁽¹⁾Valor medio anual (objetivo para el 31 de diciembre de 2012). Directiva 2004/107/CE

⁽²⁾Valor medio anual. Directiva 2008/50/CE

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 500 ng/m^3 .

3. RESULTADOS

3.1. Partículas en suspensión

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, 2007)

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, 1986; Seinfeld y Pandis, 2006).

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 (Pio y col, 1996; Chan y col, 1997; Viana y col, 2006; Barrero y Cantón, 2007; Putaud y co, 2010). 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 a la atmósfera.

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

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

Los datos correspondientes a los aerosoles muestreados se han representado en la Figura 3.1 y, como se puede ver, dibujan un gráfico irregular con subidas y bajadas de nivel distribuidas de manera aleatoria desde el inicio al final del proyecto.

En este caso, además de la figura se han incluido tres líneas discontinuas, una coloreada en rojo que indica el valor medio de las partículas PM_{10} calculado para todo el período ($18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), la segunda en azul que señala el límite medio anual de las partículas y la tercera en negro marcando el nivel de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor correspondiente al límite máximo diario permitido por la normativa vigente pero con una condición, que no deberá superarse en más de 35 ocasiones en un año.

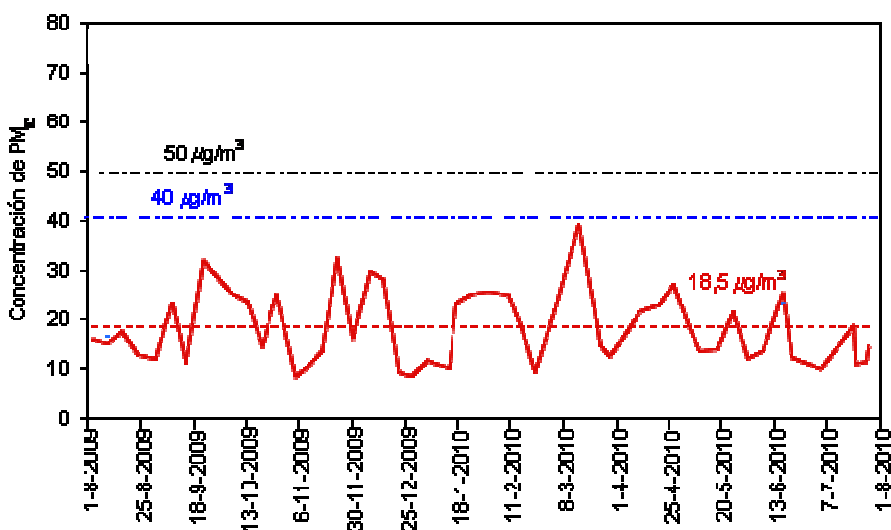


Figura 3.1. Niveles diarios partículas en suspensión, PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), en el aerosol de Azkoitia a lo largo estudio. Línea discontinua roja: valor medio de PM_{10} en el periodo analizado. Líneas discontinuas azul y negra valores medios anual y diario, respectivamente, de PM_{10} establecidos por la legislación vigente (Directiva 2008/50/CE).

Durante el ciclo anual del proyecto, los mayores valores rondan los $35\text{-}40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sin que se haya registrado ningún valor igual o superior a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por otro lado, el valor medio calculado para todo el período ha sido de $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bastante más bajo que los $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contemplados como límite anual en la legislación. Así, se puede decir que las mediciones de estas partículas, tanto la media diaria como anual “cumplen” los requisitos marcados en la ley.

Si se analizan los resultados en relación a la evolución de las PM₁₀ obtenidos en la anterior campaña (Figura 3.2) y se comparan con los de esta, lo primero que se aprecia es un comportamiento de características muy parecidas a las descritas, con incrementos y descensos de nivel que no responden a una conducta definida y que se extienden a lo largo de todo el ciclo anual del muestreo.

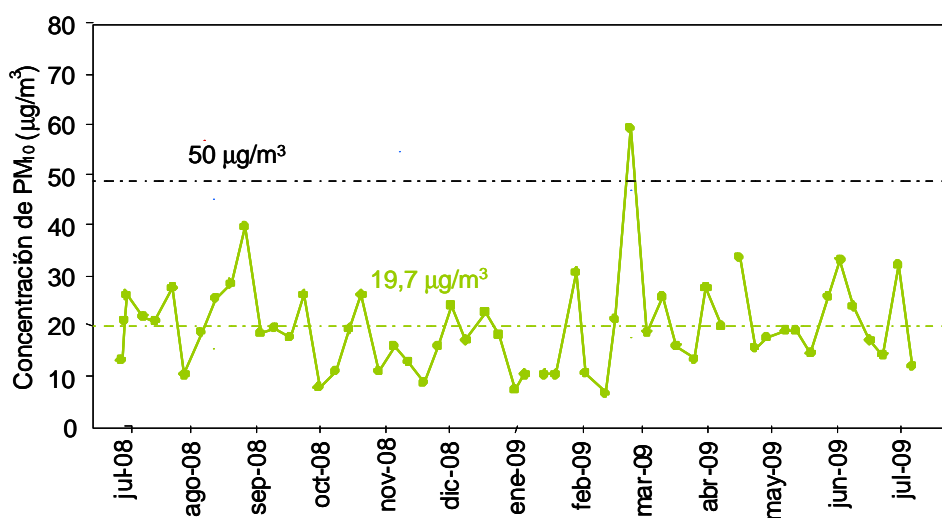


Figura 3.2. Niveles diarios de partículas en suspensión PM₁₀ (µg/m³) en el aerosol de Azkoitia a lo largo de la campaña 2008-2009. (Línea discontinua gris: valor medio diaria; línea discontinua verde: valor medio anual del estudio).

Tanto las concentraciones medias diarias como los picos más elevados de las partículas han sufrido unos ligeros cambios del proyecto anterior a este, tal y como se desprende de los datos recogidos en la Tabla 3.1. Se puede ver que la concentración media determinada en esta campaña ha sido de 18,5 µg/m³ frente a 19,7 µg/m³ de la campaña previa.

En cuanto a los máximos de partículas, en este muestreo se han alcanzado, en una ocasión, 39,3 µg/m³, mientras que en la anterior memoria se registró un pico de 59,2 µg/m³. Hay que indicar que ese fue el único dato que sobrepasó la línea de los 50 µg/m³.

En la tabla también se incluye un dato estadístico que representa el valor de la probabilidad de que las medias de las concentraciones observadas en los dos proyectos sean o no estadísticamente iguales.

Tabla 3.1. Valores máximos y promedios de las concentraciones de partículas PM₁₀ (µg/m³) de las campañas 2008-2009 y 2009-2010, y la significación estadística de sus medias.

Partículas (PM ₁₀)	Campaña 2008-2009	Campaña 2009-2010
Máximo (µg/m ³)	59,2	39,3
Medio (µg/m ³)	19,7	18,5
Significación (%)	47,5	

Cuando la significación es mayor que 5%, quiere decir que los valores promedio calculados para cada campaña no se pueden diferenciar estadísticamente, por lo que no habría cambios perceptibles entre los niveles. En cambio, si fuera inferior se podría decir que hay una diferencia significativa entre las medias.

En este caso, el valor de la significación calculada entre los niveles medios de ambas campañas ha sido 47,5 %, ostensiblemente mayor que 5% y por tanto estadísticamente se considera que no hay diferencia significativa entre ellos. Todo ello indica que la presencia de partículas PM₁₀ en la atmósfera mantiene condiciones bastante parecidas de un muestreo a otro, continuadoras de lo señalado previamente en la memoria del año 2010.

Al hilo de lo comentado y con el fin de evaluar los datos disponibles de los dos períodos, se han representado las probabilidades acumuladas de todos los valores de PM₁₀ determinados durante ambas campañas (Figura 3.3).

Las dos líneas del gráfico siguen un trazado muy parecido indicando que las distribuciones del material particulado, en uno y otro estudio, también se comportan igual y por tanto en último término las concentraciones medias no se diferencian mucho. La única excepción viene dada por el valor máximo registrado en el anterior

muestreo ($59,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y si no se tuviera en cuenta este último dato, los niveles medios se asemejarían aún más.

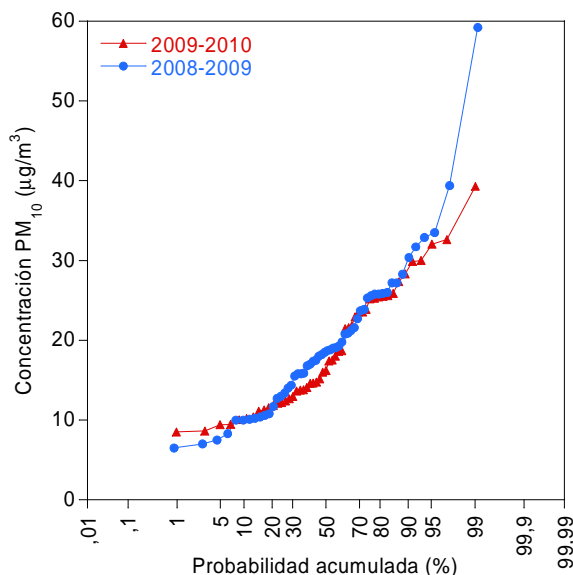


Figura 3.3 Gráfica de probabilidad acumulada de las concentraciones de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Azkoitia durante las campañas 2008-2009 y 2009-2010.

En el primer proyecto sobre la calidad del aire en el municipio de Azkoitia se consideró oportuno poder contar con datos de comparación de otro enclave urbano que pudieran servir de referencia por su cercanía y características ambientales. En este sentido, este Grupo de Ingeniería Química ha llevado a cabo también diversos proyectos sobre la calidad del aire en la población lindante de Azpeitia a lo largo de los últimos años (Cantón y col, 2006, 2007, 2008) y en concreto durante los dos períodos (Cantón y col, 2009 y 2010 b) correspondientes al punto de Azkoitia. Por ello, y al igual que en la primera memoria, a continuación se va a realizar un análisis comparativo de los datos de PM_{10} determinados para los mismos días en ambas localizaciones. Indicar que el punto de estudio en Azpeitia también se sitúa en el núcleo urbano de la población.

La representación de la Figura 3.4 recoge las concentraciones medias diarias de PM_{10} determinadas en los aerosoles de los dos enclaves durante el período estudiado.

A primera vista, se puede decir que ambas evoluciones siguen un perfil más o menos parecido, coincidiendo, en uno y otro lugar, los días con los niveles más elevados y también aquellos en los que se registraron mínimos. Estos corresponden, principalmente, a la época de verano cuando la actividad industrial es menor y se dan las mejores condiciones para la dispersión de los contaminantes.

Sin embargo, al comparar las concentraciones medias de los dos lugares, se observa que la obtenida en el emplazamiento de Azpeitia ($27 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es sustancialmente mayor que la de Azkoitia ($18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Esto es resultado directo de los picos elevados detectados durante los meses de octubre, noviembre diciembre en los aerosoles de Azpeitia. Mientras que como ya se ha comentado, en este muestreo (línea roja) no ha habido ninguna medición de partículas que supere la línea negra de los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, el perfil señalado en azul, correspondiente a los datos de la atmósfera de Azpeitia, contabiliza un total de 7 días con niveles de PM_{10} por encima del límite diario.

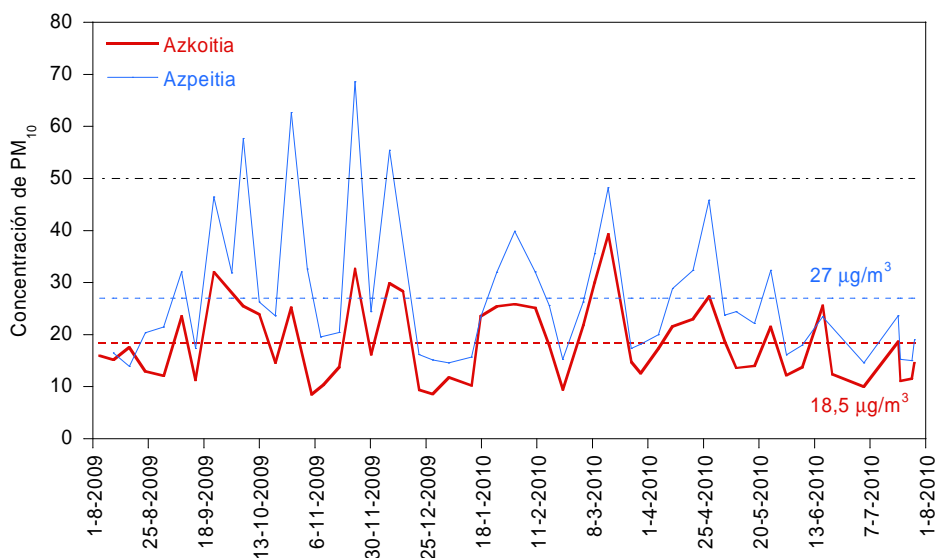


Figura 3.4. Niveles de partículas en suspensión, PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), en los aerosoles de Azkoitia y Azpeitia a lo largo estudio. Líneas roja y azul, valores medios de PM_{10} para el período en cada uno de los municipios. Línea negra valor medio diario de PM_{10} establecido por la legislación vigente (Directiva 2008/50/CE).

Al tomar el conjunto de los valores diarios de las partículas de los dos enclaves y representarlos entre si, se obtiene la Figura 3.5 en la que se muestra la correlación de los dos parámetros de PM_{10} .

El valor del coeficiente es relativamente alto, 0,83, y la pendiente, definida como partículas en aerosoles de Azpeitia respecto a partículas en aerosoles de Azkoitia, es próxima a 1,5 indicando que los niveles en Azkoitia son considerablemente inferiores que en el pueblo vecino.

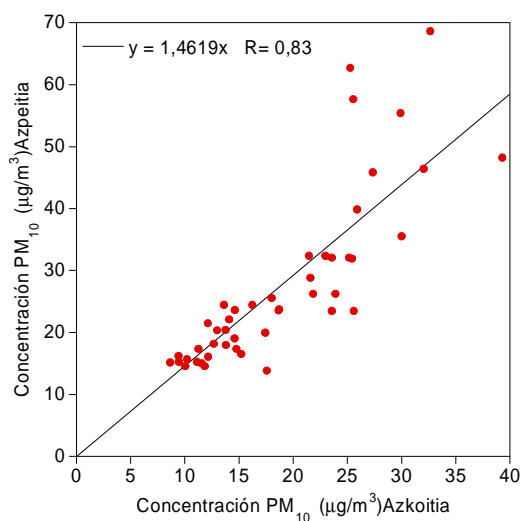


Figura 3.5. Gráfica de correlación entre concentraciones de PM_{10} ($\mu g/m^3$) de aerosoles de Azpeitia y Azkoitia tomados en paralelo durante el período del proyecto.

El hecho de que la relación entre las partículas de los dos enclaves urbanos no venga dada por un coeficiente mayor, cercano a la unidad e indicador de una correlación máxima, es causado por la dispersión de puntos respecto a la línea que se observa en la figura, especialmente en la parte alta de los ejes de concentración.

3.2. Metales en partículas en suspensión

La presencia de partículas en suspensión en el aire está vinculada a las distintas actividades que se desarrollan en el área, y también a las propias características atmosféricas del medio entre las que se incluyen condiciones meteorológicas, topográficas etc. De esta manera, cuando se analiza el contenido químico de las mismas se identifican sustancias muy variadas que son resultado de las fuentes de emisión que las generan y de las posibles alteraciones que sufren una vez que las partículas se hallan en la atmósfera.

Un porcentaje de esas partículas lo constituyen los metales pesados. Estos elementos son sustancias inorgánicas que se encuentran en el medio atmosférico y que debido a su importancia medioambiental, son objeto de análisis en los estudios de los aerosoles.

En esta memoria, al igual que en la anterior, se han analizado un total de 8 elementos: cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo, vanadio y zinc. Como ya se ha comentado, la normativa vigente sobre calidad del aire en inmisión contempla al plomo como único elemento a controlar en partículas en suspensión PM_{10} cuantificadas mediante el método gravimétrico. El valor límite establecido corresponde a 500 ng/m^3 de media anual.

A partir de los datos obtenidos de cada uno de los metales analizados en los días de muestreo se han obtenido los valores medios y seleccionado los picos máximos de concentración. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2. El metal predominante es el hierro seguido, a una distancia importante, por el zinc. Mientras que la concentración media del primero es de 559 ng/m^3 , el zinc alcanza alrededor de los 75 ng/m^3 . Algo similar ocurre cuando se comparan los picos de concentración más elevadas, los máximos. En el caso del hierro la cantidad detectada ha sido unas cuatro veces (1622 ng/m^3) la de zinc (450 ng/m^3).

En cuanto a los demás metales, aunque los rangos de nivel son claramente inferiores, se puede hacer una diferenciación entre los que tienen concentraciones algo más altas (en orden descendente, manganeso > cobre > plomo) y los que no

superan 5 ng/m³ (níquel, vanadio y cadmio) que representan poco más de un 1% del total analizado.

El nivel medio anual de plomo ha sido de 15,6 ng/m³, un valor muy alejado del límite establecido en la normativa vigente (500 ng/m³). Tal es así que, incluso la mayor cantidad de plomo detectada a lo largo del proyecto (52,2 ng/m³) es unas 10 veces inferior a ese nivel.

Tabla 3.2. Concentraciones (ng/m³) medias y máximas de los metales analizados en el aerosol de Azkoitia durante la campaña 2009-2010.

Metal	Campaña 2009-2010	
	Promedio	Máximo
Cd	0,26	1,57
Cu	18,1	53,7
Fe	559	1622
Mn	23,9	122
Ni	4,85	18,4
Pb	15,6	52,2
V	0,95	4,72
Zn	75,5	451

Aún teniendo en cuenta las diferencias de nivel que existen entre los metales más abundantes (hierro y zinc) y el resto de elementos, resulta de interés poder comparar sus valores medios entre sí. Así, por ejemplo, mientras la relación entre hierro/zinc es alrededor de siete veces, cuando se compara hierro con manganeso se incrementa hasta más de veinte veces y en el caso de plomo supera las treinta y cinco veces.

A la hora de evaluar la magnitud de estos niveles de concentración lo que se ha realizado es, en primer lugar, efectuar un estudio comparativo de los resultados pertenecientes a esta campaña con los adquiridos en el muestreo previo. En ambas ocasiones los datos se refieren a tomas de aerosoles de 24 horas, recogidos semanalmente durante un período de un año, por lo que se ha contado con muestras

de las cuatro estaciones, primavera, verano, otoño e invierno. Como consecuencia, los resultados medios de las dos campañas se pueden comparar al considerarlas de características similares y representativas del tiempo abordado en cada uno de los proyectos.

En la Tabla 3.3 se exponen los niveles de concentración medios y máximos de los dos muestreos. Una visión general de los datos pone de manifiesto que en esta campaña la mayoría de los metales estudiados ha sufrido un leve incremento en relación a los datos previos. Las excepciones se encuentran en los niveles de manganeso, que descienden un poco, tanto en su promedio como en el pico más elevado, y los del zinc, que en este caso superan de manera evidente las dos mediciones, media y máxima, en relación a las de la campaña previa.

Tabla 3.3. Concentraciones (ng/m^3) medias y máximas de los metales analizados en el aerosol de Azkoitia durante las campañas 2008-2009 y 2009-2010 .

Metal	Campaña 2008-2009		Campaña 2009-2010	
	Promedio	Máximo	Promedio	Máximo
Cd	<L.D.	1,05	0,26	1,57
Cu	12,1	26,0	18,1	53,7
Fe	507	1165	559	1622
Mn	25,3	153	23,9	122
Ni	3,13	13,5	4,85	18,4
Pb	9,76	53,0	15,6	52,2
V	-	-	0,95	4,72
Zn	47,6	181	75,5	451

Como se observa en la tabla, el incremento en los metales, exceptuando los dos ya comentados, no es muy acusado. Empezando por el hierro, elemento predominante de todos ellos, se ve que también era el más abundante en la memoria anterior y que su concentración media ha pasado de 507 ng/m^3 a 559 ng/m^3 .

El plomo analizado también ha registrado un ligero aumento en los aerosoles con un valor medio anual de 16 ng/m³ frente a los 10 ng/m³ en el primer proyecto. En cuanto a los valores máximos en ambos muestreos rondan los 52-53 ng/m³. Teniendo en cuenta lo ya apuntado sobre la normativa en calidad de aire, en materia de metales presentes en la atmósfera, los aerosoles de Azkoitia cumplen con la legislación aplicada a la calidad del aire en inmisión.

Con respecto al cobre las muestras anteriores contenían un nivel medio ligeramente inferior al de esta campaña (12,1 ng/m³ frente a 18,1 ng/m³) y algo similar le ocurre a la presencia de níquel con un contenido que se ha visto incrementado pasando de una concentración media de poco más de 3 ng/m³ a otra que supone los 5 ng/m³.

En el caso del zinc las diferencias entre campañas se mueven en valores más amplios. Mientras que durante este último proyecto la concentración media ha llegado a los 75,5 ng/m³, en el período de 2008-2009 se registraron 47,6 ng/m³, prácticamente un 40% menos de este metal en las partículas PM₁₀.

La presencia media de manganeso es la única de las analizadas que ha experimentado una muy ligera disminución (23,9 ng/m³ frente a 25,3 ng/m³) motivada, principalmente, por no haberse detectado un pico máximo tan elevado como en el proyecto previo (122 ng/m³ corresponde a esta campaña y 153 ng/m³ a la anterior).

Hablando de concentraciones máximas, también se han visto alteraciones del proyecto previo a este. Un ejemplo de ello se puede ver en el cobre para el que la mayor cantidad se ha registrado en este muestreo con un máximo de 53,7 ng/m³ en comparación de los 26,0 ng/m³ de la memoria anterior. Igual ocurre con el níquel y de manera especial con el zinc. En este caso, ha pasado de detectarse como máxima concentración 181 ng/m³ a los 451 ng/m³ en este proyecto.

Por otra parte, hay que decir que no todas las concentraciones máximas se han producido en los mismos días de muestreo. Como se verá a continuación, los picos más elevados de los metales analizados no pertenecen a los mismos aerosoles, es decir, no coincidieron en el tiempo.

Con los datos de metal diarios obtenidos se han calculado las contribuciones porcentuales de cada uno de los elementos al total de la composición de las muestras.

La distribución determinada se ha comparado con la de la campaña previa y el resultado se expone en la Figura 3.6.

Los valores atribuidos a cada uno de los metales analizados se mueven en rangos muy parecidos en uno y otro muestreo, sin que se observen grandes variaciones.

El hierro, como ya se ha comprobado en las concentraciones diarias y máximas, predomina ampliamente sobre el resto de los elementos estudiados con una abundancia muy elevada en ambos proyectos, del 80% en este y cerca del 84% en el anterior. Los mayores niveles de zinc en esta campaña contribuyen a incrementar un poco su peso en la composición media global (11% respecto al 8% anterior) en detrimento del hierro.

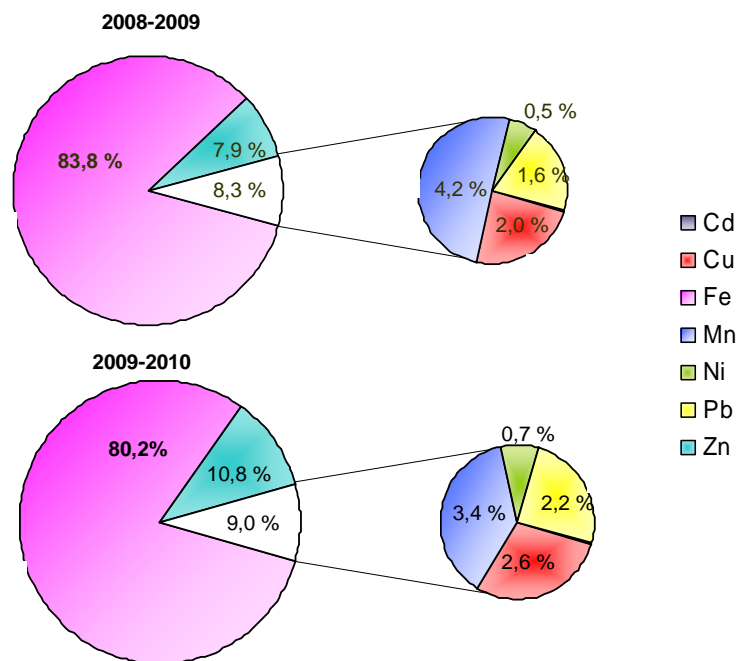


Figura 3.6. Distribución de los metales analizados en aerosoles de la atmósfera de Azkoitia durante las campañas 2008-2009 y 2009-2010.

En cuanto al resto de metales, constituyen en total un 9%, similar al registrado en la campaña 2008-2009 en el que los colores, resultado de los porcentajes que les representan, adquieren una presencia muy parecida. Al azul del manganeso le sigue el rojo del cobre, el amarillo del plomo y finalmente el verde del níquel.

Las concentraciones medias de las muestras recogidas durante la campaña dan una idea general de los niveles encontrados, sin embargo, las mediciones no han sido homogéneas en el tiempo y por ello, resulta de gran interés conocer el comportamiento que han seguido los niveles de los metales en los aerosoles. Para ello, se han tomado los datos diarios de cada uno de los elementos estudiados y se han confeccionado las representaciones temporales, tanto de los denominados mayoritarios, como de los minoritarios.

La primera de las representaciones (Figura 3.7) se refiere a las determinaciones diarias de hierro y zinc a lo largo del período de este proyecto. Como se puede apreciar las dos líneas coloreadas (marrón para el hierro y verde para el zinc) dibujan secuencias de subidas y bajadas de nivel que, en muchas de las ocasiones, no se corresponden entre sí.

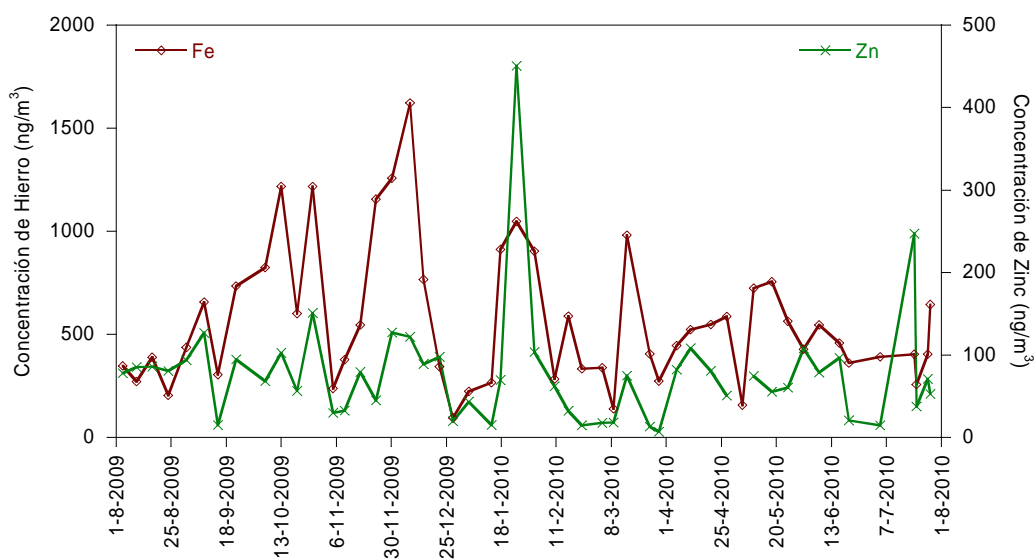


Figura 3.7. Evolución de los niveles de concentración (ng/m^3) de hierro y zinc en los aerosoles de la atmósfera de Azkoitia.

Indicar que para efectuar la comparación cuantitativa de los dos metales se debe referir a ejes de concentración distintos. Los niveles de hierro se leen en el eje de la izquierda, que alcanza una concentración de hasta 2000 ng/m^3 y los del zinc en el eje de la derecha, cuatro veces inferior, 500 ng/m^3 .

A lo largo del período estudiado es evidente que la relación hierro/zinc no se ha mantenido constante, encontrándose aerosoles con niveles relativamente altos de zinc, en torno a los 100 ng/m^3 , que contienen cantidades muy dispares de hierro desde los 1200 ng/m^3 (13 de octubre de 2009) hasta tres veces menos (429 ng/m^3 , 1 de junio).

Por otra parte, la secuencia de picos máximos de uno y otro metal no parecen ser coincidentes. Los niveles de concentración más elevados se producen en distintos días rompiendo la silueta de las dos líneas y sin que se identifique un comportamiento definido de estacionalidad. Se podría decir que, es quizás en el período de invierno en el que se recoge un mayor número de aerosoles con contenidos más elevados de metal, especialmente de hierro. Aún teniendo en cuenta esta puntualización, la evolución indica que tanto los registros máximos como mínimos de estos metales se han repartido de forma más o menos aleatoria durante la duración anual del proyecto.

Este comportamiento es bastante parecido al observado en los resultados de la anterior campaña, en los que ya se detectó la falta de correlación entre las determinaciones de ambos elementos.

Otra de las representaciones evaluadas ha sido la correspondiente a los datos del hierro y de cobre, uno de los elementos considerados minoritarios. En esta ocasión el intervalo de concentración es incluso mayor que el indicado entre el hierro y el zinc, sin embargo, el análisis de la conducta de los dos metales a lo largo de los días analizados en el área de estudio refleja una mayor coordinación entre uno y otro metal.

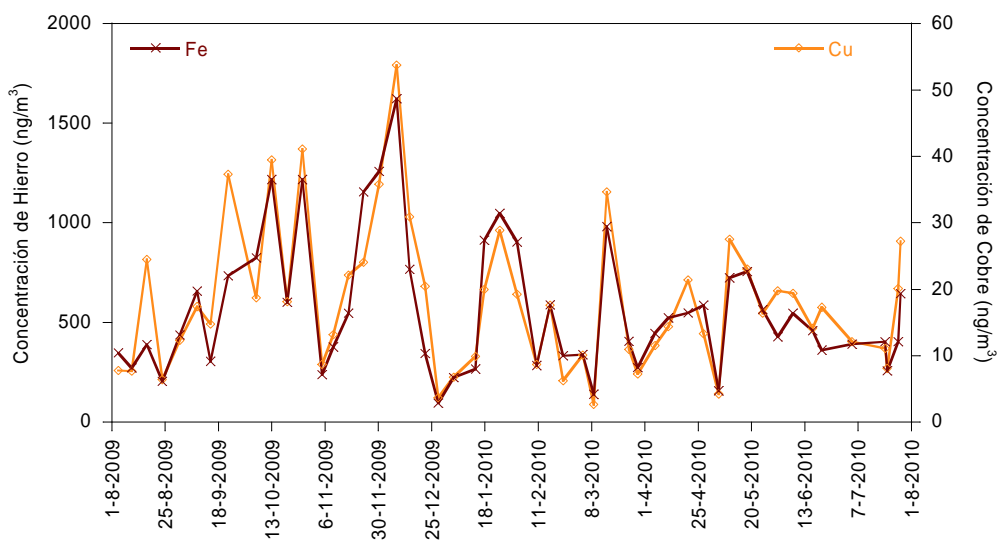
Mientras que las líneas de evolución del hierro y zinc eran muy dispares, con el cobre siguen tendencias similares. Esto se ha podido ver en las determinaciones obtenidas en esta campaña y también en el anterior muestreo.

La Figura 3.8 recoge los valores de concentración diario de los dos metales (hierro y cobre) de este proyecto (Figura 3.8 a) y del previo (Figura 3.8 b)

En los dos gráficos las mediciones de hierro se refieren al eje de la izquierda y los de cobre al de la derecha, con la diferencia clara de que los límites de concentración en el caso del hierro (2000 ng/m^3 y 1400 ng/m^3 , respectivamente) son mucho más elevados que en el cobre (60 ng/m^3 y 30 ng/m^3 , respectivamente). Como ya se ha visto, los niveles en esta campaña son algo inferiores a la previa.

Las siluetas dibujadas por los valores de los dos metales presentan, en ambos muestreos, una evolución muy parecida. Resulta de interés comprobar la secuencia de ascensos y descensos de nivel que se reproducen de uno a otro metal a lo largo de las dos campañas. Aquellos aerosoles en los que se han detectado los picos máximos de hierro también contienen los valores más elevados de cobre y, de igual forma, las muestras en las que se han determinado las cantidades más bajas de hierro contienen los niveles mínimos de cobre.

a) Campaña 2009-2010



b) Campaña 2008-2009

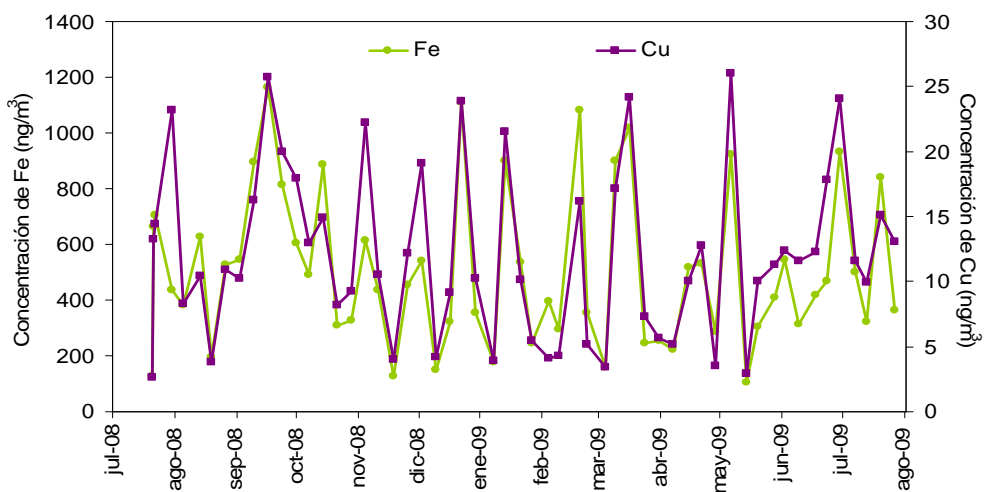


Figura 3.8. Evolución de los niveles de hierro y cobre en la atmósfera de Azkoitia: a) Campaña 2009-2010 b) Campaña 2008-2009.

Ambos elementos parecen tener una paralela existencia en la atmósfera estudiada lo que indicaría que su presencia en el material particulado del aire respondería a una procedencia u origen común.

Una manera de confirmar la buena relación de los dos metales es efectuar el análisis de correlación de los datos entre los elementos.

En la Figura 3.9 se muestra el coeficiente de correlación obtenido en esta campaña entre los datos de hierro y cobre ($R=0,89$), un valor elevado, no alejado de la unidad que corrobora matemáticamente lo puesto de manifiesto en las gráficas de la evolución.

A excepción de algunos puntos que se encuentran en los niveles centrales de ambos metales, no se detecta una elevada dispersión en los datos. Son, precisamente, los puntos que más se alejan de la línea los que provocan el descenso del valor de R respecto a la unidad.

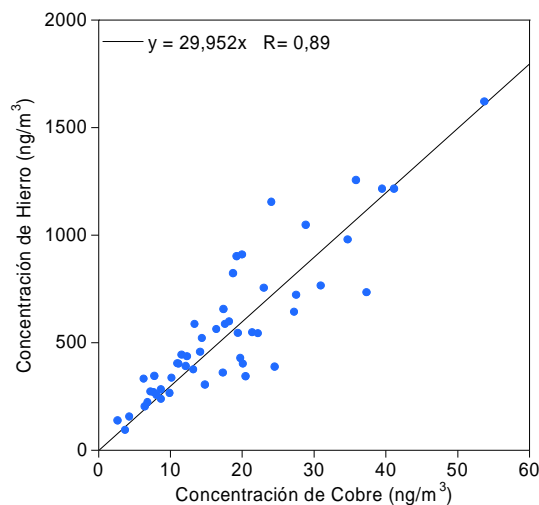


Figura 3.9. Gráfica de correlación entre concentraciones (ng/m^3) de hierro y cobre en aerosoles de Azkoitia.

De los elementos estudiados ya se ha comentado que el plomo es el único metal regulado en la actual legislación sobre calidad de aire y que el valor medio anual establecido como límite, 500 ng/m^3 , es muy superior al determinado en el proyecto, $15,6 \text{ ng/m}^3$. La evolución de los datos diarios de este elemento ha presentado un comportamiento bastante similar al del zinc (Figura 3.10).

Las dos líneas, azul para el plomo y verde para el zinc, dibujan una silueta muy parecida con trazos en los que ambos metales adquieren a la vez picos elevados de concentración y también en los que los niveles son mínimos.

El perfil recoge una evolución nada homogénea donde valores altos y bajos están repartidos a lo largo del tiempo estudiado. En este caso, el valor máximo alcanzado por los dos metales se ha registrado en la misma muestra de aerosoles correspondiente al día 9 de diciembre de 2009.

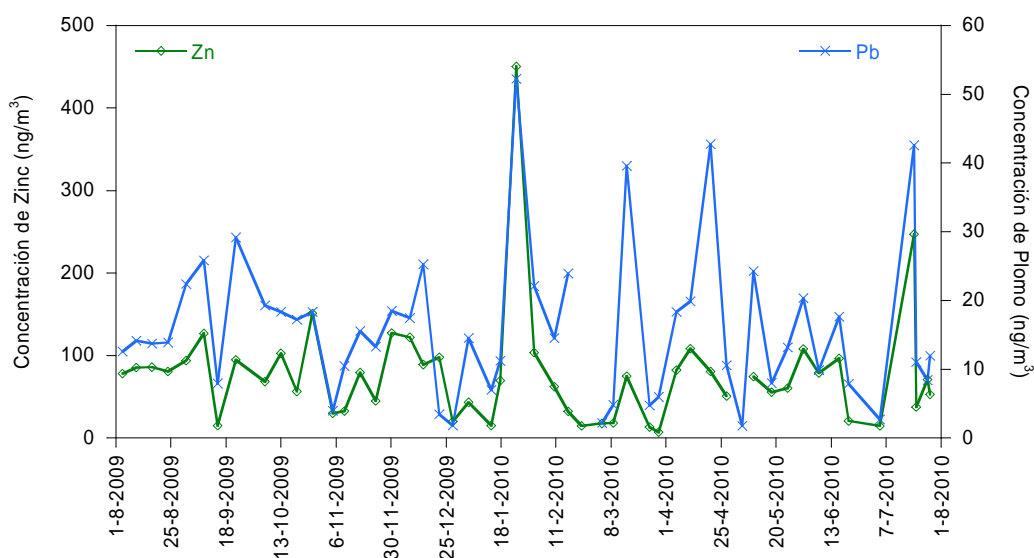


Figura 3.10. Evolución de los niveles de concentración (ng/m^3) de zinc y plomo en la atmósfera de Azkoitia.

Al igual que en las anteriores representaciones, hay que indicar que los ejes a los que se refieren los valores de concentración son distintos según el metal. El eje de la izquierda, con un límite máximo de 500 ng/m^3 , corresponde al zinc y el eje de la derecha, límite 60 ng/m^3 , al plomo. Sin embargo, se aprecia que la distancia entre los puntos de las dos líneas no es siempre la misma. En algunas ocasiones se superponen, sin poder casi diferenciarlas y en otras, el intervalo entre ellas es muy grande.

La relación de concentraciones obtenidas entre zinc y plomo se mueve en un amplio intervalo de valores, desde la unidad hasta más de 10 veces. En todas las muestras analizadas la cantidad de zinc ha sido superior a la de plomo.

Con todo ello, a partir de los valores medios de concentración de los dos elementos se ha determinado, como se puede ver en la Figura 3.11., el coeficiente de correlación, $R=0,74$. Este es un valor algo inferior al que se ha expuesto para la relación entre los datos de hierro y cobre ($R=89$), debido a que la dispersión de los datos es bastante mayor que en el caso anterior, pero relativamente elevado para considerar que zinc y plomo comparten una presencia pareja en los aerosoles de Azkoitia.

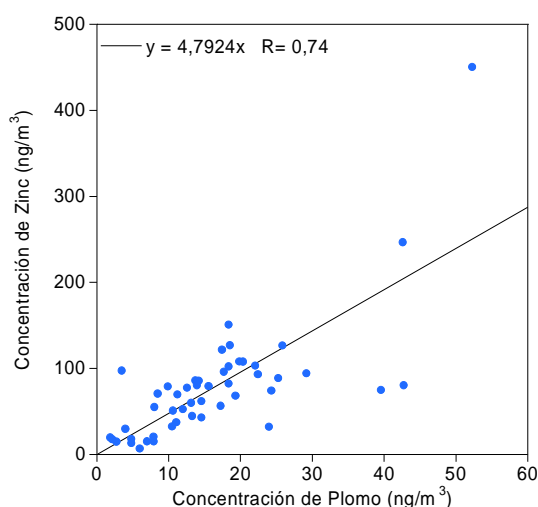


Figura 3.11. Gráfica de correlación entre concentraciones (ng/m^3) de zinc y plomo en aerosoles de Azkoitia.

Para completar el estudio de las relaciones entre los demás elementos estudiados, a continuación se van a exponer los resultados del análisis de correlación entre todos los metales.

La Tabla 3.4 recoge los valores de los coeficientes de correlación obtenidos en esta campaña. Se han tomado como valores significativos aquellos coeficientes iguales o superiores a 0,50. La coloración en rojo, violeta y verde responde a dichos coeficientes en orden descendente.

Como se puede observar, los valores más altos son los ya comentados para los pares de metales de Hierro-Cobre (Fe-Cu) y Plomo-Zinc (Pb-Zn), 0,89 y 0,74, respectivamente. A ellos les siguen las relaciones entre Manganese-Zinc (Mn-Zn), coeficiente de 0,70 y Manganese-Plomo (Mn-Pb), coeficiente 0,63. Por debajo de ese

valor se encuentra el propio Manganeseo que alcanza un coeficiente de correlación de 0,60 con el Cobre (Mn-Cu). Por último, las correlaciones menos elevadas, cercanas a 0,50, corresponde a la relaciones de Níquel- Hierro (Ni-Fe) y Níquel-Cobre (Ni-Cu).

Tabla 3.4. Coeficientes de correlación entre los metales analizados en los aerosoles de Azkoitia.

Metal	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V
Cu	0,23						
Fe	0,16	0,89					
Mn	0,13	0,60	0,63				
Ni	0,46	0,52	0,50	0,19			
Pb	0,29	0,43	0,44	0,68	0,16		
V	0,16	0,04	0,09	0,03	0,06	0,21	
Zn	0,22	0,39	0,43	0,70	0,03	0,74	0,14

Cuanto mayor sea el coeficiente obtenido entre dos determinados elementos, mayor será la vinculación que se establezca entre ambos metales. Así, el material particulado de los aerosoles del punto muestreado presenta contenidos de hierro asociados a cobre pero, en cambio no con zinc. Este metal mantiene una mejor relación, especialmente con plomo y después con manganeseo.

Uno de los objetivos planteados en este proyecto ha sido la determinación de los niveles de metal en las partículas en suspensión y, a través de los datos obtenidos, se ha querido evaluar la magnitud de los mismos. Para ello, se pueden emplear dos referencias que pueden ser analizadas de forma conjunta o individual. Por un lado, los valores límites contemplados en la legislación sobre los elementos analizados. Esta es la vía directa de indicar si la atmósfera del estudio cumple o no con la normativa. Por otro, cuando la legislación no recoge los contaminantes

analizados, se opta por tomar datos de enclaves ya analizados, definidos a los que se les identifica con un determinado grado de calidad del aire y con los que se puede realizar un estudio de comparación.

En nuestro caso, y teniendo en cuenta los elementos analizados, la normativa vigente proporciona un nivel límite medio anual sólo para plomo y como ya se ha indicado, el punto de muestreo se halla con concentraciones muy inferiores a las requeridas en la legislación.

Para el resto de los metales se ha tomado como referencia de comparación los resultados registrados en el proyecto sobre la atmósfera de Azpeitia. El hecho de que tanto este proyecto como el del municipio vecino se han realizado de forma paralela, y bajo una misma infraestructura y metodología analítica, es un factor que ha favorecido la comparación de los resultados.

En la Tabla 3.5. se exponen las concentraciones medias de los metales analizados en los aerosoles de Azkoitia y de Azpeitia, recogidos en los mismos días a lo largo del período de este proyecto.

Tabla 3.5. Concentraciones medias (ng/m^3) de los metales analizados en aerosoles de Azkoitia y Azpeitia muestreados en paralelo durante la campaña 2009-2010

Metal	Azkoitia	Azpeitia
Cd	0,24	0,21
Cu	18,3	22,4
Fe	574	656
Mn	21,0	26,6
Ni	4,71	2,93
Pb	16,0	19,7
V	0,94	1,36
Zn	78,2	90,3

Señalar que en el caso de las muestras de Azkoitia, en el valor del manganeso se ha excluido el valor registrado el día 17 de junio de 2010 (122 ng/m^3) debido a que su nivel excedía 3 veces la desviación estándar de las medidas de manganeso, por lo que se ha considerado un caso extremo.

Teniendo en cuenta esta pequeña variación y que las muestras a comparar con las de la campaña de Azpeitia no corresponden a todas las analizadas en este proyecto (se refiere aproximadamente al 90% del total), los niveles medios de los distintos metales en los aerosoles de Azkoitia difieren un poco de los valores presentados en páginas anteriores.

A la vista de los resultados, se puede decir que las concentraciones medias anuales para cada uno de los elementos estudiados son muy parecidas de uno a otro punto, aunque en la atmósfera de Azpeitia los registros han resultado, en general, ligeramente superiores.

Si se establece un orden de prelación con respecto a las concentraciones, en ambos enclaves se puede contemplar que de los metales analizados, en primer lugar se ha determinado el hierro, después le sigue el zinc y a este el manganeso, el cobre y el plomo. Los menos abundantes han sido vanadio y cadmio.

El hecho de que las cantidades de los metales sean bastante parecidas en uno y otro lugar lleva a concluir que los porcentajes correspondientes a cada uno de los elementos respecto al total analizado también deben de ser similares. Para poder comprobar este comentario, en primer lugar se han calculado los porcentajes individuales de los distintos metales y con todos ellos se han representado gráficamente, tanto los datos pertenecientes a los aerosoles de Azkoitia como los de Azpeitia (Figura 3.12).

Las muestras de aerosoles de Azkoitia tomadas para la representación se refieren sólo a las que se efectuaron en paralelo en los dos enclaves y por ello, se aprecian unas ligeras diferencias con respecto al gráfico de la Figura 3.6.

A la vista de los gráficos coloreados se comprueba que la similitud es muy elevada.

El porcentaje del hierro en los dos casos supone el 80% de todo el metal analizado, mientras que el zinc llega al 11% y los demás metales se reparten cerca del

9%. Es en esta tercera fracción, perteneciente a los metales minoritarios, en la que los números varían un poco de unos a otros aerosoles.

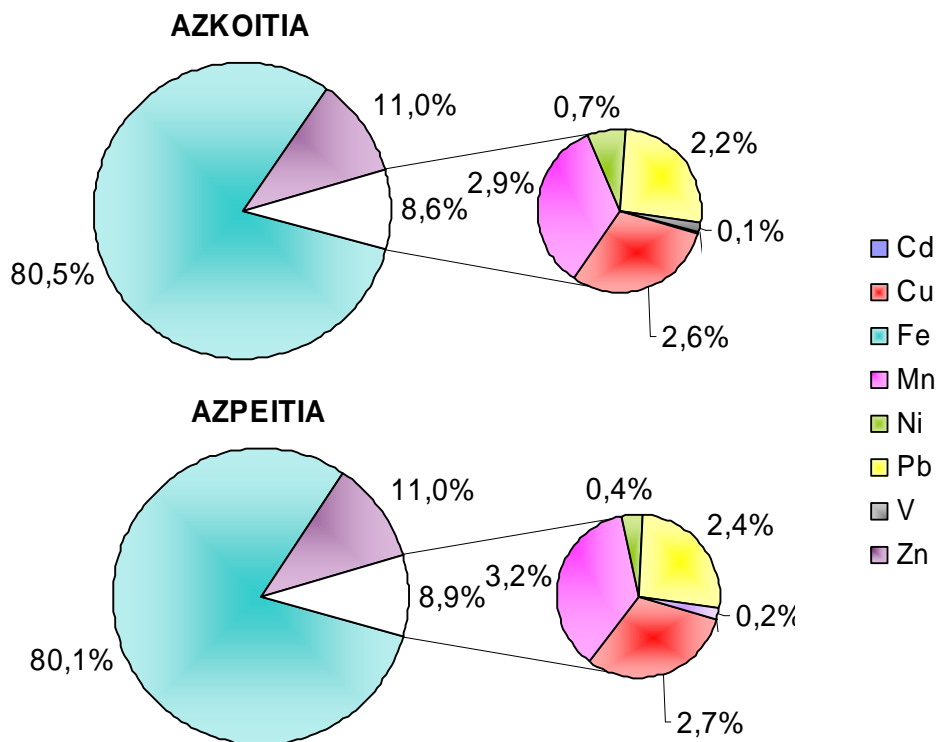


Figura 3.12. Distribución de los metales analizados en función de su concentración en la atmósfera de Azkoitia y Azpeitia durante la campaña 2009-2010.

En Azkoitia las muestras han registrado una menor presencia de manganeso que se compensa con el pequeño incremento de níquel. Los demás elementos se mantienen bastante parecidos.

La distribución obtenida refleja la existencia de emisiones de tipo industrial emisores de partículas con cantidades de metales, especialmente hierro y zinc, algo superiores a los característicos de lugares exclusivamente urbanos.

4. VARIABLES METEOROLÓGICAS

En la anterior memoria sobre los aerosoles del punto muestreado se hacía especial hincapié en el hecho de que un estudio de la calidad del aire en un determinado entorno conlleva, por una parte, evaluar la presencia de los distintos componentes que integran la atmósfera en los que se incluye el material particulado o los compuestos gaseosos mayoritarios, y por otra, conocer las condiciones ambientales en las que se analiza dicha atmósfera. Llevar a cabo esa tarea requiere poder disponer de información sobre distintos parámetros meteorológicos, como la velocidad y dirección del viento, la temperatura, la humedad relativa, etc , que influyen de manera directa en el comportamiento y evolución de las sustancias presentes en el aire.

Durante la campaña previa se pudo contar con algunos datos de la estación de meteorología, propiedad del Ayuntamiento de Azkoitia, que se halla localizada en el municipio y a partir de ellos se llevó a cabo un estudio de intercomparación con las determinaciones de los mismos parámetros proporcionadas por la unidad de control atmosférico, sita en el municipio de Azpeitia y propiedad del Departamento de Medio Ambiente del Gobierno Vasco. El resultado, aún con un número muy reducido de datos en común, permitió señalar que teniendo en cuenta el parecido comportamiento que se observó entre los aerosoles de Azkoitia y del cercano municipio de Azpeitia, se pudiera pensar que a nivel atmosférico las condiciones de ambos enclaves podrían ser también bastante similares.

Sin embargo, en esta ocasión no se ha podido realizar una evaluación de las variables meteorológicas debido a la falta de mediciones en el área de Azkoitia.

5. CONCLUSIONES

El estudio de la calidad del aire en el área de Azkoitia, 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 el material particulado de 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 agosto de 2009 a julio de 2010, ambos inclusive, y se ha contemplado como una continuación del realizado por el mismo Grupo en el área objeto del proyecto, durante la campaña previa (agosto 2008-julio 2009).

Los resultados obtenidos han conducido a señalar como principales conclusiones las siguientes:

1. En relación al material particulado

- El nivel medio anual de partículas en suspensión expresadas como PM_{10} (partículas con un diámetro aerodinámico inferior a $10 \mu m$) determinadas en los aerosoles muestreados durante la campaña 2009-2010 ha sido de $18,5 \mu m/m^3$, un valor, bastante inferior a los $40 \mu m/m^3$ establecidos en la legislación vigente sobre la calidad del aire en inmisión como límite medio anual, y comparable a las concentraciones registradas en ambientes urbanos a los que se les atribuye una baja-moderada contaminación.

- A lo largo del año de estudio el pico máximo de PM_{10} , $39,3 \mu m/m^3$, ha estado por debajo del límite diario de $50 \mu g/m^3$, que según la normativa no debe de superarse en más de 35 ocasiones al año.

- En relación a la campaña anterior se ha apreciado un ligero descenso en la concentración media anual ($18,5 \mu m/m^3$ frente a $19,7 \mu m/m^3$) motivado por la menor presencia de picos de partículas puntualmente elevadas.

- De nuevo se comprueba que los cambios de niveles de las partículas en la atmósfera, a lo largo del período de estudio, no reflejan un comportamiento definido estacional y que sin embargo, siguen manteniendo una gran similitud con la conducta expuesta por los aerosoles del área urbana del municipio de

Azpeitia registrados en paralelo con los del punto en Azkoitia. Esta buena relación queda reflejada en el elevado coeficiente de correlación establecido entre el material particulado de los dos entornos ($R=0,83$).

A nivel cuantitativo, en esta campaña la diferencia entre los dos entornos ha sido algo superior. El nivel medio anual de partículas en Azkoitia ha descendido de $19,7 \mu\text{m}/\text{m}^3$ a $18,5\mu\text{m}/\text{m}^3$ y en el caso de Azpeitia se ha visto incrementado de $24,5 \mu\text{m}/\text{m}^3$ a $27,0\mu\text{m}/\text{m}^3$

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

- Los niveles de concentración media de los elementos estudiados (cadmio, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo, vanadio y zinc) han sufrido, en general, un pequeño aumento con respecto a los datos del proyecto anterior. El elemento mayoritario, hierro, ha registrado una media anual de $559 \text{ ng}/\text{m}^3$ frente a los $507 \text{ ng}/\text{m}^3$ de la campaña previa. El ligero incremento de concentración se ha producido de manera proporcional, de forma que la composición global del metal en las partículas de los aerosoles de Azkoitia ha sido muy parecida a la ya obtenida previamente y en ella el hierro ha supuesto más del 80% del total de metal determinado. Le sigue el zinc con cerca del 11%, manganeso, cobre, plomo entre el 2-3% y el resto de los metales no superan el 1% porcentaje total.

- Atendiendo a la normativa vigente sobre niveles de metal en partículas PM_{10} , en la actualidad sólo se halla regulado el plomo y las concentraciones media anual y máxima han sido de $15,6 \text{ ng}/\text{m}^3$ y $52 \text{ ng}/\text{m}^3$, respectivamente. Estos son valores similares a los que se registraron en los aerosoles anteriores y alejados del límite medio anual ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$) contemplado en la legislación.

En cuanto a cadmio y níquel, metales recogidos en normativa como objetivo a controlar a partir de diciembre de 2012, presentan de nuevo niveles, en todos los casos, inferiores a los indicados por ley.

- La comparación del contenido de metal entre los aerosoles de Azkoitia y Azpeitia, correspondientes al mismo período de muestreo, ha puesto de manifiesto que las muestras analizadas presentan menores niveles de metal, principalmente de hierro y zinc, que las recogidas en el municipio cercano.

La diferencia de concentración se ha producido de manera proporcional entre los elementos estudiados dando como resultado una distribución de los metales en las partículas muy similar en los dos enclaves.

En relación a la campaña anterior, los pesos en porcentaje de los elementos mayoritarios y minoritarios no han sufrido variación significativa.

3. Información de parámetros meteorológicos

- La ausencia de datos sobre las condiciones atmosféricas acontecidas en el área de estudio durante el período del proyecto, no ha posibilitado incorporar a esta memoria los datos de variables tan importantes como la temperatura, humedad, dirección y velocidad de viento, que inciden directamente en las características de los aerosoles diarios muestreados a lo largo de un período de 24 horas.

Los resultados obtenidos en el proyecto han contribuido a conocer con mayor detalle las características y condiciones de la atmósfera urbana del municipio de Azkoitia. Una información que se suma a la del anterior estudio en aras de ir creando una base de datos, representativa de lo que vaya aconteciendo en el área y punto de referencia ante futuros cambios en el medio atmosférico. Desde ese punto de vista, el continuar con esta labor, iniciada por el Ayuntamiento de Azkoitia, se considera de gran interés medioambiental y redundante en la calidad de vida de la población.

5. BIBLIOGRAFÍA

Barrero M.A., Cantón L. (2007). Organic composition of atmospheric urban aerosol: variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research*, 85, 288-299.

Bem H., Gallorini M., Rizzio E., Krzeminska M. (2002). Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy. *Environment International*, 1034 (1-6).

Cantón L., Barrero M.A., González M., Martín M. (2006). Determinación, evaluación y seguimiento de la calidad del aire en Azpeitia, Gipuzkoa. (Continuación I).

Cantón L., Barrero M.A., González M., Martín M. (2007). Determinación, evaluación y seguimiento de la calidad del aire en Azpeitia, Gipuzkoa. (Continuación II).

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

Cantón L., Barrero M.A., González M., Martín M. (2009). Determinación, evaluación y seguimiento de la calidad del aire en Azpeitia, Gipuzkoa. (Continuación IV).

Cantón L., Barrero M.A., González M., Martín M. (2010 a). Evaluación de la calidad del aire en Azkoitia.

Cantón I., Barrero M.A., Berasaluce A., Goikoetxea M., Goikoetxeaundía O. (2010 b). Determinación, evaluación y seguimiento de la calidad del aire en Azpeitia, Gipuzkoa. (Continuación V).

Chan Y.C., Simpson R.W., McTainsh G.H., Vowles P.D. (1997). Characterisation of chemical species PM_{2,5} and PM₀₁ aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 22 (3773-3785).

Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DOCE) L 23/3 de 26/01/2005 Directiva 2004/107/CE del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

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.

Dockery D.W., Pope A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E. (1993). An association between Air Pollution and Mortality in six US cities. *The New England Journal of Medicine*, 329 (1753-1759).

Dockery D.W. (2009). Health Effects of Particulate Air Pollution. *Ann Epidemiol* 19 (257-263).

Furusjö E., Sternbeck J., Cousins A.P. (2007). PM₁₀ source characterization at urban and highway roadside locations. *Science of the Total Environment*, 387 (206-219).

Gurjar B.R, Jain A, Sharma A, Agarwal A., Gupta P, Nagpure A.S, Lelieveld J. (2010) Human health risks in megacities due to air pollution. *Atmospheric Environment* 44 (4606-4613).

Ho K.F., Lee S.C., Chan C.K., Yu J.C, Chow J.C, Yao X.H. (2003) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong. *Atmos. Environ*, 37 (31-39).

Kampa M., Castanas E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151 (362-367).

Kleeman M.J., Cass G.R. (1998). Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution. *Atmospheric Environment*, 32 (2803-2816).

Pio C.A., Castro L.M., Cerqueira M.A., Santos I.M., Belchior F., Salgueiro M.L. (1996). Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest european coast. *Atmospheric Environment*, 30 (3309-3320).

Putaud J.P., Dingemans R., Van Alastuey A., Bauer H, Birmili W., Cyrys J., Flentje H., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., Herrmann H., Hitzberger R., Hüglin C., Jones A.M., Kasper-Giebl A., y 23 autores más .(2010). An european aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside site across Europe. *Atmospheric Environment* 44 (1308-1320).

Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., De la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J. (2007) Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41 (7219-7231).

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

Seinfeld J.H. y Pandis Spyros N. (2006) *Atmospheric chemistry and Physics. From air pollution to climate change*. John Wiley New Jersey.

Schwartz J., Ballester F., Saez M., Pérez-Hoyos S., Bellido J., Cambra K., Arribas F., Cañada A., Pérez-Bollidos M.J., Sunyer J. (2001) The concentration-response relation between air pollution and daily deaths. *Environmental Health Perspectives*, 109 (1001-1006).

U.S. Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information (1999) Selection, preparation and extraction of filter material. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*, Compendium Method IO-3.1

Viana M., Querol X., Alastuey A., Gil J.I., Menéndez M. (2006). Identification of PM sources by principal component analysis. *Chemosphere* 65 (2411–2418).



AZKOITIKO UDALA
AYUNTAMIENTO DE AZKOITIA



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

