



TESIS DOCTORAL

Compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COV) en ambientes exteriores. Estimación de la exposición de la población y del incremento de riesgo en salud. Aplicación al País Vasco.

Memoria para optar al grado de doctora:

Ana Juaristi Arrieta

Directores: Dr. D. Marino Navazo Muñoz

Dra. Dña. M^a Carmen Gómez Navazo

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental

Bilbao, mayo de 2019

Quiero dedicar esta Tesis Doctoral a mi padre, Julen Juaristi (*in memoriam*), y a mi madre, Felisa Arrieta, por habernos inculcado que el saber no tiene límite y que hay que afrontar la vida con curiosidad.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Marino y a M^a Carmen, mis Directores de Tesis, la confianza depositada en mí al darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo, por toda la ayuda que me han brindado, el tiempo que me han dedicado (incluso a horas intempestivas y más allá de sus deberes laborales) y el estímulo que me han infundido. Quisiera hacer extensivo este agradecimiento al Grupo de Investigación Atmosférica del Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

También quiero agradecer a Oru el hacer posible que tuviera tiempo extra para dedicarme a este proyecto, a Jon y a Mai, por ser tan trabajadores y pacientes y por animarme en los momentos en que más falta hacía. Mi gratitud también para mi hermano Julen por darme fuerza para esta larga travesía.

No quisiera terminar sin dar las gracias a mis amigas y amigos, en especial a mi coach particular, Chantale, que desde la distancia me ha apoyado con entusiasmo. También quiero agradecer a Asun, Marijo, Marga, Ane y a Joxean, por enseñarme que una vez que la decisión está tomada, hay que mirar hacia adelante, trabajar con ilusión y disfrutar del camino.

¡Gracias a todas y todos!

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. EFECTOS DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES NO METANICOS EN LA SALUD.....	9
2.1. INTRODUCCION	9
2.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METÁNICOS (COV) EN AMBIENTES EXTERIORES	12
2.2.1. TIPOS DE FUENTES DE EXPOSICIÓN EXTERIOR.....	14
2.2.1.1. Fuentes estacionarias	15
2.2.1.2. Fuentes difusas	16
2.2.1.3. Distribución de fuentes.....	17
2.2.2. EVOLUCIÓN DE LOS COV EN LA ATMÓSFERA.....	18
2.2.3. HUELLA DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	19
2.2.4. FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN LA CAPV	19
2.2.5. RELACIÓN ENTRE CONTAMINACIÓN INTERIOR Y EXTERIOR .	22
2.3. COV EN AMBIENTES INTERIORES.....	24
2.3.1. FUENTES DE CONTAMINACIÓN INTERIOR.....	24
2.3.2. VARIABILIDAD EN CONCENTRACIONES INTERIORES.....	25
2.3.3. INCIDENCIA EN SALUD POR LA EXPOSICIÓN INTERIOR.....	25
2.4. EXPOSICIÓN DURANTE LA MOVILIDAD (COMMUTING).....	26
2.5. SUBPOBLACIONES SENSIBLES. VULNERABILIDAD Y VARIACIONES EN PATRÓN DE ACTIVIDADES	
2.5.1. SUSCEPTIBILIDAD BIOLÓGICA.....	27
2.5.2. DIFERENCIAS EN EXPOSICION	28
2.5.3. EXPOSICION LABORAL	32
2.6. EFECTOS DE MEZCLAS	32
3. MARCO JURIDICO Y POLÍTICAS	35
3.1. LEGISLACION	35
3.1.1. LEGISLACIÓN SOBRE EMISIONES A LA ATMÓSFERA	35
3.1.2. LEGISLACIÓN SOBRE CALIDAD DE AIRE	39
3.1.3. LEGISLACIÓN EN OTROS PAÍSES	43
3.2. VALORES GUIA DE LA OMS PARA LA SALUD	45
3.2.1. BENCENO.....	46
3.2.2. 1,3-BUTADIENO	46
3.2.3. FORMALDEHIDO.....	46
3.2.4. ESTIRENO	47

3.2.5. TETRACLOROETILENO	47
3.2.6. TOLUENO	47
3.2.7. TRICLOROETILENO.....	48
3.3. POLITICAS	48
3.3.1. PROGRAMA “AIRE PURO PARA EUROPA”	49
3.3.2. MÁS ALLÁ DEL 2020	50
3.3.3. POLÍTICAS CONTRA EL CAMBIO CLIMÁTICO.....	51
3.3.4. AGENDA 2030	52
3.4. VERIFICACION Y CUMPLIMIENTO.....	53
4. SELECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES. PERFILES TOXICOLÓGICOS	57
4.1. COV HABITUALMENTE ESTUDIADOS	57
4.1.1. COV RECOMENDADOS POR EL REAL DECRETO 39/2017, DE 27 DE ENERO.	58
4.1.2. GUÍAS DE LA OMS	59
4.1.3. LEY DEL AIRE LIMPIO Y TÓXICOS DEL AIRE URBANO DE EEUU.....	59
4.1.4. PROGRAMA DE MONITORIZACIÓN NACIONAL (NMP) DE LA AGENCIA DE PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE DE ESTADOS UNIDOS (USEPA)	60
4.2. COV SELECCIONADOS.....	62
4.2.1. COV MEDIDOS EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DEL PAÍS VASCO. RED DE CONTROL DE CALIDAD DEL AIRE Y CAMPAÑAS CON UNIDADES MÓVILES DEL GOBIERNO VASCO	62
4.2.2. COV MEDIDOS EN LA ESTACIÓN DE FONDO RURAL DEL PARQUE NATURAL DE VALDEREJO (ÁLAVA)	66
4.2.3. ESTUDIO SOBRE FORMALDEHÍDO	67
4.3. CLASIFICACIÓN TOXICOLÓGICA DE LOS COV SELECCIONADOS.....	68
4.3.1. 1,3-BUTADIENO	70
4.3.2. BENCENO.....	74
4.3.3. ESTIRENO	76
4.3.4. ETILBENCENO	79
4.3.5. FORMALDEHÍDO.....	81
4.3.6. NAFTALENO	86
4.3.7. <i>n</i> -HEXANO	88
4.3.8 TETRACLOROETILENO	91
4.3.9. TETRACLORURO DE CARBONO.....	94
4.3.10. TOLUENO	96
4.3.11. TRICLOROETILENO.....	98
4.3.12. XILENOS.....	103
5.- BASES DE DATOS DISPONIBLES.....	109
5.1. BASES DE DATOS DE LA CAPV.....	110
5.1.1. ESTACIONES DE LA RED DE CALIDAD DEL AIRE DE GOBIERNO VASCO.....	110
5.1.1.1. Cobertura espacial y temporal de las medidas	

de BTEX	111
5.1.2. ESTACIÓN DE FONDO RURAL DEL PARQUE NATURAL DE VALDEREJO	113
5.1.3. UNIDADES MÓVILES	114
5.1.3.1. Cobertura espacial y temporal de las medidas realizadas con Unidades Móviles.....	115
5.1.4. ESTUDIO SOBRE FORMALDEHÍDO	117
5.2. BASES DE DATOS EUROPEAS	117
5.2.1. FLUJOS DE INFORMACIÓN.....	118
5.2.2. CONTAMINANTES SUJETOS A REQUISITOS DE SEGUIMIENTO	120
5.2.3. ESTANDARIZACIÓN.....	121
5.2.4. TIPOS DE REDES Y ÁREAS	121
5.2.5. VALIDEZ, VERIFICACIÓN Y COBERTURA	122
5.2.6. PAÍSES QUE REPORTAN DATOS DE CALIDAD DEL AIRE	123
5.2.7. ZONIFICACIÓN REALIZADA POR LA COMISION EUROPEA PARA LA CAPV	124
5.2.8. PROMEDIOS ANUALES	129
5.3. BASES DE DATOS EN ESTADOS UNIDOS.....	144
5.3.1. AIR QUALITY SYSTEM DATA MART.....	145
5.3.2. NATIONAL MONITORING PROGRAM	146
5.3.3. TENDENCIAS DE COV EN EEUU.....	146
5.3.4. DATOS DE COV EN UBICACIONES SELECCIONADAS EN EEUU	148
6. VALIDACIÓN Y ANÁLISIS DE DATOS	161
6.1. TÉCNICAS DE MEDIDA DE COV EN EL AIRE AMBIENTE	161
6.1.1. MÉTODOS DE MUESTREO.....	162
6.1.1.1. Muestréos en recipientes	162
6.1.1.2. Muestreo con adsorbentes sólidos	163
6.1.1.3. Muestreo directo.....	165
6.1.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS	166
6.1.2.1. Técnicas espectroscópicas	167
6.1.2.2. Técnicas cromatográficas.....	167
6.1.3. METODOLOGÍA UTILIZADA POR LAS DIVERSAS REDES.....	
6.1.3.1. Estaciones fijas de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV	170
6.1.3.2. Unidades móviles de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV	171
6.1.3.3. Estación de Fondo Rural del Parque Natural de Valderejo (Alava)	171
6.1.3.4. Metodología utilizada en las redes de la Unión Europea	172
6.1.3.5. Metodología utilizada en redes de Estados Unidos ...	174
6.1.4. MEDIDA DE FORMALDEHIDO	175
6.2. TRATAMIENTO DE DATOS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLATILES EN LA CAPV (2013-2016)	176
6.2.1. CONTROL DE CALIDAD Y VALIDACIÓN DE DATOS	176
6.2.2. BASE DE DATOS VALIDADA	186

6.2.2.1. Concentraciones promedio anuales de BTEX	189
6.2.2.2. Estadística descriptiva básica de BTEX	192
6.2.2.3. Evolución anual.....	204
6.2.2.4. Evolución estacional.....	211
6.2.2.5. Evolución mensual	219
6.2.2.6. Evolución día promedio	226
6.2.2.7. Evolución laborables / festivos	232
6.2.3. COCIENTES ENTRE BTEX SELECCIONADOS	236
6.2.3.1. Ratio tolueno/benceno	238
6.2.3.2. Ratio <i>o</i> -xileno/etilbenceno	239
6.2.3.3. Ratio <i>o</i> -xileno/tolueno	240
6.2.3.4. Ratio <i>m&p</i> -xileno/tolueno.....	241
6.2.3.5. Ratio tolueno/etilbenceno.....	242
6.2.3.6. Ratio etilbenceno/benceno	243
6.2.4. ECUACIONES DE CORRELACIÓN PARA ESTIMACIÓN DE COV.....	244
6.2.4.1. Cálculo de benceno.....	244
6.2.4.2. Cálculo de etilbenceno	248
6.2.4.3. Cálculo de tolueno	250
6.2.4.4. Cálculo de xilenos.....	251
6.3. COMPARACIÓN CON OTRAS BASES DE DATOS	252
6.3.1. DATOS DE LA AGENCIA EUROPEA DE MEDIO AMBIENTE	
6.3.1.1. 1,3-Butadieno.....	252
6.3.1.2. Benceno.....	255
6.3.1.3. Etilbenceno.....	258
6.3.1.4. <i>n</i> -Hexano	263
6.3.1.5. Tolueno	265
6.3.1.6. Xilenos	266
6.3.2. DATOS DE REDES ESTADOUNIDENSES	266
6.3.2.1. 1,3-Butadieno.....	266
6.3.2.2. Benceno.....	269
6.3.2.3. Etilbenceno.....	273
6.3.2.4. Tetracloroetileno.....	276
6.3.2.5. Tetracloruro de carbono.....	277
6.3.2.6. Tolueno	278
6.3.2.7. Tricloroetileno.....	281
7. ANALISIS DE RIESGO E IMPACTO EN SALUD	285
7.1. CÁLCULO DE RIESGO INCREMENTAL DE CANCER	285
7.1.1. ESTACIONES DE LA CAPV	288
7.1.1.1. Análisis comparativo	288
7.1.1.2. Análisis individual	294
7.1.1.3. Variaciones temporales de riesgo incremental.....	300
7.1.2. UNIDADES MÓVILES.....	311
7.1.2.1. Donostia/San Sebastián.....	312
7.1.2.2. Hernani	315
7.1.2.3. Barakaldo-Munoa.....	319
7.1.2.4. Muskiz.....	321
7.1.2.5. Las Carreras	325
7.1.2.6. Lemoa.....	328

7.2. COEFICIENTE DE PELIGRO	331
7.2.1. CALCULO PARA ESTACIONES DE LA CAPV	331
7.2.1.1. Comparación entre estaciones	331
7.2.1.2. HQ y HI de cada estación.....	336
7.2.2. CÁLCULO PARA CAMPAÑAS DE UNIDADES MÓVILES	339
7.2.2.1. Comparación entre campañas	339
7.2.2.2. HQ y HI por campaña	341
7.3. ESTUDIOS GRUPO DE INVESTIGACIÓN ATMOSFÉRICA: FORMALDEHÍDO Y 1,3-BUTADIENO	345
7.3.1. ESTACIÓN DE ZORROZA.....	345
7.3.2. CAMPAÑA DE ZORROZA JULIO 2010 A JULIO 2011	348
7.3.3. CAMPAÑA DE VALDEREJO	351
7.4. COMPARACIÓN CON BASES DE DATOS INTERNACIONALES	353
7.4.1. RIESGO INCREMENTAL PARA EFECTOS CANCER.....	353
7.4.1.1. IR Benceno	353
7.4.1.2. IR Etilbenceno	355
7.4.1.3. IR Total.....	357
7.4.2. COEFICIENTE DE PELIGRO	359
7.4.2.1. HQ Benceno.....	359
7.4.2.2. HQ Etilbenceno.....	361
7.4.2.3. HQ Tolueno	363
7.4.2.4. HI	364
7.5. COMPARACIÓN CON DATOS DE BIBLIOGRAFÍA	366
7.6. RELACIÓN DE RIESGO INCREMENTAL CON POBLACIÓN	368
7.6.1. IR POR NÚMERO DE HABITANTES	369
7.6.2. INDICADOR MEDIO DE EXPOSICIÓN ANUAL	376
8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	381
8.1. CONCLUSIONES.....	381
8.2. PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO	385
9. REFERENCIAS	389
ANEXO I	425
ANEXO II	437

ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA EMPLEADA

ACRÓNIMO	SIGNIFICADO
AADT	Anual Average Daily Traffic
AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
AMTIC	Ambient Monitoring Technology Information Center
ARB	Air Resources Board (California)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
AutoGC	Automated Gas Chromatography
BTEX	Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos
CALEPA	California Environmental Protection Agency
CAPV	Comunidad Autónoma del País Vasco
CEN	Comité Europeo de Normalización
CoNTC	Threshold of No Toxicological Concern
COV	Compuesto Orgánico Volátil No Metánico
CSATAM	Community-Scale Air Toxics Ambient Monitoring Program
EEA	European Environmental Agency
EFTA	European Free Trade Association
EPER	European Pollutant Emission Register
E-PRTR	European Pollutant Release and Transfer Register
FEV1	Forced Expiratory Volume in 1 s.
FID	Flame Ion Detector
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FVC	Funcional Vital Capacity
GC-FID	Gas Chromatography- Flame Ion Detector
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
HAP	Hazardous Air Pollutant
HI	Hazard Index
HQ	Hazard Quotient
HCHO	Formaldehído
IARC	International Agency for Research on Cancer
IPPC	Prevención y Control Integrados de la Contaminación
IR	Incremental Risk o riesgo incremental
IRIS	Integrated Risk Information System
ISO	Organización Internacional para Estandarización
ITMS	Ion Trap Mass Spectrometer
IUR	Inhalation Unit Risk
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
NATA	National Air Toxics Assessment, USEPA
NATTS	National Air Toxics Trends Station network
NHANES	National Health and Nutrition Examination Survey
NHL	Non-Hodgkins Linfoma
NMP	National Monitoring Programme
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NTP	National Toxicology Program del U.S. Department of Health and Human Services
MITECO	Ministerio para la Transición Ecológica
MRL	Minimal Risk Level
OEHHA	California Office of Environmental Health Hazard Assessment

ACRÓNIMO	SIGNIFICADO
ODS	Objetivo de Desarrollo Sostenible
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAMS	Photochemical Assessment Monitoring Stations network
PERC	Percloroetileno o tetracloroetileno
qMS	Quadrupole Mass Spectrometer
REL	Nivel de Exposición de Referencia
RfC	Inhalation Reference Concentration
TCE	Tricloroetileno
UAT	Urban Air Toxics
UATMP	Urban Air Toxics Monitoring Program
UF	Uncertainty Factor
UPV/EHU	Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea
URE	Unit Risk Estimate
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTC	Tiempo Universal Coordinado

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La contaminación atmosférica es, en la actualidad, el problema medioambiental que más efecto en la salud humana tiene, tanto en países de bajos, medios o altos ingresos, aunque en los primeros esta incidencia es mayor. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha estimado recientemente que cada año se producen 4,2 millones de muertes como resultado de la exposición a contaminación atmosférica exterior. De hecho, especifica que 9 de cada 10 personas en el mundo respiran aire exterior contaminando ([https://www.who.int/en/news-room/factsheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/en/news-room/factsheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) Última visita: marzo de 2019).

Por ello, es más que evidente que la calidad del aire es uno de los factores más importantes que pueden alterar la salud. Así, reduciendo los niveles de contaminación, los países pueden reducir los índices de morbilidad y/o mortalidad por infartos y enfermedades coronarias, cáncer de pulmón, enfermedades respiratorias crónicas y agudas, incluyendo el asma. La mayoría de las fuentes de contaminación de aire se encuentran fuera del control de personas individuales, por lo que se requiere de la acción concertada de actores como la Administración, a distintos niveles, así como de los responsables de sectores tales como la movilidad, energía, gestión de residuos, planificación urbana y agricultura.

En el año 2016 la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) determinó que, además de la evidencia en animales de experimentación, existe suficiente evidencia en humanos sobre la carcinogenicidad de la contaminación atmosférica exterior. Establece que ésta puede causar cáncer de pulmón, y que se ha observado asociación positiva entre exposición a contaminación atmosférica exterior y cáncer de vejiga urinaria (IARC, 2016). Por ello, clasifica la contaminación atmosférica exterior como *carcinógena para humanos* (Grupo 1).

Históricamente la investigación en contaminación atmosférica se ha centrado sobre todo en los contaminantes conocidos como contaminantes atmosféricos convencionales, como por ejemplo, el dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y el material particulado atmosférico.

No obstante, entre los contaminantes atmosféricos se encuentran también los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COV), que han sido habitualmente estudiados por su implicación en la generación de ozono, smog fotoquímico y el calentamiento global.

La presencia de COV en la atmósfera terrestre es tan antigua como la vida misma, cuando la aparición de las plantas y microorganismos permitió la conversión de determinados gases, procedentes de procesos geológicos, en moléculas orgánicas. No obstante, tras la aparición de los humanos, y sobre todo a partir de la revolución industrial, la cantidad de COV presentes en el aire ha aumentado enormemente.

Además de la implicación en la química atmosférica antes mencionada, numerosos COV son considerados contaminantes atmosféricos peligrosos (Hazardous Air Pollutants o HAP) y pueden ser un riesgo para la salud humana produciendo efectos que van desde la irritación al cáncer (Axelsson *et al.* 2010, Colman Lerner *et al.*, 2012). Por ejemplo, la exposición a BTEX (es decir, al benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, componentes habituales de productos derivados del petróleo) ha sido asociada con efectos toxicológicos en humanos, tales como depresión del sistema nervioso central, enfermedades respiratorias y daños en el sistema circulatorio (Alghamdi *et al.*, 2014, Chen *et al.*, 2016, Durmusoglu *et al.*, 2010, Kyle *et al.* 2001).

Además, varios de los COV, como por ejemplo el benceno (IARC, 2018), 1,3-butadieno (IARC, 2012), tricloroetileno (IARC, 2014) y el formaldehído (IARC, 2012) han sido clasificados como *carcinógenos para humanos* o Grupo 1, por IARC. Otros, como el tetracloroetileno (IARC, 2014) son *probables carcinógenos* o Grupo 2A y algunos otros son *posibles carcinógenos* o Grupo 2B, como el tetracloruro de carbono (IARC, 1999), el etilbenceno (IARC, 2000) y el naftaleno (IARC, 2002). Es más, la clasificación de varios COV está siendo revisada por la IARC en base a nuevas evidencias y así, por ejemplo, el estireno ha sido recientemente reevaluado, pasando de la calificación de *posible* a *probable carcinógeno* (evaluación terminada en 2018, a la fecha de entrega de esta tesis, pendiente de publicación del monográfico correspondiente).

De todos estos COV solo están regulados valores límite de concentración en la atmósfera para el benceno, por la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Esta Directiva ha sido traspuesta en España por el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. El valor límite anual establecido para la protección de salud es de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Aunque no se den superaciones de este valor límite anual, recientes estudios indican que los COV pueden tener incidencia en salud aún a niveles ambientales habituales (Villeneuve *et al.*, 2013a). Por ello, se ha considerado importante evaluar la incidencia que pueden tener en la salud los niveles observados en la CAPV.

El **objetivo principal** que se pretende con esta tesis es la de interpretar, en términos de posible impacto en salud, la posible incidencia (tanto para efectos cáncer como no cáncer) de los principales COV presentes en el aire que se respira en la CAPV.

Los **objetivos específicos** son:

- Validar los datos de COV existentes en la CAPV.
- Realizar un análisis comparativo de la calidad de aire entre las zonas de estudio.
- Determinar la evolución temporal de estos COV.
- Comparar los valores de inmisión de las zonas de estudio y otras zonas similares a nivel internacional.
- Evaluar el riesgo en la salud humana debido a efectos carcinogénicos de los COV.
- Evaluar el potencial peligro para la salud debido a efectos no carcinogénicos.
- Estimar la posible incidencia en la población.

La presente tesis centra su investigación en el periodo 2013 a 2016, ambos años incluidos, y utiliza como información base las mediciones de BTEX que se realizan en las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire del Departamento de Medio Ambiente, Política Territorial y Vivienda de Gobierno Vasco, y las de la estación de fondo rural del Parque Natural de Valderejo que gestiona el Grupo de Investigación Atmosférica de la UPV/EHU del que la autora forma parte en calidad de doctoranda. Esta información base se ha completado con otra información existente en periodos concretas, como las campañas de vigilancia de la calidad del aire realizadas mediante las unidades móviles del Gobierno Vasco en el mismo periodo, y las campañas realizadas por el Grupo de Investigación Atmosférica de la UPV/EHU para medición de formaldehído en el Parque Natural de Valderejo, y en Zorroza, Bilbao, para medición de diversos COV, incluido el 1,3 butadieno.

La tesis está estructurada en 8 capítulos, además de este capítulo introductorio.

En el **segundo capítulo** se describen las principales fuentes de COV tanto interiores como exteriores, explicando la relación entre contaminación interior y exterior.

Se resume la dinámica de los COV en ambiente exteriores, los tipos de fuentes habituales, la evolución de los COV en la atmósfera, y en concreto, las fuentes de contaminación en la CAPV. Se trata también la exposición durante la movilidad, debido a que supone un escenario de exposición a COV muy particular.

Se describen subpoblaciones sensibles, bien sea debido a susceptibilidad biológica, o debido a diferencias en la exposición.

En el **tercer capítulo** se recoge el marco normativo sobre COV, tanto desde la perspectiva de emisión como de inmisión.

A continuación se describen los valores guía de la OMS en relación a benceno, 1,3-butadieno, formaldehído, estireno, tetracloroetileno, tolueno y tricloroetileno.

Asimismo, se han recogido las políticas actuales en relación a la calidad del aire, y se ha recogido información sobre verificación y cumplimiento.

En el **cuarto capítulo** se ha realizado una revisión de los principales COV que se recomienda medir en aire ambiente según el marco jurídico y las guías de calidad del aire exterior de la OMS, así como la clasificación toxicológica, según diversas agencias. Asimismo, se han revisado diversos programas de control de calidad del aire, en relación a los principales COV a medir según impacto en salud.

El listado de COV resultante se ha contrastado con la base de datos de concentraciones de compuestos orgánicos medidos en la CAPV.

Como resultado se han seleccionado 12 compuestos orgánicos volátiles, y en este capítulo se expone el perfil toxicológico de los mismos. Se incluye información sobre efectos en salud tanto carcinogénicos como no carcinogénicos de estos contaminantes, concentraciones asociadas a éstos efectos y legislación o programas en los que se recoge la necesidad de medición de cada contaminante seleccionado.

En el **quinto capítulo** se incluye la revisión de la información sobre las bases de datos de COV, disponibles, más importantes.

En la Comunidad Autónoma del País Vasco, la Red de Control de Calidad del Aire del Gobierno Vasco cuenta con 9 estaciones equipadas con equipos de medida de BTEX: una en Álava, dos en Gipuzkoa y cinco en Bizkaia. Cuatro de ellas tienen como finalidad principal la vigilancia de BTEX en entornos industriales (Abanto, Munoa, San Julián y Las Carreras) y el resto son de carácter urbano (Easo, Mazarredo y Avenida Gasteiz) o mixto (Beasain y Zelaieta) (Gómez et al., 2018).

Además, existen dos unidades móviles también pertenecientes a Gobierno Vasco, cuya finalidad es caracterizar episodios de contaminación atmosférica específicas que se dan en la Comunidad Autónoma. Estas unidades móviles miden hasta 172 COV.

Asimismo, es de especial interés la estación de fondo rural situada en el Parque Natural de Valderejo gestionada por el Grupo de Investigación Atmosférica de la UPV/EHU, cuya finalidad es la medición de niveles de fondo de COV, donde se miden más de 64 de estos compuestos.

Por último, se han incluido campañas específicas que han estudiado compuestos que no pueden ser medidos mediante estas estaciones y unidades. Así, se ha utilizado la información de la campaña para medir formaldehído realizada en Valderejo (de Blas *et al.* 2019) o la realizada en Zorroza, en la que, entre otros contaminantes, se caracteriza concentraciones de 1,3-butadieno (Uria-Telletxea et al., 2016).

En el **sexto capítulo** se recoge información sobre las metodologías de medición existentes para análisis de COV, especificando cuales se han utilizado en las bases de datos consideradas en la tesis. Conocer y tener en cuenta este aspecto resulta esencial a la hora de estudiar, controlar e

interpretar los datos que se obtienen mediante cada una de dichas técnicas en los diferentes emplazamientos.

Posteriormente, se detalla el control de calidad y validación de datos de COV medidos en la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV) entre 2013-2016, se estudia su evolución temporal, se realiza una comparativa de datos de distintas ubicaciones, y se prueban ecuaciones de correlación propuestas en diversos autores, para estimar compuestos no medidos en algunas de las estaciones.

Por último, se realiza una comparación de la base de datos validada en la CAPV, con la de otras redes y estudios. Para ello, además de la información disponible en la bibliografía sobre trabajos realizados recientemente, se han comparado los datos de la CAPV con datos europeos de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) y datos de Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA).

En el **séptimo capítulo** se estudia el impacto que se puede esperar en salud por estos contaminantes. Los riesgos para la salud se dividen típicamente en efectos de cáncer y no cáncer. El riesgo de cáncer se define como la probabilidad de desarrollar cáncer como resultado de la exposición a una concentración determinada en un periodo de 70 años, y se presenta como el número de personas con riesgo de desarrollar cáncer en un millón de personas. Los efectos de no cáncer, son efectos tales como asma y se presentan por el coeficiente de peligro, valor por debajo del cual no se esperan efectos adversos para la salud (USEPA, 2018).

Para evaluar el riesgo en salud, USEPA y otras agencias han desarrollado factores de toxicidad, tales como estimaciones de unidad de riesgo (**URE**) o unidad de riesgo por inhalación (**IUR**) y concentraciones de referencia por inhalación (**RfC**) para los efectos no de cáncer. Sin embargo, no existen URE o IUR y RfC para todos los contaminantes. En caso de no disponer de valores de USEPA, se han utilizado factores de toxicidad desarrollados por otras agencias con métodos que son similares en cuanto a alcance y definición a los usados por USEPA. Los factores URE para cáncer y RfC para efectos no cáncer pueden ser aplicadas a promedios anuales para estimar el riesgo basándose en datos de monitorización ambiental (NMP, 2015).

Así, a partir de concentraciones promedio anuales de contaminantes obtenidas en el capítulo anterior se ha calculado el riesgo incremental total para riesgos asociados a cáncer así como el coeficiente de peligro total o índice de peligro para efectos distintos al cáncer de los contaminantes seleccionados.

Asimismo, se han comparado los valores estimados para la CAPV con valores obtenidos a partir de promedios de la base de datos de la EEA y los promedios de las 12 ciudades más pobladas de USA.

Posteriormente, se han contrastado los resultados con los valores encontrados en bibliografía reciente.

Por último, se ha calculado el riesgo incremental en la población, tomando en consideración que cada estación es representativa del municipio en el que está

ubicada dicha instalación. El **octavo capítulo** se recogen las conclusiones de esta tesis, especialmente en el ámbito de la CAPV, tanto para los datos existentes de las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire como de diversas campañas realizadas por el Gobierno Vasco, y por el Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela de Ingeniería de Bilbao.. Por otro lado, se indican o apuntan las líneas futuras de trabajo que se estima sería conveniente desarrollar.

En el **noveno capítulo** se recoge la bibliografía de referencia para la elaboración de esta tesis.

Por último se incluyen anexos, con información sobre datos eliminados en el proceso de validación, datos no eliminados pero que presentan una frecuencia inusual.

CAPÍTULO 2.

EFFECTOS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METÁNICOS EN LA SALUD

En este capítulo se describen los efectos de los COV en la salud. Comienza con la descripción de la dinámica de los COV en ambiente exteriores, los tipos de fuentes habituales, tanto puntuales como difusas, la evolución de los COV en la atmósfera y, además, las fuentes de contaminación en la CAPV. Se incluye también, información sobre la relación entre contaminación exterior e interior.

Por otro lado, se recogen las fuentes de exposición interior y niveles de contaminación habitual, así como la exposición durante la movilidad, debido a que supone un escenario de exposición muy particular.

Por último, se describen subpoblaciones sensibles, bien sea debido a la susceptibilidad biológica de estas subpoblaciones o debido a diferencias en la exposición, y se apuntan algunas nociones en relación al efecto de las mezclas.

2.1. INTRODUCCIÓN

Un contaminante atmosférico es una sustancia que puede producir daños en humanos, animales, vegetación o materia. En lo que se refiere a humanos, un contaminante atmosférico puede causar o contribuir a un incremento en la mortalidad, en enfermedades serias o puede suponer un peligro presente o potencial para la salud (Kampa *et al.*, 2008).

En cuanto a fuentes de contaminación, éstas pueden ser tanto antropogénicas como naturales. Los contaminantes pueden ser emitidos directamente a la atmósfera, en cuyo caso se llaman contaminantes primarios, o formados en la propia atmósfera, en cuyo caso se llaman contaminantes secundarios. Además, pueden ser transportados o formados a distancias muy largas, por lo que pueden afectar a áreas muy amplias (EEA, 2017a).

La contaminación atmosférica es un importante determinante de salud. Numerosos estudios epidemiológicos han encontrado asociación entre contaminación y un amplio rango de efectos adversos en salud en la población. Estos efectos pueden variar desde sutiles efectos subclínicos hasta muerte prematura (WHO, 2016b). Así, la contaminación atmosférica, tanto de

fuentes interiores como exteriores, representa globalmente el principal riesgo ambiental para la salud en el mundo. La Organización Mundial de la Salud estima que más de 3 millones de muertes prematuras fueron causadas por la exposición a la contaminación atmosférica en 2012 (WHO, 2016a). Los infartos y los ataques al corazón son las razones de muertes más comunes atribuibles a la contaminación atmosférica, seguidos por las enfermedades de pulmón y el cáncer (WHO, 2014).

La enorme incidencia de la contaminación atmosférica en la salud está siendo reconocida por gobiernos e instituciones en todo el mundo, como un problema primordial en salud pública. Así, en mayo de 2015, la Asamblea Mundial de Salud, el órgano decisorio de la OMS, adoptó la resolución WHA68.8 (WHA, 2015) en salud y medio ambiente, en el cual se trata el impacto en salud de la contaminación atmosférica, y se urge a los Estados Miembros y a la OMS a redoblar sus esfuerzos en la protección de la población frente a los riesgos en salud generados por la contaminación atmosférica (EEA, 2017a).

Por su parte, la Agencia Europea de Medio Ambiente ha vuelto a reiterar que la contaminación atmosférica es la primera causa ambiental de muerte en la Unión Europea (EEA, 2017a) y es responsable de más de 400.000 muertes prematuras al año (Lim et al., 2012; WHO, 2014, 2016; GBD, 2016; Risk Factors Collaborators, 2017; HEI, 2018).

La contaminación atmosférica está asociada con numerosos efectos en la salud humana, tanto agudos como crónicos. Mientras que los incrementos diarios en los niveles de contaminantes se asocian con un mayor número de visitas al médico y visitas a hospital, particularmente para desórdenes cardiorrespiratorios, se cree que los efectos en la salud derivados de exposición a largo plazo son mucho más importantes (Villeneuve *et al.*, 2013a).

Tanto la exposición a corto plazo como a largo plazo en adultos y menores, puede llevar a una reducción en la función pulmonaria, a infecciones respiratorias y a agravación del asma. La exposición maternal a contaminación atmosférica está asociada con impactos adversos en fertilidad, embarazo, recién nacidos y niños (WHO, 2005, 2013). También hay evidencia de que la exposición a contaminación atmosférica está asociada con diabetes de tipo 2 en adultos, y que puede estar asociada con la obesidad, inflamación sistémica, envejecimiento, Alzheimer y demencia (RCP, 2016; WHO, 2016b).

En 2016, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (International Agency for Research on Cancer, IARC), determina que hay suficiente evidencia en humanos y en animales de experimentación sobre la carcinogenicidad de la contaminación atmosférica exterior. Por ello determina que la contaminación atmosférica exterior causa cáncer de pulmón. Asimismo, indica que se ha observado asociación entre la contaminación exterior y el cáncer de vejiga urinaria. Hay fuerte evidencia de los mecanismos de acción, que indican que la contaminación atmosférica es mutagénica y carcinógena para los humanos vía genotoxicidad. Además, determina que la contaminación exterior está asociada con un incremento de daño genético, que a la vez es predictivo de cáncer en humanos, y que la exposición a la misma puede

fomentar la progresión del cáncer a través del estrés oxidativo, respuestas a este estrés e inflamación sostenida. Por ello, se clasifica la contaminación exterior como *carcinógeno para humanos*, Grupo 1 (IARC, 2016).

Además, la contaminación atmosférica tiene un importante coste asociado. Así, en 2013, la Comisión Europea estimó entre 330.000 y 940.000 millones de euros anuales los costes externos totales que la contaminación atmosférica tiene para la salud (Tribunal Europeo de Cuentas, 2018).

Se dan importantes diferencias en cuanto a la calidad del aire en función de la zona geográfica. Por ejemplo, en función de los niveles de contaminación de los países, el número de años de vida sana perdidos por cada cien habitantes varía de forma importante (ver figura 2.1).

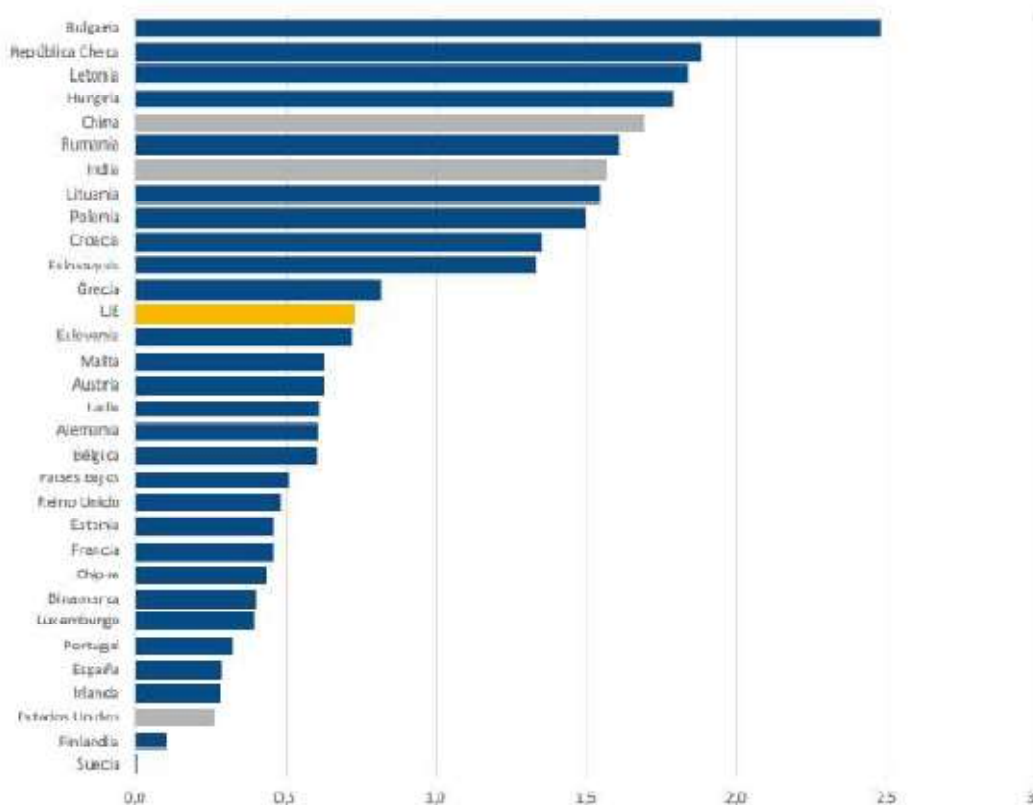


Figura 2.1. Años de vida sana perdidos como consecuencia de la contaminación del aire ambiente por cada cien habitantes. Fuente: WHO, “Public Health and Environment (PHE): ambient air pollution DALYs attributable to ambient air pollution” 2012.

Las personas que viven en las ciudades son, en general, las más afectadas ya que se encuentran más cerca de los focos emisores. Por otro lado, habitantes de África, Asia o Medio Este respiran niveles de contaminantes mucho más elevados que aquellos que viven en otras partes del mundo. Algunos lugares tienen incluso niveles de contaminación que son varias veces superiores a los niveles considerados como seguros por las Guías de la OMS (WHO, 2016a).

2.2.-COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METÁNICOS EN AMBIENTES EXTERIORES

Históricamente la investigación en contaminación atmosférica se ha centrado, sobre todo, en contaminantes conocidos como contaminantes atmosféricos convencionales, como por ejemplo, el dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y partículas finas. El énfasis en estos contaminantes ha sido motivado entre otros, por la disponibilidad de datos históricos de monitorización. Se han desarrollado numerosos estudios epidemiológicos y experimentales para evaluar los efectos adversos en salud de contaminantes convencionales en la población general (Cao *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2016; Tao *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2015).

No obstante, entre los contaminantes atmosféricos se encuentran también los compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COV), que han sido habitualmente estudiados por su implicación en la generación de ozono. Estos compuestos, ubicuos en la troposfera, tienen un papel clave en la química atmosférica junto con el ozono y otros precursores de oxidantes (Crutzen *et al.*, 1999; Monks *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017). Además de su contribución a la formación de ozono troposférico, el smog fotoquímico y el calentamiento global, pueden tener importantes efectos tóxicos y/o carcinógenos. (Blake *et al.*, 2003; Fiella *et al.*, 2006).

El término “**compuesto orgánico volátil**” se refiere generalmente a un grupo de sustancias químicas constituidas fundamentalmente por carbono, con alta presión de vapor a condiciones de temperatura ambiente. No hay una definición de COV atmosférico aceptada globalmente, aunque hay diferentes definiciones desarrolladas por organismos e instituciones internacionales, desde diversos puntos de vista (Maroni *et al.*, 1995). Por ejemplo, el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, define los COV como 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. En cambio, la OMS define los COV como compuestos orgánicos con puntos de ebullición que oscilan entre 50 y 260 °C, y presión de vapor saturada superior a 133,322 Pa a temperatura ambiente de 20 °C (Zhang *et al.*, 2017).

Su presencia en aire ambiente puede deberse tanto a fuentes antropogénicas como naturales. De hecho, los COV están presentes en la atmósfera desde que la aparición de las plantas y microorganismos posibilitó la conversión de gases procedentes de procesos geológicos en moléculas orgánicas. Desde entonces los COV han formado parte del ciclo del carbono en la biosfera. No obstante, la acción del hombre ha ido modificando gradualmente el balance natural y tipología de COV hasta el punto de que actualmente, y sobre todo tras la revolución industrial de principios de siglo XIX, son patentes los efectos del aumento de las emisiones procedentes de actividades antropogénicas (Gómez, M.C. 2003).

Las concentraciones de COV en aire ambiente pueden tener variaciones significativas, espaciales y temporales, debido a las diversas fuentes de emisión y a diferentes reactividades individuales. Así, pueden estar presentes en la atmósfera desde una parte por millón en volumen (ppmv) en áreas contaminadas, hasta por debajo de una parte por trillón (pptv) en regiones remotas (Blake and Blake, 2003).

Es conocido que los COV pueden causar varios impactos en la salud humana. Uno de estos impactos es que contribuyen a incrementar las concentraciones de ozono troposférico y aerosoles orgánicos secundarios, los cuales resultan en efectos en el sistema respiratorio y cardiovascular (WHO, 2008). No obstante, para los 31 países europeos (incluyendo los 27 estados miembro de la Unión Europea más Suiza, Noruega, Croacia y Turquía) el impacto en salud derivado de Potencial de Oxidación Fotoquímica supone menos del 1% de los daños en salud causados por los COV (Laurent *et al.*, 2014).

La exposición a COV puede causar un amplio rango de efectos adversos directos en la salud que van desde irritación, exacerbación de asma, alergia y efectos respiratorios, hasta cáncer (Lippy and Turner, 1991, Mendell, 2007, Rumchev *et al.*, 2007). Las exposiciones agudas o a corto plazo pueden resultar de actividades como, por ejemplo, fumar, cocinar o repostar gasolina (USEPA, 2010), y las exposiciones crónicas o a largo plazo pueden darse como resultado de emisiones de materiales, uso de limpiadores y ambientadores, emisiones de vehículos y otras fuentes (USEPA, 2011a).

Tal y como se ha indicado con anterioridad, algunos COV son *conocidos carcinógenos* (benceno, 1,3-butadieno, tricloroetileno y formaldehído), otros son *probables carcinógenos* (tetracloroetileno y estireno), y otros *posibles carcinógenos* (tetracloruro de carbono, etilbenceno y naftaleno).

En general, el daño total generado en la salud humana causada por los COV en los países europeos se encuentra entre $5,0 \cdot 10^{-5}$ y $5,0 \cdot 10^{-4}$ DALY/persona (Laurent *et al.*, 2014). Un DALY, es un año de vida en estado de salud perdido, y se puede considerar como la diferencia entre el estatus actual de salud, y la situación ideal en la que toda la población debería vivir en buenas condiciones de salud y capacidad (WHO, 2014).

Si comparamos el impacto en salud de los COV con otros contaminantes, según algunas fuentes, el impacto de concentraciones en ambiente de COV es limitada (Ofstedal *et al.*, 2003, Smargiassi *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2017). Así, sin tener en cuenta las discrepancias metodológicas en el cálculo de DALY, el daño estimado de los COV es relativamente bajo comparado con otros contaminantes, como por ejemplo material particulado, que puede contribuir hasta $0,5-0,8 \cdot 10^6$ DALY en Europa, utilizando los daños per cápita en países europeos reportados (van Zelm *et al.*, 2008; Jantunen *et al.*, 2011; Hänninen and Knol, 2011).

No obstante, hay investigaciones que apuntan que concentraciones en aire ambiente de COV pueden estar asociadas con ratios de mortalidad, tal y como se desprende del estudio realizado con 58.760 residentes de Toronto (de más

de 35 años) para evaluar la asociación entre la exposición a largo plazo a COV y la mortalidad (Villeneuve *et al.*, 2013a). Estas personas fueron seleccionadas en base a información fiscal, y se hizo un seguimiento desde 1982 a 2004. La información sobre la mortalidad fue extraída cruzando la información con la base de datos de mortalidad nacional. Se generaron superficies de regresión en función del uso de suelo para benceno, *n*-hexano e hidrocarburos totales a partir de campañas de muestreo entre 2002 y 2004 y la vivienda de referencia asignada en 1982. Se utilizó la regresión de COX para estimar la relación entre cada COV y las muertes de no accidente, cardiovasculares y de cáncer. Se observó una asociación positiva para cada COV. En modelos de multi-contaminante la relación más fuerte encontrada fue para el benceno y el total de hidrocarburos en relación al cáncer (Villeneuve *et al.*, 2013a).

Asimismo, se ha observado que la exposición a largo plazo a compuestos orgánicos volátiles y a dióxido de nitrógeno, a relativamente bajas concentraciones, está asociada con cáncer de pulmón (Villeneuve *et al.*, 2013b). En este estudio, se utilizaron 445 incidentes de cáncer de pulmón y 948 controles (523 hospitales, 425 población general), en Toronto, Ontario, Canadá, entre 1997 y 2002. Se recopiló información sobre varios factores de riesgo entre los que se incluían el uso de tabaco, la exposición secundaria a humo de cigarrillo, obesidad e historia del cáncer. Se estimó la exposición al benceno, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno utilizando modelos de regresión de uso de suelo. La exposición se relacionó con la dirección residencial para estimar la exposición durante el momento de la entrevista, hasta 10 años de la entrevista y en residencias anteriores. En análisis centrados en los controles basados en la población se encontró una relación entre cáncer de pulmón y el incremento en la concentración media ponderada de benceno en el tiempo ($0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en residencias.

Los COV pueden afectar también a la salud cardiovascular, tal como lo demuestra el estudio DEARS (Detroit Exposure and Aerosol Research Study) desarrollado por la USEPA, y un sub-estudio desarrollado por la Universidad de Michigan. En estos estudios, desarrollados en periodos de verano e invierno entre el 2004 y el 2007 (5 temporadas en total), se determinó la exposición individual a varios COV y se estudió la relación entre éstos y los efectos en la salud cardiovascular en adultos no fumadores. Los resultados sugieren que los COV pueden tener impactos rápidos en el sistema cardiovascular humano, sin embargo, no se conocen con detalle las implicaciones en salud y los mecanismos responsables de los mismos (Shin *et al.*, 2015).

2.2.1.-TIPOS DE FUENTES DE EXPOSICIÓN EXTERIOR

Esta tesis se centra en los COV emitidos habitualmente por fuentes antropogénicas, por ello, no se tienen en consideración los COV de origen biogénico.

En lo que a fuentes antropogénicas de COV se refiere, éstas se pueden dividir entre fuentes estacionarias (principalmente emisiones industriales, incluidas

aquellas que se realizan para la generación de energía), y fuentes difusas en las que se incluyen fuentes móviles como el tráfico rodado (Srivastava *et al.*, 2005; Ramírez *et al.*, 2012).

2.2.1.1. Fuentes estacionarias

En fuentes estacionarias se incluyen instalaciones de combustión de fuel, tales como instalaciones de combustión de carbón, gas y petróleo, así como instalaciones industriales (producción química, refinerías de petróleo, producción de metales, fabricación de cemento, etc.).

La determinación de niveles de COV junto con NO_x y SO₂ en el aire ambiente, sobre todo en áreas industrializadas, es crucial para entender su influencia en la salud humana y en la calidad de aire urbano, así como para identificar las fuentes respectivas de estos contaminantes.

En un reciente estudio (Wu and Xie, 2017), se identificaron la industria del petróleo e industrias asociadas como la fuente de emisión de COV más importante en China, contabilizando el 25,1% y 21,6% del total de emisiones COV de la nación, respectivamente, una contribución mayor que la de vehículos por carretera. Debido a que las industrias del petróleo e industrias asociadas emiten grandes cantidades de COV, hay estudios que se han centrado en la evaluación del riesgo potencial en salud de estas personas con exposición directa de estos COV. (Axelsson *et al.*, 2010; Cirera *et al.*, 2013; Edokpolo *et al.*, 2015; Glass *et al.*, 2000, 2010; Tsai *et al.*, 2004; Tsai and Wendt, 2001; Wong and Raabe, 2000).

Así, está documentado que vivir cerca de complejos industriales petroquímicos puede suponer estar expuestos a concentraciones de COV significativamente superior a los de zonas no afectadas. En algunos casos, se han constatado niveles de algunos contaminantes, como por ejemplo benceno y 1,3-butadieno superiores a los contemplados en las guías ambientales (Thepanondh *et al.*, 2011).

Del mismo modo, en España, más de 9 millones de personas viven a menos de 5 kilómetros de fuentes de emisión de sustancias incluidas en la lista de carcinógenos de la IARC (Fernández-Navarro *et al.*, 2017).

Estos escenarios pueden ser peores en países en vías de desarrollo, donde la gestión de problemas de exposición-salud, en ocasiones no se tiene en cuenta y tampoco se informa a la ciudadanía. En India se ha detectado un incremento en la incidencia de enfermedades respiratorias y cáncer entre población que vive alrededor de los mayores complejos petroquímicos, en el Estado Industrial de Map ta Phut. Además, también se observaron diferencias significativas en biomarcadores funcionales tales como la expresión de la interleuquina 8 que era significativamente superior ($p < 0.01$) y la capacidad de reparación de DNA que era inferior ($p < 0.05$) en residentes expuestos en comparación con los sujetos control. Esto parece indicar una exposición previa a estos dos contaminantes en décadas anteriores (Kampeerawipakorn *et al.*, 2017).

2.2.1.2. Fuentes difusas

El tráfico es la fuente principal de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX), en muchas metrópolis (Lee *et al.*, 2002). Debido a sus cualidades, los BTEX se utilizan en la formulación de fuel, se adicionan también en aviación, en motores de fuel para el control de la autoignición bajo altas presiones y temperaturas. Más de 27,5% de gasolinas con alto nivel de octano constan de compuestos BTEX. Algunos estudios apuntan a que la mayoría de los BTEX de combustible de vehículos se liberan al aire por evaporación de gasolina y combustión, contribuyendo aproximadamente al 90-95% de las emisiones antropogénicas ambientales de BTEX (Bolden *et al.*, 2015).

Las emisiones de vehículos diésel están clasificadas por la IARC (IARC, 2014a) como *carcinógenas para humanos* (Grupo 1) y las emisiones de vehículos de gasolina como *posibles carcinógenas para humanos* (Grupo 2B). Esta clasificación está basada en que hay suficiente evidencia en humanos de la relación entre emisiones de vehículos diésel y cáncer de vejiga urinaria. En el caso de las emisiones de vehículos gasolina, no existe evidencia adecuada en humanos.

Además, según la IARC, en animales de experimentación se ha encontrado suficiente evidencia de carcinogenicidad en las emisiones globales de vehículos diésel. Hay inadecuada evidencia sobre la carcinogenicidad de la fase gas de estas emisiones, pero suficiente evidencia respecto a materia particulada. En lo que a gasolina se refiere, existe inadecuada evidencia sobre la carcinogenicidad de las emisiones globales de vehículos de gasolina, pero existe suficiente evidencia sobre la carcinogenicidad de los condensados de gasolina presentes en emisiones de motores de gasolina. Las emisiones de vehículos contienen, además de los BTEX, COV tales como 1,3-butadieno, formaldehído y acroleína (IARC, 2014a).

A esto hay que añadir que, en el caso del tráfico, las consideraciones espaciales tienen una influencia muy importante en la relación entre las emisiones de vehículos y la exposición resultante en la población a contaminantes primarios. Al contrario que otras fuentes urbanas de contaminación atmosférica, las emisiones de vehículos se dan a nivel del suelo y en la proximidad de zonas densamente pobladas (Su *et al.*, 2015). A escala urbana, una de las importantes consecuencias de este hecho es que el patrón espacial de las emisiones de vehículos tiene espacialmente una alta fracción de inhalación, es decir, cada unidad de emisión lleva consigo una relativamente alta exposición de la población (Apte *et al.*, 2012; Marshall *et al.*, 2005).

En Europa, EEUU y Australia se ha reducido la concentración de benceno en gasolina hasta el 1% del volumen, pero en otras regiones del planeta como Rusia, India, Malasia Emiratos Árabes Unidos, Bangladesh, Arabia Saudí, Egipto, Libia y algunos países africanos se estima que la concentración de benceno se sitúa entre un 3 a 7% del volumen. Hay otros países, como por ejemplo Pakistán, Irán, Irán, Turkmenistán Uzbekistán, Siria y Sudán, en donde no se realiza monitorización de contenidos de benceno y no se han

establecido estándares de concentraciones de benceno en gasolina (Bahadar *et al.*, 2014).

2.2.1.3. Distribución de fuentes

Según EEA, la principal fuente de emisión de COV en el año 2016 fue el uso de disolventes y productos, que contabilizó aproximadamente 50% de las emisiones totales de EEA-33 (ver figura 2.2). Como EEA-33 se incluyen países de EU-28 (incluido Gran Bretaña), los países de EFTA (European Free Trade Association; Islandia, Liechtenstein, Noruega y Suiza) y Turquía. Estas emisiones se han reducido notablemente en el año 2016 debido, sobre todo, al restrictivo marco legal de la Unión Europea con la Directiva sobre Emisiones de Disolventes (1999) y la Directiva sobre pinturas (2004), que ha conllevado la reducción del contenido de disolventes en productos y en las emisiones de industrias que utilizan disolventes (EEA, 2018).

El transporte (tanto el de carretera como no carretera) combinado contribuye aproximadamente a un 10% del total de las emisiones.

Las emisiones de hogares, comerciales e institucionales contribuyen aproximadamente un 15%.

Desde 1990, se ha dado una importante reducción de COV sobre todo de transporte por carretera, y esta reducción supone casi la mitad de la reducción total. Esto ha sido sobre todo debido a la incorporación del convertidor catalítico de tres vías a los vehículos que utilizan derivados del petróleo (gracias a legislación europea sobre estándares de emisiones).

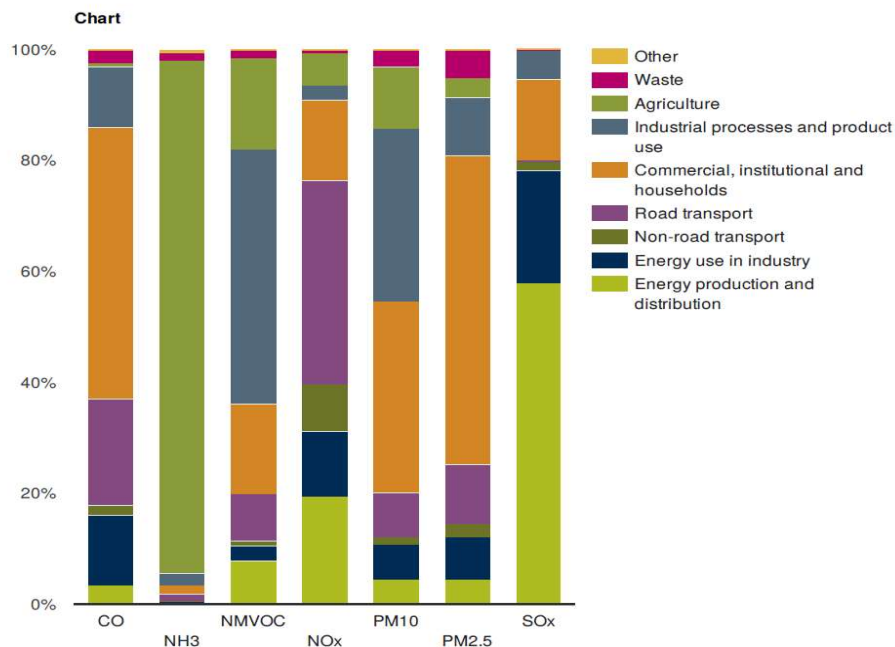


Figura 2.2. Emisiones de los principales contaminantes por grupos de sectores en EEA-33 en 2016. Fuente: EEA, 2018.

2.2.2. EVOLUCIÓN DE LOS COV EN LA ATMÓSFERA

Se puede considerar la atmósfera como un gran reactor, en el que los reactivos producidos por fuentes naturales y antropogénicas y la energía proveniente de la radiación solar hacen que se den gran cantidad de reacciones químicas (Ramón, 2014).

Los principales procesos que experimentan los COV cuando se emiten a la atmósfera son:

- **Dispersión:** Comprende los procesos de difusión y transporte debidos a la turbulencia atmosférica y las circulaciones atmosféricas de masas de aire a escala local y global. Esto provoca una dilución sustancial de las emisiones, al distribuir los COV en diferentes parcelas de aire, dentro de la capa límite atmosférica. Además, la calidad atmosférica de una región puede estar afectada por el transporte de contaminación de otras provincias más distantes o incluso desde otros países (Anenberg *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2014; Verstraeten *et al.*, 2015).
- **Transformaciones físicas:** Engloban procesos tales como la adsorción, o condensación en partículas o disolución en gotas de agua, eliminando COV de la fase gaseosa mediante procesos de equilibrio.
- **Reacciones químicas:** Transforman los COV en moléculas orgánicas e inorgánicas que son sometidas a su vez a procesos de dispersión y transformaciones físicas.
- **Deposición:** Transfiere los COV al suelo y masas de agua por sedimentación lenta o por procesos de lavado más rápido.

El balance entre las velocidades de transformación física, reacciones químicas y deposición define el tiempo de vida de una especie en la atmósfera que, junto con las condiciones de emisión y dispersión, determinan la concentración de cada especie. El tiempo de vida (en base e) de un compuesto es el tiempo que tarda en decaer su concentración hasta $1/e$ sobre su valor inicial (Jacobson, 2002). Los tiempos de vida de los COV van desde unos pocos minutos hasta cientos de días (Parrish *et al.*, 1998). Por ejemplo, el tiempo de vida del benceno en presencia de radical hidroxilo ($[OH]=5 \cdot 10^6 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$) es de 9,6 días, en cambio el de etilbenceno es de 1,6 horas.

Los compuestos cuyos tiempos de vida son del orden de pocos días, se pueden dispersar y acumular a nivel continental mediante el transporte a larga distancia. Las especies que tienen tiempos de residencia del orden de meses se extienden por toda la troposfera y, por difusión, pueden incluso alcanzar las capas bajas de la estratosfera a escala global.

La caracterización de masas de aire contaminadas es una tarea compleja, ya que está afectada por muchos factores tales como los contaminantes emitidos, fuentes de emisión, procesos de mezcla y transporte, transformaciones químicas, efectos topográficos locales, etc. Por ello, es necesario desarrollar medidas de alta resolución temporal de la contaminación atmosférica y sus productos de oxidación, no solo para caracterizar la contaminación

atmosférica sino también para establecer las estrategias de reducción y control adecuadas (de Blas *et al.*, 2019).

2.2.3. HUELLA DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Además del transporte atmosférico físico, el comercio también relocaliza la contaminación y los efectos en salud, porque los bienes se producen en una región y son consumidos en otra región (Zhang *et al.*, 2017).

Generalmente la producción y el consumo se dan con una separación espacial significativa. Existen metodologías de cálculo de impactos en salud de las emisiones debidas al consumo de un área específico. De esta forma determinan qué impacto genera esa área, basado en metodología multidisciplinaria que tiene en cuenta modelos económicos, atmosféricos y epidemiológicos.

Generalmente las áreas en las que se genera la producción tienen niveles más elevados de contaminación que las que les son atribuibles por su consumo. Y, al contrario, las áreas de elevado consumo tienen unos niveles de contaminación que no tienen en cuenta la contaminación generada en la producción de bienes de consumo (como por ejemplo, energía). Así, en el primer caso se da una sobreestimación y en el segundo una subestimación (Zhang *et al.*, 2018a).

Este concepto es importante a la hora de fomentar políticas de control de contaminación atmosférica ya que se introduce el criterio de que no solo somos responsables de los niveles de contaminación existentes en el área en el que vivimos sino también en las áreas de producción de los bienes que consumimos.

2.2.4. FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN LA CAPV

La CAPV cuenta con un importante desarrollo industrial que, junto con la alta densidad de población, hace que generalmente los núcleos urbanos estén muy cerca de instalaciones industriales de cierto peso en cuanto a emisiones.

Las empresas sujetas a la Directiva IPPC (Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación) deben declarar sus emisiones contaminantes para inclusión en el Registro Europeo de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (E-PRTR). En este registro se recogen más de 91 contaminantes y 65 actividades económicas y se actualiza anualmente.

Se han consultado los datos del Registro Vasco de emisiones y fuentes contaminantes del 2016, EPER Euskadi / E-PRTR (<http://www.euskadi.eus/registro-vasco-de-emisiones-y-fuentes-contaminantes-del-2016-eper-euskadi-e-prtr/web01-a2inginp/es/> Último acceso: mayo 2019). También se ha consultado el E-PRTR del Ministerio de Transición Ecológica (MITECO) (<http://www.prtr-es.es/informes/seriespollutant.aspx> Último acceso: mayo 2019).

En general, los contaminantes reportados en ambos son los mismos, salvo para los casos del estireno y formaldehído (que solo se han encontrado en la base de Gobierno Vasco) y tolueno y xilenos totales (que solo se han encontrado en la base de MITECO). En el Registro Vasco hay dos entradas para Compuestos Orgánicos Volátiles, una con esta misma denominación y otra como Compuestos Orgánicos Volátiles No Metánicos (NMCOV). Asimismo, se ha encontrado algún dato no coincidente en las dos bases, por ejemplo, en 2016 en E-PRTR de MITECO hay reportadas 8.058 kg/año de benceno y en el de País Vasco 7.325 kg/año. Este hecho nos afirma en nuestra estrategia de trabajo final, basada en utilizar datos reales de concentraciones en ambiente siempre que sea posible, en vez de recurrir a estimaciones basadas en emisiones de COV individuales o totales y a aplicar posteriormente modelos, pues a la incoherencia detectada en algunos datos de emisiones se une la propia incertidumbre inherente a la modelización.

Se ha utilizado el Registro Vasco ya que el desglose de datos al que se puede acceder es mayor. En cuanto a las dos denominaciones de COV se refiere, se ha utilizado el de NMCOV porque correlaciona mejor con el registro de MITECO (ver tabla 2.1).

La evolución de COV (NMCOV en el Registro Vasco) reportados entre 2013 y 2016 ha sufrido un incremento de las cantidades emitidas de un 13,6% (ver figura 2.3). El número de instalaciones, en cambio, ha disminuido 6,4%. Hay ocho instalaciones (nueve en el año 2014), que superan las 100 toneladas/año.

Tabla 2.1. Emisiones de COV declaradas en E-PRTR por la CAPV entre los años 2013 a 2016.

Año	kg/año COV	Nº instalaciones totales	Nº instalaciones con emisiones superiores a 1 t/año	Nº instalaciones con emisiones superiores a 100 t/año
2013	4.996.462	149	78	8
2014	5.515.143	139	77	9
2015	5.696.789	134	64	8
2016	5.676.593	139	73	8

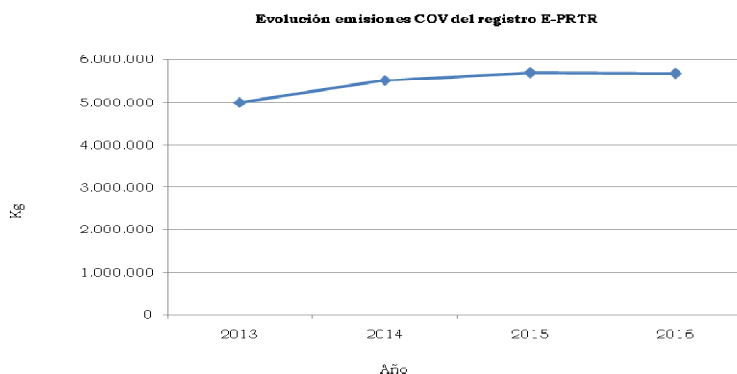


Figura 2.3. Evolución de emisiones de COV declaradas en E-PRTR por la CAPV entre los años 2013 y 2016.

A nivel europeo, en 2016, las emisiones de COV tanto de los 33 países de la EEA como de los 28 de la EU han reducido a la mitad los niveles de 1990. Solamente Hungría y Noruega reportan emisiones superiores a sus techos de emisión (EU, 2019).

En la CAPV, también se declaran de forma individual determinados COV tales como benceno, formaldehído, naftaleno, tetracloroetileno, tricloroetileno, cloruro de vinilo y estireno.

Tabla 2.2. Registro E-PRTR correspondiente a CAPV para el año 2016.

Registro E-PRTR CAPV	2016
Contaminante	kilos/año
Benceno	7.525
Cloruro de vinilo	12.089
Formaldehido ¹⁾	988
Naftaleno	20
Tetracloroetileno	379
Tricloroetileno	365
Estireno ⁽²⁾	55

Se observa una disminución importante, de más del 28%, para las emisiones de benceno del año 2013 a 2016.

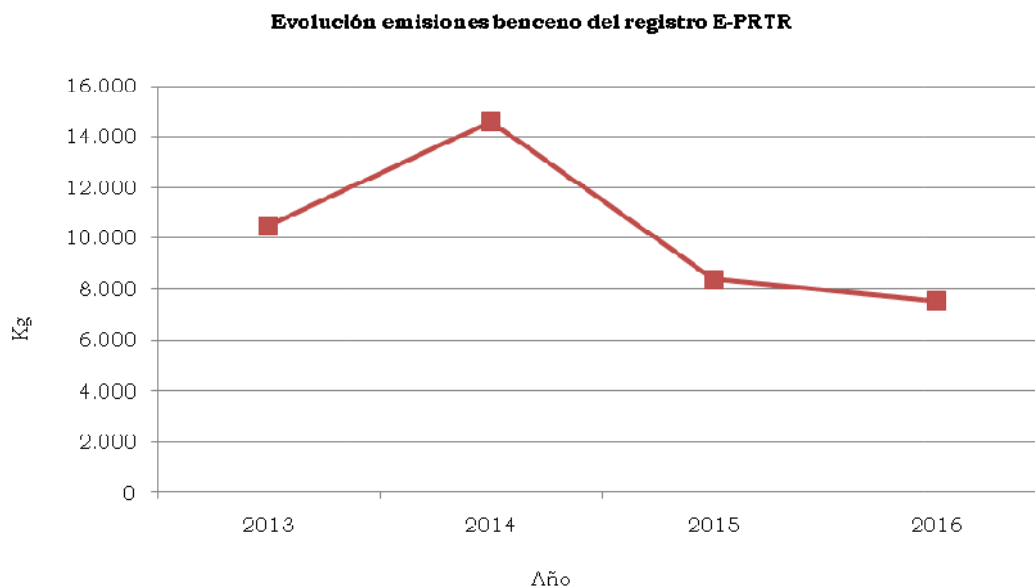


Figura 2.4. Evolución de emisiones de benceno declaradas en E-PRTR por la CAPV entre los años 2013 y 2016.

Respecto a la CAPV, la actividad industrial del área de Bilbao incorpora instalaciones en el campo de energía, ingeniería química, fabricación de vehículos o metalurgia. Asimismo, hay que subrayar que el de Bilbao es uno de los puertos más importantes del Atlántico. Las instalaciones de tratamiento

de residuos también pueden emitir COV, como también pueden hacerlo las plantas de valorización energética y las de compostaje a escala industrial (Domingo and Nadal, 2009).

Las emisiones declaradas de COV (epígrafe NMVOC en el E-PRTR) de instalaciones de Bilbao en 2016 son 14.167 kg/año (incluyen solo un vertedero y una planta de valorización energética de residuos). No obstante, cabe constatar que el término municipal se encuentra en el área de influencia de numerosas instalaciones industriales que están ubicadas en otros municipios.

En el área de Vitoria-Gasteiz, en el registro E-PRTR del 2016 se declaran 1.669.504 kg/año de COV. Existen instalaciones siderúrgicas, de galvanizado, automoción, laminación e instalaciones de depuración de aguas residuales, entre otros.

En Donostia-San Sebastián hay declarados para ese mismo año 4.745 kg/año de COV. En este caso la declaración corresponde a la única instalación de fabricación de cemento del municipio. No obstante, cabe señalar que el municipio se encuentra, dependiendo de las condiciones meteorológicas, en el área de influencia de las instalaciones de otros municipios, como por ejemplo Hernani, tal y como se desprende del estudio sobre medidas continuas de compuestos azufrados como trazadores en quejas de olor (de Blas et al., 2017). Las emisiones de COV reportadas de instalaciones de Hernani al E-PRTR en 2016 ascendieron a 620.709 kg/año.

Además, hay otro tipo de actividades que no están afectadas por la reglamentación IPPC que pueden emitir relevantes cantidades de COV, como pueden ser talleres industriales y comerciales, pymes, estaciones de servicio y aeropuertos.

Asimismo, debida a la alta densidad de población de las áreas metropolitanas, las emisiones de tráfico pueden ser muy importantes.

2.2.5. RELACIÓN ENTRE CONTAMINACIÓN INTERIOR Y EXTERIOR

Existe gran cantidad de bibliografía sobre la relación de contaminación exterior e interior y los resultados recogidos en la misma son muy variados.

De Blas *et al.* realizaron un análisis simultáneo de datos que permitió clasificar los COV en función de su fuente principal. En este estudio se observa que algunos son emitidos únicamente por fuentes interiores (1-penteno, 2-metilpentano, n-hexano, metilcilopentano, benceno, 1-hepteno, 2,2,4-trimetilbenceno y tetracloroetileno) y otros por fuentes exteriores (n-heptano, alcanos C8 excepto trimetilpentano y aromáticos C9). Otros, como el tolueno, se emiten tanto por fuentes interiores como exteriores. El isopreno presenta patrones que indican que su fuente principal de emisión interior podría ser el aire exhalado por las personas que ocupan el edificio. Algunos halocarbonos, como por ejemplo el tricloroetileno, tetracloroetileno y el

tetracloruro de carbono, pueden ser generados por el uso en ambientes interiores de productos que contienen lejía clorada (de Blas *et al.*, 2012).

Se ha observado que la exposición a compuestos orgánicos relacionados con el tráfico (1-3 butadieno, acetaldehído, benceno, m&p-xileno y tolueno) podría ser inferido utilizando concentraciones en aire ambiente exterior (Stocco *et al.* 2008).

Algunos estudios apuntan a que las fuentes exteriores contribuyen sobre todo al riesgo por benceno, etilbenceno y tetracloruro de carbono, mientras que en las fuentes interiores dominan otros compuestos (Du *et al.*, 2014).

El área en el que se ubique la vivienda también tiene incidencia. Massolo *et al.*, estudiaron muestras de ambiente interior (escuelas y viviendas) y exterior en áreas urbana, industrial, semirural y residencial de la región de la Plata, Argentina, durante 3 inviernos con monitores pasivos 3M. Los resultados muestran diferencias significativas en concentraciones y distribución entre muestras en áreas urbanas, semirurales y residenciales, en las que predominan los COV de origen interior, y muestras de COV en áreas industriales, en las que cobran mayor influencia los niveles exteriores. El peso del tráfico fue determinado como una de las fuentes principales de COV exterior con cocientes de benceno/tolueno cercanos a 0,5. En ambientes interiores, los alcanos C9-C11, tolueno y xileno fueron los dominantes y provenían de actividades humanas. En contraste, en áreas industriales se observaron mayores concentraciones de hexano, heptano y benceno en ambiente exterior (Massolo *et al.*, 2009).

Villanueva *et al.*, estudiaron 29 compuestos orgánicos incluyendo compuestos carbonílicos, alcanos, hidrocarburos aromáticos y terpenos en 22 hogares, haciendo las correspondientes medidas exteriores en la ciudad más industrializada de la Península Ibérica, Puertollano, y concluyeron que el ratio entre concentraciones en interior y exterior de formaldehído/acetaldehído es de 1,3 (típico de áreas urbanas) y el de benceno/tolueno es de 0,58 (0,5 para emisiones de tubo de escape) para el periodo de muestreo (mayo a junio de 2011). Lo cual viene a indicar que, en este caso, la influencia de la industria petroquímica no es tan importante como se esperaba por los resultados de estudios anteriores (Villanueva *et al.*, 2015).

Se ha observado también que las medidas de concentraciones exteriores subestiman la exposición global. Kanchi *et al.*, han analizado concentraciones de COV personales tanto durante exposición en interiores como exteriores en 50 adultos no fumadores de Windsor, Ontario, durante el invierno y verano de 2005. Tuvieron en cuenta solo COV carcinógenos (tanto los conocidos, probables y posibles según clasificación de IARC y/o USEPA) sobre el límite de detección en más del 89% de muestras en interior, en verano y en invierno. Los 13 contaminantes que cumplían este criterio fueron benceno, 1,3-butadieno, tetracloroetileno, acetaldehído, bromodiclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,4-diclorobenceno, etilbenceno, isopreno, naftaleno y estireno. En este estudio se constató que las mediciones de concentraciones exteriores no proporcionan una buena estimación de la

exposición personal, sino que suponen una subestimación, salvo para el caso del tetracloruro de carbono. El estudio apunta, asimismo, que hay diversidad de patrones en cuanto a riesgo personal, por lo que este aspecto debería ser investigado con mayor detenimiento (Kanchi et al., 2015).

2.3. COV EN AMBIENTES INTERIORES

Los COV son contaminantes ubicuos en ambientes interiores, y aunque no es objeto de estudio en esta tesis, no se puede obviar que los niveles de COV en ambientes interiores pueden contribuir significativamente a los efectos en salud. En las Guías para la Calidad del aire Interior de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2010) se recomienda con énfasis, reducir la exposición en interiores a algunos contaminantes, entre los que se encuentran el benceno, tricloroetileno, tetracloroetileno, formaldehído y naftaleno.

En los países desarrollados la población pasa más del 90% de su tiempo en interiores, por lo que además de la evaluación de contaminación en exteriores, es necesario realizar la evaluación de ambiente interior (de Blas *et al.*, 2012).

2.3.1. FUENTES DE CONTAMINACIÓN INTERIOR

Los COV generalmente presentan concentraciones superiores en ambiente interior con respecto al exterior, y es necesario realizar la monitorización de estas concentraciones (de Blas *et al.*, 2012).

En cuanto a fuentes interiores se refiere, éstas son numerosas, y entre ellas se encuentran los productos de limpieza, de cocina, calefacción, barnices, pinturas, ordenadores, fotocopiadoras e impresoras. Otra de las fuentes a tener en cuenta son los paneles de madera y las coberturas de suelos de vinilos, sobre todo en viviendas recién construidas (Barro *et al.*, 2009; Destailats *et al.*, 2008; Jia *et al.*, 2008; Wu *et al.* 2011).

El tabaco es una fuente importante de emisión de COV en interiores. Así, el que se fume o no dentro de un hogar o establecimiento, tiene un impacto importante sobre la calidad del aire. Este hecho se refleja en el estudio desarrollado por Parra et al., (Parra *et al.*, 2008) antes de la prohibición de fumar tabaco, en establecimientos de Pamplona, Navarra. En este estudio se determinó que la calidad del aire en estos establecimientos era función, sobre todo, de las fuentes de contaminación interiores. Solo en cafés de no fumadores estaban los niveles interiores de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno significativamente correlacionados con los niveles respectivos de ambiente exterior.

Afortunadamente, la mayor exposición a COV de fuentes interiores es por combustión, limpieza en seco, pinturas, pegamentos, disolventes y materiales nuevos de construcción, así como productos de cuidado personal y desodorantes, los cuales pueden ser controlados implementando simples medidas (Dales *et al.*, 2008). Por ejemplo, los ambientadores y perfumes pueden ser fácilmente sustituidos, y las filtraciones de COV de garajes

adyacentes pueden mitigarse vigilando la combustión de vehículos (Cakmak *et al.*, 2014)

La edad de la vivienda es también importante. Jo *et al.* estudiaron las diferencias en concentraciones de benceno y naftaleno entre diversos microambientes en Corea del Sur. Constataron que, los niveles de concentración de naftaleno de interior de viviendas son similares, tanto en viviendas nuevas como viejas, pero no así los niveles de benceno que son superiores en viviendas nuevas (Jo, W.K.& Lee, J.H., 2011).

2.3.2 VARIABILIDAD EN CONCENTRACIONES INTERIORES

En los límites de grandes aglomeraciones urbanas, las variabilidades intraurbanas son, en general, mayores que las variabilidades interurbanas o incluso entre países de la misma zona climática (Sarigiannis *et al.*, 2011). Para exposición en interiores, la variabilidad está dominada por la variabilidad entre viviendas, más que por la variabilidad estacional, de vecindario o de forma de medición (Jia *et al.*, 2012).

Un factor a tener en cuenta es la proporción de ventilación ya que tiene gran efecto sobre las intrusiones de contaminantes exteriores especialmente en áreas urbanas e industriales (de Blas *et al.*, 2012) o la dispersión de contaminantes interiores.

La estacionalidad puede no tener efecto en los coeficientes de mezcla en interiores, pero se han encontrado valores más elevados en los meses de invierno que en los de verano, seguramente debido a que en estos meses la ventilación es menor que en verano (Schlink *et al.*, 2010).

En lo que a evolución de niveles a lo largo de los años se refiere, las evidencias muestran que los niveles de COV en hogares han disminuido de 2 a 5 veces en las pasadas 2 décadas, a excepción del estireno. A pesar de este hecho, se ha encontrado evidencia que sugiere que existen efectos en la función respiratoria a concentraciones actuales de COV (Zhu *et al.*, 2013).

Algunos de los factores a tener en cuenta para determinar la exposición interior son las condiciones de vivienda, patrones de actividad en los diferentes microambientes y el uso de determinados productos (Reina *et al.*, 2014).

2.3.3. INCIDENCIA EN SALUD POR LA EXPOSICIÓN INTERIOR

La exposición a contaminación atmosférica interior puede tener efectos adversos en la respiración, tal como lo indican la asociación entre los niveles de algunos COV y la disminución en la función pulmonar observada por Cakmak *et al.* Entre 2009 y 2011 estudiaron 84 casos de exposición interior y efectos en salud en Canadá, y se observó que niveles elevados de contaminación atmosférica interior estaban asociados con reducciones significativas de función pulmonar, sobre todo en el caso de benceno,

naftaleno y estireno. Se observó que este efecto era más acusado para menores de 17 años (Cakmak *et al.*, 2014).

También se ha observado asociación entre niveles de benceno y estireno en interiores, e incremento de riesgo de infecciones de vías aéreas en bebés de 6 semanas (Diez *et al.* 2000), así como relación entre el etilbenceno y el tolueno y asma diagnosticado médicamente (Rumchev *et al.*, 2004).

Generalmente, las evaluaciones de riesgo indican que el riesgo carcinógeno en interiores es superior al 10^{-6} de umbral de riesgo aceptable. Para los efectos no cáncer, habitualmente no se alcanzan los umbrales de riesgo salvo para el formaldehído (Sarigiannis *et al.*, 2011).

En estudios de evaluación de riesgo en ambientes interiores, se ha concluido que, utilizando los factores de potencia de cáncer de la OEHHA, el riesgo incremental que se deriva del benceno está en el orden de 10^{-4} para muchos países, seguido por el formaldehído (riesgo en el orden de 10^{-5}). Sin embargo, utilizando los factores de la USEPA el riesgo por formaldehído es más importante que el del benceno. Es decir, que la elección de los factores de potencial carcinógeno puede modificar la prioridad del control de contaminantes (Sarigiannis *et al.*, 2011).

Aunque la exposición a COV para la mayoría de las personas está por debajo de los valores guía para efectos agudos y crónicos, un subgrupo de la población experimenta exposiciones mucho mayores, que pueden exceder los valores guía basados en riesgo (Su *et al.*, 2012; Su *et al.*, 2013). Por ejemplo, en el National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES), desarrollado en EEUU, se estima que el exceso de riesgo de cáncer de toda la vida es de 10^{-4} para el 10% de los adultos debido a la exposición al benceno y para el 16% debido al cloroformo (Jia *et al.*, 2008).

2.4. EXPOSICIÓN DURANTE MOVILIDAD (COMMUTING)

Los hábitos diarios tienen mucha importancia en cuanto a exposición. Así, además del tiempo que se pasa en ambientes exteriores o interiores, y los niveles de contaminantes existentes en ambos, es muy importante tener en cuenta la exposición durante el trayecto al trabajo, centro escolar etc. Cada vez se dedica más tiempo a esta actividad, sobre todo en entornos metropolitanos en los que los niveles de contaminación son relativamente elevados, ya que se encuentran cerca de la principal fuente de emisión en ciudades, que es el tráfico vehicular.

Además de la duración del trayecto, es importante considerar el modo de transporte, ya que la exposición no solo se da cuando se viaja en vehículos a motor, sino también en el metro, tren, autobús o, por ejemplo, en bicicleta. En este último caso, hay que tener en cuenta que el volumen inhalado es, además, superior al que se inhala habitualmente en situación de reposo, con lo cual la exposición al contaminante es mayor.

En lo que a transporte ferroviario se refiere, se ha constatado que concentraciones de COV como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, estireno, formaldehído, acetaldehído y acetona varían en función del modelo del tren, diferencias en el tamaño del carruaje y el sistema de ventilación. El tipo de materiales utilizados en la fabricación de los vagones es también muy importante, pudiendo haber concentraciones hasta dos veces mayores en función del tipo de pintura de recubrimiento utilizado (Gong *et al.*, 2017). Según los niveles aceptables propuestos por la OMS (entre $1,10^{-6}$ y $1,10^{-5}$), el riesgo de carcinogenicidad para la vida de los viajeros de metro es ligeramente superior al nivel aceptable en Shanghái ($8,5 \cdot 10^{-6}$ - $4,8 \cdot 10^{-5}$). Además, se encontró que factores tales como el número de usuarios en el vagón tienen un impacto importante, ya que se constató que incrementos en el número de viajeros de 40 a 200 se correspondían con incrementos de acetona y acroleína de 7,71 a 26,28 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Gong *et al.*, 2017).

2.5. SUBPOBLACIONES SENSIBLES; VULNERABILIDAD Y VARIACIONES EN PATRÓN DE ACTIVIDADES

El efecto adverso de la exposición no solo depende de las características de la exposición sino también de la vulnerabilidad del receptor. La vulnerabilidad se refiere a las características de los individuos que hacen que tengan un incremento en el riesgo de un efecto adverso (USEPA, 2005).

La vulnerabilidad incluye tanto la susceptibilidad biológica (es decir, edad, sexo, predisposición genética, condiciones de salud preexistentes) así como la exposición diferenciada. También puede incluir estresores externos de origen socioeconómico o sociopolítico como, por ejemplo, desigualdades estructurales económicas y estresores psicosociales (USEPA, 2016).

2.5.1. SUSCEPTIBILIDAD BIOLÓGICA

Durante ciertas etapas de la vida (como puede ser el desarrollo fetal), pueden predominar determinadas rutas de exposición, lo cual puede potenciar los efectos adversos (USEPA, 2016).

Algunos grupos como, por ejemplo, personas mayores, niños y niñas, mujeres embarazadas, así como personas con enfermedades subyacentes, como por ejemplo asma, pueden tener un mayor riesgo y pueden desarrollar efectos más severos en salud rápidamente, después de la exposición al contaminante (WHO, 2016 b).

Así, el impacto en salud puede estar más acentuado para determinados grupos de población sensibles. Por ejemplo, en un estudio realizado en hogares franceses (Bentayeb *et al.*, 2013) se encontró que la asociación entre falta de aliento y vivir en domicilios con elevada concentración de tolueno y o-xileno, es estadísticamente significativa para personas mayores, pero no para el resto de la población. El envejecimiento está asociado con el declive de las defensas inmunológicas, la función respiratoria y la predisposición a

infecciones respiratorias. Debido a esta fragilidad, las personas mayores son más susceptibles a los efectos de la contaminación, y en especial de la contaminación en interiores que el resto de la población (Boita, *et al.*, 2006). Además, la población mayor está más expuesta a la contaminación interior, debido a que, en general, pasan más tiempo en interiores que el resto de la población (WHO, 2019).

Otro de los subgrupos sensibles, al menos para determinados COV, es el de los menores. Así, en la reciente revisión realizada por IARC de su valoración sobre el benceno, se ha añadido que, además de evidencia sobre asociación entre exposición y leucemia mieloide aguda en adultos, hay asociación positiva de que la exposición a benceno puede causar en menores también leucemia mieloide aguda, linfoma no-Hodgkin, leucemia linfocítica crónica, mieloma múltiple y leucemia mieloide crónica (IARC, 2018).

Por otro lado, Lertxundi *et al.*, no encontraron asociación entre la exposición a benceno y el desarrollo neuronal de los bebés, aunque sí para el material particulado y los óxidos de nitrógeno, en un estudio sobre el desarrollo cognitivo y psicomotor en bebés de hasta 15 meses por exposición a material particulado, óxido de nitrógeno y benceno durante el embarazo, (Lertxundi *et al.*, 2015).

2.5.2. DIFERENCIAS EN EXPOSICIÓN

La **ubicación** del lugar de residencia, del lugar de trabajo etc. es muy importante a la hora de determinar la exposición, ya que los peligros ambientales y la exposición pueden variar en relación a la localización. Por ejemplo, la población rural, urbana o suburbana tiene características únicas que pueden influir en la exposición ambiental. Es decir, la cercanía a instalaciones contaminantes, carreteras principales, la edad y la condición de las viviendas, necesidad de movilidad al trabajo etc., son factores determinantes en la exposición. Las actividades humanas y el entorno construido contribuyen a diferencias geográficas en cuanto a exposición ambiental (USEPA, 2016).

En lo que a ubicación se refiere, se ha observado a partir de emisiones reportadas al sistema E-PRTR-IPPC, y resultados de estudios epidemiológicos basados en datos de registro, que en ciudades situadas cerca de fuentes industriales de contaminación hay mayor riesgo de mortalidad por cáncer que en áreas no industrializadas, aunque es difícil separar el efecto de las emisiones industriales de los efectos de otros tipos de exposición (Fernández-Navarro *et al.*, 2017).

Además, se ha observado que la variabilidad espacial de COV ligados al tráfico (especialmente BTEX), NO₂, y en menor medida O₃ en áreas urbanas, es muy alta en lo que a calles concretas se refiere. Esta variación es más importante que la variación intra-urbana a estos compuestos. Además, la variación a escala de calle es mayor durante el periodo cálido del año para BTEX y NO₂, mientras que para el O₃ se da el caso contrario (Vardoluakis *et al.*, 2011).

Se ha observado que los **factores socioeconómicos y demográficos** afectan significativamente a los patrones de actividad de la población, por lo que pueden influenciar la exposición personal a la contaminación atmosférica (McCurdy and Grahman, 2003; Edwards *et al.*, 2006; Jurvelin *et al.*, 2001; USEPA, 2016; Zhu *et al.*, 2017).

Sexton *et al.*, 2007 y Liu *et al.*, 2007, indicaron que existe relación entre la exposición total a COV y los patrones de actividad-tiempo para la población adulta de diversas áreas urbanas de EEUU. Los estudios del NHANES, National Health and Nutrition Examination Survey, proporcionan una información excelente y única para correlacionar exposición personal a COV con factores socioeconómicos, demográficos, de viviendas y actividades de tiempo para la población de EEUU en general. Entre los factores que se han tenido en cuenta se encuentran la edad, género, educación, raza/etnia, y el volumen de ingresos de la familia frente al umbral de pobreza. También se ha tenido en cuenta el estatus de fumador o no, mediante análisis en sangre.

En este caso, el efecto de la **edad** solo se ha observado para la exposición al cloroformo con correlación significativamente negativa, lo cual indica que los participantes más jóvenes tenían mayor exposición al cloroformo.

Asimismo, se han observado diferencias en exposiciones personales a benceno, etilbenceno, *o*-xileno, *m&p*-xileno **según género**; los hombres tienen, en general, una exposición superior a las mujeres. Diversos estudios reportaron similares hallazgos de diferencia entre géneros, en exposición a aromáticos relacionados con el tráfico (etilbenceno, *o*-xileno y *m&p*-xileno) en el estudio EXPOLIS en Europa (Edwards *et al.*, 2006, Kuenzi *et al.* 2004). Sin embargo, no encontraron una diferencia significativa entre géneros para la exposición al benceno (Wang *et al.*, 2009).

Schweizer *et al.*, 2007 observaron en el estudio EXPOLIS que los hombres pasan menos tiempo en el hogar que las mujeres, y que los hombres tienden a trabajar fuera de casa (Wang *et al.*, 2009) lo cual tiene impacto en la exposición global a COV.

Además, Graham y McCurdy (Graham and McCurdy, 2004) sugieren que la edad y el género son atributos de primer orden para identificar cohortes con diferencias estadísticas significativas, con respecto al tiempo empleado fuera, dentro, y en vehículos, analizando la base de Datos de Actividades Humanas Consolidada de la USEPA. En este estudio, desarrollado en EEUU, se encontró que los hombres emplean significativamente más tiempo en el trabajo o estudiando que las mujeres (media masculina; 10:37 horas, media femenina 7:57 horas). Por otro lado, los hombres también permanecieron más tiempo fuera que las mujeres (media masculina 10:40 horas, media femenina: 6:84 horas) durante el periodo del estudio. Este hecho sugiere que, los hombres emplean más tiempo trasladándose al trabajo, lo cual resulta en exposiciones mayores a COV aromáticos ligados al tráfico. No se observaron, diferencias significativas en relación al género para la exposición al tolueno, y las otras tres sustancias cloradas (cloroformo, PERC, y PDB) (Wang *et al.*, 2009).

La **raza/etnia** puede tener incidencia en la exposición. En el estudio se observaron niveles de exposición al benceno y a las tres sustancias cloradas distintas en distintos grupos étnicos. Una de las causas para esta diferencia en exposición, era que los habitantes de zonas rurales tendían a ser de raza caucásiana, frente a población México-americana y afroamericana, que no tenían habitualmente residencia en zona rural. En el caso de EEUU, una de las fuentes importantes de cloroformo es el agua tratada con cloro, por lo que los residentes de zonas rurales, al tener habitualmente agua de manantiales propios, tenían una menor exposición al cloroformo (Wang *et al.*, 2009).

No se encontró esta diferencia en lo que se refiere al uso de bolas de alcanfor y ambientadores (Wang *et al.*, 2009). No obstante, en otros casos se ha observado incremento en niveles interiores de naftaleno en hogares que utilizan bolas de alcanfor, y en menor medida en hogares que utilizan otro tipo de repelentes antipolillas (Wang *et al.*, 2017).

El uso de ambientadores en vehículos, también es un aspecto a tener en cuenta, porque es una fuente de exposición importante (Wang *et al.*, 2009).

En lo que a **educación** se refiere, se observaron niveles de exposición al benceno y tetracloroetileno en relación a diferentes niveles de educación de los participantes. Los participantes con niveles educativos inferiores tenían mayor exposición al benceno, que los que tenían estudios de bachillerato o superiores. Estas diferencias pueden tener que ver también con el grupo étnico, ya que encontraron diferencias en niveles educativos entre los diversos grupos étnicos (Wang *et al.*, 2009). En cuanto al tetracloroetileno, sin embargo, se observó una exposición mayor en participantes con mayor nivel de educación, asociado al uso de servicio de lavandería en seco (Wang *et al.*, 2009).

Respecto al volumen de **ingresos**, se encontraron correlaciones significativas entre ingresos y la exposición a benceno, cloroformo y PERC. Para el benceno y cloroformo, los ingresos por debajo del límite de pobreza tienen una correlación negativa con la exposición, lo cual indica que los participantes de familias con menores ingresos tienen mayor exposición. Por el contrario, la pobreza tiene una correlación positiva con la exposición al PERC, es decir, familias con mayores ingresos tienen mayor exposición. Los ingresos familiares, están, a menudo, significativamente asociados con la raza/etnia (Wang *et al.*, 2009).

El **tabaquismo** es otro de los factores importantes, en relación a los patrones de exposición. Se observaron diferencias en cuanto a la exposición al benceno, etilbenceno, m-p-xileno y tetrafluoretileno entre los fumadores y no fumadores, lo cual es bastante lógico si se tiene en cuenta que, los tres primeros son componentes comunes del humo del tabaco. Sin embargo, los fumadores tenían una exposición inferior a tetrafluoretileno (Wang *et al.*, 2009).

Para la exposición al benceno, el factor de exposición principal identificado son las condiciones de ventilación de la vivienda ya que dejando las ventanas

abiertas disminuía la exposición. Esto concuerda con que habitualmente, la fuente principal de exposición al benceno es de interior (Wang *et al.*, 2009).

Para el tolueno, etilbenceno, o-xileno y m&p-xileno, el factor principal de exposición son las actividades relacionadas con el uso de disolventes (pinturas, limpia brochas, decapantes). Como los cuatro productos son componentes comunes de disolventes orgánicos, las exposiciones más altas se dan cuando se utilizan este tipo de productos (Wang *et al.*, 2009).

Otro de los factores importantes identificados fue el hecho de fumar, y el hecho de si el garaje de la casa estaba anejo a la vivienda, horas empleadas en el trabajo o en la escuela, y el repostar combustibles. En hogares con garajes anexos, la exposición a BTEX se incrementa. No es de esperar que haya exposición significativa por este motivo en el ámbito de la tesis, porque el número de viviendas unifamiliares con garaje anexo no es muy habitual.

En el caso del cloroformo, el principal factor de exposición fue la ubicación de la vivienda. Asimismo, el número de horas que se permanece en la vivienda tiene una correlación significativamente positiva. Esto se puede explicar por la diferencia de horas empleadas en interiores y, por lo tanto, el mayor uso de agua de grifo, lo cual resulta en una mayor exposición al cloroformo. El dejar las ventanas abiertas disminuye significativamente la exposición al cloroformo.

En el caso del tetrafluoretileno el uso de sistema de lavado en seco (visitas a lavanderías y el llevar ropa lavada en seco).

Como conclusión de este estudio, Wang *et al.*, determinan que cloroformo y tetracloroetileno se encuentra relación con factores sociodemográficos de raza/etnia e ingresos familiares. Esto es debido, sobre todo, a la asociación de los siguientes pares raza/etnia y residencia urbana, raza/etnia, y uso de ambientado en el coche, ingreso familiar y uso de servicios de limpieza en seco, que pueden afectar la exposición a cloroformo, 1,4-diclorobenceno y a tetracloroetileno respectivamente.

Para los BTEX, los factores más influyentes son las características de las casas (el dejar las ventanas abiertas y el tener un garaje anexo), las actividades personales relacionadas con el uso de combustibles y productos relacionados con disolventes. Asimismo, se encontraron diferencias significativas en la exposición a los BTEX en relación al género debido a la asociación de diferencias significativas en el tiempo empleado en el trabajo/escuela y en exterior (Wang *et al.*, 2009).

Fernandez-Samoano & Tardon no han observado una relación clara entre educación y la clase social en un estudio llevado a cabo en Asturias, en el marco del Proyecto Infancia y Medio Ambiente, para partículas, NO_x y benceno. Según este estudio, la relación es más clara con el área residencial que no siempre va parejo a la educación y clase social (Fernandez-Samoano & Tardon, 2014).

Las diferencias en exposición descritas en este apartado son muy específicas de cada país o región, por lo que sería interesante determinar la exposición total a COV que se da en la CAPV, según los diversos subgrupos de población.

2.5.3. EXPOSICIÓN LABORAL

Además de las ocupaciones tradicionales que pueden dar lugar a exposición laboral (trabajo en industrias petroquímicas, siderúrgicas, químicas, de fabricación de productos farmacéuticos, laminación de madera y plástico, etc.), existen nuevas ocupaciones que llevan aparejada exposición a COV, ya que numerosos procesos productivos pueden implicar emisiones de COV. En este apartado nos vamos a centrar más en este segundo tipo de exposición, ya que son los que se encuentran menos descritos.

Entre las exposiciones laborales emergentes se encuentra la corriente de residuos eléctricos y electrónicos (e-residuos), actualmente una de las que más está creciendo (crecimiento de alrededor de 4% al año) del total de residuos peligrosos. La mayoría de las partes de los equipos eléctricos y electrónicos, especialmente las partes esenciales y partes de circuitos, se suelen desmantelar y reciclar. Sin embargo, varios compuestos tóxicos en los e-residuos pueden terminar en aire, agua o suelo, pudiendo causar daños a la salud humana de los trabajadores y al medio ambiente, durante las tareas de reciclado. Los principales contaminantes en los procesos de desmantelamiento de los e-residuos son los metales pesados y los COV (An *et al.*, 2014).

Además de la exposición a emisiones de determinados procesos productivos, hay que tener en cuenta que hay profesiones que suponen una exposición a emisiones difusas. Como una de las fuentes principales de COV es el tráfico, aquellas personas que trabajan en cercanía de carreteras con gran intensidad de vehículos presentarán una mayor exposición laboral. Ocupaciones como la de policía o personas que trabajan en peajes de autopista, tienen mayor exposición a las emisiones de tráfico y, por lo tanto, a los derivados del tráfico. Se ha estudiado la exposición a benceno en el cuerpo de policía de Parma (Italia), observándose valores de 0,28 a 9,53 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Bono *et al.*, 2003). Otros estudios apuntan a niveles elevados de otros contaminantes como, por ejemplo, el formaldehído y el acetaldehído (Kanjanasiranont *et al.*, 2016).

La exposición en trabajadores de Estaciones de Servicio es una de las más importantes, ya que se exponen a COV tanto de vehículos como de evaporación del combustible. A menudo el riesgo incremental de cáncer en estas personas expuestas laboralmente a emisiones de área puede ser importante, especialmente los trabajadores de áreas con alta densidad de tráfico (Kanjanasiranont *et al.*, 2016).

2.6. EFECTOS DE MEZCLAS

A pesar de los avances científicos todavía no es posible conocer con total certidumbre los efectos de la contaminación atmosférica en la salud (WHO Regional Office for Europe, 2014). Hay bastante evidencia de estudios epidemiológicos en varias partes del mundo asociando un rango de efectos en salud con la contaminación atmosférica. Sin embargo, los efectos adversos atribuibles a un contaminante individual pueden ser a veces parcialmente

atribuibles a otros contaminantes existentes en la mezcla (WHO, Regional Office for Europe, 2013).

Así, mientras que estudios en el pasado se han focalizado en contaminantes individuales, a menudo controlando variaciones en otros contaminantes, la comunidad epidemiológica reconoce que los efectos en salud pueden estar relacionados con la respuesta del cuerpo a mezclas de contaminantes atmosféricos (West *et al.*, 2016). Así, algunos investigadores han sugerido que puede haber posibles efectos relacionados con mezclas de contaminantes, como pueden ser los efectos antagónicos, sinérgicos y efectos potenciadores o aditivos (Zhan *et al.*, 2018).

La epidemiología no tiene mucho poder, hoy en día, para poder estudiar las potenciales sinergias entre contaminantes, pero existe evidencia experimental de exposición de animales en laboratorio que muestran que algunas combinaciones de contaminantes pueden causar efectos aditivos mayores, y en algunos otros casos efectos aditivos menores. Por lo tanto, según el conocimiento actual no puede ser ignorado el efecto sinérgico o antagónico que pueden tener los contaminantes (Hidy *et al.*, 2011).

El progreso hacia una mejor comprensión de los efectos de la contaminación en la salud deberá incluir los efectos en salud relacionados con respuesta del cuerpo a mezclas complejas de contaminantes (West *et al.*, 2016).

No obstante, debido a la falta de información en relación a los efectos de mezclas, en esta tesis se han considerado los riesgos de carcinogenicidad individual de los compuestos como efectos acumulativos.

CAPÍTULO 3.

MARCO JURÍDICO Y POLÍTICAS

En este capítulo se recoge el marco normativo sobre COV tanto desde la perspectiva de emisión como desde la de calidad del aire. También se recoge el marco jurídico existente en determinados países.

A continuación se describen los valores guía de la Organización Mundial de la Salud en relación a benceno, 1,3-butadieno, formaldehído, estireno, tetracloroetileno, tolueno y tricloroetileno.

Asimismo, se han incluido las políticas actuales en relación a la calidad del aire, y se ha recogido información sobre verificación y cumplimiento de la normativa.

3.1. LEGISLACIÓN

En Europa, la lucha contra la contaminación atmosférica se desarrolla desde dos perspectivas complementarias: por un lado, implementando límites legales de concentraciones, y por otro lado, estableciendo controles de mitigación de emisiones, tanto totales nacionales como totales específicos por fuentes y sectores (EEA, 2016). Por ello, la Unión Europea hace frente a la contaminación atmosférica estableciendo: a) normas sobre fuentes de emisiones a la atmósfera y b) valores límite de concentración de contaminantes en el aire que respira la población (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

Así, en este apartado de marco jurídico, se han tenido en cuenta estos dos aspectos a la hora de revisar la legislación sobre emisiones a la atmósfera y calidad del aire.

3.1.1. LEGISLACIÓN SOBRE EMISIONES A LA ATMÓSFERA

Hace veinte años, el Consejo de Ministros de la Unión Europea, consciente de que el uso de disolventes orgánicos da lugar a emisiones de COV a la atmósfera que pueden ser nocivas para la salud, aprobó el 11 de marzo de 1999, la Directiva 1999/13/CE, relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.

Esta Directiva fue transpuesta a la legislación estatal mediante el Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. El objeto de este Real Decreto es evitar o reducir los efectos de las emisiones de COV sobre el medio ambiente y la salud de las personas. Regula la intervención de la administración en relación con las actividades que se encuentran en su ámbito de aplicación y dispone que, en el caso de las instalaciones incluidas en el ámbito de aplicación de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, se deben incluir en las autorizaciones ambientales integradas las obligaciones y requisitos en él establecidos y que las instalaciones no sujetas a la citada Ley 16/2002, de 1 de julio, quedan sometidas a notificación al órgano competente para su registro y control.

Se aplica a las instalaciones donde se desarrollen algunas de las 15 categorías de actividades listadas en el Anexo I, siempre que se superen los umbrales de consumo de disolventes del Anexo II.

Las 15 categorías incluidas en este R.D. son:

- Recubrimiento con adhesivos
- Actividades de recubrimiento en vehículos, superficies metálicas y de plásticos, incluidos las superficies de aviones, barcos, trenes etc., superficies de madera, superficies de tejidos, telas, películas, papel y cuero
- Recubrimiento de bobinas
- Limpieza en seco
- Fabricación de calzado
- Fabricación de recubrimientos, barnices, tintas y adhesivos
- Fabricación de productos farmacéuticos
- Imprenta
- Conversión de caucho natural o sintético
- Limpieza de superficies
- Actividades de extracción de aceite vegetal y de refinado de grasa y aceite vegetal
- Renovación de acabado de vehículos
- Recubrimiento de alambre en bobinas
- Impregnación de fibras de madera
- Laminación en madera y plástico

Con el fin de completar la normativa europea anterior, el 21 de abril de 2004 se aprobó la Directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices, y en los productos de renovación del acabado de vehículos.

Esta Directiva se incorporó al ordenamiento jurídico español mediante el Real Decreto 227/2006, de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de COV en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos. En dicho Real Decreto se establecen una serie de requisitos exigibles para la comercialización de éstos productos. En particular, el contenido máximo de COV en su composición, que ha de alcanzarse, en una primera fase, antes del 1 de enero de 2007 y, en una fase posterior, antes del 1 de enero de 2010. Además, impone la obligación de llevar una etiqueta indicando el tipo de producto y el contenido máximo de COV.

Finalmente, en el año 2012 el anexo III del Real Decreto 227/2006, de 24 de febrero, se sustituye por el anexo de la Orden Ministerial PRE/1665/2012, de 19 de julio, por la que se modifica el anexo III del Real Decreto 227/2006, de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos.

Por su parte, la Directiva 1999/13/CE queda derogada el 7 de enero de 2014 por la Directiva 2010/75/UE de 24 de Noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación), que establece disposiciones para instalaciones y actividades que utilicen disolventes orgánicos e impone valores límite de emisión para estas instalaciones. Así, la transposición de las modificaciones introducidas por la Directiva 2010/75/UE, se ha realizado modificando el Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, mediante la disposición final segunda del Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control. Asimismo, mencionar que el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, ha sido modificado recientemente por Real Decreto 773/2017, de 28 de julio, por el que se modifican diversos reales decretos en materia de productos y emisiones industriales, que añade la disposición adicional 3 y modifica la disposición transitoria 4 y 5 del Real Decreto y determinados preceptos de su reglamento.

Por último, respecto a los Reales Decretos que regulan las emisiones de COV de las gasolinas son de destacar: el Real Decreto 2102/1996, de 20 de septiembre, sobre el control de emisiones de COV resultantes de almacenamiento y distribución de gasolinas desde las terminales a las estaciones de servicio, el Real Decreto 1437/2002, de 27 de diciembre, por el que se adecuan las cisternas de gasolina al Real Decreto 2102/1996, y el Real Decreto 144/2016, de 8 de abril, por el que se establecen los requisitos esenciales de salud y seguridad exigibles a los aparatos y sistemas de

protección para su uso en atmósferas potencialmente explosivas y por el que se modifica el Real Decreto 455/2012, de 5 de marzo, por el que se establecen las medidas destinadas a reducir la cantidad de vapores de gasolina emitidos a la atmósfera durante el repostaje de los vehículos de motor en las estaciones de servicio.

Asimismo, los techos nacionales de emisión de determinados contaminantes se regularon en un inicio por la Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, que fija límites máximos para las emisiones anuales totales de los Estados miembro a partir del 2010 correspondientes, entre otros contaminantes, a COV

Esta Directiva ha sido derogada por la Directiva (UE) 2016/2284 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 14 de diciembre de 2016, relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, por la que se modifica la Directiva 2003/35/CE y se deroga la Directiva 2001/81/CE. Exige que todos los Estados miembros se comprometan a reducir sus emisiones de SO₂, NO_x, COV, NH₃ y PM_{2,5} en 2020, 2030 y posteriormente. Esta Directiva refleja los compromisos internacionales de reducción de la contaminación atmosférica asumidos por la UE y sus Estados miembros ante la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (CEPE). La UE y sus veintiocho Estados miembros transmiten sus inventarios de emisiones a esta comisión de las Naciones Unidas.

Los objetivos de reducción, son disminuir las emisiones de contaminación atmosférica en concordancia con los requerimientos del Protocolo de Gotemburgo y de la nueva Directiva de techos de emisiones nacionales (Directiva 2016/2284) de la EU en los siguientes porcentajes: SO₂ 59 %, NO_x 42 %, NH₃ 6 % COV 28 %, PM_{2,5} 22% comparado con los niveles del 2005 (EEA, 2017 b).

La nueva Directiva, asegura que los techos de emisión de la vieja Directiva de emisiones (2010) se apliquen hasta finales del 2019, y traspone las modificaciones del protocolo de Gotemburgo sobre contaminación transfronteriza a larga distancia, en el cual se imponen valores límite de emisión para compuestos orgánicos volátiles, en cuanto a compromisos de reducción para el 2020, estableciendo un paquete de compromisos de reducción más ambiciosos para el 2030 y años posteriores (EEA, 2017 b).

A nivel de Comunidad Autónoma del País Vasco, el Decreto 1/2013, de 8 de enero, sobre instalaciones emisoras de compuestos orgánicos volátiles establece el mecanismo para la notificación, registro y control de instalaciones afectadas por el Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, y determina el procedimiento y los datos que sus titulares deben facilitar anualmente al órgano competente para que éste pueda comprobar el cumplimiento de las obligaciones establecidas en el citado Real Decreto.

Este Decreto limita las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. El objetivo es conseguir la

máxima eficiencia en la gestión y control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles procedentes de las actividades afectadas. Asimismo, establece el Registro de las instalaciones emisoras de compuestos orgánicos volátiles de la CAPV.

Las personas titulares de las instalaciones inscritas en el Registro tienen obligación de remitir a Gobierno Vasco, que tiene atribuidas las competencias en materia de medio ambiente, la siguiente documentación sobre cada actividad del anexo I del Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, que se realice en la instalación, con los datos correspondientes al año natural anterior y siguiendo las instrucciones facilitadas por el órgano ambiental:

- a) Tabla de consumo anual de disolventes para cada actividad.
- b) Plan(es) de gestión de disolventes y/o Sistema(s) de reducción.
- c) Memoria explicativa.

Los controles de emisiones en gases residuales deberán realizarse por Entidades de Colaboración Ambiental registradas en el campo de actuación de la contaminación atmosférica, según lo especificado en el Decreto 212/2012, de 16 de octubre, por el que se regulan las entidades de colaboración ambiental. Se crea el Registro de Entidades de Colaboración Ambiental de la Comunidad Autónoma del País Vasco, cumpliendo los requisitos establecidos en las instrucciones técnicas emitidas por el órgano competente en el ámbito del Decreto 278/2011, de 27 de diciembre, por el que se regulan las instalaciones en las que se desarrollen actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera. Asimismo, se especifica que la frecuencia para la realización de los controles de emisiones en gases residuales será, según el caso, la establecida de conformidad con la normativa sobre protección de la atmósfera o la establecida en la Autorización Ambiental Integrada o, como mínimo, cada cinco años.

3.1.2. LEGISLACIÓN SOBRE CALIDAD DE AIRE

La legislación estatal sobre calidad del aire actualmente en vigor se basa en la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera y diversos Reales Decretos que transponen al ordenamiento jurídico estatal las Directivas europeas en vigor.

La Ley 34/2007, de 15 de noviembre, actualiza la base legal para los desarrollos relacionados con la evaluación y la gestión de la calidad del aire en España, y tiene como fin último el de alcanzar unos niveles óptimos de calidad del aire para evitar, prevenir o reducir riesgos o efectos negativos sobre la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza. Mediante la misma se habilita al gobierno a definir y establecer los objetivos de calidad del aire y los requisitos mínimos de los sistemas de evaluación de la calidad del aire, y sirve de marco regulador para la elaboración de los planes nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire.

La normativa europea sobre calidad del aire actualmente en vigor viene representada por la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Esta Directiva sustituye a la Directiva Marco (96/62) y a las tres primeras Directivas Hijas y establece la evaluación de la calidad del aire ambiente con relación a distintos contaminantes, entre los que se encuentra el benceno, así como nuevos objetivos de calidad del aire, teniendo en cuenta las normas, directrices y los programas correspondientes a la Organización Mundial de la Salud. Recientemente, los anexos I, III, VI y IX de la Directiva 2008/50/CE han quedado modificados con arreglo al anexo II de la Directiva (UE) 2015/1480 de la Comisión, de 28 de agosto de 2015, por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

La Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, es un pilar de la política de aire limpio de la Unión Europea, puesto que establece las normas de calidad atmosférica relativas a la concentración de contaminantes en el aire que respiramos. En las últimas décadas, las políticas de la Unión Europea han contribuido a reducir las emisiones, pero el progreso de la calidad del aire no ha mejorado al mismo ritmo y aún se dan efectos considerables en la salud pública (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

Junto a ella, la Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y 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, también conocida como 4ª Directiva Hija, es la única norma derivada de la Directiva Marco original que sigue en vigor. La Directiva establece valores objetivo para el arsénico, el cadmio, el níquel y el benzo(a)pireno, en representación de los HAPs (se exceptúa el mercurio), entendidos como la concentración en el aire ambiente fijada para evitar, prevenir o reducir los efectos perjudiciales de dichos contaminantes en la salud humana y el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse en lo posible durante un determinado período de tiempo.

Por su parte, la Decisión 2011/850/UE, de 12 diciembre de 2011, relativa al intercambio recíproco de información y la notificación sobre la calidad del aire ambiente a la Comisión Europea, establece que los Estados Miembros facilitarán la información sobre el sistema de evaluación que debe aplicarse en el año civil siguiente respecto a cada contaminante en zonas y aglomeraciones.

Esta Decisión se aplica desde el 1 de enero del 2014 y deroga a partir de esa fecha la Decisión 97/101/CE sobre intercambio de información, la Decisión 2004/224/CE de 20 de febrero de 2004 de planes o programas y la Decisión 2004/461/CE de 29 de abril de 2004, relativa al cuestionario sobre la evaluación de la calidad del aire ambiente. La Decisión de ejecución

2011/850/CE obliga explícitamente a la Agencia Europea de Medio Ambiente a ayudar a la Comisión en la creación de un archivo de datos y a facilitar el acceso al mismo por medio del portal de calidad del aire ambiente.

El contenido de la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008 y la Directiva 2004/107/CE, de 15 de diciembre de 2004, están transpuestos al ordenamiento jurídico estatal mediante Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Esta norma se aprueba con la finalidad de evitar, prevenir y reducir los efectos nocivos de las sustancias mencionadas sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza. Entre otras, define y establece objetivos de calidad del aire, de acuerdo con el anexo III de la Ley 34/2007, con respecto a las concentraciones de benceno en aire ambiente (además de concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno, monóxido de carbono, ozono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno). También regula la evaluación, el mantenimiento y la mejora de la calidad del aire en relación con las sustancias enumeradas en el apartado anterior y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) distintos al benzo(a)pireno.

Asimismo, establece los métodos de referencia para la medición de las concentraciones de benceno en aire ambiente. El método de referencia para la medición de benceno es el que se describe en la norma UNE-EN 14662:2006 partes 1 y 2 “Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno” y en la Norma UNE-EN 14662-3:2016 “Aire ambiente. Método normalizado para la medición de las concentraciones de benceno. Parte 3: Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ”.

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, en el Anexo I. Objetivos de calidad del aire para los distintos contaminantes, establece también el valor límite del benceno para protección de la salud (ver tabla 3.1). El valor límite se expresa en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El volumen tiene que estar referido a una temperatura de 293 K y una presión de 101,3 kPa.

Tabla 3.1. Valor límite del benceno para la protección de la salud.

	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite del benceno	Año civil	$5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<p>$5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a 13 de diciembre de 2000, porcentaje que se reducirá el 1 de enero de 2006 y en lo sucesivo, cada 12 meses, en $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ hasta alcanzar un 0% en 1 de enero de 2010.</p> <p>$5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en las zonas y aglomeraciones en las que se haya concedido una prórroga de acuerdo con el artículo 23</p>	Debe alcanzarse el 1 de enero de 2010

En lo que a umbral superior e inferior de evaluación se refiere, el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire establece también, en el Anexo II, los requisitos necesarios para la evaluación de las concentraciones de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas (PM₁₀ y PM_{2,5}), plomo, benceno, monóxido de carbono, arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno (ver tabla 3.2).

Tabla 3.2. Umbral superior e inferior de evaluación de las concentraciones de benceno.

	Media anual
Umbral superior de evaluación	70% del valor límite (3,5 µg·m ⁻³)
Umbral inferior de evaluación	40% del valor límite (2 µg·m ⁻³)

El R.D. establece que será obligatorio efectuar mediciones de la calidad del aire en lugares fijos en las zonas y aglomeraciones donde los niveles superen los umbrales superiores de evaluación y que dichas mediciones fijas podrán complementarse con modelización o mediciones indicativas para obtener información adecuada sobre la distribución espacial de la calidad del aire ambiente. Si los niveles detectados están comprendidos entre los umbrales inferior y superior de evaluación podrá utilizarse una combinación de mediciones fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas. En todas las zonas y aglomeraciones donde el nivel de contaminantes se halle por debajo del umbral inferior de evaluación establecido para esos contaminantes, será suficiente con utilizar técnicas de modelización para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

Asimismo, Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, en el Anexo XI. Mediciones de las sustancias precursoras de ozono, establece las sustancias precursoras de ozono que deberán medirse, entre las que deben figurar al menos los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles que aparecen detallados en la tabla 3.3. Como indica el propio Anexo XI, “los objetivos principales de estas mediciones son analizar la evolución de los precursores de ozono, comprobar la eficacia de las estrategias de reducción de las emisiones y la coherencia de los inventarios de emisiones y contribuir a establecer conexiones entre las fuentes de emisiones y los niveles observados de contaminación. Otro fin que se persigue con estas mediciones es aumentar los conocimientos sobre la formación de ozono y los procesos de dispersión de sus precursores, así como apoyar la aplicación de modelos fotoquímicos”.

Tabla 3.3. Lista de los compuestos orgánicos volátiles precursores de ozono cuya medición se recomienda.

	1-Buteno	Isopreno	Etilbenceno
Etano	trans-2-Buteno	n-Hexano	m+p-Xileno
Etileno	cis-2-Buteno	i-Hexeno	o-Xileno
Acetileno	1,3-Butadieno	n-Heptano	1,2,4-Trimetilbenceno
Propano	n-Pentano	n-Octano	1,2,3-Trimetilbenceno
Propeno	i-Pentano	i-Octano	1,3,5-Trimetilbenceno
n-Butano	1-Penteno	Benceno	Formaldehido
i-Butano	2-Penteno	Tolueno	Hidrocarburos totales no metánicos

El Real Decreto 102/2011 fue modificado por el Real Decreto 678/2014 para modificar los objetivos de calidad del sulfuro de carbono establecidos en la disposición transitoria única, y por el Real Decreto 39/2017, para transponer al ordenamiento jurídico estatal la Directiva 2015/1480, que establece normas relativas a los métodos de referencia, validación de datos y ubicación de los puntos de medición para la evaluación de la calidad del aire ambiente, e incorporar los nuevos requisitos de intercambio de información establecidos en la Decisión 2011/850/UE. Además, este último Real Decreto prevé la aprobación de un Índice Nacional de Calidad del Aire que permita informar a la ciudadanía, de una manera clara y homogénea en todo el país, sobre la calidad del aire que se respira en cada momento.

3.1.3. LEGISLACIÓN EN OTROS PAÍSES

Los países de la Comunidad Europea han ido trasponiendo las Directivas de la Unión Europea. Pero además, algunos países y regiones han optado por establecer límites de niveles de inmisión inferiores a las obligaciones europeas. A continuación se especifican algunos ejemplos.

En Gran Bretaña, el Departamento de Medio Ambiente, Alimentación y Asuntos rurales (Department for Environmental, Food and Rural Affairs, DEFRA) establece los objetivos de calidad del aire para el benceno y el 1,3-butadieno (ver tabla 3.4).

Tabla 3.4. Valores objetivo de calidad del aire para el benceno y el 1,3-butadieno en Reino Unido.

Contaminante	Región	Objetivo	Concentración medida	Obligación europea
Benceno	Inglaterra y Gales	5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Promedio anual	5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
	Escocia e Irlanda del Norte	3,25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Promedio anual	
1,3-butadieno	Reino Unido	2,25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Promedio anual	

En Francia se establece el límite de de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de media anual, pero establece como objetivo de calidad el valor de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (<https://www.airparif.asso.fr/en/reglementation/normes-francaises>).

Fuera de Europa también existe legislación sobre COV. Así en EEUU, en un esfuerzo para proteger la salud pública y el bienestar de la ciudadanía, en 1970 se aprobó el U.S. Clean Air Act que obligaba a establecer estándares nacionales de calidad del aire ambiente para contaminantes específicos (Nadadur *et al*, 2015). Los COV están considerados como contaminantes atmosféricos peligrosos (Hazardous Air Pollutants, HAPs). La Clean Air Act insta a la EPA a desarrollar una estrategia integral de control de Emisiones de Contaminantes Atmosféricos Peligrosos de fuentes de área en áreas urbanas. Los tóxicos del aire suponen un mayor riesgo en áreas urbanas debido a que estas áreas se localizan muchas veces cerca de carreteras principales, tienen una concentración de fuentes mayor y a su vez mayor número de población expuesta.

En 1999 se desarrolló en EEUU la Estrategia Urbana Integrada de Tóxicos del Aire con el objetivo de reducir el riesgo acumulativo para la salud pública en áreas urbanas por la combinación de exposición de todas las fuentes, incluyendo las fuentes estacionarias principales, las fuentes estacionarias de área menores y las fuentes móviles. La Estrategia consiste en cuatro aspectos clave: estándares específicos en función de la fuente y el sector, iniciativas nacionales, regionales y de comunidad que se centran en el riesgo acumulativo, evaluaciones de tóxicos en atmósfera a nivel nacional, educación y sensibilización.

Además, la Estrategia incluye tres objetivos, dos de ellos requeridos en la Clean Air Act y un tercer objetivo programático para tratar poblaciones y áreas impactadas de forma desigual por la contaminación. Los objetivos son:

- Conseguir un 75% de reducción en la incidencia de cáncer atribuible a la exposición de HAPs emitidas por fuentes estacionarias.
- Conseguir una reducción sustancial de riesgo para la salud pública (tales como defectos de nacimiento o efectos reproductivos) debidos a las emisiones de fuentes de área.
- Abordar la desigualdad de los impactos de los tóxicos peligrosos en áreas urbanas.

Por su parte, el Departamento de Salud del Gobierno de Australia Occidental tiene establecidos valores umbral de Toxicología para determinados compuestos (Department of Health, Australia, 2010). Así, establecen concentraciones de No Preocupación Toxicológica (Threshold of No toxicological Concern, CoNTC), que son concentraciones que pueden ser respirados durante toda una vida sin que haya riesgo significativo para la salud. Estos umbrales proveen información práctica para determinar rápidamente si las concentraciones de una sustancia química en el aire son de preocupación o si es necesario desarrollar una investigación posterior (Dept. of Health, 2010).

Tabla 3.5. Valores umbral de Toxicología australianos. Concentraciones de No Preocupación Toxicológica (Threshold of No toxicological Concern, CoNTC) para varios contaminantes.

Contaminante	Valor CoNTC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Benceno	0,03
Estireno	5
Etilbenceno	5
Formaldehído	0,03
n-hexano	5
Naftaleno	0,03
Tetracloroetileno	0,03
Tetracloruro de Carbono	0,03
Tolueno	5
Tricloroetileno	0,03
Xileno	5

En Tailandia el estándar nacional para la calidad del aire para el benceno es de no exceder $1,70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Pollution Control Department, 2007).

3.2. VALORES GUÍA DE LA OMS PARA LA SALUD

Los humanos necesitamos un suministro regular de alimento y agua, así como de aire. Los requerimientos de agua y aire son relativamente constantes (entre $10\text{-}20 \text{ m}^3$ de aire al día). Es un derecho humano fundamental que las personas tenga acceso gratuito a aire y agua de calidad aceptable. Así, reconociendo este derecho fundamental, en 1987 la Oficina regional para Europa de la Organización Mundial de la Salud editó su primera Guía de Calidad del Aire para Europa, esta guía contenía la evaluación de riesgo para

28 sustancias químicas que pueden estar presentes en el aire. La segunda edición de esta guía fue publicada en 2000 (WHO, 2000).

El principal objetivo de las guías es proveer la base para proteger la salud de la ciudadanía frente a los efectos adversos de la contaminación atmosférica o reducir al mínimo, los contaminantes que son conocidos o pueden ser peligrosos para la salud y el bienestar de las personas. Estas guías no tienen carácter normativo (WHO, 2000).

La OMS analiza en sus Guías para la salud los siguientes COV: benceno, 1-3 butadieno, formaldehído, estireno, tetracloroetileno, tolueno y tricloroetileno.

En 2005 la OMS realiza una actualización de las guías publicando Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre e indica que para los contaminantes del aire no examinados en el presente documento siguen siendo válidas las conclusiones presentadas en las Guías de calidad del aire para Europa publicadas en el 2000 (WHO 2005).

3.2.1. BENCENO

En lo que se refiere a benceno, estas guías establecen que es carcinogénico para humanos y que no se pueden recomendar un nivel seguro de exposición. Para hacer el cálculo del valor guía, se decidió utilizar el cálculo de riesgo del 1994 de Crump *et al.* en vez de derivarlo de nuevas estimaciones (WHO, 2000).

Utiliza la media geométrica de un rango de estimaciones de exceso de riesgo de leucemia durante una vida a concentraciones aire igual a $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de 6×10^{-6} . Las concentraciones de benceno asociadas con un exceso de riesgo durante toda la vida de 1/10.000, 1/ 100.000 y 1/1.000.000 son respectivamente, 17, 1,7 y $0,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (WHO, 2000).

3.2.2. 1,3-BUTADIENO

En el caso del 1,3-butadieno, los valores guía cuantitativos varían mucho dependiendo de los test utilizados. En las guías se indica que no se puede establecer cuál de las estimaciones de riesgo se debería utilizar. Existe información epidemiológica nueva no publicada que puede tener un impacto en las estimaciones de riesgo y por lo tanto la derivación de un valor guía. Por ello, no se indica ningún valor guía.

3.2.3. FORMALDEHÍDO

Para el formaldehído la concentración más baja que ha sido asociada con irritación de nariz y garganta en humanos tras una exposición a corto plazo es de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, aunque algunos individuos pueden detectar la presencia de formaldehído a concentraciones más bajas. Para evitar una irritación sensorial significativa en la población, se recomienda un valor guía de calidad del aire de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ como promedio de 30 minutos. Debido a que éste es un orden

de magnitud más bajo que su supuesto umbral de daño citotóxico para la mucosa nasal, este valor guía representa un nivel de exposición al cual hay un riesgo despreciable de cáncer del tracto respiratorio superior en humanos.

3.2.4. ESTIRENO

Para el caso del estireno, aunque los efectos genotóxicos en humanos han sido observados a concentraciones relativamente bajas, éstos no han sido considerados como efectos críticos para el desarrollo de valor guía, debido a que existe evidencia dudosa sobre la carcinogenicidad del estireno. En población expuesta ocupacionalmente, se han detectado efectos sutiles tales como reducción de la precisión visual motora y de capacidad de aprendizaje verbal y efectos subclínicos en cuanto a visión de color a concentraciones tan bajas como 107–213 mg·m⁻³ (25–50 ppm). Si se toma el número más bajo por razones de precaución, ajustándolo para convertir exposición ocupacional a exposición continua no ocupacional (factor de 4,2) e incorporando un factor de 10 para variaciones interindividuales y 10 para el uso de un LOAEL en vez del NOAEL, los resultados dan un valor guía de 0,26 mg·m⁻³ (promedio semanal). Este valor debería ser también protector para efectos neurológicos de desarrollo (efectos que se han observado en especies animales).

El valor guía también puede estar basada en el umbral de olor. En este caso la concentración pico de estireno en el aire debería estar por debajo del límite de detección olfativa de 70 µg·m⁻³ como una media de 30 minutos.

3.2.5. TETRACLOROETILENO

Para el tetracloroetileno, debido a la limitación de evidencias epidemiológicas y a la incertidumbre de la relevancia en humanos de la incidencia de tumores en animales expuestos, la derivación del valor guía se basa en efectos no-neoplásicos más que debido a su carcinogenicidad. Se establece un valor guía de 0,25 mg·m⁻³ en base a la evaluación de riesgo general. Sin embargo las Guías establecen que se debería evaluar el posible efecto carcinogénico de la exposición al tetracloroetileno en humanos en profundidad.

3.2.6. TOLUENO

En lo que se refiere al tolueno se establece un valor guía de 0,26 mg·m⁻³ a partir de datos de exposición ocupacional ajustando para exposición continua (dividiendo por un factor de 4,2) y dividiendo por un factor de incertidumbre de 300 (10 para variaciones interindividuales, 10 por el uso de LOAEL en vez de NOAEL y un factor adicional de 3 debido a los potenciales efectos sobre el sistema nervioso central durante el desarrollo). Este valor debería ser aplicado para un promedio semanal. Este valor guía se supone también protector para los efectos reproductivos (abortos espontáneos).

El valor guía puede ser, asimismo, derivado a partir del umbral de olor. En este caso, los picos de concentraciones de tolueno en aire deberían estar por debajo del umbral de detección de olor de $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ como promedio de 30 minutos.

3.2.7. TRICLOROETILENO

En el caso del tricloroetileno, debido a la evidencia sobre la genotoxicidad y carcinogenicidad de este contaminante, no se puede recomendar nivel seguro. En este caso el efecto más sensible es el de tumores celulares Leydig en ratas, del cual se puede derivar una unidad de riesgo de $4,3 \times 10^{-7}$ por $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Los rangos en concentraciones atmosféricas de tricloroetileno de 230, 23 y $2,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ corresponderían con un riesgo de cáncer durante toda la vida de 1:10.000, 1:100.000 y 1:1.000.000, respectivamente.

Además de los valores guía para la exposición exterior de estos contaminantes, en 2007 la OMS publicó Valores Guía de Calidad del Aire en Interiores (WHO, 2010). En estas guías los COV considerados son el benceno, el formaldehído, naftaleno, tricloroetileno y el tetracloroetileno.

3.3. POLÍTICAS

La Unión Europea lleva trabajando décadas para mejorar la calidad del aire mediante el control de las emisiones de sustancias nocivas en la atmósfera, la mejora de la calidad de los combustibles y la integración de requisitos de protección medioambiental en los sectores del transporte, la industria y la energía.

La calidad del aire ha mejorado en la Unión Europea a lo largo de las últimas décadas, gracias a los esfuerzos conjuntos de la Unión Europea y las autoridades nacionales, regionales y locales. Así, desde 2000 el PIB de la Unión Europea ha crecido un 32%, mientras que las emisiones de los principales contaminantes atmosféricos han disminuido del 10 % al 70 %. En estas estadísticas no se incluyen COV (EEA, 2017 a).

En el caso de los COV, para los 33 países miembros (EEA-33), que incluyen los 28 Estados miembros de la Unión Europea (UE) junto con Islandia, Liechtenstein, Noruega, Suiza y Turquía, se han producido reducciones de aproximadamente 24 % y 27 % comparando con sus niveles del 2005.

Varias medidas de la Unión Europea han ayudado a reducir estas emisiones en la pasada década, incluyendo requerimientos más estrictos para instalaciones industriales, límites para el contenido de disolventes en pinturas y la obligatoriedad de recuperar el vapor en las estaciones de servicio. Sin embargo, si consideramos las emisiones de 2015 con las de 2014 se puede constatar un ligero incremento (0,4 % en la UE y 0,7 % en la EEA-33)

No obstante, es opinión generalizada que sigue siendo necesario dedicar esfuerzos a reducir las emisiones con el fin de continuar protegiendo la salud

humana y el medio ambiente en Europa, ya que la contaminación atmosférica es uno de los riesgos más importantes para la salud y puede dar lugar a efectos tanto agudos como crónicos. Teniendo en cuenta que la exposición a la contaminación atmosférica es un riesgo modificable y que, en gran medida, ésta se mantiene fuera del control del individuo, las autoridades públicas deberían asumir la responsabilidad de tomar medidas de control de calidad del aire basadas en evidencias científicas (Boldo et al.,2014).

Las políticas en calidad del aire tienen impacto no solo en el medio ambiente y en la salud de las personas sino que también tienen un impacto económico importante. La Comisión calculó que los costes directos de cumplir su propuesta de Directiva sobre calidad del aire ambiente ascenderían a una cifra entre 5.000 y 8.000 millones de euros y los beneficios económicos para la salud se cuantificarían en un intervalo entre 237.000 y 119.999 millones de euros al año en 2020. Concluyó que los beneficios de la política de calidad del aire superaban en gran medida los costes de aplicación (Comisión Europea, 2005).

Una acción efectiva para reducir los impactos de la contaminación atmosférica requiere un buen entendimiento de las causas que los generan, cómo se transportan y transforman en la atmósfera y los impactos en humanos, ecosistemas, el clima y por consiguiente en la sociedad y en la economía (EEA, 2016).

Las políticas efectivas en calidad del aire tienen que implicar el llamamiento a la acción y a la cooperación global, tanto a nivel europeo, como nacional y local, extendiéndose a la mayoría de sectores e implicando a la ciudadanía. Hay que encontrar soluciones holísticas que incluyan desarrollo de tecnologías, cambios estructurales y cambios de comportamiento (EEA, 2016).

3.3.1. PROGRAMA «AIRE PURO PARA EUROPA»

El objetivo de la UE a largo plazo es alcanzar niveles de calidad del aire que no generen efectos y riesgos inaceptables para la salud humana y el medio ambiente. La UE actúa en muchos niveles para reducir la exposición a la contaminación atmosférica: con su acción legislativa, a través de la cooperación con los sectores responsables de la contaminación atmosférica, así como con las autoridades nacionales y regionales y con las organizaciones no gubernamentales y en el ámbito de la investigación. Las políticas de la UE tienen por objeto reducir la exposición a la contaminación atmosférica reduciendo las emisiones y fijando límites y valores objetivos de calidad del aire.

A finales de 2013, la Comisión Europea adoptó el programa «Aire puro para Europa» que incluye nuevas medidas para reducir la contaminación atmosférica [COM(2013) 918]. Su objetivo es abordar el incumplimiento generalizado de las normas de calidad del aire de la UE y garantizar el pleno respeto de la legislación vigente para 2020. También establece una vía para que, en 2030, la UE cumpla el objetivo a largo plazo de reducir la mortalidad

prematura en un 52 % con respecto a 2005 a causa de las PM_{2,5} y el O₃. La Comisión reconoció que siguen existiendo importantes lagunas en el cumplimiento normativo relacionado con algunos contaminantes e inició en 2017 un control de adecuación para examinar los resultados de la Directiva sobre la calidad del aire ambiente.

La Comunicación de 2013 «Aire puro para todos» [COM(2013)0918] y el Programa «Aire puro» para Europa [COM(2018)918] hacen hincapié en la importancia de abordar la contaminación atmosférica incluso mediante políticas de la UE conexas (Tribunal de Cuentas de Europa, 2018).

3.3.2. MÁS ALLÁ DEL 2020

La Directiva sobre emisiones adoptada en 2016 establece compromisos de reducción de emisiones de NO₂, COV, SO₂, NH₃ y PM_{2,5} para 2020 así como unos compromisos más ambiciosos para 2030 y más allá. Los compromisos para el 2030 tienen como objetivo disminuir el impacto en salud de la contaminación atmosférica (en términos de mortandad prematura) a la mitad respecto a 2005. Para lograr esto, es necesario implementar medidas adicionales con objetivos a largo plazo para disminuir los niveles de contaminantes de forma que no conlleven un peligro inaceptable para la salud humana y el medio ambiente.

La legislación europea está en línea con otros instrumentos internacionales y convenciones. Es más, las autoridades nacionales, regionales y locales tienen un papel primordial no solo implementando la legislación de EU sino también adoptando las medidas adicionales necesarias para reducir las emisiones y así proteger a la población y el medio ambiente de los impactos de la contaminación atmosférica.

Además de la puesta en vigor de legislación, la forma más eficiente para reducir el riesgo de salud asociado a la contaminación atmosférica es la implementación de estrategias de gestión de calidad del aire y estándares nacionales de calidad del aire (Thurston and Balmes 2012). USEPA calcula que la adhesión a los estándares de la Clean Air Act solo para el ozono evitará 230 millones de muertes prematuras y 280 en mortalidad infantil en EEUU (EPA, 2011). En efecto, el incremento en estándares más restrictivos ya ha probado su efectividad en la mejora de la calidad del aire en Estados Unidos y en Europa Occidental en las décadas recientes (Van Erp *et al.*, 2008) y un análisis global realizado sobre estándares de calidad del aire refleja que la flexibilidad en los mismos lleva a concentraciones de contaminación atmosféricas mayores (Vahlsing and Smith, 2012, Nadadur et al, 2015).

Aunque se ha avanzado mucho en la mejora de la calidad del aire en décadas recientes, y por lo tanto en promover la mejora de la salud humana en Europa, es evidente que los efectos adversos en la salud persisten, a pesar de los estándares de calidad del aire actuales y de los niveles históricamente bajos de contaminación atmosférica (WHO, 2013). Se sabe que para varios contaminantes no hay un umbral por debajo del cual desaparezcan los efectos

perniciosos para la salud, por lo que para mejorar la salud general de la población es importante seguir siendo más ambiciosos con los objetivos, de tal forma que se consiga reducir al máximo las concentraciones de contaminantes en el aire (Boldo et al.,2014).

Así, por ejemplo, la contaminación relacionada con el tráfico tiene un coste económico que no se suele calcular. Este coste no está incluido en el precio de mercado y ello hace que se desperdicie recursos importantes y escasos (sobre todo aire limpio y el silencio). Algunos autores estiman que se debería poner un precio real al aire limpio (Künzli et al, 2000).

3.3.3. POLÍTICAS CONTRA EL CAMBIO CLIMÁTICO

Políticas que tienen como objetivo principal incidir en otro tipo de contaminantes, también tienen incidencia en la reducción de emisión de COV. Este es el caso para todas las estrategias que se desarrollan de lucha contra el cambio climático, en el que el objetivo principal es reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Así, todos los objetivos en el marco de la UE en materia de clima y energía para el año 2030 consistentes en reducir un 40% las emisiones de gases de efecto invernadero, obtener al menos el 27% de la energía a partir de fuentes renovables y mejorar la eficiencia energética al menos un 27% pueden contribuir en su conjunto a la reducción de las emisiones.

El Tribunal de Cuentas Europeo, señaló en su análisis panorámico de 2017 que uno de los principales retos a los que se enfrenta la acción de la UE en materia de energía y cambio climático era la transición de la Unión a fuentes de energía con bajas emisiones de carbono y que esta transición puede favorecer la calidad del aire (Tribunal de Cuentas Europeo, 2017).

No obstante, las políticas de cambio climático pueden tener cierta incidencia negativa en cuanto a emisiones de contaminantes incluidos los COV. En concreto, las políticas de la UE sobre cambio climático favorecen la biomasa como fuente de energía renovable. La Directiva sobre energía renovable exigió en 2009 que la UE satisfaga para 2020 al menos el 20% de sus necesidades totales de energía con fuentes renovables. Desde entonces, la financiación de la UE para proyectos de biomasa ha aumentado más del doble y la combustión de biomasa de madera también puede dar lugar al aumento de la emisión de determinados contaminantes atmosféricos nocivos.

En el informe de EEA sobre la calidad del aire en Europa de 2016, se indicaba que las políticas orientadas al clima no siempre pueden funcionar a la par que las políticas orientadas a la calidad del aire y que el uso de biomasa como combustible residencial genera emisiones de contaminantes atmosféricos que pueden contribuir considerablemente a los efectos adversos para la salud humana.

3.3.4. AGENDA 2030

El 25 de septiembre de 2015 la Asamblea General de la ONU adopta la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, un plan de acción en favor de las personas, el planeta y la prosperidad, que quiere fortalecer la paz universal y el acceso a la justicia. Los Estados miembros de las Naciones Unidas aprobaron una resolución en la que reconocen que el mayor desafío del mundo actual es la erradicación de la pobreza y afirman que sin lograrla no puede haber desarrollo sostenible.

La Agenda 2030 plantea 17 Objetivos (llamados también Objetivos de Desarrollo Sostenible u ODS) con 169 metas de carácter integrado e indivisible que abarcan las esferas económica, social y ambiental.

Hay varios de los ODS que están estrechamente ligados a la calidad del aire, entre otros los siguientes (Naciones Unidas, 2018):

- ODS 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos. En la evaluación realizada en 2018, indican que en 2016, 3.000 millones de personas (41% de la población del mundo) aún utilizaban combinaciones de combustibles y cocinas contaminantes. La tasa de fuentes renovables en el consumo de energía final mostró un crecimiento moderado del 17,3% en 2014 a 17,5% en 2015. Se estimó que el 55% de energías renovables se originó a partir de formas modernas de energía.
- ODS 9: Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización inclusiva y sostenible, y fomentar la innovación: La intensidad de carbono (kilogramos de CO₂ por dólar de valor agregado) disminuyó 19% del 2000 al 2015.
- ODS 11: Lograr que las ciudades y los asentamientos humanos sean inclusivos, seguros, resilientes y sostenibles. En la evaluación realizada en 2018, indican que en 2016, el 91% de la población urbana mundial respiraba aire que no cumplía con los valores de las directrices sobre calidad del aire de la OMS para las PM_{2,5}. Asimismo, afirmaba que más de 4,2 millones de personas murieron como resultado de los altos niveles de contaminación del aire.
- ODS 12: Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles. Se entiende que separar el crecimiento económico del uso de recursos es uno de los desafíos más importantes y complejos que enfrenta actualmente la humanidad.
- ODS 13: Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos; El año 2017 fue uno de los tres más cálidos registrados y fue 1,1 grados Celsius por encima del periodo preindustrial. Esta situación requiere de la intervención urgente y acelerada de los países a medida que implementan sus compromisos con el Acuerdo de París sobre el Cambio Climático.

Esta estrategia debe regir los programas de desarrollo mundiales durante los próximos años hasta el 2030, ya que a pesar de que los ODS no son jurídicamente obligatorios, se espera que los gobiernos los adopten como propios y establezcan marcos nacionales para su logro. Los países tienen la responsabilidad primordial del seguimiento y examen de los progresos conseguidos en el cumplimiento de los objetivos, para lo cual es necesario recopilar datos fiables, accesibles y oportunos (ONU, 2018).

3.4. VERIFICACIÓN Y CUMPLIMIENTO

Las normas de calidad del aire de la UE se establecieron hace casi veinte años y algunas de ellas son mucho menos estrictas que las directrices establecidas por la OMS y los niveles que sugieren los últimos datos científicos sobre los efectos en la salud humana (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

El Tribunal de Cuentas Europeo ha realizado recientemente una evaluación de la eficacia de las medidas de la UE para proteger la salud humana de la contaminación atmosférica. Esta evaluación se refiere al periodo desde la aprobación de la Directiva en 2008 y el 2018 y se han elegido 6 ciudades de estudio (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018). El estudio se centra en PM_{2,5}, NO₂, SO₂ y O₃, lo cual es también reflejo de la importancia que se les da a los COV y su incidencia en salud. No obstante, teniendo en cuenta que muchas de las cuestiones que aplican a los contaminantes estudiados por el Tribunal de Cuentas Europeo pueden ser de aplicación también a los COV, se han incluido las conclusiones del estudio.

Esta evaluación se ha centrado en cinco aspectos: por un lado ha examinado si la Directiva sobre la calidad del aire ambiente se diseñó correctamente para abordar los efectos de la contaminación atmosférica en la salud. También se ha estudiado si los estados miembros han aplicado eficazmente la Directiva. Otro de los aspectos evaluados es si la Comisión hizo un seguimiento de la aplicación de la Directiva y obligó a cumplirla. En cuarto lugar se ha estudiado si la calidad del aire se reflejó adecuadamente en otras políticas de la UE y si la financiación europea fue suficiente. Por último, también se ha evaluado si se ha informado bien a los ciudadanos sobre cuestiones de calidad del aire. Las conclusiones del Tribunal son que las medidas de la UE para proteger la salud humana de la contaminación atmosférica no han tenido los efectos esperados y que el ingente coste humano y económico todavía no se ha traducido en medidas adecuadas en toda la UE (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

Asimismo, especifica que pese a haber mejorado la calidad del aire, la mayoría de los Estados miembros no cumplen todavía con las normas de la UE al respecto ni han adoptado suficientes medidas eficaces para mejorarla. Por otro lado, también especifica que la contaminación atmosférica puede estar subestimada, ya que es posible que no se vigile en los lugares adecuados. Se hace, además, una crítica del diseño de los planes de calidad del aire. En general, los planes de calidad del aire de los Estados miembros no eran de

suficiente calidad y contenían medidas mal orientadas. A menudo se veían afectados por una gobernanza deficiente (por ejemplo, la falta de coordinación entre las administraciones nacionales y locales), no se calculaban sus costes o no se financiaban, ni aportaban información sobre el impacto real de las medidas de calidad del aire adoptadas. La Directiva sobre la calidad del aire ambiente no obliga a los Estados miembros a informar a la Comisión sobre los resultados de sus planes. Concluyen que el progreso insuficiente en la mejora de la calidad del aire ilustra la necesidad de adoptar medidas más eficaces (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

Las conclusiones relativas a las normas sobre la calidad del aire, las medidas adoptadas por los Estados miembros para mejorar la calidad del aire, el posterior seguimiento y aplicación de medidas coercitivas, y la concienciación e información públicas llevan al Tribunal a recomendar a la Comisión que se plantee una actualización ambiciosa de la Directiva sobre la calidad del aire ambiente, que sigue siendo un instrumento importante para que nuestro aire sea más limpio (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

El Tribunal de Cuentas también concreta que la Comisión se enfrenta a una serie de limitaciones en el seguimiento de los resultados de los Estados miembros. Los posteriores procedimientos de aplicación de medidas coercitivas por parte de la Comisión no garantizan que los Estados miembros cumplieran los límites de calidad del aire establecidos en la Directiva sobre la calidad del aire ambiente. A pesar de que la Comisión interpone acciones legales contra numerosos Estados miembros y logra sentencias favorables, los Estados miembro suelen seguir incumpliendo los límites establecidos sobre la calidad del aire (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

En lo que a información a la ciudadanía se refiere, la Directiva sobre la calidad del aire ambiente exige que los Estados miembros informen a los ciudadanos sobre los posibles efectos de la contaminación atmosférica en la salud. En ciertas ocasiones, la información por Internet proporcionada por las autoridades públicas en relación con los efectos de la contaminación atmosférica en la salud y las medidas que pueden tomar los ciudadanos para mitigar los riesgos es escasa y difícil de encontrar. Este último aspecto adquiere aún más importancia si se tiene en cuenta que las normas de la UE subestiman los riesgos que plantea una mala calidad del aire (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

En lo que a emisiones por países se refiere, en 2010, doce Estados Miembro incumplieron al menos uno de sus límites superiores previstos. Para esa fecha estaban establecidos límites máximos para las emisiones anuales totales (Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo) en comparación con los valores de 2001. Entre estos límites se encuentran los de emisiones de COV. Seis estados miembro excedieron su nivel de techo de emisiones en 2010 y 5 estados continuaban excediéndolos en 2015. Estos países son Dinamarca, Alemania, Hungría, Irlanda y Luxemburgo (EEA, 2017 b). En la mayoría de los estados miembro se requieren aún reducciones futuras con el objetivo de

alcanzar sus respectivos compromisos de reducción para en 2020 establecidos por el Protocolo de Gotemburgo y la nueva Directiva (EEA, 2017 b).

En este momento la Comisión está llevando a cabo un control de adecuación de las Directivas sobre la calidad del aire ambiente, en el cual, entre otras cosas, se evaluará la pertinencia, la efectividad, la eficacia, la coherencia y el valor añadido para la UE de esta legislación. Sin perjuicio de los resultados de dicho control de adecuación, la Comisión considera que las acciones llevadas a cabo por la UE para proteger la salud humana de la contaminación atmosférica han resultado eficaces, al menos parcialmente (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

CAPÍTULO 4.

SELECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES. PERFILES TOXICOLÓGICOS

En este capítulo se ha realizado una revisión de los principales COV que se recomienda medir en aire ambiente según el marco jurídico y las guías de calidad del aire exterior de la OMS, así como la clasificación toxicológica según diversas agencias. Asimismo, se han revisado diversos programas de control de calidad del aire en relación a los principales COV.

El listado de COV resultante se ha contrastado con la base de datos de concentraciones de compuestos orgánicos medidos, tanto en las estaciones de la Red de Control de la Calidad del Aire de la CAPV, principalmente urbanas e industriales, como en la estación de fondo rural del Parque Natural de Valderejo que gestiona el Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela de Ingeniería de Bilbao. También se ha tenido en cuenta la información existente de campañas concretas, como las de vigilancia la calidad del aire realizadas con unidades móviles del Gobierno Vasco y por campañas especiales, como la de formaldehído con cobertura de los meses de mayor actividad fotoquímica (abril -octubre) en el Parque Natural de Valderejo y las mediciones de COV en Zorroza realizadas por el Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela de Ingeniería de Bilbao.

Como resultado se han seleccionado 12 compuestos orgánicos volátiles, y en este capítulo se expone un resumen del perfil toxicológico de los mismos. Se incluye información sobre efectos en salud, tanto carcinogénicos como no carcinogénicos de estos contaminantes, concentraciones asociadas a estos efectos y legislación o programas en los que se recoge la necesidad de medición de cada contaminante seleccionado.

4.1. COV HABITUALMENTE ESTUDIADOS

Para la selección de COV se han tenido en cuenta los que el Real Decreto 39/2017, relativo a la mejora de la calidad del aire, recomienda medir, además de aquellos que están recogidos en las guías de la OMS, los

clasificados por la IARC, los que USEPA considera contaminantes atmosféricos peligrosos (Hazardous Air Pollutants, HAP) y los designados como tóxicos atmosféricos urbanos (Urban Air Toxics, UAT), así como los incluidos en el Sistema Integrado de Información sobre Riesgos (Integrated Risk Information System, IRIS) con clasificación por riesgo de cáncer o por sus efectos no cáncer. También se han tenido en cuenta los compuestos seleccionados como contaminantes de interés en el último programa de monitorización nacional de USEPA (NMP, 2015), tras realizar un screening de riesgo.

4.1.1. COV RECOMENDADOS POR EL REAL DECRETO 39/2017, DE 27 DE ENERO

El Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, establece que: “Entre las sustancias precursoras de ozono que deberán medirse figurarán al menos los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles (COV) apropiados”. Esta recomendación se debe a la participación de los COV en las reacciones que dan lugar, junto NO_x y la radiación solar, a la **formación de ozono troposférico y otros oxidantes fotoquímicos**. Los COV cuya medición se recomienda, se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. COV precursores de ozono cuya medición se recomienda en el RD 39/2017, de 27 de enero

	1-Buteno	Isopreno	Etilbenceno
Etano	trans-2-Buteno	n-Hexano	m&p-Xileno
Etileno	cis-2-Buteno	i-Hexano	o-Xileno
Acetileno	1,3-Butadieno	n-Heptano	1,2,4-Trimetilbenceno
Propano	n-Pentano	n-Octano	1,2,3-Trimetilbenceno
Propeno	i-Pentano	i-Octano	1,3,5-Trimetilbenceno
n-Butano	1-Penteno	Benceno	Formaldehído *
i-Butano	2-Penteno	Tolueno	Hidrocarburos totales no metánicos

En sombreado COV medidos en el aire ambiente de la CAPV

*El formaldehído no se mide de forma rutinaria en la CAPV, solo se ha contado con una campaña de 3 meses de medición

Por otra parte, hay que reseñar el papel que desempeñan como **precursores de partículas atmosféricas** (especialmente de la fracción fina). Además, algunos de estos compuestos son eficaces **gases de efecto invernadero** y/o conocidos por su carácter **tóxico y carcinogénico**.

Entre los COV precursores de ozono recogidos en la tabla 4.1, son de interés para esta tesis los clasificados por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (International Agency for Research on Cancer, IARC), y los incluidos en el Sistema Integrado de Información sobre Riesgos (Integrated Risk Information System, IRIS) con clasificación por riesgo de cáncer o por sus efectos no cáncer, que son los que se recogen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. COV tóxicos cuya medición se recomienda en el RD 39/2017.

1,3-Butadieno	Etilbenceno
n-Hexano	M&p-Xileno
Benceno	o-Xileno
Tolueno	Formaldehído

En sombreado los COV medidos en el aire ambiente en la CAPV

El benceno, uno de los COV incluido en esta lista, es conocido como *carcinogénico* para humanos, hasta el punto que la Organización Mundial de la Salud indica que no se puede recomendar un nivel de exposición seguro. Es el único COV para el que está establecido un límite de calidad de aire a nivel de la Unión Europea. El límite establecido para el benceno en la norma de referencia para calidad del aire, el Real Decreto RD 102/2011 de 28 de enero, es un valor límite promedio anual de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

4.1.2. GUÍAS DE LA OMS

La OMS incluye en su Guía para la calidad del aire en Europa, segunda edición, los compuestos que se indican en la tabla 4.3. (WHO, 2000).

Tabla 4.3. COV incluidos en la guía para la calidad del aire en Europa de la OMS

Acrilonitrilo	Estireno
Benceno	Tetracloroetileno (Percloroetileno)
1,3-Butadieno	Tolueno
Disulfuro de carbono	Tricloroetileno
1,2-Diclorometano	Cloruro de vinilo
Formaldehído	

En sombreado COV medidos en el aire ambiente en la CAPV

4.1.3. LEY DEL AIRE LIMPIO Y TÓXICOS DEL AIRE URBANO DE EEUU

En 1990 se aprobaron en EEUU las enmiendas a la Ley del Aire Limpio, por las que la Agencia de Protección del Medio Ambiente (USEPA) tiene la obligación de regular fuentes que emitan 187 contaminantes peligrosos del aire (Hazardous Air Pollutants, HAP). De estos contaminantes se sabe, o se sospecha, que causan cáncer u otros efectos graves para la salud, tales como efectos reproductivos o defectos de nacimiento, además de efectos adversos en el medio ambiente. Entre ellos se incluyen metales pesados, productos derivados de la combustión, solventes y varios COV.

Por otro lado, se recomienda hacer especial hincapié en el control de éstos compuestos en áreas urbanas. Como primer paso, USEPA identificó 30 de los 187 contaminantes tóxicos del aire que ocasionan las mayores amenazas a la salud humana. Esta lista está basada en la cantidad de contaminantes

emitidos al aire, el daño (o toxicidad) que ellos causan y su concentración estimada en el aire. A estos contaminantes se les conoce como los 30 Tóxicos del Aire Urbano (Urban Air Toxics, UAT), de los cuales 18 son COV (ver tabla 4.4).

Tabla 4.4. 18 COV incluidos entre los 30 Tóxicos del Aire Urbano en EEUU. UAT (HAP)

Acetaldehído	1,2-Dicloroetano (Dicloruro de etileno)
Acroleína	Óxido de etileno
Acronitrilo	Formaldehído
Benceno	Hexaclorobenceno
1,3-Butadieno	Diclorometano (Cloruro de metileno)
Tetracloruro de carbono	1,1,2,2-Tetracloroetano
Cloroformo	Tetracloroetileno (Percloroetileno)
Dicloruro de propileno	Tricloroetileno
1,3-Dicloropropeno	Cloruro de vinilo

* En sombreado COV medidos en el aire ambiente de la CAPV.

4.1.4. PROGRAMA DE MONITORIZACIÓN NACIONAL (NMP) DE LA AGENCIA DE PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE DE ESTADOS UNIDOS (USEPA)

USEPA realiza informes periódicos sobre sus programas de monitorización nacional. El último de estos informes se publicó en 2015 con el objetivo poner en perspectiva la amplia información existente de estas redes de monitorización (NMP, 2015). Este informe realiza una caracterización de la naturaleza y extensión de la contaminación atmosférica en los 66 emplazamientos de medida individuales y un análisis de las tendencias y patrones que pueden darse en común en ambientes urbanos y rurales de Estados Unidos.

El NMP también identifica tendencias en un periodo de tiempo extenso (por ejemplo, incrementos o disminuciones). La información generada se utiliza, asimismo, para validar resultados de modelización e inventarios de emisiones, y para evaluar el potencial para desarrollar efectos en la salud, tanto carcinogénicos como no carcinogénicos, de las concentraciones atmosféricas existentes. El NMP tiene en consideración datos de la red de Estaciones de Medida para la Evaluación Fotoquímica (Photochemical Assessment Monitoring Stations, PAMS), el Programa de Monitorización de Tóxicos Atmosféricos Urbanos (Urban Air Toxics Monitoring Program, UATMP), la red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales (National Air Toxics Trends Stations, NATTS), el Programa de Monitorización Ambiental de Tóxicos del Aire a Escala Comunitaria (Community-Scale Air Toxics Ambient Monitoring, CSATAM) y la monitorización para otros contaminantes como por ejemplo los COVNM (Non-Methane Volatile Organic Compounds, NMVOC).

La red NATTS incluye 11 COV tóxicos entre los contaminantes medidos (ver tabla 4.5). Se requiere la monitorización de estos contaminantes ya que, según USEPA, son los principales causantes de riesgos para la salud humana (USEPA, 2009b).

Tabla 4.5. Listado de los 11 COV que incluye la red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (NATTS)

Acroleína	
Benceno	Tricloroetileno
1,3-Butadieno	Cloruro de vinilo
Tetracloruro de carbono	Acetaldehído
Cloroformo	Formaldehído
Tetracloroetileno	Naftaleno

* En sombreado COV medidos en el aire ambiente en la CAPV.

El NMP, además de realizar una clasificación de contaminantes en función de la concentración, utiliza una metodología preliminar de cribado (screening), basada en el riesgo, por el cual se determinan una serie de contaminantes de interés. En este programa, a partir de estimaciones de unidades de riesgo de cáncer (cancer Unit Risk Estimates, URE) y concentraciones de referencia de no cáncer (Reference Concentrations, RfC), se realizan estimaciones de riesgo de cáncer y de efectos no cáncer, y se identifican las zonas donde las concentraciones de tóxicos en el aire pueden presentar un riesgo para la salud en EEUU.

Así, los valores URE y RfC se convierten en valores de screening o selección. El valor de screening para cáncer es el valor URE convertido a $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y dividido por un millón. El valor de screening de no cáncer es una décima parte del valor RfC convertido de $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El valor de screening final que se utiliza es el menor de los dos.

En base a esta metodología se identifican una serie de contaminantes como prioritarios, entre los que se encuentran los COV recogidos en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Los 10 COV prioritarios del Programas de Monitorización Nacional en EEUU (NMP)

1,2-Dicloroetano (Dicloruro de etileno)	hexacloro-1,3-butadieno
Acetaldehído	1,3-butadieno
Etilbenceno	Naftaleno
Formaldehído	Tetracloruro de carbono
Benceno	p-Diclorobenceno

* En sombreado COV medidos en el aire ambiente de la CAPV.

4.2. COV SELECCIONADOS

Una vez contrastadas las bases de datos del apartado anterior, entre las que se incluyen listas con los COV recomendados por el RD 39/2017, de 27 de enero, por la Organización Mundial de la Salud y por las diferentes agencias de EEUU, se ha realizado la selección de contaminantes a considerar en esta tesis, en base a los COV detectados en el aire ambiente de la CAPV de los que se disponga de información experimental suficiente y fiable.

Para ello, se ha realizado una primera selección teniendo en cuenta los COV medidos mediante equipos cromatográficos automáticos en la Red de Control de la Calidad del aire (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, **BTEX**) en áreas urbanas, y dos unidades móviles (**UM**) que realizan campañas de vigilancia e inspección de la calidad del aire en diferentes puntos del territorio y pueden determinar un número importante de COV.

Finalmente, se ha completado esta primera selección con los COV medidos en el programa de medida continua de COV tóxicos y precursores de ozono que se lleva a cabo en la estación de fondo rural en el Parque Natural de Valderejo (Álava), así como en campañas específicas de medidas de formaldehído con alta resolución temporal, llevadas cabo por el Grupo de Investigación Atmosférica de la UPV/EHU.

4.2.1. COV MEDIDOS EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DEL PAÍS VASCO. RED DE CONTROL DE CALIDAD DEL AIRE Y CAMPAÑAS CON UNIDADES MÓVILES DEL GOBIERNO VASCO

Desde hace varios años, en la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, se determinan de forma sistemática algunos COV relacionados con la vigilancia de los niveles atmosféricos de benceno y otros tóxicos urbanos, comúnmente denominados **BTEX**:

- Benceno
- Tolueno
- Etilbenceno
- Xilenos, por separado (*orto-*, *meta-*, *para-*) o dos de ellos agrupados como m&p-xileno y el o-xileno.

Se trata de compuestos orgánicos monoaromáticos tóxicos y precursores de ozono, cuyas principales fuentes son el uso de disolventes industriales y la combustión de gasolinas y gasóleos, por lo que son muy abundantes el aire ambiente de zonas urbanas e industriales (ver tabla 4.7), destacando que:

- Todos los BTEX están incluidos en la lista de compuestos recomendados en el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (**RD**) y en la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**).
- Tolueno y benceno, además de en las listas anteriores, se encuentran recogidos en la lista de la Organización mundial de la salud (**OMS**)
- Benceno además de todas las anteriores, en la lista de tóxicos del aire urbano en EEUU (**UAT (HAP)**), el programa de Monitorización Nacional en EEUU (**NMP**) y la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**).

El Gobierno Vasco dispone de dos unidades móviles para realizar mediciones de un mayor número de COV en caso de indicios de episodios de contaminación por fuentes industriales. Las unidades móviles permiten la medida de hasta 172 COV tanto de origen antropogénico como biogénico, incluyendo hidrocarburos, compuestos halogenados, nitrogenados, oxigenados y sulfurados.

En un estudio comparativo de 27 campañas realizadas con unidades móviles del Gobierno Vasco, entre 2012 y 2015, en 7 ubicaciones de la Comunidad Autónoma de País Vasco (Donostia, Hernani, Barakaldo, Muskiz, Abanto Zierbena y Lemoa) se seleccionaron 5 COV prioritarios para las unidades móviles **UM (P)** en función de la toxicidad y/o peligrosidad y de su presencia en las campañas realizadas (Inza, 2016). Los COV seleccionados fueron **todos los BTEX** a los que se sumó **estireno**, que está incluido en los compuestos recomendados en el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (**RD**), en la lista de la Organización Mundial de la Salud (**OMS**) y en la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**).

Finalmente, se han seleccionado entre los 172 COV medidos por las unidades móviles aquellos COV recomendados por el RD 39/2017, de 27 de enero, por la Organización Mundial de la Salud y por las diferentes agencias de EEUU, para llegar a una primera selección de 17 COV tóxicos medidos habitualmente en la Comunidad Autónoma del País Vasco por el Gobierno Vasco (ver tabla 4.7). Así, en esta primera lista de COV seleccionados, destaca que:

- Todos los COV están incluidos en la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**),
- Benceno se encuentra incluido en **todas las listas** consideradas para esta selección,
- Etilbenceno se encuentra en 4 de ellas, a saber, el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero (**RD**), la lista de tóxicos del aire urbano en EEUU (**UAT (HAP)**), el programa de Monitorización Nacional en EEUU (**NMP**) y la Red de Control de la calidad del aire de CAPV (**BTEX**).

- 12 COV se encuentran incluidos de forma simultánea en **al menos dos listas**
- Tan solo tres compuestos, han sido seleccionados entre los COV que miden las unidades móviles estando tan solo incluidos en una lista, concretamente disulfuro de carbono en la lista de la Organización Mundial de la Salud (**OMS**) y n-hexano y 2,2,4-trimetilpentano en la del Real Decreto 39/2017, de 27 de enero (**RD**) (ver tabla 4.7).

Tabla 4.7: COV tóxicos seleccionados, medidos habitualmente en la CAPV por el Gobierno Vasco. UM

COV	Listados en los que se incluyen ¹
1,2-Diclorometano	OMS, UAT (HAP)
1,2-Dicloroetano	UAT (HAP), NMP
Benceno	RD, OMS, UAT (HAP), NMP, NATTS, BTEX, UM (P)
Cloroformo	UAT (HAP), NATTS
Disulfuro de carbono	OMS, HAP
Estireno	RD, HAP, OMS, UM (P)
Etilbenceno	RD, UAT (HAP), NMP, BTEX, UM (P)
Naftaleno	NMP, HAP, NATTS
n-Hexano	RD, HAP
2,2,4-trimetilpentano	RD, HAP
Tetracloroetileno	OMS, UAT (HAP), NATTS
Tetracloruro de carbono	NMP, UAT (HAP), NATTS
Tolueno	RD, OMS, HAP, BTEX, UM (P)
Tricloroetileno	OMS, UAT (HAP), NATTS
Xilenos	RD, HAP, BTEX, UM (P)
Acetaldehído	UAT (HAP), NMP, NATTS
Cloruro de vinilo	OMS, UAT (HAP), NATTS

¹ RD: Real Decreto 29/2017, de 27 de enero por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

OMS: Organización Mundial de la Salud

HAP: Contaminantes Peligrosos en el aire ambiente en EEUU

UAT (HAP): Tóxicos del Aire Urbano en EEUU

NMP: Programas de Monitorización Nacional en EEUU

NATTS: Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU

BTEX: Red de Control de la Calidad del Aire de la Comunidad Autónoma del País Vasco equipada con analizadores de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos

UM (P): Prioritarios en las campañas con Unidades Móviles en la Comunidad Autónoma del País Vasco

Capítulo 4. Selección de Compuestos Orgánicos Volátiles. Perfiles toxicológicos

En esta primera selección no se han incluido algunos compuestos orgánicos volátiles (ver tabla 4.8), por no disponer de medidas experimentales de los mismos en la Comunidad Autónoma del País Vasco, ni en la Red de Control de Calidad del Aire, ni en campañas específicas.

Tabla 4.8. COV tóxicos que no se miden en la Comunidad Autónoma del País Vasco.

Contaminantes	Listados en los que se incluyen
Acroleína	UAT (HAP), NATTS
Hexaclorobenceno	UAT (HAP)
Oxido de etileno	UAT (HAP)

UAT (HAP): Tóxicos del Aire Urbano en EEUU

NATTS: Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU

Tampoco se han incluido algunos COV por estar por debajo del límite de detección en las campañas realizadas del 2012 al 2015 en las unidades móviles. Estos se recogen en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. COV tóxicos medidos en la CAPV pero cuya concentración se encuentra por debajo del límite de detección en campañas de unidades móviles

Contaminantes	Listados en los que se incluyen
1,1,2,2-tetracloroetano	UAT (HAP)
1,2-dicloropropeno	UAT (HAP)
c-1,3-dicloropropeno	UAT(HAP)
Hexacloro-1,3-Butadieno	HAP, NMP
p-diclorobenceno	HAP, NMP

HAP: Contaminantes Peligrosos en el aire ambiente en EEUU

UAT (HAP): Tóxicos del Aire Urbano en EEUU

NMP: Programas de Monitorización Nacional en EEUU

Por último, de la tabla 4.7. se han excluido 6 contaminantes medidos en las unidades móviles por haberse detectado por encima del límite de detección en menos del 10% del total de los datos. Estos se recogen en la tabla 4.12.

Tabla 4.10. Compuestos con valores por encima del límite de detección en menos del 25% de las campañas de medición

Contaminantes	Listados en los que se incluyen
1,2-Dicloroetano	OMS, UAT(HAP), NMP
Acetaldehído	UAT (HAP), NMP, NATTS
Cloruro de vinilo	OMS, UAT (HAP), NATTS
Cloroformo	UAT (HAP), NATTS
1,2.Diclorometano	OMS, UAT (HAP)
Disulfuro de Carbono	OMS, HAP

Asimismo, se ha eliminado el 2,2,4-trimetilpentano porque no hay establecido ninguna IUR para efectos cáncer, ni RfC para efectos no cáncer en ninguna de las dos agencias oficiales consideradas (USEPA y OEHHA).

4.2.2. COV MEDIDOS EN LA ESTACIÓN DE FONDO RURAL DEL PARQUE NATURAL DE VALDEREJO (ÁLAVA)

Esta estación ubicada en el Parque Natural de Valderejo, permite medir 65 COV tóxicos y precursores de ozono en un entorno rural alejado, entre unos 65-70 km de los principales núcleos urbanos de la zona (ver tabla 4.10).

Tabla 4.10: Listado de COV medidos en la estación de fondo rural del Parque Natural de Valderejo (V).

COV medidos en Valderejo		
Etano	2-Metilpentano	Etilbenceno
Eteno	3-Metilpentano	<i>m&p</i> -Xileno
Propano	Isopreno	Estireno
Propeno	Hexano	<i>o</i> -Xileno
<i>i</i> -Butano	Metilciclopentano	Nonano
<i>n</i> -Butano	2,4-Dimetilpentano	<i>i</i> -Propilbenceno
Acetileno	Benceno	<i>n</i> -Propilbenceno
<i>trans</i> -2-Buteno	Tetracloruro de carbono	Monoterpeno 1
1-Buteno	Ciclohexano	<i>m</i> -Etiltolueno
Isobuteno	2-Metilhexano	<i>p</i> -Etiltolueno
<i>cis</i> -2-Buteno	2,3-Dimetilpentano	1,3,5-Trimetilbenceno
Ciclopentano	3-Metilhexano	<i>o</i> -Etiltolueno
<i>i</i> -Pentano	Tricloroetileno	1,2,4-Trimetilbenceno
<i>n</i> -Pentano	2,2,4-Trimetilpentano	<i>n</i> -Decano
1,3-Butadieno	Heptano	1,2,3-Trimetilbenceno
2-metil,2-Buteno	Metilciclohexano	Monoterpeno 2
Ciclopenteno	2,3,4-Trimetilpentano	<i>m</i> -Dietilbenceno
<i>trans</i> -2-Penteno	Tolueno	<i>p</i> -Dietilbenceno
3-metil,1-Buteno	2-Metilheptano	Undecano
1-Penteno	3-Metilheptano	Naftaleno
<i>cis</i> -2-Penteno	Octano	
2,2-Dimetilbutano	Tetracloroetileno	
2,3-Dimetilbutano		

Además, la serie de datos existente es de más de 10 años lo cual permite valorar la evolución de estos contaminantes. Por otro lado, esta estación sirve para valorar el impacto que puede tener en zonas alejadas el transporte de contaminantes y la importancia de COV biogénicos aunque estos últimos no han sido tenidos en cuenta para la elaboración de esta tesis.

Siguiendo el mismo esquema para la selección de COV, se tienen en cuenta aquellos COV recomendados por el RD 39/2017, de 27 de enero, por la Organización Mundial de la Salud y por las diferentes agencias de EEUU. Se llega a una selección COV medidos habitualmente en la Comunidad Autónoma del País Vasco que incluye un nuevo COV que no se encontraba en la primera selección por tratarse de un COV muy volátil, demasiado ligero para medirse con los equipos de toma de muestra y análisis que poseen las unidades móviles: el **1,3-butadieno**.

El 1,3 butadieno es uno de los COV que consideramos esencial incluir en este trabajo por estar incluido en **todas las listas** consideradas para la selección, es decir, el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (**RD**), la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**), la lista de la Organización Mundial de la Salud (**OMS**), la lista de tóxicos del aire urbano en EEUU (**UAT (HAP)**), el programa de Monitorización Nacional en EEUU (**NMP**) y la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**).

4.2.3. ESTUDIO SOBRE FORMALDEHÍDO

Finalmente, en la selección definitiva de COV se incluye un segundo compuesto que no se mide de forma sistemática en el País Vasco, **el formaldehído**. Este compuesto no se encontraba en la primera selección de 17 incluidos en la tabla 4.7, ya que tan solo se mide en campañas específicas con una técnica de toma de muestra y análisis específico, muy diferente al resto de COV, como se detallará más adelante.

La única información existente en relación a este compuesto, es una campaña de mediciones realizadas en continuo durante 81 días en 2016 en el Parque Natural de Valderejo por el Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela de Ingeniería de Bilbao (de Blas *et al*, 2019).

Así, la selección final de COV recogidos en la tabla 4.12 incluye el formaldehído que se encuentra incluido en el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (**RD**), en la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**), en la lista de la Organización mundial de la salud (**OMS**), en la lista de tóxicos del aire urbano en EEUU

(**UAT (HAP)**), y en la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**).

Con ello, el número de contaminantes seleccionados para esta tesis es de 12 (ver tabla 4.12).

4.3. CLASIFICACIÓN TOXICOLÓGICA DE LOS COV SELECCIONADOS

Una vez contrastadas las bases de datos y realizada la selección definitiva de COV a considerar, en este apartado se llevará a cabo su clasificación toxicológica.

En la actualidad se llevan a cabo numerosos estudios para determinar el potencial carcinogénico de diferentes compuestos. Organismos internacionales como la **Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC)** se dedican a elaborar listas de sustancias carcinogénicas, mutágenas y teratógenas. Se entiende por sustancia **carcinógena** cualquier agente físico, químico o biológico que es capaz de originar un cáncer en el organismo. Asimismo, se entiende por sustancia **mutágena** aquella sustancia que puede producir alteraciones en el material genético de las células y por agente **teratógeno** aquella sustancia que puede producir alteraciones en el feto durante su desarrollo.

IARC es un organismo de la Organización Mundial de la Salud que clasifica las sustancias en tres grandes grupos:

- **Grupo 1:** procesos industriales, compuestos químicos o grupos de los mismos que son **carcinogénicos para humanos**.
- **Grupo 2:** Este grupo se subdivide en dos:
 - **2A: probables carcinogénicos** para humanos
 - **2B: posibles carcinogénicos** para humanos
- **Grupo 3:** productos que no pueden ser clasificados en función de su carcinogenicidad para humanos.

Por su parte el programa IRIS de la USEPA apoya la misión de proteger la salud humana y el medio ambiente al identificar y caracterizar los riesgos para la salud de los compuestos químicos que se encuentran en el medio ambiente. Las **evaluaciones IRIS** proporcionan los siguientes valores de toxicidad para los efectos en la salud que resultan de la exposición crónica a sustancias químicas:

- **Concentración de referencia (RfC):** una estimación (con una incertidumbre que abarca quizás un orden de magnitud) de una exposición por inhalación continua a la población humana (incluidos los subgrupos sensibles) que **probablemente no tenga un riesgo apreciable** de efectos perjudiciales durante toda la vida.

- Los descriptores de cáncer caracterizan al compuesto químico como (USEPA, 2005):
 - Carcinogénico para los humanos
 - Es probable que sea carcinogénico para los humanos
 - Evidencia sugestiva de potencial carcinogénico
 - Información inadecuada para evaluar el potencial carcinogénico
 - No es probable que sea carcinogénico para los humanos

Para algunos compuestos (los que han sido evaluados con anterioridad a 1986, año en el que cambiaron las guías) pueden aparecer evaluados con la siguiente clasificación de USEPA (USEPA, 1986):

- **Grupo A:** carcinogénicos para humanos (agentes con adecuada información que demuestra una asociación causal entre el agente y cáncer en humanos, generalmente información epidemiológica).
- **Grupo B:** probable carcinogénico para humanos; agentes con suficiente evidencia (indicativo de relación causal) en bioensayos en animales pero con limitada evidencia en humanos (Grupo B1, cuando hay una posible relación causal pero no exclusiva) o con poca o ninguna información en humanos (Grupo B2)
- **Grupo C:** posible carcinogénico para humanos (Agentes con limitada evidencia en animales y poca o inexistente información en humanos).
- **Grupo D:** no clasificable en relación a su carcinogenicidad para humanos. Agentes sin información adecuada para apoyar o refutar su carcinogenicidad para humanos
- **Grupo E:** evidencia de no carcinogenicidad para humanos. Agentes que no muestran carcinogenicidad tras dos años de test adecuados en animales de diferentes especies o tanto en estudios epidemiológicos como en estudios en animales.

Perfiles toxicológicos

En este apartado se describen las concentraciones de inhalación para un riesgo específico para los COV seleccionados.

En el anexo I de la tesis se puede encontrar información más detallada acerca de los efectos en salud, exposición, mecanismos de actuación, tanto carcinogénicos como no carcinogénicos, así como la legislación de referencia para los contaminantes seleccionados.

Las bases consultadas han sido las siguientes:

- Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, ATSDR) de Estados Unidos.

- Agencia Internacional de Investigación sobre Cáncer (International Agency For Research on Cancer, IARC) de la Organización Mundial de la Salud.
- Sistema de Información de Riesgo Integrado (Integrated Risk Information System, IRIS) de la USEPA.
- Programa Nacional de Toxicología del Departamento de Salud y Servicios Humanos del Gobierno de Estados Unidos (National Toxicology Program, Department of Health and Human Services, DHHS).
- Oficina para la Evaluación de Riesgos de Salud Ambiental (Office of Environmental Health Hazard Assessment, OHHA) de la Agencia de Protección de Medio Ambiente de California (CALEPA).
- Las guías de utilización de umbral toxicológico para screening de tóxicos del aire (Guidance on Using the Threshold of Toxicological Concern to Screening Evaluation of Air Toxics, Government of Western Australia, Department of Health).

Puesto que cada organismo utiliza su propia clasificación, en los siguientes apartados se va a respetar la clasificación de cada una, pero se va a utilizar indistintamente cancerígeno o carcinogénico, ya que significan lo mismo.

4.3.1. 1,3-BUTADIENO

USEPA ha clasificado el 1,3-butadieno como un contaminante atmosférico peligroso en la Ley de Aire limpio. Lo clasifica dentro de emisiones de fuentes móviles para las cuales es necesario desarrollar legislación. La fabricación de 1,3-butadieno está sujeta a medidas de control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles. El 1,3 butadieno es uno de los COV más importantes por estar incluido en **todas las listas** consideradas para la selección, es decir, el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (**RD**), la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**), la lista de la Organización mundial de la salud (**OMS**), los 30 contaminantes atmosféricos peligrosos que representan un peligro para la salud humana en áreas urbanas en EEUU (**UAT(HAP)**), el programa de Monitorización Nacional en EEUU (**NMP**) y la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**).

Las concentraciones atmosféricas de 1,3-butadieno no se regulan en las Directivas de la Unión Europea. Sin embargo, hay varios países que los incluyen en sus estrategias de calidad del aire, como por ejemplo Gran Bretaña, en el que junto con el benceno se proponen objetivos de calidad para el 1,3-butadieno. Este último objetivo es de 0,25 $\mu\text{g m}^{-3}$ como máxima media móvil anual para el año 2003, objetivo que se cumplió y que se cumple actualmente.

La Organización Mundial de la Salud no ha establecido hasta la actualidad valores guía recomendados para el 1,3-butadieno (WHO, 2000).

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: RfC
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: Carcinogénico para humanos IARC: Grupo 1. Carcinogénico para humanos

Efectos no carcinogénicos

En animales de laboratorio, el 1,3-butadieno causa inflamación de tejidos nasales, cambios en el pulmón, corazón, en tejidos reproductivos, efectos neurológicos y cambios en la sangre (NTP, 1993). En estudios de exposición por inhalación se han observado un gran número de órganos diana para la toxicidad, incluyendo la médula ósea, pulmones, corazón, glándulas Harderianas, testículos, ovarios y útero (NTP, 1993).

En estudios de exposición crónica, bioensayos de 2 años (NTP, 1993), el efecto reproductivo más sensible fue el de la atrofia ovárica en ratones hembra y atrofia testicular en ratones macho. La atrofia testicular fue el efecto principal a altas exposiciones. La atrofia ovárica, por otro lado, fue observada a niveles de exposición inferiores (6,25 ppm, 6 horas/día, 5 días/semana, durante 2 años). Se observó atrofia uterina en los grupos de exposición más elevada; sin embargo, puede ser un efecto secundario de la atrofia ovárica. El mecanismo de acción de la atrofia ovárica es desconocido, aunque hay fuerte evidencia de que el efecto está mediado por el metabolito diepóxido (USEPA, 2002).

Carcinogenicidad

IARC, NTP, OEHHA y USEPA han clasificado al 1,3-butadieno como sustancia reconocida como carcinógena para los seres humanos.

IARC ha determinado que hay suficiente evidencia de que el 1,3-butadieno causa cáncer en los órganos hematolinfáticos. Asimismo, hay suficiente evidencia de la carcinogenicidad del 1,3-butadieno en animales de experimentación. También, hay suficiente evidencia sobre la carcinogenicidad del diepoxibutano en animales de experimentación. Hay fuerte evidencia de que la carcinogenicidad del 1,3-butadieno en humanos actúa por un mecanismo genotóxico que incluye la formación de reactivos epóxidos que interactúan directamente con el DNA siendo mutagénicos. Las rutas metabólicas del 1,3-butadieno en animales de experimentación, también, han sido demostradas en humanos. Por ello, la IARC determina que el 1,3-

butadieno es **carcinogénico para humanos, por lo tanto, Grupo 1** (IARC, 2012).

En lo que a USEPA se refiere, el 1,3-butadieno es **conocido carcinogénico para humano** en base a que hay suficiente evidencia en estudios en humanos incluyendo estudios epidemiológicos y de mecanismos de acción. El 1,3-butadieno fue listado por primera vez en el V Informe Anual de Carcinogénicos en 1989 (NTP, 1989) como razonablemente probable carcinogénico para humanos en base a que hay suficiente evidencia de carcinogenicidad en estudios en animales de experimentación. El listado se revisó en el 2000 en el que se clasificó como carcinogénico humano conocido en el IX Informe Anual de Carcinogénicos (NTP, 2000).

La evaluación de USEPA (IRIS, 2002) se apoyan por las siguientes evidencias probadas:

1.-Suficiente evidencia de estudios epidemiológicos en la mayoría de los trabajadores de EEUU expuestos ocupacionalmente al 1,3-butadieno. Tanto la inhalación del monómero (Divine *et Hartman*, 1996) como del polímero (Denzell *et al.*, 1996; Macaluso *et al.*; 1996, Santos-Burgoa *et al.*, 1992), demuestran un incremento en cánceres linfohematopóyeticos, observándose una relación dosis-respuesta para leucemias en trabajadores de polímeros.

2.-Hay suficiente evidencia en estudios con animales de laboratorio que demuestran en múltiples ubicaciones que el 1,3-butadieno causa tumores por inhalación tanto en ratas (Hazleton Laboratorios LTD, 1981) como en ratones (NTP, 1993)

3.-Numerosos estudios han demostrado consistentemente que el 1,3-butadieno es metabolizado a metabolitos genotóxicos tanto en animales como en humanos. El mecanismo específico por el cual el 1,3-butadieno induce la carcinogénesis es desconocido. Sin embargo, la evidencia científica sugiere fuertemente que los efectos carcinogénicos son mediados por metabolitos genotóxicos del 1,3-butadieno como por ejemplo, el monoepóxido, diepóxido y el epoxidol (Himmelstein *et al.*, 1997; Melnick and Kohn, 1995).

Varios estudios han asociado el desarrollo de leucemia infantil y la proximidad del lugar de nacimiento a fuentes puntuales industriales de 1,3-butadieno y otras sustancias químicas como por ejemplo el benceno (Whitworth *et al.*, 2008). Aunque en estos estudios los autores sugieren que la exposición en útero al 1,3-butadieno puede haber contribuido significativamente al riesgo de cáncer en estas poblaciones, no hay estimaciones de la exposición prenatal o postnatal real de las madres y los bebés, respectivamente.

La información existente tanto en humanos como animales no indica susceptibilidad específica según género al 1,3-butadieno, En información en humanos *in vivo* no se han identificado poblaciones específicas más sensibles a los efectos del 1,3-butadieno (OEHHA, 2013).

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

El RfC considerado en el Integrated Risk Information System (IRIS, 2002) a partir de un estudio de inhalación de dos años en ratones (NTP, 1993) es de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Efecto crítico	Punto de partida	UF	RfC
Atrofia ovárica	BMCL* : $1,98 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1000	$0,9 \text{ ppb} (2 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3})$

*BMCL: Benchmark concentration limit

En 2002, EPA derivó una concentración de referencia (RfC) de 0,9 ppbv basado en un BMCL₁₀ de 0,88 ppmv utilizando información concentración-respuesta de un estudio en ratones expuestos por inhalación a 1,3-butadieno durante 2 años (NTP 1993) para atrofia ovárica. Se le aplica un factor de incertidumbre de 1.000 (3 por extrapolación entre especies con ajustes dosimétricos, 10 para variabilidad intraespecie, 3 por ser una base de datos incompleta y 10 por la extrapolación de un nivel por debajo del 10% de nivel de efecto).

OEHHA establece el Nivel de Exposición de Referencia (REL) de $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (1 ppbv). Se ha calculado para 24 horas de exposición continua por día (OEHHA, 2013). El efecto crítico es el incremento de incidencia de atrofia ovárica en ratones y el órgano diana es el sistema reproductivo femenino (NTP, 1993; Doerr *et al.*, 1996).

Concentraciones para efectos carcinogénicos

Estimación cuantitativa del riesgo carcinogénico de exposición por inhalación, recogida en el Sistema Integrado de Riesgo (IRIS, última revisión 2002) es de:

Unidad de Riesgo por Inhalación
$3 \cdot 10^{-5} \text{ por } (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$

Las concentraciones de inhalación a niveles de riesgo específico son las siguientes:

Nivel de riesgo	Concentración
E-4 (1 en 10.000)	$3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
E-5 (1 en 100.000)	$3 \cdot 10^{-1} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
E-6 (1 en 1.000.000)	$3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

Esta evaluación de carcinogenicidad de toda una vida se basa en un estudio de inhalación en humanos, en relación a leucemia (Health Canada, 1998, USEPA, 2002). OEHHA establece una unidad de riesgo por inhalación (IUR) de $1,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

4.3.2. BENCENO

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire establece en el Anexo I, los valores límite del benceno para la protección de la salud. Este valor límite, expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a 293 K y 101,3 kPa, es de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para un año civil a partir del 2010.

USEPA incluye el benceno en los Estándares de Emisión de la Clean Air Act para contaminantes atmosféricos peligrosos ya que está listado como un contaminante atmosférico peligroso. El benceno, al igual que el 1,3-butadieno, está incluido en **todas las listas** consideradas para la selección de los COV más importantes a tener en cuenta en esta tesis.

Además, se ha desarrollado legislación específica en cuanto a los niveles de benceno en gasolinas y en las emisiones de vehículos de motor y desde 2012 en EEUU la gasolina no puede tener un contenido máximo superior al 1,3% en volumen de benceno.

Efectos en la salud

Efectos no carcinogénicos	IRIS: RfC
Carcinogenicidad	IRIS: Carcinogénico para humanos IARC: Grupo 1. Carcinogénico para humanos

Efectos no carcinogénicos

El benceno es genotóxico en ratones y conejos tras la exposición materna por inhalación, observándose reducción de peso al nacer. Sin embargo, no es teratogénico en animales de experimentación, incluso a dosis tóxicas para las madres (IARC, 1987; IARC, 2012).

La exposición crónica reduce la producción tanto de células sanguíneas rojas como blancas de la médula ósea de humanos, resultando en anemia aplásica.

La proliferación de células B y células T también se reduce con el benceno, y en animales de laboratorio se ha observado que la exposición al benceno produce una disminución en la resistencia a las infecciones (IPCS, 1993).

Carcinogenicidad

La exposición al benceno se ha asociado con el desarrollo de un tipo especial de leucemia llamada leucemia mieloide aguda. Tanto la IARC como la USEPA han determinado que el benceno es **carcinogénico para humanos**.

IARC determinó en 1982 (IARC, 1982a) que había suficiente evidencia en humanos sobre la carcinogenicidad del benceno. Se encontró asociación estadísticamente significativa en una serie de estudios de cohorte y caso-control entre exposición ocupacional a benceno y leucemia, predominantemente leucemia mieloide (IARC, 1987). Por ello se clasificó como Carcinogénico del Grupo 1.

Desde entonces se han desarrollado más estudios y en diciembre del 2018 IARC actualiza la revisión del benceno (IARC, 2018) y determina que existen suficiente evidencia en humanos sobre la carcinogenicidad del benceno. El benceno causa leucemia mieloide aguda en adultos. Se ha observado asociación positiva con linfoma no-Hodgkin, leucemia linfoide crónica, mielomas múltiples, leucemia mieloide crónica y leucemia mieloide aguda en menores y cáncer de pulmón.

En las Guías de Evaluación de Riesgo de 1986 de la Agencia de Protección de Medio Ambiente de Estados Unidos el benceno está clasificado como **carcinogénico humano conocido**, Categoría A (USEPA, 1986). En la revisión realizada en 1996, el benceno se caracterizó como carcinogénico conocido por todas las rutas de exposición basándose en evidencia contrastada en humanos y evidencia en estudios con animales (USEPA, 1996, 1998a, ATSDR, 1997). Estudios epidemiológicos y de casos han demostrado una clara evidencia de la relación causal entre la exposición al benceno y leucemia aguda no linfocítica y también sugieren evidencia de leucemia crónica no-linfocítica y leucemia crónica linfocítica. Asimismo, se han observado otras condiciones neoplásicas asociadas con un incremento de riesgo en humanos como neoplasias hemolíticas, desordenes en sangre con preleucemias, anemia aplásica, linfoma de Hodgkin y síndrome mioedisplásico.

La información de estudios en animales viene a corroborar los resultados encontrados en estudios en humanos. Estos estudios demuestran que la exposición al benceno incrementa el riesgo de cáncer en múltiples órganos (hematopoyéticos, oral y nasal, hígado, estómago, glándula prepucial, pulmón, ovarios y glándula mamaria). Es posible que la respuesta sea debida a la interacción de metabolitos del benceno con DNA (Ross, 1996).

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

El efecto crítico tenido en cuenta en la determinación de la Concentración de Referencia en el Sistema Integrado de Información de Riesgo (IRIS, 2003) es la disminución del recuento de linfocitos y la RfC es de $3 \cdot 10^{-2}$ con un factor de incertidumbre de 300 (Rothman *et al.*, 1996).

Efecto crítico	Punto de partida	UF	RfC
Disminución del recuento de linfocitos	BMCL : 8,2 mg·m ⁻³	300	3x10 ⁻² mg·m ⁻³

OEHHA establece un nivel de exposición de referencia (REL) por inhalación crónica 3 µg·m⁻³.

Concentraciones para efectos carcinogénicos

La Unidad de Riesgo por Inhalación establecido en el Sistema de Información de Riesgo Integrado (IRIS, 2000) es de 2,2·10⁻⁶ a 7,8·10⁻⁶ para un individuo que está expuesto durante toda la vida a 1 µg·m⁻³ en el aire.

El método de extrapolación utilizado es el de linealidad a bajas dosis utilizando estimaciones de máxima probabilidad (Crump, 1992, 1994).

Las concentraciones en niveles específicos de riesgo son:

Nivel de Riesgo	Concentración
E-4 (1 en 10.000)	13 a 45 µg·m ⁻³
E-5 (1 en 100.000)	1,3 a 4,5 µg·m ⁻³
E-6 (1 en 1.000.000)	0,13 a 0,45 µg·m ⁻³

La OMS no tiene valores guía específicos para benceno en atmósfera ya que al ser carcinogénico para humanos no puede recomendarse un nivel de exposición seguro. Como guía general las concentraciones asociadas con exceso de riesgo de cáncer por leucemia de 10⁻⁴, 10⁻⁵ y 10⁻⁶ son 17, 1,7 y 0,17 µg·m⁻³ respectivamente(WHO, 2000).

4.3.3. ESTIRENO

El estireno (etenilbenceno ó feniletileno) está listado como un contaminante atmosférico peligroso (**HAP**) en los Estándares Nacionales de Emisión para Contaminantes Atmosféricos Peligrosos de Estados Unidos.

También está listado como Tóxico Atmosférico de Fuente Móvil (Mobile Source Air Toxics) en Estados Unidos y se espera que se desarrollen regulaciones al respecto.

La Unión Europea ha publicado en junio del 2014 la Regulación (EU) n° 605/2014, una modificación del Reglamento 1272/2008, en la que se incluye una nueva para clasificación y etiquetado de sustancia, entre ellas el estireno.

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: RfC
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: No evaluado en el programa IARC: 2A. Probable carcinogénico para humanos

Efectos no carcinogénicos

El efecto principal del estireno es la alteración de la función neuro-psicológica, y éste es el efecto que se ha incluido en el Programa IRIS para inferir el RfC (CASRN 100-42-5) (Mutti *et al.*, 1984).

En este estudio cruzado se examinó la función neuro-psicológica en 50 trabajadores con exposiciones medias al estireno durante 8,6 años. El análisis de correlación de los resultados de los test de evaluación y de los niveles de metabolitos en orina demostraban una clara respuesta en función de la concentración por lo menos para 3 de los ocho test realizados, incluyendo el diseño de bloques (función intelectual), test de símbolos y dígitos (memoria) y los tiempos de reacción (velocidad visual-motora). Asimismo, se observa relación entre la concentración de estireno y la respuesta en la memoria lógica a corto y largo plazo y en las figuras embebidas (percepción visual disminuida).

Carcinogenicidad

IARC en su volumen monográfico 82 (IARC, 2002) concluye que hay limitada evidencia de la carcinogenicidad del estireno en humanos y que hay limitada evidencia en animales de experimentación. Por ello, se evalúa *como posible carcinogénico en humanos* (Grupo 2B). Pero en 2018 se ha realizado una reevaluación y se ha clasificado el estireno como ***probable carcinogénico para humanos*** (Grupo 2A). La evaluación ha sido realizada basándose en limitada evidencia para humanos y suficiente evidencia en animales de experimentación. Existe, asimismo, fuerte evidencia de los mecanismos de acción en humanos. A fecha de entrega de esta tesis, mayo de 2019, todavía no ha sido publicado este monográfico.

En la 14ª edición del Informe de Carcinogénicos de Programa Nacional de Toxicología (NTP, 2014) el estireno es clasificado como ***razonablemente anticipado de ser carcinogénico en humanos*** basado en limitada evidencia sobre carcinogenicidad en estudios en humanos, suficiente evidencia de carcinogenicidad en estudios experimentales en animales e información de apoyo en mecanismos de carcinogenicidad.

La limitada evidencia de la carcinogenicidad del estireno en humanos se basa en estudios de trabajadores expuestos al estireno que han mostrado un

incremento en la mortalidad o incidencia de cánceres del sistema linfohematopoyético y un incremento en los niveles de aductos de DNA y daño genético en linfocitos.

La mayor parte de esta evidencia proviene de estudios ocupacionales en las dos principales industrias de producción: la industria del plástico reforzado y la industria de la goma de estireno-butadieno (ATSDR, 2010).

Se encontró elevado riesgo de cánceres linfohematopoyéticos entre trabajadores con altos niveles de exposición al estireno después de un largo periodo de exposición. En algunos estudios, el riesgo incrementaba con un aumento de la exposición, como por ejemplo la exposición media, exposición acumulativa o número de años desde la primera exposición. Sin embargo, los tipos de cánceres hematopoyéticos difieren en los diversos estudios de cohorte realizados, y no en todas las cohortes se han encontrado excesos de riesgo.

También existe cierta evidencia de incremento de riesgo para el cáncer esofágico y pancreático, aunque no se ha podido establecer la causalidad y puede ser que los resultados sean debidos a la casualidad o a otras exposiciones que no han sido posibles determinar.

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

Efecto crítico	UF	RfC
Efecto en el Sistema Nervioso Central (Mutti et al., 1984)	30	1 mg·m ⁻³

Para el cálculo de este RfC se ha utilizado el estudio de Mutti y colaboradores (Mutti et al., 1984) y se ha aplicado un factor de incertidumbre de 3 por la falta de adecuación de la base de datos, incluyendo la falta de información sobre la relación concentración respuesta para los efectos en el tracto respiratorio. Se ha utilizado un factor de incertidumbre de 3 en vez de 10 por la variabilidad entre especies, debido a que se ha utilizado el límite inferior de confianza del 95% de la extrapolación de la exposición porque Perbellini y colaboradores (Perbellini *et al.*, 1988) demostraron que el índice de exposición biológica (es decir los metabolitos en orina) dan cuenta de las diferencias de parámetros farmacocinéticas y fisiológicos, como por ejemplo, el ratio de ventilación alveolar. Asimismo, se ha utilizado un factor de incertidumbre de 3 por la falta de información en estudios crónicos ya que la duración del principal estudio de Mutti y colaboradores no fue lo suficientemente larga para ser considerada crónica.

Por lo tanto, el factor de incertidumbre total que se ha aplicado es de 30 (tres veces la mitad del logaritmo de 10).

La confianza en el estudio de Mutti *et al.* es medio ya que documenta la relación de la concentración y respuesta de los efectos sobre el Sistema Nervioso Central en un grupo de población relativamente pequeño. Sin embargo, los resultados de este estudio son consistentes con gran número de estudios que demuestran efectos centrales en poblaciones de trabajadores expuestos crónicamente (Moller *et al.*, 1990). Además, el uso de metabolitos urinarios como indicadores biológicos directos de la exposición en numerosos estudios ha demostrado la relación entre estos metabolitos y los niveles de estireno en aire.

ATSDR ha derivado una MRL (Minimal Risk Level o nivel de mínimo riesgo) por inhalación crónica de 0,2 ppm de estireno. Esta MRL está basada en un mínimo LOAEL de 20 ppm estimados de un meta-análisis de la información (Benignus *et al.*, 2005) a partir de estudios de exposición ocupacional que demuestran alteraciones en el tiempo de reacción y en la discriminación de color. El LOAEL mínimo fue ajustado por exposición intermitente (8 horas/5 días /semana) y dividido por un factor de incertidumbre de 30 (3 por uso de LOAEL mínimo y 10 por la variabilidad en humanos).

OEHHA ha establecido un REL de inhalación crónica de 900 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,21 ppm) (OEHHA, 2008).

Concentraciones para efectos de cáncer

No existen niveles establecidos por USEPA ya que este contaminante no está evaluado en el programa IRIS. En los Objetivos de Salud Pública de California se le atribuye la categoría de Riesgo de Carcinogenicidad para la Salud, pero a fecha de última revisión de la tesis (abril del 2019) no hay todavía una IUR.

Es importante mantener actualizado la revisión de riesgo incremental e índice de peligro de los diversos COV porque se están determinando nuevas evaluaciones y factores para algunos de ellos, como es el caso del estireno.

4.3.4. ETILBENCENO

El etilbenceno es un componente natural del petróleo y se utiliza casi exclusivamente (>99 %) como una sustancia intermedia en la fabricación de monómeros de estireno. El 1% restante se utiliza como disolvente de pinturas, como aditivo para combustibles de motor y de aviación o como disolvente fotorresistente negativo en la industria semiconductora (IARC, 2000). Está incluido en el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero (**RD**), la lista de tóxicos

del aire urbano en EEUU (**UAT (HAP)**), y el programa de Monitorización Nacional en EEUU (**NMP**).

El Programa de Proposición 65 del Estado de California listó el etilbenceno como una **sustancia conocida por causar cáncer** en el 2004.

Efectos en la salud

Efectos no carcinogénicos	IRIS: RfC
Carcinogenicidad	IRIS: D, no clasificable por su carcinogenicidad en humanos. IARC: 2B. Posible carcinogénico para humanos.

Efectos no carcinogénico

Por inhalación el etilbenceno entra rápidamente en el organismo y es degradado a otras sustancias químicas la mayoría de las cuales abandonan en cuerpo por la orina en 1 o 2 días. Cantidades pequeñas también pueden abandonar el cuerpo a través de los pulmones y las heces.

La exposición breve a niveles altos de etilbenceno puede producir irritación de los ojos y la garganta. La exposición a niveles más altos puede producir vértigo y mareo. La exposición prolongada puede producir efectos en la audición. En animales la exposición a concentraciones relativamente bajas de etilbenceno durante varios días o semanas produce daño potencialmente irreversible del oído interno y de la audición. Asimismo, en exposición en animales se observó que concentraciones relativamente bajas de etilbenceno durante meses o años producen daños en los riñones. No hay evidencia clara de que el etilbenceno altere la fertilidad (ATSDR, 2010).

Carcinogenicidad

IARC ha clasificado el etilbenceno como grupo 2B, **posible carcinogénico para humanos**, ya que existe suficiente evidencia en animales de experimentación sobre la carcinogenicidad del etilbenceno y no existe evidencia adecuada en humanos sobre la misma (IARC, 2000).

Debido al potencial de una exposición humana significativa al etilbenceno, NTP (NTP, 1999) realizó un estudio de inhalación en ratones B6C3F1 y ratas F344. Encontró clara evidencia de la actividad carcinógena en ratas macho y alguna evidencia en ratas hembra, basada en el incremento de incidencia de adenomas de túbulo renal o carcinomas en ratas macho y adenomas de túbulo renal en ratas hembra. La NTP también observó incremento de la incidencia de adenomas testiculares en ratones macho. Se observó, asimismo, incremento en la incidencia de adenomas alveolar/bronquiales o carcinomas

en ratones hembra, lo cual demuestra evidencia de carcinogenicidad del etilbenceno en ratones (NTP, 1999).

USEPA la clasifica como D, **no clasificable en cuanto a carcinogenicidad en humana** se refiere debido a la falta de estudios de bioensayos en animales y en humanos.

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

USEPA ha establecido un RfC de $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (equivalente a 0,23 ppm) para el etilbenceno (revisado en 1991), basándose en la toxicidad del desarrollo en ratas y conejos expuestos a $4,340 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Hardin *et al.*, 1981).

Efectos críticos	UF	RfC
Toxicidad en el desarrollo por inhalación en Ratas y conejos (Andrew <i>et al.</i> , 1981; Hardin <i>et al.</i> , 1981)	300	$1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,23 ppm)

ATSDR ha derivado un MRL o nivel de riesgo mínimo por inhalación crónica de 0,06 ppm basándose en un LOAEL para un riesgo significativo en la gravedad de nefropatías en ratas hembra expuestas a etilbenceno por inhalación durante 6 horas/día, 5 días/semana durante 104 semanas (NTP 1999).

Concentraciones para efectos carcinogénicos

En vista de la información de NTP el Estado de California ha derivado una estimación de riesgo de cáncer para el etilbenceno con el fin de poderlo usar en el Programa de Contaminantes tóxicos del aire. Así, OEHHA establece una unidad de riesgo por inhalación de $2,5 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}$ basado en carcinoma o adenoma de túbulo renal en ratones macho (OEHHA, 2007).

4.3.5. FORMALDEHÍDO:

En la Unión Europea, el formaldehído tiene que ser fabricado y utilizado siguiendo la reglamentación REACH (REGLAMENTO 907/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de diciembre de 2006

relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos)

En Estados Unidos está incluido en la Proposición 65 en el cual se establece un nivel de riesgo no significativo de 40 µg/día.

El formaldehído está, asimismo, identificado por California Air Resources Board, ARB, como un contaminante tóxico de la atmósfera siguiendo las secciones 39660-39662 del Código de Salud y Seguridad de California del 12 de marzo, de 1992 (Title 17, California Code of Regulation, section 93001).

En vista de la diferencia de impacto en menores la OEHHA recomienda que el formaldehído sea incluido como contaminante atmosférico tóxico que puede impactar desproporcionadamente en niños en la Health and Safety Code, sección 39669.5.

En la evaluación NATA 2005 (STI, 2013) se establece una clasificación de los principales compuestos en función de su capacidad de riesgo cancerígeno y no cancerígeno y en ella, como se muestra en la figura 4.1., se sitúa en primer lugar como responsable del 45.1 % del riesgo de cáncer entre los tóxicos atmosféricos a nivel nacional en los USA.

Tabla 4.13. Principales tóxicos del aire en función de riesgo de cáncer y el coeficiente de peligro en EEUU (NATA, 2005)

Pollutant	% National Average Cancer Risk	Key Emissions Sources
Formaldehyde	45.1	Secondary, Fires, On-road, Nonroad,
Benzene	14.9	On-road, Nonroad, Fires, Energy/Combustion
Acetaldehyde	6.7	Secondary, On-road, Fires, Nonroad, Energy/Combustion
Carbon Tetrachloride	5.7	Background, Forest Products, Waste Treatment, Chemical Production
Naphthalene	4.6	On-road, Solvent Use, Nonroad, Energy/Combustion, Boilers and Process Heaters
1,3-Butadiene	3.9	Fires, On-road, Nonroad
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polycyclic Organic Matter (POM)	3.0	Fires, Energy/Combustion, Nonroad, On-road, Boilers and Process Heaters
Chromium Compounds	2.8	Electric Utilities, Iron/Steel production, Boilers and Process Heaters, Metal Fabrication, On-road, Iron/Steel Foundries, Incineration
Arsenic Compounds	2.7	Electric Utilities, Boilers and Process Heaters
Tetrachloroethylene	2.2	Dry Cleaning, Solvent Use
1,4-Dichlorobenzene	1.7	Solvent Use
Ethylbenzene	1.3	On-road, Nonroad, Asphalt
Ethylene Oxide	1.1	Sterilization, Solvent Use, Chemical Production
Acrolein	Noncancer	Fires, Secondary, Nonroad, On-road, Waste Operations

El formaldehído está incluido también en el Real Decreto 39/2017 (**RD**), la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**), la lista

de la Organización mundial de la salud (**OMS**), los 30 contaminantes atmosféricos peligrosos que representan un peligro para la salud humana en áreas urbanas en EEUU (**UAT (HAP)**), y la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**).

Por otro lado, el formaldehído y los productos que lo contienen en más de un 1% son considerados como sensibilizantes por la Comisión de Seguridad de los productos para consumidores de EEUU (Consumer Product Safety Comisión, CPSC) y deben incluir una advertencia en la etiqueta.

Asimismo, el departamento de vivienda y desarrollo urbano de Estados Unidos establece que, todos los materiales de contrachapado o de aglomerado colados con un resinas o con recubrimiento final, que contenga formaldehído no podrán superar 0,2 ppm para contrachapado y 0,3 ppm aglomerado cuando se instalen en viviendas. Por otro lado, las casas prefabricadas deberán tener información visible sobre fuentes de formaldehído, niveles, efectos en salud y acciones a llevar a cabo para reducir los niveles interiores de este contaminante.

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: No evaluado en el programa IRIS
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: B1. Probable carcinogénico para humanos. IARC: Grupo 1 Carcinogénico para humanos.

Efectos no carcinogénicos

Los efectos en salud distintos al cáncer del formaldehído son debidos, en gran medida, a la habilidad para irritar membranas de mucosa. Debido a su solubilidad en agua y la alta reactividad, el formaldehído es absorbido eficientemente en las capas de mucosa que protegen los ojos y el tracto respiratorio donde reacciona rápidamente, dando lugar, en primar instancia, a irritación localizada (ATSDR, 2010).

La exposición elevada puede dar lugar a irritación de ojos, nariz, garganta y en el tracto respiratorio a obstrucción nasal, edema pulmonar y disnea. La exposición prolongada y repetida ha sido asociada con sensibilización alérgica, con síntomas respiratorios (tos, jadeo y falta de respiración), cambios histopatológicos en el epitelio respiratorio y disminución de la función pulmonar (ATSDR, 2010).

En menores, especialmente en los que están diagnosticados con asma, puede darse más disminución de la función pulmonar y síntomas que en adultos en caso de exposición crónica al formaldehído (ATSDR, 2010).

OEHHA tiene establecidos los niveles de referencia para exposición aguda, 8 horas y crónica. Para el cálculo del nivel de exposición crónico se ha utilizado el estudio de Wilhelmsson y Holmstrom debido a que se investiga la exposición durante un largo periodo al formaldehído sin tener exposición conjunta importante a otros contaminantes. Se hizo seguimiento de 66 personas trabajadoras de una planta química con exposición ocupacional discontinua (8 horas/día, 5 días/semana durante 10 años de media). El efecto crítico estudiado fue el de las molestias y falta de confort nasal, así como molestias en las vías aéreas inferiores (Wilhelmsson y Holmstrom, 1993).

Debido a que en este estudio solo se incluían adultos, se utilizó un factor de incertidumbre de 10 para la variabilidad toxico-dinámica ya que esta variabilidad puede ser superior a lo habitual debido a la susceptibilidad de menores a exposición a largo plazo del formaldehído.

En estudios de exposición repetida al formaldehído en condiciones de trabajo o condiciones residenciales se ha confirmado que el formaldehído puede irritar el tracto respiratorio superior (Kim *et al.*, 1999; Takahashi *et al.*, 2007; Wei *et al.*, 2007).

Asimismo, Pourmahabadian y colaboradores (Pourmahabadian *et al.*, 2006) descubrieron que FVC (Funcional Vital Capacity) y FEV1 (Forced expiratory volume in 1 s) se reducían en un 18 y 21%, respectivamente, en 124 trabajadores del laboratorio de patología expuestos al formaldehído en comparación con personal hospitalario no expuesto (mediciones tras terminar turnos).

Para investigar la relación entre el formaldehído y el asma infantil se realizó un estudio caso-control en bebés desde 6 meses a tres años basado en la población en un hospital Australiano (n=88, media de edad 25 meses) con controles emparejados (n=140). Los investigadores concluyen que los bebés que fueron expuestos a concentraciones interiores de formaldehído superiores a 0,049 ppm ($60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) tiene un 39% de posibilidades más de tener un ataque de asma que los bebés no expuestos a estos niveles (Rumchev *et al.*, 2002).

Venn y colaboradores (Venn *et al.*, 2003) desarrollaron un estudio caso-control similar en 193 bebés de entre 9 y 11 meses con sibilancia (silbido al respirar) persistente y 223 controles saludables. Los investigadores concluyeron que los COV no suponían el riesgo determinante principal de la gravedad de la sibilancia infantil. No obstante, la exposición al formaldehído puede acentuar la severidad de los síntomas y el riesgo de sibilancia se incrementaba con la humedad.

Recientemente, McGwin y colaboradores (McGwin *et al.*, 2010) desarrollaron un meta-análisis de 7 estudios revisados que comparaban la exposición al formaldehído en menores con o sin asma y encontraron una asociación significativa entre la exposición al formaldehído y el asma infantil.

Carcinogenicidad

El formaldehído está clasificado por la USEPA como B1, ***probable carcinogénico para humanos***, basado en evidencia limitada en humanos y en suficiente evidencia en animales (IRIS, CASRN 50-00-0). La información en humanos incluye 9 estudios que muestran asociación estadísticamente significativa entre neoplasmas específicos de la ubicación y exposición a formaldehído o a productos que contenían formaldehído. Se observó un incremento de incidencia de carcinomas de células escamosas en estudios de inhalación a largo plazo en ratas y en ratones. La clasificación ha sido corroborada por datos de genotoxicidad in vitro y por la relación estructural del formaldehído con otros aldehídos carcinogénicos como por ejemplo el acetaldehído.

IARC concluye que hay suficiente evidencia de la carcinogenicidad del formaldehído basándose en su asociación principal con el cáncer nasofaríngeo y leucemia. Asimismo, se ha observado una asociación positiva entre la exposición al formaldehído y el cáncer sinonasal. También existe suficiente evidencia en animales experimentación de la carcinogenicidad del formaldehído. Por ello, IARC clasifica el formaldehído como ***carcinogénico para humanos***, Grupo 1 (IARC 2012).

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

La última revisión por la OEHHA tiene establecido un nivel de Exposición de Referencia por exposición crónica (OEHHA, 2008) considerando como efectos crónicos la obstrucción nasal y molestias en vías aéreas inferiores e irritación de ojos.

Efectos críticos	REL
Obstrucción nasal y molestias en las vías aéreas inferiores e irritación de ojos.	9 mg·m ⁻³ (7ppb)

USEPA no tiene en la actualidad determinada una Concentración de Referencia para exposición por inhalación crónica.

ATSDR ha estimado un nivel mínimo de riesgo crónico (MRL) igual o superior a 8 ppb en base a daños en el epitelio nasal en trabajadores de una empresa química (Holmstron *et al.*, 1989).

Niveles en relación a la potencia de cáncer

USEPA en su Sistema de Información de Riesgo Integrado (IRIS) establece (última revisión realizada en 1991) las siguientes estimaciones cuantitativas de riesgo de carcinogénesis por exposición por inhalación:

Efecto Crítico	IUR ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)⁻¹
Carcinoma de células escamosas (Kerns <i>et al.</i> , 1983)	$1,3\cdot 10^{-5}$

Asimismo, establece las siguientes concentraciones en aire para determinados niveles de riesgo:

Nivel de riesgo	Concentración
E-4 (1 en 10.000)	$8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
E-5 (1 en 100.000)	$8\cdot 10^{-1}\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
E-6 (1 en 1.000.000)	$8\cdot 10^{-2}\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Por otra parte, OEHHA estableció en 2011 la siguiente IUR ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)⁻¹: $6\cdot 10^{-6}$.

4.3.6. NAFTALENO

El naftaleno está incluido en la Ley del Aire Limpio de EEUU y en los Estándares de Emisión Nacionales para Contaminantes Atmosféricos como contaminante peligroso. Es un contaminante tóxico de fuente de emisión móvil y se establece que tiene que desarrollarse legislación al respecto.

El naftaleno ha sido identificado en EEUU por USEPA y ATSDR como una de las sustancias más comunes encontradas en las áreas de residuos peligrosos en la Lista de Prioridades Nacionales. El naftaleno es, asimismo, una de las sustancias en la Lista Prioritaria de Sustancias Peligrosas de Canadá (Fellin & Otson, 1994).

Este contaminante está incluido en la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**), el programa de Monitorización Nacional en EEUU (**NMP**) y la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**).

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: RfC
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: El potencial carcinogénico no puede ser determinado (según clasificación de Guías de 1996) / C, como posible carcinogénico en humanos (según clasificación de Guías de 1986) IARC: 2B. Posible carcinogénico para humanos

Efectos no carcinogénicos

USEPA establece como efectos críticos para derivar la concentración de referencia (RfC) efectos nasales, en concreto, hiperplasia y metaplasia en epitelio respiratorio y olfativo respectivamente teniendo en cuenta un estudio crónico de inhalación en ratón (NTP, 1992).

Carcinogenicidad

USEPA clasifica el naftaleno en el grupo C como ***posible carcinogénico para humanos***. Esta clasificación se base en la inadecuación de datos sobre carcinogenicidad en humanos expuestos al naftaleno por vía oral y otras rutas de inhalación, así como evidencia limitada de carcinogenicidad en animales (IRIS, CASRN 91-20-3)

No se ha derivado una unidad de riesgo estimado por inhalación debido a la debilidad de las evidencias (observaciones de tumores respiratorios predominantes en ratones solo a dosis elevadas).IARC tampoco infiere la carcinogenicidad del naftaleno (IARC, 2002) por haber inadecuada evidencia en estudios en humanos. No obstante, determina que hay suficiente evidencia en animales de experimentación por lo que la clasificación global del naftaleno es de ***posible carcinogénico para humanos***, Grupo 2B.

El naftaleno fue listado en abril del 2002 como sustancia química conocida de producir cáncer en la Proposición 65 (California Health and Safety Code 25249.5)

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

<i>Efecto crítico</i>	<i>Punto de partida</i>	<i>UF</i>	<i>RfC</i>
Efectos nasales: hiperplasia y metaplasia en el epitelio respiratorio y olfativo respectivamente	LOAEL (HEC) 9,3	3000	3·10 ⁻³ mg·m ⁻³

Este RfC de inhalación ha sido derivado de un estudio de inhalación crónica en ratón (NTP, 1992) con confianza media en el estudio, media o baja en la base de datos y media en el RfC.

Unidad de riesgo para efectos carcinogénicos

USEPA no ha estimado unidades de riesgo por inhalación para el naftaleno por la debilidad de la evidencia de que el naftaleno pueda ser carcinogénico en humanos (observaciones de tumores respiratorios benignos predominantes en ratones, a altas dosis solo).

En cambio, la OEHHA ha inferido un IUR de $3,4 \cdot 10^{-5} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ para este contaminante (OEHHA, 2009).

4.3.7. n-HEXANO

La USEPA regula en n-hexano en la Ley del Aire Limpio (CAA) y ha clasificado el n-hexano como contaminante atmosférico peligroso (HAP).

Asimismo, el n-Hexano está incluido en la lista de HAP orgánicos de la industria de fabricación química de orgánicos (SOCMI). Las mayores categorías de fuentes SOCMI para los cuales USEPA ha establecido estándares nacionales de emisión son los procesos de venteo, almacenaje, transferencia, aguas residuales, polímeros y resinas, refinerías de petróleo, operaciones de recuperación de residuos, operaciones de fabricación de muebles de madera.

En 1996, USEPA promulgó estándares nacionales de emisión para contaminantes atmosféricos peligrosos para plantas nuevas y existentes que emiten uno o más HAP durante la fabricación de uno o más elastómeros. El n-hexano y varios otros HAP como por ejemplo el acrilonitrilo, el estireno, el tolueno y el 1,3-butadieno han sido identificados como sustancias emitidas por este grupo de fuentes de polímeros y resinas e identificados como fuentes que pueden causar efectos reversibles e incluso irreversibles tras exposición.

En 2017, la OEHHA ha incluido el n-hexano a consideración para inclusión en la Proposición 65 por **causar toxicidad reproductiva** (OEHHA, 2017).

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: RfC
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: información inadecuada para determinar el potencial carcinogénico

Efectos no carcinogénicos

Varios estudios han establecido la asociación entre la exposición por inhalación al *n*-hexano y efectos en la salud. En estudios ocupacionales y de casos de inhalación se ha observado que la exposición puede estar asociada con neurotoxicidad (IRIS, CASRN 110-54-3).

En la década de 1960 y a principios de 1970 ocurrieron varios brotes de trastornos neuropáticos entre trabajadores del calzado en Italia y Japón. Los médicos determinaron que esta enfermedad fue causada por la inhalación de concentraciones elevadas de *n*-hexano en el lugar de trabajo. El *n*-hexano provenía de los pegamentos y los solventes que utilizaban los trabajadores para pegar los zapatos. En una medición realizada en un grupo de trabajadores en Japón, se estima que los trabajadores que resultaron enfermos respiraron aire que contenía 500-2500 ppm de *n*-hexano durante 8-14 horas al día por un período de seis meses a varios años. El primer síntoma que afectó a los trabajadores fue la sensación de entumecimiento en pies y manos. Después les sobrevino una debilidad muscular en la parte inferior de las piernas y los pies. En la medida que continuaba la exposición, los síntomas se agravaban. En algunos trabajadores se presentó parálisis en brazos y piernas. Los médicos que examinaron a los trabajadores determinaron que éstos habían sufrido daños en los nervios que controlaban los músculos de sus brazos y piernas. El término médico de esta enfermedad es "neuropatía periférica". Afortunadamente, una vez que los trabajadores fueron apartados de la exposición al *n*-hexano se recuperaron en un lapso de seis meses a un año, pero los más afectados tardaron 1-2 años en recuperarse por completo (ATSDR, 1999).

Cuando las ratas son expuestas a *n*-hexano en el aire muestran signos de daños en su sistema nervioso muy similares a los observados en las personas que enfermaron debido a la exposición en el lugar de trabajo. Como ocurrió con estas personas, los efectos en las ratas dependían de las concentraciones de *n*-hexano en el aire y de la duración de la exposición. Los estudios en ratas demostraron que un producto de descomposición del *n*-hexano (llamado 2,5-hexanodiona) es el que causa los daños en los nervios y no el *n*-hexano mismo (ATSDR, 1999).

La información de estudios en animales también indica que el sistema nervioso es el órgano principal de toxicidad por exposición por inhalación. Se utilizó el estudio de Huang y colaboradores (Huang *et al.*, 1989) para inferir el RfC de efecto de comportamiento neurofisiológicos y neuropáticos en ratas Wistar.

No se sabe si la exposición a *n*-hexano puede afectar la fertilidad en las personas. En los experimentos con animales que fueron alimentados o que inhalaron *n*-hexano no se observó ningún efecto en la fertilidad (ATSDR, 1999).

En 1989 Dunnick y colaboradores en un estudio para el Programa Nacional de Toxicología (Dunnick *et al.*, 1989) observaron lesiones epiteliales en la cavidad nasal en ratones B6C3F1 expuestos a 0, 500, 1000, 4000, y 10,000 ppm *n*-hexano 6 horas/día, 5 días/semana, o a 1000 ppm *n*-hexano 22 horas/día, 5 días/semana, por inhalación durante 13 semanas. Este estudio ha sido el utilizado por IRIS como uno de los dos estudios principales para inferir la RfC actualmente vigente.

Por otro lado se ha observado que la exposición conjunta de *n*-hexano y acetona potencia el metabolismo del *n*-hexano y de la neurotoxicidad inducida por el mismo (Cardona *et al.*, 1996; Ladefoged *et al.*, 1994).

Carcinogenicidad

No hay pruebas de que la exposición a *n*-hexano aumente el riesgo de cáncer en las personas. El *n*-hexano no ha sido caracterizado por sus efectos carcinogénicos por el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), IARC, ni USEPA.

USEPA determina según sus Guías de Evaluación de Riesgo Carcinogénico (U.S. EPA, 2005), que no hay suficiente información para evaluar el potencial carcinogénico del *n*-hexano, especialmente, porque no hay estudios en animales que estudien la exposición al *n*-hexano y solo hay un estudio en el que trabajadores estaban expuestos crónicamente a una mezcla que contenía *n*-hexano junto con otras sustancias químicas (Beall *et al.*, 2001).

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

En 1990 la base de datos de IRIS publicó un RfC de 0,2 mg·m⁻³. Este valor estaba basado en un LOAEL de 204 mg·m⁻³ para neurotoxicidad (alteraciones electrofísicas) en humanos (Sanagi *et al.*, 1980). El estudio ocupación realizado por Sanagi y colaboradores indicaba que había co-exposición con acetona en una concentración media 39 ppm. Estudios más recientes indican que la co-exposición a acetona potencia el metabolismo de la neurotoxicidad inducida por el *n*-hexano (Cardona *et al.*, 1996; Ladefoged *et al.*, 1994, 1989; Larsen *et al.*, 1991). Por ello, se estima posible que la incidencia y la severidad de los daños neurológicos observados por Sanagi *et al.*, haya sido resultado de la co-exposición a ambos disolventes.

Efecto crítico*	UF	RfC
Neuropatía periférica (MCV disminuido a 12 semanas) Estudio de inhalación sincrónica en ratas (Huang <i>et al.</i> , 1989)	300	0,7 mg·m ⁻³

Para derivar la RfC se ha seleccionado el estudio de Huang *et al.*, (Huang *et al.*, 1989) como estudio principal para neuropatías periféricas (MCV disminuido a 12 semanas), en ratones macho como efecto crítico. La información disponible sobre la toxicidad por exposición por inhalación al *n*-hexano indica el órgano diana principal es el sistema nervioso (USEPA, 2005). Además, Huang *et al.*, (1989) analizaron una exhaustiva serie de efectos neurológicos y se realizó en un número adecuado de animales y grupos de exposición y era de la calidad adecuada para la derivación de la RfC.

Con la información aportada por el estudio de Huang *et al.*, (1989) se ha utilizado un punto de partida estimado de 215 mg·m⁻³ (BMCL_{HEC}).

Se le aplica un factor de incertidumbre de 300 resultante de la aplicación de 10 por la variación entre especies, 3 por la variación inter-especies y 3 por extrapolar datos de exposición crónica a partir de datos de un estudio de menos de la vida completa y 3 por las deficiencias en las bases de datos. (USEPA, 2005).

OEHHA establece un REL para exposición crónica de *n*-hexano de 7000 µg·m⁻³ (OEHHA, 2000). Actualmente está clasificado por su toxicidad reproductiva masculina (OEHHA, 2017).

Concentraciones para efectos carcinogénicos

Según las Guías sobre evaluación de riesgo carcinogénico (EPA, 2005a), no existe información adecuada para evaluar el potencial carcinogénico del *n*-hexano.

Tampoco está clasificado por la IARC como carcinogénico.

4.3.8 TETRACLOROETILENO

USEPA incluye el tetracloroetileno en los estándares de Emisión de la Ley del Aire Limpio para contaminantes atmosféricos peligrosos (HAP).

En la Estrategia de Tóxicos Atmosféricos Urbanos de USEPA, está identificado como uno de los 30 contaminantes peligrosos de la atmósfera que representan un peligro para la salud pública en áreas urbanas en EEUU (**UAT (HAP)**) y

está incluido en la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**). También está incluido en la lista de la Organización Mundial de la Salud (**OMS**).

El tetracloroetileno está incluido entre los productos químicos regulados por el reglamento REACH de la Comisión Europea.

El Estado de California ha empezado a prohibir el tetracloroetileno para la limpieza en seco, y para nuevos usos está prohibido desde 2008, mientras que usos en máquinas preexistentes deberán de ser dejados para el 2023.

El departamento de transporte de EEUU establece que el tetracloroetileno es una sustancia peligrosa y un contaminante marino, por lo que se establecen para el marcaje, etiquetado y transporte de material, incluido el transporte por carretera en cisternas.

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: RfC.
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: probable carcinogénico para humanos IARC: 2A. Probable carcinogénico para humanos

Efectos no carcinogénicos

Se han observado numerosas órganos diana para la exposición crónica al tetracloroetileno tanto en animales como en humanos. Los órganos diana incluyen el sistema nervioso central, hígado, riñones, sistema inmunológico y hematológico y el desarrollo y la reproducción. En general, se han observado efectos neurológicos a niveles bajos de exposición al tetracloroetileno (IRIS, 2012).

Las evidencias en cuanto a neurotoxicidad en humanos incluyen experimentos en cámaras controladas (Altmann *et al.*, 1990; Hake and Stewart, 1977) y estudios epidemiológicos (Spinatonda *et al.*, 1997; Altmann *et al.*, 1995; Echeverria *et al.*, 1995; Ferroni *et al.*, 1992; Seeber, 1989) que utilizan baterías de comportamiento neuronales estandarizados o evaluaciones de función visual (Storm *et al.*, 2011).

Carcinogenicidad

USEPA clasifica el tetracloroetileno, según las Guías de Evaluación de Riesgo de Cáncer del 2005, como ***probable carcinogénico en humanos*** por todas las vías de exposición. Esta caracterización está basada en la evidencia que

sugiere la carcinogenicidad en estudios epidemiológicos y evidencia conclusiva de que la administración de tetracloroetileno, tanto por ingestión como por inhalación a ratas y ratones sexualmente maduros, incrementa la incidencia de tumores (JISA, 1993; NTP1986; NCI, 1977)

Los estudios epidemiológicos disponibles evidencian una asociación de la exposición al tetracloroetileno y varios tipos de cáncer, especialmente cáncer de vejiga, linfoma no-Hodking y mieloma múltiple. La relación entre asociaciones y respuesta a la exposición para este tipo de cánceres se observó en estudios utilizando metodología de evaluación de exposición de alta calidad. Factores que pueden influir, como por ejemplo el estilo de vida, el fumar etc. no pueden ser responsables de los resultados observados. Para otras ubicaciones, incluyendo cáncer de esófago, riñones, pulmón, hígado, cáncer cervical y de pecho, los datos son más limitados (IRIS, 2012).

En lo que se refiere a estudios con animales, el tetracloroetileno incrementa la incidencia de tumores de hígado (adenomas hepatocelulares y carcinomas) en ratones macho y hembra. Estos hallazgos fueron reproducibles en numerosos ensayos de duración de toda la vida empleando diversas cepas de roedores y en el caso de los tumores en ratones, se observaron por inhalación y por exposición oral. En ratones se observaron también tumores de células intersticiales testiculares e hígado en machos y gliomas en cerebro tanto de machos y de hembras (NTP, 1986). En ratones se han observado hemangiosarcomas en hígado, bazo, en la piel y subcutánea en machos (JISA, 1993).

En las evaluaciones previas de la IARC (IARC, 1995), el grupo de trabajo concluyó que el tetracloroetileno es un **probable carcinogénico para humanos** (Grupo 2A) en base a limitada evidencia en humanos y suficiente evidencia en experimentos con animales. En estudios en humanos, se observó asociación con cáncer de esófago, cérvix y linfoma no-Hodgkin, pero los factores que pueden dar lugar a confusión no pueden ser totalmente excluidos. No se observó patrón a riesgo elevado para el cáncer de hígado.

La revisión realizada por la IARC en el 2012 (IARC, 2012) sigue clasificando el tetracloroetileno como **probable carcinogénico para humanos** (Grupo 2A) en base a que existe limitada evidencia en humanos de su carcinogenicidad y que se ha observado asociación positiva con el cáncer de bazo y en base a suficiente evidencia en animales de experimentación.

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

Estudio principal/Efecto crítico	Punto de partida	Factor de incertidumbre	RfC crónico (mg·m ⁻³)
Echeverria <i>et al.</i> , 1995: neurotoxicidad (tiempo de reacción, efectos cognitivos) en adultos expuestos ocupacionalmente	LOAEL=56	1000	0,04
Cavalleri <i>et al.</i> , 1994.; neurotoxicidad (visión en color) en adultos expuestos ocupacionalmente	LOAEL=15	1000	

La Oficina de Evaluación de Riesgos para la Salud Ambiental (OEHHA) de la CALEPA establece un nivel de exposición de referencia (REL) por inhalación crónica de 35 µg·m⁻³.

Unidad de riesgo para efectos carcinogénicos

La Unidad de Riesgo por Inhalación es de 1.8 x10⁻³ (ppm)⁻¹ o de 2,6·10⁻⁷ (µg·m⁻³)⁻¹

Nivel de Riesgo	Límite inferior de estimación de riesgo
E-4 (1 en 10.000)	400 µg·m ⁻³
E-5 (1 en 100.000)	40 µg·m ⁻³
E-6 (1 en 1.000.000)	4 µg·m ⁻³

El método de extrapolación utilizado ha sido el de extrapolación lineal a partir de punto de partida (BMCL₁₀), seguido por una extrapolación para humanos utilizando el modelo PBPK de Chiu y Ginsberg (Chiu and Ginsberg, 2011).

OEHHA establece un IUR de 6.10⁻⁶ (µg·m⁻³)⁻¹

4.3.9. TETRACLORURO DE CARBONO

USEPA incluye el tetracloruro de carbono en los Estándares de Emisión de la Ley de Aire Limpio (Clean Air Act) para contaminantes atmosféricos peligrosos, está listado como un contaminante atmosférico peligroso (**HAP**). En la estrategia de tóxicos atmosféricos urbanos de EEUU (Urban Air Toxics Strategy USEPA) está identificado como uno de los 30 contaminantes peligrosos de la atmósfera que representan un peligro para la salud pública en áreas urbanas en EEUU (**UAT (HAP)**). Está también incluido en el programa de Monitorización Nacional en EEUU (**NMP**) y la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**).

Asimismo, está regulado como una sustancia de Clase I para la protección de ozono estratosférico.

La comisión de seguridad de productos de consumidores (Consumer Product Safety Comisión, CPSC) de EEUU prohíbe el uso de productos para consumidores que tengan el tetracloruro de carbono o mezclas (con excepción de sustancias químicas que contengan residuos inevitables de tetracloruro de carbono que no resulten en concentraciones atmosféricas superiores a 10 ppm).

El departamento de transporte de EEUU define el tetracloruro de carbono como material peligroso y como contaminante marino y establece, asimismo, requerimientos especiales para el marcaje, etiquetado y transporte de material.

La fabricación del tetracloruro de carbono está sujeta a controles de emisiones de sustancias orgánicas volátiles.

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: RfC.
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: probable carcinogénico para humanos IARC: 2B. Posible carcinogénico para humanos

Efectos no carcinogénicos

El efecto principal del tetracloruro de carbono en humanos se da en hígado, riñones y en el sistema nervioso central. La exposición aguda a altos niveles puede dar debilidad, letargo, náuseas y vómitos. La exposición crónica tanto por inhalación o por ingesta produce daños en hígado y riñones en humanos (ATSDR, 2005).

Carcinogenicidad

El tetracloruro de carbono está considerado como razonablemente anticipado de ser carcinogénico en humanos basándose en suficiente evidencia de carcinogenicidad en estudios en animales de experimentación (NTP, 2014)

Estudios en animales demuestran que la ingesta de tetracloruro de carbón incrementa el riesgo de cáncer de hígado. Por ello USEPA la clasifica como Grupo B2, ***probable carcinogénico para humanos*** por todas las rutas de exposición (ATSDR, 2005) debido a que hay inadecuada evidencia de carcinogenicidad en humanos y suficiente evidencia en animales expuestos vía

oral o inhalación. En animales se han constatado tumores hepáticos en múltiples especies como por ejemplo en rata, en ratón y en hámster. Asimismo, se han observado feocromocitomas, tumores de la glándula adrenal, en ratones (Nagano *et al.*, 2007b, JBRC, 1998)

Por otro lado, IARC ha establecido que hay inadecuada evidencia en humanos sobre la carcinogenicidad del tetracloruro pero que hay suficiente evidencia en animales de experimentación. La evaluación general del tetracloruro de carbón es que es **posible carcinogénico para humanos** (Grupo 2B).

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

Efecto crítico	Factor de incertidumbre	RfC crónico
Cambios de grasa en el hígado (estudio crónico en ratas, Nagano <i>et al.</i> , 2007 b, JBRC, 1998)	100	0,1 mg·m ⁻³

Unidad de riesgo para efectos carcinogénicos

USEPA ha estimado una Unidad de Riesgo por Inhalación de $6 \cdot 10^{-6} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$ (USEPA, 2010). Esta Agencia estima que un individuo continuamente expuesto al tetracloruro por inhalación a concentraciones medias de $0,17 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ($17 \times 10^{-5} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) durante toda su vida no tendría, teóricamente, más de uno por millón de incremento de probabilidad de desarrollar cáncer como un resultado directo de respirar aire con esa concentración de químico. Asimismo, estima que respirar continuamente aire con una concentración de $1,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ($17 \cdot 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) resultaría en un incremento de riesgo no superior a uno por cien mil y la exposición al aire que contuviera $17,0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ($17 \cdot 10^{-3} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) resultaría en un incremento no superior a uno por diez mil (USEPA, 2010).

4.3.10. TOLUENO

El se encuentra incluido en el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (**RD**), en la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**) y en la lista de la Organización mundial de la salud (**OMS**).

Efectos en la salud

Efectos no carcinogénicos	IRIS: RfC
Carcinogenicidad	IRIS: información inadecuada para determinar el potencial carcinogénico IARC: 3. No puede ser clasificado en cuanto a su carcinogenicidad para humanos

Efectos no carcinogénicos

Se han realizado numerosos estudios sobre la toxicidad del tolueno tras inhalación. La información existente indica que los efectos neurológicos son los más importantes por exposición crónica (USEPA, 2005).

Carcinogenicidad

Según la evaluación de riesgo de cáncer de la EPA (USEPA, 2005), hay **información inadecuada para evaluar el potencial carcinogénico** del tolueno debido a que los estudios de exposición crónica al tolueno son inconclusos. No se ha evidenciado carcinogenicidad del tolueno adecuadamente en bioensayos por inhalación en ratas y ratones expuestos durante toda la vida (CIIT, 1980; NTP, 1990; Huff, 2003). Además, se ha observado incremento en cáncer de mama y leucemia en bioensayos de toda la vida en rata a una dosis de 500 mg/kg/día pero no se ha observado a 800 mg/kg/día (Maltoni *et al.*, 1997). El tolueno no ha sido identificado como genotóxico en protocolos de test a corto plazo. Tampoco se ha realizado una evaluación del potencial carcinogénico.

IARC lo evalúa como **no clasificable en cuanto a su carcinogenicidad para humanos** (Grupo 3) debido a que hay inadecuada evidencia de carcinogenicidad del tolueno y falta evidencia sobre carcinogenicidad en animales de experimentación (IARC; 1999).

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

Se han seleccionado varios estudios a partir de los cuales se ha elegido un punto de partida para derivar el RfC. El punto de partida elegido ha sido 34 (128 mg·m⁻³). Este valor es la media aritmética del NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) disponible que es inferior al LOAL identificado para exposición humana. Se derivó un RfC de 5 mg·m⁻³ ajustando el NOAEL promedio a exposición continua y aplicando un factor de incertidumbre de 10

para variabilidad interindividual. La confianza en la base de datos es alta, hay múltiples estudios crónicos en humanos que examinan los efectos neurotóxicos y también hay numerosos efectos reproductivos y de desarrollo en animales, así como un estudio reproductivo de dos generaciones. Por lo tanto, el RfC resultante tiene un alto grado de confianza.

Efecto crítico	Dosis experimentales*	UF	RfC
Efectos neurológicos en trabajadores ocupacionalmente expuestos. Múltiples estudios (Abbate <i>et al.</i> , 1993, Boey <i>et al.</i> , 1997, Cavalleri <i>et al.</i> , 2000, Eller <i>et al.</i> , 1999, Foo <i>et al.</i> , 1990., Murata <i>et al.</i> , 1993, Nakatsuka <i>et al.</i> , 1992, Neubert <i>et al.</i> , 2001, Vrca <i>et al.</i> , 1995, Zavalic <i>et al.</i> , 1998).	NOAEL (media): 34 ppm (128 mg·m ⁻³) NOAEL (ADJ): 46 mg·m ⁻³	10	5 mg·m ⁻³

*Factores de conversión: se supone temperatura de 25 °C y presión 760 mm Hg. NOAEL (medio) (mg·m⁻³) = 34 ppm × 92,15/24,45 = 128 mg·m⁻³. Es un efecto extrarrespiratorio del vapor. El NOAEL (HEC) está basado en un TWA de exposición ocupacional de 8 horas. MVho = 10 m³/día, MVh = 20 m³/día. NOAEL (HEC) = NOAEL (ADJ) = 128 × MVho/MVh × 5 día/7 día = 46 mg·m⁻³.

OEHHA establece un nivel de exposición de referencia (REL) de 300 µg·m⁻³ para efectos en el sistema nervioso, el sistema respiratorio y efectos en el desarrollo (OEHHA, 2000).

Concentraciones para efectos carcinogénicos

Hasta la actualidad no se establece una unidad de riesgo de cáncer por inhalación ya que la información existente es inadecuada para evaluar el potencial carcinogénico para humanos. (IRIS, CASRN 108-88-3)

4.3.11. TRICLOROETILENO

El tricloroetileno está incluido en la Estrategia de Tóxicos Atmosféricos Urbanos (Urban Air Toxics Strategy) de USEPA, está identificado como uno de los 30 contaminantes peligrosos de la atmósfera que representan un peligro para la salud pública en áreas urbanas en EEUU (**UAT(HAP)**) y está incluido en la Red de Estaciones de Tendencias de Tóxicos Atmosféricos Nacionales en EEUU (**NATTS**). También está incluido en la lista de la Organización mundial de la salud (**OMS**).

En Europa, hay directivas para restringir la venta a usuarios finales del tricloroetileno (76/769/EC y enmiendas posteriores). Además, durante los años 80, varios países y la Unión Europea empezaron a establecer regulaciones sobre todo en ambientes laborales (IARC, 2014b).

En EEUU, varias regulaciones tanto a nivel de condado, estado o a nivel nacional han establecido límites de emisión de tricloroetileno (USEPA, 2011c).

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: RFC.
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: Carcinogénico para humanos IARC: Grupo 1. Carcinogénico para humanos

Efectos distintos al cáncer

Efectos adversos distintos a cáncer asociados con la exposición al tricloroetileno por inhalación incluyen efectos hepáticos, renales, neurológicos, inmunológicos, reproductivos y de desarrollo. (USEPA, 2011c)

Hay evidencia de toxicidad en riñón en trabajadores expuestos al tricloroetileno (USEPA 2011c)

Carcinogenicidad

El tricloroetileno ha sido evaluado por la IARC desde hace décadas (IARC, 1979, 1987, 1995). En 1995, el grupo de trabajo clasificó el tricloroetileno como ***probable carcinogénico para humanos*** (GRUPO 2A) basado en suficiente evidencia de carcinogenicidad en animales de experimentación y limitada evidencia en humanos. La evaluación epidemiológica realizada aquel entonces se realizó a partir de observaciones de elevada incidencia de cáncer de hígado y tracto biliar y linfoma no-Hodgkin (IARC, 1995).

Hay literatura epidemiológica sustancial sobre el tricloroetileno y cáncer, tanto a nivel de estudios de cohorte como de estudios de caso-control, como de estudios ecológicos de exposición ambiental. Estos estudios se centran tanto en exposición dérmica como por inhalación.

Se han evaluado muchos cánceres, pero los estudios se han centrado sobre todo en tumores en hígado, riñones y en linfoma no-Hodgkin. Las estimaciones de exposición se han basado en un rango de técnicas que incluyen determinaciones por puesto de trabajo, evaluaciones cuantitativas y monitorización biológica.

Estudios de cohorte realizados entre trabajadores de la industria de la aviación e industria aeroespacial en EEUU (Boice *et al.*, 1999; Lipworth *et al.*, 2011) y un estudio realizado a trabajadores de industrias que utilizan tricloroetileno en Dinamarca han observado un ligero incremento en el riesgo relativo de cáncer de hígado (IARC, 2014b).

Dos meta-análisis recientes, llevados a cabo de forma independiente, en un gran número de estudios de caso-control y cohorte de cáncer de riñón han

obtenido un riesgo meta-relativo (meta-RR) estadísticamente significativo para el cáncer de riñón y la exposición a tricloroetileno de 1,3 y 1,4. En uno de los meta-análisis se observó un meta-RR mayor de 1,6 (95% CI, 1,3-2,0) para los grupos de mayor exposición. Ninguno de los análisis encontró una heterogeneidad significativa entre estudios (IARC, 2014b).

En lo que a linfoma no-Hodgkin se refiere la IARC ha tenido en cuenta 8 estudios de cohorte independientes y 8 estudios caso-control. En los estudios de cohorte realizados en trabajadores de la industria aeronáutica y aeroespacial en EEUU, se observó un ligero incremento de riesgo relativo de linfoma no-Hodgkin. Los estudios de cohorte de trabajadores biológicamente monitorizados en países Nórdicos muestran evidencia de incrementos de riesgo moderados para linfoma no-Hodgkin, en contraste con los hallazgos de cáncer de riñón (IARC, 2014b).

La interpretación de los resultados del estudio de caso-control fue complicado debido a la variedad de sistemas utilizados para clasificar los linfomas no-Hodgkin. Se observó modesta asociación entre linfoma no-Hodgkin y exposición en algunos estudios caso control pero los resultados no eran del todo consistentes y en general estadísticamente no significativas (IARC, 2014b).

Información sobre la asociación de cáncer de hígado y la exposición al tricloroetileno ha sido analizada en un estudio caso-control (Christensen *et al.*, 2013) y en 9 estudios de cohorte (IARC, 2014b). Aunque se ha observado alguna asociación positiva en los estudios de cohorte, los resultados han sido relativamente inconsistentes. Los estudios de cohorte no han podido ajustarse a otros factores de riesgo, como por ejemplo el consumo de bebidas alcohólicas.

En resumen, el Grupo de trabajo de IARC (IARC, 2014b) ha reconocido asociación positiva entre el tricloroetileno y cáncer de riñón, linfoma no-Hodgkin, y cáncer de hígado. El grupo de trabajo ha concluido que la evidencia para el cáncer de riñón era más fuerte que para el linfoma no-Hodgkin y el cáncer de hígado.

Por todo ello, la IARC realizó una reevaluación del tricloroetileno en 2012 y determinado que hay suficiente evidencia de carcinogenicidad en humanos, así como en animales de experimentación para el tricloroetileno. El tricloroetileno causa cáncer de hígado y se ha observado una asociación positiva para la exposición al tricloroetileno y a linfoma no-Hodgkin y cáncer de hígado. Así, se clasifica el tricloroetileno como **carcinogénico para los humanos** (Grupo 1).

USEPA (USEPA, 2011c) clasifica el tricloroetileno como **carcinogénico para humanos** en base al peso de la evidencia para cáncer en riñón ya que existe evidencia epidemiológica de la relación causal entre la exposición al TCE y

cáncer de riñón. Asimismo, se han observado tendencias exposición-respuesta significativas estadísticamente en estudios de alta calidad.

Al igual que IARC, USEPA determina que la evidencia es fuerte pero menos consistente para el Linfoma no-Hodgkin (NHL) ya que se constatan problemas (no estadísticamente significativos), desvíos potenciales de publicación, resultados más débiles en cuanto a la relación exposición-respuesta que contribuyen a una mayor incertidumbre. La evidencia es más limitada para el cáncer de hígado debido a que solo hay estudios de cohorte disponibles y la mayoría de estos estudios disponen de pocos casos (USEPA 2011c).

Además de la evidencia para el cáncer de riñón, NHL y el cáncer de hígado, existen estudios epidemiológicos que sugieren una asociación entre la exposición al tricloroetileno y otros tipos de cáncer, incluyendo el de vejiga, cáncer esofágico, de próstata, cáncer cervical, de pecho y leucemia infantil. Pero en estos casos hay menos estudios que en los anteriores, se han observado patrones diversos de riesgo estimado y en general hay ausencia de información sobre la relación exposición respuesta (USEPA, 2011c).

El Programa Nacional de Toxicología (NTP) de EEUU listó el tricloroetileno por primera vez en 2000 (NTP, 2000) y actualmente está clasificado como *conocido carcinogénico humano* basándose en suficiente evidencia de carcinogenicidad en humanos, esta conclusión está basada en estudios epidemiológicos que muestran que causa cáncer de riñón en humanos, junto con evidencia de estudios de toxicología, toxicocinética y mecanismos de acción que muestran la posibilidad de que sea carcinogénico para humanos. Los estudios epidemiológicos también aportan información, aunque limitada, de la asociación causal con el linfoma no-Hodgkin en humanos. Estudios en animales de experimentación provén, asimismo, evidencia que demuestra que el tricloroetileno causa cáncer en varios tejidos, incluidos algunos como los vistos en humanos: tumores de riñón en ratas macho, tumores de hígado en ratas de ambos sexos, linfoma en ratones hembra, así como tumores en otras ubicaciones, incluyendo tumores testiculares en ratas y tumores pulmonares en ratones de ambos sexos (NTP, 2015).

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

Los efectos adversos más sensibles observados, los cuales se han utilizado como base principal para derivar el RfC, han sido las afecciones al sistema inmune y al desarrollo del feto, y se han utilizado estudios de ingesta de tricloroetileno para posteriormente extrapolar ruta a ruta. También se ha obtenido información adicional para el RfC basándose en efectos adversos en el riñón.

Se han utilizado dos estudios principales (Keil *et al.*, 2009; Johnson *et al.*, 2003) y un estudio de apoyo (NTP, 1988).

Efectos críticos	UF	RfC
Múltiple (de desarrollo e inmune)	Múltiple	0,002 mg·m ⁻³ (0,0004ppm)
Disminución en el peso de la tiroides en ratones B6C3F ₁ Estudio de 30 semanas de agua de bebida Extrapolación ruta a ruta utilizando modelo PBPK Keil <i>et al.</i> , 2009	100	0,0019 mg·m ⁻³ (0,00033 ppm)
Incremento de malformaciones cardíacas en ratas Sprague-Dawley Extrapolación ruta utilizando modelo PBPK Johnson <i>et al.</i> , 2003	10	0,0021 mg·m ⁻³ (0,00037 ppm)

Así en resumen, se ha utilizado una RfC de 0,0004 ppm (0,4 ppb o 2 µg·m⁻³), combinación de las dos RfC derivadas de los estudios anteriores, basado en extrapolación ruta a ruta a partir de resultados de estudios orales para el efecto crítico de malformaciones de corazón (en ratas) e inmunotoxicidad (ratones). Este RfC es consistente con los resultados de la extrapolación ruta a ruta de un estudio oral de toxicidad nefropática (en ratas). En todos los casos la extrapolación entre rutas fue realizada utilizando modelos PBPK (USEPA 2011c).

OEHHA establece un REL crónico de 600 µg·m⁻³ en su última revisión (año 2000) para efectos crónicos en sistema nervioso y ojos.

Concentraciones para efectos carcinogénicos

El IUR establecido por IRIS es de 4,1·10⁻⁶(µg·m⁻³)⁻¹ inferido por el método de extrapolación lineal a bajas dosis incluyendo riesgo combinado de linfoma no-Hodgkin y cáncer de hígado. Los tipos de tumores considerados por IRIS para la IUR han sido el carcinoma de células renales, linfoma no-Hodgking y tumores de hígado (Charbotel *et al.* 2006, USEPA, 2011 Raaschou-Nielsen *et al.*, 2003).

Los niveles de riesgo recogidos en IRIS son los siguientes:

Niveles de riesgo	Límite inferior de estimaciones de concentración*
E-4 (1 en 10.000)	20 µg·m ⁻³
E-5 (1 en 100.000)	2 µg·m ⁻³
E-6 (1 en 1.000.000)	0,2 µg·m ⁻³

* Supone un valor de exposición desde los 0 a los 70 años

Debido a que el tricloroetileno es un carcinogénico que actúa por mutación generando tumores de riñón y que hay mayor susceptibilidad a tumores de riñón cuando la exposición se da a edades tempranas (antes de los 16 años), las concentraciones especificadas como niveles de riesgo pueden cambiar en base a la edad de los individuos en el grupo expuesto (USEPA, 2011c).

4.3.12. XILENOS

Los xilenos se encuentran incluidos en el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (**RD**) y en la lista de contaminantes peligrosos en el aire ambiente de EEUU (**HAP**).

Han sido identificados en al menos 840 de las 1.684 ubicaciones de residuos peligroso de EEUU por lo que ha sido propuesto para inclusión en la Lista de Prioridades Nacionales de la EPA (NPL) (HazDat, 2006).

Efectos en la salud

<i>Efectos no carcinogénicos</i>	IRIS: r1C
<i>Carcinogenicidad</i>	IRIS: información inadecuada para determinar el potencial carcinogénico IARC: GRUPO 3. No clasificable por su carcinogenicidad en humanos

Efectos no carcinogénicos

Los isómeros de xileno tienen propiedades toxico-cinéticas parecidas y por lo tanto efectos toxicológicos similares, con lo que ninguno de los tres isómeros presenta una mayor potencia ni actúan en órganos diana distintos (ATSDR, 2007).

Los principales efectos de la exposición a los xilenos incluyen efectos en el sistema nervioso por todas las rutas de exposición. Pero no se han observado efectos adversos asociados a niveles de fondo de xilenos a los que la población general está expuesta (ATSDR, 2007).

No se ha estudiado con suficiente detalle la exposición a largo plazo a concentraciones bajas de xilenos, pero existe información de que la exposición a largo plazo en animales puede tener efectos dañinos en el hígado (con exposición oral) o en el sistema nervioso (por inhalación) y sistema respiratorio (ATSDR, 2007).

Los estudios de desarrollo o reproductivos disponibles a partir de exposición ocupacional a xilenos no son definitivos debido al pequeño número de sujetos y/o concurrencia con otras sustancias químicas. En general, en estudios de desarrollo en animales se observan efectos fetales adversos solo a concentraciones que causan toxicidad materna (ATSDR, 2007).

La información en humanos sugiere efectos neurológicos e irritación en ojos y tracto respiratorio tras la exposición a xilenos. Estudios en animales han demostrado que los efectos neurológicos son los más sensibles a la inhalación de xilenos, con efectos medibles en neurocomportamiento en concentraciones

tan bajas como 100ppm en exposición sub-crónica (Gralewicz *et al.*, 1995; Korsak *et al.*, 1993, 1994, Nylen and Hagman, 1994, Pryor *et al.*, 1987).

Se han observado efectos no muy fuertes en el sistema nervioso central (síntomas subjetivos de intoxicación, dolor de cabeza, fatiga y mareo) después de exposición aguda en humanos a *m*-xileno a 50 ppm y en exposición ocupacional crónica a mezcla de xilenos a 14 ppm (ATSDR, 2007).

Numerosos estudios en humanos han identificado el tracto respiratorio como órgano sensible a la exposición a corto plazo y largo plazo por inhalación. Se han observado síntomas subjetivos de irritación de nariz y garganta tras incluso exposición ocupacional crónica a 14 ppm.

Es posible que los menores expuestos a xilenos por inhalación puedan ser más sensibles a disfunciones respiratorias que los adultos expuestos. Se cree que las diferencias en el desarrollo y en la farmacocinética entre adultos y menores pueden tener un impacto en el riesgo de éstos últimos a sustancias tóxicas (Ginsberg *et al.*, 2004). El mayor ratio de inhalación por superficie respiratoria en menores, comparado con adultos, pueden resultar en principio en una mayor dosis en los primeros años comparado con la exposición a las mismas concentraciones atmosféricas de xilenos que los adultos (ATSDR, 2007).

Las mismas propiedades lipofílicas de los xilenos sugieren que la absorción y distribución en menores puede ser similar a la de los adultos.

La habilidad de los fetos y de bebés para metabolizar determinados xenobióticos, incluyendo posiblemente los xilenos, es reducida debido a la inmadurez de sistemas enzimáticos de detoxificación (Calabrese 1978). La ingestión de aspirinas en las mujeres embarazadas expuestas a xilenos, puede potenciar los efectos adversos a xilenos tanto de la madre como del bebé.

Por otro lado, las personas con epilepsia subclínica o clínica tienen un riesgo mayor de ataques al ser expuestas a xilenos debido a los efectos de excitación del sistema nervioso (Arthur and Curnock, 1982, Goldie, 1960, Riihimaki and Hänninen, 1987).

Asimismo, personas con enfermedades renales, hepáticas o cardíacas clínicas o subclínicas pueden ser más susceptibles a los efectos de los xilenos.

Carcinogenicidad

Hay información sobre asociación entre exposición ocupacional a xilenos e incremento de riesgo de leucemia (Arp *et al.*, 1983; Wilcosky *et al.*, 1984), linfoma no-Hodgkin (Wilcosky *et al.*, 1984), cáncer de recto (Gérin *et al.*, 1998), cáncer de colon (Gérin *et al.*, 1998) o de sistema nervioso (Spirtas *et al.*, 1991). Sin embargo, una serie de limitaciones de estos estudios hacen que la

información no sea utilizable (pequeño tamaño de las muestras, exposición no cuantificada en cuanto a concentración o exposición concurrente a otros disolventes).

No hay evidencia definitiva de los efectos carcinogénicos de los xilenos en humanos. Estudios epidemiológicos que han intentado encontrar una asociación entre la exposición a xilenos y causas específicas de cáncer o bien no han encontrado casos o bien el número de casos expuestos a xilenos también estaban expuestas a otros disolventes (ATSDR, 2007).

USEPA no ha clasificado los xilenos en base a su carcinogenicidad, por ser la información existente inadecuada (IRIS, 2003).

Asimismo, IARC ha declarado que la información disponible, tanto en humanos como en animales, es insuficiente para determinar si los xilenos son carcinogénicos, por ello lo concluye que es **no clasificable por su carcinogenicidad en humanos**, Grupo 3.

Concentraciones de inhalación para niveles de riesgo específico

Concentraciones para efectos distintos al cáncer

Efecto crítico	UF	RfC
Discapacidad en coordinación motora Estudio de inhalación subcrónico en ratas (Korsak <i>et al.</i> , 1994)	300	0,1 mg·m ⁻³ (0,43ppm)

El factor de conversión para la mezcla de xilenos 1 ppm = 4,34 mg·m⁻³ (Abdul *et al.*, 1987)

ATSDR ha establecido un nivel de mínimo riesgo para humanos, MRL de 0,05 ppm derivado para una exposición por inhalación crónica (de más de un año) a mezcla de xilenos.

La base de datos para la toxicidad por inhalación crónica a xilenos se basa en dos estudios que provén información sobre exposición cuantitativa. El primer estudio es un estudio ocupacional del que se deriva un LOAEL de 14 ppm para efectos respiratorios subjetivos y efectos neurológicos en trabajadores expuestos a mezclas de xileno de media durante 7 años (Uchida *et al.*, 1993). El segundo estudio es un estudio crónico realizado en ratas expuestas a 1.096 ppm de *o*-xileno 8 horas/día, 7 días/semana durante 1 año (Tatrai *et al.*, 1981).

Los efectos respiratorios y neurológicos son los efectos críticos para la exposición por inhalación crónica ya que se dan a las concentraciones más bajas testadas. Se ha elegido el estudio de Uchida y colaboradores (Uchida *et al.*, 1993) como principal ya que identificaba el LOAEL más bajo (14 ppm, media geométrica), para efectos críticos. Al LOAEL de 14 ppm se le aplica un factor de incertidumbre total de 100 (10 por usar un LOAEL y 10 por variabilidad en humanos) y un factor de modificación de 3 por la falta de otros

estudios que evalúen la neurotoxicidad de los xilenos. El MRL resultante de 0,05 ppm es considerado protector para la salud humana para exposiciones crónicas por inhalación (de más de un año) a mezcla de xilenos o a un isómero individual (ATSDR, 2007).

OHHEA de CALEPA establece un nivel de referencia de exposición por inhalación de 0,2 ppm (200 ppb; 0,7 mg/m³; 700 µg/m³) para mezcla de xilenos y para el total de un isómero.

Concentraciones para efectos carcinogénicos

Al no estar clasificado como carcinogénico, no se han derivado IUR.

Para finalizar, en la tabla 4.12 se recoge un resumen de los COV seleccionados y su clasificación en función de las diversas agencias, así como listados en los que se incluyen.

Tabla 4.12: Selección definitiva de los 12 COV tóxicos medidos en la CAPV

COV	Listados en los que se incluyen	Clasificación
1,3-Butadieno	RD, OMS, UAT (HAP), NMP, NATTS, V	IARC (1), IRIS (<i>carcinogénico para humanos</i>), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>), IRIS (RfC)
Benceno	RD, OMS, UAT (HAP), NMP, NATTS, BTEX, UM (P), V	IARC(1), IRIS (<i>carcinogénico para humanos</i>), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>), IRIS (RfC)
Estireno	RD, HAP, OMS, UM (P), V	IARC (2A), IRIS (<i>No evaluado en el programa</i>), IRIS (RfC)
Etilbenceno	RD, UAT (HAP), NMP, BTEX, UM (P), V	IARC (2B), IRIS (D, <i>no clasificable por su carcinogenicidad en humanos</i>), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>), IRIS (RfC)
Formaldehído	RD, OMS, UAT (HAP), NATTS, V	IARC (1), IRIS (B1, <i>Probable carcinógeno para el humanos</i>), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>),
Naftaleno	NMP, HAP, NATTS. V	IARC (2B), IRIS (grupo C, <i>posible carcinógeno para humanos</i> , según evaluación de 1986 y el <i>potencial carcinogénico no puede ser determinado</i> , según evaluación de 1996), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>), IRIS (RfC)
n-Hexano	RD, HAP, UM, V	IRIS (<i>información inadecuada para determinar el potencial carcinogénico</i>), IRIS (RfC)
Tetracloroetileno	OMS, UAT (HAP), NATTS, UM, V	IARC (2A), IRIS (<i>probable carcinógeno para humanos</i>), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>), IRIS (RfC)
Tetracloruro de carbono	NMP, UAT (HAP), NATTS, UM, V	IARC (2B), IRIS (<i>probable carcinógeno para humanos</i>), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>), IRIS (RfC)
Tolueno	RD, OMS, HAP, BTEX, UM (P), V	IARC (3), IRIS (<i>información inadecuada para determinar el potencial carcinogénico</i>), IRIS (RfC)
Tricloroetileno	OMS, UAT (HAP), NATTS, UM, V	IARC (1), IRIS (<i>Carcinogénico para humanos</i>), OEHHA (<i>carcinogénico para humanos</i>), IRIS (RfC),
Xilenos	RD, HAP, BTEX, UM (P), V	IARC (3), IRIS (<i>información inadecuada para determinar el potencial carcinogénico</i>), IRIS (RfC)

CAPÍTULO 5.

BASES DE DATOS DISPONIBLES

En este capítulo se incluye información sobre las bases de datos disponibles más importantes de Compuestos Orgánicos Volátiles.

Una muestra de aire ambiente urbano contiene, generalmente, más de 100 COV diferentes y estos, como ya se ha indicado, pueden presentar concentraciones que van desde pocas pptv a varias ppbv. En mezclas tan complejas como las de aire ambiente, la medida de COV no es sencilla y requiere técnicas instrumentales de alta sensibilidad y selectividad, debido a que pueden proceder de fuentes tanto antropogénicas como biogénicas o de sus productos de oxidación siendo, por tanto, muy variable el número y tipo de compuestos a determinar.

La medición de COV se realiza tanto por su potencial fotoquímico como por sus efectos en salud, y la localización de las estaciones de monitorización depende del propósito de la monitorización. La mayoría de las redes de calidad del aire están diseñadas para dar apoyo a los objetivos de protección de la salud humana, y generalmente, las estaciones de monitorización se establecen en centros poblacionales. Pueden estar cerca de carreteras muy transitadas, en centros de ciudad o en localizaciones de interés determinado como por ejemplo, escuelas, hospitales, o fuentes de emisiones particulares. Las estaciones de monitorización también se establecen para determinar niveles de contaminación de fondo, en cuyo caso estarán lejos de áreas urbanas y de fuentes de emisión (*USEPA, Air Quality System Data Mart [internet database] available via <https://www.epa.gov/airdata>. Ultimo acceso 12/12/2018*).

En la Comunidad Autónoma del País Vasco, la Red de Control de Calidad del Aire del Gobierno Vasco cuenta con 9 estaciones equipadas con equipos de medida de BTEX: una en Álava, dos en Gipuzkoa y cinco en Bizkaia. Cuatro de ellas tienen como finalidad principal la vigilancia de BTEX en entornos industriales (Abanto, Munoa, San Julián y Las Carreras) y el resto son de carácter urbano (Easo, Mazarredo y Avenida Gasteiz) o mixto (Beasain y Zelaieta) (Gómez *et al.*, 2018).

Además, existen dos unidades móviles también pertenecientes al Gobierno Vasco, cuya finalidad es caracterizar episodios de contaminación atmosférica específicas que se dan en la CAPV. Estas unidades móviles miden hasta 172 COV.

Asimismo, es de especial interés la estación de fondo rural situada en el Parque Natural de Valderejo que gestiona el Grupo de Investigación Atmosférica de la UPV/EHU, cuya finalidad es la medición de niveles de fondo de COV. En la estación de Valderejo se miden más de 64 de estos compuestos.

Por último, se han realizado campañas específicas para determinados compuestos que no pueden ser medidos mediante estas estaciones, como por ejemplo, la campaña para medir formaldehído realizada por de Blas *et al* en 2016 (de Blas *et al.*, 2019).

Los datos disponibles en el País Vasco se han comparado con bases de datos internacionales; como por ejemplo, la de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) que se alimenta de los datos que suministran las redes de todos los Estados Miembros y las bases de USEPA en EEUU. Por ello, en este capítulo se incluyen apartados en relación las bases de datos de estas agencias.

5.1. BASES DE DATOS DE LA CAPV

5.1.1. ESTACIONES DE LA RED DE CALIDAD DEL AIRE DE GOBIERNO VASCO.

Desde hace varios años, en la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV se miden de forma sistemática algunos COV relacionados con la vigilancia de los niveles atmosféricos de benceno y otros tóxicos urbanos, comúnmente denominados BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos, estos últimos por separado o dos de ellos agrupados como *m&p*-xileno y *o*-xileno).

Los BTEX medidos en la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV entre 2013 y 2016, se muestran en la tabla 5.1:

Tabla 5.1: BTEX medidos entre 2013 y 2016 en nueve estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV.

	2013	2014	2015	2016
Abanto	B,T,o-X	B,T,o-,m&p-X	B,T,m&p-X	-
Avda Gasteiz	B,T,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X
Beasain	B,T	B,T,E	B,T,E	B,T,E
Easo	B,T,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X
Las Carreras	-	-	-	B,T,m&p-X
Mazarredo	B,T,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X
Munoa	B,T,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X
San Julián	B,T,o-X	B,T,o-,m&p-X	B,T,m&p-X	B,T,m&p-X
Zelaieta	B,T,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X	B,T,E,o-X

5.1.1.1. Cobertura espacial y temporal de las medidas de BTEX

En esta tesis se analiza el periodo entre 2013 y 2016, ya que estudiar años de datos completos, permite estimar mejor variaciones estacionales. Con anterioridad a 2013, los datos existentes presentan menor cobertura temporal y consistencia, por lo que se han desechado.



Figura 5.1. Emplazamiento de la estación Avenida Gasteiz dentro del núcleo urbano de Vitoria-Gasteiz.



Figura 5.2. Emplazamiento de la estación Easo, en Donostia/San Sebastián, respecto al núcleo urbano, y a otras estaciones de contaminantes convencionales. En la estación marcada se miden BTEX.



Figura 5.3. Emplazamiento de las estaciones de la zona de Abanto-Zierbena, respecto a los núcleos urbanos e industriales, y a otras estaciones de contaminantes convencionales. En las estaciones marcadas se miden BTEX.

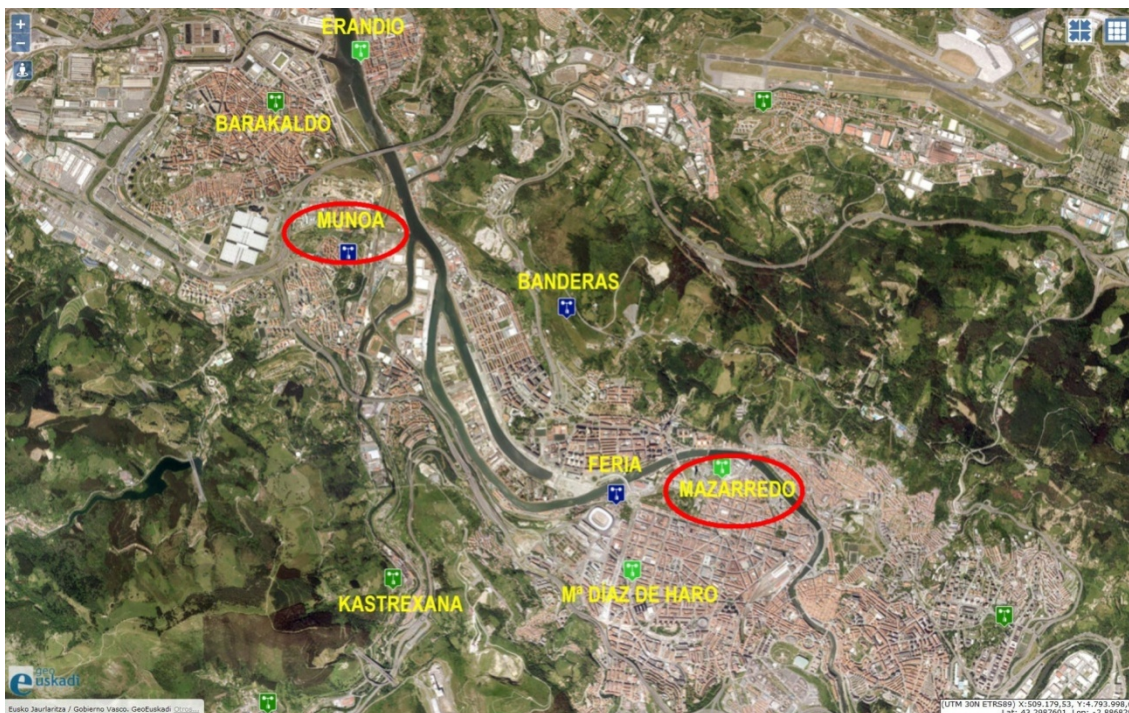


Figura 5.4. Emplazamiento de las estaciones de la zona de Bilbao, respecto a los núcleos urbanos e industriales y a otras estaciones de contaminantes convencionales. En las estaciones marcadas se miden BTEX.



Figura 5.5. Emplazamiento de la estación Zelaieta, en Amorebieta, respecto a los núcleos urbanos e industriales próximos.

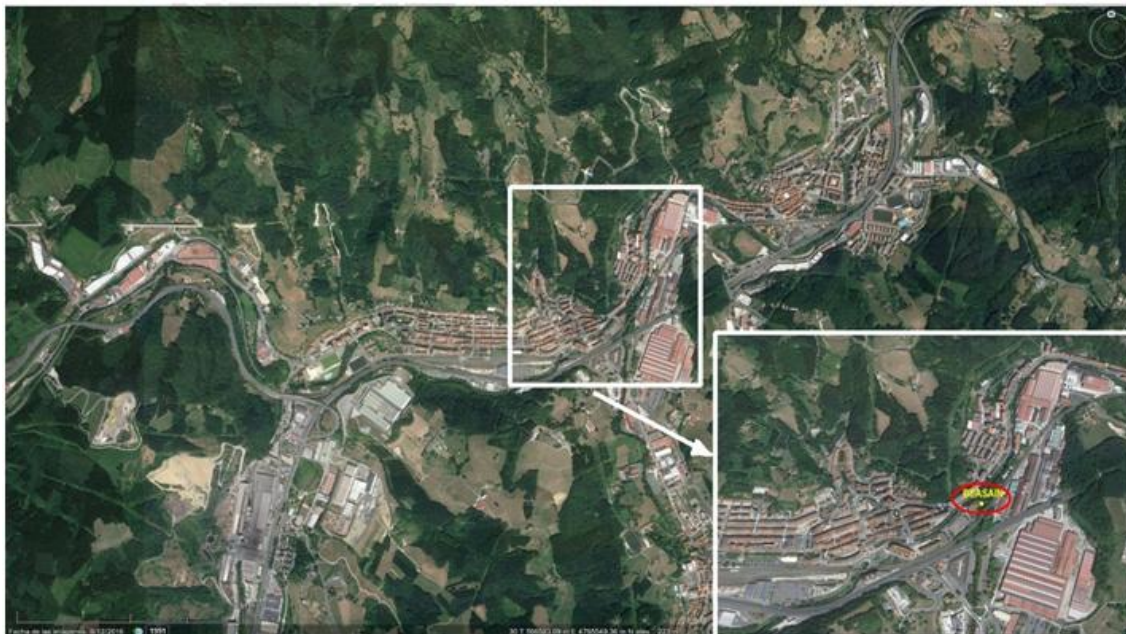


Figura 5.6. Emplazamiento de la estación Beasain respecto a los núcleos urbanos e industriales próximos (adaptado de Gómez et al., 2018).

5.1.2. ESTACIÓN DE FONDO DEL PARQUE NATURAL DE VALDEREJO

En la estación de Valderejo se miden de forma sistemática más de 64 COV, incluidos 11 de los compuestos seleccionados para esta tesis: 1,3-butadieno, benceno, estireno, etilbenceno, naftaleno, n-hexano, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, tolueno, tricloroetileno y xilenos. Además, se dispone de datos de formaldehído en periodos de medida más cortos.

La medida en línea de COV en muestras de aire ambiente se realiza con un equipo GC-FID semi-automático, VOC Ozone Precursor Analyzer System, de la casa Perkin Elmer, que dispone de un sistema de toma de muestra que posibilita su operación automática. El equipo, junto con todo el equipamiento auxiliar necesario para su correcto funcionamiento semi-automático, está instalado en una caseta de intemperie, al lado de la Estación Valderejo de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, en las proximidades del Centro de Interpretación del Parque Natural, en la localidad de Lalastra (Alava) (Gómez *et al.*, 2018).

Aunque existe una extensa serie de datos, para esta tesis se tendrá en cuenta el periodo 2013-2016 (ambos años incluidos).



Figura 5.7. Emplazamiento de la estación en el Parque Natural de Valderejo (Alava).

5.1.3. UNIDADES MÓVILES

El Servicio de Inspección de la Viceconsejería de Medio Ambiente del Gobierno Vasco, dispone de dos unidades móviles dotadas con un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) para el análisis de COV con sistema automático de preconcentración y toma de muestras, que determina de forma continua las concentraciones en aire ambiente de 172 COV a niveles de ppbv. El uso de estas unidades está orientado al apoyo en la gestión de emergencias con afecciones medioambientales, y en la caracterización de problemáticas ambientales.

Desde la puesta en marcha de la unidad se han realizado diferentes campañas de medición, en distintos entornos problemáticos de la CAPV.

Entre estos 172 se encuentran 10 de los COV seleccionados para este trabajo: benceno, estireno, etilbenceno, naftaleno, *n*-hexano, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, tolueno, tricloroetileno y xilenos.

5.1.3.1. Cobertura espacial y temporal de las medidas realizadas con Unidades Móviles

Se han tenido en cuenta los datos de las campañas realizadas por las unidades móviles entre 2012 y 2016. Es decir, además de los 4 años evaluados para los datos de las Estaciones de la Red de Control de la Calidad del Aire, en el caso de las unidades móviles se han tenido en cuenta datos del año 2012, debido a que la cobertura temporal de las campañas es relativamente corta.

Nueve de las campañas se realizaron en Gipuzkoa entre el 2012 y 2014, en relación a episodios de contaminación atmosférica ligados a emisiones de compuestos azufrados. Estas campañas se realizaron en 4 ubicaciones diferentes. En Bizkaia se realizaron 18 campañas entre 2012 y 2015, en 6 ubicaciones diferentes. Todas ellas se recogen en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Localización, periodos de medida y número de datos válidos de las campañas realizadas con las unidades móviles.

Municipio	Ubicación	Inicio	06/11/2014	N	% de datos	Nombre simplificado	Nº de días de la campaña
Donostia	Egia	08/11/2012	03/12/2012	419	70	Egia 1	25
		01/07/2013	08/07/2013	128	76	Egia 2	7
	Amara	09/09/2013	30/09/2013	322	64	Amara	21
Hernani	La Florida	04/05/2012	16/05/2012	288	100	La Florida 1	12
		30/09/2013	10/10/2013	149	62	La Florida 2	10
		14/02/2014	20/02/2014	74	51	La Florida 3	6
		08/04/2014	12/05/2014	493	60	La Florida 4	34
	Centro de Salud	10/10/2013	17/10/2013	127	76	Centro de Salud	7
Barakaldo	Colegio Munoa	07/06/2012	02/07/2012	387	65	Munoa 1	25
		17/10/2012	28/10/2012	221	94	Munoa 2	11
Muskiz	San Julian	21/01/2013	12/03/2013	821	68	San Julian 1	50
		08/07/2013	05/09/2013	444	31	San Julian 2	59
		12/05/2014	27/05/2014	230	64	San Julian 3	15
		09/06/2014	18/08/2014	1106	66	San Julian 4	70
		19/11/2014	15/01/2015	764	56	San Julian 5	57
Muskiz	San Juan	12/03/2013	24/04/2013	560	54	San Juan 1	43
		26/02/2014	03/04/2014	589	68	San Juan 2	36
Abanta-Zierbena	Las Carreras	05/09/2012	15/10/2012	618	64	Las Carreras 1	40
		24/04/2013	22/05/2013	356	53	Las Carreras 2	28
		17/10/2013	10/01/2014	1274	62	Las Carreras 3	85
		19/08/2014	19/11/2014	1506	68	Las Carreras 4	92
		15/01/2015	22/04/2015	1651	71	Las Carreras 5	97
		29/04/2015	19/05/2015	391	81	Las Carreras 6	20
		21/05/2015	27/06/2015	591	67	Las Carreas 7	37
		01/07/2015	10/10/2015	1736	72	Las Carreas 8	101
Lemoa	Lemoa	15/07/2014	06/11/2014	1641	60	Lemoa 1	114
		30/04/2015	11/05/2015	172	65	Lemoa 2	11
		08/06/2015	26/06/2015	337	78	Lemoa 3	18

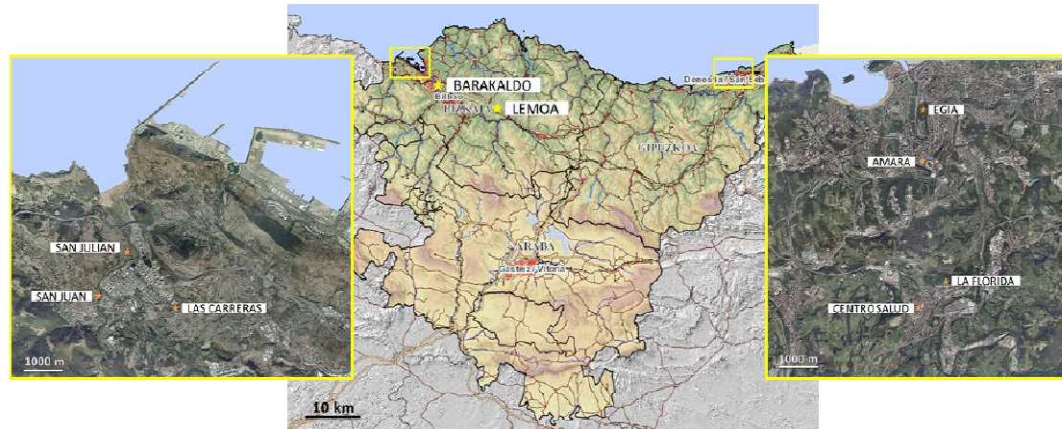


Figura 5.8. Ubicación de las estaciones móviles durante las campañas de medición (adaptado de Inza, 2016).



Figura 5.9. Emplazamiento Lemoa (Bizkaia).

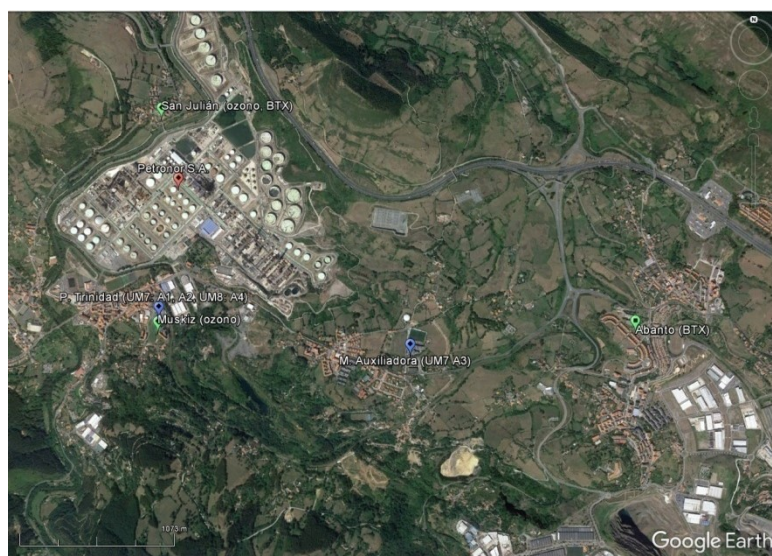


Figura 5.10. Emplazamiento Abanto-Zierbena (Bizkaia).

5.1.4. ESTUDIO SOBRE FORMALDEHÍDO

El formaldehído es el carbonilo más simple y más abundante tanto en troposfera urbana como remota (Hak *et al.*, 2005), y es un conocido carcinógeno para humanos. No obstante, su medición supone dificultades importantes, por lo que no se mide habitualmente ni en la Red de Control de Calidad del Aire, ni en las unidades móviles, ni en la estación de fondo rural de Valderejo. No obstante, en 2016 se realizó una campaña de 81 días de mediciones en el Valderejo (N = 6722, promedio 1.42 ppbv) utilizando el sistema fluorimétrico Hantzsch. Para caracterizar mejor los procesos fotoquímicos que pueden darse, los datos de formaldehído se completaron con mediciones de 63 COV por cromatografía de gas (de Blas *et al.*, 2019).

Se han utilizado los datos de esta campaña para inferir el riesgo incremental y el coeficiente de peligro que pueden suponer las concentraciones de formaldehído en la CAPV, aunque hay que tener en cuenta que en la dinámica atmosférica del formaldehído tiene mucha incidencia el isopreno, COV biogénico, que es abundante en Valderejo. Por ello, no se pueden extrapolar directamente las mediciones registradas en Valderejo como nivel de contaminación de fondo que pueda existir en el resto de estaciones.

5.2.- BASES DE DATOS EUROPEAS

La Agencia Europea de Medio Ambiente está haciendo una apuesta decidida en la creación de bases de datos de calidad del aire, imprescindibles para tener un entendimiento claro de la situación y acciones concretas que mejoren la calidad del aire exterior como reto clave ambiental. De hecho, coincidimos en la idea cada vez más extendida de que los problemas de calidad de aire tanto a nivel local, regional como global deberían de ser tratados de una forma integral (Akimoto, 2003).

El desarrollo de políticas para mejora de la calidad del aire depende de volúmenes ingentes de información espacio-temporal. El tener datos con una cobertura espacial y temporal adecuada no es fácil, ya que a menudo no hay suficientes mediciones *in situ*. Además, estas mediciones se realizan a menudo en redes de estaciones que proveen información de localizaciones discretas, por lo que es importante tener en cuenta su representatividad (Kotsev *et al.*, 2015).

Asimismo, hay que apuntar que últimamente está proliferando el uso de diversos aparatos de tipo individual que realizan mediciones de calidad del aire de varios contaminantes. No obstante, la información proveniente de este tipo de aparatos no se puede comparar todavía con las estaciones consolidadas, que disponen de equipos de medida homologados. Los sistemas de información de redes oficiales bien establecidas, siguen siendo la fuente principal de información fiable de calidad del aire (Kotsev *et al.*, 2015).

A nivel jurídico, la Decisión 2011/850/ EU establece que la Comisión, asistida por la EEA, creará un archivo de datos y facilitará el acceso al mismo por medio del portal de calidad del aire ambiente (en lo sucesivo denominado «el

portal»). También especifica que los Estados Miembros pondrán a disposición del archivo de datos la información utilizada para la notificación y el intercambio recíproco de información. Indica que la EEA gestionará el archivo de datos y que el público tendrá acceso gratuito al archivo de datos.

El sistema de información de datos se denomina **Air Quality e-Reporting** (AQ e-Reporting) y sigue las reglas del intercambio recíproco de información y monitorización de la calidad del aire de las directivas 2004/107/EC y 2008/50/EC del Parlamento europeo y del Consejo, que a su vez están recogidas en la Decisión 2011/850/EU y los documentos de guía IPR1 y 2.

El sistema AQ e-Reporting incluye información sobre la calidad del aire en Europa reportado por los países miembros de la EEA (estados de la Unión Europea así como países que cooperan con la EEA). La base de datos de la EEA consiste en series de mediciones de calidad del aire multi-anales y estadísticas calculadas de numerosos contaminantes. También contiene meta-información de las redes de monitorización, sus estaciones y mediciones, así como información de las zonas de calidad, regímenes de evaluación y cumplimiento de objetivos reportados por los Estados Miembro de la Unión Europea como de Países del Área Económico Europeo.

Con este portal la EEA también contribuye a la evaluación de políticas de la Unión Europea en cuanto a calidad del aire y al desarrollo de estrategias a largo plazo para mejora de la calidad del aire en Europa.

Por lo tanto, su trabajo se focaliza en los siguientes ámbitos:

- Poner a disposición pública un amplio rango de información de calidad del aire.
- Documentar y evaluar las tendencias de calidad del aire y políticas relacionadas en Europa.
- Investigar las sinergias entre contaminación y políticas en diversas áreas como calidad del aire, transporte, industria, energía y cambio climático.

El portal de datos de calidad del aire provee, asimismo, de información relacionada con las emisiones de contaminantes a la atmósfera por diversas fuentes antropogénicas, así como mediciones de calidad del aire de estaciones de medición en Europa.

También incluye evaluaciones e indicadores. Se da prioridad a dar información relevante en cuanto a políticas, así como información para instituciones nacionales, profesionales, investigadores y público en general.

5.2.1. FLUJOS DE INFORMACIÓN

El sistema e-Reporting está organizado alrededor de 14 flujos de datos interconectados. Los flujos principales son los siguientes:

- **Métodos de evaluación de metadatos reportados por países (flujo de datos D):** Describe los métodos de evaluación de metadatos utilizados

para las mediciones de cada contaminante. La información refleja los últimos informes cargados y testados automáticamente.

- **Estadísticas de calidad del aire anuales calculadas por la EEA (flujo de datos F):** *Recoge los valores anuales agregados de calidad del aire que han sido calculados por la EEA en base a observaciones primarias (series temporales) cargadas por los países.*
- **Series temporales de calidad del aire (flujo de datos E1a y E2a):** Estos datos han sido exportados de la base de datos SQL de la EEA, la cual almacena datos de evaluación validados primarios y datos de evaluación actuales primarios (series temporales, conjuntos E1a y E2a, respectivamente), suministrados por países y testados con éxito.
- **Información sobre zonas de calidad del aire suministradas por países (flujo de datos B):** La información de las zonas de calidad del aire describe la delimitación y tipos de zonas y aglomeraciones en las que la evaluación y la gestión de calidad del aire se desarrolla. La información en la aplicación AIDE B refleja los informes más recientes cargados a la red que han sido testados con éxito.
- **Regímenes de calidad del aire reportadas por países (flujo de información C):** Este conjunto de datos describe los regímenes de evaluación de calidad del aire aplicadas a cada contaminante en zonas individuales y aglomeraciones.
- **Consecución de objetivos de calidad del aire reportados por países (flujo de información G):** Este conjunto de datos muestra el estatus de consecución de los objetivos de calidad del aire establecidos en la legislación de la UE reportada por los países en relación a cada contaminante en las zonas individuales y en aglomeraciones.
- **Geometrías de zonas de calidad del aire reportadas por países (flujo de datos B):** Las geometrías de calidad del aire están disponibles en varios formatos (Google Earth kml, Geodatabase, ESRI File, Spatillite, ESRI Shapefile) así como una tabla de atributos en Excel.

En la Decisión 2011/850/CE también se recogen especificaciones sobre la información que tiene que alimentar el portal de la EEA. Así, se establece que los Estados Miembros pondrán a disposición de la Comisión los datos básicos de evaluación, respecto a un año civil completo como serie cronológica completa, como muy tarde nueve meses después de que finalice cada año civil.

Establece, asimismo, que los estados miembro deberán facilitar la información sobre la calidad y la trazabilidad de los métodos de evaluación aplicados.

En cuanto a los datos necesarios, indica que las referencias temporales se facilitarán de conformidad con la norma ISO 8601:2004(E) utilizando el formato ampliado (AAAA-MM-DD hh:mm:ss ± hh:mm) e indicando la diferencia respecto al tiempo universal coordinado (TUC). La marca de tiempo se refiere al final del período de medición.

En cuanto al número de dígitos y redondeo establece que, los datos deben facilitarse con el mismo número de dígitos que en la red de seguimiento. El redondeo debe ser el último paso de cualquier cálculo, es decir, justo antes de comparar el resultado con el objetivo medioambiental y solo debe hacerse una vez. Por defecto, el sistema realizará el redondeo de los datos facilitados, cuando proceda, con arreglo a las normas comerciales de redondeo.

En cuanto a equivalencia, indica que cuando se utilice más de un método de evaluación en un lugar específico, deben proporcionarse datos mediante el método de evaluación que presente la incertidumbre más baja en ese lugar específico.

5.2.2. CONTAMINANTES SUJETOS A REQUISITOS DE SEGUIMIENTO

La Decisión 2011/850/ EU establece los contaminantes sujetos a requisitos de seguimiento, entre los que se incluyen 31 COV, algunos de ellos con potenciales efectos sobre la salud, como por ejemplo, benceno, *n*-hexano, tolueno, etilbenceno, *m,p*-xileno, *o*-xileno, hidrocarburos totales no metánicos, y formaldehído (ver tabla 5.2). La unidad de medida es en todos los casos $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tabla 5.3: COV sujetos a requisitos de seguimiento (Decisión 2011/850/EU).

Código de la base aérea	Fórmula de contaminante	Nombre de contaminante
20	C ₆ H ₆	Benceno
428	C ₂ H ₆	Etano
430	C ₂ H ₄	Eteno(etileno)
432	HC=CH	Etino (acetileno)
503	H ₂ C-CH ₂ -CH ₃	Propano
505	CH ₂ =CH-CH ₃	Propeno
394	H ₂ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	<i>n</i> -Butano
447	H ₂ C-CH(CH ₃) ₂	2-Metilpropano (<i>i</i> -butano)
6005	H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₃	1-Buteno
6006	H ₂ C-CH=CH-CH ₃	<i>Trans</i> -2-Buteno
6007	H ₂ C-CH=CH-CH ₃	<i>Cis</i> -2-Buteno
24	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	1,3-Butadieno
486	H ₂ C-(CH ₂) ₃ -CH ₃	<i>n</i> -Pentano
316	H ₂ C-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	2-Metilbutano (<i>i</i> -pentano)
6008	H ₂ C=CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1-Pentano
6009	H ₂ C-CH=CH-CH ₂ -CH ₃	2-Penteno
451	CH ₂ =CH-C(CH ₃)=CH ₂	2-Metil-1,3-butadieno (isopreno)
443	C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -Hexano
116	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	2-Metilpentano (<i>i</i> -hexano)
441	C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -Heptano
475	C ₈ H ₁₈	<i>n</i> -Octano
449	(CH ₃) ₃ -C-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	2,2,4-Trimetilpentano (<i>i</i> -octano)
21	C ₆ H ₅ -CH ₃	Tolueno
431	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	Etilbenceno
464	<i>M,p</i> -C ₆ -H ₄ -(CH ₃) ₂	<i>m&p</i> -xileno
482	<i>o</i> -C ₆ -H ₄ -(CH ₃) ₂	<i>o</i> -xileno
6011	C ₆ -H ₃ -(CH ₃) ₃	1,2,4-Trimetilbenceno
6012	C ₆ -H ₃ -(CH ₃) ₃	1,2,3-Trimetilbenceno
6013	C ₆ -H ₃ -(CH ₃) ₃	1,3,5-Trimetilbenceno
32	THC(NM)	Hidrocarburos totales no metánicos
25	HCHO	Metanal (Formaldehído)

5.2.3. ESTANDARIZACIÓN

Para contaminantes gaseosos el volumen debe estar estandarizado a temperatura de 293 K y a una presión atmosférica de 101,3 kPa (Comisión Europea, 2013).

Asimismo, en el caso de que los resultados de contaminantes gaseosos se expresen en ppb, establece la necesidad de realizar conversión a $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ por los Estados Miembro que reportan la información.

En relación al código de zona, establece que hay que utilizar el código de país de la ISO 3166-1, seguido de una única combinación de números y letras seleccionado por los estados miembro.

Por otro lado, se recogen indicaciones en cuanto a nombres de las estaciones y el tipo de localización (áreas urbanas, suburbanas, pequeños asentamientos y estaciones rurales).

5.2.4. TIPOS DE REDES Y ÁREAS

Se especifican redes urbanas, regionales, nacionales u otro tipo. También establece la clasificación de la estación en relación a las fuentes de emisión predominante en tráfico, industrial o fondo.

Las estaciones de tráfico son aquellas ubicadas en la proximidad de carreteras principales.

Las estaciones industriales son aquellas situadas en la proximidad de una sola fuente industrial o un área industrial. Entre fuentes industriales considera las plantas de generación energética térmica, las plantas de calefacción de distrito, las refinerías, las plantas de tratamiento, vertederos e incineradoras, la minería, gaseoductos, incluyendo la extracción de petróleo y gas natural, los aeropuertos y puertos.

En cuanto a estaciones de fondo, se consideran aquellas localización que no pueden ser clasificadas como de tráfico o industriales. Estas ubicaciones son representativas de la exposición de la población general en el área evaluada. Los niveles de contaminación no deberían de estar dominadas por un tipo único de fuente (como por ejemplo el tráfico) a menos de que la fuente sea típica del área de evaluación. La estación debería ser representativa de un área mayor que puede alcanzar varios km^2 .

La Directiva sobre la calidad del aire ambiente establece una serie de criterios para determinar el número mínimo de puntos de muestreo y su ubicación. No obstante, las disposiciones referentes a la ubicación dependen de múltiples criterios y presenta un grado de flexibilidad que puede complicar la verificación. Exige a los Estados Miembros que sitúan los puntos de muestreo tanto “donde se registren las concentraciones más altas” (con estaciones de tipo industrial o de tráfico) como en otras zonas que “sean representativas de la exposición de la población en general”, con estaciones de fondo (Directiva sobre calidad del aire ambiente. ANEXO III). Como consecuencia, los Estados

Miembro no miden necesariamente la calidad del aire cerca de las grandes industrias o de las principales rutas de tráfico urbanas. Puede resultar más fácil respetar la Directiva cuando el número de estaciones de tráfico o industriales es escaso (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

Así, hay distintas prácticas en la ubicación de las estaciones de vigilancia. A modo de ejemplo, Bruselas solo cuenta con dos estaciones de tráfico, mientras que Stuttgart tiene ocho y Milán once, de las cuales solo seis se encuentran dentro de los límites de la ciudad, incluidas las dos estaciones ubicadas dentro de la zona de bajas emisiones (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

La zona de calidad del aire de Ostrava alberga grandes instalaciones industriales en su territorio, pero solo una de sus dieciséis estaciones de vigilancia es «industrial». En Cracovia se da una situación similar: sólo una de las seis estaciones de vigilancia de la ciudad es «industrial». Sofía no cuenta con estaciones de vigilancia «industriales», a pesar de que allí se encuentran varias centrales de energía y otras instalaciones industriales (Tribunal de Cuentas Europeo, 2018).

5.2.5. VALIDEZ, VERIFICACIÓN Y COBERTURA

Los datos incluyen una calificación en cuanto a validez y estatus de verificación. La calificación es: válida (1), válida pero por debajo del límite de detección para un determinado valor (2) y válido pero por debajo del límite de detección y sustituido por 0,5 veces el límite de detección, no válido debido a mantenimiento de la estación o calibración (-99) y no válido debido a otras circunstancias o a que no hay información.

En cuanto a status de verificación establece tres clasificaciones: verificado (1), verificado preliminarmente (2), no verificado (3).

Para la tesis se han tenido en cuenta las estadísticas anuales, que consisten en valores de calidad de aire con agregación anual (AIDE F) que han sido calculados basados en observaciones primarias (serie de datos) reportadas por países y testadas automáticamente con éxito.

En la información de calidad de aire con agregación anual se da información sobre el país o territorio, el año de reporte (año de las observaciones primarias), nombre de la ubicación, ID Local de la estación, ID Local del punto de muestreo, latitud, longitud, contaminante, tipo de agregación, valor AQ (concentración o nivel de cada contaminante, dado como un valor de concentración agregado a partir de observaciones primarias), unidades, fecha de comienzo de mediciones, finalización de las mismas, validez (se consideran datos no válidos si se dispone de menos del 75% de observaciones primarias), verificación, cobertura de datos, captura de datos, cobertura temporal y fecha de actualización.

En lo que a cobertura de datos se refiere, este concepto se define como la proporción de medidas válidas incluidas en el proceso de agregación en el periodo de tiempo que se utiliza para realizar los promedios, expresado como

porcentaje. Si la cobertura de datos es inferior al 75% del periodo promediado del año, no se deberían de incluir en las estadísticas anuales en la evaluación de la calidad del aire. Si la cobertura de datos es inferior al 85% (en un año), las estadísticas anuales no deberían ser incluidas en los controles sobre cumplimiento.

5.2.6. PAÍSES QUE REPORTAN DATOS DE CALIDAD DEL AIRE

Los países que tienen que reportar datos de calidad del aire son los siguientes: Austria, Bélgica, Bulgaria, Croacia, Chipre, República Checa, Dinamarca, Estonia, Finlandia, Francia, Alemania, Grecia, Hungría, Islandia, Irlanda, Italia, Letonia, Liechtenstein, Lituania, Luxemburgo, Malta, Holanda, Noruega, Polonia, Portugal, Rumania, Eslovaquia, Eslovenia, España, Suecia, Suiza, Turquía y Reino Unido. Como países colaboradores se encuentran, también, Albania, Bosnia Herzegovina, Kosovo, Macedonia, Montenegro y Serbia.

Hay estadísticas disponibles desde 2011 a 2017, y esta base sustituye a la anterior Airbase 8.

En lo que a observaciones primarias (series temporales) se refiere, existe información casi en tiempo real (de los últimos 10 días) que se puede visualizar sobre mapa para contaminantes tales como PM₁₀, PM_{2,5}, SO₂, CO₂, pudiéndose seleccionar en función del tipo de estación (fondo, industria y de tráfico) y de área (rural, urbana y suburbana). En el caso de estas observaciones primarias, a modo de indicador visual en función del intervalo en el que se encuentre la medición ese día y según el contaminante, tendrá un color determinado. No se trata, en este caso, de datos validados oficialmente o que hayan sido verificados por los países, por lo que no pueden ser considerados en relación al cumplimiento de los estándares de calidad del aire.

Para la tesis se han utilizado promedios anuales calculados por la EEA, que como se ha comentado anteriormente, consisten en valores de calidad de aire con agregación anual (AIDE F,) que han sido calculados basados en observaciones primarias (serie de datos), reportados por países en la base de datos y testados automáticamente con éxito.

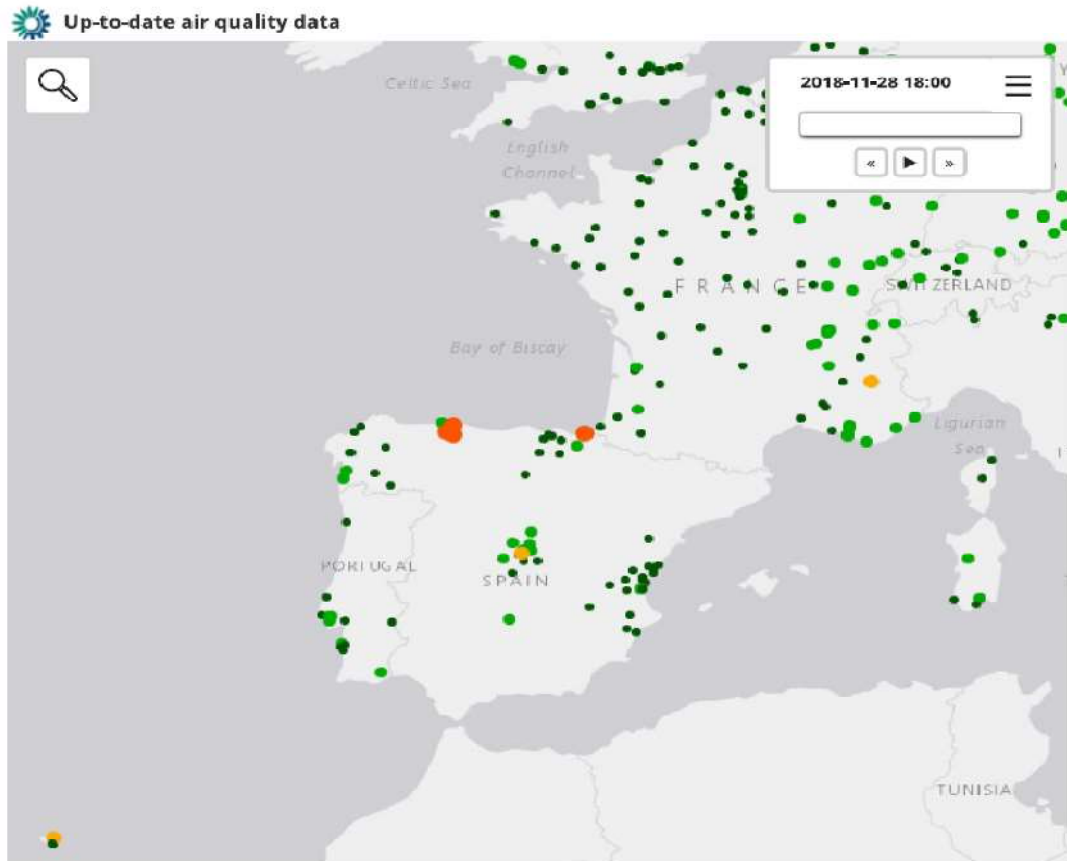


Figura 5.11. Índice de calidad de las estaciones del SO de Europa en relación a $PM_{2,5}$ el día del 28/11/2018 a las 18:00.

5.2.7. ZONIFICACIÓN REALIZADA POR LA COMISIÓN EUROPEA PARA LA CAPV

La Comisión Europea contempla la zonificación que se muestra en las figuras 5.12 a 5.20, para la estaciones del País Vasco, concretamente para medida de NO_2 y PM_{10} , y recopila la información de los principales contaminantes de los que se reportan medidas en las diversas estaciones (Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA).

Aunque esta zonificación no se considera válida para el caso de los COV, la información recoge una interesante caracterización de las estaciones, así como de las fuentes y zonas naturales (Red Natura 2000).

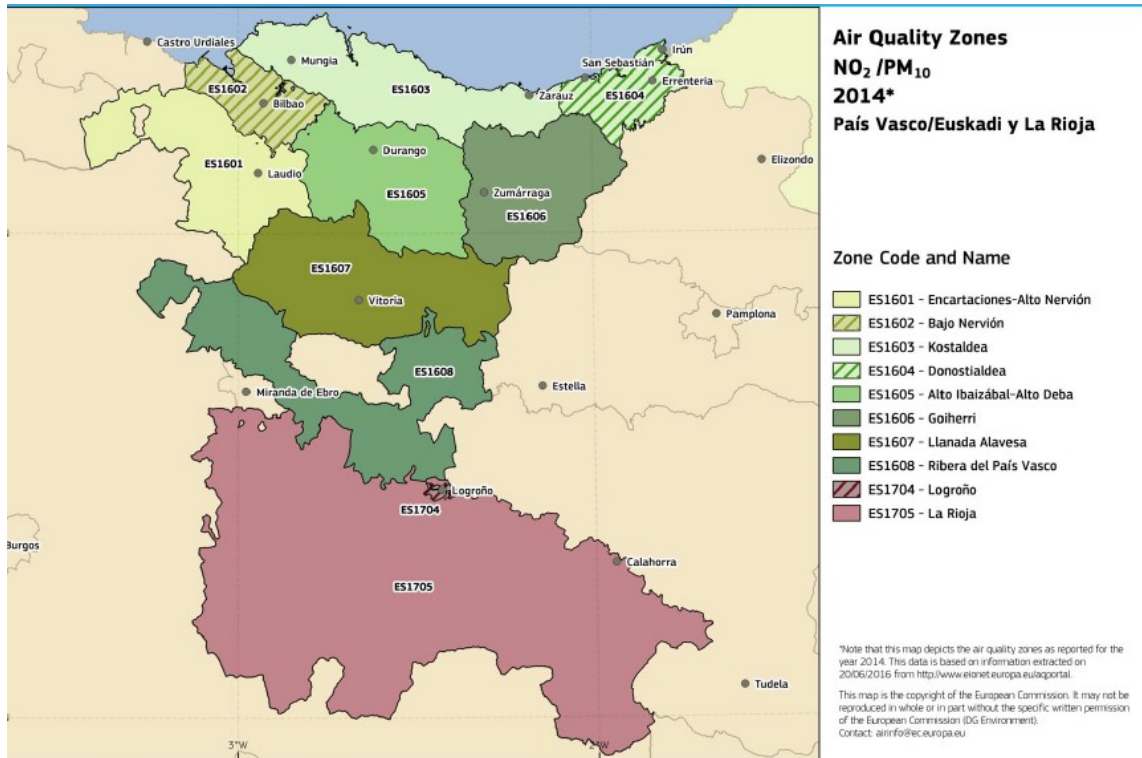


Figura 5.12. Zonificación para medida de NO₂/PM₁₀ en la CAPV y La Rioja. Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

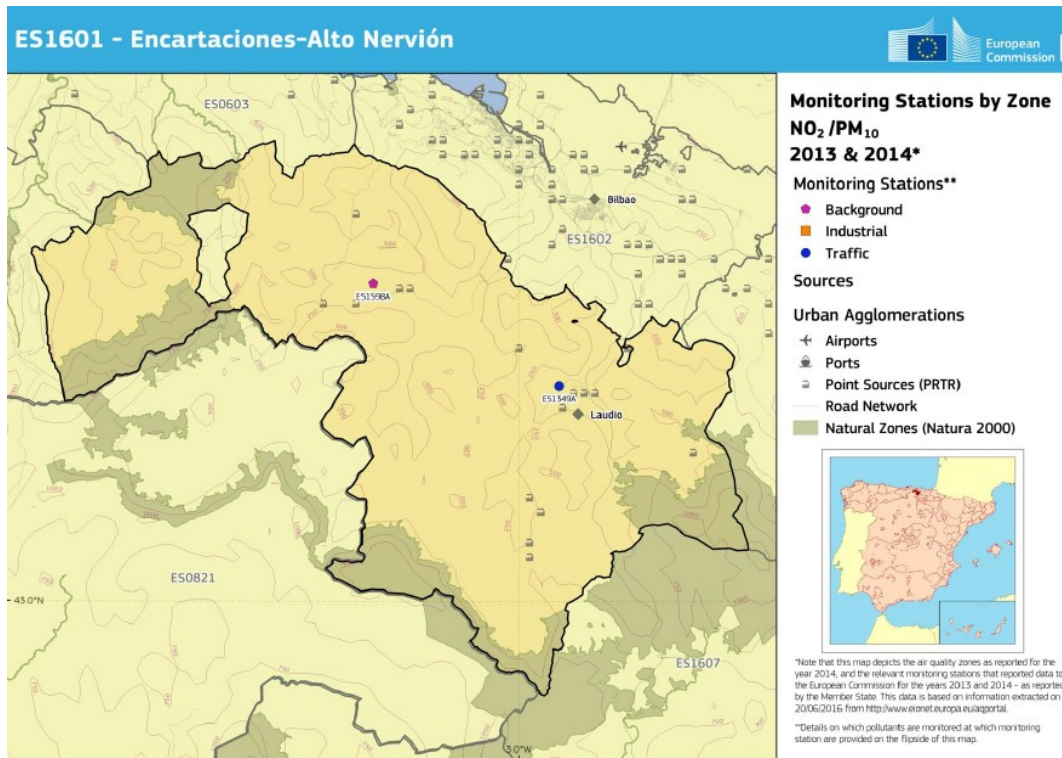


Figura 5.13. Estaciones de medida en la zonificación para Encartaciones-Alto Nervión. Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

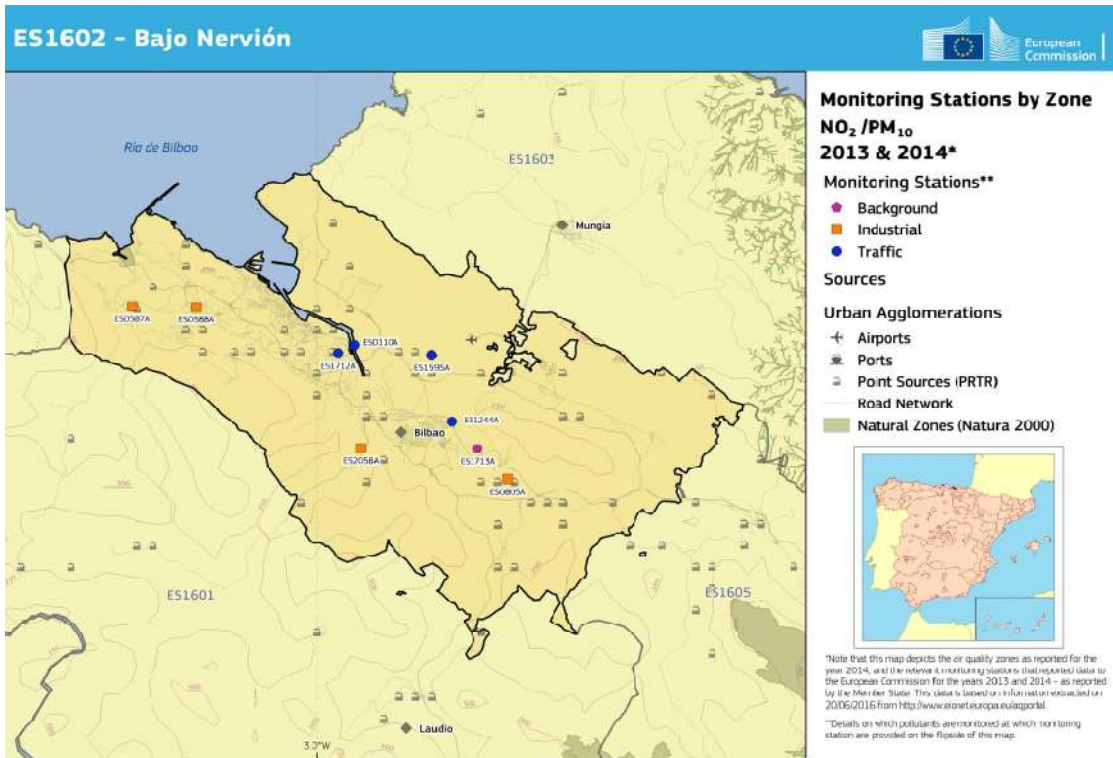


Figura 5.14. Estaciones de medida en la zonificación para Bajo Nervión.
Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.



Figura 5.15. Estaciones de medida en la zonificación para Kostaldea.
Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

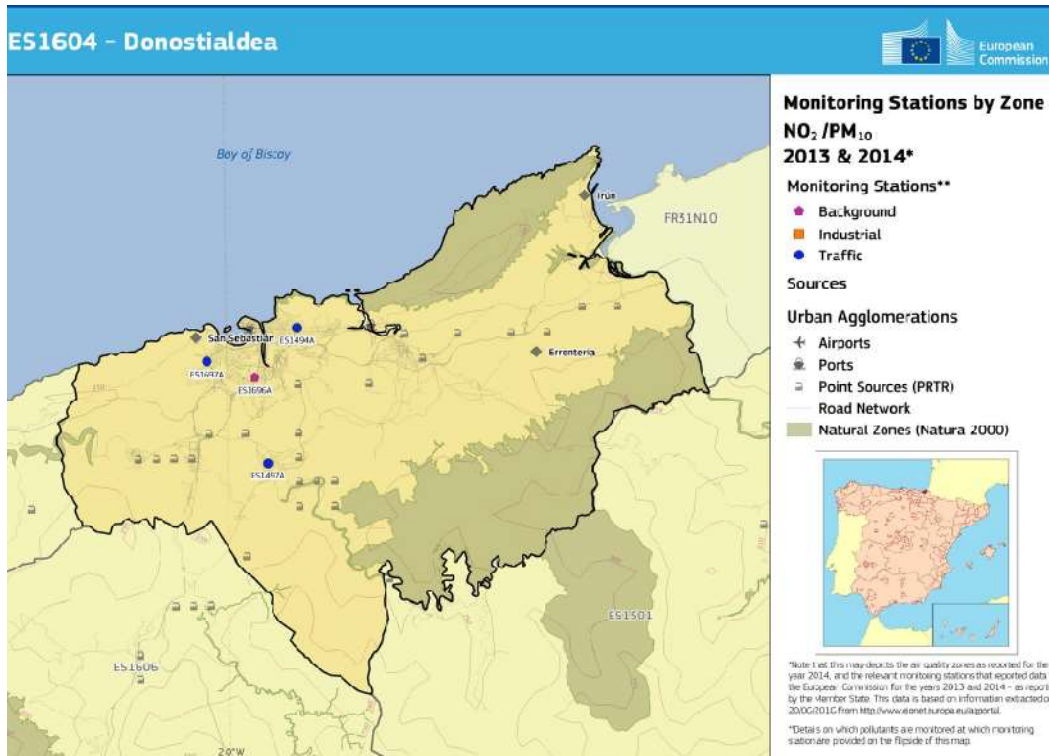


Figura 5.16. Estaciones de medida en la zonificación para Donostialdea.
Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

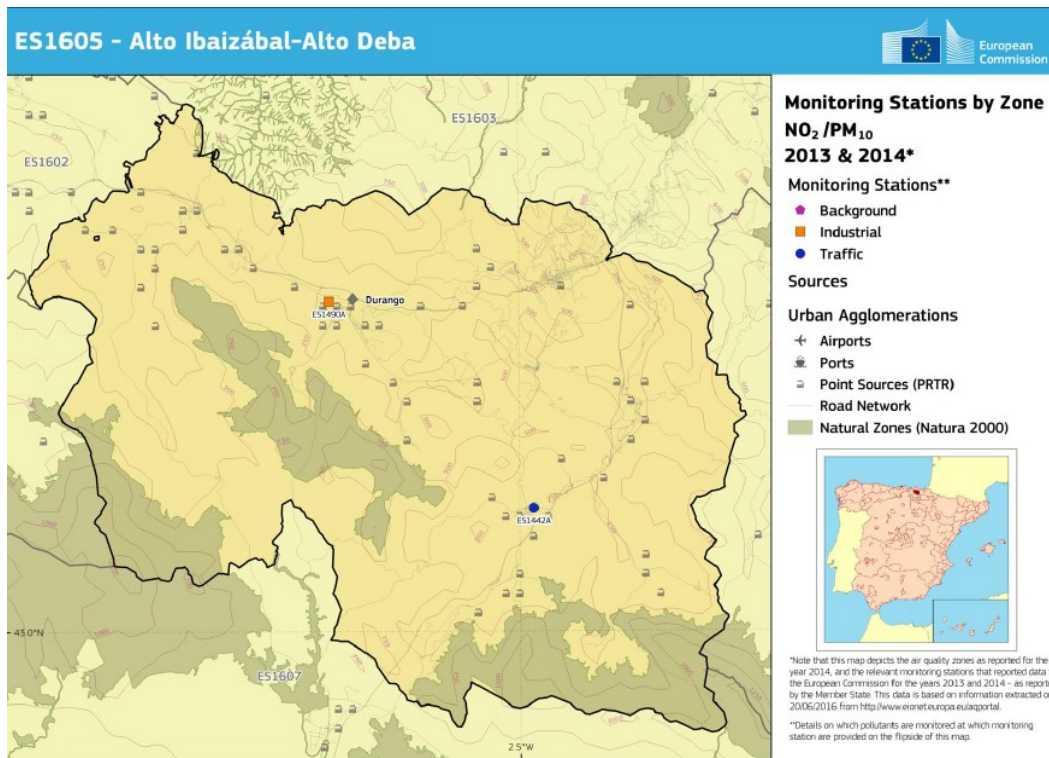


Figura 5.17. Estaciones de medida en la zonificación para Alto Ibaizábal-Alto Deba.
Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

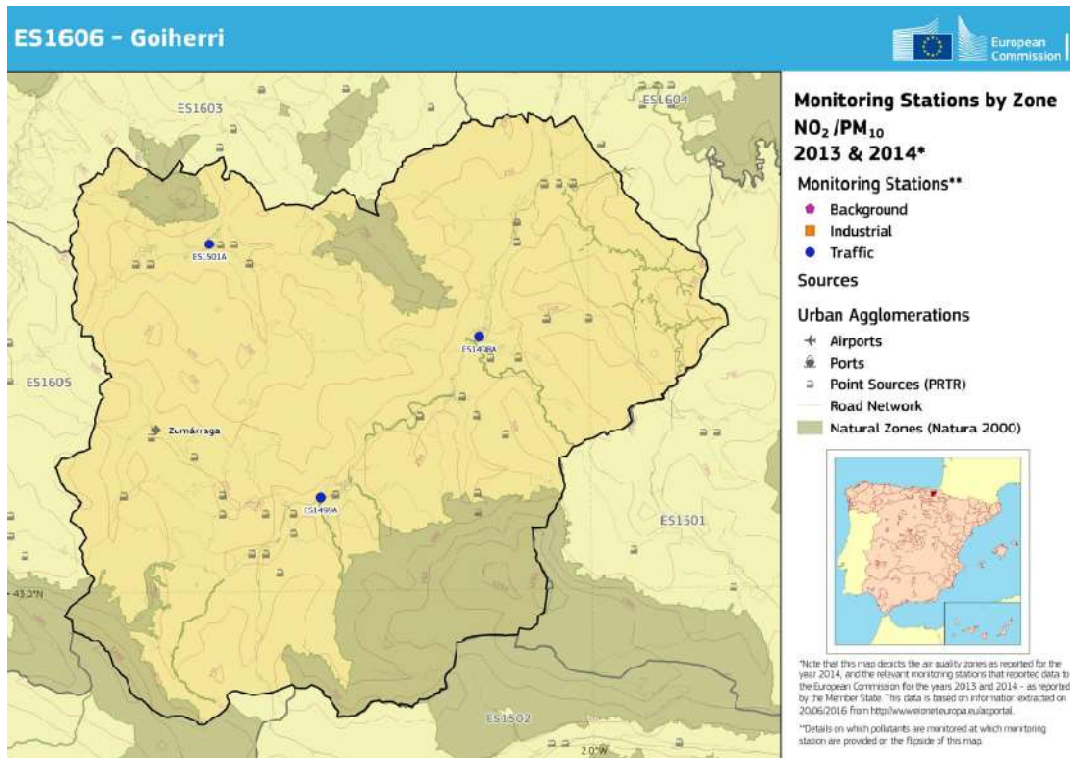


Figura 5.18. Estaciones de medida en la zonificación para Goiherri.
 Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

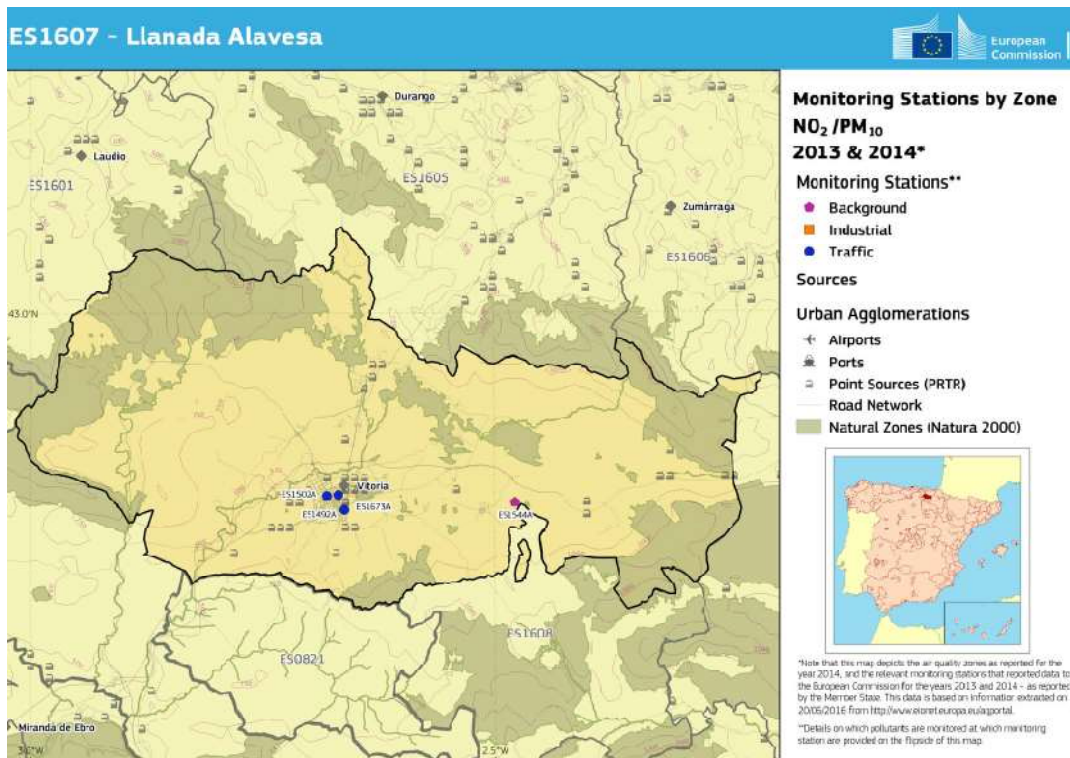


Figura 5.19. Estaciones de medida en la zonificación para Llanada Alavesa.
 Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

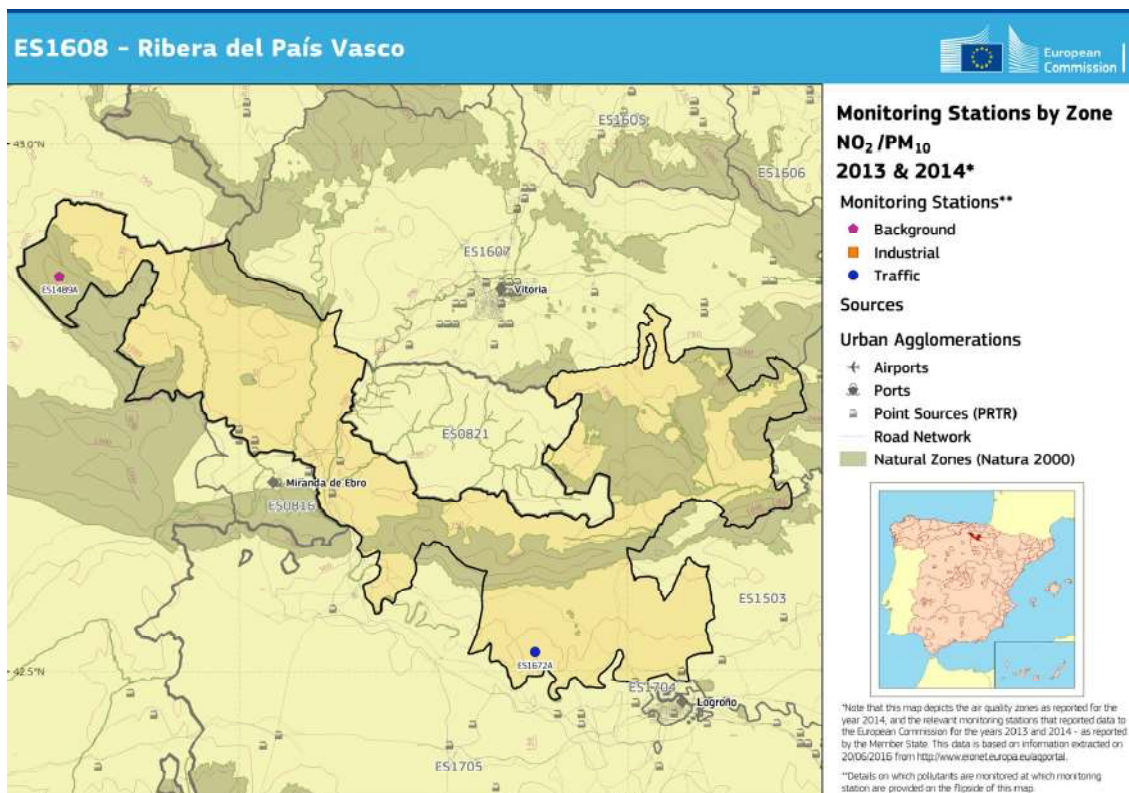


Figura 5.20. Estaciones de medida en la zonificación para Ribera del País Vasco.
Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

5.2.8. PROMEDIOS ANUALES

El promedio anual está definido como el promedio de todos los valores horarios/diarios de un año de calendario. Los requerimientos para el cálculo del promedio anual están en línea con los requerimientos del mínimo de captura de datos. Por ello, para calcular el promedio anual tiene que haber un número mínimo de datos válidos.

Dicho promedio se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Media anual} = \frac{\sum C_i}{N_{\text{valido}}}$$

donde: C_i son las concentraciones válidas por hora/día y N_{valido} es el número de valores hora/día válidos en ese año.

La media anual se calcula a partir de la serie de datos con mayor resolución temporal, por ejemplo, cuando existen valores tanto horarios como diarios, la media anual debería ser calculada de los datos horarios.

1,3-Butadieno

En el caso del 1,3-butadieno el número de estaciones que miden este contaminante es muy limitado. Por ello, se han considerado todos los datos, aún cuando el nivel de cobertura sea inferior al 50%.

Como puede observarse en la figura 5.21. la mayor dotación de estaciones en las que se mide 1,3-butadieno corresponde a Bélgica.

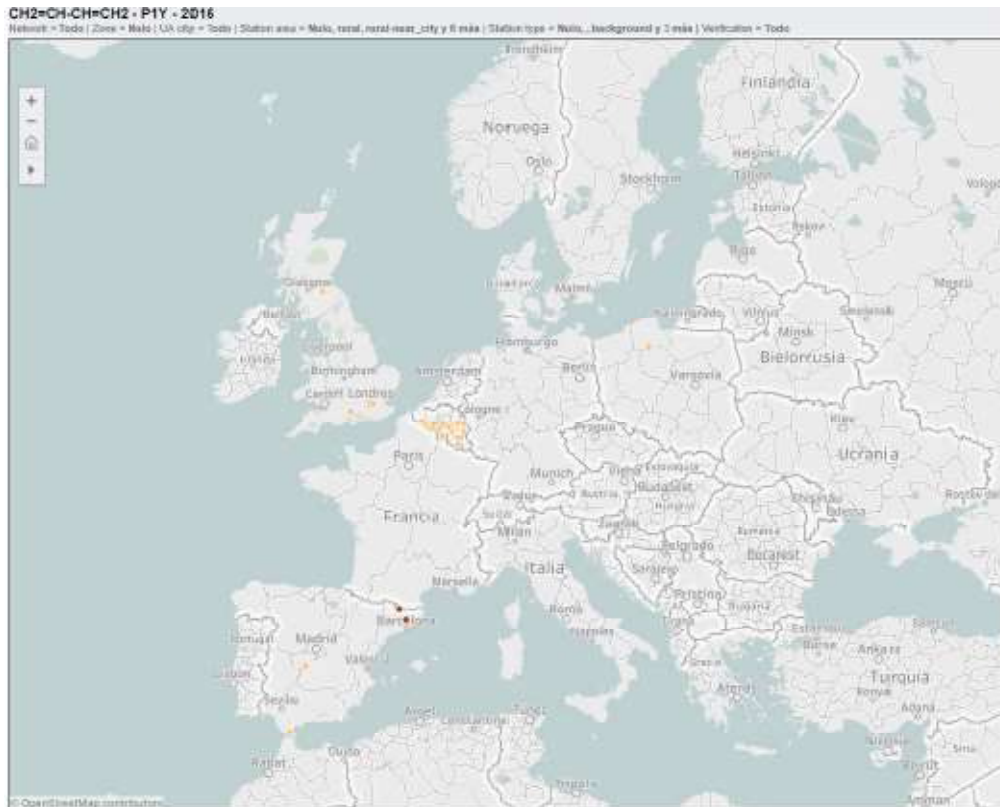


Figura 5.21. Estaciones que miden 1,3-butadieno en 2016 (Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA).

En el caso de las estaciones belgas llama la atención que las medias anuales que reportan son varios órdenes de magnitud inferiores al resto. Esto parece ser debido a un error a la hora de reportar las unidades, ya que en los datos primarios, promedios del mismo orden de magnitud que el resto de promedios, son reportados como $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en vez de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tabla 5.4. Estadísticas generales de datos para 1,3-butadieno en la EEA, entre 2013-2016. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

1,3-butadieno	2013			2014			2015			2016		
	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Bélgica	17	46	0,10	17	46	0,10	17	46	0,10	17	48	0,10
Alemania	5	1	0,06	5	1	0,09						
Lituania	1	48	0,04									
Polonia	1	71	0,02	1	71	0,02	1	66	0,03	1	76	0,04
España	4	20	1,91	4	21	9,91	5	22	4,35	3	16	3,39
Suecia	1	24	0,07	1	11	0,07						
Reino Unido	5	86	0,11	5	74	0,13	5	77	0,07	5	82	0,10
Total general	34	43	0,25	33	40	1,24	28	48	0,79	26	52	0,41

Las cuatro estaciones españolas que reportan datos de 1,3-butadieno, son catalanas, con valores varios órdenes de magnitud más elevados que el resto. Además, los valores de estas estaciones son relativamente constantes para el mismo año. Por ejemplo, para el 2014, las cuatro estaciones que reportan datos a Europa (STA_ES1348A, STA_ES1396A, STA_ES1684A, STA_ES1923A) tienen promedios anuales de $9,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Respecto a la cobertura de datos, el país que tiene mayor cobertura de datos y promedios más consistentes es Gran Bretaña.

Benceno

En 2016 se reportaron mediciones de benceno con cobertura de datos superior al 50% en 724 estaciones en 31 países europeos (EU-28 y Albania, Noruega y Suiza) (EEA, 2018).

Las dos únicas estaciones de la CAPV que reportan a la EEA son la estación ES1244A correspondiente a Mazarredo (Bilbao) y la ES1502A correspondiente a Avenida Gasteiz (Vitoria-Gasteiz). En la figura 5.22 se incluye información de aquellas estaciones que disponen de un número de datos superior al 50% para el año en cuestión.

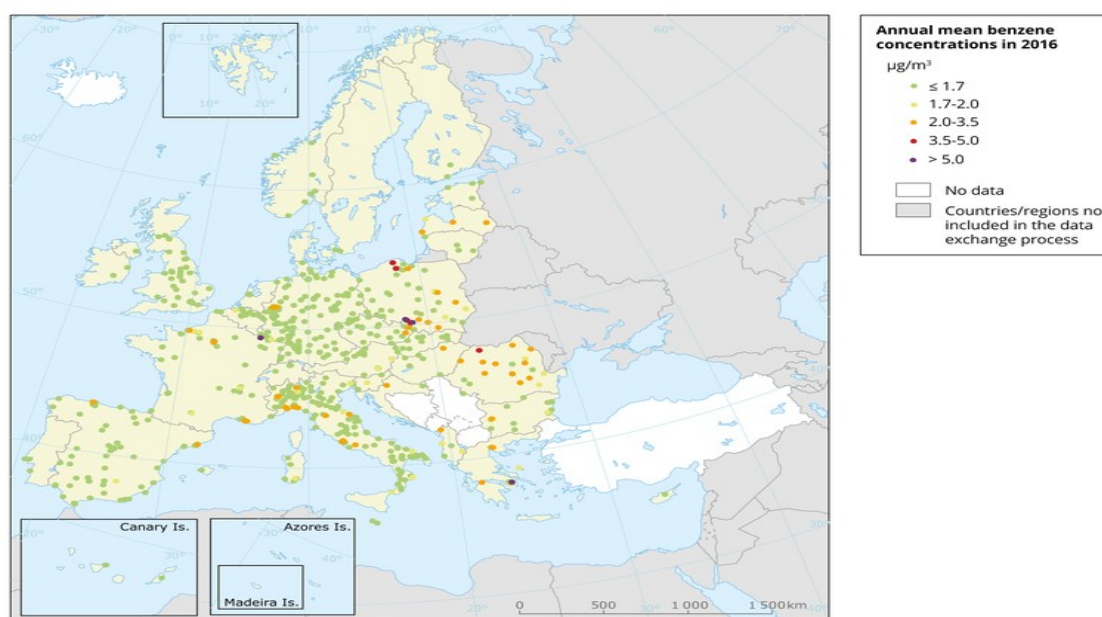


Figura 5.22. Estaciones cobertura de más del 50% de datos benceno durante el 2016.

Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA

Esta información georreferenciada por estaciones está disponible tanto para medias anuales como para otros parámetros estadísticos obtenidos a partir de datos primarios, como para datos recientes (hasta 10 días previos a la fecha).

En el caso de las estaciones de la CAPV los niveles reportados están por debajo de valor de referencia (ver tabla 5.5) que establece la OMS ($1,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y por debajo del valor límite que establece la legislación ($5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Tabla 5.5. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para el benceno.
Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Benceno	2013			2014			2015			2016		
País	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Albania				5	62	2,03	5	89	2,29	5	91	1,69
Austria	6	41	1,32	8	44	1,14	6	44	1,24	6	37	1,10
Bélgica	34	55	0,74	32	62	0,74	31	64	0,54	36	65	0,81
Bulgaria	20	85	1,23	20	79	1,15	3	99	0,92	18	82	1,05
Croacia	3	100	1,32	3	78	2,23	5	82	3,18	5	75	3,10
Chipre				1	91	1,08	1	97	1,37	1	100	1,26
R. Checa	26	93	1,79	27	93	1,65	4	95	2,38	1	91	0,99
Dinamarca	1	92	0,47	1	89	0,55	1	3	0,38	1	0	0,42
Estonia	4	98	0,61	4	94	0,92	4	97	0,87	4	100	0,82
Finlandia	1	5	0,24									
Francia	16	77	1,10	15	97	0,89	72	18	1,40	13	85	0,92
Alemania	38	80	1,06	42	75	1,08	36	82	0,97	44	65	0,90
Grecia	1	84	1,70	1	86	2,11	1	46	5,26	9	77	2,46
Hungría	12	75	1,29	11	62	1,73	12	69	1,33	12	62	1,29
Irlanda	3	33	0,84	1	70	0,31	2	89	0,21	2	92	0,60
Italia	132	82	1,60	148	84	1,26	196	85	1,23	195	86	1,10
Letonia	5	81	3,05	4	71	2,37	4	87	2,40	4	79	2,66
Lituania	5	53	0,34	5	63	0,22	5	64	0,21	4	51	0,38
Luxemburgo	1	89	0,49	1	85	0,46	1	78	0,60	1	81	0,61
Malta	2	37	2,17	1	12	0,29	2	72	0,62	2	60	0,89
Holanda	10	87	0,86	7	90	0,88	9	86	0,89	4	94	0,83
Polonia	40	66	2,46	35	87	2,03	47	82	1,77	47	89	1,95
Portugal	3	81	2,25	5	53	1,40	6	55	1,27	5	62	0,69
Rumania	28	77	1,79	13	76	1,32	26	41	1,20	46	51	2,38
Serbia				1	35	4,49	1	16	8,08			
Eslovaquia	9	45	1,61	10	76	1,81	10	70	1,50	11	95	0,66
Eslovenia	2	92	1,66	2	93	1,25	6	89	1,47	6	75	1,65
España	101	67	0,83	105	68	0,76	113	71	0,82	98	71	0,82
Suecia	1	95	1,20	1	93	1,55	1	0	1,56	1	95	0,74
Suiza	3	68	0,64							4	80	0,68
Macedonia	2	59	4,11	1	32	3,82						
Reino Unido	5	86	0,80	5	78	0,79	5	77	0,70	5	81	0,75
Total general	514	74	1,37	515	77	1,20	615	69	1,20	590	76	1,21

En el caso del benceno, como se puede observar en la figura 5.23 en el diagrama de cajas por países, salvo para el caso de Polonia, el nivel de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ se cumple, aunque se observan diferencias en cuanto al cumplimiento del nivel guía de la OMS de $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en cuanto a media de país se refiere.

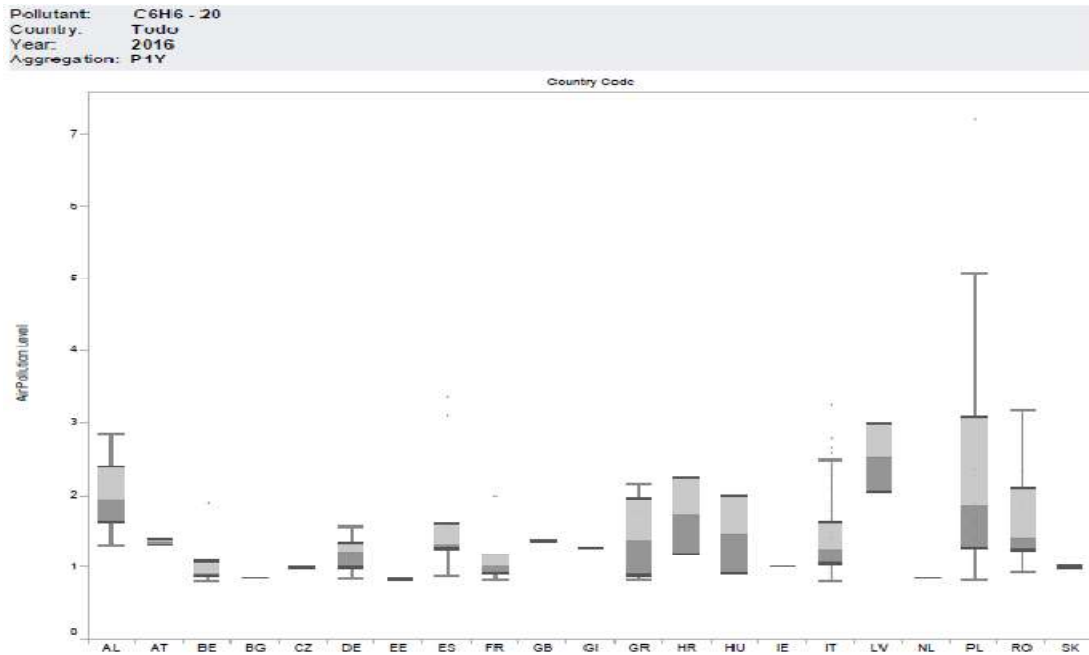


Figura 5.23. Diagrama de cajas por países para datos de benceno. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de EEA

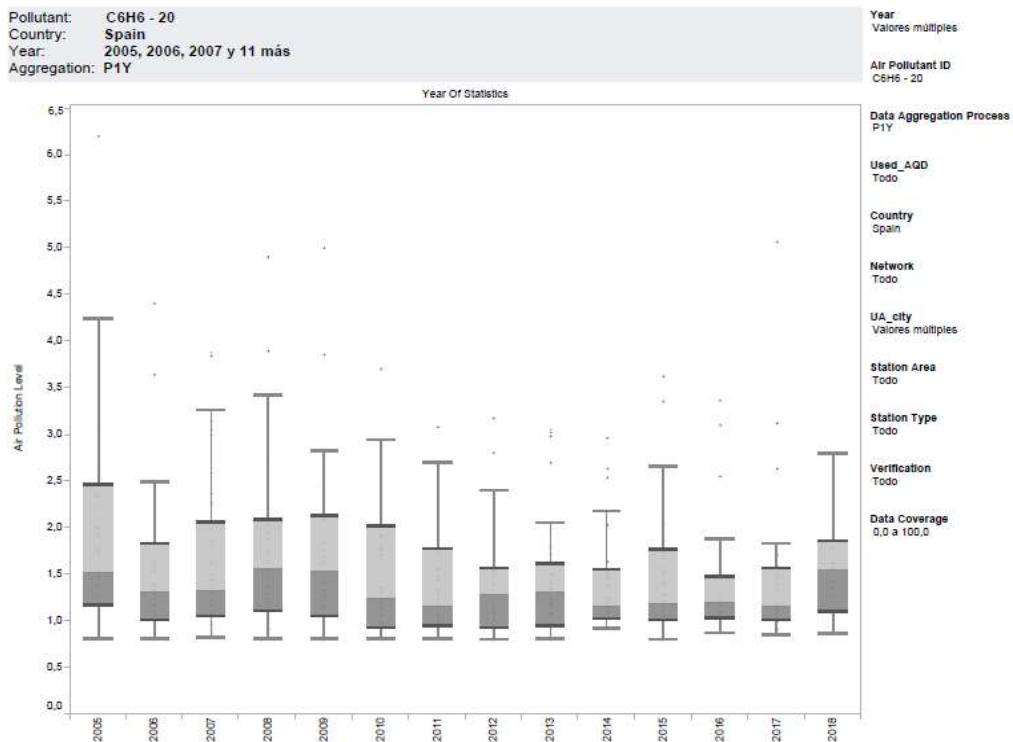


Figura 5.24. Diagrama de cajas por años para España para datos benceno. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

En el diagrama de cajas por años para el caso de España, se observa que hay unas pocas estaciones cuyas medias están por encima de los $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y que los valores establecidos por la OMS, se superan en varias estaciones.

Etilbenceno

Para el caso del etilbenceno se ha tenido en cuenta el 100% de los datos ya que no existen tantas estaciones como en el caso del benceno. Además, el número de promedios anuales ha ido decreciendo. El etilbenceno se medía en 2016 en 57 estaciones europeas distribuidas en 16 países (ver figura 5.27).

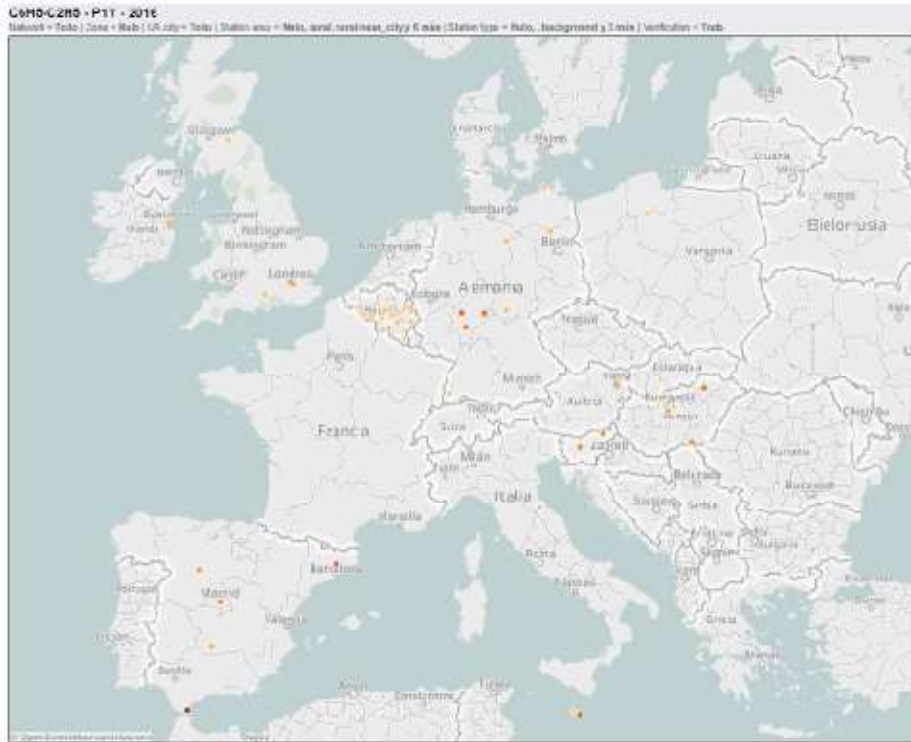


Figura 5.25. Estaciones con cobertura de más del 50% de datos etilbenceno durante el 2016. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA

Como en el caso de contaminantes anteriores, el país con mayor número de estaciones es Bélgica y se observa que los promedios están varias órdenes de magnitud por debajo del resto de medias, seguramente debido a un error a la hora de especificar unidades, por ello se ha multiplicado por un factor de 1000.

Tabla 5.6. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para el etilbenceno con promedios belgas corregidos.

Etilbenceno	2013			2014			2015			2016		
País	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Austria	1	15	0,44	2	14	0,32	1	16	0,31	1	17	0,31
Bélgica	24	51	0,32	21	56	0,23	21	56	0,20	21	56	0,25
Dinamarca	1	92	0,21	1	89	0,17	1	3	0,23	1	0	0,11
Alemania	8	35	0,36	8	37	0,39	8	37	0,34	8	52	0,31
Grecia	1	74	3,92	1	79	5,67	1	46	3,45			
Hungría	12	71	0,30	10	63	0,57	6	69	0,53	4	75	0,43
Irlanda	1	65	1,14	1	70	0,31	1	85	0,29	1	95	0,20
Italia	19	87	0,86	12	86	0,65						
Malta							2	67	0,64	2	46	0,43
Holanda	2	10	0,43									
Polonia	1	66	0,07	1	66	0,07	1	41	0,08	1	83	0,03
Portugal				4	55	0,60	3	36	0,66			
Eslovenia	2	92	0,56	2	88	0,51	2	89	0,59	2	75	0,56
España	10	69	0,73	11	57	0,72	10	66	0,83	11	75	0,37
Suecia	1	24	0,35	1	11	0,17						
Reino Unido	5	86	0,51	5	77	0,53	5	77	0,56	5	87	0,48
Total general	88	64	0,46	80	61	0,47	62	57	0,41	57	63	0,23

Formaldehído

En el caso de formaldehído apenas existen datos. No hay datos para el 2013 y 2014, para el 2015 reporta una estación en Polonia y para el 2016 además de la estación en Polonia reporta datos una estación en España (figura 5.28).

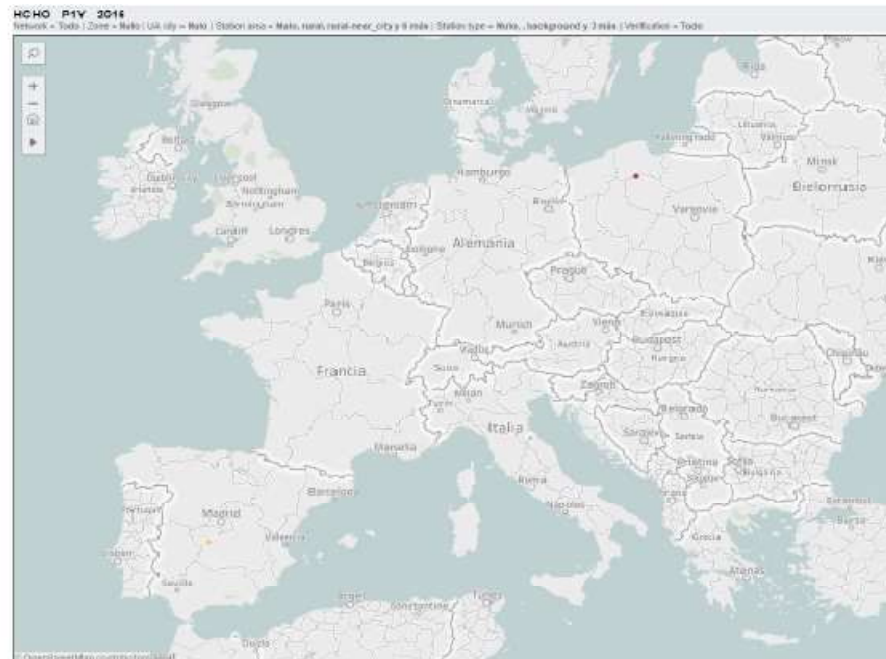


Figura 5.26. Estaciones que reportaron formaldehído durante el 2016. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Además, tal y como se puede observar en la tabla, el % de captura de datos es muy bajo y en ningún caso superan el 30%.

Tabla 5.7. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para formaldehído. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Formaldehído	2015			2016		
País	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Polonia	1	23	1,54	1	26	2,60
España				1	28,	2,01
Total general	1	23	1,54	2	27	2,31

Naftaleno

Hay dos grafías para este contaminante en la base de datos. Por un lado está identificado como naphtalene (identificación 465) y por otro lado como naphthalene (identificación 7465). Con la grafía naphthalene no hay ningún dato disponible para el periodo 2013-2016.

Bajo la identificación naphtalene en el 2014, 2015 y 2016 reportan hasta cuatro estaciones de la CAPV; Bilbao, Dirección de Salud (ES0041A), Erandio, Escuelas públicas (ES0333A), Victoria-Gasteiz, Tres de Marzo, (ES1492A) y Donostia/San Sebastián, Avenida Tolosa (ES1697A). En este caso se refiere a naftaleno no gaseoso, analizado en la fracción PM_{10} .

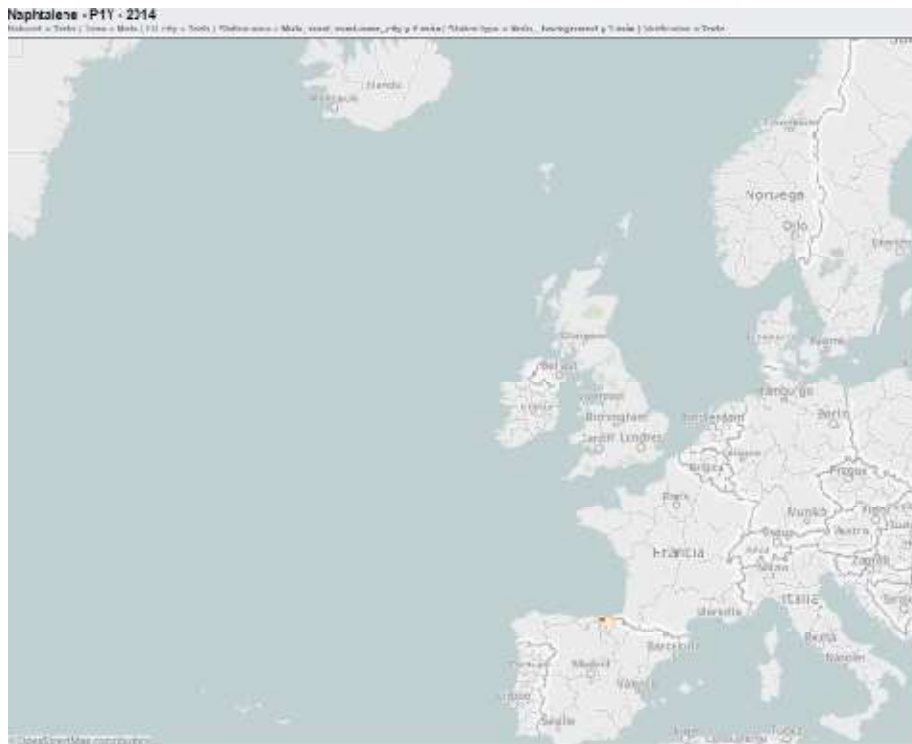


Figura 5.27. Estaciones que reportaron naftaleno (naphtalene) durante el 2014. Fuente: Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

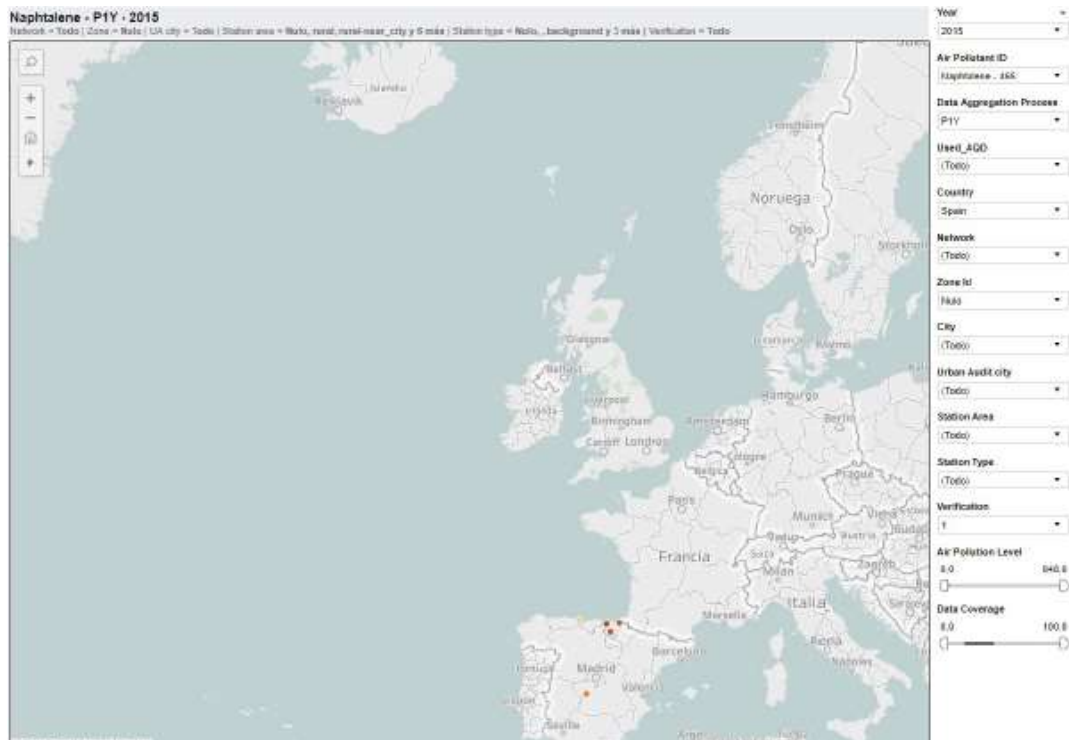


Figura 5.28. Estaciones que reportaron naftaleno (naphtalene) durante el 2015. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Como se puede observar en la tabla 5.8 la cobertura de datos es inferior al 25% en todos los casos, y para el caso de las estaciones Belgas que reportan durante 2013, es incluso inferior al 7%.

Tabla 5.8. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para el naftaleno. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Naftaleno	2013			2014			2015			2016		
	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Bélgica	11	6	0,94									
España				4	22	0,06	6	28	0,05	4	22	0,13
Total general	11	6	0,94	4	22	0,06	6	28	0,05	4	22	0,13

n-Hexano

Para el año 2016 la EEA tiene en cuenta el promedio de 35 estaciones de las cuales 21 se sitúan en Bélgica (ver figura 5.31)

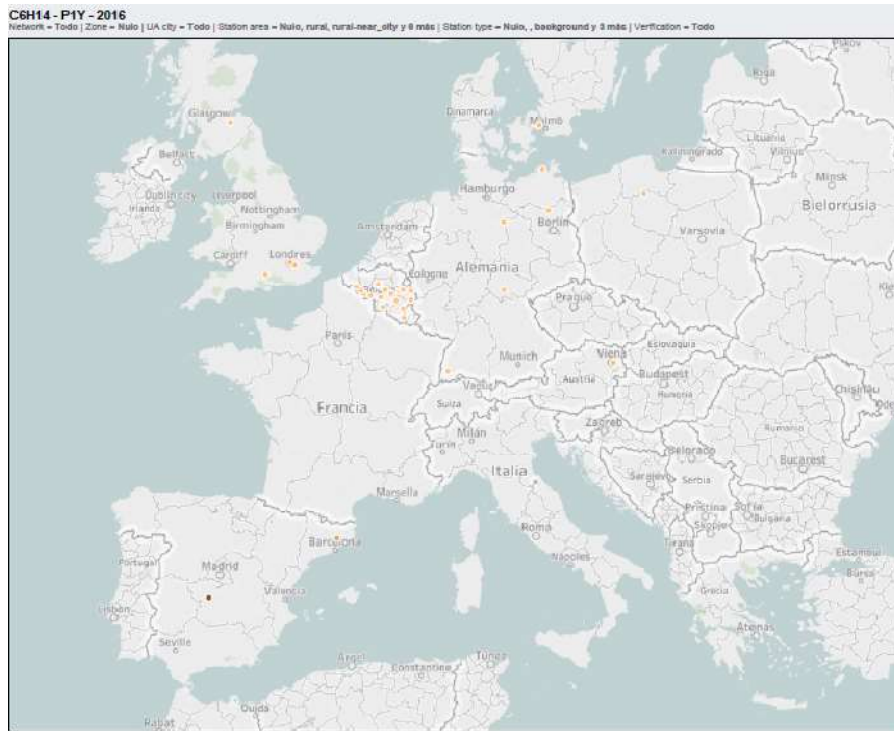


Figura 5.29. Estaciones que reportaron n-hexano durante el 2016. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA

En lo que a promedio anual por países se refiere, en global se observa un ligero incremento en este contaminante (ver tabla 5.9).

Tabla 5.9. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para el n-hexano con promedios belgas corregidos. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

n-Hexano	2013			2014			2015			2016		
	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Austria	1	15	0,22	1	15	0,23	1	16	0,21	1	17	0,23
Bélgica	24	50	0,58	21	56	0,52	21	55	0,51	21	53	0,48
Dinamarca	1	92	0,15	1	89	0,18	1	3	0,13	1	0	0,12
Finlandia	1	5	0,11									
Alemania	5	1	0,25	5	1	0,11				5	26	0,08
Lituania	1	46	0,04									
Polonia	1	71	0,05	1	71	0,05	1	66	0,04	1	76	0,06
España	4	20	0,75	4	21	1,12	5	22	1,77	2	19	2,41
Suecia	1	24	0,52	1	11	0,24						
Reino Unido	4	89	0,30	4	81	0,29	4	73	0,21	4	88	0,21
Total general	43	44	0,15	38	47	0,18	33	50	0,31	35	49	0,19

Tal y como se observa en la figura 5.32, diagrama de cajas, hay gran dispersión de datos para el 2009, aunque luego para los años de estudio, 2013-2016 la diferencia entre cuartiles es mucho menor.

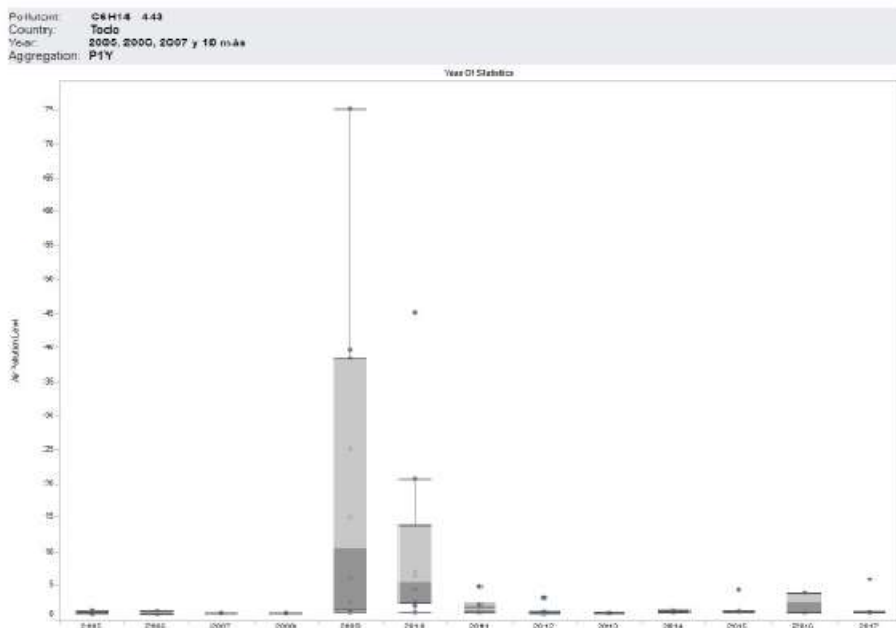


Figura 5.30. Diagrama de cajas por años correspondiente a datos de n-hexano en España. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Tolueno

Sobre el tolueno existe bastante información. En la figura 5.33 se pueden observar todas las estaciones que reportan este contaminante y para las cuales se han calculado promedios anuales.

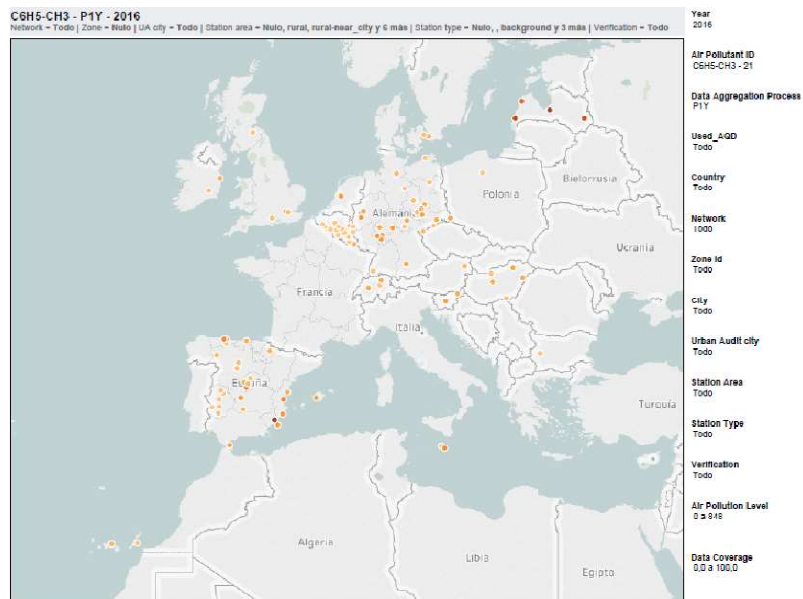


Figura 5.31. Estaciones que reportaron tolueno durante el 2016. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

En 2014 había un total de 187 estaciones que reportaban tolueno, con un porcentaje medio de captura de datos de 73,39 %.

Tabla 5.10. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para el tolueno con promedios belgas corregidos. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Tolueno	2013			2014			2015			2016		
País	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Austria	1	15	0,99	2	15	0,86	1	16	0,84	1	17	1,05
Bélgica	24	51	2,33	21	56	1,70	21	55	1,38	21	56	1,83
Bulgaria	2	94	0,89	2	85	1,15	2	72	1,31	2	95	1,86
Dinamarca	1	92	1,10	1	89	0,93	1	3	0,78	1	13	0,64
Alemania	35	77	2,06	34	67	2,19	23	93	2,35	32	69	2,13
Grecia	1	84	8,71	1	86	8,17	1	46	21,93			
Hungría	12	75	1,44	11	62	2,07	7	65	1,30	5	65	1,68
Irlanda	1	65	2,31	1	70	0,59	2	89	0,33	2	92	1,18
Italia	33	80	4,86	24	82	4,55						
Letonia	5	90	12,73	5	81	8,06	4	91	9,96	4	92	10,32
Lituania	1	71	0,09									
Luxembur.	1	89	1,78	1	85	1,93	1	78	1,96	1	79	1,87
Malta	2	36	2,88	1	12	0,22	2	72	2,84	2	60	2,16
Holanda	10	87	1,90	7	90	1,95	9	86	1,84	4	94	2,05
Polonia	1	66	0,49	1	66	0,49	1	41	0,46	1	83	0,20
Portugal				4	55	4,11	3	36	8,21			
Eslovenia	2	92	2,93	2	91	2,32	2	89	2,70	2	75	2,48
España	47	74	2,25	50	81	1,88	50	82	2,10	40	81	2,11
Suecia	1	24	0,59	1	11	0,94				1	94	1,42
Suiza	2	53	1,54							4	80	1,79
Reino Unido	5	86	1,95	5	78	1,89	5	77	1,85	5	89	1,58
Total general	187	73	2,57	174	72	2,31	133	76	2,23	128	73	1,92

Xilenos

En la BBDD se recogen estadísticas de este contaminante y de sus isómeros. La grafía utilizada es la de xileno (sin especificaciones), *o*-xileno, *m*-xileno, *m,p*-xileno y *m/p*-xileno.

En el caso de la denominación “xileno” (sin especificar de qué isómero se trata o de si se trata de mezcla total) hay relativamente pocos promedios y se trata en todos los casos de estaciones españolas (ver figura 5.34).

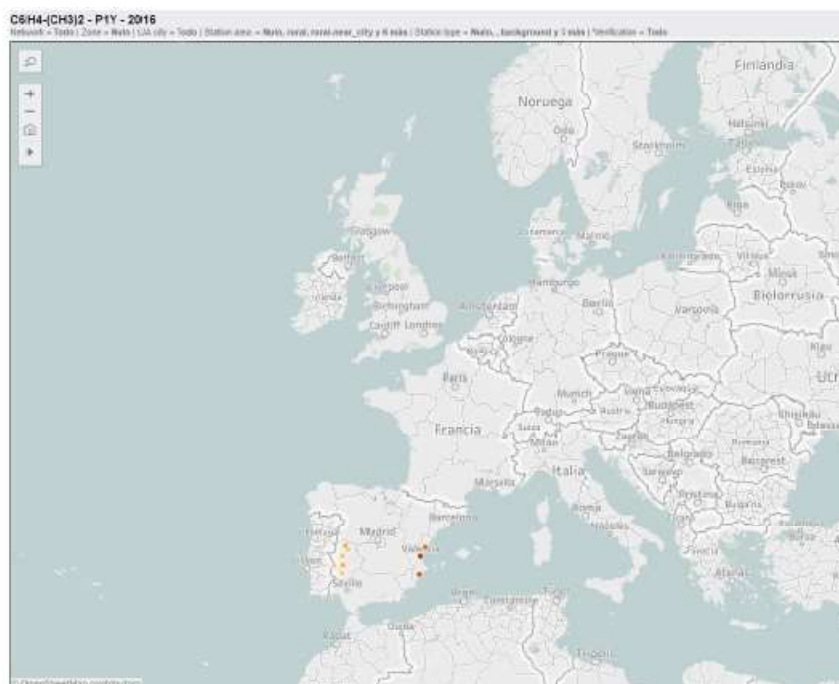


Figura 5.32. Estaciones que reportaron xileno durante el 2016. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Tabla 5.11. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para el xileno. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Xileno	2013			2014			2015			2016		
	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
España	3	44	0,95	14	79	0,78	16	78	0,88	9	71	0,95
Total general	3	44	0,95	14	79	0,78	16	78	0,88	9	71	0,95

También hay registros de o-xileno, más numerosos que los anteriores. Se detecta el mismo problema de orden de magnitud para los datos belgas por lo que se ha aplicado factor corrector.

Tabla 5.12. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para o-xileno con promedios belgas corregidos. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

o-xileno	2013			2014			2015			2016		
	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Austria	1	15	0,39	2	14	0,32	1	16	0,32	1	17	0,32
Bélgica	20	42	0,34	21	56	0,43	21	56	0,21	21	56	0,25
Dinamarca	1	92	0,24	1	89	0,21	1	3	0,24	1	83	0,13
Alemania	10	48	0,46	10	49	0,44	5	97	0,72	10	49	1,36
Grecia	1	78	4,04	1	79	3,48	1	46	5,81			
Hungría	11	73	0,35	10	59	0,49	5	73	0,92	3	68	0,44
Irlanda	1	42	0,38	1	26	0,09	1	85	0,07	1	95	0,22
Italia	30	77	1,32	21	79	1,30						
Malta	1	4	0,05	1	10	0,02	2	67	1,51	2	58	0,70
Holanda	2	11	0,40									
Polonia	1	66	0,05	1	66	0,05	1	41	0,08	1	83	0,02
Portugal				4	55	0,23	3	36	0,32			
Eslovenia	2	92	0,52	2	88	0,50	2	89	0,56	2	75	0,49
España	6	56	0,55	7	50	0,74	7	58	0,85	5	54	0,33
Suecia	1	24	0,23	1	11	0,19						
Reino Unido	5	86	0,49	5	77	0,72	5	77	0,85	5	86	0,63
Total general	93	62	0,66	88	61	0,59	55	62	0,55	52	58	0,44

En la figura 5.35. se puede observar la distribución de las estaciones que registraron o-xileno durante el 2016 y en la figura 5.36. el diagrama de cajas para los años para los que existen registros de o-xileno.

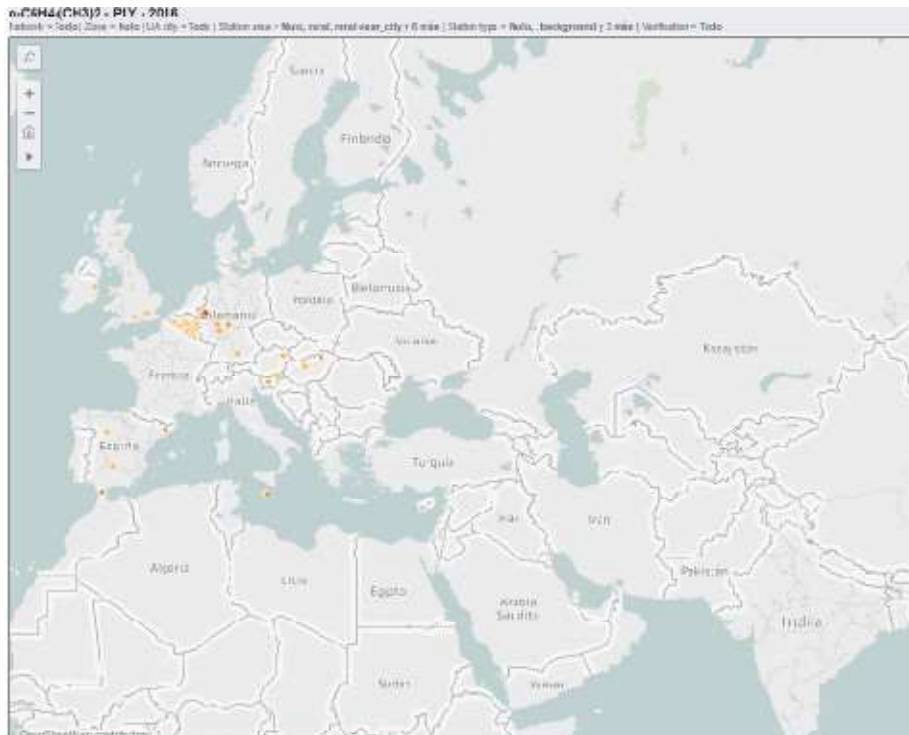


Figura 5.33. Estaciones que reportaron o-xileno durante el 2016. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Para el m-xileno, reporta una estación en Cerdeña (Italia) en el 2013 y para el 2014 hay dos estaciones que reportan en Valladolid (España). No hay datos para el 2015 y 2016

Tabla 5.13. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para m-xileno. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

m-xileno	2013			2014		
	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Italia	1	98	1,57			
España				2	99	0,14
Total general	1	98	1,57	2	99	0,14

En el caso del *m,p*-xileno, existen promedios bajo esa denominación y también bajo la denominación *m/p*-xileno. Hay varias estaciones belgas y alemanas que reportan como *m/p*-xileno en el 2013, tal y como se puede ver en la figura 5.36 (no existen registros para años posteriores).

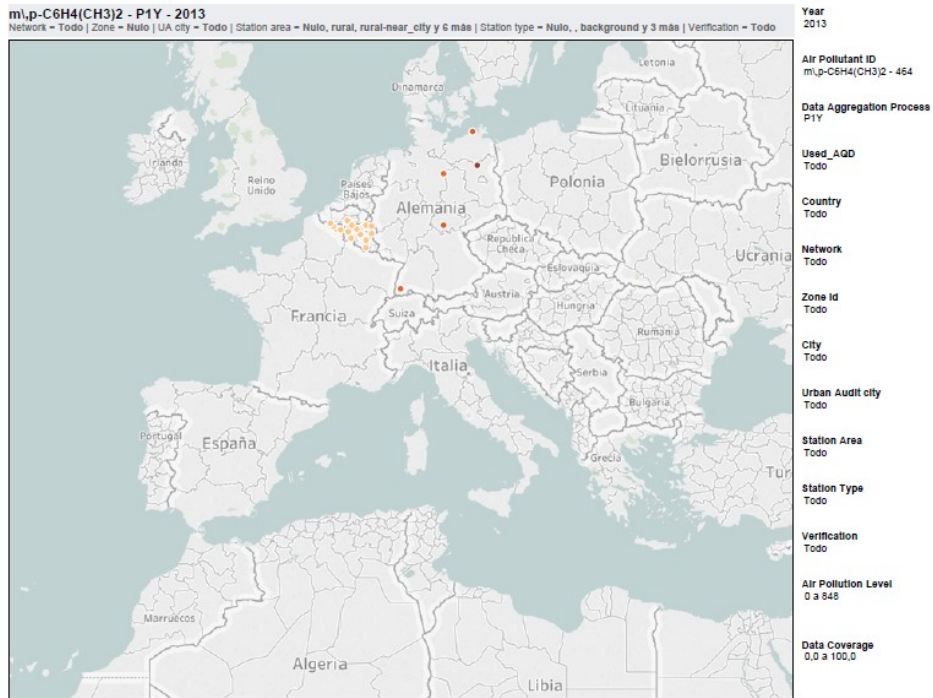


Figura 5.34. Estaciones que reportaron m,p-xileno durante el 2013. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Se ha comprobado que no se trata de información duplicada por lo que se ha optado por integrar la información reportada como *m,p-xileno* y como *m/p-xileno*.

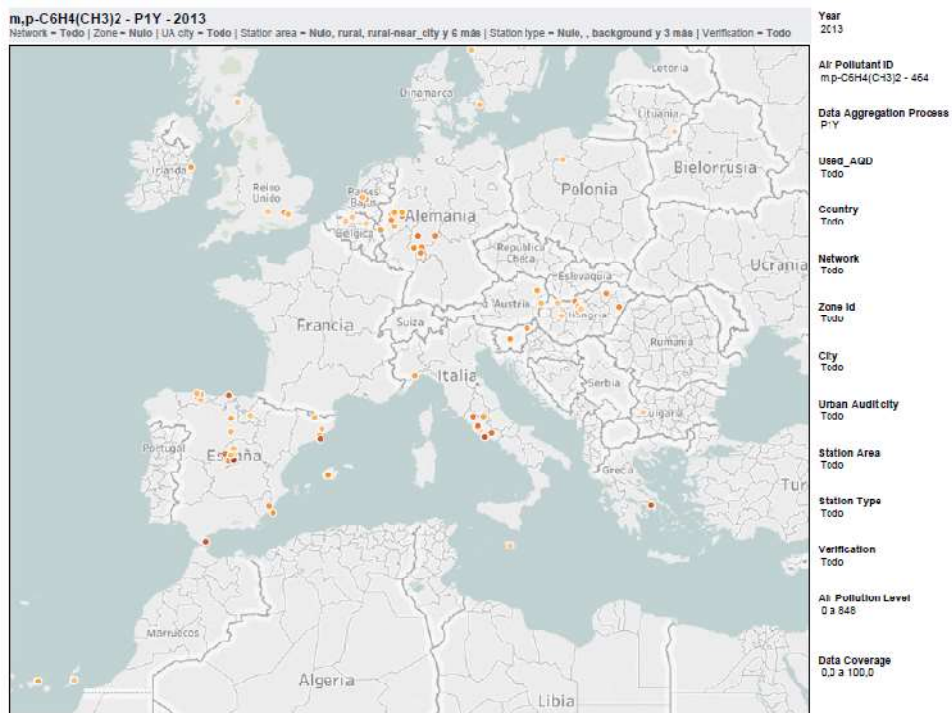


Figura 5.35. Estaciones que reportaron m,p-xileno durante el 2013. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Vuelve a repetirse la diferencia en orden de magnitud para las estaciones belgas por lo que se ha aplicado el factor corrector.

Tabla 5.14. Estadísticas generales de datos de la EEA entre 2013-2016 para el m,p-xileno con promedios belgas corregidos. Fuente: Elaboración propia a partir de Air quality statistics - expert viewer de la EEA.

m,p-xileno	2013			2014			2015			2016		
País	Nº estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nº de estaciones	% Captura datos	Prom ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Austria	1	15	1,26	1	15	1,10	1	16	0,76			
Bélgica	3	20	0,82	21	56	0,53	21	56	0,51	21	56	0,59
Bulgaria	2	95	0,64	2	87	0,66	2	75	1,06	2	95	1,62
Dinamarca	1	92	0,62	1	89	0,50	1	3	0,75	1	0	0,32
Alemania	14	34	1,61	10	47	1,40	10	48	1,24	15	41	0,97
Grecia	1	84	3,81	1	86	4,75	1	46	17,73			
Hungría	11	73	0,93	10	59	1,11	5	73	1,11	3	67	1,07
Islandia	1	42	1,56				1	85	0,21	1	95	0,93
Italia	11	83	2,19	8	81	2,07						
Lituania	1	84	0,00									
Malta	1	4	0,01				1	61	4,85	1	59	3,08
Holanda	2	39	0,85				4	93	0,93			
Polonia	1	66	0,20	1	66	0,20	1	41	0,19	1	83	0,03
Portugal				4	55	0,61	3	36	1,07			
Eslovenia	2	92	1,80	2	88	1,71	2	89	1,96	2	75	1,64
España	27	74	1,47	26	77	1,32	24	83	1,41	22	84	1,09
Suecia	1	24	0,48	1	11	0,51						
Reino Unido	5	86	1,39	5	78	1,50	5	77	1,53	5	88	1,35
Total general	85	65	1,39	93	66	1,05	82	67	1,18	74	66	0,80

No existen datos en EEA de los siguientes contaminantes seleccionados para esta tesis: estireno, tetracloroetileno, tricloroetileno y tetracloruro de carbono.

5.3. BASES DE DATOS EN ESTADOS UNIDOS

USEPA define la monitorización atmosférica como la evaluación sistemática a largo plazo de niveles de contaminantes en el aire ambiente en distintas ubicaciones.

Además, consideran la monitorización ambiental como una parte integral de un sistema de gestión de calidad del aire efectivo. Las razones para recopilar esta información son las siguientes:

- Evaluación de la amplitud de la contaminación.
- Proveer a la ciudadanía de información a tiempo real sobre la calidad del aire.
- Dar apoyo a la implementación de los objetivos o estándares de calidad del aire.
- Evaluar la efectividad de las estrategias de control de emisiones.
- Proveer información sobre las tendencias de calidad del aire.
- Proveer información para evaluar modelos de calidad del aire.

- Apoyar la investigación (como por ejemplo, estudios a largo plazo sobre los efectos de la calidad del aire en la salud).

5.3.1. AIR QUALITY SYSTEM DATA MART

Es necesario que haya sistemas que aseguren una calidad de datos aceptable, que puedan grabar y almacenar la información y presentar resultados (USEPA Air Quality System Data Mart disponible vía <https://www.epa.gov/airdata>, último acceso 12/12/2018).

En Estados Unidos la mayoría de redes de calidad del aire relacionadas con la gestión de calidad del aire están diseñadas y operadas por gobiernos locales, estatales o tribales. USEPA utiliza información de todas estas estaciones y redes con el objetivo de maximizar el seguimiento de tendencias nacionales, riesgos para la salud etc. Por ello, USEPA ha desarrollado requerimientos y guías para las operaciones que tienen que realizar estas redes. Estos requerimientos, tanto los relacionados con los métodos como con los requerimientos de las propias redes, están recogidos en el Título 40 del Código Federal de Regulaciones.

Además, tienen un Centro de información Tecnológica sobre monitorización ambiental (Ambient Monitoring Technology Information Center, AMTIC) que incluyen las redes tanto locales como estatales, métodos de monitorización y procedimientos de control de calidad. Toda esta información está localizada en el repositorio de datos de contaminación ambiental llamado Air Quality System.

Desde la página Air Data de USEPA se tiene acceso público a los datos de calidad de aire de monitores exteriores, pudiéndose descargar los datos completos, crear resúmenes, visualizar los datos y también se puede tener acceso a mapas interactivos de monitores. En esta página se puede encontrar información sobre las redes de monitorización ambiental exterior de todo EEUU, Puerto Rico e Islas Vírgenes estadounidenses. Las bases históricas recogen información de hasta 1980 con lo que se pueden hacer análisis retrospectivos de varios contaminantes.

También se puede tener información en tiempo real así como previsiones de calidad del aire a través del Air Quality Index, que es un índice que sirve para ayudar a la ciudadanía a interpretar que supone la calidad del aire local (USEPA, *Air Quality System Data Mart [internet database]* <https://www.epa.gov/airdata>. último acceso 12/12/2018). En base a la información de predicciones se dan consejos a la ciudadanía, sobre todo a la población sensible a la contaminación atmosférica.

5.3.2. NATIONAL MONITORING PROGRAM

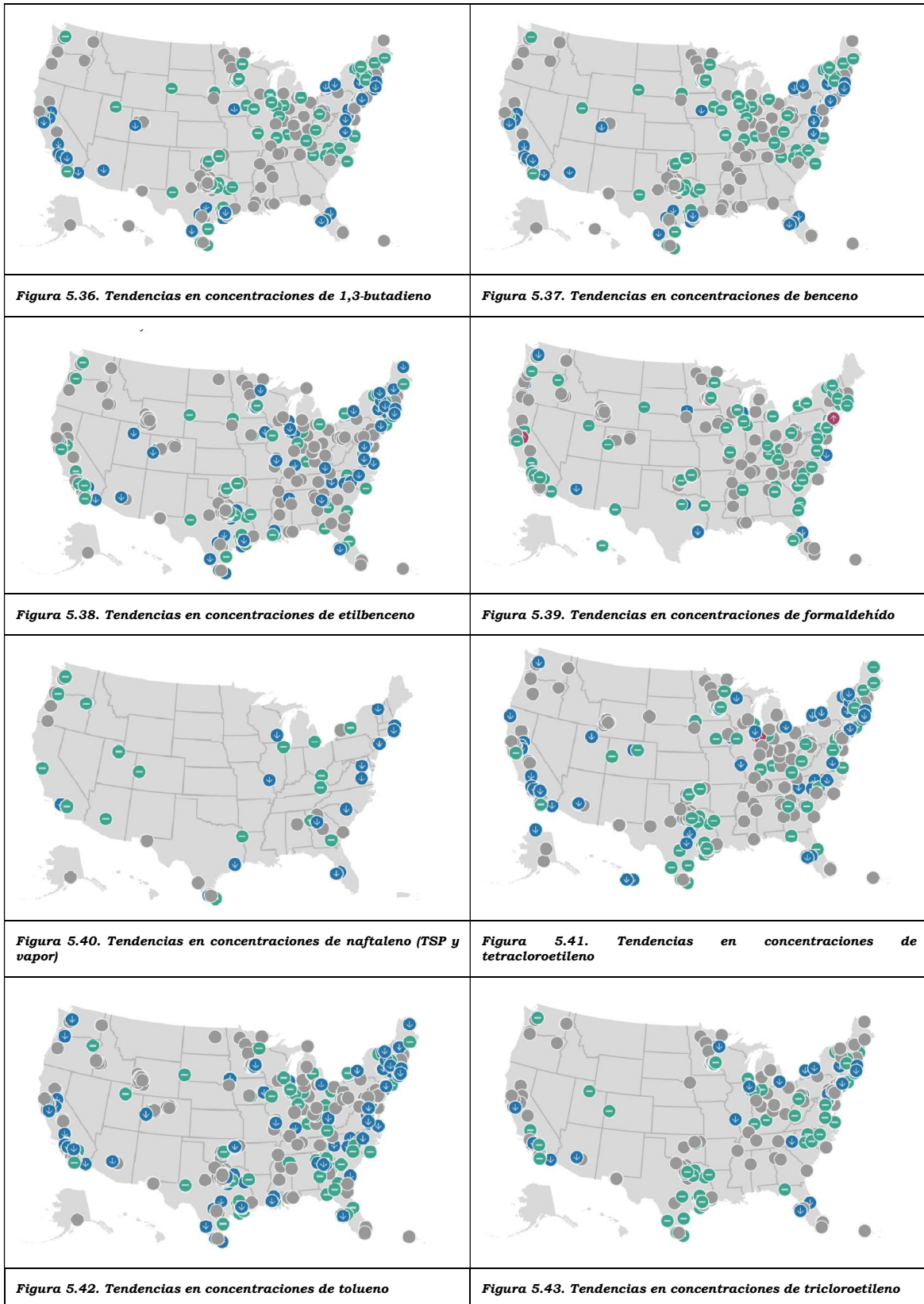
Para la gestión de toda esta información USEPA desarrolla el National Monitoring Program (NMP), que incluye la red de medición de PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Stations Network), el programa de monitorización UAT (Urban Air Toxics Monitoring Program), la red NATTS (National Air Toxics Trends Stations), el programa de monitorización CSATAM (Community-Scale Air Toxics Ambient Monitoring Stations) y la monitorización de otros contaminantes, como por ejemplo, algunos COV específicos (USEPA, 2015).

Estos programas tienen los siguientes objetivos específicos:

- El objetivo principal del UATMP es caracterizar la composición y magnitud de contaminantes atmosféricos tóxicos en ambientes urbanos.
- El objetivo principal de la red NATTS es obtener una cantidad significativa de medidas de contaminación atmosférica representativas y de alta calidad para identificar tendencias a largo plazo. También se pretende evaluar la efectividad de programas de reducción de emisiones, así como evaluar y verificar modelos de calidad del aire (por ejemplo, evaluación de exposición, desarrollo de estrategias de control de emisiones etc.) y ser una fuente directa de input para modelos fuente-receptor (NMP, 2015).
- El objetivo principal del programa CSTAM es desarrollar proyectos de monitorización de contaminantes atmosféricos a escala local (USEPA, 2015). Estos proyectos incluyen la identificación y el perfilado de fuentes tóxicas, el desarrollo y evaluación de métodos de medida emergentes, la caracterización de la gravedad y amplitud de los problemas a nivel local de tóxicos del aire y la realización del seguimiento del progreso en las actividades de reducción de tóxicos del aire (USEPA, 2009a).

5.3.3. TENDENCIAS DE COV EN EEUU

Además de las estadísticas anuales, para una buena gestión de la calidad del aire, es imprescindible tener una visión de más años. USEPA realiza un análisis de tendencias a nivel de las estaciones de calidad del aire comparando los datos anuales entre 2004 y 2016 (figuras 5.38. a 5.45). Los datos muestran que en general las concentraciones de estos contaminantes disminuyen con los años salvo en el caso del formaldehído en el que las concentraciones, en general, se mantienen e incluso en algún caso se incrementan.



Disminución

Sin cambios

Aumento

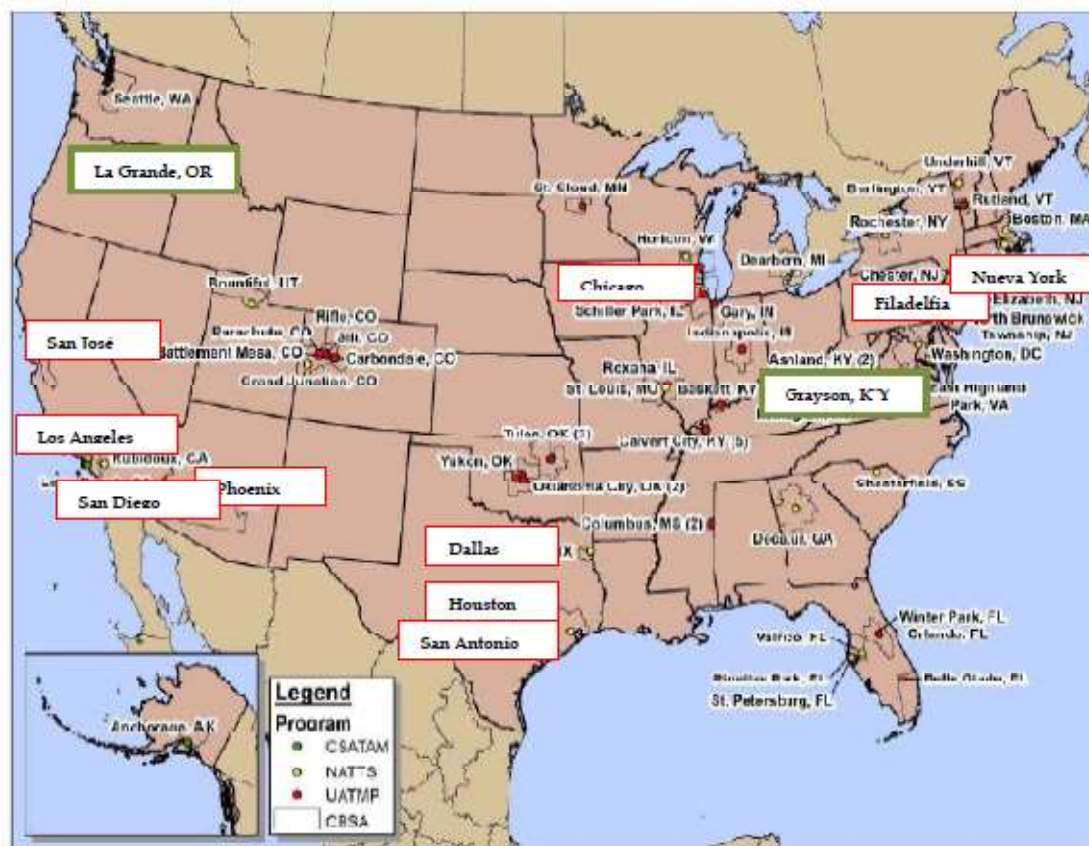
No se dispone de información.

Fuente: https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends. (último acceso 13/12/2018)

Los puntos del mapa indican la dirección de las tendencias estadísticas a largo plazo: aumento, disminución o sin cambios. Los puntos grises son punto en los cuales no se dispone de suficiente información para realizar la valoración.

5.3.4. DATOS DE COV EN UBICACIONES SELECCIONADAS EN EEUU

La cantidad de información de monitorización existente a nivel de EEUU es ingente por lo que se han seleccionado 12 localizaciones para comparar los datos con los datos existentes en la CAPV. 10 de estas ubicaciones corresponden a las ciudades más pobladas de EEUU (Nueva York, Los Ángeles, Chicago, Houston, Filadelfia, Phoenix, San Antón, San Diego, Dallas y San José) y dos estaciones a estaciones de fondo rural (La Grande, en Oregón y Grayson, en Kentucky).



- Estación urbana
- Estación fondo/rural

Figura 5.44. Ubicación de las estaciones de monitorización seleccionadas en EEUU. **FUENTE:** Elaboración propia a partir de información del NMP, 2013.

Los COV medidos en estas estaciones son: 1,3-butadieno, benceno, etilbenceno, formaldehído, naftaleno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, tolueno y el tricloroetileno.



Figura 5.45. Estación 36-082-0124. Fuente: New York State Ambient Air Monitoring Program

La proximidad de las ubicaciones de monitorización a las diversas fuentes de emisión, especialmente instalaciones industriales o carreteras con gran volumen de vehículos explican a menudo las diferencias espaciales observadas en calidad del aire. Así, con el objetivo de realizar una primera aproximación a la contribución potencial de fuentes estacionarias y de fuentes móviles, en la descripción de las estaciones recogen información como:

- Número de personas que viven en el condado en el que se ubica la estación de monitorización.
- El número de vehículos a motor registrado en la ubicación de cada estación de monitorización.
- El número de vehículos que transitan por la carretera más cercana de la estación de monitorización de la que se tenga datos, expresado en medias anuales diarias de tráfico (anual average daily traffic, AADT).
- Fuentes estacionarias y móviles de emisiones de contaminantes atmosféricos peligrosos del Inventario Nacional de Emisiones.

Tabla 5.15. Características de las estaciones seleccionadas que pertenecen a NATTS o a UATMP. Fuente: NMP, 2015.

Ciudad de Referencia	Codigo AQS	Localización	Uso del suelo	Ubicación estación	Población del condado	Nº de vehículos registrados en el condado (año)	Trafico estimado diario (media anual)	Emisiones de fuentes estacionarias de HAP a nivel de condado (t/año)	Emisiones de fuentes estacionarias de HAP a nivel de condado (t/año)
Chicago	17-031-4201	Northbrook, IL	Residencial	Suburbano	5.240.700	2.074.419 (2014)	115.700 (2013)	15.663.06	8.882.46
	17-031-3103	Schiller Park, IL	Mobine	Suburban	5.240.700	2.074.419 (2014)	186.100 (2012)	15.663.06	8.882.46
Houston	48-201-1039	Deer Park, TX	Residencial	Urban City Center	4.336.853	3.401.957 (2013)	31.043 (2004)	13.524.71	8.643.58
Los Ángeles	06-037-1103	Los Ángeles, CA	Residencial	Urbano/Centro de ciudad	10.017.068	7.609.517 (2013)	231.000 (2013)	21.804.55	14.773.30
Nueva York	36-005-0110	New York, NY	Residencial	Urbano/Centro de ciudad	1.418.733	254.752 (2013)	98.899 (2012)	3.796.74	840.39
Phoenix	04-013-9997	Phoenix, AZ	Residencia	Urbano/Centro de ciudad	4.009.412	3.761.859 (2012)	29.515 (2010)	7.792.15	9.915.84

El resumen de estadísticas disponibles es de mediana, promedio anual, mínimo, máximo, percentil 10 y percentil 90. Para la presente tesis se ha utilizado el valor promedio anual.

No se tiene información específica sobre el porcentaje de cobertura de datos pero para que se genere las estadísticas anuales tiene que haber al menos un 70% de cobertura de datos.

Para el **1,3-butadieno** se han tenido en cuenta no solo los datos desde 2013 a 2016 sino también el año 2007, ya que, en el caso de la CAPV, para ese año además de existir datos en Valderejo, existen datos en Bilbao (ESI) y en Zorroza.

Los promedios anuales de 1,3-butadieno en las estaciones seleccionadas oscilan entre los 0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la estación de Grayson (de fondo rural) en 2015 y 2016 y los 0,67 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Houston en 2013. En todos los casos los promedios muestran una tendencia decreciente, al igual que el promedio nacional de los USA. De las estaciones seleccionadas, Los Angeles, Chicago, Houston, Phoenix y San José muestran sus series correspondientes de promedios anuales por encima de la serie media nacional y el resto se mantienen por debajo o muy próximas a ella.

Tabla 5.16. Promedios anuales de 1,3-butadieno en ciudades estadounidenses ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

1,3-BUTADIENO	2007	2013	2014	2015	2016
New York	0,12	0,06	0,05	0,07	0,06
Los Ángeles	0,21	0,20	0,15	0,16	0,15
Chicago	0,12	0,13	0,13	0,12	0,11
Houston	0,47	0,67	0,58	0,29	0,26
Filadelfia					
Phoenix	0,31	0,21	0,20	0,20	0,22
San Antonio	0,13	0,08	0,07	0,06	0,07
San Diego		0,12	0,09	0,08	
Dallas	0,10	0,10	0,06	0,07	0,07
San José	0,16	0,19	0,16	0,17	0,10
La Grande OR	0,23				
Grayson KY		0,05	0,04	0,03	0,03

A modo de ejemplo, se muestra la gráfica de evolución a lo largo de los años del 1,3-butadieno en Nueva York. Tal y como se puede observar, la media nacional ha disminuido desde el el 2004 al 2016, lo mismo que la media de la estación, que se encuentra por debajo de la media nacional. Esta tendencia de disminución se observa también, en general, en el resto de estaciones (ver figura 5.48).

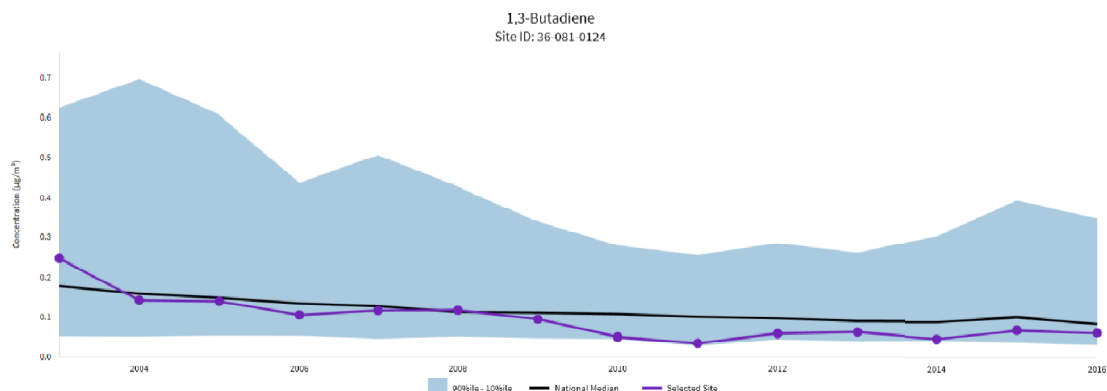


Figura 5.46. Evolución del 1,3-butadieno en Nueva York. Fuente: USEPA National Air Toxics Trends, https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends

Los promedios anuales de **benceno** en las estaciones seleccionadas oscilan entre los $0,39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la estación de Grayson (de fondo rural) en 2015 y 2016 y los $1,59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Houston en 2013. En todos los casos los promedios muestran una tendencia decreciente, al igual que el promedio nacional. De las estaciones seleccionadas, Los Angeles, Houston, San Diego y San José muestran sus series correspondientes de promedios anuales por encima de la serie media nacional y el resto se mantienen por debajo o muy próximas a ella.

Tabla 5.17. Promedios anuales de benceno en ciudades estadounidenses ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

BENCENO	2013	2014	2015	2016
Nueva York	0,58	0,46	0,68	0,58
Los Ángeles	1,25	1,08	1,03	1,11
Chicago	0,74	0,79	0,71	0,63
Houston	1,59	1,22	1,25	1,30
Filadelfia	1,01			
Phoenix	1,06	1,05	1,05	1,14
San Antonio	0,75	0,76	0,80	0,82
San Diego	0,85	0,78	0,64	
Dallas	0,57	0,56	0,53	0,50
San José	1,14	0,85	0,99	0,83
La Grande OR	0,52	0,48		
Grayson KY	0,49	0,42	0,39	0,39

En la gráfica correspondiente a la estación de Houston para benceno se puede observar como los promedios anuales de esta estación se encuentra muy por encima del promedio nacional que presenta una evolución descendiente (figura 5.48).

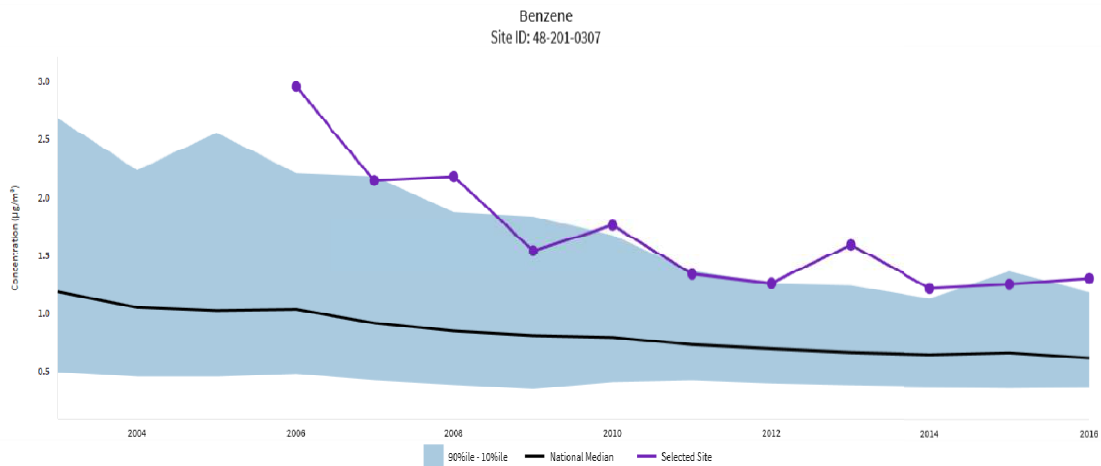


Figura 5.47. Evolución de benceno en Houston. Fuente: USEPA National Air ToxicsTrends. https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends.

Los promedios anuales de **etilbenceno** en las estaciones seleccionadas oscilan entre los 0,08 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la estación de Grayson (de fondo rural) en 2015 y 2016 y los 3,90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Los Ángeles en 2014. En general los promedios muestran una tendencia decreciente, aunque en algunas estaciones se mantienen bastante constantes. De las estaciones seleccionadas, solo Nueva York, Chicago, San Antonio y Grayson muestran sus series correspondientes de promedios anuales por debajo del promedio anual.

Tabla 5.18. Promedios anuales de etilbenceno en ciudades estadounidenses ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

ETILBENCENO	2013	2014	2015	2016
New York	0,20	0,11	0,23	0,25
Los Ángeles	2,80	3,90	1,68	0,98
Chicago	0,26	0,28	0,23	0,23
Houston	0,51	0,53	0,51	0,42
Filadelfia	0,24			
Phoenix	0,73	0,62	0,60	0,71
San Antonio	0,17	0,22	0,19	0,21
San Diego	0,45	0,37	0,32	
Dallas	0,37	0,34	0,32	0,30
San José	0,72	0,62	0,75	0,69
La Grande OR	0,27	0,28		
Grayson KY	0,11	0,09	0,08	0,08

En lo que a evolución de cada ciudad se refiere, se observan algunas situaciones curiosas, como por ejemplo el caso de la estación de Nueva York en la que se observa un mínimo en el promedio del 2014 y luego un incremento en los años posteriores hasta superar la media del país.

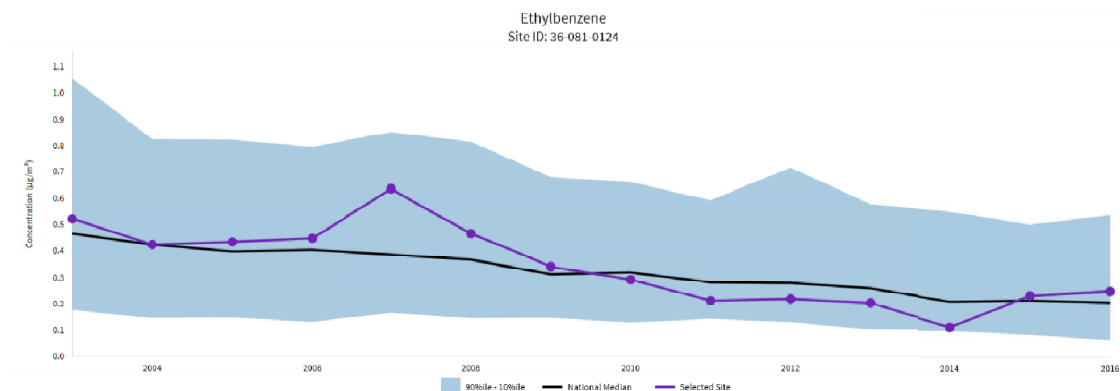


Figura 5.48. Evolución de etilbenceno en Nueva York. Fuente: USEPA National Air Toxics Trends. https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends.

En el caso del **formaldehído** los promedios oscilan entre $1,32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Grayson en 2013 a $4,57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Los Angeles en 2014. En el caso de este contaminante, la mayoría de las estaciones presentan promedios superiores a la media nacional salvo en San José y en las dos estaciones de fondo rural, Grayson y La Grande.

Tabla 5.18. Promedios anuales de formaldehído en ciudades estadounidenses ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

FORMALDEHIDO	2013	2014	2015	2016
New York	3,31	2,19	4,48	3,09
Los Ángeles	4,28	4,75	4,61	4,55
Chicago	3,44	3,26	3,91	3,65
Houston	2,46	2,21	2,49	2,80
Filadelfia	2,66	2,86	3,83	3,98
Phoenix	3,76	3,33		3,63
San Antonio				
San Diego				
Dallas				
San José	2,76	2,53	2,90	2,38
La Grande OR	2,50	2,36	2,26	2,43
Grayson KY	1,32	1,50	1,76	1,88

Además en el caso de este contaminante, no se observa tendencia a disminución, sino que el promedio nacional se mantiene relativamente estable y en el caso de alguna estación incluso aumenta. Por ello, sería conveniente que, teniendo en cuenta que solo se cuentan con datos de 3 meses en una estación de fondo de la CAPV, se realizaran mediciones en más ubicaciones

con el fin de poder determinar el impacto en salud que puede tener este contaminante.

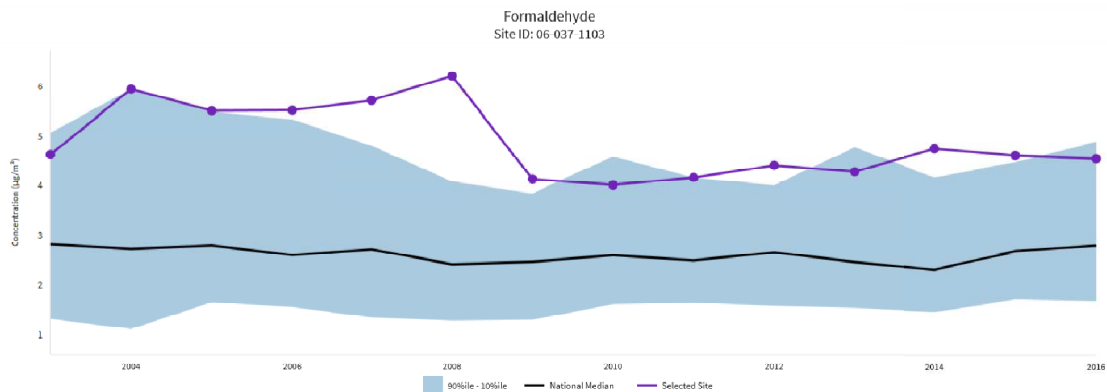


Figura 5.49. Evolución de formaldehído en Los Ángeles. Fuente: USEPA National Air Toxics Trends. https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends.

Los promedios anuales de **naftaleno** incluyen naftaleno de partículas así como el fase gaseoso y las medidas aportadas son en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Los valores oscilan entre $14,16 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en la estación de Grayson (de fondo rural) en 2014 y $157,74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en Chicago en 2013. En todos los casos los promedios muestran una tendencia decreciente, al igual que el promedio nacional de EEUU. De las estaciones seleccionadas, todas están por encima de los promedios anuales de la serie media nacional salvo las dos estaciones de fondo y la estación de Houston que se encuentra muy cercana al promedio.

Tabla 5.19. Promedios anuales de naftaleno en ciudades estadounidenses ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

NAFTALENO	2013	2014	2015	2016
New York	131,86	105,52	117,03	96,69
Los Ángeles	113,38	88,97	77,27	79,22
Chicago	157,74	110,41	89,92	80,58
Houston	54,49	41,87	48,30	51,59
Filadelfia				
Phoenix	92,13	76,57	72,94	
San Antonio				
San Diego				
Dallas				
San José	98,36	61,74	67,07	56,51
La Grande OR	51,85	46,30	40,39	22,71
Grayson KY	19,51	14,16	17,25	16,18

Cabe resaltar que en algunos casos se dan oscilaciones de promedios anuales importantes, como es el caso de la estación de Los Ángeles, en el que hay dos promedios que superan incluso del percentil 90 de los promedios anuales (figura 5.50).

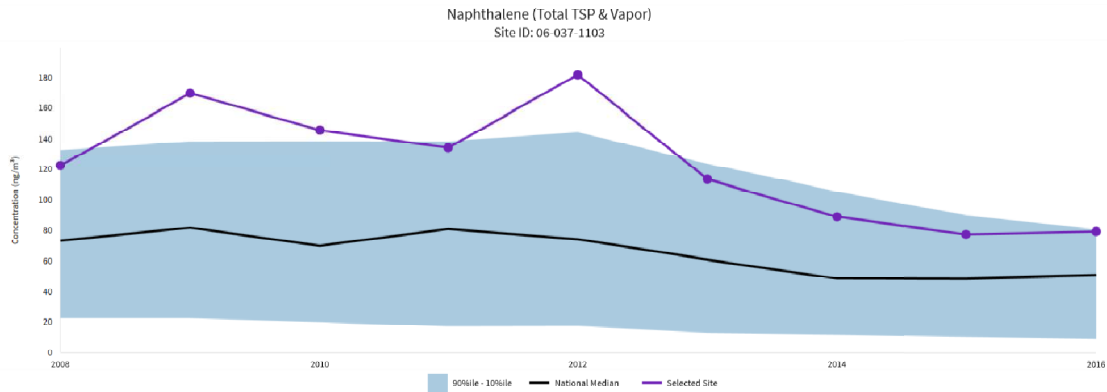


Figura 5.50. Evolución de naftaleno en Los Ángeles. Fuente: USEPA National Air Toxics Trends. https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends.

Los promedios anuales de **tetracloroetileno** oscilan entre $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la estación de Grayson (de fondo rural) en 2016 y $1,46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Chicago en 2014. De las estaciones seleccionadas, todas están por encima de los promedios anuales de la serie media nacional salvo en el caso de las dos estaciones de fondo y la estación de Houston que se encuentra muy cercana al promedio.

Tabla 5.20. Promedios anuales de tetracloroetileno en ciudades estadounidense ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

TETRACLOROETILENO	2013	2014	2015	2016
New York	0,26	0,18	0,23	0,27
Los Ángeles	0,19	0,14	0,13	0,16
Chicago	0,41	1,46	1,32	0,82
Houston	0,13	0,14	0,11	0,10
Filadelfia	0,14			
Phoenix	0,27	0,26	0,27	0,29
San Antonio	0,06	0,07	0,05	0,06
San Diego	0,06	0,04	0,05	
Dallas	0,12	0,10	0,10	0,11
San José	0,23	0,36	0,64	0,33
La Grande OR				
Grayson KY	0,04	0,04	0,04	0,03

En general se observa que la tendencia de estos promedios es el que se mantengan a lo largo del tiempo o que disminuyan. No obstante, si tenemos en cuenta los cuatro años considerados en la tesis, hay estaciones en las que se observa un incremento, como es el caso de Nueva York.

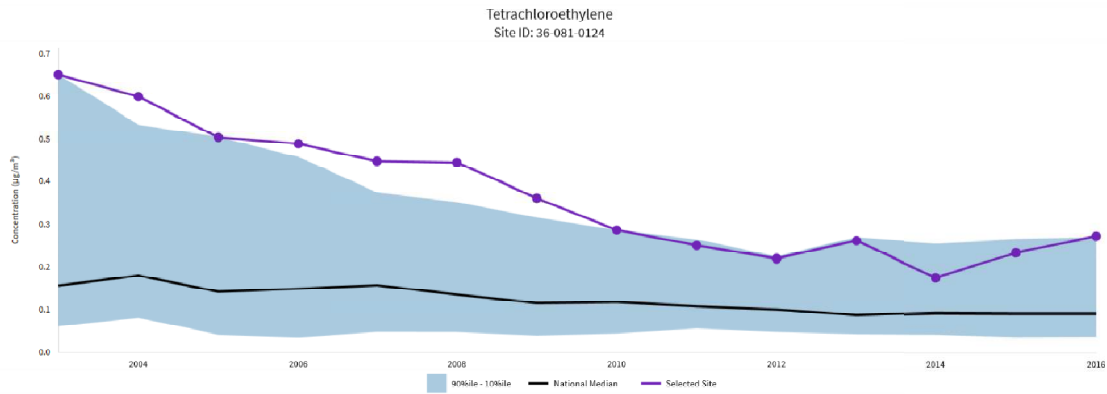


Figura 5.51. Evolución de tetracloroetileno en Nueva York. Fuente: USEPA National Air Toxics Trends. https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends.

Los promedios anuales de **tetracloruro de carbono** oscilan entre $0,27\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en la estación de La Grande (de fondo rural) en 2014 y $0,66\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Grayson en 2013, lo cual es curioso ya que se trata también de una estación de fondo rural.

Tabla 5.21. Promedios anuales de tetracloruro de carbono en ciudades estadounidense ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

TETRACLORURO DE CARBONO	2013	2014	2015	2016
New York	0,54	0,53	0,52	0,51
Los Ángeles	0,53	0,52	0,54	0,58
Chicago	0,64	0,60	0,62	0,62
Houston	0,60	0,63	0,63	0,54
Filadelfia	0,51			
Phoenix	0,62	0,61	0,62	0,61
San Antonio	0,61	0,62	0,61	0,55
San Diego	0,58	0,56	0,56	
Dallas	0,60	0,62	0,62	0,55
San José				
La Grande OR	0,28	0,27		
Grayson KY	0,66	0,60	0,62	0,63

De hecho el promedio de los cuatro años considerados en la tesis para la estación de Grayson es el más elevado de las estaciones de EEUU tenidas en cuenta y es superior los promedios nacionales.

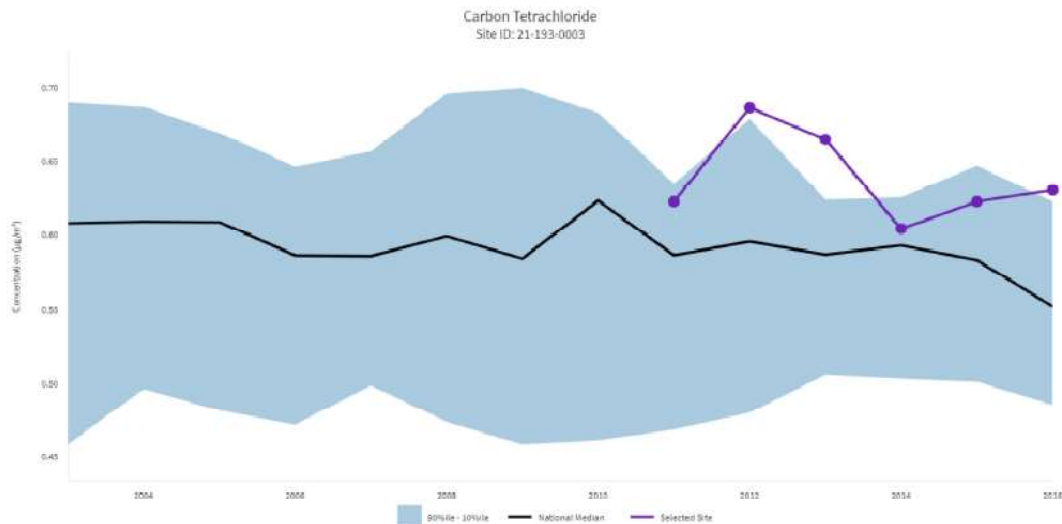


Figura 5.52. Evolución de tetracloruro de carbono en Grayson, Kentucky.
Fuente: USEPA National Air Toxics Trends.
https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends

Para el tolueno los promedios oscilan entre 0,28 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Grayson, en 2015 a 4,03 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Phoenix en 2016. Las estaciones de Los Angeles, Houston y Phoenix presentan promedios superiores a los de la media nacional.

Tabla 5.22. Promedios anuales de tolueno en ciudades estadounidenses ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

TOLUENO	2013	2014	2015	2016
New York	1,26	0,84	1,52	1,33
Los Ángeles	3,81	3,25	3,12	2,78
Chicago	1,54	1,55	1,28	1,31
Houston	2,75	1,93	1,88	1,94
Filadelfia	1,77			
Phoenix	4,01	3,51	3,52	4,03
San Antonio	1,41	1,10	1,31	1,44
San Diego	1,89	1,62	1,31	
Dallas	1,52	1,11	1,25	1,20
San José				
La Grande OR	2,83	1,74		
Grayson KY	0,39	0,40	0,38	0,46

La tendencia de los promedios nacionales es a disminuir en el tiempo aunque para el periodo 2013 a 2016 no es tan evidente en algunas estaciones (figura 5.50).

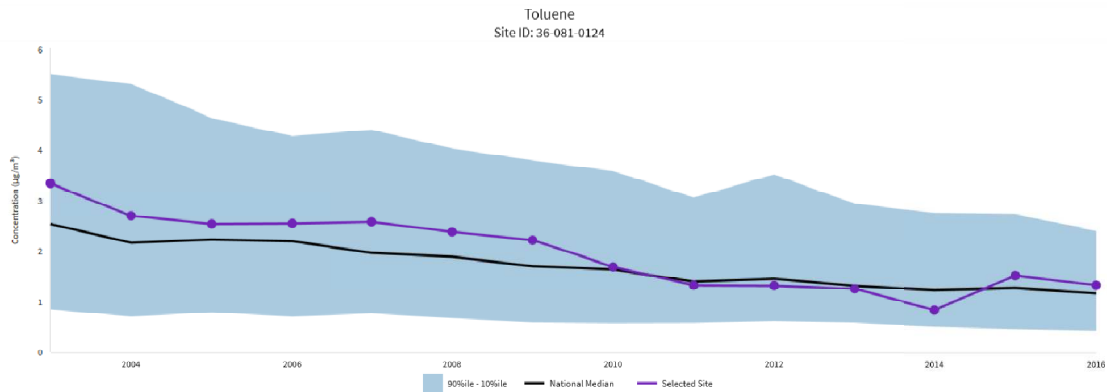


Figura 5.53. Evolución de tolueno en Nueva York. Fuente: USEPA National Air Toxics Trends. https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends.

En lo que a **tricloretileno** se refiere, los promedios oscilan entre 11,17 ng·m⁻³ en San Diego, en 2015 a 443,37 ng·m⁻³ en Chicago en 2014. Las estaciones de Los Ángeles y sobre todo la de Chicago presentan promedios superiores a los de la media nacional.

Tabla 5.23. Promedios anuales de tricloroetileno en ciudades estadounidenses (ng·m⁻³).

TRICLOROETILENO	2013	2014	2015	2016
New York	43,46	27,15	24,00	27,93
Los Ángeles	128,49	108,57	65,13	68,47
Chicago	266,75	443,37	291,88	323,54
Houston	44,79	58,26	44,81	42,25
Filadelfia				
Phoenix				32,11
San Antonio				
San Diego	18,28	15,44	11,17	
Dallas	37,14	29,29	38,63	43,32
San José		50,30	43,42	46,61
La Grande OR				
Grayson KY				

Los promedios de este contaminante a lo largo de los años han disminuido, aunque parece que a partir del 2010 se ha llegado a una estabilización de los mismos. En el caso de la estación de Nueva York los promedios son inferiores que incluso el percentil 10 (figura 5.51).

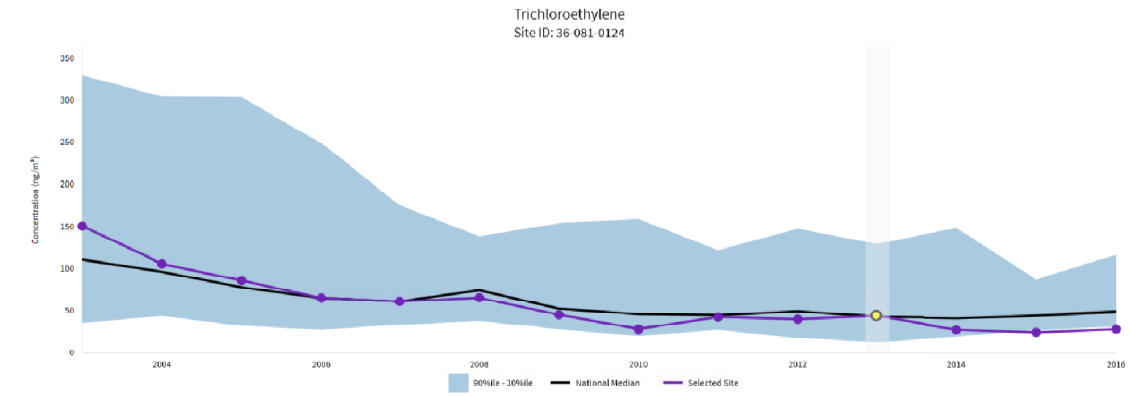


Figura 5.54. Evolución de tricloroetileno en Nueva York. Fuente: USEPA National Air Toxics Trends. https://gispub.epa.gov/air/trendsreport/2018/#air_toxics_trends.

CAPÍTULO 6.

VALIDACIÓN Y ANÁLISIS DE DATOS

En este capítulo se revisan las metodologías de medición existentes para análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) en aire ambiente, especificando cuáles se han utilizado en las bases de datos consideradas en la tesis.

Posteriormente se describe el control de calidad y validación de datos de COV medidos en la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV) entre 2013-2016, se estudia su evolución temporal, se realiza una comparativa de datos de distintas ubicaciones, y se prueban ecuaciones de correlación propuestas por diversos autores con el fin de estimar compuestos no medidos en algunas de las estaciones.

Por último, se realiza una comparación de la base de datos validada en la CAPV, con datos de otras redes y estudios. Para ello se han comparado los datos de la CAPV con datos de europeos de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) y datos de Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA).

6.1. TÉCNICAS DE MEDIDA DE COV EN AIRE AMBIENTE

Dada la complejidad de la medición y la amplia instrumentación disponible en el mercado, las técnicas de análisis de COV se encuentran en un estado de continua evolución (Gómez, M.C., 2004).

El marco jurídico para las mediciones lo establece el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire que recoge, en su Anexo VII, como deben ser las mediciones de benceno, y en su anexo XI como deben ser las mediciones de las sustancias precursoras de ozono.

En lo que a benceno se refiere, establece que el método de referencia es el descrito en la norma UNE-EN 14662:2006, partes 1, 2 y 3 «Calidad del aire ambiente-Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno».

En cuanto a los COV precursores de ozono que el Real Decreto recomienda medir, entre los que se encuentra también el benceno, en el apartado IV del anexo XI, se establece que la captación pasiva de los compuestos orgánicos volátiles se realizará mediante tubos absorbentes, y su determinación mediante cromatografía de gases con extracción, bien por desorción térmica bien por disolventes. Alternativamente, especifica que podrá usarse captación activa mediante canister y determinación mediante cromatografía de gases. Asimismo, establece que las determinaciones serán representativas de un período de medida diario o semanal. Se asegurará una cobertura temporal mínima del 14 %, con muestras repartidas homogéneamente a lo largo del año y, en el caso de mediciones diarias, en diferentes días de la semana (R.D. 102/2011).

6.1.1. MÉTODOS DE MUESTREO

La toma de muestra es muy importante, y depende de las propiedades físico-químicas y de los niveles de concentración de los COV de interés. Son muy pocas las técnicas que permiten el análisis directo sin la concentración de la muestra (muestreo en recipientes). Actualmente se utilizan técnicas que conservan o preconcentran la muestra antes de su análisis (enriquecimiento en sólidos adsorbentes). Por este motivo es muy difícil obtener valores de concentración de COV de forma puntual, siendo los valores de concentración obtenidos promedios temporales de determinada duración (Gómez et al., 2003, Wang et al., 2006).

6.1.1.1. Muestras en recipientes

Los tipos de recipientes más usados para el muestreo de COV son las bolsas o los canister, recipientes metálicos de acero inoxidable (Ras *et al.*, 2009a). Estos recipientes pueden usarse repetidamente después de una limpieza exhaustiva antes y después del muestreo, sin embargo, antes de su determinación es necesaria una preconcentración de los analitos (Ramón, J.D., 2014).

Muestreo en bolsas

Entre las técnicas más utilizadas está el muestreo en bolsas, que consiste en bombear un caudal de muestra a la bolsa que tiene un volumen conocido, durante un determinado tiempo. Luego, la muestra se almacena en la bolsa hasta su análisis, en condiciones controladas y protegida de la luz. La bolsa se debe mantener caliente durante el muestreo para diluir la muestra, para de esta forma, evitar que los compuestos queden retenidos en las paredes (USEPA, 1994). Comercialmente hay disponibles varios tipos, siendo las más conocidas las bolsas de Teflón y las bolsas Tedlar (Ras *et al.*, 2008).

El muestreo con bolsas presenta ventajas tales como la simplicidad de uso, precio ajustado y disponibilidad en varios tamaños, desde 500 mL hasta 100 L (Ras *et al.*, 2009a). La mayor desventaja son las interferencias procedentes de la bomba de muestreo, de las propias bolsas o de la degradación de las muestras (Ramón, J.D., 2014).

Muestreo en canister

Otra forma de muestreo sin preconcentración consiste en utilizar los denominados canisters: botellas de acero inoxidable de tamaño habitual entre 6 y 15 L, en las que de forma previa a la recogida de la muestra se elimina el aire. Se usa especialmente para el muestreo de COV apolares, para el control de las concentraciones de COV precursores de ozono en el medio ambiente. La captación de los contaminantes se realiza bombeando hacia el interior del recipiente, logrando una presión final superior a la presión atmosférica. Se utilizan sobre todo para el muestreo de COV poco reactivos y no polares; ya que compuestos de alto peso molecular o polares (oxigenados, clorados o alquenos) pueden dar lugar a reacciones secundarias en el interior de los canisters (Ramón, J.D., 2014).

La captación de las muestras con canister presenta la ventaja de poder tomar la muestra, almacenarla y analizar directamente conectando a un CG automático o después en el laboratorio, permitiendo una mayor densidad espacial de muestreo, varios análisis, y también confirmar la identificación de compuestos con EM. Entre las desventajas se encuentran su elevado coste, los procedimientos laboriosos de limpieza con anterioridad al muestreo, y la posibilidad de producirse ciertas reacciones químicas y adsorción de gases y partículas en las paredes de recipiente, sobre todo cuando se recogen muestras en atmósferas contaminadas. Todas estas desventajas limitan su aplicabilidad (Alonso *et al.*, 1999a; Kumar *et al.*, 2007; Nelson *et al.*, 2008).

6.1.1.2. Muestreo con adsorbentes sólidos

La adsorción de COV en sólidos es una técnica muy empleada que combina preconcentración y muestreo (Ras *et al.*, 2009a y 2009b). Los COV son retenidos en el adsorbente, concentrándose al mismo tiempo, y el muestreo puede hacerse de forma activa, bombeando un volumen determinado de aire ambiente a través de un tubo relleno de adsorbente o mediante las técnicas de muestreo pasivo por difusión. Ambas técnicas consisten en la adsorción de los analitos en una trampa sólida de la que son desorbidos antes del análisis (Ramón, J.D., 2014).

Tienen una amplia aplicación como muestreadores personales en estudios de calidad de aire en interiores y ambientes de trabajo, así como en muestreo preliminar de barrido con alta resolución espacial. Este tipo de muestreo es muy utilizado y está recomendado por la USEPA, la Organización Internacional para Estandarización, ISO (ISO 16200-2 e ISO 16017-2), el

comité Europeo de Normalización (European Committee for Standardization. CEN, 13528-2003, 482:2006) y la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR, UNE-EN ISO 16017-2:2004).

El muestreo activo es el más empleado por los investigadores porque permite su uso automatizado, lo cual es una gran ventaja frente al muestreo pasivo (Ras *et al.*, 2009b).

La selección del adsorbente adecuado para una aplicación determinada depende principalmente de los siguientes factores:

- El volumen de aire que puede pasar por el adsorbente sin que se produzca saturación de los compuestos de interés.
- La estabilidad de los compuestos sobre el adsorbente durante el muestreo, almacenaje y desorción.
- Las señales de fondo debidas al adsorbente.
- La afinidad del adsorbente por el vapor de agua.
- La eficiencia en la desorción de los compuestos retenidos.
- El comportamiento del adsorbente en el proceso de desorción.

Existen multitud de adsorbentes en el mercado, que dependen de las características de los compuestos objeto de análisis. Las tres categorías más importantes son los adsorbentes de carbón, los polímeros orgánicos porosos y los materiales inorgánicos.

Estos últimos, entre los que se encuentran el gel de sílice, zeolitas o alúmina son altamente hidrófilos, y su uso está limitado para muestras de aire ambiente con bajo contenido en humedad (Dettmer *et al.*, 2002).

El Tenax TA es uno de los adsorbentes más utilizados para el muestreo, principalmente activo, de COV en aire debido a la baja afinidad por el vapor de agua y a su alta estabilidad (350 °C), dando lugar a un bajo sangrado durante la desorción térmica. Presenta algunas limitaciones como la baja capacidad para la adsorción de compuestos ligeros (punto de ebullición inferior a 80 °C) y la degradación de la matriz polimérica como consecuencia de la exposición al ozono y otros contaminantes atmosféricos (Ramón, J.D., 2014).

El Tenax TA está específicamente diseñado para retener compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles entre 6 y 14 átomos de carbono, no resultando adecuado para el muestreo de COV de elevada volatilidad. Además, algunos de los compuestos adsorbidos tienden a reaccionar con el adsorbente para formar productos de degradación como benzaldehído, acetofenona y aldehídos más pesados como octanal, nonanal y decanal (Dettmer *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2006).

El muestreo con tubos rellenos de adsorbente consiste en bombear un volumen determinado de aire a su través de manera que se concentran selectivamente sobre el adsorbente los contaminantes de interés presentes en el aire ambiente (McClenny *et al.*, 1998; Método TO-17; USEPA, 1999). Esta técnica de muestreo se empleó ampliamente en los años 70, por su bajo coste, simplicidad, selectividad en la captación de COV y mayor versatilidad que en el muestreo con canisters o bolsas (Ramón, J.D., 2014).

Una vez que están los compuestos retenidos en el adsorbente es necesaria una nueva etapa, la desorción, para poder introducir los analitos de interés en el sistema cromatográfico. La desorción puede realizarse mediante extracción con disolventes o usando la desorción térmica (Ramón, J.D., 2014).

La extracción con disolventes suele presentar mejor repetitividad, recuperación y límites de detección y cuantificación. Sin embargo, los blancos de Tenax TA y Carbograph suelen mostrar señal para muchos de los compuestos analizados, mientras que para el segundo método solamente unos pocos como el hexano y el benceno suelen mostrar señal, supuesto un rango similar de concentraciones de los compuestos analizados (Ramírez *et al.*, 2010).

La extracción con disolventes es la mejor técnica de desorción para analitos térmicamente lábiles y presenta la ventaja del bajo coste ya que no es necesario equipamiento caro, pero presenta limitación por pérdidas de muestra, además de la posterior concentración del disolvente para conseguir un límite de detección aceptable. El disolvente más empleado es el CS₂ que presenta buena solubilidad para muchos analitos y muy baja respuesta en el detector FID (Beckerman *et al.*, 2008; Hoque *et al.*, 2008).

La desorción térmica es una técnica que permite extraer los compuestos volátiles retenidos en una matriz no volátil (el adsorbente) y luego a una temperatura elevada se desorbe la matriz/muestra y se pasa un flujo de gas inerte. La desorción térmica tiene algunas ventajas sobre la extracción con disolventes: toda la muestra preconcentrada se puede recuperar para su posterior análisis, el tratamiento de muestra antes del análisis es mínimo, la sensibilidad es superior (debido a que no se requiere la dilución de la muestra) y se puede automatizar el análisis (Demeestere *et al.*, 2008).

6.1.1.3. Muestreo directo

Mediante el muestreo directo se toma directamente una muestra de aire ambiente, donde se concentran los contaminantes de interés por enfriamiento a baja temperatura en una trampa criogénica antes de su análisis (USEPA, 1999a). En la trampa criogénica se concentran los contaminantes atmosféricos de interés por enfriamiento a muy baja temperatura (-170 °C a -150 °C) (Ras *et al.*, 2009a, Demeestere *et al.*, 2008). Para retener los COV es necesario utilizar una temperatura muy inferior a la temperatura ambiente, y

posteriormente, para recuperar la muestra preconcentrada se retira el agente de enfriamiento, y la trampa se calienta hasta la temperatura adecuada para desorber totalmente la muestra (Durana et al., 2002; Wu et al., 2006; Yang et al., 2005; Dollard et al., 2007; Olson et al., 2007).

Para enfriar a tan bajas temperaturas se puede utilizar un agente de enfriamiento como por ejemplo nitrógeno líquido (Nian *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2009; Ting *et al.*, 2009; Tiwari *et al.*, 2010). Actualmente es muy utilizado el sistema Peltier, que permite alcanzar temperaturas de -30 °C a 10 °C, mediante la transformación de una diferencia de potencial en diferencia térmica (Pollmann *et al.*, 2006; Demeestere *et al.*, 2008).

La ventaja de esta técnica es que permite la captación de todo tipo de compuestos, incluidos los muy volátiles y, en el caso de temperaturas criogénicas, sin que tenga lugar algún tipo de reacción secundaria (Tanner *et al.*, 2006). Sin embargo, los compuestos de elevado peso molecular pueden resultar difíciles de recuperar, y puede haber interferencias en el análisis posterior por la captación simultánea de vapor de agua en muestras de aire húmedo (Ramón, J.D., 2014).

La concentración de los analitos de interés (muestra de aire ambiente) en trampa criogénica permite la toma de muestra directa, por lo que ese método es adecuado para llevar a cabo la medida de COV (hidrocarburos entre 2 y 12 átomos de carbono) en línea. Generalmente, la toma de muestra directa se utiliza en cromatógrafos de gases automáticos que proporcionan información frecuente de la concentración de COV para largos periodos de medida, en los que se programan las condiciones de operación mediante un sistema de adquisición de datos. El muestreo directo, es una solución adecuada cuando se requiere una elevada frecuencia de muestreo durante periodos de tiempo largos y también es útil para el análisis de muestras previamente tomadas en canisters, bolsas o tubos de rellenos de adsorbente (Durana *et al.*, 2006a).

6.1.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Las principales técnicas para la determinación de COV en aire ambiente se clasifican en dos grandes grupos: técnicas espectroscópicas y la cromatografía de gases empleando diversos tipos de detectores. Los métodos de análisis basados en la espectroscopía permiten obtener resultados en el tiempo real; pero no ofrecen la gran resolución de los métodos cromatográficos, que suelen requerir más tiempo para la realización de análisis (Badjagbo *et al.*, 2007). La elección de la técnica de análisis adecuada dependerá del objetivo del trabajo a realizar, los COV que se vayan a analizar, los niveles de concentración en que se encuentren, el medio empleado de captación y la instrumentación disponible para su análisis y resolución espacio temporal necesaria (Ramón, J.D., 2014)

6.1.2.1. Técnicas espectroscópicas

Espectrómetro de masas

El espectrómetro de masas (MS) es un detector universal que produce un haz de iones gaseosos a partir de las moléculas y separa los iones en función de la relación masa-carga de los mismos. Este proceso de ionización es característico para cada compuesto permitiendo identificar y obtener información de la masa molecular del compuesto analizado y de la estructura molecular del mismo, a través del espectro de masas y de los tiempos de retención. Permite estudiar compuestos de naturaleza muy diversa: orgánica, inorgánica o biológica y obtener información cualitativa y cuantitativa (Ramón, J.D., 2014).

Las ventajas de este método son su gran sensibilidad y especificidad para identificar compuestos desconocidos o confirmar la presencia de los ya conocidos. La principal desventaja es su alto coste y su poca estabilidad en campo. Existen variantes de espectrómetros de masas en función del detector de iones utilizado, siendo los más usados el espectrómetro de masas de cuadrupolo (Quadrupole Mass Spectrometer, qMS) y el espectrómetro de masas de trampa de iones (Ion Trap Mass Spectrometer, ITMS).

Espectrómetro de Absorción Óptica Diferencial

Otro método es la Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial (DOAS, Differential Optical Absorption Spectroscopy) las moléculas del contaminante absorben la luz a distintas longitudes de onda a lo largo de la trayectoria entre el emisor y el receptor. El receptor está conectado con el analizador que mide la intensidad de las diferentes longitudes de ondas a lo largo de la trayectoria y convierte estas señales en las concentraciones para cada uno de los contaminantes gaseosos que son analizados (Ramón, J.D., 2014).

Espectroscopia infrarroja Transformada de Fourier

La Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR) es una técnica rápida, altamente sensible, de alta resolución y adecuada para la medida de COV en aire ambiente (Christian *et al.*, 2004). Se basa en la medida de la longitud de onda e intensidad de la absorción de luz en dicha región del espectro, donde aparecen las bandas de vibración y rotación de la mayoría de las moléculas. El principal inconveniente es que no se miden concentraciones puntuales sino promedios sobre la longitud de atmósfera atravesada por el haz (Ramón, J.D., 2014).

6.1.2.2. Técnicas cromatográficas

A pesar de los progresos recientes realizados en la medida de COV por técnicas espectroscópicas, las técnicas más utilizadas en las redes de

vigilancia de todo el mundo, siguen basándose en cromatografía de gases, ya que son las únicas capaces de proporcionar en un solo análisis un espectro general de los compuestos presentes en aire ambiente (Dewulf *et al.*, 1997; Helmig, 1999; Harper, 2000). La cromatografía, es el principal método físico de separación de especies químicas estrechamente relacionadas y además se utiliza para la identificación de las especies separadas (Gómez, M.C., 2003).

La cromatografía de gases (CG) se basa en la separación en columna de los componentes de una muestra, mediante su distribución entre dos fases, una fase móvil gaseosa que fluye a través de una fase estacionaria que puede ser un sólido o una delgada capa de película líquida que recubre a un sólido o un gel. Los componentes de la muestra deben ser solubles en la fase móvil y capaces de interactuar con la fase estacionaria de manera que, al paso de la fase móvil, los compuestos se separan en función del coeficiente de distribución entre las dos fases. Estos van emergiendo en el extremo de la columna a diferentes tiempos y si se coloca allí un detector que responda a los compuestos de interés, se puede representar gráficamente su señal en función del tiempo, para identificar y/o cuantificar las especies separadas (Gómez, M.C., 2003).

El procedimiento de captación de muestras puede realizarse de forma puntual o de forma integrada. La diferencia entre ambos es el valor de concentración obtenido: con muestreo puntual lo que se obtiene es un valor de concentración instantáneo, mientras con el muestreo integrado se obtiene un valor promedio de concentración representativo de todo el periodo muestreado (Gómez, M.C., 2003).

Se trata de sistemas de medida robustos, con un sistema de preconcentración de muestra con el cromatógrafo de gases incluidos en el mismo módulo principal. En general resulta bastante complicado especiar muestras complejas de COV, tomadas de aire ambiente, dados los bajos niveles de concentración que se encuentran habitualmente y más si la zona de estudio es de fondo rural. Para poder cuantificar estas concentraciones tan bajas es necesario preconcentrar la muestra antes del análisis y además eliminar la humedad presente en el aire ambiente que interfiere en el proceso (Ramón, J.D., 2014).

El sistema de toma de muestra permite operar automáticamente, de manera semi-continua y los equipos están preparados para transmitir los datos en tiempo real (Gómez *et al.*, 2018).

Las técnicas más usadas para análisis de aire ambiente se fundamentan en la cromatografía de gases.

Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG-FID)

Actualmente, en los programas de vigilancia de la calidad del aire, la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG-FID), es la técnica convencionalmente establecida para la monitorización de COV

especiados, precursores de ozono, en aire ambiente, durante largos periodos de tiempo. (PORC, 1997, USEPA, 1998, EMEP, 2001). La tendencia actual se dirige a la utilización, siempre que sea posible, de sistemas que operen en tiempo real de forma automática y desatendida, de manera que también se puedan integrar en estaciones de vigilancia, operando por control remoto. Esto plantea especificaciones muy exigentes para cualquier sistema instrumental (Gómez *et al.*, 2018).

La cromatografía de gases con detector de ionización de llama es capaz de operar durante largos periodos de tiempo, de forma automática y semidesatendida. Actualmente sería posible incluso su instalación en estaciones de vigilancia operándose por control remoto cuando la frecuencia de muestreo requerida fuese alta (Ramón, J.D., 2014).

Esta técnica es conocida por su alta estabilidad, linealidad y universalidad, lo que la hace muy apropiada para la medida de COV a bajas concentraciones. La combinación con un sistema de preconcentración de muestras permite alcanzar la sensibilidad adecuada para la medida de los COV a los niveles de concentración habituales en el aire ambiente (Ramón, J.D., 2014).

Los principales componentes del sistema de desorción térmica son, tubo de acero inoxidable con el material adsorbente, que es atravesado por la muestra, mecanismos de sellado del tubo, horno, válvula de seis posiciones (Válvula A), trampa criogénica sistema Peltier, división de flujo y línea de transferencia.

Cromatografía de gases automática (CG automática)

La cromatografía de gases automática puede ser una solución viable económicamente, cuando la frecuencia de muestreo requerida es alta. Si se elimina el consumo de nitrógeno líquido y optimiza el uso de gases, pueden integrarse en estaciones de vigilancia, operando por control remoto. Un CG automático es un equipo capaz de proporcionar información frecuente (por lo general horaria) de la concentración de COV precursores de ozono en aire ambiente durante largos períodos de medida (Farmer *et al.*, 1994; Oliver *et al.*, 1996). Los componentes básicos de un CG automático son:

- Un sistema de preconcentración de muestra.
- Un cromatógrafo de gases equipado con detectores no específicos como FID, ECD, PID.
- Un sistema de adquisición de datos programable para controlar automáticamente la toma de muestra, así como las condiciones de operación del sistema.

Algunos cromatógrafos de gases automáticos portátiles están equipados con detector de fotoionización (CG-PID) o con detector de captura de electrones (CG-ECD) de alta sensibilidad, para la detección directa de COV sin necesidad de preconcentrar la muestra. Se utilizan en ocasiones en las que es necesaria la identificación inmediata, de manera que el análisis se puede hacer in-situ o

cerca del punto de muestreo. Es habitual el uso de este tipo de cromatógrafos provistos de un detector PID, para la determinación automática de compuestos como los BTEX. La muestra de aire se inyecta al cromatógrafo, proporcionándose valores de concentración instantánea cada 15-30 minutos, dependiendo del tiempo de análisis requerido (Alonso *et al.*, 1999b; Durana *et al.*, 2002). El uso de cromatógrafos portátiles se ha incrementado por los avances recientes que han permitido que las dimensiones, peso y consumo de estos equipos se reduzca (Santos *et al.*, 2003).

6.1.3. METODOLOGÍA UTILIZADA POR LAS DIVERSAS REDES

6.1.3.1. Estaciones fijas de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV

Para la medida de COV en redes de Control de Calidad del Aire se utilizan, normalmente, cromatógrafos de gases que permiten la separación de cinco compuestos: benceno, tolueno, etilbenceno, m&p-xileno y o-xileno (BTEX). Se trata de sistemas de medida robustos, con un sistema de preconcentración de muestra y el cromatógrafo de gases incluidos en el mismo módulo principal. La medida se basa en la adsorción de los compuestos de interés en una trampa, sobre la que se concentra la muestra. Posteriormente, se desorben, se separan mediante una columna cromatográfica, y se determinan mediante un detector de ionización de llama (CG-FID) o detector de fotoionización (CG-PID). El sistema de toma de muestra permite operar automáticamente, de manera semi-continua y los equipos están preparados para transmitir los datos en tiempo real.

De acuerdo con la información facilitada por la Viceconsejería de Medio Ambiente, en la tabla 6.1 se indican los datos generales de los equipos actualmente instalados en la Red de Control de la Calidad del Aire de la CAPV. Como puede apreciarse, se trata de equipos con entre 6 y 9 años de antigüedad, que han venido consiguiendo una cobertura de datos notable, pero que al no ser tan robustos ni automatizados como los monitores de los contaminantes convencionales, es previsible que se requieran en ellos actuaciones diversas más especializadas (Gómez *et al.*, 2018).

Tabla 6.1. Equipos BTEX instalados en la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV.

Marca	Modelo	Nº serie	Fecha compra	CÓD_ESTACIÓN	ESTACIONES	Fecha instalación
CHROMAFOTEC	A73022 airTOXIC	21741109	09/02/2010	EBRCA07	MAZARREDO	29/05/2015
SYNTECH SPECTRAS	GC955-600	2213	28/05/2009	EBRCA20	BEASAIN	18/11/2009
CHROMAFOTEC	A73022 airTOXIC	2021207	03/03/2008	EBRCA25	AVDA. GASTEIZ	17/01/2013
CHROMAFOTEC	A73022 airTOXIC	24011210	28/02/2011	EBRCA29	MUNDA	29/05/2015
CHROMAFOTEC	A73022 airTOXIC	21751169	10/02/2010	EBRCA37	EASO	10/02/2010
SYNTECH SPECTRAS	GC955-600	2744			LAS CARRERAS	17/11/2015
SYNTECH SPECTRAS	GC955-600	2210	28/05/2009	UMRCA01	MOYL2	18/11/2009

6.1.3.2. Unidades móviles de la Red de Control de Calidad del aire de la CAPV

Las unidades móviles de la Red de Control de Calidad del Aire utilizan técnicas cromatográficas combinadas con técnicas de espectrometría de masas. Las medidas de COV se realizan utilizando una unidad de desorción térmica (ACEM9305, CDS Analytical) acoplada a un cromatógrafo de gases LTM-CG y un detector de espectrometría de masas MSD (LTM CG/MSD, 5975T, Agilent Technologies) (Inza, 2016).

Las muestras de aire se recogen a través de tubos de adsorción con tres adsorbentes (60:80 mesh Tenax- TA/Carboxen 1000/Carbosieve S11 de 4-1/2" x 4mm ID). El muestreo se realiza a 40 °C haciendo pasar aire con un caudal de 0,50 L·min⁻¹ durante 10 minutos (captación 5 L). Los COV se desorben térmicamente durante 5 min a 300 °C haciendo pasar un flujo de helio y arrastrando los COV desorbidos a una trampa de desorción-focalización (Vocarb 3000, 11,5 cm x 1/8c). Después, los analitos son desorbidos de la trampa por calentamiento rápido a 310 °C durante 2 min al inyector del CG a través de la línea de transferencia (225 °C). La separación de los COV se realiza en una columna capilar LTM (Agilent Technologies DB-VRX) de 20 m x 180 mm x 1,0 mm con helio como gas portador. El sistema LTM permite un análisis rápido de la muestra ambiental (menos de 7 minutos). Después de la inyección de la muestra (en modo SPLIT 1/50), el horno se mantiene a 45° C durante 1 min. A continuación se aumenta la temperatura, al principio hasta 190 °C a una velocidad de 30 °C·min⁻¹ y después hasta 250 °C a 60 °C·min⁻¹. El MSD mide en modo SCAN y los COV se han identificado y cuantificado con el uso del Software ChemStation y del Software Deconvolución (DRS) que emplea la librería IARTLIB.MSL (Indoor Air Toxic Library) de alta precisión en matrices complejas para un amplio espectro de COV. Para el caso de compuestos cuyo patrón no se posee se emplea habitualmente el método SemiQuant para una estimación del contenido en la muestra. Se utiliza Software TarjetView para realizar una identificación más detallada en los casos de incertidumbre (Inza, 2016).

6.1.3.3. Estación de Fondo Rural del Parque Natural de Valderejo (Álava)

En Valderejo, se ha optado por preconcentración en trampas criogénicas, por ser el más adecuado para compuestos orgánicos volátiles de entre 2 y 12 átomos de carbono (Ramón, J.D., 2014).

La estación de Valderejo cuenta con un equipo CG-FID semi-automático VOC Ozone Precursor Analyzer System, de Perkin Elmer formado por una unidad de desorción térmica, el TurboMatrix TD, que dispone de un sistema de toma de muestra que posibilita su operación automática. Este equipo, seleccionado y optimizado por el Grupo de Investigación Ambiental (GIA) de la Escuela de Ingeniería de Bilbao, UPV/EHU, dispone además de un sistema Peltier de concentración de muestra, que permite trabajar sin nitrógeno líquido, lo que hace su explotación más cómoda y barata.

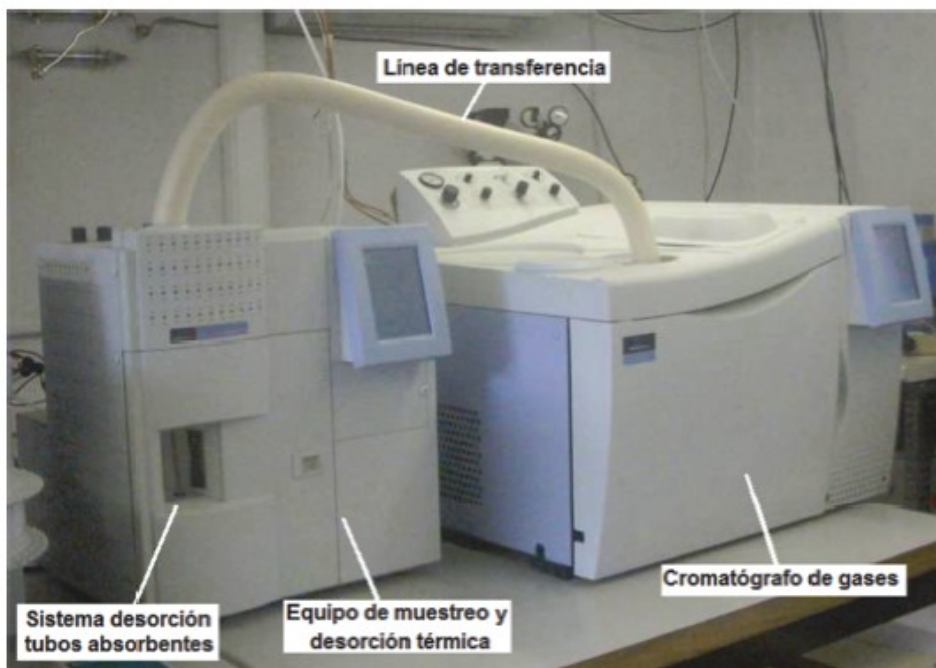


Figura 6.1. Sistema de medida y análisis de COV tóxicos y precursores de ozono instalado en la estación de fondo rural de Valderejo (Álava)

El equipo junto con todo el equipamiento auxiliar necesario para su correcto funcionamiento semi-automático, está instalado en una caseta de intemperie, al lado de la Estación Valderejo de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, en las proximidades del Centro de Interpretación del Parque Natural, en la localidad de Lalastra (Álava) (Gómez et al., 2018).

Para el control de datos cromatográficos, este sistema cuenta con un software TotalChrom. Los equipos de muestreo están en Valderejo analizando continuamente; por lo tanto, se controla el funcionamiento desde la Escuela de Ingeniería de Bilbao, vía control remoto (Ramón, J.D., 2014).

Con estas condiciones cada análisis se completa en 47,8 min. Los gases usados en el proceso de análisis de la muestra son: helio (gas portador), hidrógeno (mantiene llama FID encendida) y aire cero (utilizado por los detectores FID).

6.1.3.4. Metodología utilizada en las redes de la Unión Europea

No existe información sobre el método analítico utilizado en todas las estaciones que reportan datos de concentraciones de COV en las redes europeas, y ésta se encuentra dispersa entre el epígrafe “métodos de medida y técnicas de análisis”. Respecto a la información referente a métodos de medida, ésta se ha obtenido del flujo de datos D, en el que se especifica entre otros el régimen de medidas, equipo y metodología de medidas y técnica de análisis. Además, destacar que solo existe información detallada para 1,3-butadieno, 1,2-dicloroetano y benceno. Como el 1,2-dicloroetano no es uno de

los compuestos seleccionados en esta Tesis tan sólo se incluye a continuación la información detallada para el 1,3-butadieno y el benceno.

Para el caso del 1,3-butadieno, solo 17 estaciones reportan los equipos de medida, entre los que se encuentran los siguientes: CHROMATOTEC airmOzone, Environnement VOC71M, Perkin Elmer Clarus 500 y SYNTECH SPECTRAS CG 955. Respecto a la metodología de medida, en la tabla 6.2 se puede observar que de las 45 estaciones que reportan datos de concentración de 1,3-butadieno, solo 25 reportan la metodología de medida, siendo el método analítico CG-FID el más utilizado.

Tabla 6.2. Metodología de medida empleada en las estaciones europeas para 1,3-butadieno.

Metodología de medida para 1,3 butadieno	Nº de estaciones
GC-FID	20
GC-MS	4
GC-PID	1
Total con información de metodología	25
Total reportado	45
% de estaciones con información sobre metodología	55,56

En la tabla 6.3. se puede observar que el régimen de medidas más empleado en las estaciones europeas que reportan datos de concentración de benceno, es el de recogida de información en continuo. Durante la recopilación de datos, es de destacar que se han encontrado 96 registros repetidos (la latitud, longitud y la altura son iguales), con registros iguales a los registros originales, salvo por la dirección de la calle, en la que también se especifica un código adicional.

Tabla 6.3. Régimen de medidas empleado en las estaciones europeas para benceno.

Régimen de medidas para benceno	Nº de estaciones
Recogida de información en continuo	1315
Recogida de información periódica	10
En blanco	129
Total general	1454

Respecto a la metodología de análisis de benceno, en la tabla 6.4 se puede observar que la cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Llama (CG-FID) es la más utilizada, aunque la cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (CG-MS) también tiene un uso amplio. En el apartado otros, de la Tabla 6.4, se han incluido las estaciones que no especifican método de medición, así como otros sistemas de medición más residuales.

Tabla 6.4. Metodología de medida empleada en las estaciones europeas para benceno.

Metodología de medida para benceno	Nº de estaciones
GC-FID	565
GC-MS	280
GC-PID	205
Cromatografía de gases	53
Otros	351
Total con información de metodología	1103
Total reportado	1454
% de estaciones con información sobre metodología	75,86

6.1.3.5. Metodología utilizada en las redes de Estados Unidos

Las agencias de monitorización americanas, tanto estatales como locales, tienen que recoger y reportar las medidas de estaciones de monitorización para evaluación fotoquímica (en inglés Photochemical Assessment Monitoring Station, PAMS) situadas en núcleos de más de un millón de habitantes. Esta monitorización tiene que cubrir, al menos, los meses de junio, julio y agosto (Illinois EPA, 2017). Así, existe un gran número de estaciones PAMS que miden ozono y sus precursores, NO_x y COV.

De las ciudades seleccionadas para el análisis comparativo algunas utilizan *canister* para la toma de muestras, como por ejemplo, Nueva York (DEC, 2017), Dallas, San Antonio, Phoenix y La Grande, Oregón. Los canister suelen ser de acero inoxidable pasivados y con anterioridad al monitoreo tienen una presión interior mucho menor que la presión atmosférica. Utilizando esta diferencia de presión, el aire ambiente pasa al canister cuando se abre una de las válvulas del sistema, y con un sistema de control de flujo, se consigue que el aire entre al canister a una velocidad constante, durante el periodo de recogida de muestra. Al final de periodo de muestreo, que suele ser de 24 horas, la válvula se cierra automáticamente impidiendo que entre aire al canister (NMP, 2014). En estas estaciones se toma una muestra de 24 horas cada 6 días y luego se analiza en laboratorio por cromatografía de gases.

En algunos casos, como el de San Diego, la toma de muestras se realiza por cartuchos (APCD, 2016). En otros casos, las mediciones se basan en promedios horarios mediante cromatógrafos automáticos de gases (AutoGC, Automated Gas Chromatography) como en el caso de las estaciones de Chicago y Houston (Illinois EPA, 2018).

Cada muestra se analiza con CG-MS, operando en el modo SIM (Selected Ion Monitoring), o con detección por ionización por llama (CG-FID) (NMP, 2014).

6.1.4. MEDIDA DE FORMALDEHIDO

Algunos COV presentan características químicas que dificultan en gran modo su medición mediante los sistemas tradicionales. Este es el caso del formaldehído que no puede ser analizado, ni por la metodología de medida de las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, ni por las de las unidades móviles, ni por la de la estación rural de fondo de Valderejo.

Así, la información de que se dispone para este contaminante consiste en varias campañas puntuales, una de ellas realizada en el Parque Natural de Valderejo, (de Blas *et al.*, 2019), en el verano del 2016, utilizando un analizador continuo y automático AL4021 HCHO-analyzer, de la casa Aero Laser, Garmisch-Partenkirchen.

En esta campaña se midió el HCHO en continuo durante 81 días del verano del 2016 (N = 6722, media: 1,42 ppbv) utilizando el citado analizador AL4021 HCHO-analyzer. En áreas de fondo rural el formaldehído tiene su importancia por su abundancia y por su reactividad química al estar directamente relacionado con los procesos de formación de ozono troposférico. La detección de HCHO en aire ambiente está basada en la reacción de Hantzsch: en la que el HCHO del aire ambiente es transferido primero a fase líquida y después combinado con acetona y amonio para producir 3,5-diacetil-1.3-dihidrolutidina (DDL). La DDL excitada a una longitud de onda de 410 nm, emite fuerte fluorescencia sobre 510 nm y ésta es detectada por un fotomultiplicador.

El analizador se programó para realizar mediciones de 5 minutos y la respuesta fue lineal a rango habitual de HCHO en aire ambiente (de 0,1 ppbv a 3 ppmv), con un límite de detección de 0,1 ppbv. El sistema se operó en continuo durante un periodo de 5 días, tras lo cual se reponían los reactivos. La calibración interna de gases se llevó a cabo una vez al día utilizando un tubo de permeación, y para la calibración tras el suministro de reactivos se utilizó un estándar líquido (almacenado en condiciones controladas de 4 °C). Se chequeó la estabilidad de la solución calibrada in situ utilizando el voltaje de la señal de la calibración de gas diaria (N=81, coeficiente de variación = 5,7%) y se confirmó valorándolo con solución estándar (de Blas *et al.*, 2019).

Para caracterizar mejor el proceso fotoquímico, la base de datos se completó con mediciones horarias de 63 COV, en la estación de fondo rural (CG-FID) del Parque Natural de Valderejo, y de otros contaminantes atmosféricos habituales, así como de datos meteorológicos medidos en la estación Valderejo de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV.

6.2. TRATAMIENTO DE DATOS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA CAPV (2013-2016)

Para esta tesis se han recopilado promedios de concentración horarios de Compuestos Orgánicos Volátiles medidos entre 2013 y 2016, en diversas estaciones fijas urbanas, industriales y mixtas, en las estaciones móviles de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, así como en la estación de fondo rural de Valderejo (Álava), perteneciente al Grupo de Contaminación Atmosférica de la Escuela de Ingeniería de Bilbao, GIA UPV/EHU, y en las campañas de medida de formaldehído atmosférico realizadas por el GIA UPV/EHU.

El objetivo es establecer los niveles habituales de COV en diferentes puntos del País Vasco, y estudiar su evolución en los últimos años, para lo cual es imprescindible realizar previamente un exhaustivo control de calidad de datos.

6.2.1. CONTROL DE CALIDAD Y VALIDACIÓN DE DATOS

A continuación, se detalla el proceso de control de calidad y validación llevado a cabo a las series anuales de datos horarios de BTEX medidos entre 2013 y 2016 (ver tabla 5.1), en las nueve estaciones fijas de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV. El detalle de los BTEX medidos en cada estación, la cobertura espacial y temporal de las medidas, así como el emplazamiento de cada estación, se puede consultar el apartado 5.1.1 de esta tesis.

Para los años 2013 y 2014, el proceso de control de calidad de datos se ha centrado en las series anuales, con datos horarios de BTEX que se han recopilado de la base de datos obtenida de Open Data Euskadi, cuya cobertura espacial y temporal se discutió en el apartado 5.1.1. Así, se ha realizado un primer control, a partir de los archivos de promedios horarios, filtrando tres tipos de registros: Registros con valores negativos, registros con valores entre 5 y 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y registros superiores a 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para su estudio en detalle.

Se han constatado algunas situaciones a tener en cuenta, tales como:

- Existencia de valores negativos: por ejemplo, en Munoa el día 10/09/2013 se reportan valores negativos de benceno a las 2:00, 4:00, 11:00 y 13:00 horas.
- Valores muy elevados y sostenidos en el tiempo: por ejemplo, en Avenida Gasteiz del 03/05/2013 a 07/05/2013 en el que se observan datos relativamente constantes de benceno, tolueno y *o*-xileno de aproximadamente 77, 100 y 231 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
- Existencia de picos que se repitan con una cadencia determinada. Un ejemplo de esta problemática es el pico de promedio horario de benceno

que se repite desde las 12:00 del día 24/04/2013 al 28/04/2013 en Mazarredo.

- Repetición de picos similares para los 3 contaminantes: por ejemplo, en la estación de Easo se observan valores altos precedidos y seguidos de valores bajos para el benceno, *o*-xileno y tolueno. Además, estos valores elevados se repiten cada ciertas horas. En efecto, del 20/02/2013 al 21/02/2013 se observan picos similares (benceno $52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, *o*-xileno $71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, tolueno $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).
- Datos iguales para el *o*-xileno y *m&p*-xileno durante el mismo periodo: como por ejemplo en Abanto en 2014. Esto hace sospechar que se trata o bien del mismo isómero del xileno o que se trata de la mezcla de varios isómeros o de los tres a la vez.
- Valores que presentan una frecuencia muy elevada en las medias horarias de un determinado año. Por ejemplo, en Avenida Gasteiz, durante el 2014, se repiten los siguientes promedios horarios 1.336 datos 0 de benceno (17,74%), 520 para el tolueno (6,85%), 2.351 para el etilbenceno (31,17%) y 918 para el *o*-xileno (12,25%). En este último caso no se han eliminado los valores ya que no se tiene constancia de que se trate de un error, aunque sí parecen datos a considerar con precaución.

En el Anexo I (valores eliminados) se recogen todas las incidencias observadas. En el Anexo II se recogen aquellos valores que se repiten con una frecuencia muy elevada, aunque estos valores no se han eliminado por las razones antes indicadas.

En una segunda fase de control de calidad, se ha realizado un estudio de histogramas de frecuencia de datos para detectar aquellas distribuciones anómalas. Algunas de las situaciones anómalas que se han observado suponen el desplazamiento de la línea base con valores ausentes por debajo de un valor determinado (ver figuras 6.2 y 6.3).



Figura 6.2: Histograma de frecuencias para el benceno en la estación de Easo 2013.

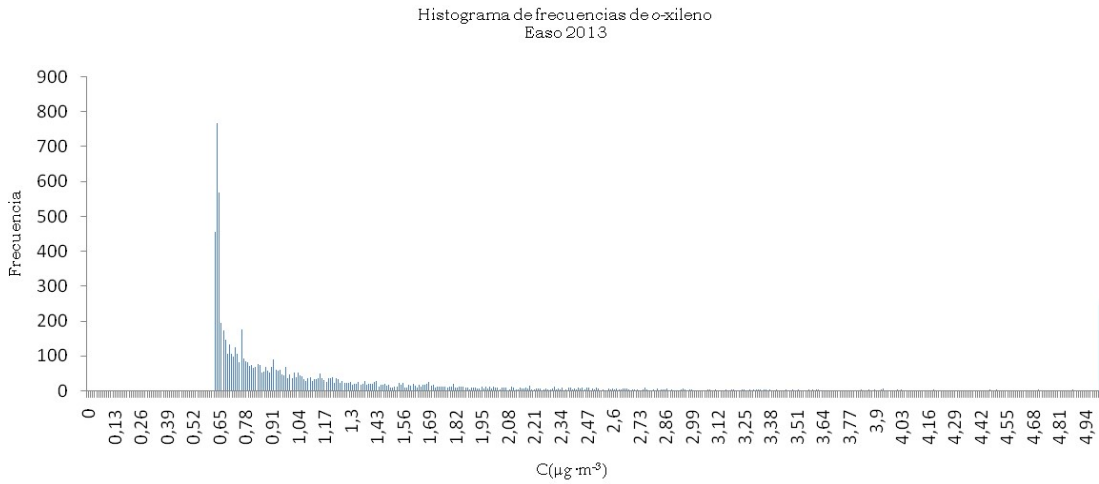


Figura 6.3 Histograma de frecuencias para el o-xileno en la estación de Easo 2013.

Otra de las anomalías observadas es la frecuencia muy elevada de un determinado valor, hecho que se constata para varios contaminantes y años (ver figuras 6.4, 6.5 y 6.6).

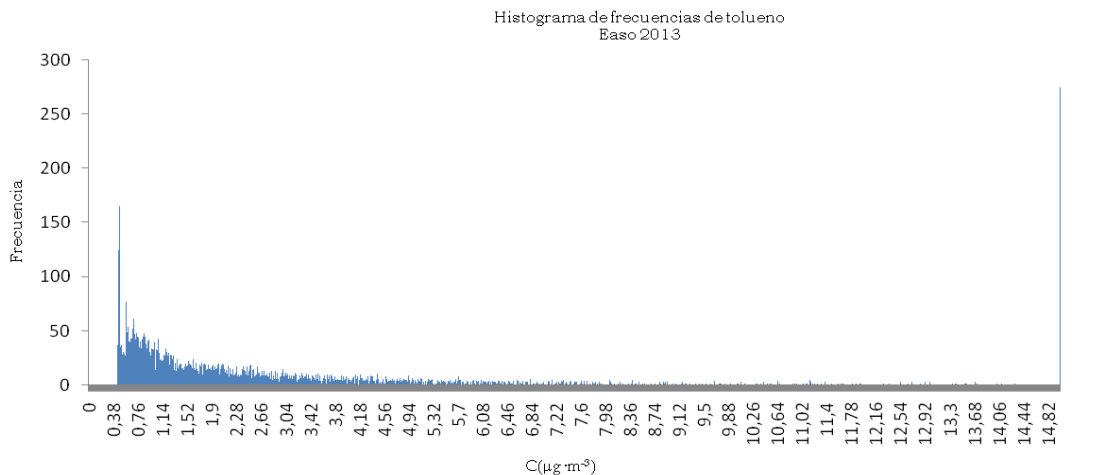


Figura 6.4 Histograma de frecuencias para el tolueno en Easo 2013.

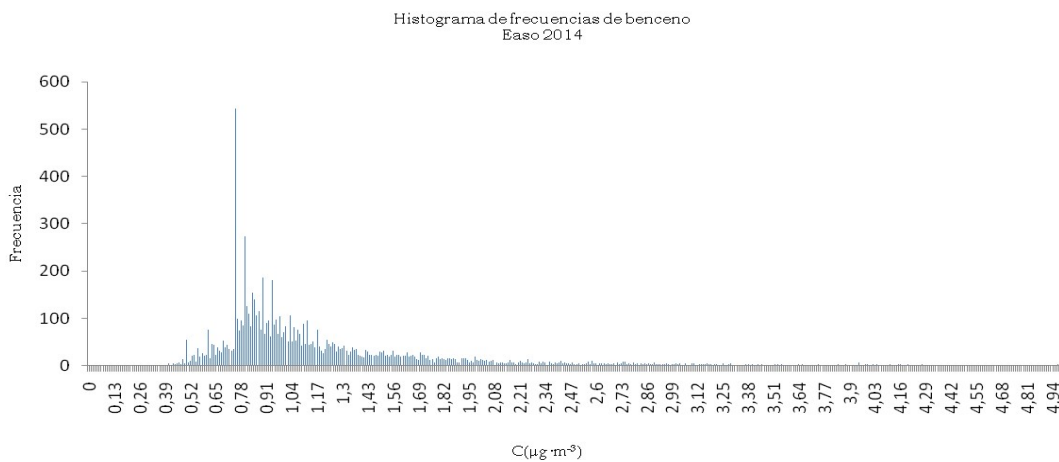


Figura 6.5 Histograma de frecuencias para el benceno en Easo 2014.

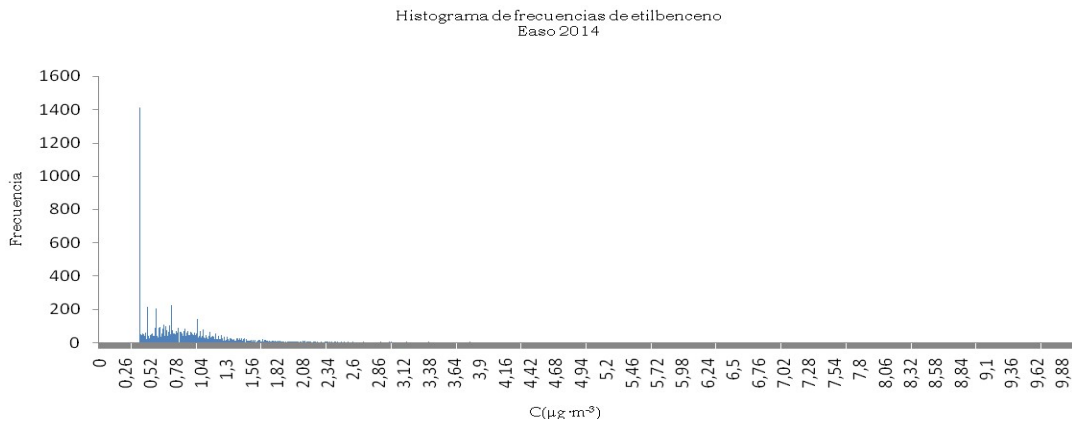


Figura 6.6 Histograma de frecuencias para el etilbenceno en Easo 2014.

Eliminar los promedios horarios cuestionables tiene, en algunos casos, un claro impacto en las estadísticas anuales. Por ejemplo, en el caso de Avenida Gasteiz los promedios anuales del 2013 cambian significativamente (ver tabla 6.5).

Tabla 6.5 Estadísticas anuales de Avenida Gasteiz con datos sin corregir y corregidos.

AVENIDA GASTEIZ 2013 VALIDACION	Benceno		Tolueno		o-xileno	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	162,00	4,86	191,50	82,92	236,76	56,35
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3,51	0,09	5,01	0,93	8,12	1,02
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,00	0,00	0,29	0,27	0,17	0,15
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,09	0,08	0,90	0,79	0,76	0,64
Percentil 95	1,10	0,39	8,47	3,94	11,39	4,94
N	3.394	3.257	3.394	3.270	3.394	3.270
%	38,74	37,18	38,74	37,33	38,74	37,33
Desviación estándar	18,44	0,24	22,64	2,65	38,76	3,11
Varianza	340,19	0,06	512,35	7,01	1502,23	9,68

Así, se ha optado por trabajar con la base de datos corregida, es decir, la base de datos final validada con la que se trabajará en los siguientes apartados. Esta corrección se observa también en la representación gráfica por horas de un día promedio en la estación urbana de Avenida Gasteiz (Álava), para el 2013. En el caso de dejar los valores sin corregir, la gráfica resultante no es coherente con los patrones habituales de una estación urbana, ya que se observan promedios de o-xileno con valores superiores a tolueno las 24 horas del día, sin que se detecte la importante influencia del tráfico (ver figura 6.6).

En cambio, una vez que se eliminan los registros enumerados anteriormente, con la base de datos final validada, la gráfica de evolución de día promedio que se obtiene refleja un patrón de estación urbana, donde se observa un

importate pico de mayores concentraciones, coincidente con la entrada del tráfico a primeras horas de la mañana a la ciudad (ver figura 6.7).

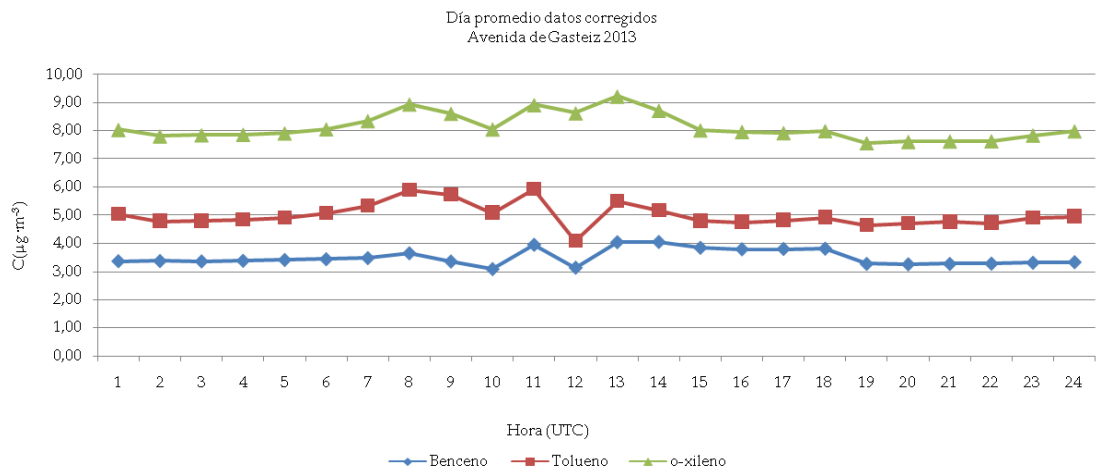


Figura: 6.7. Avenida Gasteiz: evolución de día promedio anual (2013) sin corregir datos.

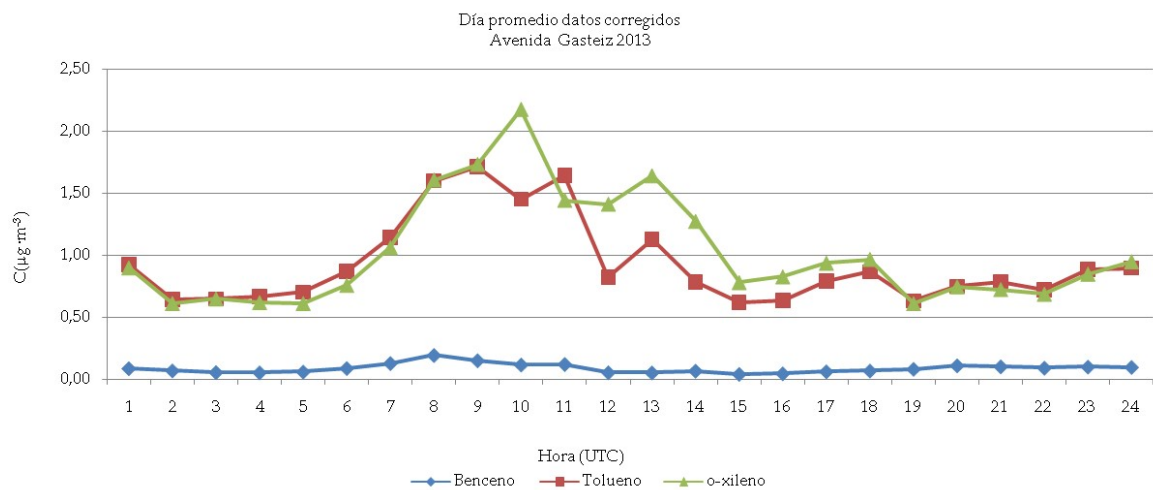


Figura: 6.8. Avenida Gasteiz evolución de día promedio anual (2013) con datos corregidos.

Debido al elevado número de registros con valor igual a cero identificados durante el proceso de control de calidad y validación de datos, que se repiten inusualmente, se ha considerado la posibilidad de eliminar esos registros 0 de la base de datos final validada. Se ha comprobado que si se eliminaran los registros con valor igual a cero la concentración promedio anual sería más elevada, como por ejemplo en el caso de Avenida Gasteiz 2013 (ver tabla 6.6). En muchos otros casos apenas se observa modificación, entre la base de datos final validada y con los valores 0 corregidos, como por ejemplo en el caso de Abanto 2015 (tabla 6.7).

Finalmente se ha optado por trabajar con la base de datos corregida, incluidos los valores igual a cero, hecho que hay que tener en cuenta al analizar los

datos finales, ya que posiblemente se esté subestimando el riesgo, al calcularlo con las concentraciones promedio anuales más bajas.

Tabla 6.6 Estadísticas anuales de Avenida Gasteiz con datos corregidos y eliminando valores 0

AVENIDA GASTEIZ 2013 VALIDACION	Benceno		Tolueno		o-xileno	
	Corregidos	Corregidos los valores 0	Corregidos	Corregidos los valores 0	Corregidos	Corregidos los valores 0
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	4,86	4,86	82,92	82,92	56,35	56,35
media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,09	0,19	0,93	1,11	1,02	1,32
mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,00	0,08	0,27	0,38	0,15	0,28
n° total horas	8.760	8.760	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,08	0,20	0,79	0,97	0,64	0,95
Percentil 95	0,39	0,70	3,94	4,68	4,94	6,22
N	3.257	1.555	3.270	2.736	3.270	2.523
%	37,18	17,75	37,33	31,23	37,33	28,80
Desviación estándar	0,24	0,31	2,65	2,86	3,11	3,49
Varianza	0,06	0,10	7,01	8,18	9,68	12,15

Tabla 6.7 Estadísticas anuales de Abanto (2015) con datos corregidos y eliminando registros 0.

ABANTO 2015 VALIDACION	Benceno		Tolueno		o-xileno	
	Corregidos	Corregidos los valores 0	Corregidos	Corregidos los valores 0	Corregidos	Corregidos los valores 0
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	12,62	12,62	71,28	71,28	62,73	62,73
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,53	0,53	2,02	2,02	1,00	0,98
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,38	0,38	0,70	0,70	0,28	0,28
N° total horas	8.760	8.760	8.760	8.760	8.760	8760,00
Percentil 75	0,69	0,69	2,58	2,57	1,05	1,04
Percentil 95	1,41	1,40	7,72	7,71	4,35	4,30
N	7.624	7.617	7.624	7.617	7.624	7605,00
%	87,03	86,95	87,03	86,95	87,03	86,82
Desviación estándar	0,49	0,49	3,35	3,35	2,36	2,25
Varianza	0,24	0,24	512,35	11,21	5,55	5,07

Para los datos de 2015 y 2016, además de los archivos con promedios horarios de concentraciones de BTEX, el control de calidad se ha apoyado en los datos de contaminantes convencionales y meteorológicos recopilados y discutidos en el apartado 5.1.1, así como en la serie de metadatos o datos auxiliares que facilitan y apoyan este control, como son el tipo de entorno en el que se ubica, posición relativa de los principales focos industriales próximos, principales vías de circulación de vehículos en su entorno, etc. Aunque algunos metadatos están disponibles a través de la web de la Red, los que no se recopilan de forma rutinaria también se han tenido en cuenta.

Así, se han representado gráficamente las series temporales de promedios horarios, para cada mes, de todos los parámetros. Mediante estos gráficos mensuales se pueden analizar con resolución suficiente las series de datos horarios en cada estación, ver inconsistencias entre parámetros y/o entre estaciones, etc. (Gómez *et al.*, 2018)

En la parte superior de cada gráfico mensual se han representado los promedios horarios de BTEX disponibles y en la parte inferior de CO, ya que de cara a establecer el posible origen de los BTEX puede resultar de gran utilidad observar la correlación entre dichos parámetros. Es de esperar que sea alta cuando el origen sea principalmente el tráfico rodado. Además, se han representado gráficos mensuales para cada estación, con el resto de promedios horarios de los parámetros disponibles que se consideran relevantes de cara al papel de los BTEX como precursores de ozono, principalmente los óxidos de nitrógeno, el ozono y la materia particulada. En algunos casos se ha representado también el SO₂, porque puede dar información adicional importante sobre el origen de los contaminantes en algunos entornos (Gómez, *et al.*, 2018). Así, a modo de ejemplo, en las figuras 6.9. y 6.10. se presentan las series temporales de promedios horarios de BTEX, CO, NO_x y partículas en enero de 2015 de la Avenida Gasteiz. En la figura 6.9 puede apreciarse que la mayoría de los picos de BTEX correlacionan entre sí y con el CO, lo cual indica que su origen principal es el tráfico (Gómez, *et al.*, 2018).

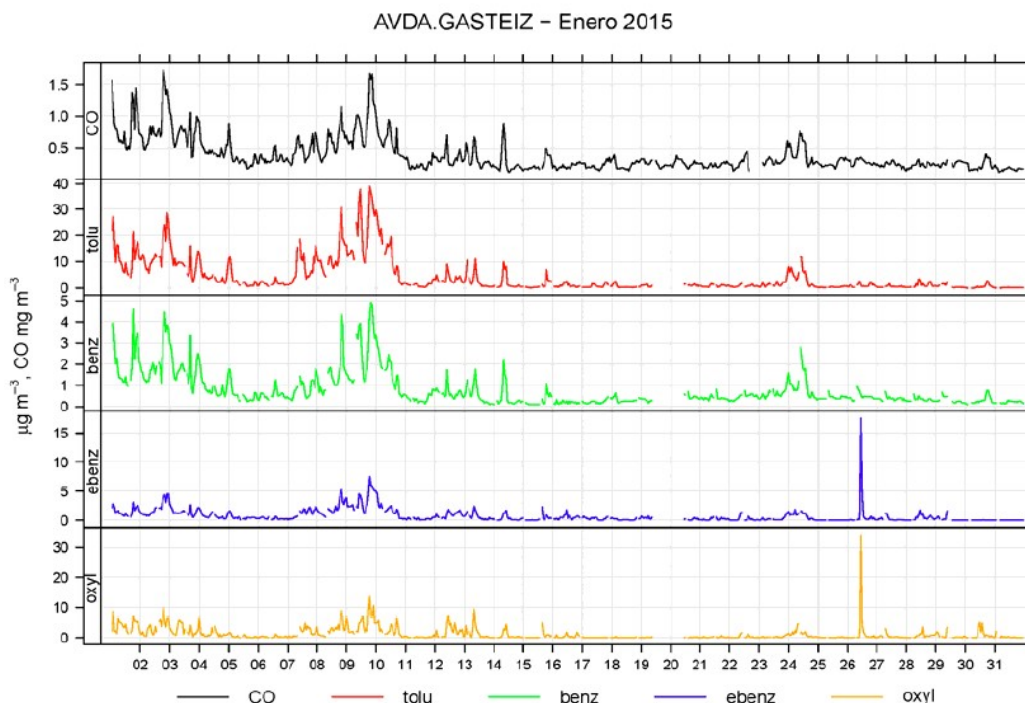


Figura 6.9. Avenida Gasteiz promedios horarios de BTEX y CO del mes de enero (2015).

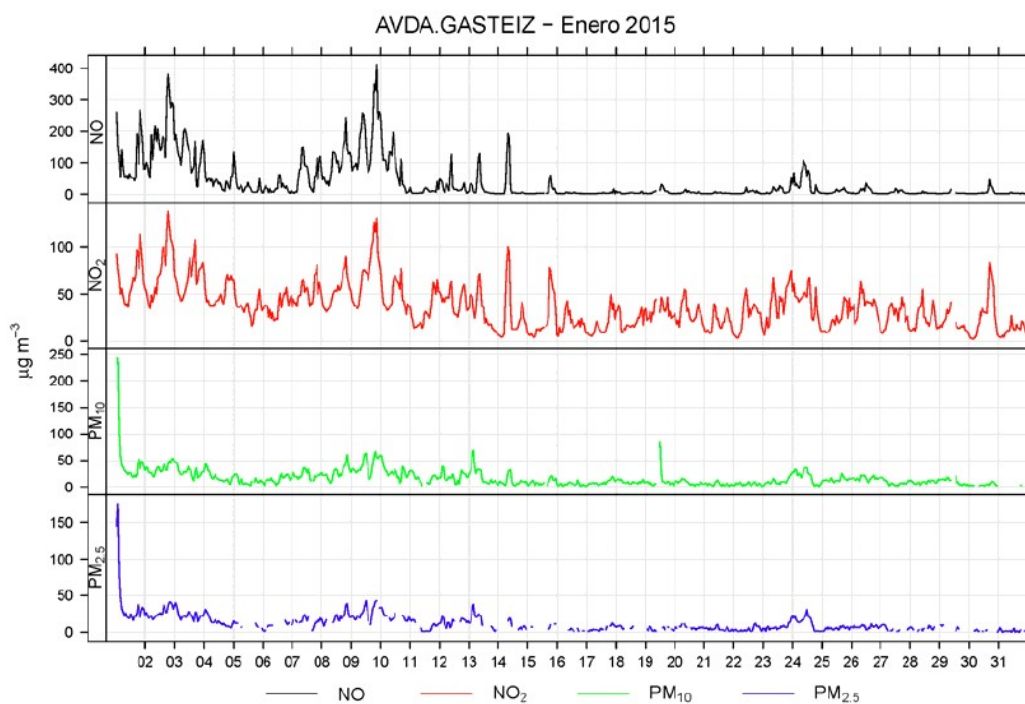


Figura 6.10. Avenida Gasteiz promedios horarios de NOx y partículas del mes de enero (2015).

Se han calculado y representado, asimismo, las rosas de viento anuales de cada emplazamiento, para 2015 y 2016. Esto permite ver si los datos meteorológicos son consistentes y, comparándolos año con año, ver si los diagramas polares bivariados que se presentarán a continuación resultan coherentes. En el caso de las estaciones que miden BTEX, pero no miden parámetros meteorológicos, se han empleado los de la estación más próxima con datos meteorológicos disponibles. Así, los datos meteorológicos de Avenida Gasteiz son los de la estación de Farmacia, los de Mazarredo son los de Feria, los de Las Carreras son los de Muskiz y los de Easo son los de Puyo (Gómez *et al.*, 2018).

En la figura 6.11. se presentan, como ejemplo, las rosas de viento de Beasain para los años 2015 y 2016. Puede apreciarse la gran similitud en la forma que se mantiene de un año a otro. Esto es lo esperado, ya que grandes diferencias harían sospechar de problemas en los datos de partida (Gómez *et al.*, 2018).

Se han calculado y representado también los diagramas polares bivariados anuales y estacionales para cada contaminante, de los que se muestra un ejemplo en la figura 6.12. (Gómez *et al.*, 2018). Estos gráficos resultan muy útiles para la asignación de fuentes y también para detectar si se da algún valor puntual que “deforme” el gráfico en alguna estación concreta. Sería interesante utilizar estas herramientas como un paso más del control de calidad de datos y, una vez corregidos, hacer una asignación "manual" preliminar de fuentes de los BTEX. En la mayor parte de los casos la fuente es común (tráfico) pero en otros casos se ve que tienen origen diferente: industrial (refinería), actividades cercanas de uso de disolventes, etc. (Gómez *et al.*, 2018).

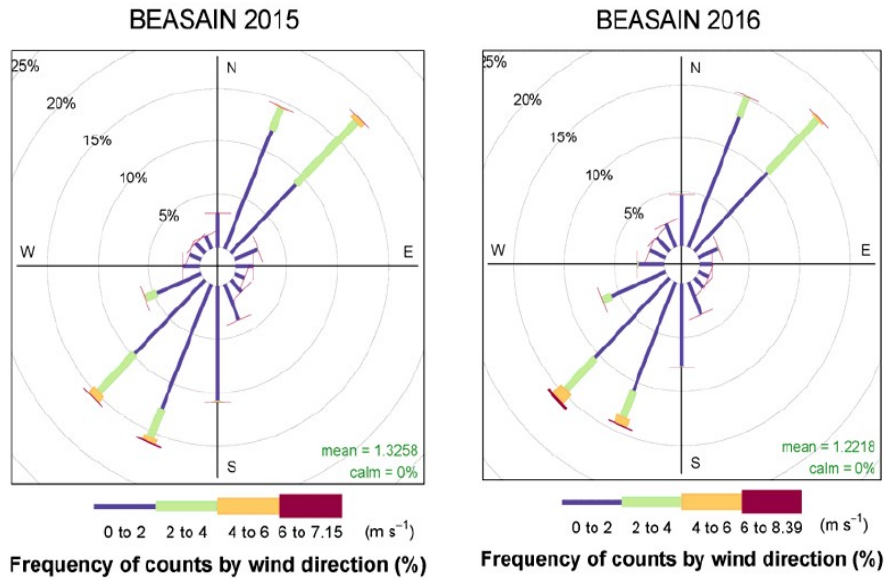


Figura 6.11 ejemplo de las rosas de viento representadas.

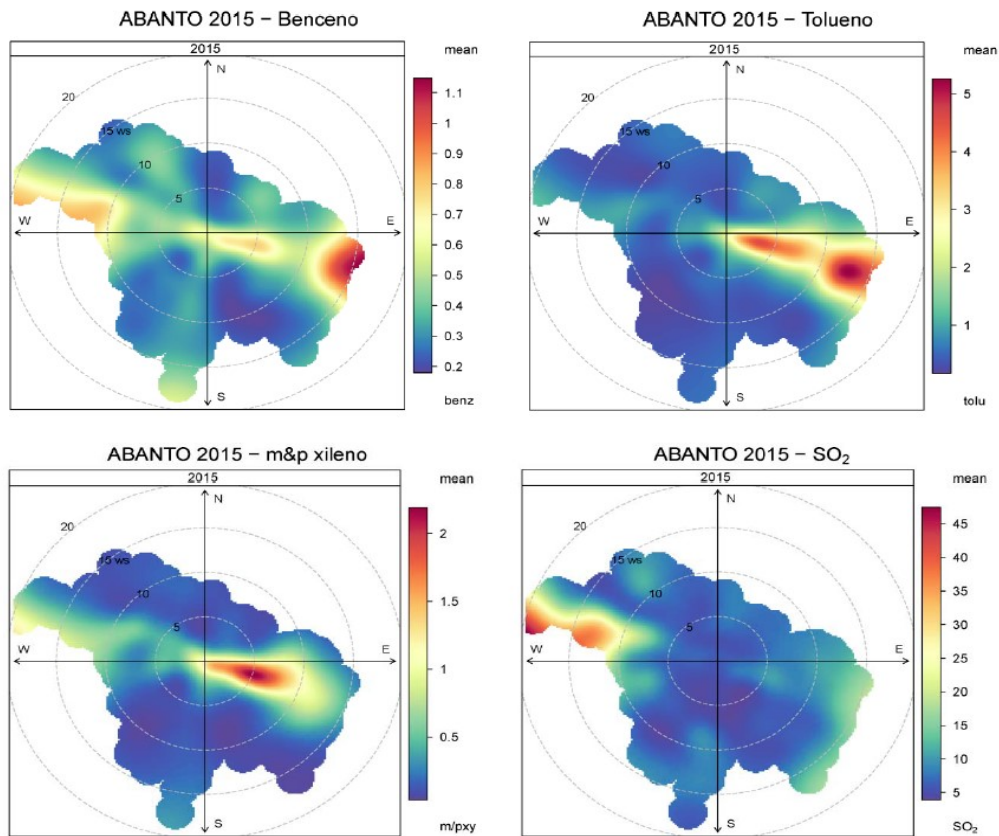


Figura 6.12. Ejemplo de diagramas polares bivariados anuales calculados para benceno, tolueno, m&p-xileno y SO₂ (µg.m⁻³).

A partir del análisis de todo lo anterior, y de una revisión minuciosa de los datos, puede indicarse que:

- La asignación de los nombres de los compuestos plantea algunas dudas, ya que en algunas estaciones el compuesto indicado como *o*-xileno no parece ser dicho compuesto. Tiene que tratarse de *m&p*-xileno o de xilenos totales.
- Algunos problemas en las series de datos observadas no pueden corregirse "manualmente" (por ejemplo las derivas de las líneas de base, picos sospechosos pero que no son imposibles, y no se pueden anular arbitrariamente). Esto también ha observado en los datos del 2013 y 2014 a través de los histogramas de frecuencias.
- Algunos periodos con valores muy bajos, casi constantes, tampoco se pueden anular porque pueden deberse a una pérdida de sensibilidad "transitoria" del equipo, probablemente originada por desplazamientos en los tiempos de retención, lo que hace que se integre la línea de base en vez del pico del compuesto.
- Grandes "picos" o "valles" en las concentraciones.
- Relaciones no habituales entre especies de un mismo tipo de fuente.
- Concentraciones altas aisladas de especies habitualmente poco abundantes. Se han encontrado en muchos casos evidencias de transferencia de gas de calibración en horas después de una calibración, así como valores de calibración que no han sido anulados, ni marcados adecuadamente en la serie temporal.
- Se han detectado, asimismo, relaciones no esperadas entre especies (por ejemplo, falta de alguno de ellos en picos atribuibles a tráfico - porque también hay pico de CO-, el *o*-xileno es mayor que el tolueno, etc.). Relaciones comunes, derivadas tanto de las bases de datos y experiencia propias, como de la bibliografía incluyen:

m&p - xileno > *o*-xileno ó tolueno > benceno

En general, la revisión de las series temporales indica que pueden observarse con suficiente claridad los patrones diarios y semanales esperados y, excepto en los casos señalados anteriormente, las relaciones entre los parámetros siguen los comportamientos esperados, permitiendo diferenciar entre BTEX procedentes de tráfico rodado y de fuentes industriales u otras.

Una vez efectuadas las correcciones, y trabajando con la base de datos final validada, los gráficos finales no cambian excesivamente. Los estadísticos generales tampoco lo hacen, tal como puede comprobarse en el siguiente apartado.

6.2.2. BASE DE DATOS VALIDADA

Finalizado el control de calidad y validación de datos de las estaciones de medida de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, con concentraciones promedio horarias de BTEX entre los años 2013 y 2016, se ha confeccionado una tabla para cada estación de medida, con el número de registros no disponibles y el porcentaje de datos que esto supone. Así, en cada tabla NA indica el número de registros no disponibles, para cada año, estación de medida y compuesto. Entre paréntesis se indica este dato en porcentaje.

Se han incluido también el número de registros no disponibles de contaminantes convencionales como monóxido de carbono (CO), o en su defecto monóxido de nitrógeno (NO), para tener una referencia del porcentaje de datos perdidos de contaminantes convencionales que también se miden en algunas estaciones.

El porcentaje de datos perdidos es muy variable y obedece a múltiples motivos. En general, en todas las estaciones se dispone de un porcentaje de datos por encima del 75% excepto para el *o*-xileno en Abanto en 2013 y 2014 (tabla 6.8), para todos los BTEX en Avenida Gasteiz en el año 2013, y para benceno, tolueno y *o*-xileno en el año 2016 (tabla 6.9), para etilbenceno en Easo en el año 2016, ya que tras corrección solo cuenta con 64% de datos válidos (tabla 6.10), y por último Mazarredo que, para el 2013, contaba en principio con 75,9% de datos disponibles para el benceno, pero tras la corrección el número de datos válidos baja a 72,2%. Asimismo, en 2016 tras la corrección solo se tienen 53,1% de datos válidos de benceno y 66,4% de datos válidos de etilbenceno (tabla 6.11).

Por ello, los promedios que se originan en esas ocasiones, así como los cálculos que se realizan a partir de los mismos, hay que considerarlos con la debida precaución.

Tabla 6.8. Número de datos no disponibles de Abanto

ABANTO	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	1896 (21,6)	1897 (21,6)	109 (1,2)	85 (1,0)	1136 (13,0)	1143 (13,1)		
Tolueno	1896 (21,6)	1896 (21,6)	109 (1,2)	85 (1,0)	1136 (13,0)	1143 (13,1)		
Etilbenceno								
<i>m&p</i> -xileno			109 (1,2)	85 (1,0)	1136 (13,0)	1155 (13,2)		
<i>o</i> -xileno	2315 (26,4)	2315(26,4)	4933 (56,3)	4933 (56,3)				
NO	241 (2,7)	241 (2,8)	80 (0,9)	56 (0,6)	107 (1,2)	107 (1,2)		

Sombreados en color aquellos valores con n^a de datos no disponibles superior al 25%

Tabla 6.9. Número de datos no disponibles de Avenida Gasteiz

AVENIDA GASTEIZ	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	5366 (61,3)	5501 (62,8)	1229 (14,0)	1255 (14,3)	1148 (13,1)	1155 (113,2)	2601 (29,6)	2671 (30,4)
Tolueno	5366 (61,3)	5486 (62,6)	1173 (13,4)	1198 (13,6)	1152 (13,1)	1160 (13,2)	2345 (26,7)	2464 (28,1)
Etilbenceno			1217 (13,9)	1243 (14,2)	1172 (13,4)	1359 (15,5)	1843 (21,0)	2195 (25,0)
m&p-xileno								
o-xileno	5366 (61,3)	5486 (62,6)	1265 (14,4)	1290 (14,7)	1170 (13,4)	1361 (15,5)	3081 (35,1)	3161 (36,0)
CO	8082 (92,3)	8082 (92,3)	304 (3,5)	328 (3,74)	202 (2,3)	202 (2,3)	311 (3,5)	383 (4,4)

Sombreados en color aquellos valores con n^a de datos no disponibles superior al 25%

Tabla 6.10. Número de datos no disponibles de Beasain

BEASAIN	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	1939 (22,1)	1968 (22,47)	1229 (14,0)	1255 (14,3)	134 (1,5)	172 (2,0)	305 (3,5)	308 (3,5)
Tolueno	1938 (22,1)	1967 (22,45)	1173 (13,4)	1198 (13,6)	262 (3,0)	298 (3,4)	495 (5,7)	496 (5,7)
Etilbenceno			1217 (13,9)	1243 (14,2)	430 (4,9)	795 (9,1)	358 (4,1)	359 (4,1)
m&p-xileno								
o-xileno			1265 (14,4)	1290 (14,7)				
CO	2176 (24,8)	2176 (24,84)	304 (3,5)	328 (3,74)	85 (1,0)	85 (1,0)	101 (1,2)	101 (1,2)

Tabla 6.11. Número de datos no disponibles de Easo

EASO	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	689(7,9)	889(10,2)	1025(11,7)	1034(11,8)	929 (10,6)	941 (10,7)	846 (9,6)	1672 (19,0)
Tolueno	679(7,8)	879(10,0)	1048(12,0)	1057(12,1)	849 (9,7)	940 (10,7)	913 (10,4)	1586 (18,1)
Etilbenceno			1036(11,8)	1045(11,9)	928 (10,6)	943 (10,8)	831 (9,5)	3058 (34,8)
m&p-xileno								
o-xileno	689(7,9)	889(10,1)	1047(12,0)	1055(12,0)	937 (10,7)	947 (10,8)	906 (10,3)	1042 (11,9)
NO (2013)/ CO(resto)	8270(94,4)	8294(94,7)	1137(13,0)	1161(13,2)	358 (4,1)	358 (4,1)	415 (4,7)	439 (5,0)

Sombreados en color aquellos valores con n^a de datos no disponibles superior al 25%

Tabla 6.12. Número de datos no disponibles de Las Carreras

LAS CARRERAS	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno							160 (2,3)	179 (2,6)
Tolueno							159 (2,3)	178 (2,6)
Etilbenceno								
m&p-xileno							159 (2,3)	178 (2,6)
o-xileno								
CO								

Tabla 6.13. Número de datos no disponibles de Mazarredo

MAZARREDO	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	2112 (24,1)	2434 (27,8)	597(6,8)	619 (7,1)	1176 (13,4)	1191 (13,6)	3398 (44,1)	3609 (46,9)
Tolueno	2112 (24,1)	2111 (24,1)	596 (6,8)	618 (7,0)	1110 (12,7)	1123 (12,8)	1041 (13,5)	1156 (13,2)
Etilbenceno			615 (7,0)	637 (7,3)	1214 (13,9)	1243 (14,2)	2370 (30,8)	2588 (33,6)
<i>m&p-xileno</i>								
<i>o-xileno</i>	2112 (24,1)	2126 (24,3)	596 (6,8)	618 (7,0)	1115 (12,7)	1144 (13,1)	1180 (15,3)	1154 (15,0)
CO	3092 (35,3)	3091 (35,3)	447 (5,1)	471 (5,4)	257 (2,9)	257 (2,9)	189 (2,5)	189 (2,5)

Tabla 6.14. Número de datos no disponibles de Munoa

MUNOA	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	1489 (17,0)	1667 (19,0)	1514 (17,3)	1514 (17,3)	1051 (12,0)	1320 (15,1)	1473 (19,2)	1553 (20,2)
Tolueno	1489 (17,0)	1584 (18,1)	1422 (16,23)	1422 (16,2)	1133 (12,9)	1168 (13,3)	1564 (20,3)	1644 (21,3)
Etilbenceno			1514 (17,3)	1514 (17,3)	1064 (12,1)	2108 (24,1)	1472 (19,1)	1728 (22,4)
<i>m&p-xileno</i>								
<i>o-xileno</i>	1484 (17,0)	1607 (18,3)	1502 (17,1)	1502 (17,1)	1301 (14,9)	1995 (22,8)	1471 (19,1)	1553 (20,2)
CO	3092 (35,3)	3091 (35,3)	447 (5,1)	471 (5,4)	257 (2,9)	257 (2,9)	189 (2,5)	189 (2,5)

Tabla 6.15. Número de datos no disponibles de San Julián.

SAN JULIAN	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	95 (1,1)	200 (2,28)	1081 (12,3)	1105 (12,6)	360 (4,1)	451 (5,1)	95 (1,1)	138 (1,6)
Tolueno	95 (1,1)	200 (2,28)	1152 (13,2)	1176 (13,4)	420 (4,8)	456 (5,2)	109 (1,2)	152 (1,7)
Etilbenceno								
<i>m&p-xileno</i>			1318 (15,0)	1342 (15,3)	400 (4,6)	491 (5,6)	201 (2,3)	244 (2,8)
<i>o-xileno</i>	96 (1,1)	754 (8,61)						
CO	81 (0,9)	81 (0,9)	142 (1,6)	166 (1,9)	114 (1,3)	114 (1,3)	107 (1,2)	107 (1,2)

Tabla 6.16. Número de datos no disponibles de Zelaieta

ZELAIETA	NA (2013)		NA (2014)		NA (2015)		NA (2016)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	1682(19,2)	1764(20,1)	754(8,6)	778(8,9)	638 (7,3)	748 (8,5)	859 (9,8)	891 (10,1)
Tolueno	1682(19,2)	1749(20,0)	768(8,8)	792(9,0)	639 (7,3)	748 (8,5)	876 (10,0)	894 (10,2)
Etilbenceno			755(8,6)	779(8,9)	637 (7,3)	892 (10,2)	876 (10,0)	894 (10,2)
<i>m&p-xileno</i>								
<i>o-xileno</i>	1535(17,5)	1565(17,9)	768(8,8)	792(9,0)	639 (7,3)	750 (8,6)	876 (10,0)	894 (10,2)
CO	134(1,5)	158(1,8)	170(1,9)	194(2,2)	529 (6,0)	529 (6,0)	536 (6,1)	536 (6,1)

6.2.2.1. Concentraciones promedio anuales de BTEX

Para cada estación de medida se ha confeccionado una tabla con los valores de las concentraciones promedio anuales de cada BTEX, calculados con los datos originales obtenidos en Open Data Euskadi (sin corregir), y con los datos de la base final validada (corregidos).

Las diferencias entre los promedios calculados con los datos sin corregir y los datos finales validados, no son muy significativas en la mayoría de los casos, ya que afectan únicamente al segundo decimal, y en contadas ocasiones al primero. El mayor número de excepciones se constatan para el año 2013, en el que se observan diferencias importantes en los promedios anuales de Avenida Gasteiz (tabla 6.18), Easo (tabla 6.20), Mazarredo (tabla 6.22) y Munoa (tabla 6.23).

En el caso de Avenida de Gasteiz la diferencia en promedio es para los tres COV (benceno, tolueno y *o*-xileno) que se miden ese año, ya que tras la validación se eliminan del orden del 1,5% más de datos, los cuales son en general registros muy elevados y constantes en el tiempo. Aunque el número de datos eliminados no es muy elevado, al tratarse de altas concentraciones, esto tiene un impacto importante en el promedio anual. También se observan diferencias significativas por los mismos motivos para estos contaminantes en Easo y Munoa. En caso del benceno en Mazarredo se observan picos aislados de benceno que se repiten con valores bajos previos y posteriores, que no se corresponden con picos en los demás contaminantes, que hacen que la concentración media sin corregir sea tan elevada.

Las excepciones son los datos correspondientes a Easo, 2016 y a Mazarredo 2016. En el primer caso se pasa de 816 datos de benceno eliminados (9,6 %) a 1672 (19 %), con 826 datos eliminados adicionales. Con esto el promedio pasa de ser 1,64 a 0,59 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ lo cual tiene ya una cierta relevancia. Para el etilbenceno, este hecho es todavía más acusado. En Mazarredo 2016, se eliminan únicamente 211 datos adicionales, pero tienen mucho peso, ya que en su mayoría son valores consecutivos idénticos de 159,31 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ agrupados en los meses de septiembre, octubre y noviembre.

Tabla 6.17. Promedios anuales de BTEX en Abanto entre los años 2013-2016.

ABANTO	Promedio 2013 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	0,35	0,35	0,50	0,50	0,53	0,53		
Tolueno	1,39	1,39	2,11	2,12	2,02	2,02		
Etilbenceno								
<i>m&p</i> -Xileno			1,41	1,41	1,00	0,98		
<i>o</i> -Xileno	0,87	0,87	1,30	1,30				
NO	7,57	7,57	7,62	7,68	8,6	8,6		

Tabla 6.18. Promedios anuales de BTEX en Avenida Gasteiz entre los años 2013-2016.

AVENIDA GASTEIZ	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	3,51	0,09	0,24	0,23	0,46	0,45	0,37	0,37
Tolueno	5,01	0,93	1,75	1,74	2,30	2,29	1,38	1,35
Etilbenceno			0,66	0,66	0,43	0,43	0,25	0,26
<i>m&p</i> -Xileno								
<i>o</i> -Xileno	8,12	1,02	2,40	2,40	1,80	1,82	1,93	1,75
CO	294,47	294,47	0,23	232,13	252,8	252,8	210,7	212,5

Sombreados los promedios que varían de forma considerable tras la validación

Tabla 6.19. Promedios anuales de BTEX en Beasain entre los años 2013-2016.

BEASAIN	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	0,66	0,66	0,50	0,50	0,72	0,70	0,84	0,84
Tolueno	4,46	4,46	2,50	2,50	4,32	4,24	2,66	2,66
Etilbenceno			0,82	0,82	1,63	1,65	1,40	1,40
<i>m&p</i> -Xileno								
<i>o</i> -Xileno								
CO	253,57	253,57	252,67	252,27	243,8	243,8	223,5	223,5

Tabla 6.20. Promedios anuales de BTEX en Easo entre los años 2013-2016.

EASO	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	4,35	0,92	1,21	1,20	0,73	0,73	1,64	0,59
Tolueno	7,44	3,44	4,67	4,66	4,71	4,75	3,72	3,96
Etilbenceno			1,08	0,97	0,70	0,70	2,17	0,87
<i>m&p</i> -Xileno								
<i>o</i> -Xileno	6,12	1,43	2,51	2,50	2,65	2,64	1,95	1,88
NO (2013)/CO (resto)	38,16	39,20	328,50	327,64	325,0	325,0	298,3	299,1

Sombreados los promedios que varían de forma considerable tras la validación

Tabla 6.21. Promedios anuales de BTEX en las Carreras entre los años 2013-2016.

LAS CARRERAS	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno							0,93	0,93
Tolueno							2,30	2,30
Etilbenceno								
<i>m&p</i> -Xileno							1,26	1,25
<i>o</i> -Xileno								
CO								

Capítulo 6. Validación y análisis de datos

Tabla 6.22. Promedios anuales de BTEX en Mazarredo entre los años 2013-2016.

MAZARREDO	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	1,78	0,41	0,33	0,33	0,42	0,42	7,2	0,24
Tolueno	2,16	2,16	2,99	2,99	2,22	2,22	1,56	1,51
Etilbenceno			0,44	0,44	0,35	0,32	8,03	0,22
<i>m&p</i> -Xileno								
<i>o</i> -Xileno	1,61	1,58	2,10	2,10	1,46	1,39	1,02	0,88
CO	207,54	207,51	295,89	295,89	317,2	317,2	269,2	269,2

Sombreados los promedios que varían de forma considerable tras la validación

Tabla 6.23. Promedios anuales de BTEX en Munoa entre los años 2013-2016.

MUNOA	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	2,46	0,58	0,30	0,30	0,33	0,33	0,44	0,45
Tolueno	3,37	1,16	1,07	1,07	1,88	1,87	2,25	2,27
Etilbenceno			0,10	0,10	0,42	0,46	0,50	0,51
<i>m&p</i> -Xileno								
<i>o</i> -Xileno	1,41	0,25	0,50	0,50	1,83	1,96	1,92	1,92
CO								

Tabla 6.24. Promedios anuales de BTEX en San Julián entre los años 2013-2016.

SAN JULIAN	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	0,99	1,00	1,03	1,03	0,89	0,89	0,82	0,81
Tolueno	1,32	1,33	1,15	1,15	2,09	2,10	2,02	2,00
Etilbenceno								
<i>m&p</i> -Xileno			0,85	0,85	1,12	1,13	1,08	1,08
<i>o</i> -Xileno	1,19	1,28						
CO	2,50	2,50	2,41	2,41	3,62	3,62	2,93	2,93

Tabla 6.25. Promedios anuales de BTEX en Zelaieta entre los años 2013-2016.

ZELAIETA	Promedio 2013 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2014 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2015 ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Promedio 2016 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos	Sin corregir	Corregidos
Benceno	1,00	0,56	0,38	0,37	0,51	0,52	0,88	0,56
Tolueno	3,05	2,54	2,12	2,11	2,93	2,97	2,63	2,54
Etilbenceno			0,38	0,37	0,62	0,63	0,63	0,51
<i>m&p</i> -Xileno								
<i>o</i> -Xileno	2,01	1,97	1,63	1,62	2,63	2,66	2,31	2,19
CO	199,66	199,66	215,06	214,91	212,7	212,7	218,8	218,8

6.2.2.2. Estadística descriptiva básica de BTEX.

Para analizar con mayor profundidad los datos de las estaciones además del número de datos disponible y los promedios, se ha analizado la estadística básica en cada estación; máximo, mediana, percentil 75, percentil 95, desviación estándar y varianza.

Teniendo en cuenta los datos corregidos de la base final validada, se observa que los máximos horarios presentan gran variación.

Para el benceno los máximos oscilan entre 4,72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zelaieta 2016) y 58,44 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Mazarredo 2013). En el caso del tolueno el máximo horario oscila entre 20,79 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Munoa 2013) y 191,50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Avenida Gasteiz 2015). Los máximos horarios de etilbenceno oscilan entre 6,60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zelaieta 2016) y 113,78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Las Carreras 2016).

No se ha realizado análisis de máximas de *o*-xileno y *m&p*-xileno debido a que existen dudas en cuanto a qué isómero o mezcla de isómeros se está midiendo en cada estación, tal como se discutió en el apartado 5.1.1.

En lo que se refiere a la mediana, en todos los casos (todos los BTEX, para todos los años y estaciones) los valores son menores que el promedio, lo cual indica que se trata de distribuciones que están sesgadas hacia la izquierda.

En cuanto a la desviación estándar, para el benceno, el resultado en general es menor a 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, salvo dos casos: los datos de Mazarredo para el 2013 y San Julián para todos los años. Los datos de tolueno presentan mayor dispersión, y en todos los casos la desviación estándar es superior a 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, llegando hasta 8,61 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en el caso de Beasain 2013. Los datos de etilbenceno presentan una menor dispersión que los de tolueno, pero mayor que las del benceno, con desviaciones estándar que oscilan entre 0,26 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Munoa 2014) y 4,46 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Easo 2014). No se ha realizado comparativa de la desviación estándar para el xileno, por las cuestiones antes mencionadas.

Tabla 6.26 Estadísticas generales de Abanto 2013.

ABANTO 2013 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	16,28	182,44	217,50
Media ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,35	1,39	0,87
Mediana ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,24	0,42	0,17
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,43	1,08	0,53
Percentil 95	0,97	5,09	2,97
N	6.863	6.864	6.445
%	78,34	78,36	73,57
Desviación estándar	0,43	4,17	4,03
Varianza	0,18	17,40	16,24

Tabla 6.27 Estadísticas generales de Abanto 2014.

ABANTO 2014 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	m&p-xileno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	10,02	105,20	70,51	70,51
Media ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,50	2,12	1,41	1,30
Mediana ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,38	0,72	0,44	0,38
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,63	1,95	1,18	0,97
Percentil 95	1,32	8,34	6,24	5,58
N	8.675	8.675	8.675	3.827
%	99,03	99,03	99,03	43,69
Desviación estándar	0,42	3,80	2,84	3,14
Varianza	0,18	14,41	8,06	9,84

Tabla 6.28 Estadísticas generales de Abanto 2015.

ABANTO 2015 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	m&p- Xileno
Máximo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	12,62	71,28	62,73
Media ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,53	2,02	0,98
Mediana ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,38	0,70	0,28
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,69	1,93	0,80
Percentil 95	1,40	7,71	4,30
N	7.617	7.617	7.605
%	86,95	86,95	86,82
Desviación estándar	0,49	3,35	2,25
Varianza	0,24	11,21	5,07

No existen datos de la estación de Abanto a partir del 2015, ya que esta estación fue sustituida por la estación de Las Carreras.

Tabla 6.29 Estadísticas generales de Avenida Gasteiz 2013.

AVENIDA GASTEIZ 2013 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	4,86	82,92	56,35
Media ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,09	0,93	1,02
Mediana ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,00	0,27	0,15
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,08	0,79	0,64
Percentil 95	0,39	3,94	4,94
N	3.257	3.270	3.270
%	37,18	37,33	37,33
Desviación estándar	0,24	2,65	3,11
Varianza	0,06	7,01	9,68

Tabla 6.30 Estadísticas generales de Avenida Gasteiz 2014

AVENIDA GASTEIZ 2014 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	5,55	191,50	107,32	100,00
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,23	1,74	0,66	2,39
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,12	0,52	0,07	0,32
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,29	1,61	0,30	1,44
Percentil 95	0,84	6,83	2,33	9,77
N	7.528	7.585	7.540	7.493
%	85,94	86,59	86,07	85,54
Desviación estándar	0,35	5,77	3,13	7,93
Varianza	0,12	33,27	9,81	62,87

Tabla 6.31 Estadísticas generales de Avenida Gasteiz 2015.

AVENIDA GASTEIZ 2015 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	16,21	41,83	25,26	94,76
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,45	2,29	0,43	1,82
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,27	0,89	0,19	0,58
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,50	2,18	0,43	1,53
Percentil 95	1,52	9,77	1,59	7,56
N	7.605	7.600	7.401	7.399
%	86,82	86,76	84,49	84,46
Desviación estándar	0,62	3,80	0,81	4,10
Varianza	0,38	14,42	0,66	16,77

Tabla 6.32. Estadísticas generales de Avenida Gasteiz 2016.

AVENIDA GASTEIZ 2016 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	6,95	36,43	9,35	88,18
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,37	1,35	0,26	1,75
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,23	0,60	0,11	0,33
Nº total horas	8.784	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	0,45	1,39	0,27	1,11
Percentil 95	1,20	4,99	0,94	4,62
N	6.113	6.320	6.589	5.588
%	69,59	71,95	75,01	63,62
Desviación estándar	0,50	2,19	0,48	2,74
Varianza	0,25	4,79	0,23	7,51

Tabla 6.33. Estadísticas generales de Beasain 2013.

BEASAIN 2013 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	31,35	151,16
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,66	4,43
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,43	2,41
Nº total horas	8.760	8.760
Percentil 75	0,79	4,63
Percentil 95	1,93	13,57
N	6.821	6.822
%	77,87	77,88
Desviación estándar	0,88	8,61
Varianza	0,78	74,18

Tabla 6.34. Estadísticas generales de Beasain 2014.

BEASAIN 2014 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	7,72	91,45	35,91
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,50	2,50	0,82
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,43	0,75	0,58
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,70	2,91	1,00
Percentil 95	1,35	9,76	2,43
N	4.257	4.313	3.921
%	48,60	49,24	44,76
Desviación estándar	0,57	5,01	1,49
Varianza	0,32	25,11	2,23

Tabla 6.35. Estadísticas generales de Beasain 2015.

BEASAIN 2015 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	24,68	181,64	103,26
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,70	4,24	1,65
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,57	2,36	1,41
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	1,03	5,22	1,80
Percentil 95	1,67	13,16	3,33
N	8.588	8.462	7.965
%	98,04	96,60	90,92
Desviación estándar	0,69	6,88	1,79
Varianza	0,48	47,34	3,19

Tabla 6.36. Estadísticas generales de Beasain 2016.

BEASAIN 2016 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	6,81	97,49	27,59
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,84	2,66	1,40
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,70	1,27	0,98
Nº total horas	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	0,89	3,26	1,22
Percentil 95	1,61	9,11	3,53
N	8.457	8.245	8.406
%	96,28	93,86	95,70
Desviación estándar	0,40	4,79	1,48
Varianza	0,16	22,93	2,19

Tabla 6.37. Estadísticas generales de Easo 2013.

EASO 2013 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	13,34	78,48	97,51
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,92	3,44	1,43
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,65	1,71	0,86
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	1,03	3,64	1,36
Percentil 95	2,38	12,34	3,81
N	7.892	7.902	7.892
%	90,09	90,21	90,09
Desviación estándar	0,81	5,38	2,53
Varianza	0,66	28,92	6,39

Tabla 6.38. Estadísticas generales de Easo 2014

EASO 2014 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	8,48	173,18	11,33	37,66
media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1,20	4,66	0,97	2,50
mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,98	2,32	0,76	1,53
nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	1,35	5,09	1,12	2,93
Percentil 95	2,49	15,81	2,20	7,79
N	7.732	7.709	7.718	7.711
%	88,26	88,00	88,11	88,03
Desviación estándar	0,66	7,60	0,80	2,97
Varianza	0,44	57,83	0,64	8,83

Tabla 6.39. Estadísticas generales de Easo 2015

EASO 2015 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	8,05	93,73	8,04	40,09
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,73	4,75	0,70	2,64
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,44	2,18	0,44	1,41
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	1,00	5,22	0,85	3,11
Percentil 95	2,27	18,29	2,11	9,69
N	7.819	7.820	7.817	7.813
%	89,26	89,27	89,24	89,19
Desviación estándar	0,85	7,23	0,77	3,78
Varianza	0,73	52,30	0,60	14,32

Tabla 6.40. Estadísticas generales de Easo 2016

EASO 2016 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	11,47	135,83	29,77	80,83
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,59	3,96	0,87	1,88
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,26	1,33	0,40	0,85
Nº total horas	8.784	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	0,68	3,89	0,87	2,12
Percentil 95	2,29	17,21	2,93	7,00
N	7.112	7.198	5.726	7.742
%	80,97	81,94	65,19	88,14
Desviación estándar	0,88	7,34	1,75	3,15
Varianza	0,78	53,89	3,06	9,94

Tabla 6.41. Estadísticas generales de Las Carreras 2016.

LAS CARRERAS 2016 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	20,83	69,25	113,78
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,93	2,30	1,25
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,63	1,29	0,56
Nº total horas	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	1,24	3,05	1,32
Percentil 95	2,48	7,17	4,06
N	6.660	6.661	6.661
%	75,82	75,83	75,83
Desviación estándar	0,89	3,11	3,00
Varianza	0,80	9,67	8,99

Tal y como se ha especificado con anterioridad, no existen datos previos al año 2016 para la estación Las Carreras.

Tabla 6.42. Estadísticas generales de Mazarredo 2013

MAZARREDO 2013 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	58,44	52,31	37,19
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,41	2,16	1,58
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,18	1,29	0,93
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,38	2,69	2,10
Percentil 95	1,08	7,25	5,25
N	6.325	6.648	6.633
%	72,20	75,89	75,72
Desviación estándar	1,67	2,96	2,09
Varianza	2,80	8,75	4,38

Tabla 6.43. Estadísticas generales de Mazarredo 2014

MAZARREDO 2014 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3,05	116,41	9,01	23,91
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,33	2,99	0,44	2,10
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,26	2,02	0,28	1,54
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,44	3,74	0,61	2,91
Percentil 95	0,91	8,24	1,38	5,73
N	8.163	8.164	8.145	8.164
%	93,18	93,20	92,98	93,20
Desviación estándar	0,30	3,81	0,53	1,95
Varianza	0,09	14,49	0,28	3,81

Tabla 6.44. Estadísticas generales de Mazarredo 2015

MAZARREDO 2015 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3,97	39,73	8,86	27,16
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,42	2,22	0,32	1,39
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,30	1,44	0,18	0,75
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,63	2,72	0,41	1,84
Percentil 95	1,09	6,68	1,11	4,72
N	7.569	7.637	7.517	7.616
%	86,40	87,18	85,81	86,94
Desviación estándar	0,38	2,52	0,46	1,78
Varianza	0,14	6,34	0,21	3,17

Tabla 6.45. Estadísticas generales de Mazarredo 2016

MAZARREDO 2016 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2,03	29,37	20,32	41,06
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,24	1,51	0,22	0,88
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,18	0,97	0,13	0,56
Nº total horas	8.784	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	0,38	1,91	0,31	1,17
Percentil 95	0,68	4,55	0,68	2,71
N	4.095	6.548	5.116	6.550
%	46,62	74,54	58,24	74,57
Desviación estándar	0,25	1,74	0,40	1,17
Varianza	0,06	3,02	0,16	1,38

Tabla 6.46. Estadísticas generales de Munoa 2013

MUNOA 2013 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	12,81	20,79	17,95
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,58	1,16	0,25
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,26	0,72	0,16
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,58	1,26	0,25
Percentil 95	1,94	3,62	0,66
N	7.093	7.176	7.153
%	80,97	81,92	81,66
Desviación estándar	0,98	1,51	0,47
Varianza	0,97	2,27	0,22

Tabla 6.47. Estadísticas generales de Munoa 2014

MUNOA 2014 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	16,65	43,93	9,55	23,10
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,30	1,07	0,10	0,50
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,15	0,59	0,05	0,26
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,28	1,21	0,05	0,45
Percentil 95	0,86	3,54	0,30	1,36
N	7.246	7.338	7.246	7.258
%	82,72	83,77	82,72	82,85
Desviación estándar	0,55	1,84	0,26	0,71
Varianza	0,31	3,37	0,07	0,50

Tabla 6.48. Estadísticas generales de Munoa 2015

MUNOA 2015 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	10,95	24,47	7,37	28,55
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,33	1,87	0,46	1,96
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,22	1,18	0,27	1,00
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,38	2,25	0,58	2,50
Percentil 95	0,84	6,03	1,39	6,42
N	7.440	7.592	6.652	6.765
%	84,93	86,67	75,94	77,23
Desviación estándar	0,44	2,29	0,51	2,47
Varianza	0,19	5,23	0,26	6,11

Tabla 6.49. Estadísticas generales de Munoa 2016.

MUNOA 2016 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	21,12	30,20	6,98	62,05
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,45	2,27	0,51	1,92
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,32	1,71	0,40	1,52
Nº total horas	8.784	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	0,50	2,71	0,64	2,36
Percentil 95	1,02	5,84	1,34	5,04
N	7.231	7.140	7.056	7.231
%	82,32	81,28	80,33	82,32
Desviación estándar	0,59	1,99	0,47	1,87
Varianza	0,35	3,95	0,22	3,51

Tabla 6.50. Estadísticas generales de San Julián 2013

SAN JULIAN 2013 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	47,65	158,08	39,85
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1,00	1,33	1,28
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,57	0,58	0,68
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	1,14	1,16	1,28
Percentil 95	2,88	3,50	3,56
N	8.560	8.560	8.006
%	97,72	97,72	91,39
Desviación estándar	1,57	4,08	2,72
Varianza	2,48	16,67	7,38

Tabla 6.51. Estadísticas generales de San Julián 2014

SAN JULIAN 2014 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	m&p-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	41,49	65,60	35,17
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1,03	1,15	0,85
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,65	0,43	0,42
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	1,16	1,05	0,94
Percentil 95	2,63	3,98	2,34
N	7.679	7.608	7.442
%	87,66	86,85	84,95
Desviación estándar	1,60	3,01	1,86
Varianza	2,56	9,04	3,47

Tabla 6.52. Estadísticas generales de San Julián 2015

SAN JULIAN 2015 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	m&p-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	46,74	151,33	92,49
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,89	2,10	1,13
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,52	0,94	0,51
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,96	2,18	1,17
Percentil 95	2,55	6,56	3,53
N	8.309	8.304	8.269
%	94,85	94,79	94,39
Desviación estándar	1,71	4,63	2,91
Varianza	2,92	21,45	8,48

Tabla 6.53. Estadísticas generales de San Julián 2016.

SAN JULIAN 2016 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	m&p-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	53,68	124,23	74,94
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,81	2,00	1,08
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,53	0,93	0,43
Nº total horas	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	0,98	2,28	5,00
Percentil 95	2,24	6,82	3,94
N	8.646	8.632	8.540
%	98,43	98,27	97,22
Desviación estándar	1,25	3,76	2,39
Varianza	1,55	14,14	5,70

Tabla 6.54. Estadísticas generales de Zelaieta 2013.

ZELAIETA 2013 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	9,89	105,75	34,99
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,56	2,54	1,97
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,44	1,76	1,44
Nº total horas	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,69	2,95	2,34
Percentil 95	1,54	7,09	5,43
N	7.019	7.034	7.218
%	80,13	80,30	82,40
Desviación estándar	0,50	3,13	2,11
Varianza	0,25	9,77	4,47

Tabla 6.55. Estadísticas generales de Zelaieta 2014

ZELAIETA 2014 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	20,87	55,74	7,31	27,59
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,37	2,12	0,37	1,62
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,27	1,46	0,22	1,14
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,43	2,60	0,48	2,05
Percentil 95	1,02	5,68	1,08	4,59
N	8.005	7.991	8.004	7.991
%	91,38	91,22	91,37	91,22
Desviación estándar	0,45	2,42	0,40	1,63
Varianza	0,20	5,85	0,16	2,65

Tabla 6.56. Estadísticas generales de Zelaieta 2015

ZELAIETA 2015 ESTADISTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	<i>o</i> -xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	10,46	127,38	76,15	176,03
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,52	2,97	0,63	2,66
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,37	1,91	0,41	1,85
Nº total horas	8.760	8.760	8.760	8.760
Percentil 75	0,64	3,64		3,21
Percentil 95	1,45	8,38		7,01
N	8.012	8.012	7.868	8.010
%	91,46	91,46	89,82	91,44
Desviación estándar	0,49	3,68	1,25	3,60
Varianza	0,24	13,56	1,57	12,95

Tabla 6.57. Estadísticas generales de Zelaieta 2016

ZELAIETA 2016 ESTADÍSTICAS GENERALES	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	o-xileno
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	4,72	45,56	6,60	24,27
Media ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,56	2,54	0,51	2,19
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,36	1,71	0,29	1,54
Nº total horas	8.784	8.784	8.784	8.784
Percentil 75	0,66	3,11	0,68	2,80
Percentil 95	1,41	7,22	1,51	6,08
N	7.893	7.890	7.890	7.890
%	89,86	89,82	89,82	89,82
Desviación estándar	0,45	2,59	0,55	2,11
Varianza	0,21	6,68	0,30	4,47

El caso de Valderejo es un caso especial, ya que se trata de una estación de fondo rural, por ello, los niveles máximos horarios son menores a los observados en el resto de estaciones. Además, la mediana y la media se encuentran mucho más cercanas y la desviación estándar es muy pequeña, lo cual indica que los datos se encuentran muy poco dispersos.

Tabla 6.58. Estadísticas generales de Valderejo 2013.

VALDEREJO 2013	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m&p-Xileno	o-Xileno
Máximo (ppbv)	0,57	1,51	0,21	0,96	0,35
Media (ppbv)	0,04	0,04	0,01	0,02	0,01
Mediana (ppbv)	0,04	0,03	0,00	0,01	0,00
Nº total horas	8760	8760	8760	8760	8760
Percentil 75	0,05	0,05	0,01	0,03	0,01
Percentil 95	0,10	0,10	0,03	0,07	0,03
N	5240	5243	5243	5242	5241
%	59,82	59,85	59,85	59,84	59,83
Desviación estándar	0,04	0,04	0,01	0,03	0,01
Varianza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 6.59. Estadísticas generales de Valderejo 2014.

VALDEREJO 2014	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m&p-Xileno	o-Xileno
Máximo (ppbv)	0,55	0,92	0,80	0,68	0,59
Media (ppbv)	0,05	0,05	0,01	0,02	0,01
Mediana (ppbv)	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00
Nº total horas	8760	8760	8760	8760	8760
Percentil 75	0,06	0,07	0,01	0,04	0,00
Percentil 95	0,09	0,15	0,04	0,08	0,04
N	5666	5570	5723	5718	5723
%	64,68	63,58	65,33	65,27	65,33
Desviación estandar	0,03	0,06	0,02	0,04	0,02
Varianza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 6.60. Estadísticas generales de Valderejo 2015.

VALDEREJO 2015	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m&p-Xileno	o-Xileno
Máximo (ppbv)	0,60	1,77	0,30	1,17	0,42
Media (ppbv)	0,05	0,06	0,01	0,02	0,01
Mediana (ppbv)	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00
Nº total horas	8760	8760	8760	8760	8760
Percentil 75	0,07	0,07	0,02	0,03	0,01
Percentil 95	0,13	0,14	0,04	0,07	0,03
N	8000	8000	8001	8001	8001
%	91,32	91,32	91,34	91,34	91,34
Desviación estándar	0,04	0,06	0,01	0,04	0,02
Varianza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 6.61. Estadísticas generales de Valderejo 2016.

VALDEREJO 2016	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m&p-Xileno	o-Xileno
Máximo (ppbv)	0,48	2,09	0,44	1,61	0,52
Media (ppbv)	0,04	0,04	0,01	0,02	0,01
Mediana (ppbv)	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
Nº total horas	8784	8784	8784	8784	8784
Percentil 75	0,06	0,06	0,01	0,02	0,01
Percentil 95	0,11	0,12	0,03	0,07	0,03
N	7659	7659	7660	7660	7660
%	87,19	87,19	87,20	87,20	87,20
Desviación estándar	0,03	0,06	0,01	0,04	0,01
Varianza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

6.2.2.3. Evolución anual

Se ha estudiado la evolución de los promedios anuales de BTEX entre 2013 y 2016 en las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV. Para el benceno no se observa una tendencia clara. Hay estaciones en las que se observa una disminución (como por ejemplo en Easo, Mazarredo y San Julián) y estaciones en las que se observa un incremento, (Beasain, Avenida Gasteiz y Abanto/Las Carreras, estas dos últimas se han considerado como misma serie de datos ya que la ubicación de Las Carreras ha sido en sustitución de la de Abanto). También hay estaciones en las que no se observa una tendencia claramente definida, como por ejemplo en Zelaieta y Valderejo (Figura 6.13).

Tabla 6.62 Evolución del promedio anual de benceno 2013-2016 en las estaciones de la CAPV.

Promedio benceno ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Tipo de estación	2013	2014	2015	2016
Abanto	Industrial	0,35	0,50	0,53	
Avenida Gasteiz	Urbana	0,09	0,23	0,45	0,37
Beasain	Mixta	0,66	0,50	0,70	0,84
Easo	Urbana	0,92	1,20	0,73	0,59
Las Carreras	Industrial				0,93
Mazarredo	Urbana	0,41	0,33	0,42	0,24
Munoa	Industrial	0,58	0,30	0,33	0,45
San Julián	Industrial	1,00	1,03	0,89	0,81
Zelaieta	Mixta	0,56	0,37	0,52	0,52
Valderejo	Rural	0,14	0,15	0,18	0,12

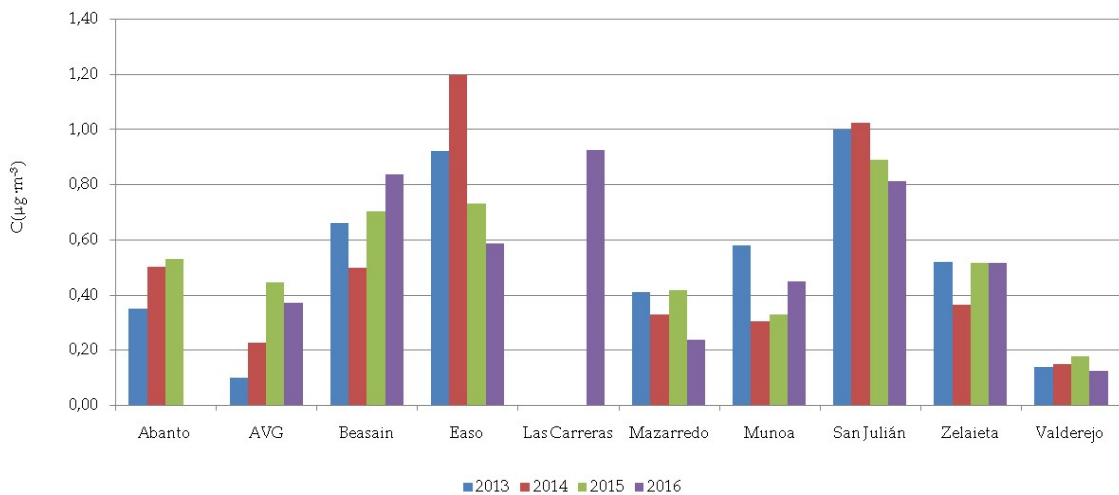


Figura 6.13. Evolución de las concentraciones promedio anuales de benceno en las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV 2013-2016.

Cabe destacar que los promedios de benceno para la estación de Easo se asemejan más a estaciones mixtas o industriales que a estaciones urbanas como pueden ser Avenida Gasteiz o Mazarredo. Tal y como era de esperar, los promedios de la estación de Valderejo son significativamente menores que el resto de las estaciones.

En el caso del tolueno, tampoco se observa una tendencia clara. Se observa, asimismo, que los valores de Easo son superiores a las demás estaciones (figura 6.14).

Tabla 6.63. Evolución del promedio anual de tolueno 2013-2016 en las estaciones de la CAPV.

Promedio ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Tipo de estación	2013	2014	2015	2016
Abanto	Industrial	1,39	2,12	2,02	
Avenida Gasteiz	Urbana	0,93	1,74	2,29	1,35
Beasain	Mixta	4,43	2,50	4,24	2,66
Easo	Urbana	3,44	4,67	4,75	3,96
Las Carreras	Industrial				2,30
Mazarredo	Urbana	2,16	2,99	2,22	1,51
Munoa	Industrial	1,16	1,07	1,87	2,27
San Julián	Industrial	1,33	1,15	2,10	2,00
Zelaieta	Mixta	2,54	2,12	2,97	2,52
Valderejo	Rural	0,13	0,20	0,21	0,16

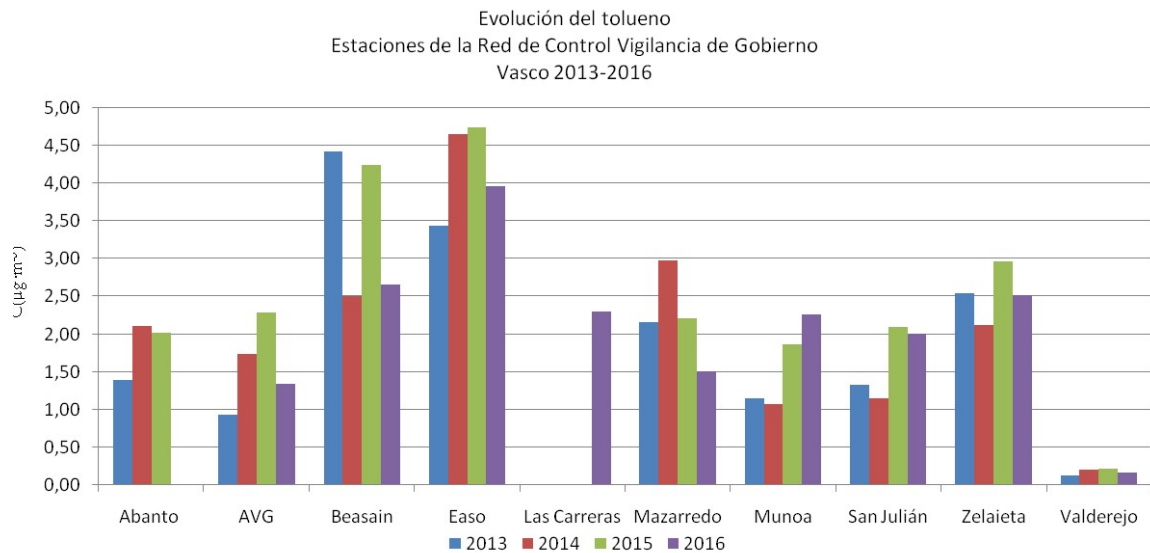


Figura 6.14. Evolución de las concentraciones promedio anuales de tolueno en las estaciones de la Red de Control de Calidad del aire de la CAPV 2013-2016.

En lo que a etilbenceno se refiere, la estación con promedios más altos es la de Beasain, seguida por Easo. Hay que subrayar que este contaminante no se mide en las estaciones de Abanto, Las Carreras y San Julián. Hay estaciones en las que se observa una clara disminución a lo largo de los años (Avenida de Gasteiz, Easo y Mazarredo), otras en las que se dan un incremento como por ejemplo Beasain, Munoa y Zelaieta. En Valderejo se observa una ligera disminución (Figura 6.15).

Tabla 6.64 Evolución del promedio anual de etilbenceno 2013-2016 en las estaciones de la CAPV.

Promedio ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Tipo de estación	2013	2014	2015	2016
Abanto	Industrial				
Avenida Gasteiz	Urbana		0,66	0,43	0,26
Beasain	Mixta		0,82	1,65	1,40
Easo	Urbana		0,97	0,70	0,87
Las Carreras	Industrial				
Mazarredo	Urbana		0,44	0,32	0,22
Munoa	Industrial		0,10	0,46	0,51
San Julián	Industrial				
Zelaieta	Mixta		0,37	0,63	0,51
Valderejo	Rural	0,04	0,04	0,04	0,03

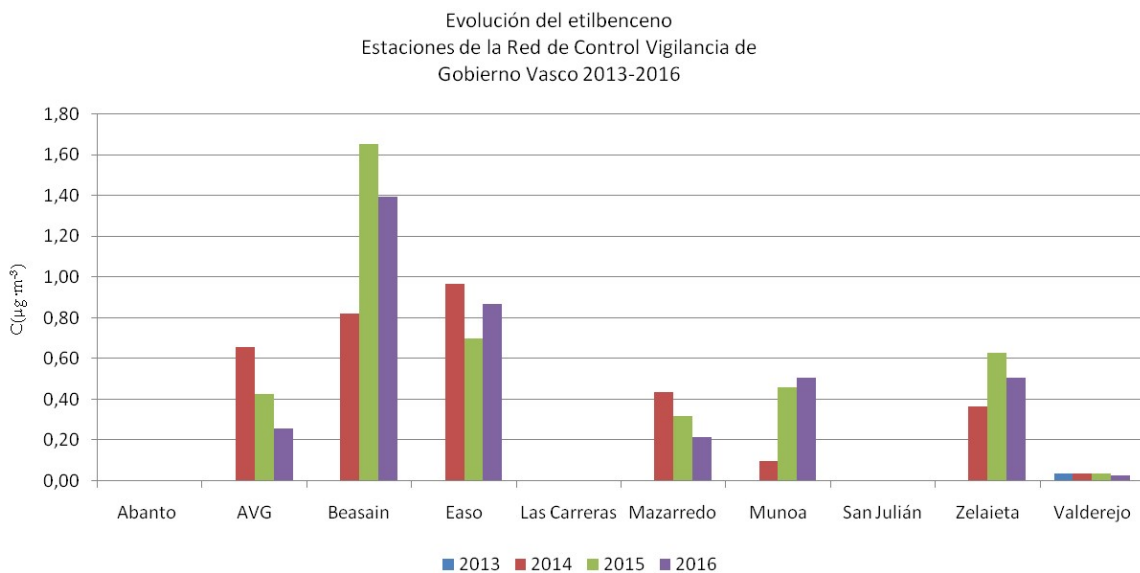


Figura 6.15. Evolución de las concentraciones promedio anuales de etilbenceno en las estaciones de la Red de Control de Calidad del aire de la CAPV 2013-2016.

En lo que xilenos se refiere, se han estudiado las concentraciones promedio anuales de *m&p*-xileno y *o*-xileno, tal y como aparecen identificados en las bases de datos, aunque se sospecha que todas las mediciones identificadas como xilenos se refieren bien a *m&p*-xileno o a xilenos en conjunto, es decir, los promedios de *o*-xileno y *m&p*-xileno serían equiparables. En el caso de que se midan ambos contaminantes (por ejemplo, en Abanto y San Julián en el 2014), se estima que es más correcta la serie *m&p*-xileno ya que esta última serie es más larga.

No se observa tendencia clara de los cuatro años, aunque sí parece que en los últimos 3 años del periodo de estudio (desde el 2014 al 2016) se ha dado una reducción en cuanto a concentraciones en estaciones de tipología urbana (Avenida Gasteiz, Easo y Mazarredo).

Tabla 6.65 Evolución del promedio anual de xileno 2013-2016 en las estaciones de la CAPV

Promedio ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Tipo de estación	2013	2014	2015	2016
Abanto	Industrial	0,87	1,41	0,98	
Avenida Gasteiz	Urbana	1,02	2,39	1,82	1,75
Beasain	Mixta				
Easo	Urbana	1,43	2,50	2,64	1,88
Las Carreras	Industrial				1,25
Mazarredo	Urbana	1,58	2,10	1,39	0,88
Munoa	Industrial	0,25	0,50	1,96	1,92
San Julián	Industrial	1,28	0,85	1,13	1,08
Zelaieta	Mixta	1,97	1,62	2,66	2,19
Valderejo	Rural	0,08	0,09	0,09	0,07

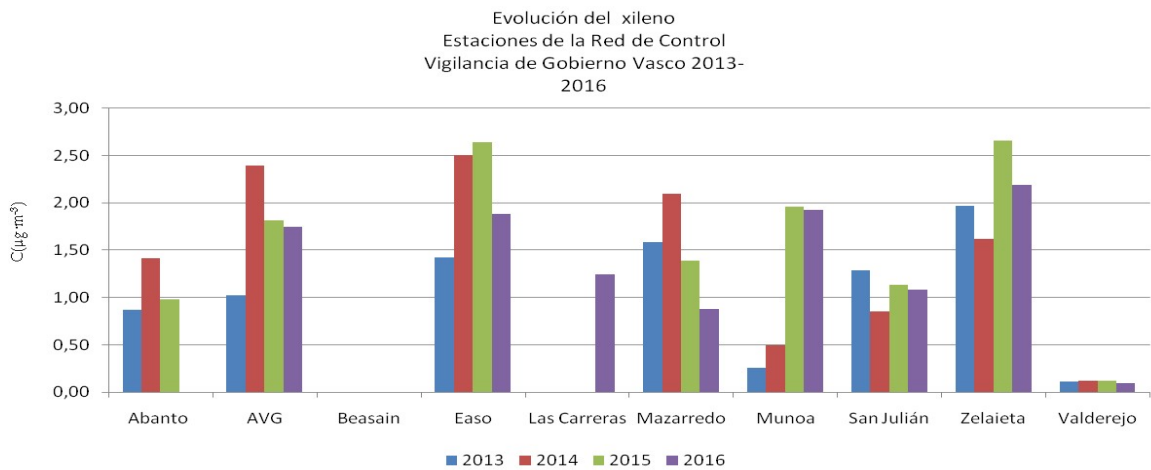


Figura 6.16. Evolución de las concentraciones promedio anuales de xileno en las estaciones de la Red de Control de Calidad del aire de la CAPV 2013-2016.

Con el objeto de poder contrastar la tendencia respecto a años anteriores del periodo de estudio, se han comparado los promedios de estos 4 años con promedios de registros existentes de 1997 a 2007. No se han incluido los datos de estaciones para el periodo 2007 a 2013 porque los mismos no han sido validados. Aunque las series de datos no se sostienen en el tiempo (tabla 6.66.), se puede observar que en general los promedios de benceno han sufrido una importante disminución (figura 6.17).

Tabla 6.66. Promedio anual de benceno 1997-2016.

PROMEDIO µg m-3	Etsii 1	Etsii 2	Valderejo	Zalla	Ategorrieta/ Easo	Zorroza/ Mazarredo	Vitoria/ Gasteiz	Abanto
1.997	4,5							
1.998	3,0						5,1	
1.999	3,1						3,8	
2.000	1,75						4,29	
2.001	2,00						4,56	
2.002							2,90	
2.003			0,25					
2.004	2,02		0,22					
2.005			0,21	1,05	4,78			
2.006		1,90	0,12	1,53	5,05	4,58	1,40	1,81
2.007	1,32	1,19	0,18			3,44	1,45	1,55
2.008			0,18			2,99		
2.009			0,14			2,44		
2.010			0,15			2,47		
2.011			0,18					
2.012			0,12					
2.013			0,14		0,92	0,41	0,09	0,35
2.014			0,15		1,20	0,33	0,23	0,50
2.015			0,18		0,73	0,42	0,45	0,53
2.016			0,12		0,59	0,24	0,37	

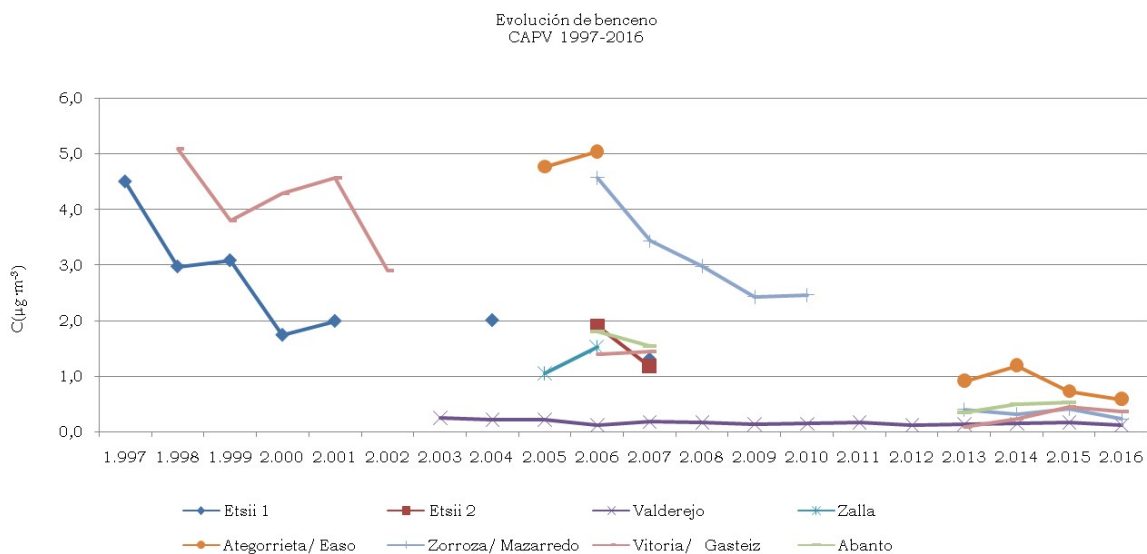


Figura 6.17. Promedio anual de benceno 1997-2016.

Comparativa de datos de distintas ubicaciones

Se ha realizado un análisis según tipología de estaciones. Tal y como se ha especificado con anterioridad en la Red de Calidad del aire de la CAPV se miden BTEX en estaciones urbanas (Avenida Gasteiz, Easo y Mazarredo) de las tres capitales. Existen asimismo dos estaciones mixtas; Beasain y Zelaieta,

4 estaciones industriales (Abanto, Las Carreras, Munoa y San Julián) y una de fondo rural (Valderejo).

Como era de esperar, para el benceno, los promedios anuales son, en general, mayores en las estaciones industriales y en las mixtas que en las urbanas, y estas a su vez son superiores a las de fondo rural (figura 6.18).

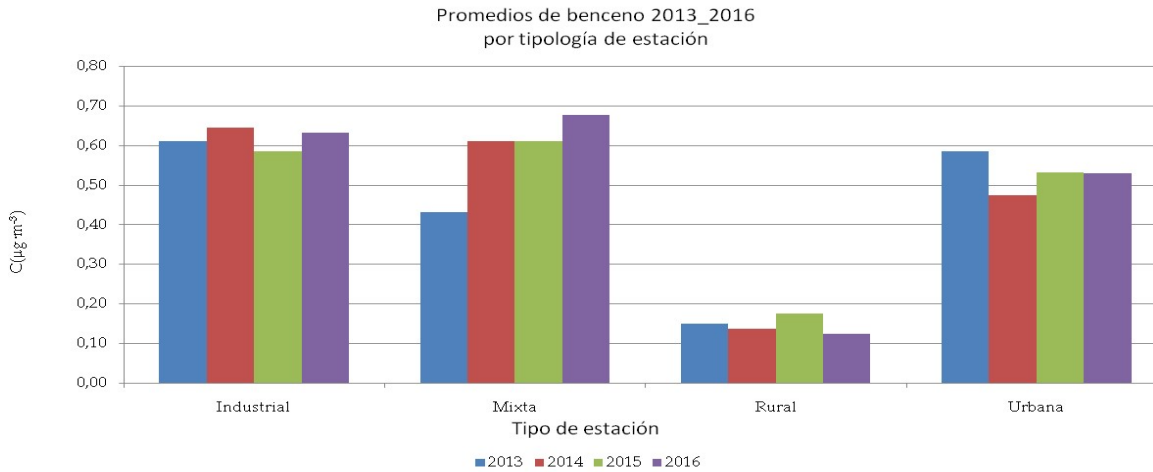


Figura 6.18. Promedios anuales de benceno por años y tipología de estación.

En lo que a tolueno se refiere, los promedios más elevados se dan en estaciones mixtas y en estaciones urbanas ligadas al tráfico. Los promedios de las estaciones industriales son inferiores a éstas pero superiores a las de fondo rural (Figura 6.19).

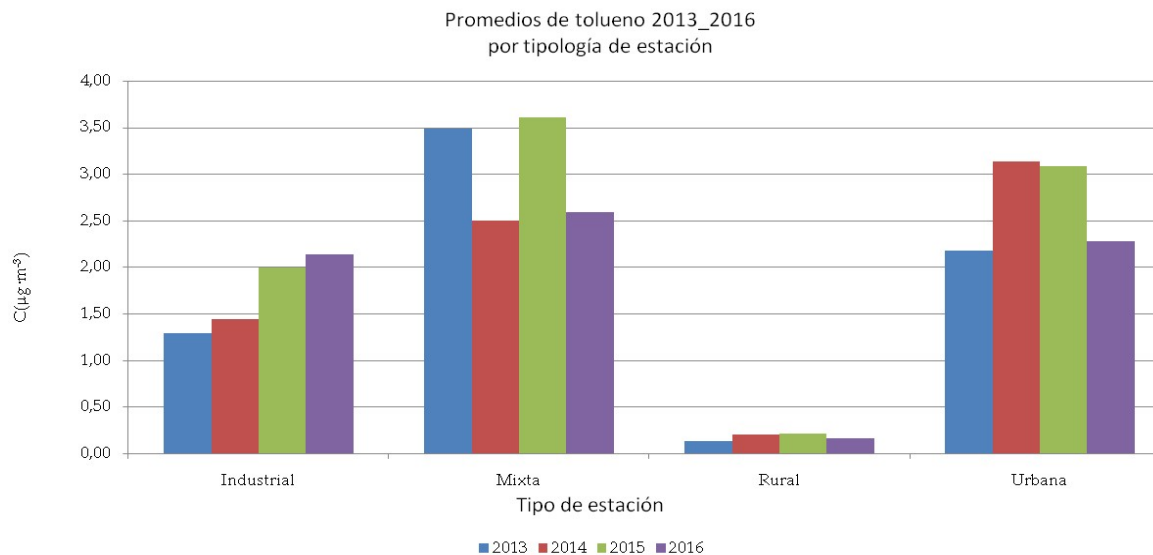


Figura 6.19. Promedios anuales de tolueno por años y tipología de estación.

Esta misma tendencia se observa para etilbenceno (figura 6.20) y para lo que está indicado xilenos (figura 6.21). Como era de esperar los promedios de la estación de fondo rural so muy inferiores.

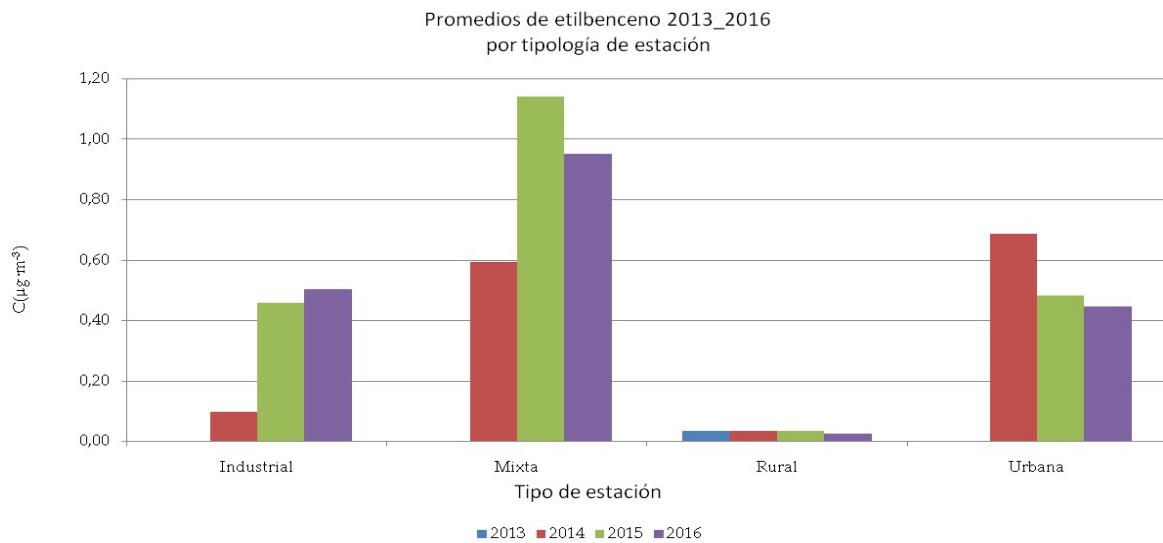


Figura 6.20. Promedios anuales de etilbenceno por años y tipología de estación.

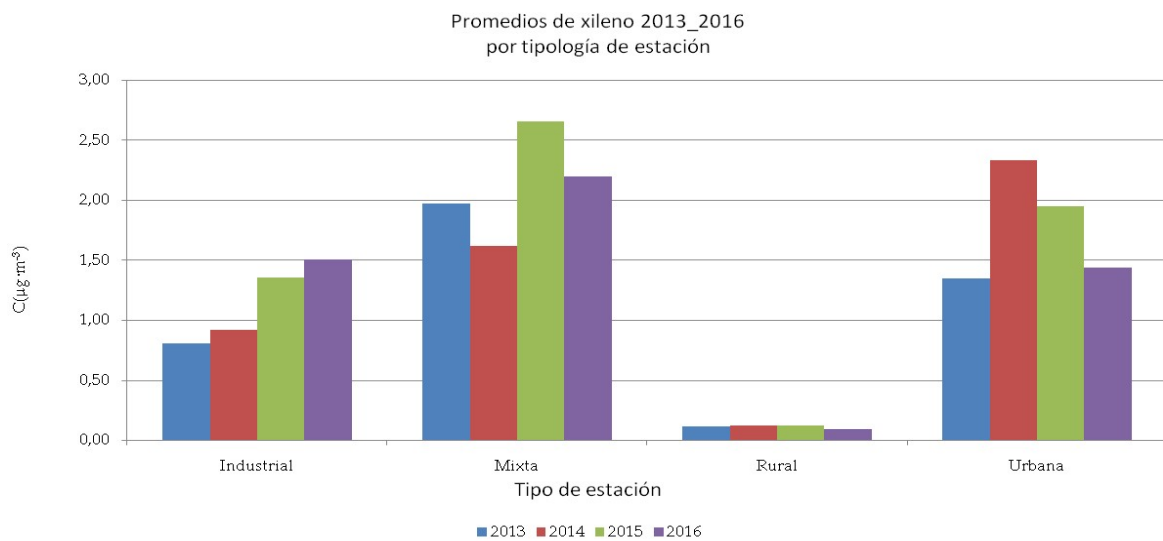


Figura 6.21. Promedios anuales de xileno por años y tipología de estación.

6.2.2.4. Evolución estacional

Se ha analizado la evolución de promedios por trimestres. El primer trimestre equivale aproximadamente a la estación de invierno ya que incluye enero, febrero y marzo. El segundo trimestre equivale a primavera e incluye abril, mayo y junio. El tercer trimestre equivale a verano e incluye julio, agosto y septiembre, y el cuarto trimestre equivale a otoño e incluye octubre, noviembre y diciembre.

Al realizar este análisis se puede observar que, generalmente, para estaciones urbanas (figuras 6.22. a 6.26., Easo) o mixtas (figuras 6.27. a 6.31., Beasain) durante el segundo y tercer trimestre los promedios son más bajos.

En el caso de la estación urbana, los promedios de benceno y *o*-xileno son muy similares, hecho que parece volver a apuntar que el isómero medido no es *o*-xileno.

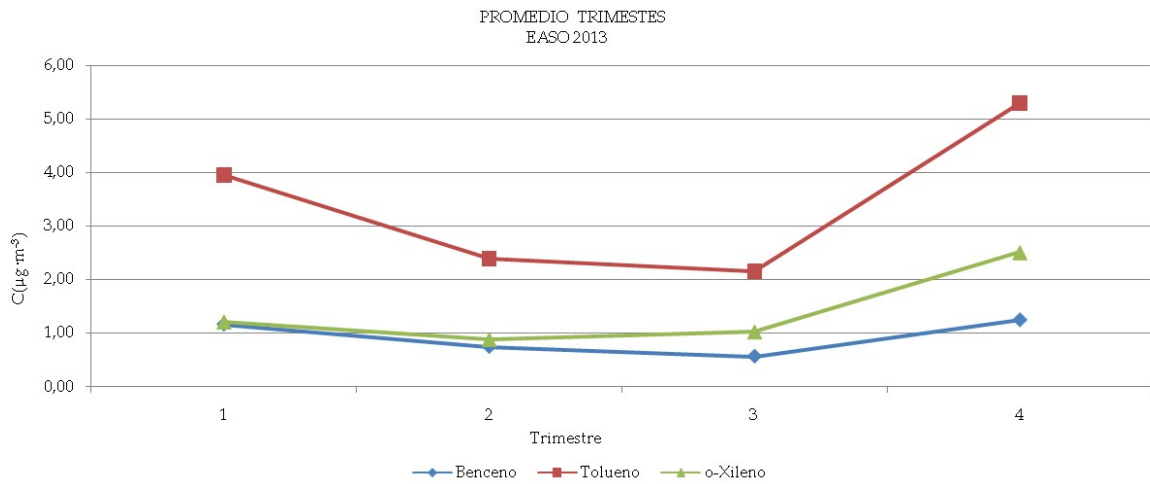


Figura 6.22. Promedio trimestral de BTX en estación urbana (Easo) 2013.

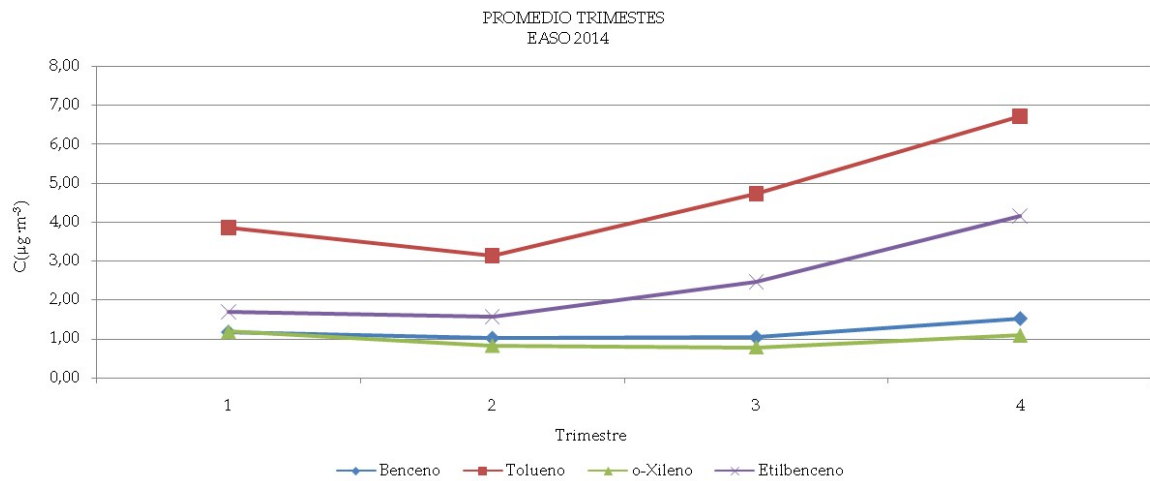


Figura 6.23. Promedio trimestral de BTEX en estación urbana (Easo) 2014.

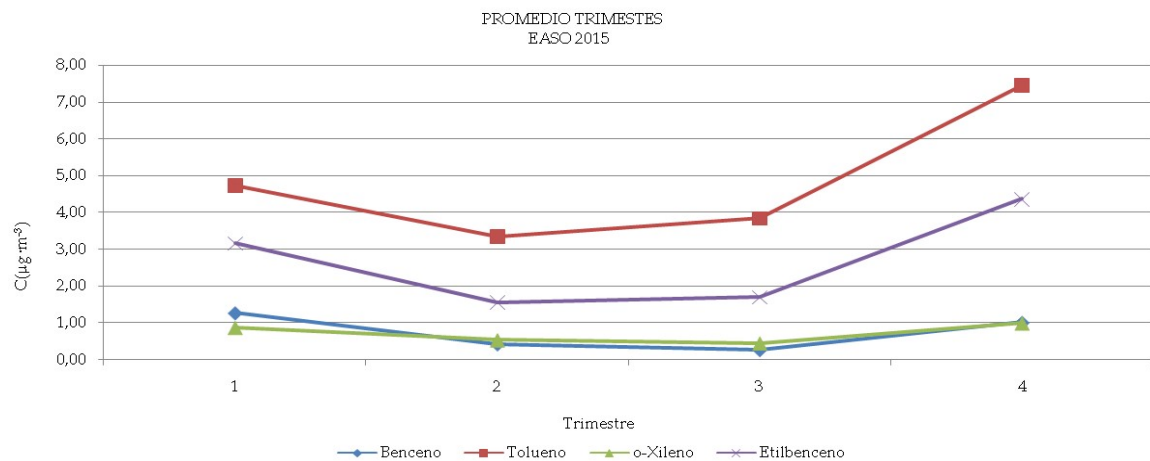


Figura 6.24. Promedio trimestral de BTEX en estación urbana (Easo) 2015.

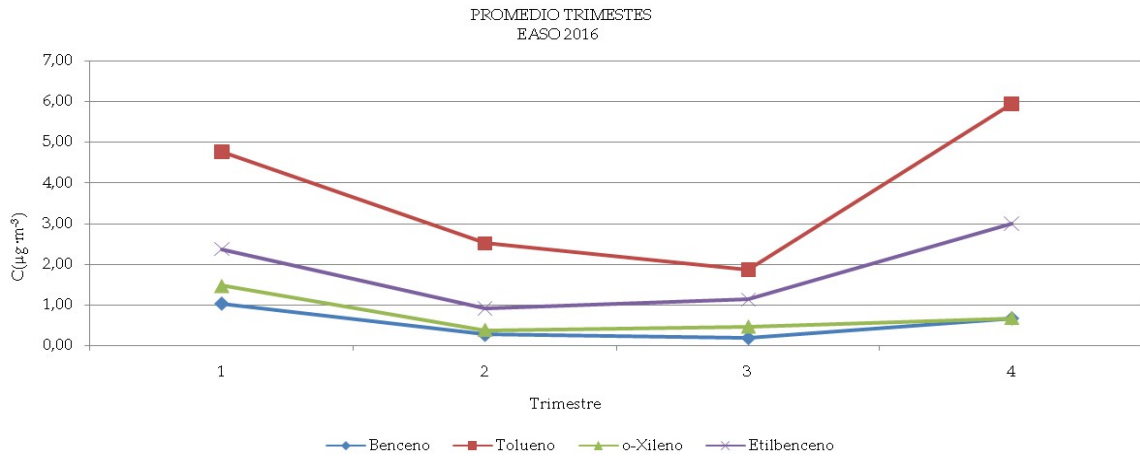


Figura 6.25. Promedio trimestral de BTEX en estación urbana (Easo) 2016.

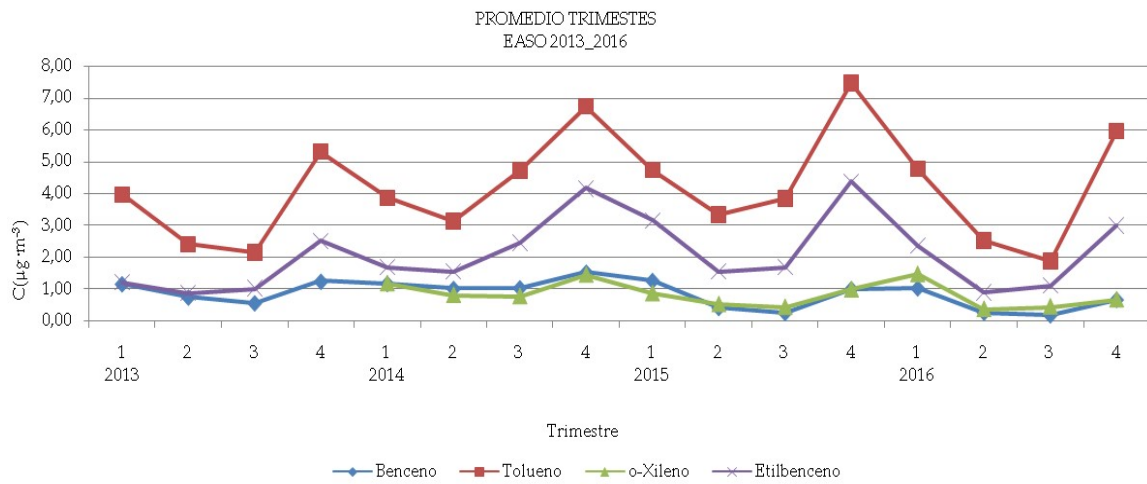


Figura 6.26. Promedio trimestral de BTEX en estación urbana (Easo) 2013-2016.

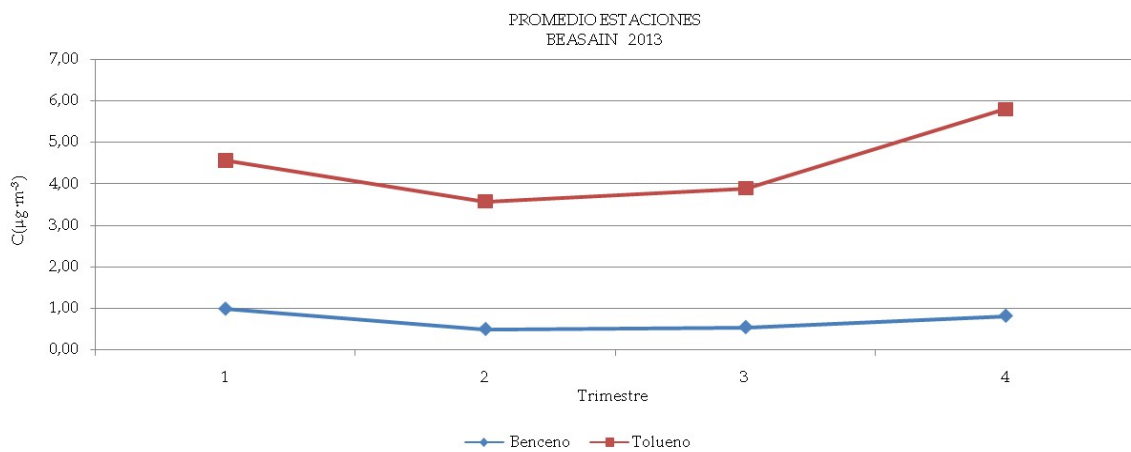


Figura 6.27. Promedio trimestral de BT en estación mixta (Beasain) 2013.

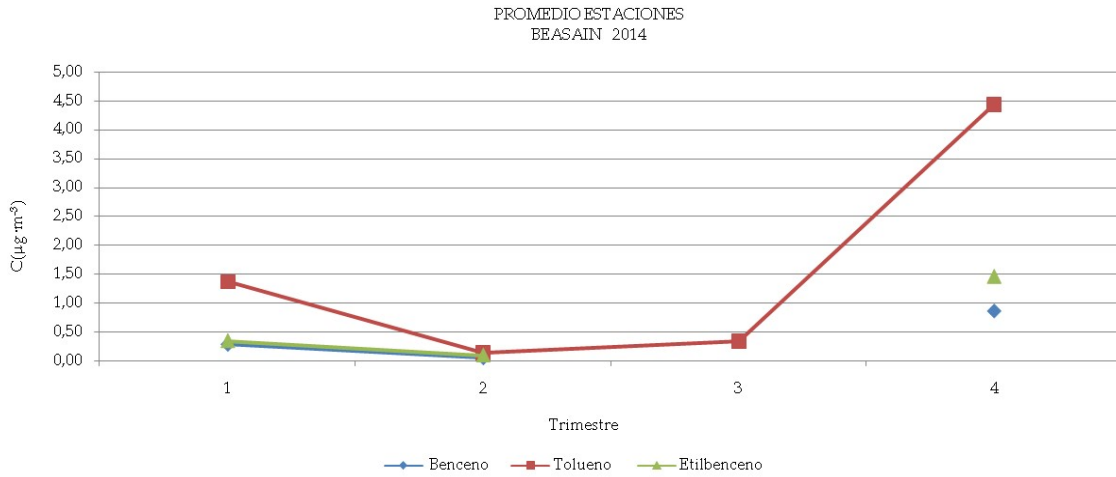


Figura 6.28. Promedio trimestral de BTE en estación mixta (Beasain) 2014.

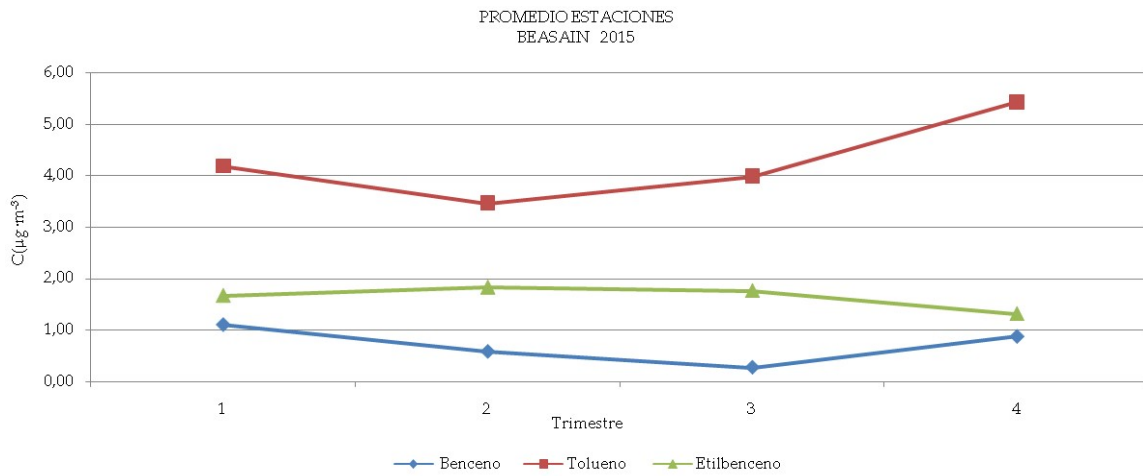


Figura 6.29. Promedio trimestral de BTE en estación mixta (Beasain) 2015.

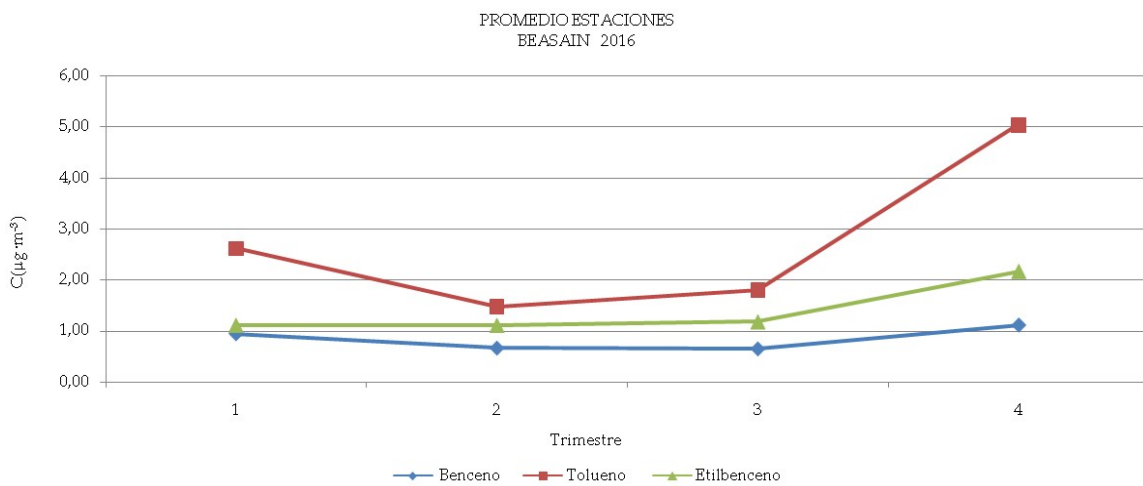


Figura 6.30. Promedio trimestral de BTE en estación mixta (Beasain) 2016.

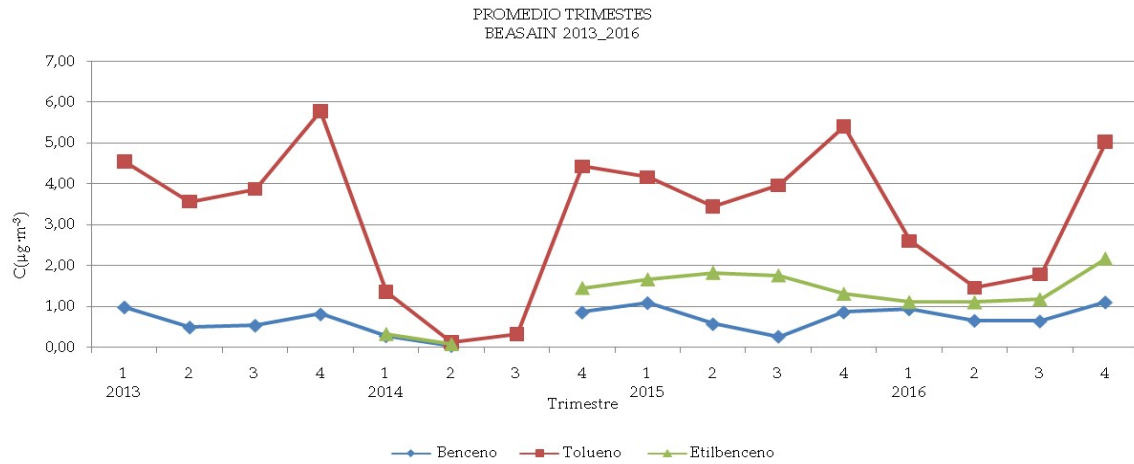


Figura 6.31. Promedio trimestral de BTE en estación mixta (Beasain) 2013-2016.

En el caso de Beasain, para el tolueno, aunque se dan fluctuaciones muy importantes de un año a otro, sigue la tendencia del descenso entre el segundo y tercer trimestre, si bien dependiendo del año, este descenso es mucho más marcado unos años que otros.

En estaciones industriales no se observa con claridad esta tendencia. Además, se dan situaciones curiosas como que los valores de benceno sean superiores a los de tolueno u o-xileno, lo cual indica que probablemente haya varias fuentes de BTEX distintas impactando en este tipo de estaciones (Figuras 6.32 a 6.36, San Julián).

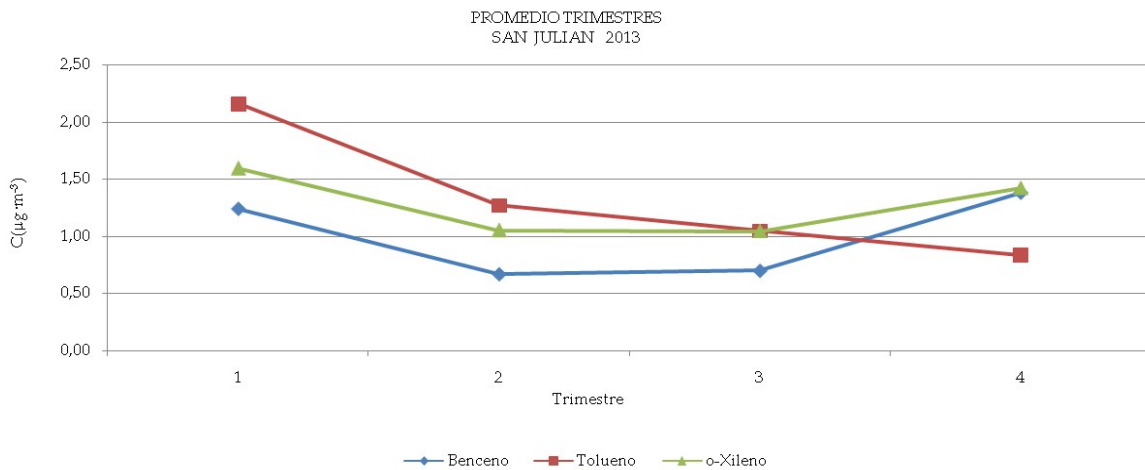


Figura 6.32. Promedio trimestral de BTX en estación industrial (San Julián) 2013.

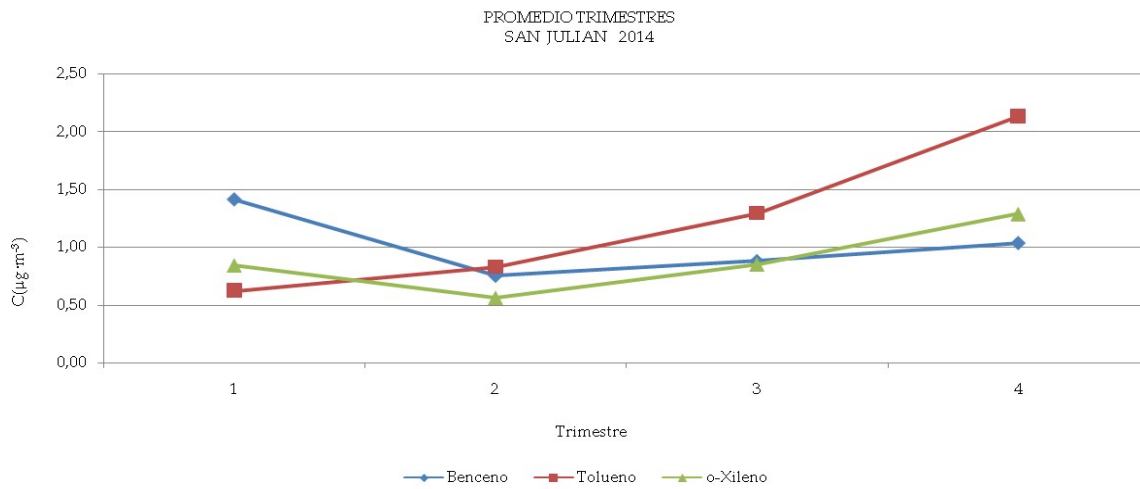


Figura 6.33. Promedio trimestral de BTX en estación industrial (San Julián) 2014.

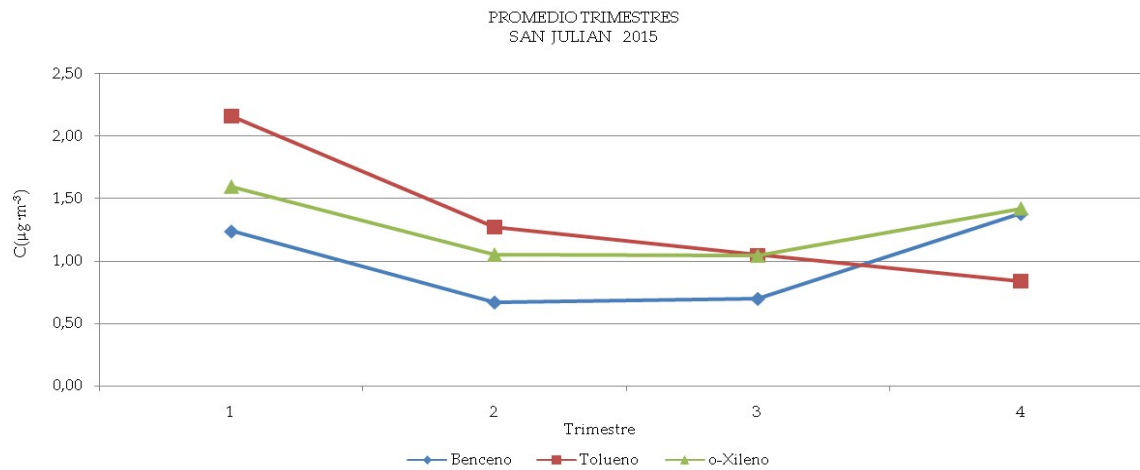


Figura 6.34. Promedio trimestral de BTX en estación industrial (San Julián) 2015.

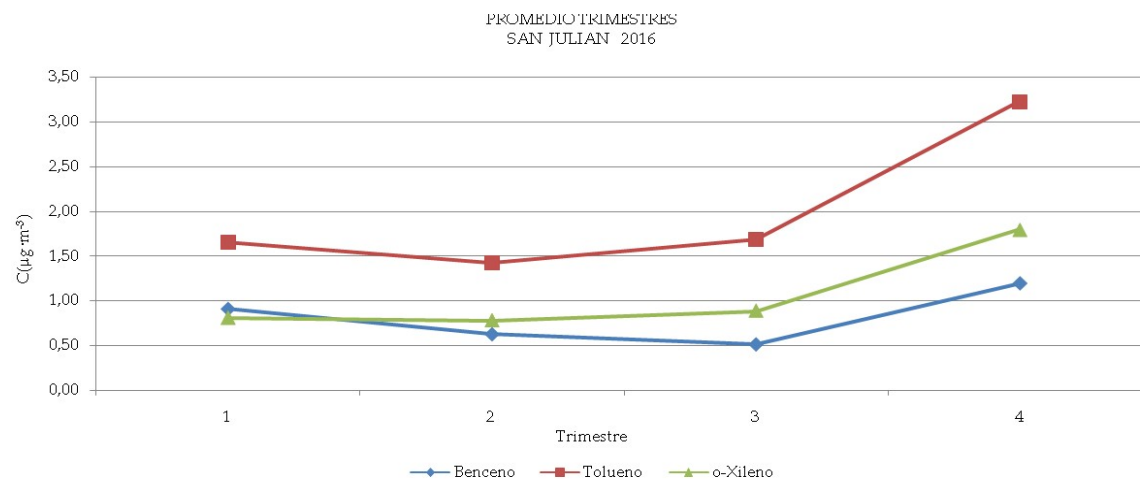


Figura 6.35. Promedio trimestral de BTX en estación industrial (San Julián) 2016.

Capítulo 6. Validación y análisis de datos

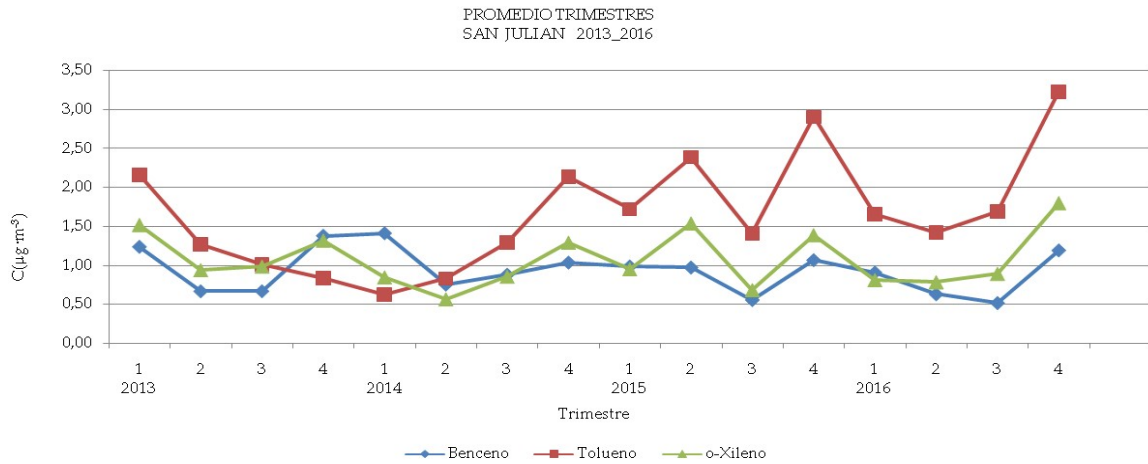


Figura 6.36. Promedio trimestral de BTX en estación industrial (San Julián) 2013-2016.

Para la estación de fondo rural, en lo que a benceno se refiere, se observa el patrón habitual de disminución de promedios para el segundo y tercer trimestre. Para el resto de contaminantes no se observa un patrón claro (figura 6.37 a 6.41, Valderejo).

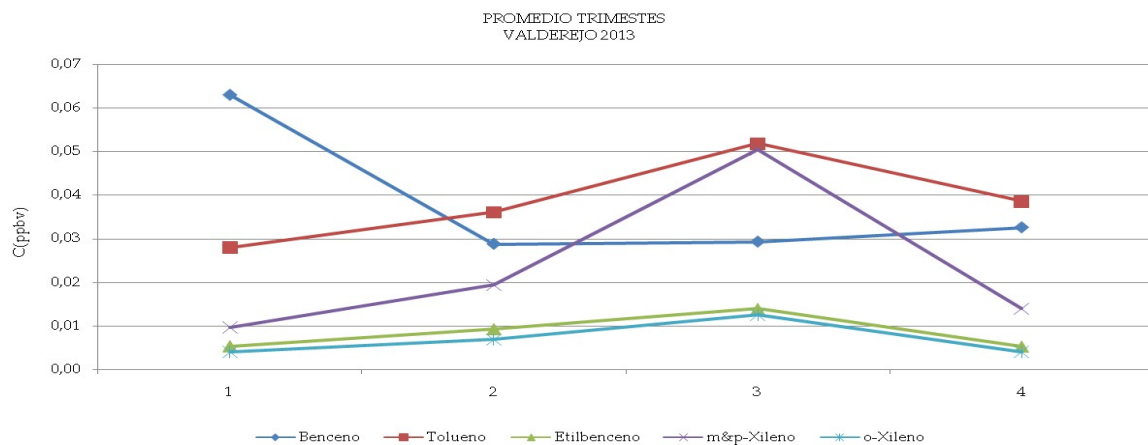


Figura 6.37. Promedio trimestral de BTEX en estación de fondo rural (Valderejo) 2013.

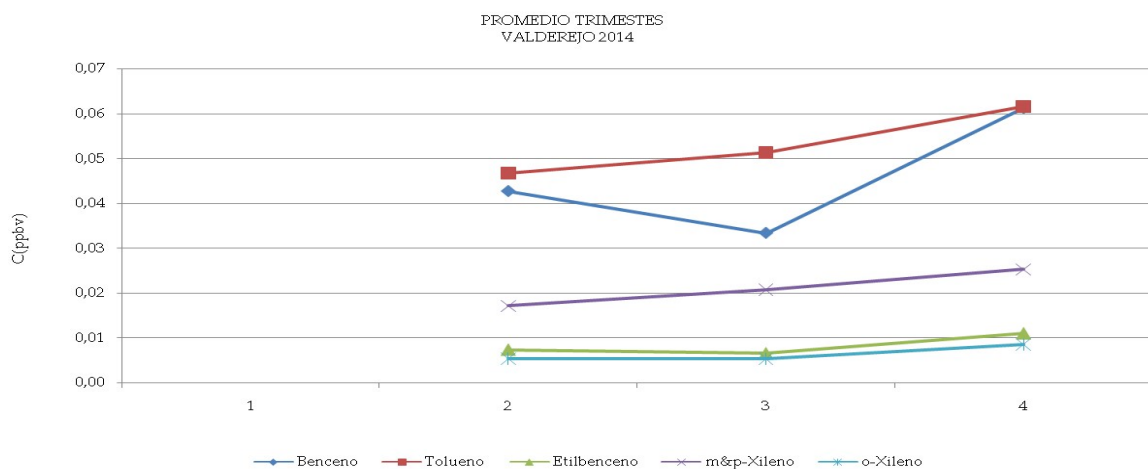


Figura 6.38. Promedio trimestral de BTEX en estación de fondo rural (Valderejo) 2014.

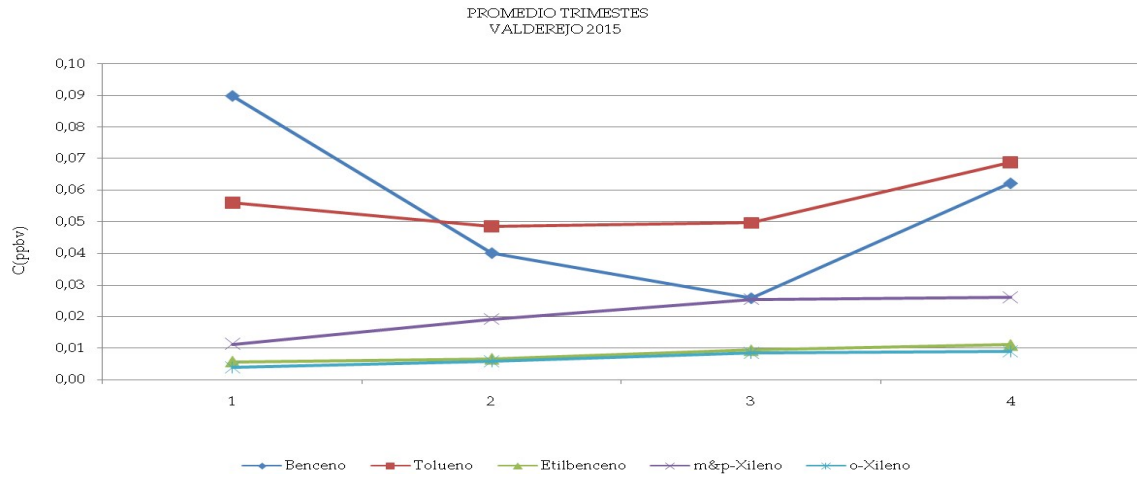


Figura 6.39. Promedio trimestral de BTEX en estación de fondo rural (Valderejo) 2015.

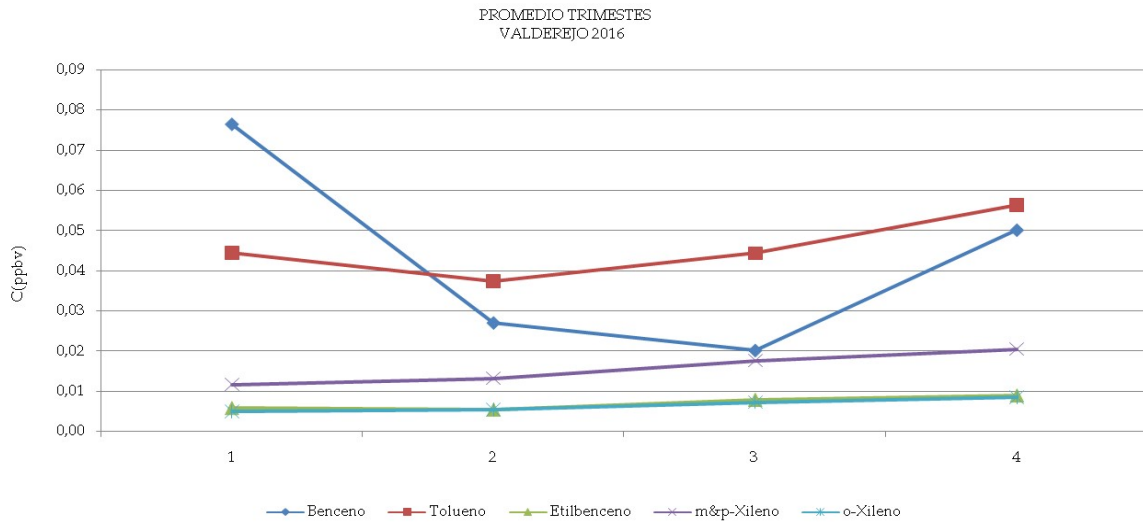


Figura 6.40. Promedio trimestral de BTEX en estación de fondo rural (Valderejo) 2016.

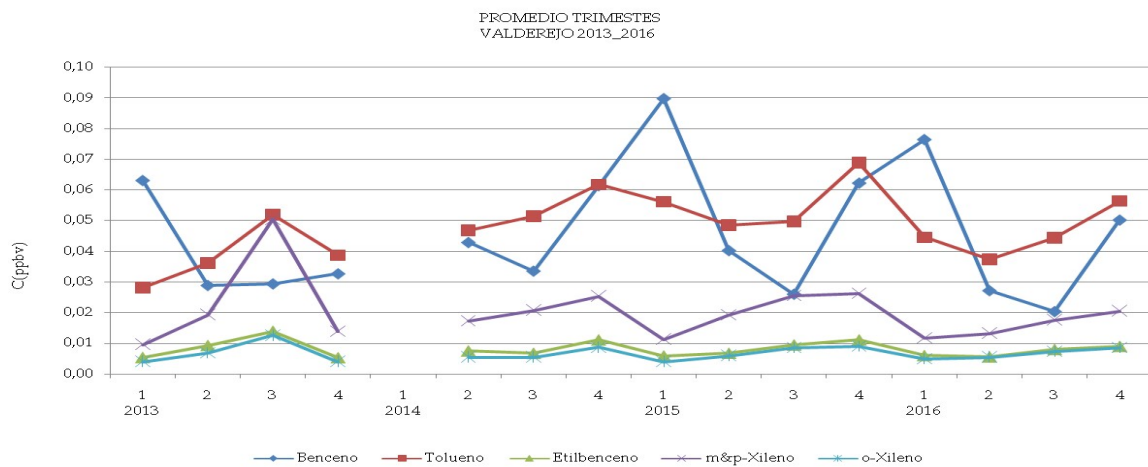


Figura 6.41. Promedio trimestral de BTEX en estación de fondo rural (Valderejo) 2013-2016.

6.2.2.5. Evolución mensual

También se observa una importante variación en los promedios mensuales, con valores más bajos en verano y más elevados en invierno. Esto es así, tanto para estaciones ligadas a tráfico, como para estaciones más industriales, tal y como se puede observar en las siguientes gráficas.

No obstante, se detectan también algunas situaciones inusuales, como por ejemplo, los valores bajos de BTX en 2013 en Easo para enero (figura 6.42). Estos valores pueden estar influenciados por registros que se repiten con mucha frecuencia (promedios horarios de $0,43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $0,46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $0,65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el benceno, tolueno, xileno respectivamente). Algo parecido ocurre en agosto de 2016 (figura 6.45) para el tolueno, ya que además de faltar el 43% de los datos, hay registros que se repiten inusualmente (el promedio de $0,23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el tolueno se repite en 56% de los datos).

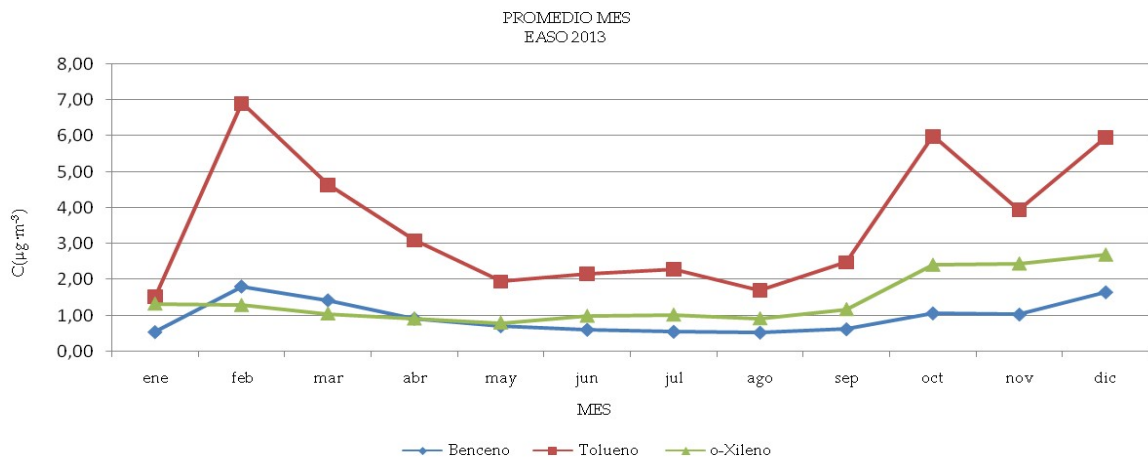


Figura 6.42. Promedio mensual de BTEX en estación urbana (Easo) 2013.

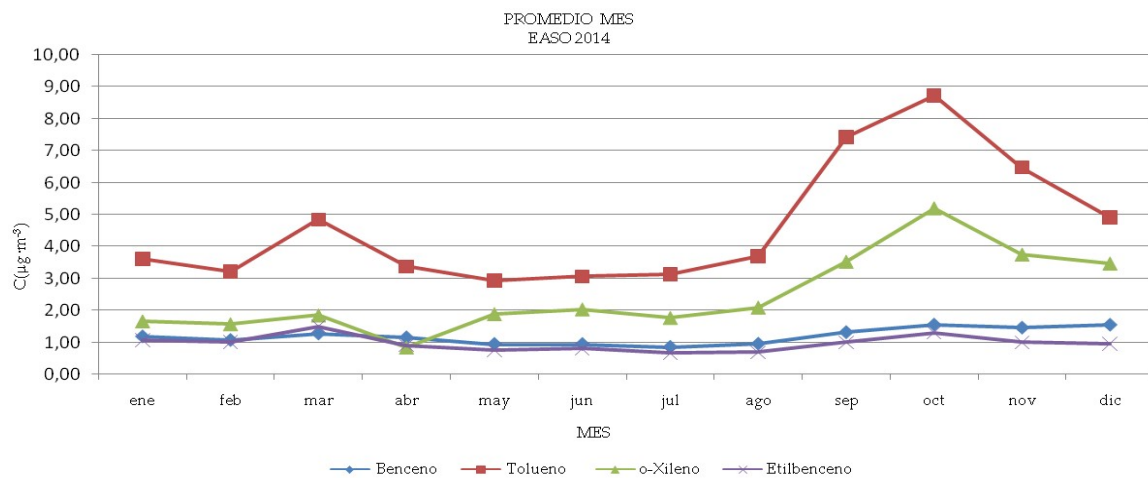


Figura 6.43. Promedio mensual de BTEX en estación urbana (Easo) 2014-

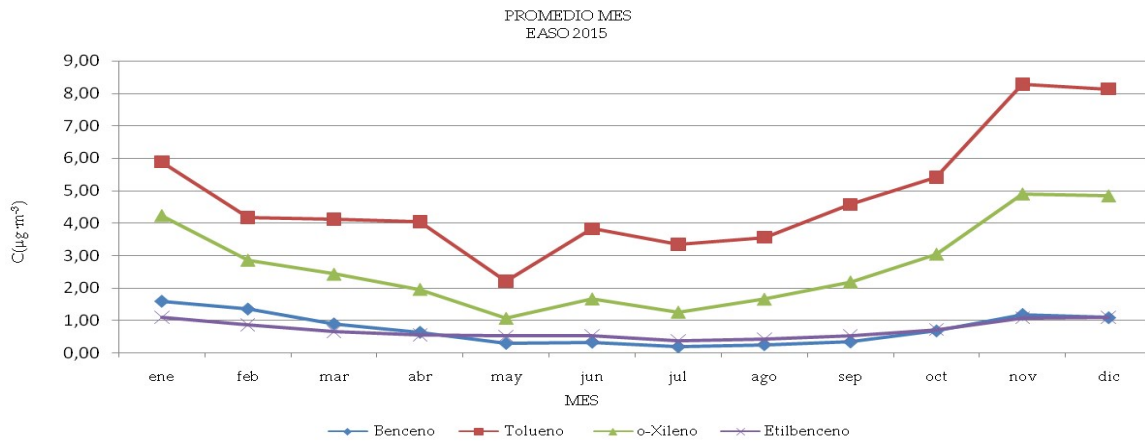


Figura 6.44. Promedio mensual de BTEX en estación urbana (Easo) 2015.

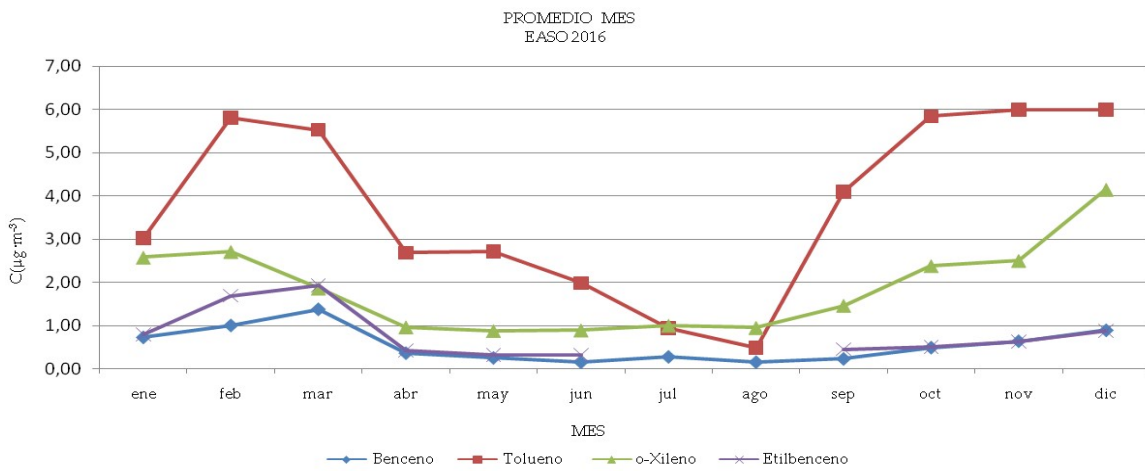


Figura 6.45. Promedio mensual de BTEX en estación urbana (Easo) 2016

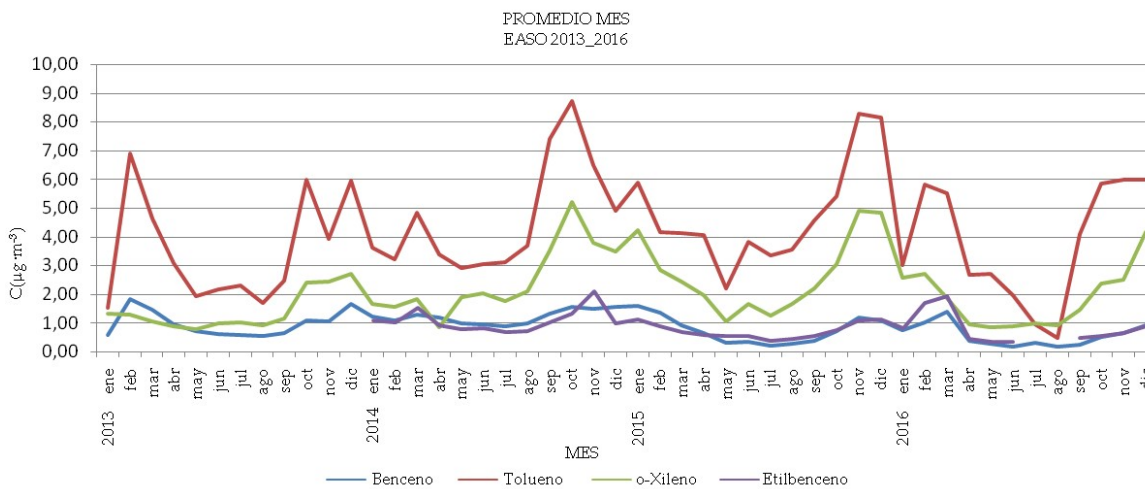


Figura 6.46. Promedio mensual de BTEX en estación urbana (Easo) 2013-2016.

En el caso de Beasain, faltan los datos de febrero y marzo del 2013 y en 2014 faltan datos de mayo a agosto. El valor del mes de septiembre no puede ser

considerado porque el promedio se ha calculado a partir de tan solo tres valores promedio (figura 6.48).

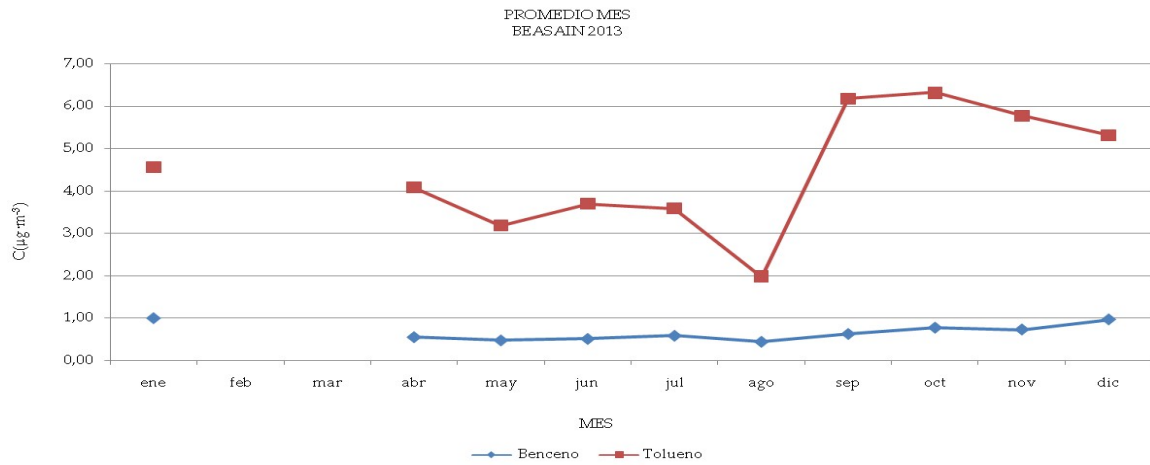


Figura 6.47. Promedio mensual de BTE en estación mixta (Beasain) 2013.

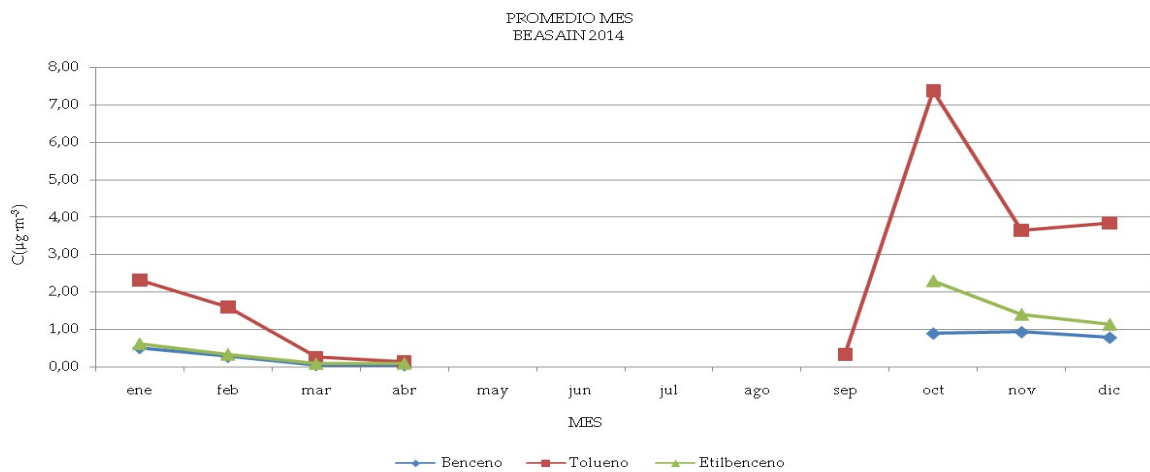


Figura 6.48. Promedio mensual de BTE en estación mixta (Beasain) 2014.

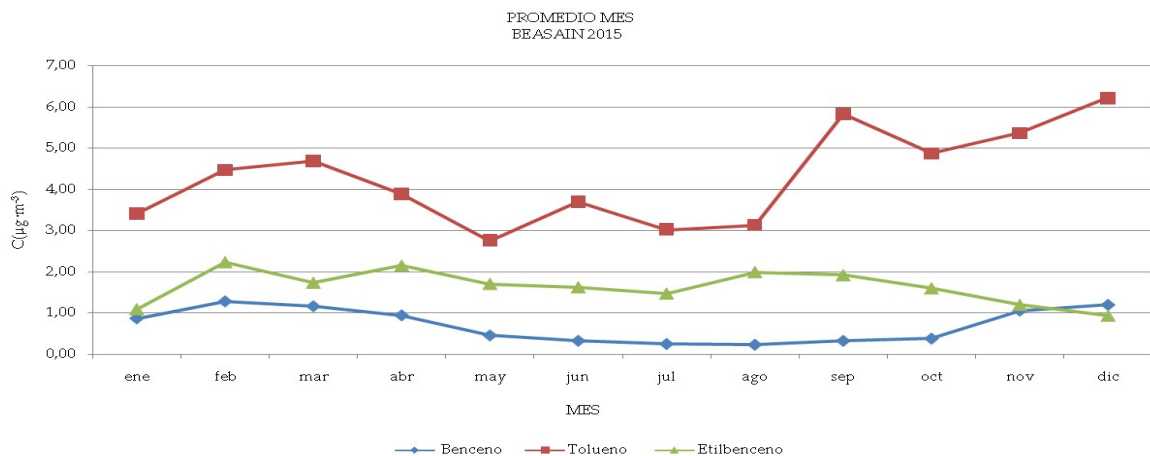


Figura 6.49. Promedio mensual de BTE en estación mixta (Beasain) 2015.

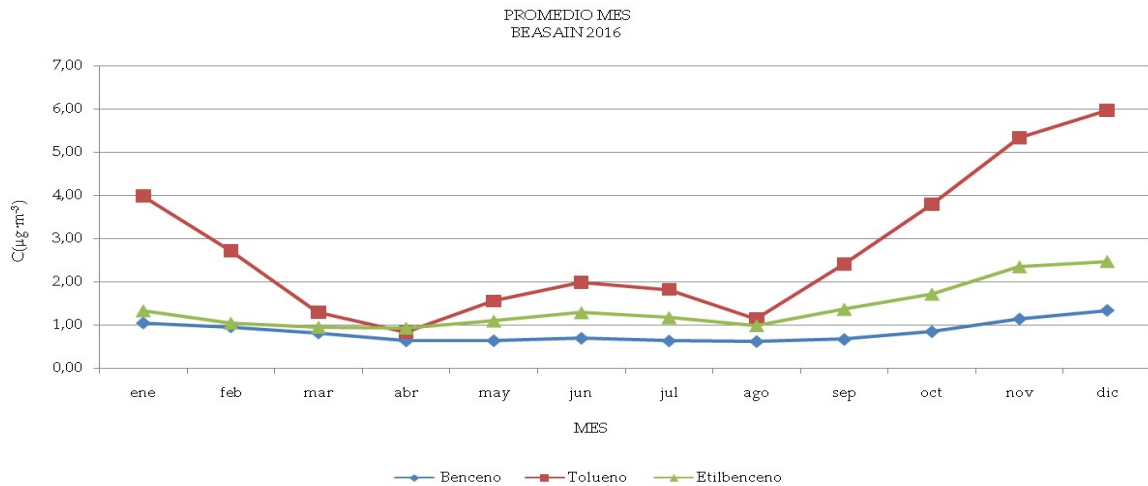


Figura 6.50. Promedio mensual de BTE en estación mixta (Beasain) 2016.

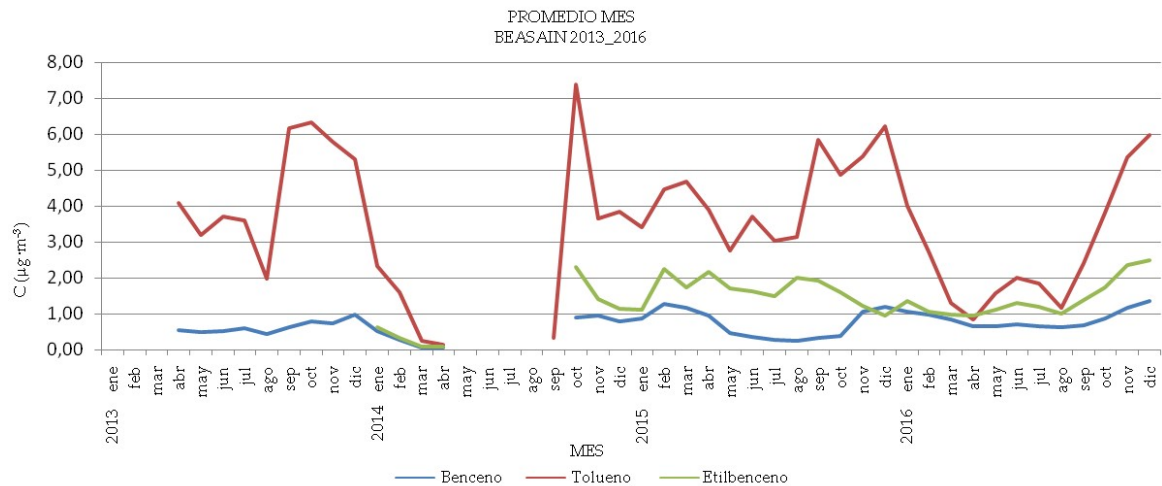


Figura 6.51. Promedio mensual de BTE en estación mixta (Beasain) 2013-2016.

Se observa una tendencia similar en el caso de estaciones en ubicaciones industriales, como por ejemplo San Julián, los promedios en verano son inferiores a los promedios en invierno, salvo alguna excepción: el caso de diciembre del 2016, en el que se constatan valores muy bajos en comparación con el resto, esto puede ser debido a que el promedio se ha calculado con un periodo de recogida de datos inferior a dos días. También se observan situaciones que pueden estar relacionadas con la naturaleza industrial de esta área como por ejemplo el hecho de que en invierno del 2014 los promedios de benceno son superiores a los de tolueno, situación no habitual cuando las emisiones son debidas al tráfico (figura 6.52).

También se observan promedios inusualmente elevados para abril del 2015 en San Julián (figura 6.53), esto es debido a que durante ese mes se observan picos de altas concentraciones muy pronunciados, tanto de tolueno como de *m&p*-xileno.

Capítulo 6. Validación y análisis de datos

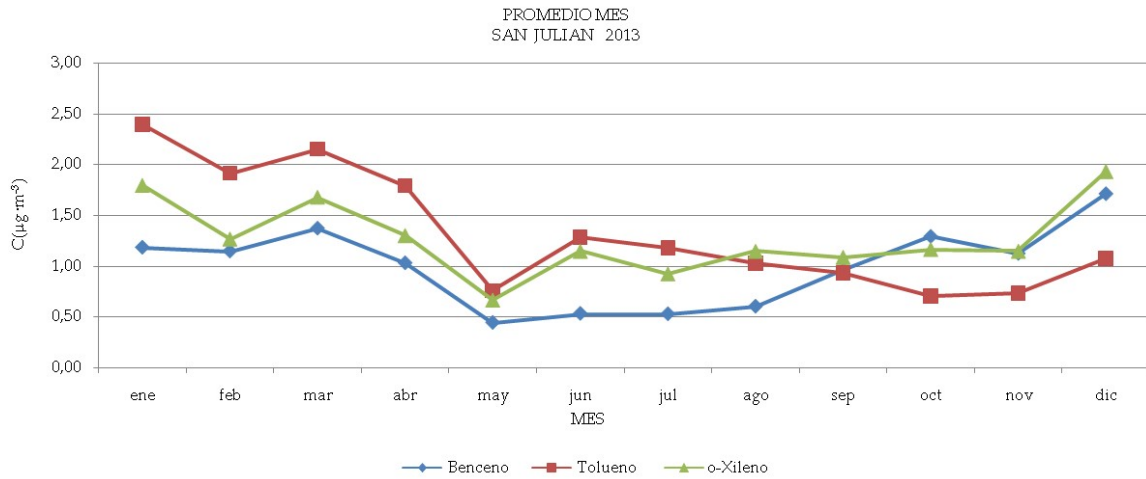


Figura 6.52. Promedio mensual de BTX en estación industrial (San Julián) 2013.

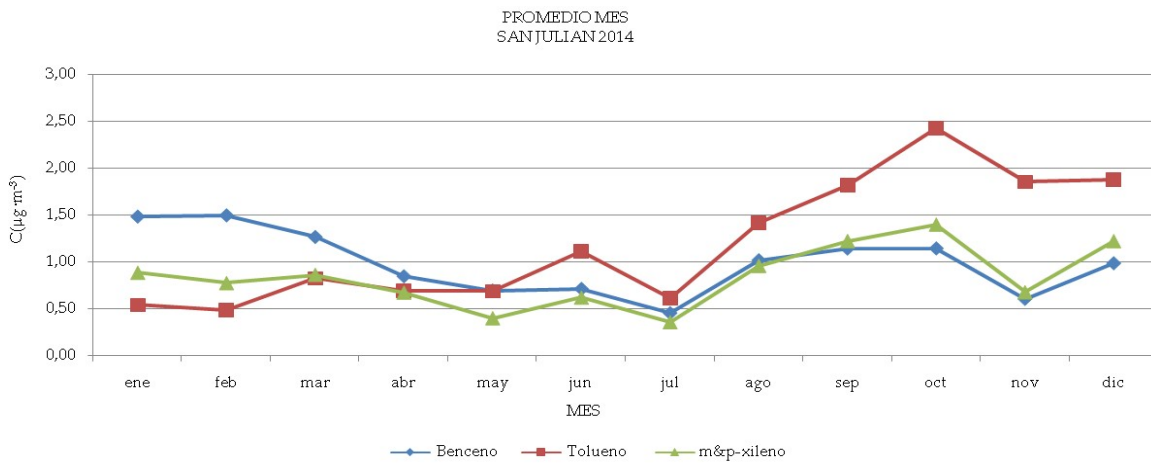


Figura 6.53. Promedio mensual de BTX en estación industrial (San Julián) 2014.

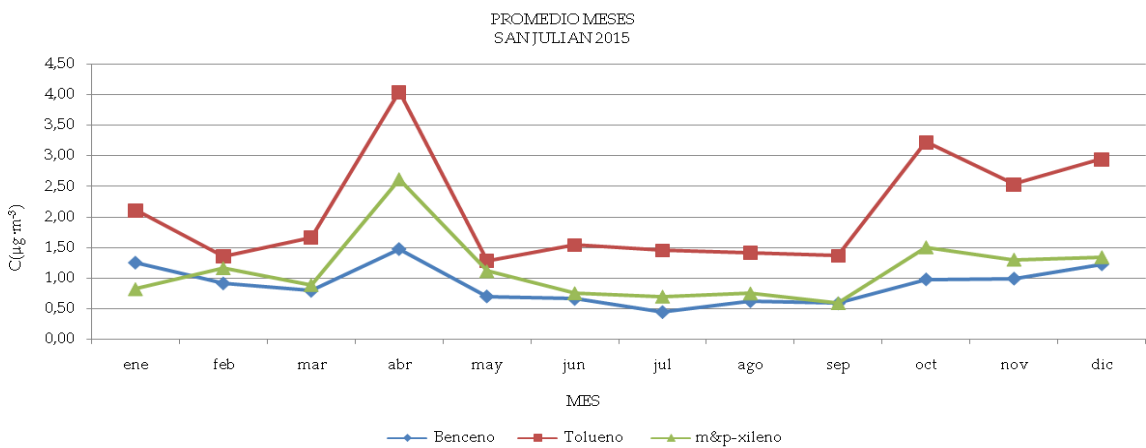


Figura 6.54. Promedio mensual de BTX en estación industrial (San Julián) 2015.

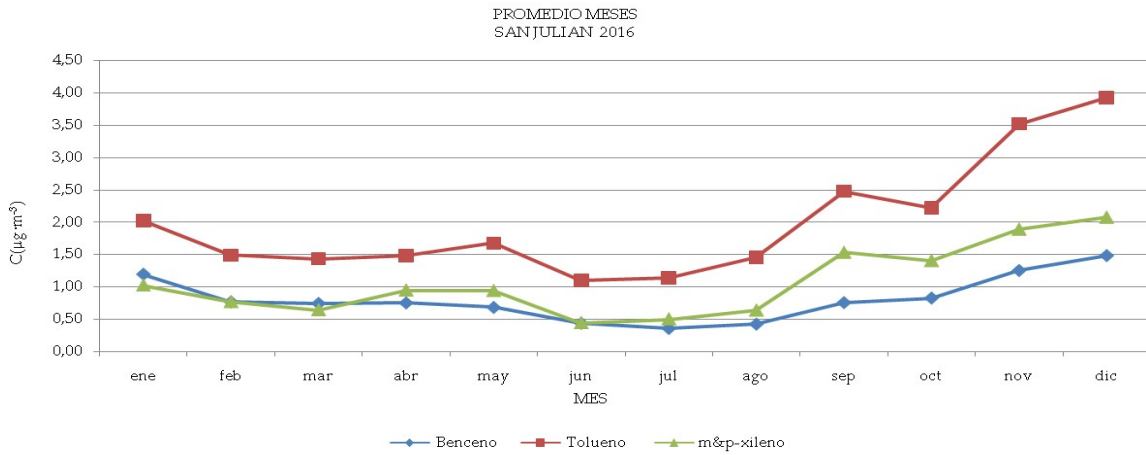


Figura 6.55. Promedio mensual de BTX en estación industrial (San Julián) 2016.

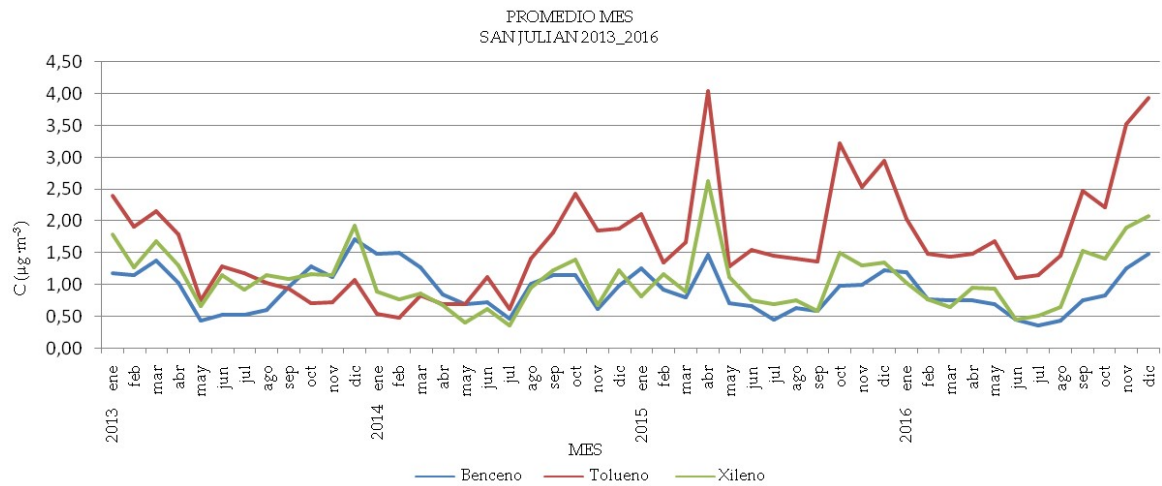


Figura 6.56. Promedio mensual de BTEX en estación industrial (San Julián) 2013-2016.

En lo que a la estación de fondo rural de Valderejo se refiere se observa una evolución con promedios inferiores en los meses de verano a los de invierno para el benceno y en menor medida para el tolueno (salvo durante 2013), pero las variaciones no son tan claras para el resto. Así, en el caso del *m&p*-xileno se observan promedios inferiores en los meses de invierno/primavera y no hay una tendencia clara en el caso *o*-xileno y etilbenceno. Los promedios de etilbenceno son muy similares a los de *o*-xileno.

Capítulo 6. Validación y análisis de datos

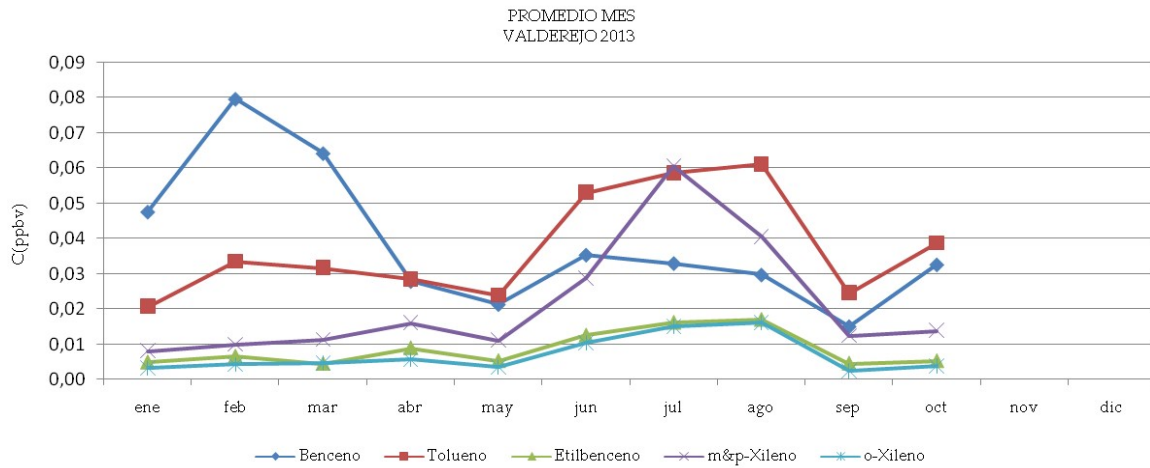


Figura 6.57. Promedio mensual de BTEX en estación de fondo rural (Valderejo) 2013.

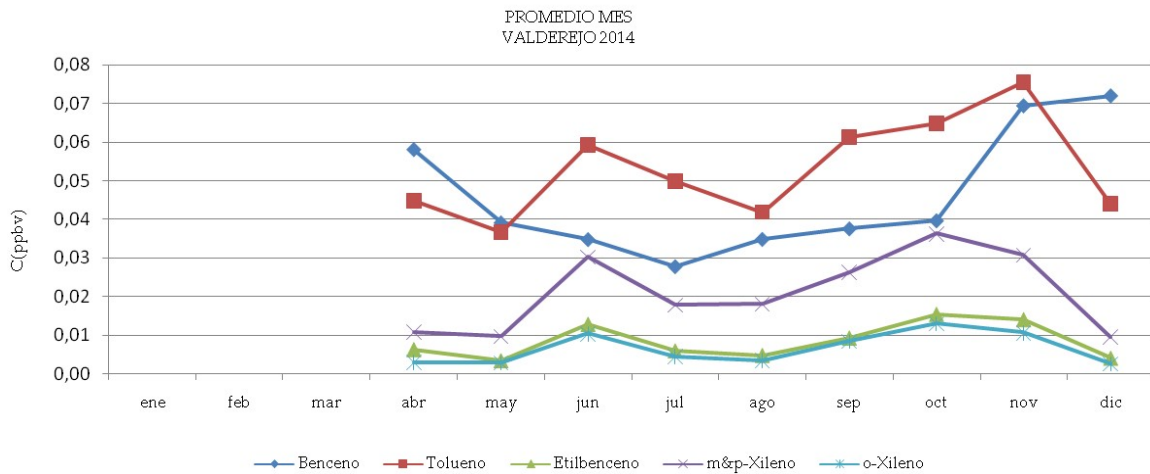


Figura 6.58. Promedio mensual de BTX en estación de fondo rural (Valderejo) 2014.

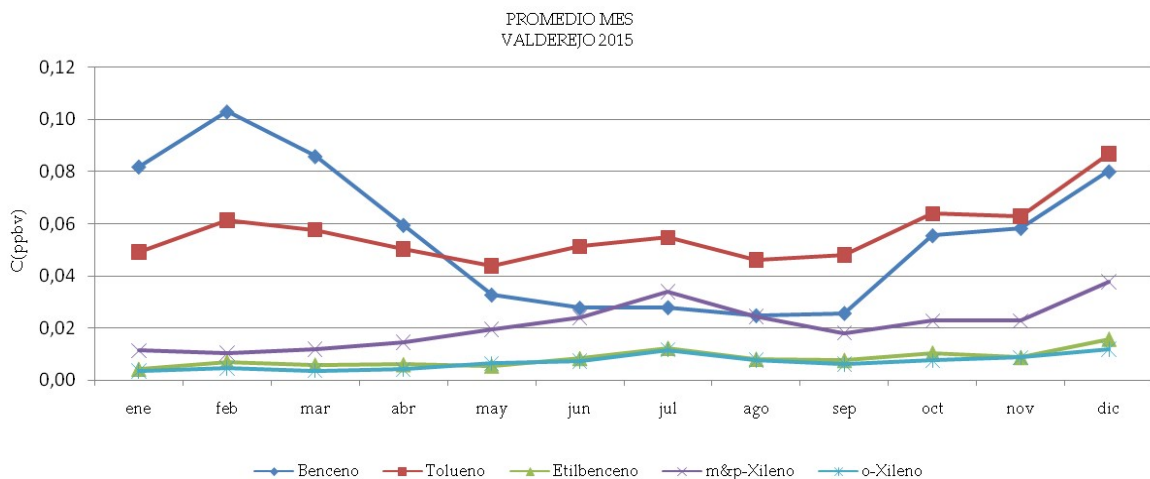


Figura 6.59. Promedio mensual de BTX en estación de fondo rural (Valderejo) 2015.

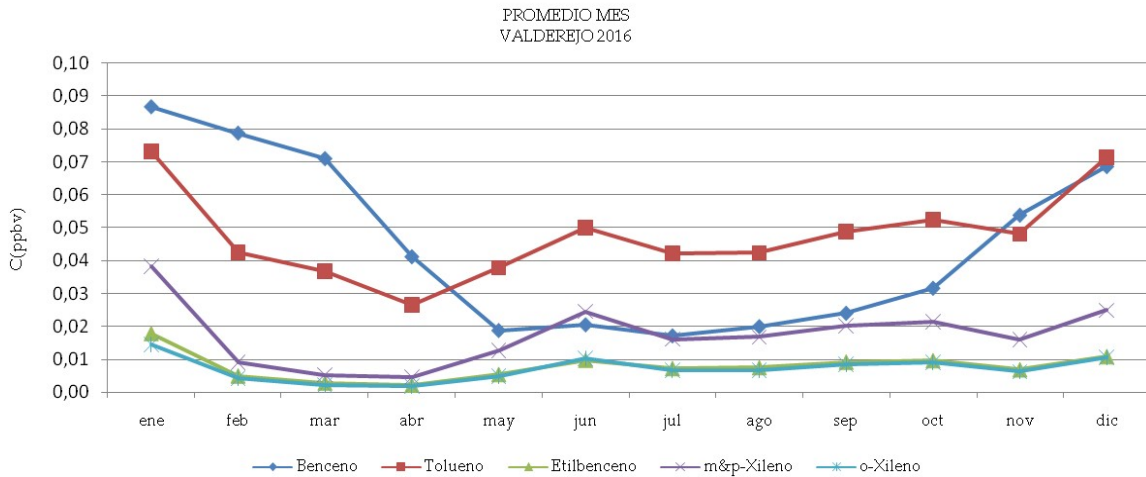


Figura 6.60. Promedio mensual de BTX en estación de fondo rural (Valderejo) 2016.

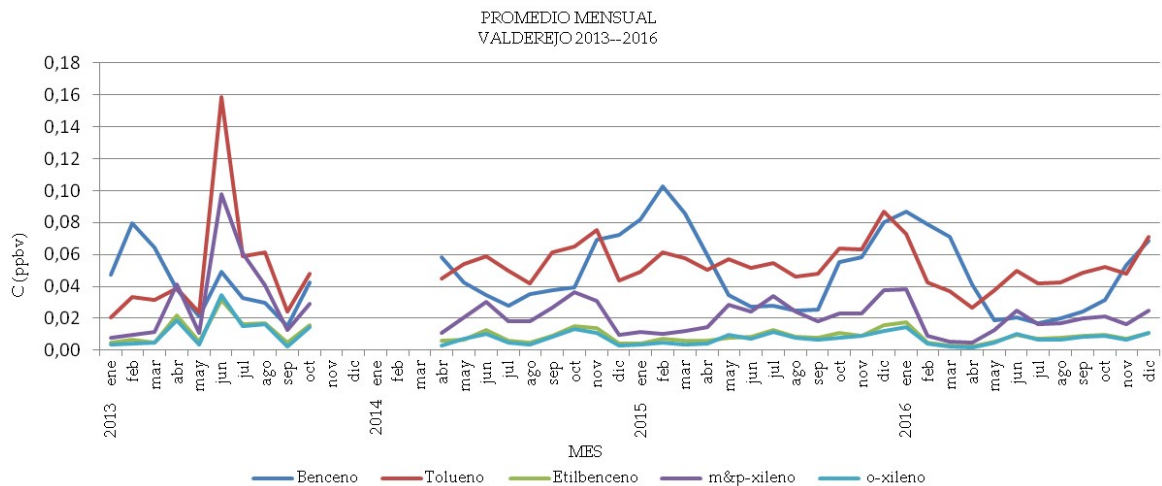


Figura 6.61. Promedio mensual de BTEX en estación fondo rural (Valderejo) 2013-2016.

Para el análisis de riesgo en el capítulo siguiente, se han utilizado promedios anuales, ya que se consideran que estos son los bastante representativos de la realidad. En todo caso, puede haber una sobreestimación, ya que en lo que a contaminación atmosférica exterior se refiere, los meses en los que las personas tienden a pasar más tiempo en el exterior de hogares y edificios en general o cuando se airean más las viviendas y lugares de trabajo, son los meses de verano, cuando los promedios de COV son menores.

6.2.2.6. Evolución día promedio

Se ha estudiado la variación horaria calculando el día promedio anual de cada año, para observar la representatividad de utilizar este tipo de valores. En efecto, es importante considerar las franjas punta de promedios, ya que la exposición no es constante a lo largo del día. Es decir, la media diaria anual puede subestimar la exposición real ambiental, ya que habitualmente las

personas se encuentran en el exterior en las horas de mayores niveles de COV en lo que a variaciones diarias se refiere.

Se observa que hay estaciones con comportamiento distinto dependiendo de si están ubicadas en un entorno ligado a tráfico o en un entorno más industrial. En la estación urbana Easo se pueden observar dos picos diarios, uno por la mañana, entre las 8:00 y las 9:00 UTC, y otro por la tarde, alrededor de las 20:00 UTC.

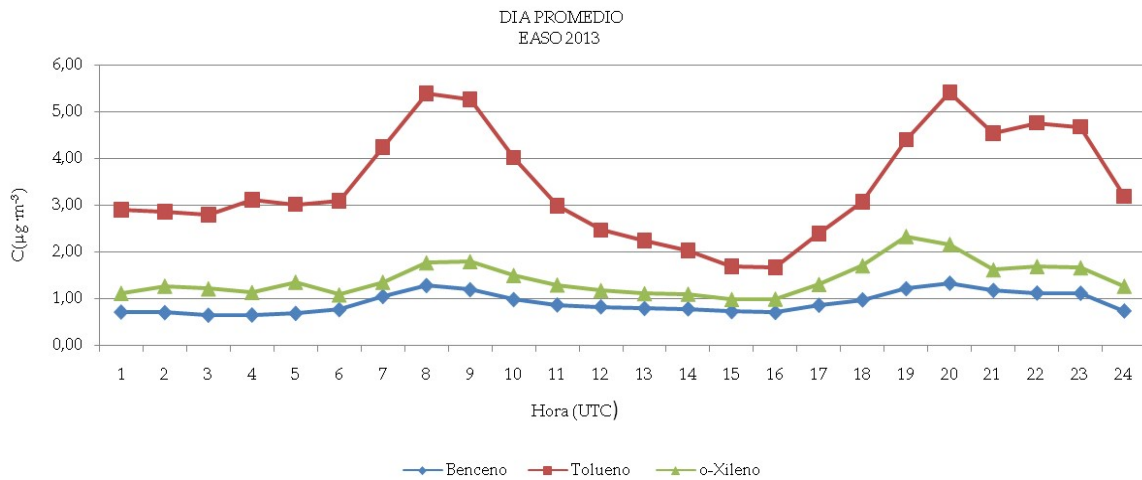


Figura 6.62. Easo día promedio 2013.

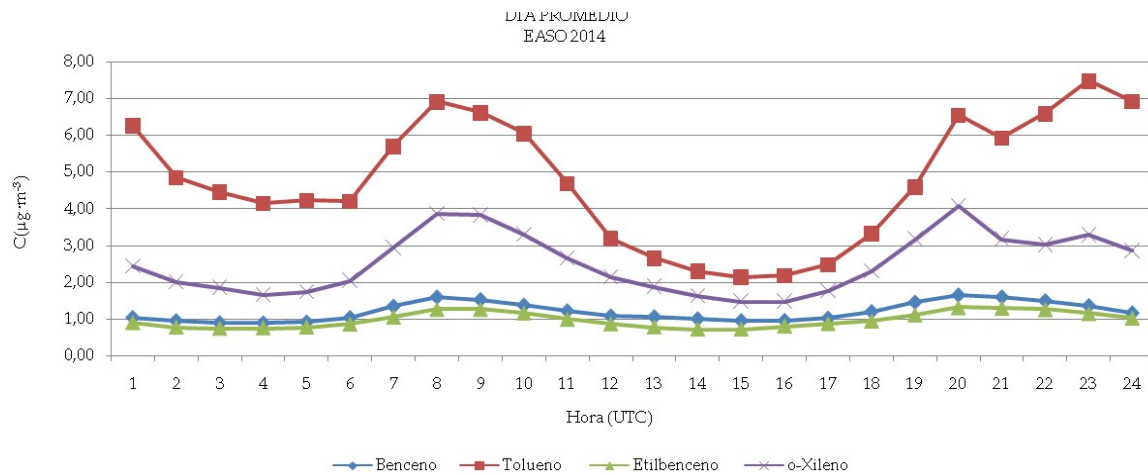


Figura 6.63. Easo día promedio 2014.

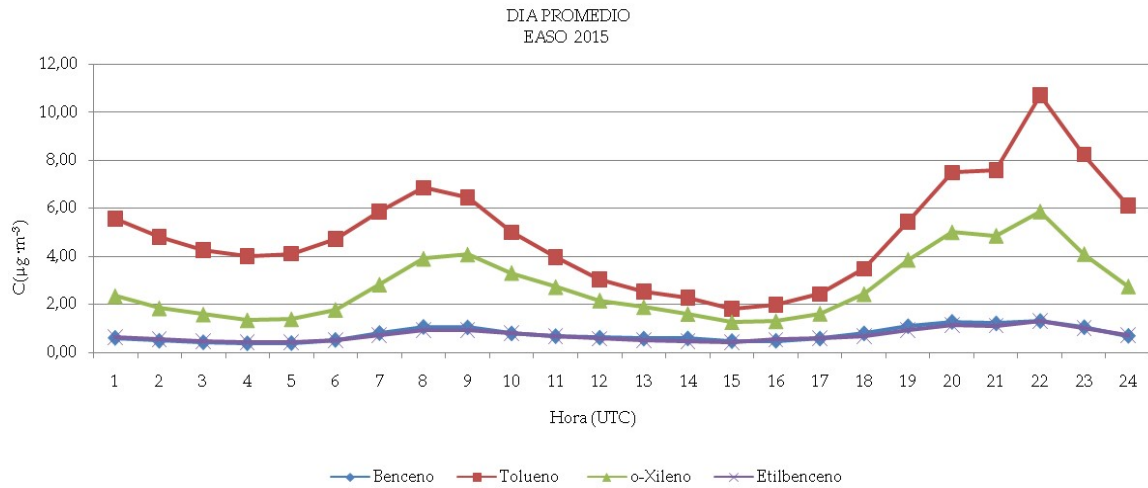


Figura 6.64.: Easo día promedio 2015.

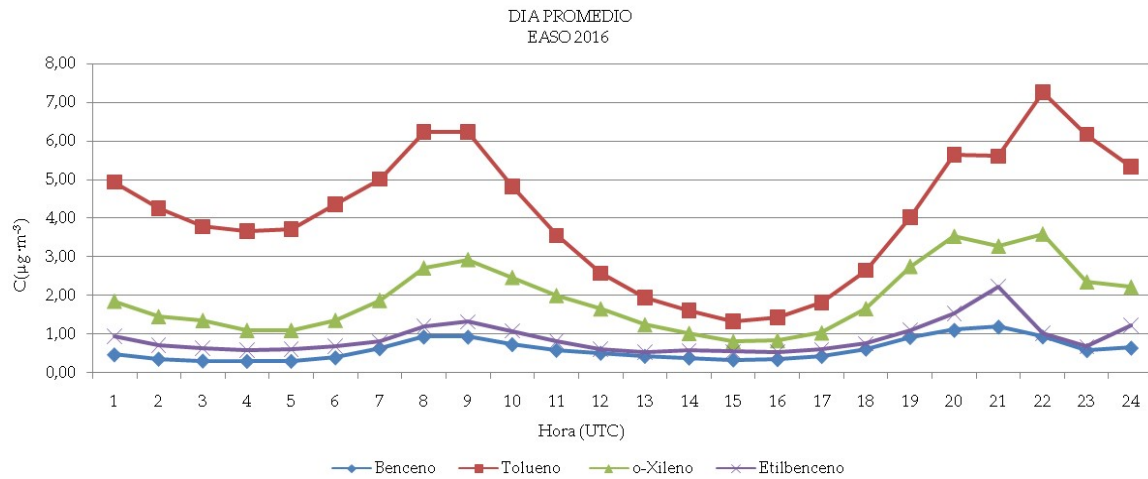


Figura 6.65. Easo día promedio 2016.

En la estación de mixta (Beasain), se observa el pico de la mañana algo más tarde que los promedios horarios de Easo, pero no se observa el pico de la tarde tan claramente.

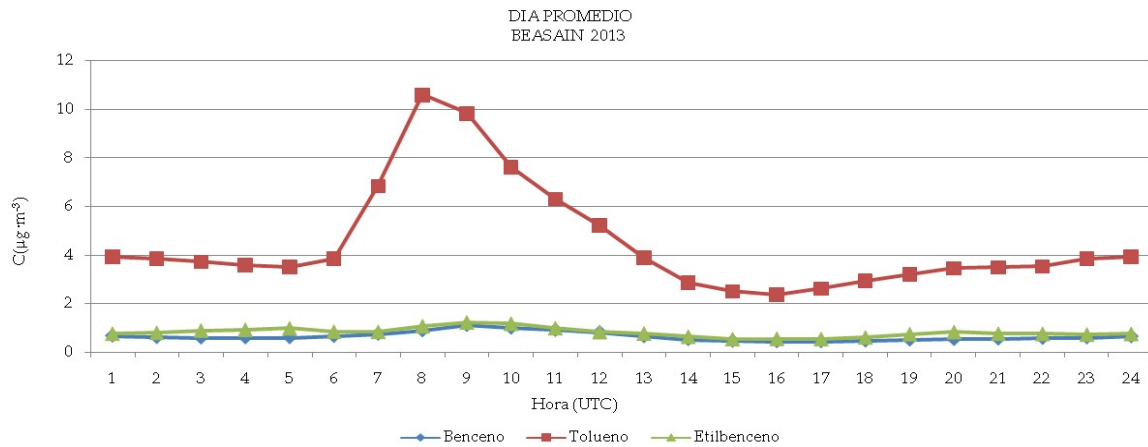


Figura 6.66. Beasain día promedio 2013.

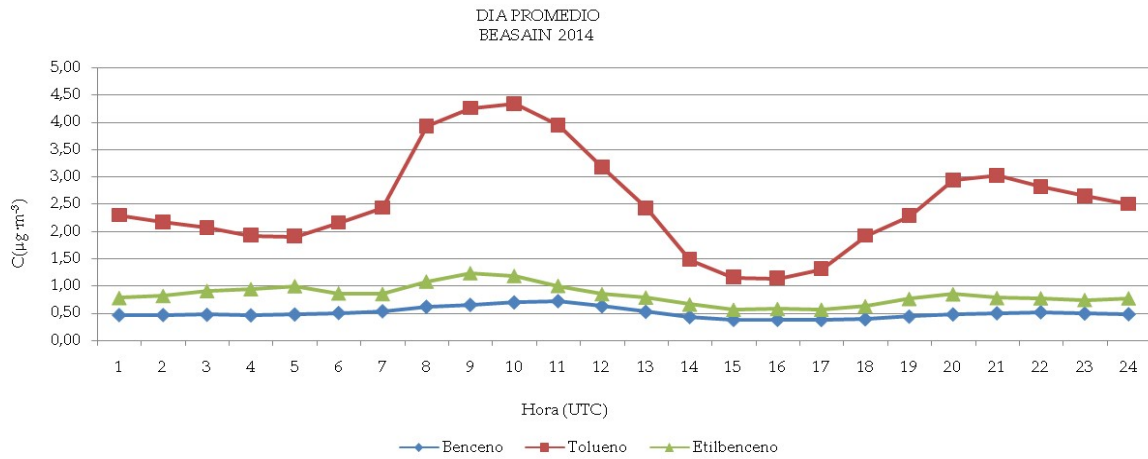


Figura 6.67. Beasain día promedio 2014.

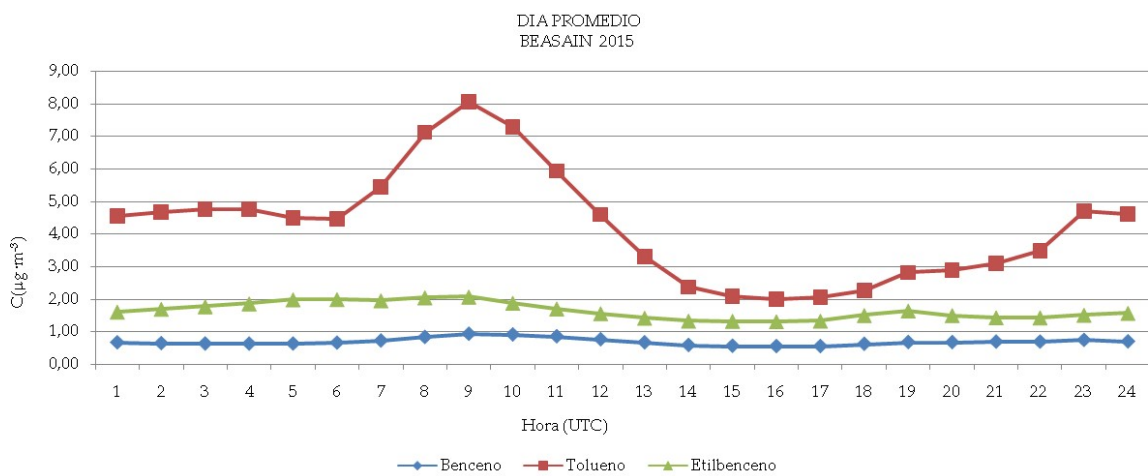


Figura 6.68. Beasain día promedio 2015.

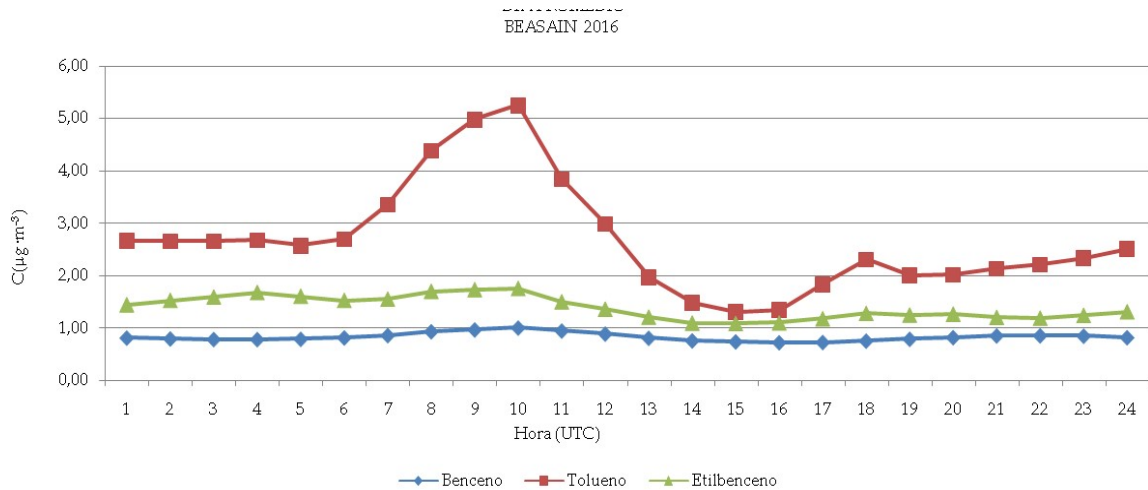


Figura 6.69.: Beasain día promedio 2016.

Algo parecido pasa en la estación industrial (San Julián), en la que el pico de la mañana dura más tiempo y el de la tarde aparece difuminado.

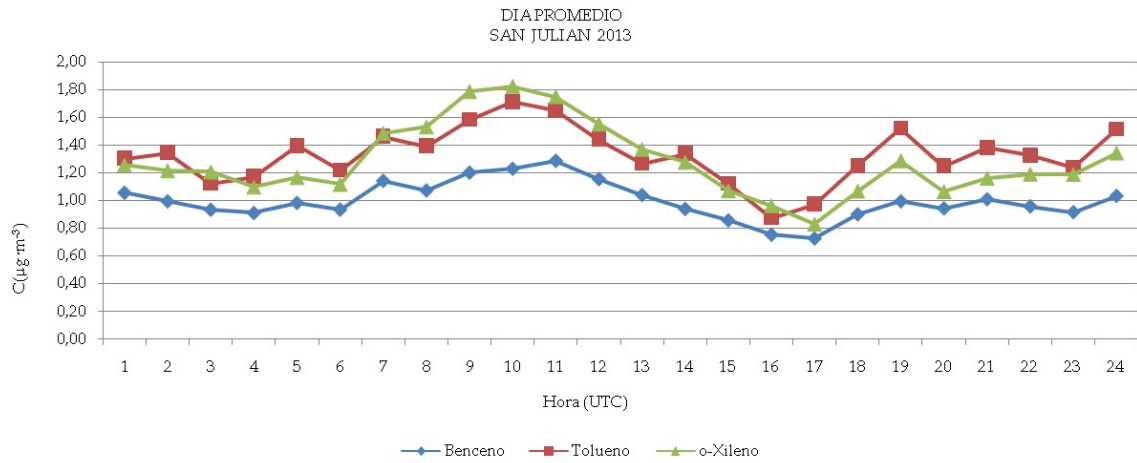


Figura 6.70. San Julián día promedio 2013.

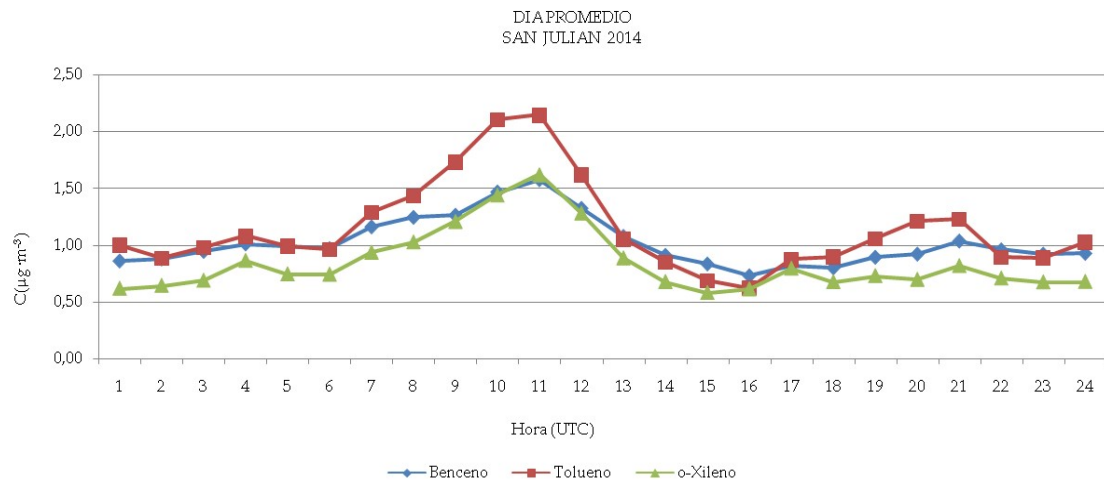


Figura 6.71. San Julián día promedio 2014.

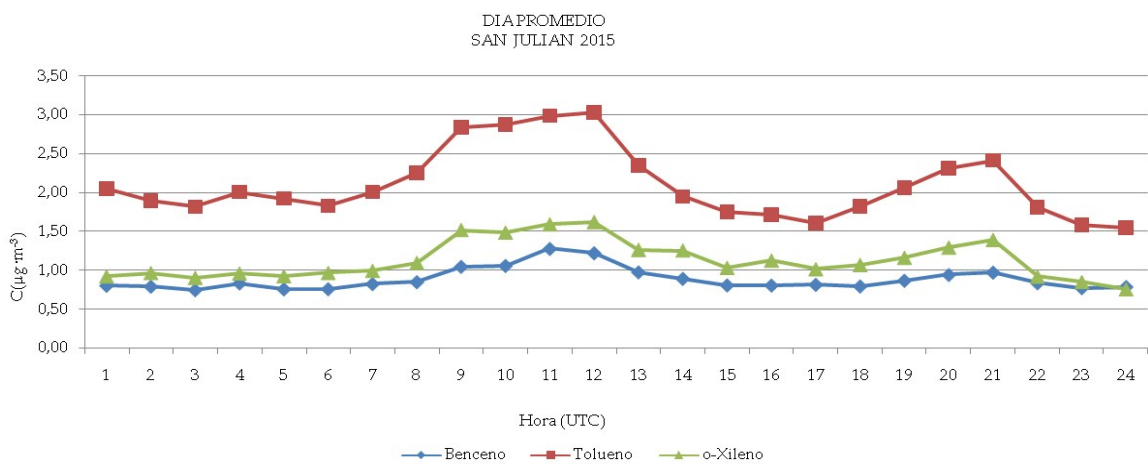


Figura 6.72. San Julián día promedio 2015.

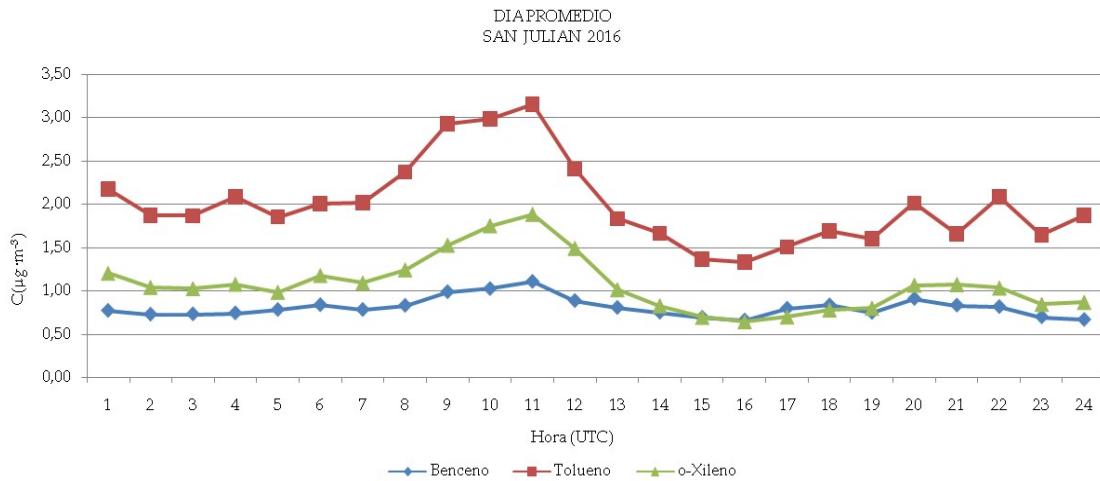


Figura 6.73. San Julián día promedio 2016.

En el caso de la estación de fondo rural de Valderejo, el patrón del día promedio presenta diferencias a los casos anteriores. En esta estación se observa un pequeño valle en las horas centrales del día (entre 13:00 y 15:00 horas). Para el resto de horas los niveles son relativamente constantes. Los valores más elevados del día se dan entre las 19:00 y 22:00 horas.

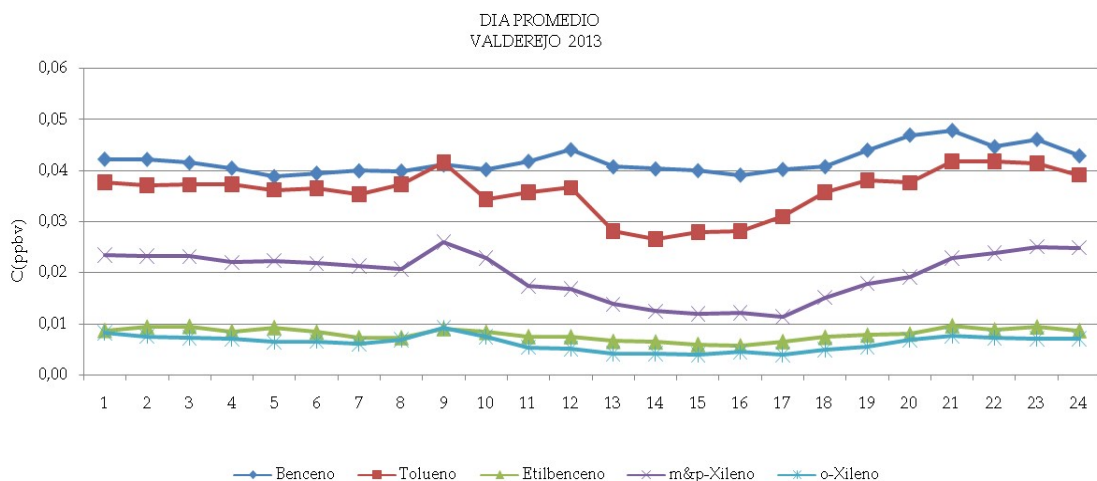


Figura 6.74. Valderejo día promedio 2013.

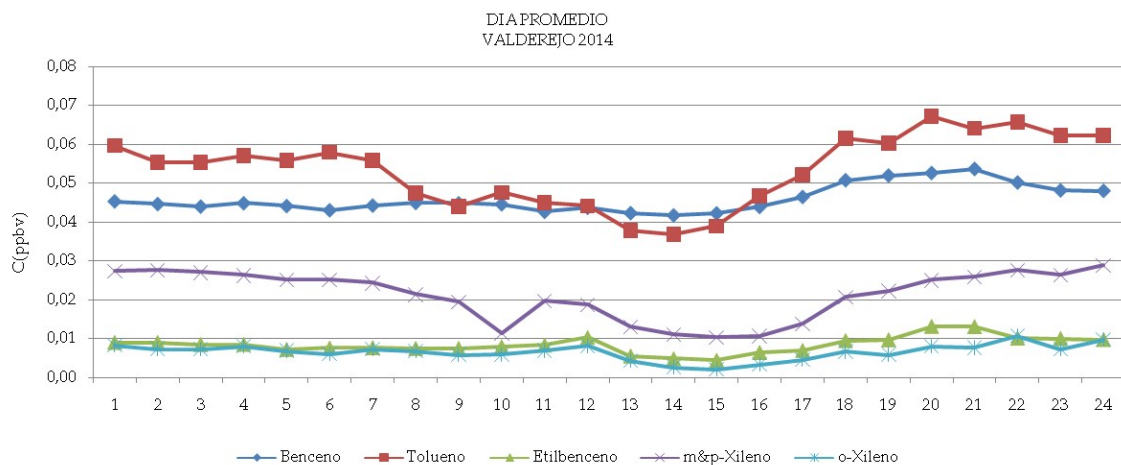


Figura 6.75. Valderejo día promedio 2014.

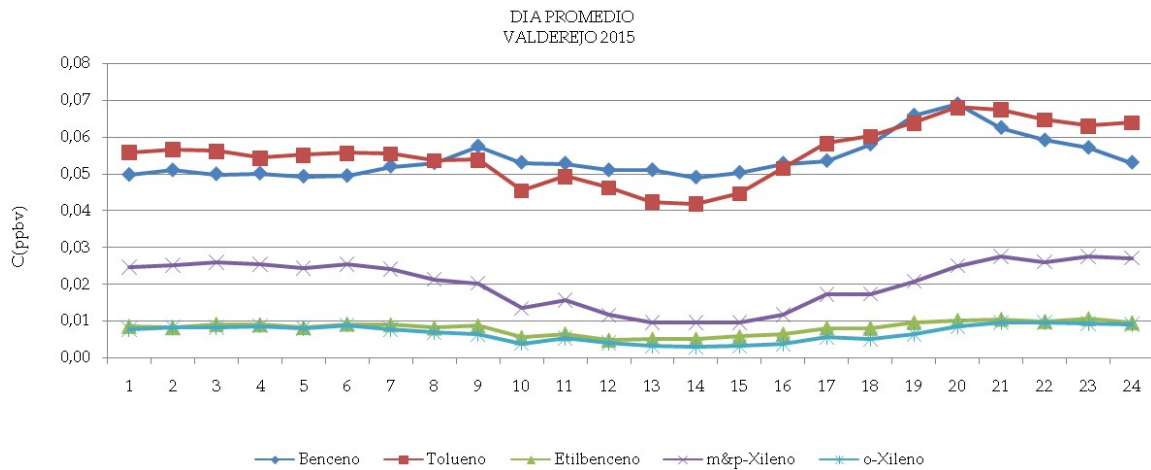


Figura 6.76. Valderejo día promedio 2015.

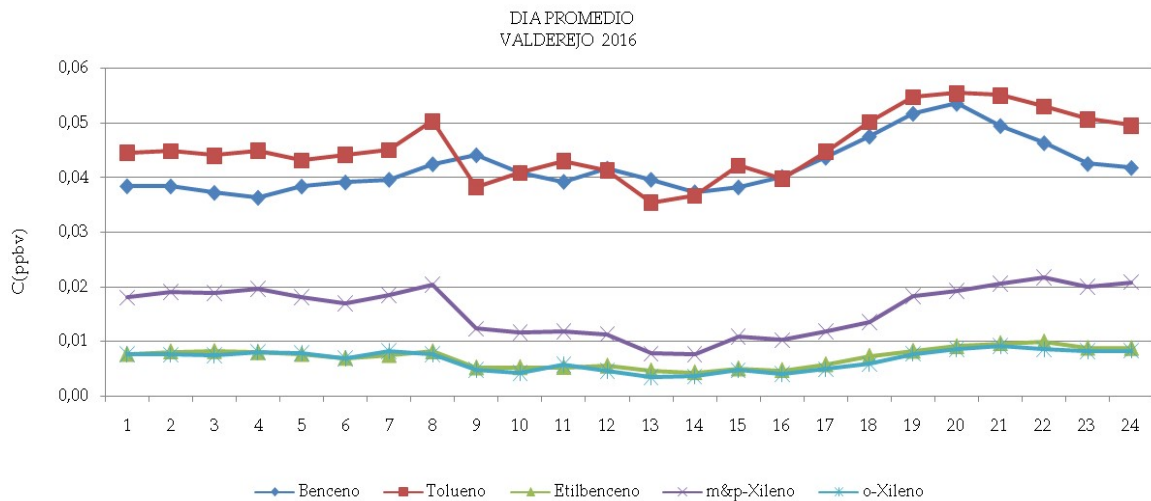


Figura 6.77. Valderejo día promedio 2016.

6.2.2.7. Evolución laborables / festivos

Se han analizado también las variaciones horarias que puede haber entre un día laborable (de lunes a viernes) y un día festivo (sábado y domingo) para la distinta tipología de estaciones, ya que las actividades que se desarrollan, y por ende la exposición, puede ser distinta.

Tal y como se puede ver en las siguientes gráficas, en todas las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, se observan dos picos diarios de altas concentraciones, uno de mañana y otro de tarde los días laborables. Sin embargo, los días festivos, además de que las concentraciones son relativamente más bajas que los días laborables, desaparece el pico de la mañana, se observan las concentraciones más bajas en las horas centrales, y un pico de mayores concentraciones por las tardes, aunque con concentraciones relativas bastante más bajas que en días laborables.

Así, en la figura 6.78 correspondiente a estaciones ligadas a tráfico (Easo), esta tendencia se repite en los 4 años de estudio.



Figura 6.78. Día promedio laborable (izda.) y festivo (dcha.) entre 2013 y 2016, en Easo.

En el caso de estaciones mixtas (Beasain) se repite este patrón (ver figura 6.79), con concentraciones relativamente más bajas los días festivos, en los que desaparece el pico de altas concentraciones de la mañana.

También se observan concentraciones más bajas en las horas centrales y un pico de mayores concentraciones por las tardes, aunque con concentraciones más bajas que en días laborables.

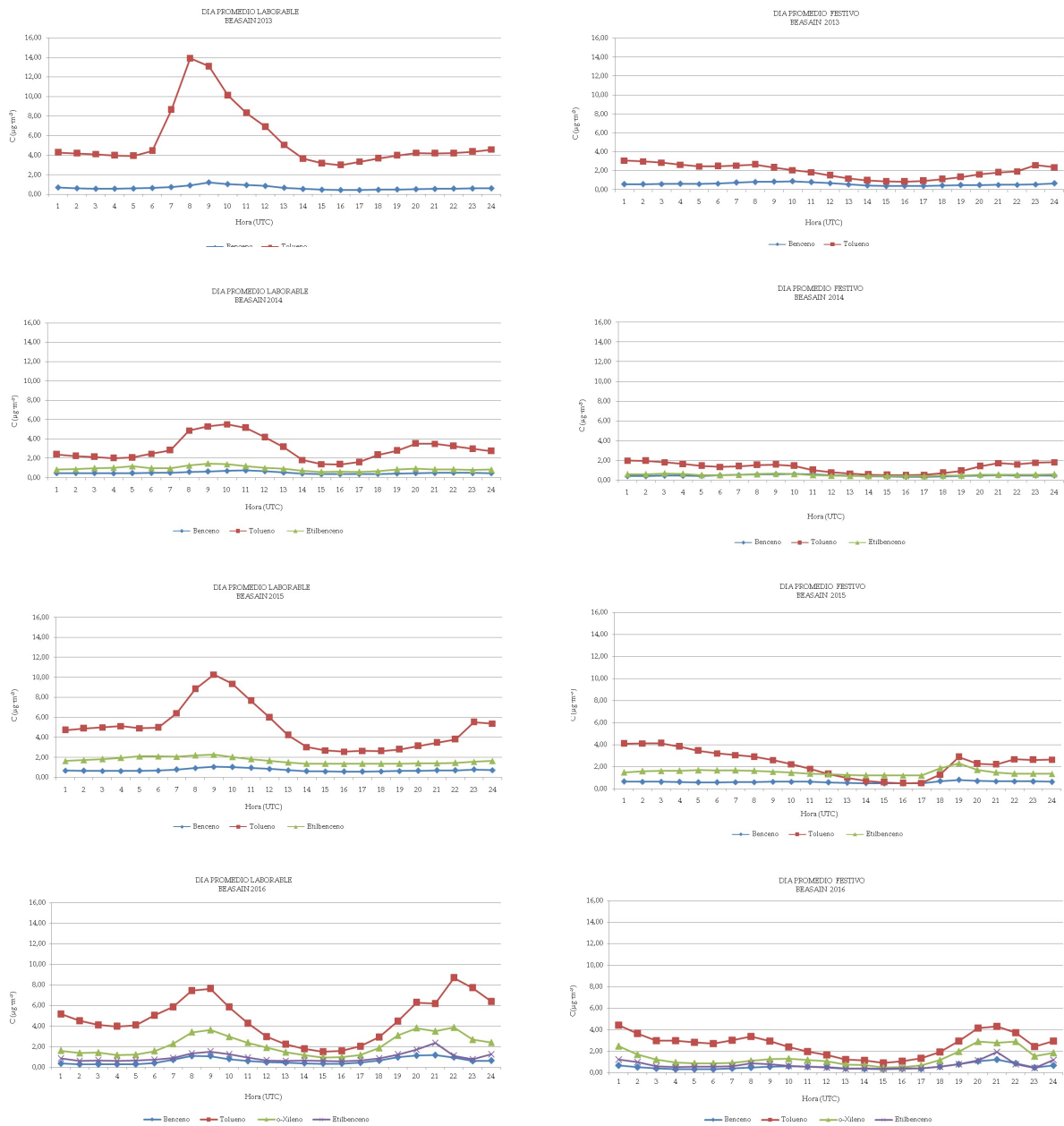


Figura 6.79. Día promedio laborable (izda.) y festivo (dha.) entre 2013 y 2016, en Beasain.

Para las estaciones industriales el patrón es semejante, con concentraciones bastante más bajas los días festivos que los laborables (ver figura 6.80).

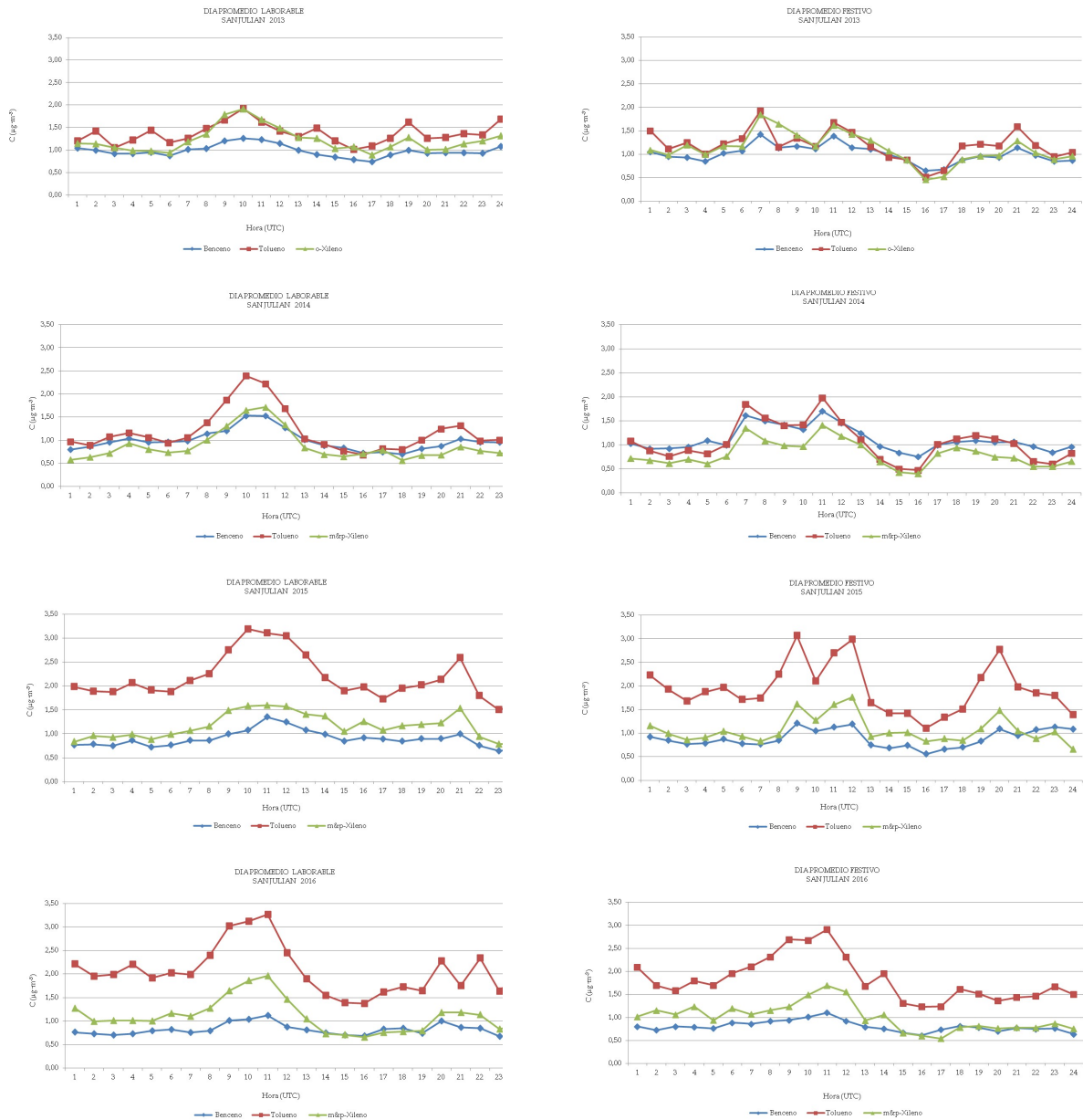


Figura 6.80. Día promedio laborable (izda.) y festivo (dcha.) entre 2013 y 2016, en San Julián.

En el caso de la estación de fondo rural, no se observa un patrón tan diferenciado para los días laborables y los festivos. Por otro lado, se puede observar que los promedios de benceno son muy cercanos a los promedios de tolueno (ver figura 6.81). Esto indica que las fuentes de BTEX se encuentran alejadas de la estación.



Figura 6.81. Día promedio laborable (izda.) y festivo (dcha.) entre 2013 y 2016, en Valderejo.

6.2.3. COCIENTES ENTRE BTEX SELECCIONADOS

Las emisiones de tráfico se han convertido en una de las fuentes más importantes de contaminación atmosférica en muchas ciudades europeas. La comunidad científica epidemiológica ha encontrado una asociación consistente entre los contaminantes atmosféricos y un gran número de efectos en salud. Sin embargo, la gran mayoría de áreas urbanas se caracteriza por la ausencia de monitorización rutinaria de estresores de salud tales como algunos COV como, por ejemplo, el benceno (Vlachokostas *et al.*, 2011), etilbenceno (Vlachokostas *et al.*, 2013a), tolueno (Vlachokostas *et al.*, 2012), y xilenos (Vlachokostas *et al.*, 2013b). Estos contaminantes están correlacionados los

unos con los otros (Pankow *et al.*, 2003, Ho *et al.*, 2004, Parra *et al.*, 2006: Khoder, 2007; Bruno *et al.*, 2008; Hoque *et al.*, 2008; Miller *et al.*, 2009, 2010) lo cual sugiere que tienen el mismo origen principal, las emisiones de vehículos, ya que los coeficientes entre estos contaminantes son constantes en emisiones de vehículos (Miller *et al.*, 2012),

Es más, análisis de la última década indican que, por ejemplo, los residentes de Nueva York tienen significativamente mayor riesgo de cáncer atribuible a sustancias peligrosas del aire que la media estadounidense. No obstante, existe limitada información para evaluar la variabilidad intra-urbana en exposición a tóxicos atmosféricos (Kheirbek *et al.*, 2012). Este es un problema para una gran cantidad de áreas urbanas y megaciudades de EU y del globo, especialmente para estresores como los BTEX. Algunos estudios apuntan a que puede haber una clasificación errónea en estudios epidemiológicos (Sarnat *et al.*, 2010), debido a que se utilizan los datos de una estación central para asignar la exposición. Por ejemplo, Miller *et al.* han encontrado en un estudio desarrollado en Windsor, Canadá, que la exposición asignada basada en la monitorización puede resultar en una clasificación errónea de un factor de dos para el benceno en residentes que viven en determinadas áreas (Miller *et al.*, 2012).

Por ello, en la presente tesis se han estudiado diversos cocientes entre BTEX que pueden dar información de las fuentes más importantes que afectan a cada una de las estaciones de medida, y relacionarlas con tráfico u otras fuentes de COV. De esta manera, los cocientes entre distintos compuestos pueden establecer hasta qué punto puede ser adecuado utilizar ciertas ecuaciones de correlación múltiple, con las que establecer una relación empírica entre distintos contaminantes que no se miden habitualmente en ciertas estaciones y otros que se miden habitualmente. Estas relaciones permitirían calcular las posibles concentraciones de todos los BTEX en más ubicaciones que las que se miden actualmente, ya que como se ha comentado en los apartados anteriores, en cada estación se mide benceno y tolueno acompañados de algún otro compuesto, etilbenceno y/o xilenos, pero no de todos ellos a la vez, en todas las estaciones.

Así, los coeficientes estudiados han sido los siguientes:

- *Tolueno/benceno*: en estaciones relacionadas sobre todo con tráfico este coeficiente debería ser cercano a 5
- *o-xileno/etilbenceno*, en estaciones relacionadas sobre todo con tráfico este coeficiente debería ser cercano a 1
- *m&p-xileno/etilbenceno*: en estaciones relacionadas sobre todo con tráfico este coeficiente debería ser cercano a 2 o 3
- *m&p-xileno/tolueno*: en estaciones relacionadas únicamente con tráfico este coeficiente debería ser cercano a 1
- *o-xileno/tolueno*: este ratio se ha calculado para descartar que haya una confusión en la denominación de los xilenos. Si el ratio es similar a 1 es de suponer que lo que está indicado como *o-xileno* es realmente *m&p-xileno*.

6.2.3.1. Ratio tolueno/benceno

La relación más utilizada para caracterizar una masa aérea cuya principal fuente de contaminación es el tráfico es el cociente entre las concentraciones de tolueno y benceno (T/B). Aquellas que estén afectadas por otro tipo de emisiones industriales que aporten otra proporción entre ellos diferente a la de los escapes (o que incluso pueden emitir una de las especies y la otra no), suelen tomar habitualmente valores por debajo de 5 (Gómez *et al.*, 2018).

Calculado el ratio T/B, se puede observar que los ratios obtenidos en estaciones ligadas al tráfico son cercanos a 5. En el caso de las estaciones industriales, salvo Beasain, el ratio es inferior a 5 y en la de fondo rural es cercano a 1. Cabe destacar que el ratio para Avenida Gasteiz para el 2013 es especialmente elevado (10,33). No obstante, tal y como se ha indicado en el capítulo de validación, el promedio de benceno a partir del cual se ha calculado este ratio es inusualmente bajo, por lo que puede que este ratio no sea representativo.

Tabla 6.67. Ratio tolueno/benceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

Tolueno/benceno	2013	2014	2015	2016	promedio
Abanto	3,95	4,22	3,81		3,99
AVG	10,44	7,64	5,12	3,65	6,71
Beasain	6,70	5,03	6,03	3,17	5,23
Easo	3,73	3,89	6,48	6,76	5,21
Las Carreras				2,48	2,48
Mazarredo	5,29	9,04	5,33	6,33	6,50
Munoa	1,99	3,54	5,67	5,10	4,07
San Julián	1,33	1,12	2,36	2,46	1,82
Zelaieta	4,54	5,77	5,75	0,21	4,07
Valderejo	0,98	1,36	1,22	1,30	1,22

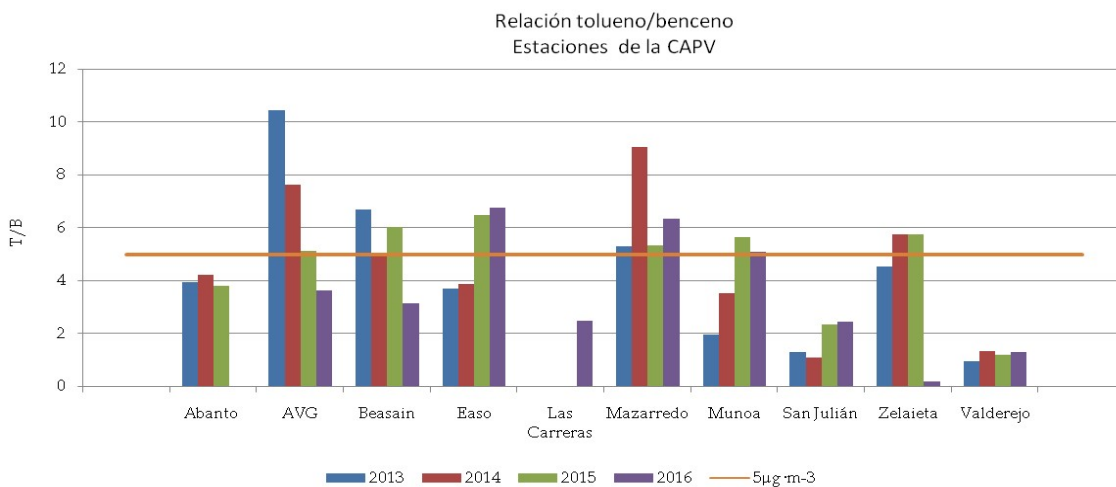


Figura 6.82. Ratio tolueno/benceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

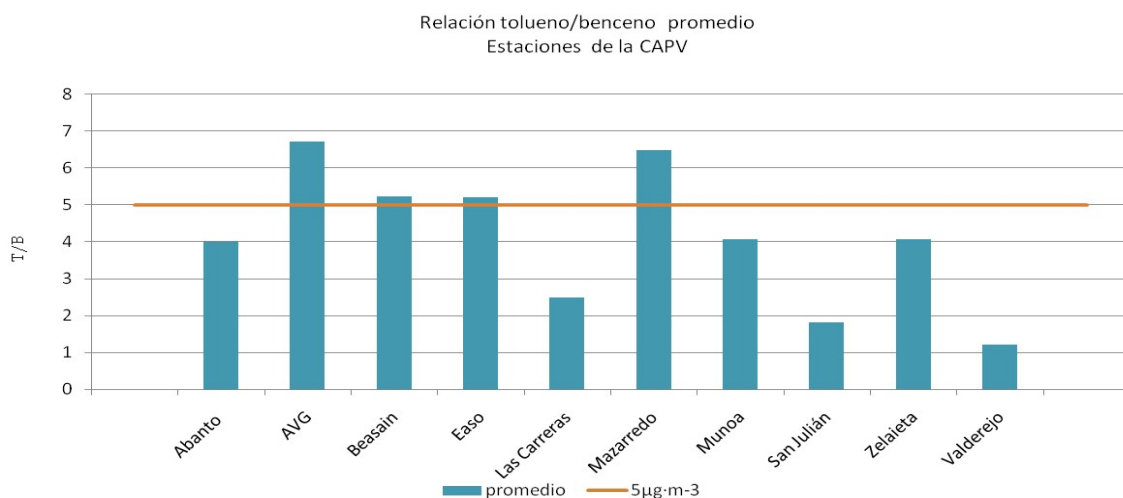


Figura 6.83. Promedio del ratio tolueno/benceno para las estaciones de la CAPV en el periodo 2013-2016.

Los valores tan bajos de Valderejo se deben a que, como consecuencia de la diferente reactividad entre el tolueno y el benceno, las masas de aire que llegan a ese punto contienen menos proporción del más reactivo (tolueno) que las masas de aire que contienen emisiones recientes (Gómez *et al.*, 2018).

6.2.3.2. Ratio *o*-xileno/etilbenceno

La reactividad de *o*-xileno es aproximadamente el doble que la de etilbenceno. Por otro lado, las emisiones del *o*-xileno suelen ser ligeramente superiores a las del etilbenceno, pero bastante similares, por lo que es de esperar que este ratio sea cercano a 1 (Gómez *et al.*, 2018).

No obstante, en el caso de las estaciones estudiadas los ratios que se obtienen son cercanos a 4, salvo para el caso de Easo, en que es próximo a 3 y Valderejo con un ratio cercano a 1 (Figura 6.83). Este hecho parece apoyar la hipótesis de que el contaminante indicado como *o*-xileno, en realidad es otro isómero o mezcla de estos.

Tabla 6.68. Ratio *o*-xileno/etilbenceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

<i>o</i> -xileno/Etilbenceno	2013	2014	2015	2016	Promedio
Abanto					
AVG		3,63	4,25	6,78	4,88
Beasain					
Easo		2,59	3,77	2,16	2,84
Las Carreras					
Mazarredo		4,81	4,31	4,05	4,39
Munoa		4,95	4,24	3,80	4,33
San Julián					
Zelaieta		4,39	4,21	4,33	4,31
Valderejo	0,75	0,88	0,88	0,83	0,86

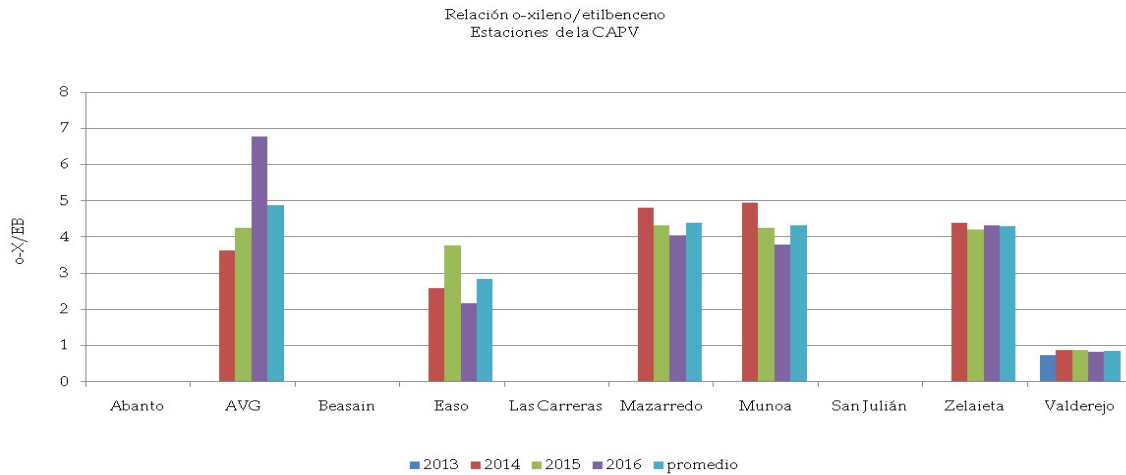


Figura 6.84. Ratio o-xileno/etilbenceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

6.2.3.3. Ratio o-xileno/tolueno

El o-xileno es el doble de reactivo que el tolueno y en las emisiones de tráfico se encuentran en una proporción aproximada de 3 a 1. Por ello los cocientes esperables serían del orden de 0,3, disminuyendo en las estaciones más alejadas de las fuentes. Tal y como se puede observar en la tabla 6.69, los valores obtenidos son muy superiores. Nuevamente parece cuestionable que el o-xileno esté bien asignado (Figura 6.85).

Tabla 6.69. Ratio o-xileno/tolueno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

o-xileno/tolueno		2013	2014	2015	2016
Industrial	Abanto				
Urbana	AVG		3,63	4,25	6,78
Mixta	Beasain				
Urbana	Easo		2,59	3,77	2,16
Urbana	Las Carreras				
Urbana	Mazarredo		4,81	4,31	4,05
Industrial	Munoa		4,95	4,24	3,80
Industrial	San Julián				
Mixta	Zelaieta		4,39	4,21	4,33
Rural	Valderejo	0,75	0,88	0,88	0,83

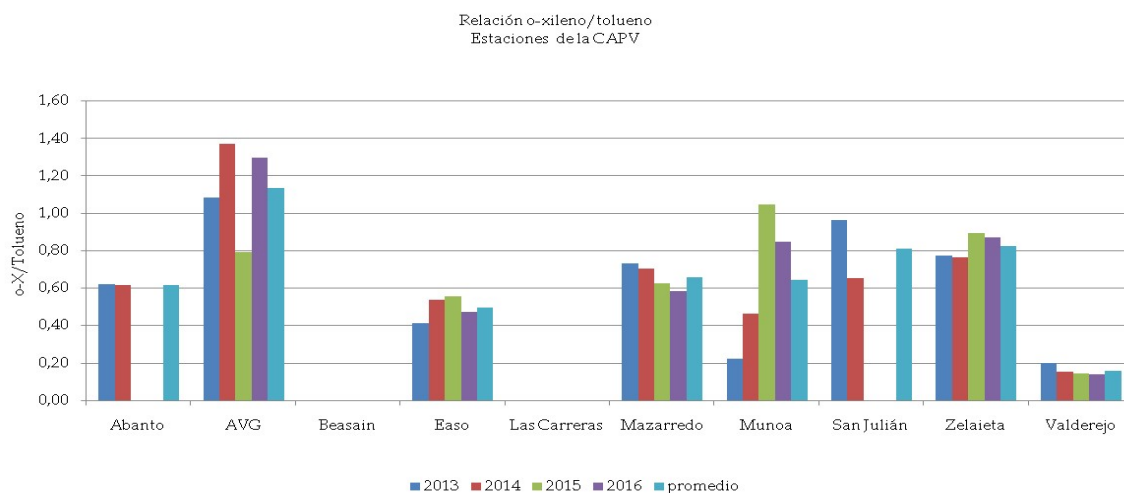


Figura 6.85. Ratio o-xileno/tolueno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

6.2.3.4. Ratio *m&p*-xileno/tolueno

Los xilenos (*m&p*) son algo más reactivos que el tolueno, (unas 3 veces más) y sus emisiones son un poco menores (1/3 menos). Es decir que en las estaciones de tráfico cabría esperar concentraciones algo menores que la unidad y en las de fondo valores bastante menores.

De las estaciones de calidad del aire, solo existen datos simultáneos para estos dos contaminantes en dos estaciones, Abanto y San Julián, durante el 2014. No obstante, la cantidad de datos disponible para *o*-xileno es limitada en ambos casos. En el caso de Abanto 2014, solo hay datos de *o*-xileno hasta junio de ese año y, además, de los 3.827 registros para los que hay valores para los dos contaminantes, solo 4 registros son distintos, por lo que las medias solo se diferencian en el cuarto decimal. Lo mismo sucede para el caso de San Julián, se cuenta con 2.523 datos de los cuales solo 4 son distintos para el *o*-xileno y el *m&p*-xileno, por lo que las medias anuales solo se diferencian en el cuarto decimal.

Monod y colaboradores, tras analizar 706 muestras de COV, encontraron que los ratios de *m*-xileno/*o*-xileno eran relativamente constantes, con un valor de $1,84 \pm 0,3$ (Monod *et al*, 2001). Por ello, se infiere que hay una confusión en la determinación de uno de los dos parámetros.

Es más, si se comparan los ratios de *o*-xileno/tolueno de las diversas estaciones con los de *m&p*-xileno/tolueno de Abanto, las Carreras y San Julián se observa que los dos isómeros se encuentran en el mismo rango.

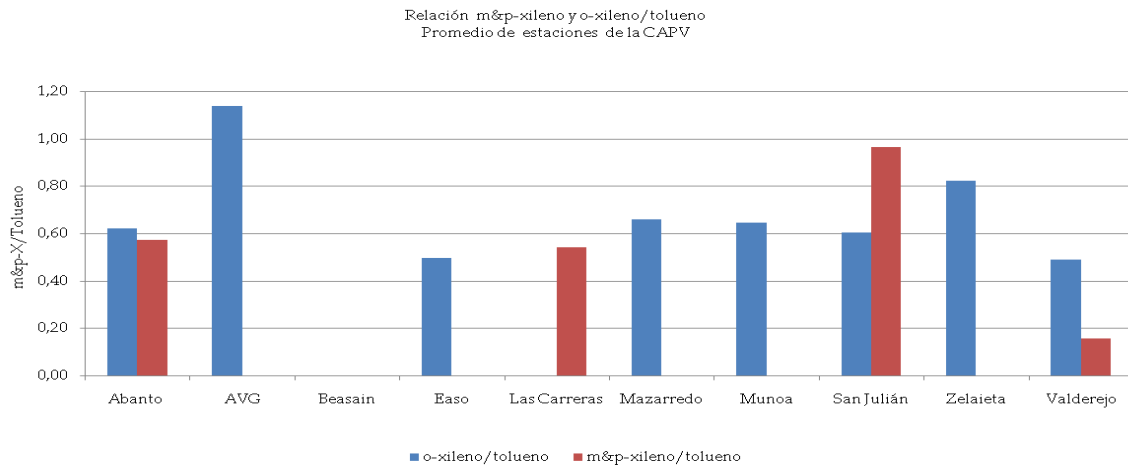


Figura 6.86. Ratio promedio m&p-xileno y o-xileno/tolueno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

En cualquier caso, hay que tener en cuenta que el *m&p*-xileno se mide sobre todo en estaciones ligadas a contaminación industrial.

Por lo tanto, el hecho de que los valores de o-xileno sean entre 2 y 4,5 veces superiores al etilbenceno y el hecho de que no hay diferencias significativas entre los ratios de xileno/tolueno independientemente de si se denomina o-xileno o *m&p*-xileno, parecen indicar que en realidad el parámetro medido en las estaciones es el *m&p*-xileno.

Muchas veces se suele da información conjunta de *m&p*-xileno y se asume que que ambos tienen concentración semejante. Esto tiene su importancia para el cálculo de potencial de generación de ozono, pero en el caso de toxicidad y riesgo de generar cáncer, no se consideran los distintos isómeros del xileno de forma diferenciada (Monod *et al.*, 2001).

6.2.3.5. Ratio tolueno/etilbenceno

El tolueno y etilbenceno son compuestos de reactividad muy parecida que se emiten, en el caso del tráfico, en una proporción de aproximadamente 5 a 1 (Gómez *et al.*, 2018)

Tabla 6.70. Ratio tolueno/etilbenceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

Tolueno/Etilbenceno		2013	2014	2015	2016	promedio
Industrial	Abanto					
Urbana	AVG		2,64	5,35	5,22	4,41
Mixta	Beasain		3,04	2,57	1,90	2,50
Urbana	Easo		4,80	6,78	4,56	5,38
Urbana	Las Carreras					
Urbana	Mazarredo		6,85	6,91	6,95	6,90
Industrial	Munoa		10,68	4,05	4,48	6,40
Industrial	San Julián					
Mixta	Zelaieta		5,75	4,71	4,98	5,15
Rural	Valderejo	3,80	5,67	6,08	6,08	5,41

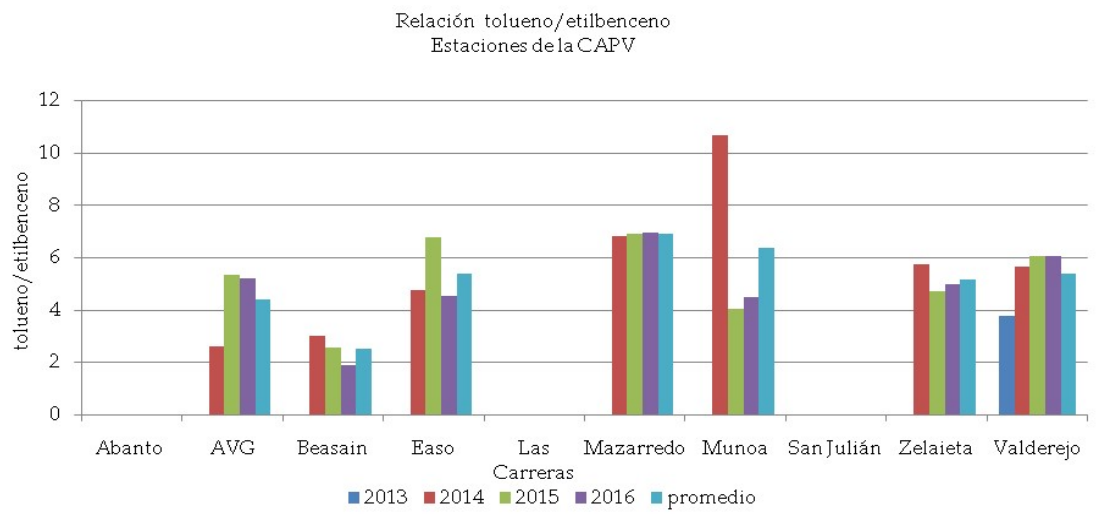


Figura 6.87. Ratio tolueno/etilbenceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

El coeficiente promedio que se obtiene para Beasain, es mucho menor al resto de estaciones.

6.2.3.6. Ratio etilbenceno/benceno

El etilbenceno es unas 7 veces más reactivo que el benceno y el tráfico los emite en cantidades bastante similares. Por tanto, en las estaciones urbanas cabe esperar cocientes cercanos a 1 y bastante inferiores en las de fondo. Los resultados concuerdan en este caso de forma bastante aceptable excepto para el caso de Beasain donde los valores son casi el doble de lo esperado. En el caso Valderejo, al tratarse de una estación rural de fondo, en la que la estación se encuentra lejos de las fuentes de emisión, el valor es mucho menor.

Tabla 6.71. Ratio etilbenceno/benceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

Etilbenceno/Benceno		2013	2014	2015	2016	promedio
Industrial	Abanto					
Urbana	AVG		2,89	0,96	0,70	1,52
Mixta	Beasain		1,65	2,35	1,67	1,89
Urbana	Easo		0,81	0,96	1,48	1,08
Urbana	Las Carreras					
Urbana	Mazarredo		1,32	0,77	0,91	1,00
Industrial	Munoa		0,33	1,40	1,12	0,95
Industrial	San Julián					
Mixta	Zelaieta		1,01	1,22	0,98	1,07
Rural	Valderejo	0,26	0,24	0,20	0,21	0,23

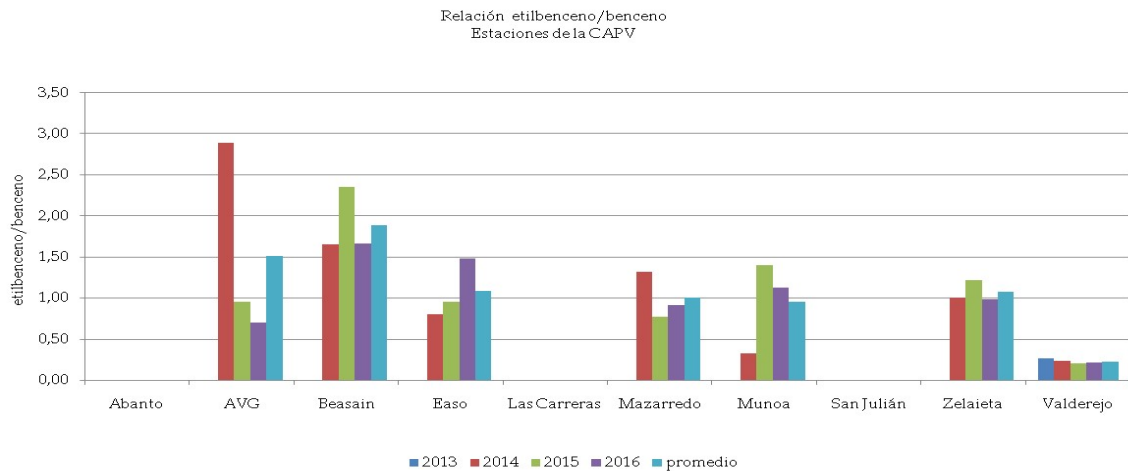


Figura 6.88. Ratio etilbenceno/benceno para las estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

6.2.4. ECUACIONES DE CORRELACIÓN PARA ESTIMACIÓN DE COV

Para establecer una relación estadística entre contaminantes, el requisito previo es que los compuestos elegidos tengan las mismas fuentes de emisión (como por ejemplo el tráfico) y que tengan un “destino” similar en la atmosfera con el grupo de contaminantes que quieren representar (Vlachokostas *et al.*, 2011).

El tiempo de residencia de la masa de aire en micro-atmósferas urbanas o en cañones urbanos es de unos minutos y en un área urbana, es del orden de varias horas, incluso en situaciones de altas presiones con estancamiento de velocidades de viento. Se espera que la relación entre especies de compuestos relativamente estables que se originan de la misma fuente no vaya a variar significativamente en atmósferas urbanas, debido a la corta distancia entre la fuente y los receptores (Vlachokostas *et al.*, 2011).

Así, se ha realizado una revisión bibliográfica de posibles fórmulas de correlación con el objetivo de poder determinar si se pueden usar las mismas para inferir niveles de BTEX en estaciones de la CAPV donde no se miden las mismas, o solo se miden alguna de ellas. Establecer una relación empírica entre distintos contaminantes que no se miden habitualmente y otros que se miden habitualmente permitiría poder calcular las posibles concentraciones en más ubicaciones que las 9 estaciones de la Red que actualmente miden COV.

6.2.4.1. Cálculo de benceno

El proceso principal en el que participan CO, NO_x y el benceno, una vez que han sido emitidos por fuentes de tráfico, es la formación de ozono. La poca reactividad química que corresponde con los tiempos de difusión de CO y

benceno en áreas urbanas y a nivel de calle, así como su buena correlación, indican que ambos contaminantes pueden ser utilizados como indicadores de tráfico. Debido a su origen común en el medio ambiente urbano, se espera que haya una relación de proporcionalidad entre ellos. Se espera que el ratio CO y benceno sea relativamente constante en tanto que no haya cambios significativos en la tecnología de los vehículos y de los combustibles, en la composición de la flota, en patrones de tráfico, en temperatura ambiente o concentraciones de fondo. Por ello, se puede aplicar una correlación estadística para estimar valores de benceno utilizando mediciones de CO en áreas urbanas (Vlachokostas *et al.*, 2011).

No es de esperar una asociación estadística entre el benceno y el NO₂, debido a que este último se disocia muy rápido en presencia de luz. Tampoco es de esperar asociación entre benceno y NO, porque este último reacciona muy rápidamente con el O₃. Reacciones muy rápidas tienen una influencia significativa en las mediciones de las concentraciones. Sin embargo, se puede esperar una relación estadística entre benceno y NO_x en medioambiente urbano-tráfico, ya que tienen origen común y las concentraciones de NO_x varían poco por disociación de NO₂ o por reacción de NO con O₃ (Vlachokostas *et al.*, 2011).

No obstante, Vlachokostas *et al.*, priorizan el uso de CO para inferir benceno y proponen la siguiente correlación con CO:

$$\text{Benceno } f(\text{CO})=2,28[\text{CO}]+0,342$$

Se propone una correlación lineal en contraste con modelos matemáticos más complicados, debido a la simplicidad que ofrece así como flexibilidad y la adecuación que tiene para predecir concentraciones de benceno (Vlachokostas *et al.*, 2011).

La relación $\text{C}_6\text{H}_6=f(\text{CO})$ ha sido validada con éxito en observaciones independientes de once estaciones de Airbase. Todas estas estaciones fueron seleccionadas porque por su posición representaban concentraciones a nivel de calle en áreas de tráfico entre medio a alto, en el que el tráfico consistía sobre todo en vehículos ligeros de gasolina. Por ello, la relación puede no funcionar igual de bien para aquellas estaciones en la que el tráfico consista sobre todo en vehículos diesel (Vlachokostas *et al.*, 2011).

Se ha hecho el análisis comparativo entre los valores que resultan de utilizar esta relación con los valores reales para las tres estaciones ligadas a tráfico de las capitales, es decir, en las estaciones de Avenida Gasteiz, Mazarredo y Easo. Con la fórmula de correlación propuesta por Vlachokostas se han calculado los promedios que se podrían esperar (ver tabla 6.72).

Tabla 6.72. Promedio de benceno observado y promedio calculado a partir de datos horarios de CO según fórmula de Vlachokostas et al.

Estación	Año	Promedio de benceno observado	Nº de promedios horarios de benceno	Promedio de benceno calculado	Nº de promedios horarios de CO
Avenida Gasteiz	2013	0,09	3.059	1,01	684
	2014	0,23	7.528	0,87	8.760
	2015	0,45	7.605	0,92	8.558
	2016	0,37	6.113	0,86	8.400
Easo	2013	0,92			
	2014	1,2	7.726	1,09	7.623
	2015	0,73	7.831	1,08	8.402
	2016	0,59	7.088	1,02	8.320
Mazarredo	2013	0,41	6.326	0,48	5.598
	2014	0,33	8.151	1,02	8.313
	2015	0,42	7.569	1,06	8.503
	2016	0,24	5.175	0,96	7.841

No se ha calculado el promedio de benceno para el 2013 en Easo porque no hay datos de CO para ese año y estación. El objetivo de esta correlación es determinar si se puede utilizar la correlación propuesta por Vlachokostas para calcular niveles de benceno en estaciones de tráfico en la que no se hacen mediciones de este contaminante.

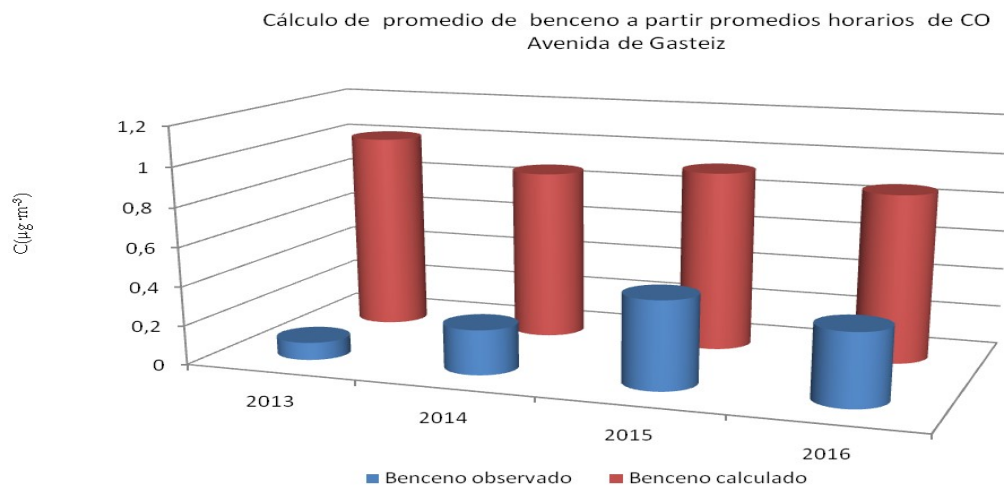


Figura 6.89. Cálculo de promedio anual de benceno a partir de promedios horarios de CO en Avenida Gasteiz.

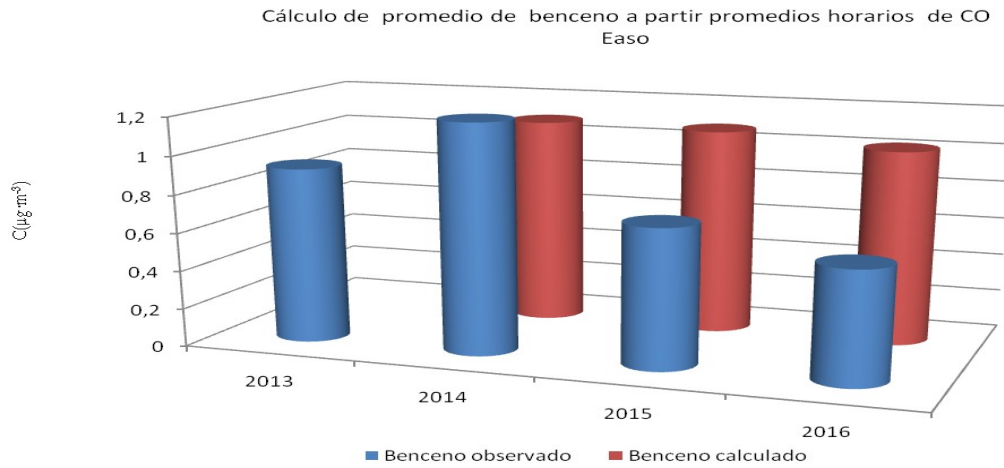


Figura 6.90. Cálculo de promedio anual de benceno a partir de promedios horarios de CO en Easo.

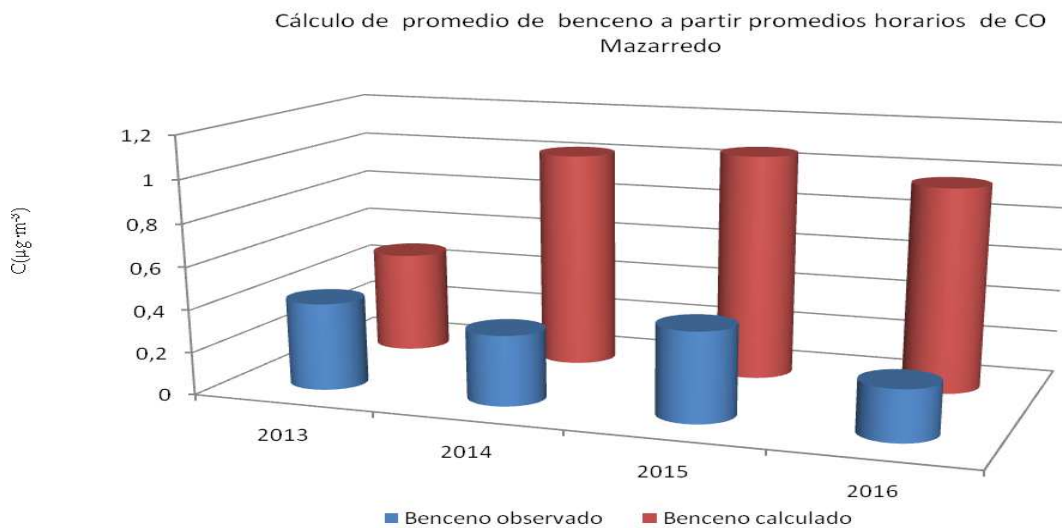


Figura 6.91. Cálculo de promedio anual de benceno a partir de promedios horarios de CO en Mazarredo.

Se puede observar que utilizando las correlaciones estudiadas por Vlachokostas *et al.* los promedios estimados son superiores a los promedios observados. La excepción es el caso de Easo en 2014, pero hay que recordar que el promedio de ese año es inusualmente alto.

Se estima que puede haber dos razones para esta diferencia entre el valor calculado y el valor observado. La primera razón puede ser que los datos de CO no estén del todo validados, por ejemplo, los datos de CO de Mazarredo de 2013 tienen algunas inconsistencias ya que faltan registros y hay varios registros negativos.

La segunda razón puede ser que la distribución de vehículos ligeros entre los que utilizan gasolina y gasoil sea distinta a la considerada por Vlachokostas,

seguramente debido a que haya mayor peso de vehículos gasoil que en el estudio mencionado.

Por ello, se concluye que el uso de esta fórmula no es adecuado para el cálculo de niveles de benceno en la CAPV en estaciones ligadas a tráfico hasta ajustas estos dos conceptos.

6.2.4.2. Cálculo de etilbenceno

Entre los BTEX, relacionados con el tráfico el etilbenceno es uno de los compuestos aromáticos que menos se monitoriza en las áreas urbanas de EU (Vlachokostas *et al.*, 2013a). La gran mayoría de áreas urbanas en la EU y en el mundo están caracterizados por la ausencia de infraestructura necesaria para mediciones de etilbenceno, considerando el hecho de que los equipos de monitorización están restringidos a un número limitado de localizaciones al lado de carreteras y fondo en ambientes urbanos (Vardoulakis *et al.*, 2005). Por ello, en muchos casos esta sustancia química no es analizada de forma suficiente para cañones de carreteras con alta densidad de tráfico en intersecciones. Estudios como el de Vlachokostas y colaboradores (Vlachokostas *et al.*, 2013a) intentan establecer una relación entre el etilbenceno y otros estresores, utilizando estadísticas ambientales, para poder predecir las tendencias de etilbenceno en ambientes ligados a tráfico en ciudades europeas. Para estimar el etilbenceno se utilizan datos de *o*-xileno, tolueno, benceno o CO.

Tal y como se ha especificado con anterioridad, las mediciones de *o*-xileno existentes parecen apuntar que se trata más de xilenos totales o *m&p*-xileno que el isómero antes mencionado. Por ello, se han probado las fórmulas establecidas para el benceno, el tolueno y para CO, como predictores de etilbenceno en estaciones en las que se miden estos compuestos, así como etilbenceno para poder comprobar los valores calculados.

Las fórmulas propuestas son:

$$\text{Etilbenceno (función de benceno)} = 0,929 \times [\text{benceno } (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})] + 0,188$$

$$\text{Etilbenceno (función de tolueno)} = 0,208 \times [\text{tolueno } (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})] + 0,244$$

$$\text{Etilbenceno (función de CO)} = 2,340 \times [\text{CO } (\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})] + 0,412$$

Se han utilizado promedios horarios del 2015 y 2016 para realizar este cálculo.

Tal y como se observa en las figuras 6.92 y 6.93, el valor que más se aproxima al valor real es el calculado a partir de benceno. Esta relación se da tanto para estaciones urbanas (Avenida Gasteiz, Beasain y Mazarredo), como para estaciones como Zelaieta que está caracterizada como estación mixta, y para

Munoa, estación industrial. Para el caso de Beasain, los valores observados son bastante superiores a los calculados para los dos años estudiados.

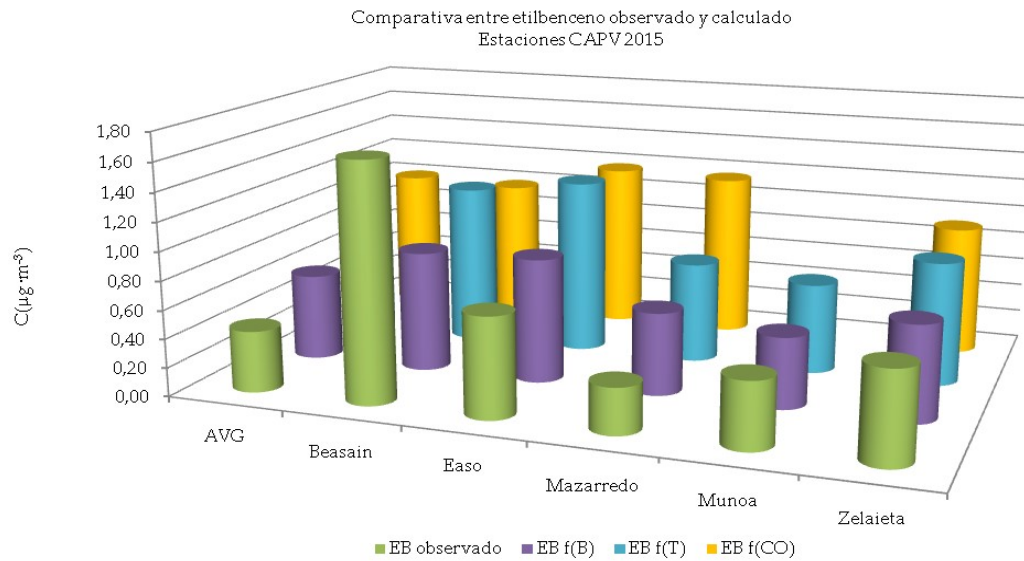


Figura 6.92. Comparativa entre etilbenceno real y calculado en 2015 en estaciones de la CAPV.

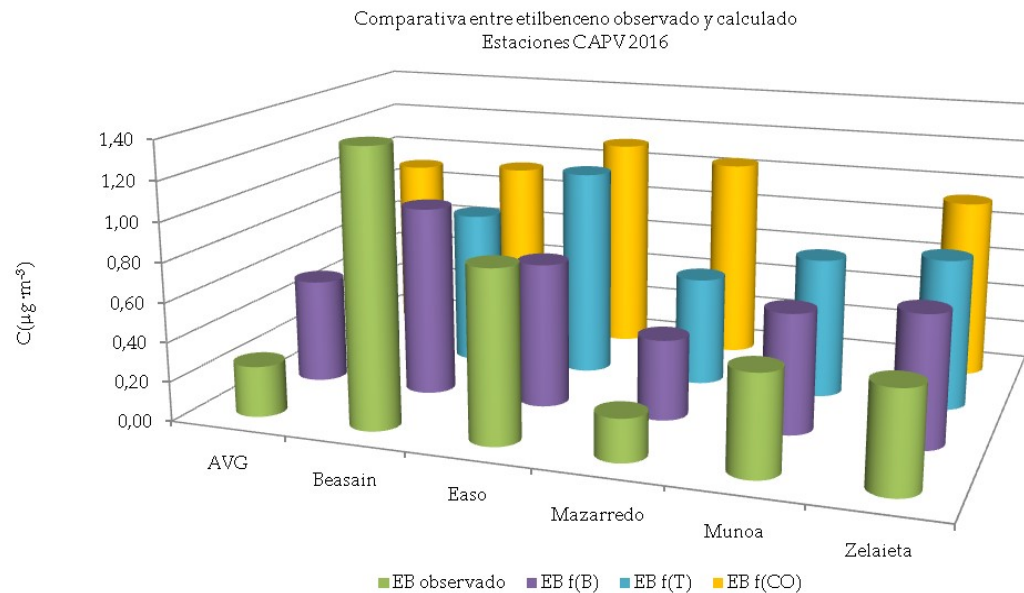


Figura 6.93. Comparativa entre etilbenceno real y calculado en 2016 en estaciones de la CAPV.

Como se indica en el estudio tomado como base, esta forma de calcular el etilbenceno no reproduce los valores temporales y los espaciales sino que describe la tendencia de ese estresor (Vlachokostas *et al.*, 2013a).

En el caso de las estaciones estudiadas parece que utilizar esta asociación refleja relativamente bien la tendencia de este contaminante, salvo para el caso de Beasain. No obstante, se necesitan series temporales mayores para poder analizar este punto.

6.2.4.3. Cálculo de tolueno

En ambiente urbano, en cañones de las calles, en carriles de tráfico y en cruces, la distancia entre foco emisor y receptor es tan pequeña que solo las reacciones químicas muy rápidas tienen una influencia significativa. Por esta razón, no solo especies muy estables, como por ejemplo el CO, sino especies también más reactivas pueden tener una relación si han sido emitidos por la misma fuente. El NO₂ y NO reaccionan muy rápidamente con el O₃, pero para el caso del tolueno se ha encontrado que el benceno y el CO pueden dar información importante sobre los niveles de tolueno (Vlachokostas *et al.*, 2012).

Este autor estudia la estimación de concentraciones de tolueno a partir de datos de benceno y de CO y la ha contrastado con datos de estaciones de Airbase que disponen de mediciones de tolueno. Concluye que parece más representativo la relación de tolueno=f(benceno) que la de tolueno=f(CO).

La ecuación utilizada para esta relación ha sido las siguientes:

$$\text{Tolueno (función de benceno)} = 2,923[\text{benceno}] + 0,205$$

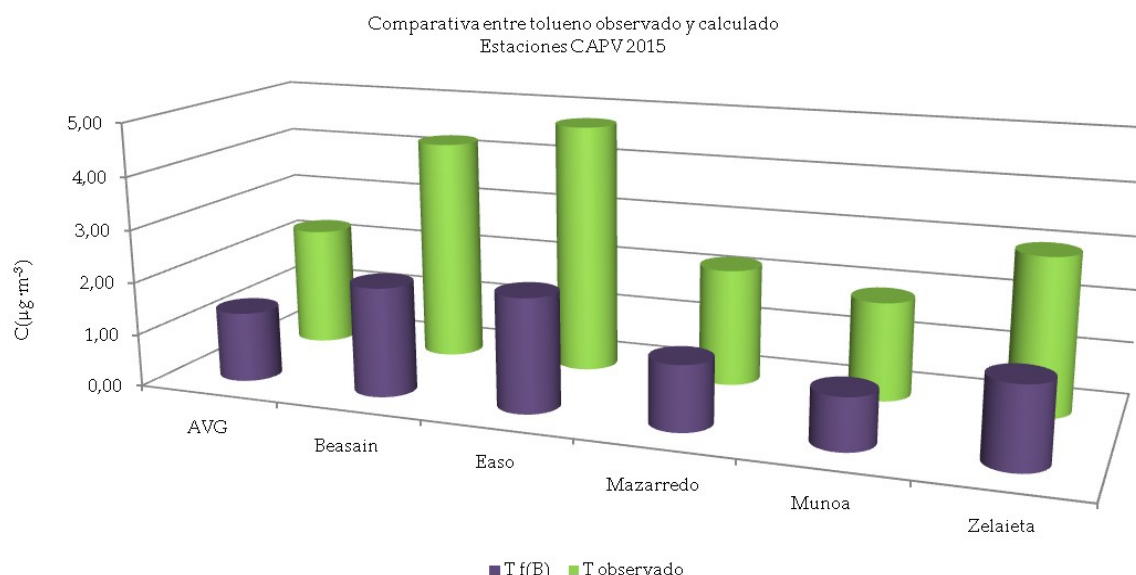


Figura 6.94. Comparativa de promedios anuales de 2015 de tolueno observado y calculado en función del benceno.

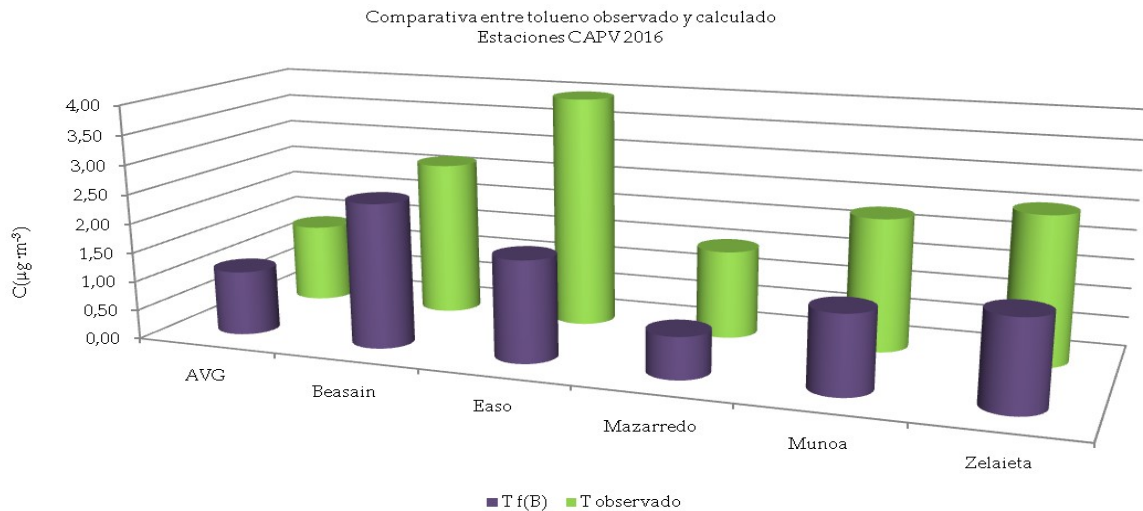


Figura 6.95. Comparativa de promedios anuales de 2015 de tolueno observado y calculado en función del benceno.

De las gráficas 6.94 y 6.95 se infiere que el tolueno observado es superior al tolueno calculado, al contrario que con el benceno y el etilbenceno calculados. Esta subestimación coincide también, con una subestimación observada por el autor en cuanto a resultados para la estación en Thessaloniki. Vlachakostas indica que esto puede ser debido al grado de dieselización en Grecia, y a otros factores tales como la tecnología de vehículos y de combustibles, patrones de tráfico, temperatura ambiente y concentraciones de fondo (Vlachakostas *et al.*, 2012).

6.2.4.4. Cálculo de xilenos

La relación empírica entre los diversos isómeros del xileno y otros COV emitidos también por el tráfico ha sido establecida para distintas estaciones a nivel europeo y luego se ha utilizado esta relación empírica para calcular niveles en otras estaciones (Vlachokostas *et al.*, 2013b).

La comparación de las variaciones anuales muestra que los valores de xileno calculados a partir de mediciones de tolueno, benceno y CO son relativamente buenos. Los modelos realizados para cada ciudad funcionan mejor para las estaciones de esa ciudad que para estaciones de otras ciudades.

Tanto el isómero *orto*- como *meta*- y *para*- parecen tener una muy buena correlación con el tolueno. También tienen buena correlación con el benceno y el CO. Así, Vlachokostas establece relaciones empíricas para cada isómero *orto*- y *meta/para*- en el caso de Londres, Atenas y Madrid (Vlachokostas *et al.*, 2013b).

Teniendo en cuenta que no se tiene claro si los valores de *o*-xileno medidos corresponden realmente a este contaminante o si en cambio se trata de *m&p*-xileno o el sumatorio de todos los xilenos, no se ha realizado cálculo de valores en función de esta relación empírica.

Las fórmulas aplicadas son utilizables siempre que no haya grandes cambios en la composición de la flota, en la tecnología de vehículos y combustibles, en la *dieselización*, en los patrones de tráfico, en la temperatura ambiental media y en las concentraciones de fondo entre otros (Vlachokostas *et al.*, 2012).

Por ello, sería interesante poder mejorar los datos existentes de CO y con ello calcular las propias relaciones entre distintos contaminantes para municipios y así poder tener una estimación más cercana a la realidad a partir de los datos de todas las estaciones ligadas a tráfico. Se trataría de una metodología complementaria a la monitorización rutinaria y se podría hacer posteriormente una campaña de mediciones para poder ajustar las relaciones establecidas.

6.3. COMPARACIÓN CON OTRAS BASES DE DATOS

6.3.1. DATOS DE LA AGENCIA EUROPEA DE MEDIO AMBIENTE

Los datos europeos se han recabado de la Agencia Europea de Medio Ambiente, a través del sistema Air Quality e-Reporting, que sigue las reglas del intercambio recíproco de información y reporte de datos de calidad del aire siguiendo las Directivas 2004/105/EC y 2008/50/EC del Parlamento europeo. Estas reglas están recogidas en la Decisión de Implementación de la Comisión 2011/850/EU.

En este sistema de reporte, se consideran datos válidos cuando hay una cobertura de datos durante el periodo de datos superior al 75% de un año. En caso contrario, se indica que las estadísticas anuales no deberían ser utilizadas para la evaluación de la calidad del aire. En el caso de que la cobertura de datos sea inferior al 85% (en un año), las estadísticas anuales no deberían ser incluidas para los chequeos de cumplimiento de legislación. Se han tenido en cuenta los promedios anuales desde 2013 a 2016 (ambos años incluidos).

Debido a la escasez de datos, para realizar la comparativa entre los niveles reportados a Europa y los datos medidos en el País Vasco, se han utilizado todos los datos disponibles para los siguientes contaminantes: 1,3-butadieno, etilbenceno, tolueno, n-hexano, xilenos y naftaleno. En el portal no se recogen estadísticas sobre tetracloretileno, tetracloruro de carbono y tricloretileno.

6.3.1.1. 1,3-Butadieno

Tal y como se ha indicado con anterioridad, la unidad de todas las estaciones es $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, salvo para las estaciones belgas que reportan en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. No obstante, al realizar la conversión a $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ se ha observado que el orden de magnitud de las medias de las estaciones belgas es tres veces inferior al del resto de estaciones, por lo que parece pueda existir un error en el reporte de la unidad. Como no se tiene certeza al respecto, se ha optado por eliminar los registros de Bélgica.

Se ha realizado una comparativa entre el promedio anual de las estaciones. El de las estaciones españolas es significativamente más elevada que el resto de promedios. Teniendo en cuenta que debido a la escasez de datos los altos valores de las estaciones españolas podían distorsionar la media europea, se ha calculado ésta sin tener en cuenta los datos de la península.

Tabla 6.73.-Promedios de 1,3-butadieno de países europeos de EEA.

Países europeos		2013	2014	2015	2016	Total general
Alemania	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,06	0,09			0,07
	Nº de datos	5	5			10
Gibraltar	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,15	0,24	0,19	0,20	0,20
	Nº de datos	1	1	1	1	4
Lituania	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,04				0,04
	Nº de datos	1				1
Polonia	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03
	Nº de datos	1	1	1	1	4
España	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1,91	9,91	4,35	3,39	4,95
	Nº de datos	4	4	5	3	16
Suecia	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,07	0,07			0,07
	Nº de datos	1	1			2
Reino Unido	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,09	0,13	0,04	0,08	0,09
	Nº de datos	4	4	4	4	16

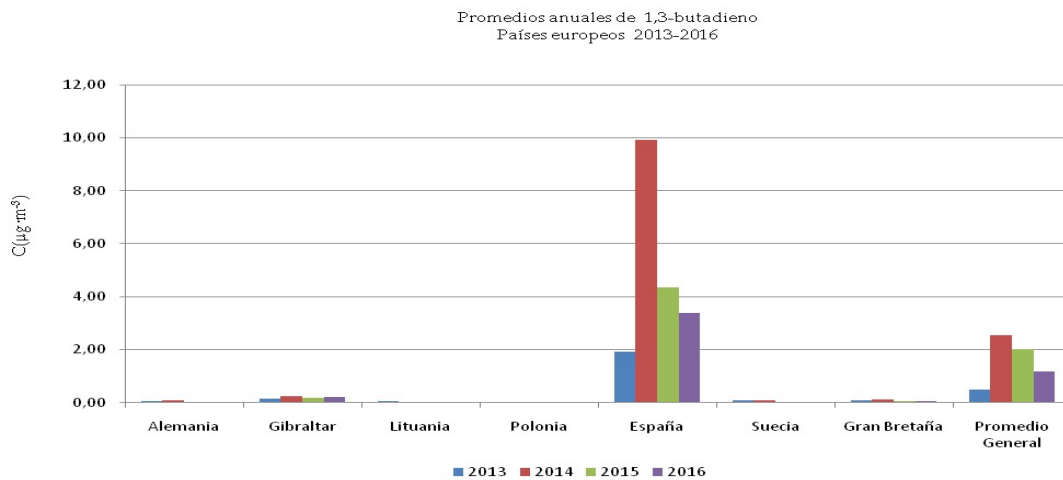


Figura 6.96. Promedios anuales de 1,3-butadieno en países europeos entre 2013 y 2016.

Esta diferencia se mantiene al hacer comparativa por estaciones. Es decir, las medias de las estaciones españolas son en general mucho más elevadas que las del resto de Europa, sobre todo para el 2014, en el que de las 4 estaciones para las que existen medias anuales, tres superan los $9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

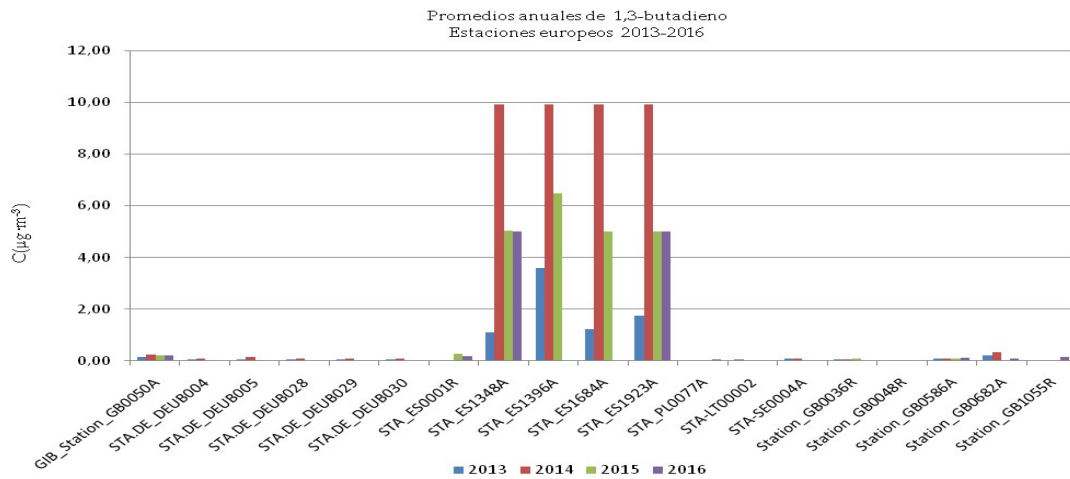


Figura 6.97. Promedios anuales de 1,3-butadieno en estaciones europeas entre 2013 y 2016.

Para realizar la comparativa entre estaciones europeas y datos de la CAPV, se han eliminado los datos de las estaciones españolas, salvo la de STA_ES0001R ya que de otra forma se distorsionan los resultados. Existen datos de 1,3-butadieno de una campaña realizada en Zorroza, Bilbao, de julio del 2010 a julio de 2011, y de Valderejo para 2011, y además para el periodo 2013-2016.

Tabla 6.74.-Promedios de 1,3-butadieno de CAPV y estaciones europeas.

Promedios de 1,3-butadieno CAPV y estaciones europeas ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	2011	2013	2014	2015	2016
Valderejo	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02
Zorroza	0,13				
GIB_Station_GB0050A		0,15	0,24	0,19	0,20
STA.DE_DEUB004		0,06	0,07		
STA.DE_DEUB005		0,05	0,14		
STA.DE_DEUB028		0,06	0,08		
STA.DE_DEUB029		0,05	0,08		
STA.DE_DEUB030		0,07	0,09		
STA_ES0001R				0,25	0,18
STA_PL0077A		0,02	0,02	0,03	0,04
STA-LT00002		0,04			
STA-SE0004A		0,07	0,07		
Station_GB0036R		0,06	0,07	0,07	
Station_GB0048R		0,03	0,03	0,01	0,01
Station_GB0586A		0,09	0,08	0,07	0,09
Station_GB0682A		0,21	0,33	0,03	0,07
Station_GB1055R					0,12
Promedio anual Europa		0,07	0,11	0,09	0,10

Como se pueden observar, los datos de la CAPV de Zorroza solo son superados por tres estaciones. No obstante, hay que tener en cuenta que los datos de Zorroza son del 2011, y para este año no hay datos disponibles en el portal de EEA.

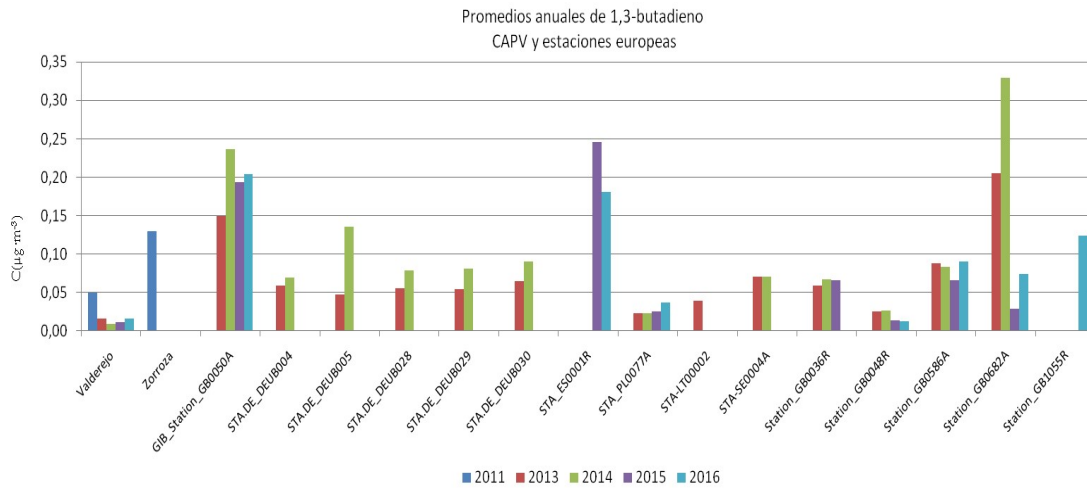


Figura 6.98. Promedios anuales de 1,3 butadieno para la CAPV y para estaciones europeas.

6.3.1.2. Benceno

Para el caso del benceno existen 1.661 promedios calculados a partir de datos anuales que tienen una disponibilidad de datos superior al 75%. Las medias calculadas a partir de datos válidos como no válidos son muy similares (tabla 6.76.) aunque hay 72 registros que tiene como valor promedio anual 0.

Tabla 6.75. Número de datos de benceno disponible en la base de datos de EEA.

Número de datos de benceno	2013	2014	2015	2016	Total general
Nº de promedios no válidos (con menos de 75% de datos)	173	152	217	168	808
Nº de promedios válidos (con más de 75% de datos)	336	359	464	384	1661
Número de datos totales	509	511	681	552	2469

Tabla 6.76. Promedios de benceno.

Promedio de benceno ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	2013	2014	2015	2016	Total general
Promedios no válidos (con menos de 75% de datos)	1,34	1,13	1,21	1,32	1,25
Promedios válidos (con más de 75% de datos)	1,34	1,24	1,26	1,18	1,26
Promedio general	1,34	1,21	1,25	1,22	1,25

Hay mucha variación y en ningún caso superan los $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en el promedio global de un país. No obstante, hay varios países que superan el promedio anual de $1,70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ establecido por la OMS. En 2016, Grecia, Letonia, Polonia y Rumanía se encontraban por encima de ese valor.

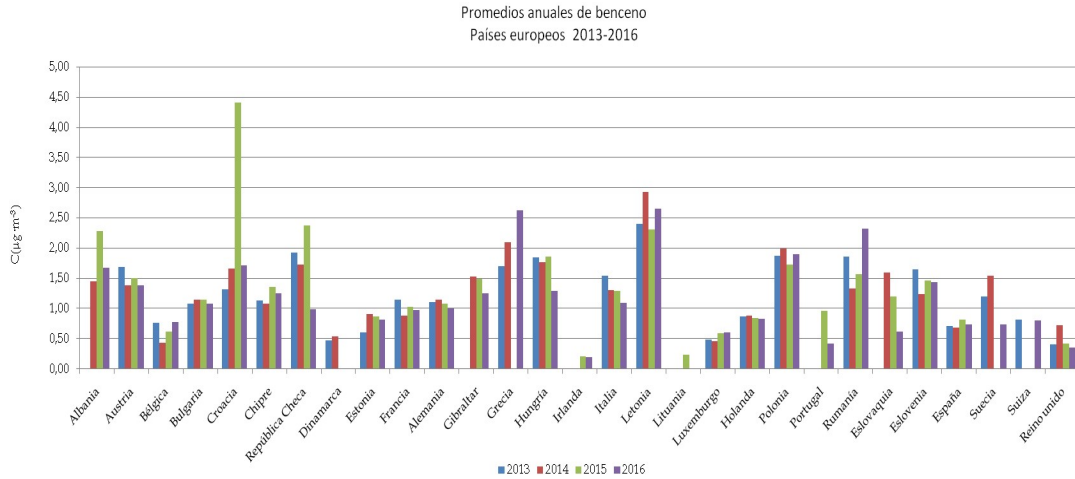


Figura 6.99. Promedios anuales de benceno en países europeos (considerando solo datos válidos) entre 2013 y 2016.

Analizando los promedios por estaciones la valoración cambia. Se observa que se da mayor número de incumplimientos legales y superaciones del valor establecido por la OMS. Hay estaciones que llegan a superar los $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de promedio anual (tabla 6.77.)

Tabla 6.77. Estaciones que superan el promedio anual de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

País	Año	Estación	Promedio anual ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Italia	2013	STA.IT2039A	5,81
Croacia	2015	HR_DOC_TYPE_D_STA_RH0101	5,32
Croacia	2015	HR_DOC_TYPE_D_STA_RH0106	6,63
Grecia	2016	STA-GR0032A	5,65
Polonia	2016	STA_PL0597A	5,07
Polonia	2016	STA_PL0222A	7,22

Comparando los datos con los de las estaciones de la CAPV podemos observar que estos se encuentran por debajo del promedio europeo ($1,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para el periodo 2013 a 2016). En efecto, promedio de las estaciones del País Vasco incluido la estación de fondo rural de Valderejo es de $0,53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Aún sin incluir esta estación el promedio de los de la CAPV es inferior.

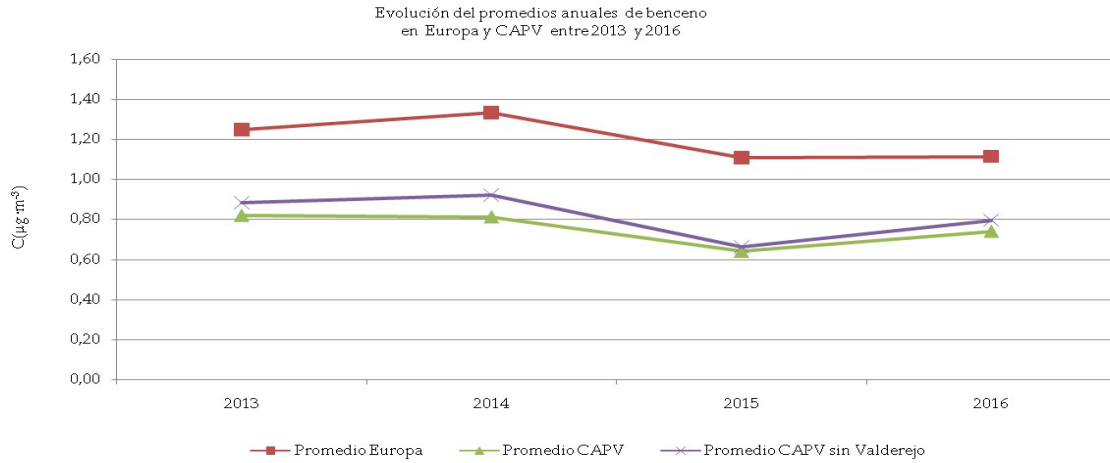


Figura 6.100. Evolución de los promedios generales de benceno en Europa entre 2013 y 2016.

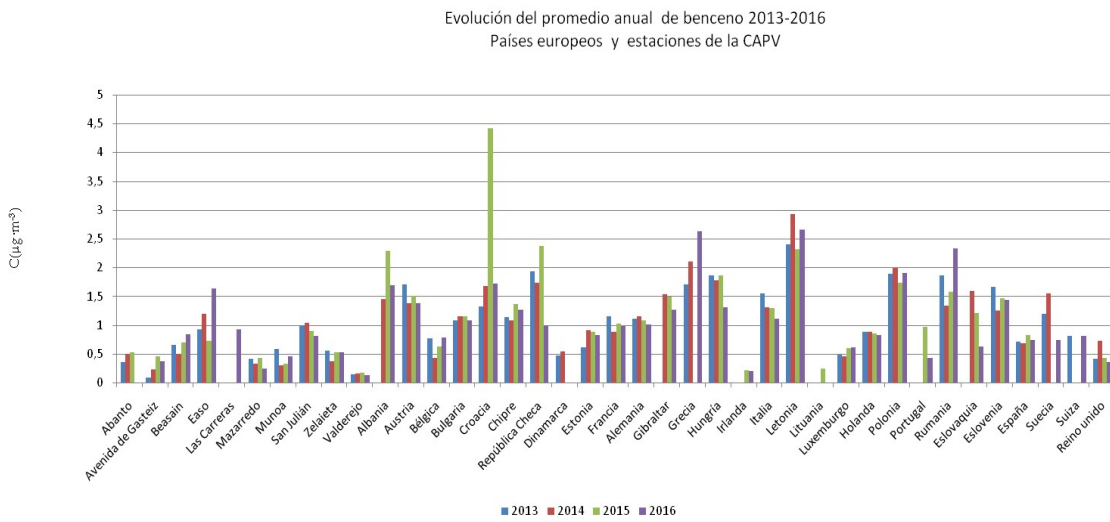


Figura 6.101. Evolución del promedio anual de benceno 2013-2016 en países europeos (solo datos válidos y estaciones de la CAPV).

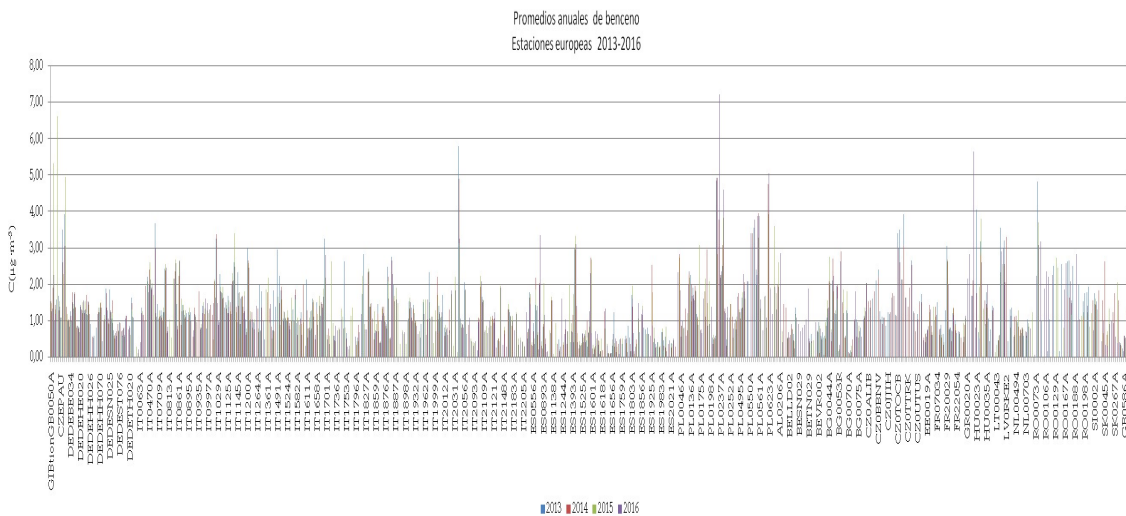


Figura 6.102. Promedios anuales de benceno, en estaciones europeas de 2013 al 2016.

6.3.1.3. Etilbenceno

En la base de datos de la EEA existen datos de etilbenceno desde el año 2001. En una representación gráfica de las estadísticas principales por países, se puede observar que el valor promedio anual es similar para todos, aunque existe gran dispersión en los datos reportados por Italia.

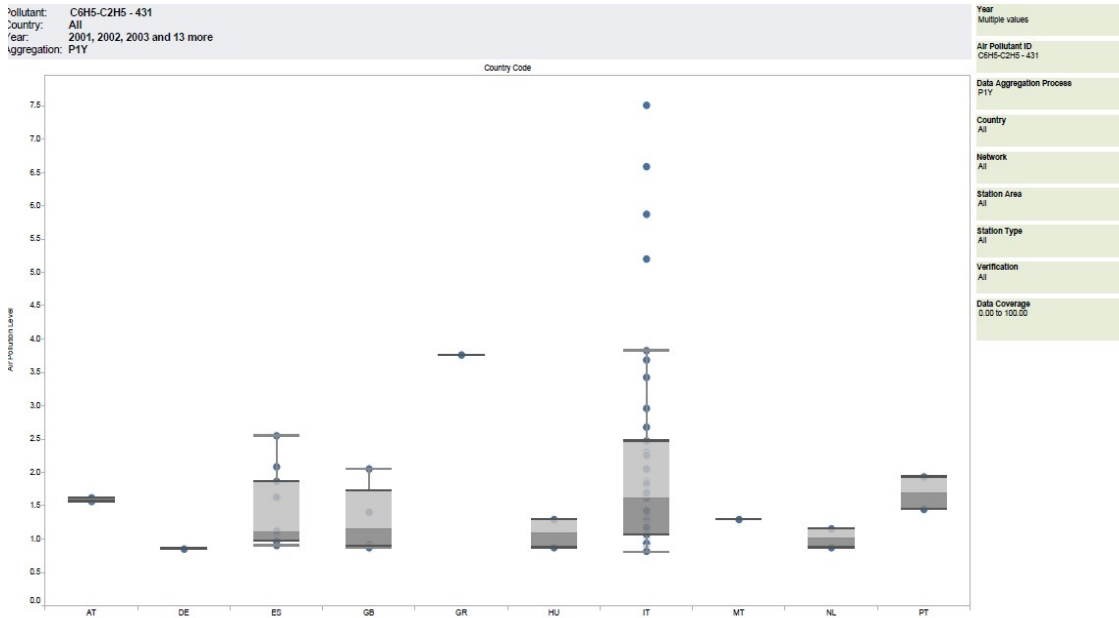


Figura 6.103. Estadísticas básicas de etilbenceno por países europeos. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Al hacer la comparación por años, se puede observar que hay cierta disminución del promedio anual, así como del valor máximo.

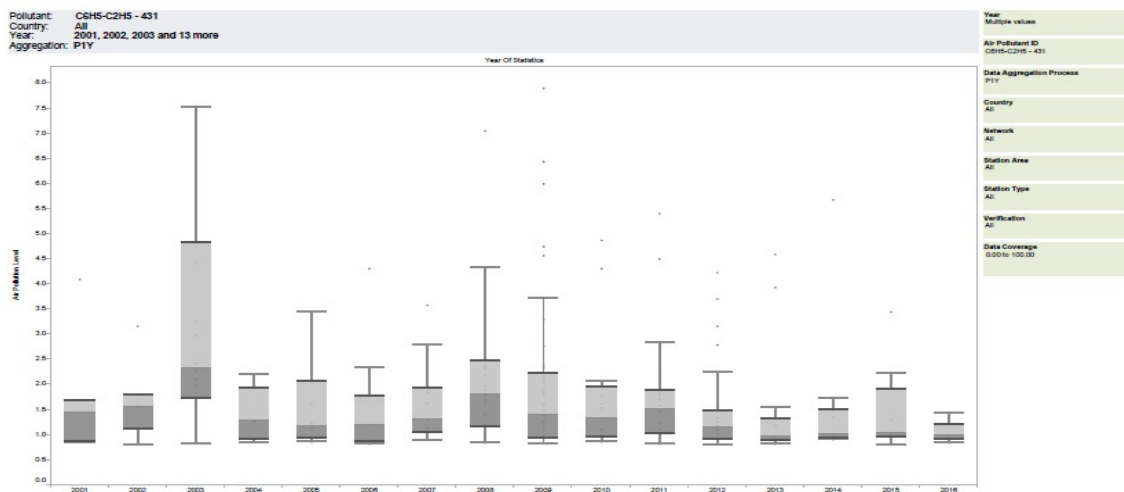


Figura 6.104. Evolución de estadísticas básicas de etilbenceno. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Esta tendencia es similar para el caso de España, tal y como se puede observar en la figura 6.105.

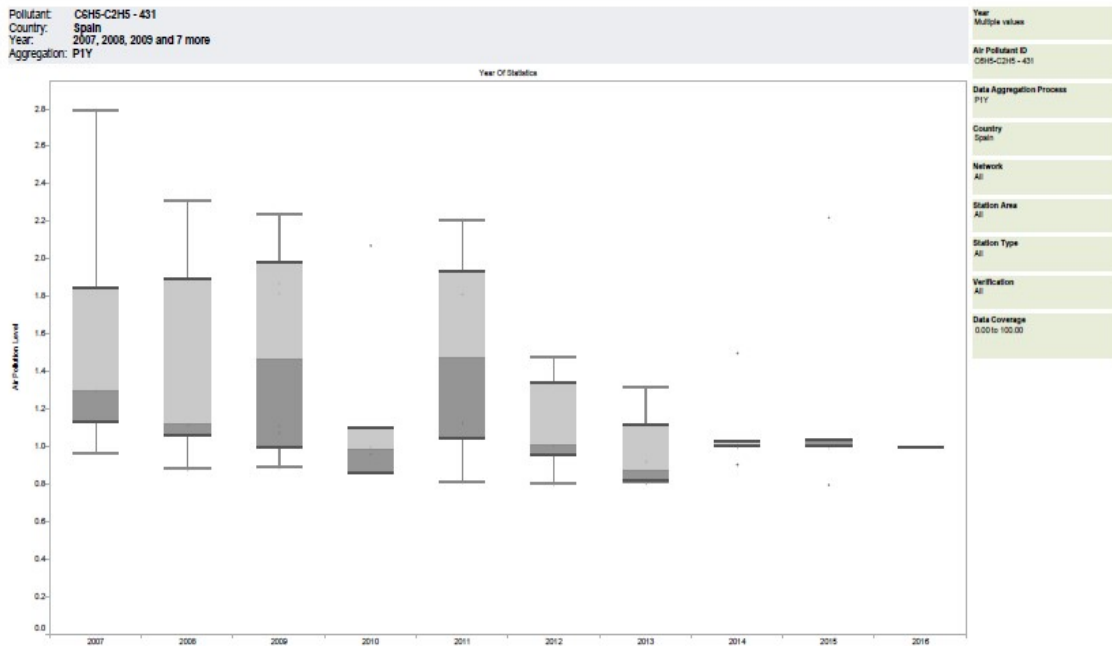


Figura 6.105. Evolución de estadísticas básicas de etilbenceno. Fuente: Air quality statistics-expert viewer de la EEA.

Para un análisis comparativo con las estaciones de la CAPV se han utilizado los datos de 4 años consecutivos 2013-2016. En el caso del etilbenceno se dispone de más promedios que para el caso del 1,3-butadieno, aunque no son datos numerosos.

Tabla 6.78. Promedios anuales de etilbenceno en países europeos.

Promedios de Etilbenceno		2013	2014	2015	2016
Austria	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,44	0,32	0,31	0,31
	Nº de datos	2	3	1	1
Dinamarca	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,21	0,17	0,23	0,11
	Nº de datos	1	1	1	1
Alemania	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,36	0,39	0,34	0,31
	Nº de datos	8	8	8	8
Gibraltar	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1,55	1,65	1,91	1,43
	Nº de datos	1	1	1	1
Grecia	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	3,92	5,67	3,45	
	Nº de datos	1	1	1	
Hungria	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,30	0,48	0,53	0,43
	Nº de datos	12	12	6	4
Irlanda	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1,14	0,31	0,29	0,20
	Nº de datos	1	1	1	1
Italia	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,85	0,65		
	Nº de datos	20	12		
Malta	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			0,65	0,43
	Nº de datos			2	2
Holanda	Promedio	0,43			
	Nº de datos	2			
Polonia	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,07	0,07	0,08	0,03
	Nº de datos	1	1	1	1
Portugal	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		0,60	0,66	
	Nº de datos		3	2	
Eslovenia	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,56	0,51	0,59	0,56
	Nº de datos	2	2	2	2
España	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,73	0,72	0,83	0,37
	Nº de datos	10	11	10	11
Suecia	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,35	0,17		
	Nº de datos	1	1		
Reino Unido	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,51	0,53	0,56	0,48
	Nº de datos	4	4	4	4
GENERAL	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,63	0,61	0,63	0,37
	Nº de datos	66	61	40	36

En la comparativa de estaciones se han incluido los promedios calculados a partir de los datos de la Red de Calidad del Aire de Gobierno Vasco y los datos de la estación de fondo de Valderejo.

Tabla 6.79. Promedios anuales de etilbenceno en estaciones europeas y de la CAPV.

Promedios de etilbenceno Estaciones europeas y de la CAPV	2013	2014	2015	2016
GIB_Station_GB0050A	1,55	1,65	1,91	1,43
STA.09.AKC	0,44	0,36	0,31	0,31
STA.DE_DEHE020	0,91	0,94	0,76	0,80
STA.DE_DEHE041	0,54	0,72	0,67	0,58
STA.DE_DEHE059	0,79	0,94	0,92	0,77
STA.DE_DEUB004	0,12	0,08	0,07	0,06
STA.DE_DEUB005	0,10	0,10	0,09	0,07
STA.DE_DEUB028	0,12	0,11	0,06	0,05
STA.DE_DEUB029	0,12	0,10	0,07	0,06
STA.DE_DEUB030	0,19	0,16	0,09	0,09
STA.IE.IE0028A	1,14	0,31	0,29	0,20
STA.IT0825A	0,69			
STA.IT0858A	0,97	0,35		
STA.IT0861A		1,72		
STA.IT0862A		0,42		
STA.IT0863A	0,89			
STA.IT0867A	0,33			
STA.IT0868A	0,50			
STA.IT0953A	0,22			
STA.IT1001A		0,69		
STA.IT1143A	1,17	1,48		
STA.IT1145A	0,96	0,53		
STA.IT1200A	0,84			
STA.IT1580A	0,65	0,80		
STA.IT1654A		0,33		
STA.IT1751A	1,42			
STA.IT1837A	0,95			
STA.IT1841A	0,33			
STA.IT1883A		0,54		
STA.IT1944A	0,33			
STA.IT2012A	0,26			
STA.IT2039A	4,59			
STA.IT2040A	0,26			
STA.IT2107A	0,30	0,32		
STA.IT2108A	0,45	0,32		
STA.IT2174A	0,81			
STA.IT2183A		0,33		
STA_ES0118A	0,81	0,49	0,63	0,44
STA_ES0120A	0,92	0,90	0,80	0,64
STA_ES0126A	0,78	0,22	0,23	0,18
STA_ES1193A	0,76	0,16	0,18	0,16
STA_ES1279A		0,64		0,32

Tabla 6.79 (cont.). Promedios anuales de etilbenceno en estaciones europeas y de la CAPV.

Promedios de etilbenceno Estaciones europeas y de la CAPV	2013	2014	2015	2016
STA_ES1348A	0,24	1,00	1,00	
STA_ES1396A	1,32	1,50	2,22	
STA_ES1525A	0,77	0,60	0,58	0,40
STA_ES1631A				0,32
STA_ES1632A				0,10
STA_ES1636A				0,10
STA_ES1684A	0,57	1,03	1,04	
STA_ES1923A	0,30	1,00	1,03	1,00
STA_ES1942A	0,83	0,41	0,56	0,40
STA_PL0077A	0,07	0,07	0,08	0,03
STA-AT10003		0,25		
STA-AT90AKC	0,44	0,36		
STA-DK0045A	0,21	0,17	0,23	0,11
STA-GR0032A	3,92	5,67	3,45	
STA-HU0022A	0,00	0,39	0,24	
STA-HU0023A	0,14	0,07		
STA-HU0025A	0,27	1,35		
STA-HU0027A	1,18	0,91	0,96	0,64
STA-HU0032A	0,27	0,36	0,30	0,26
STA-HU0034A	0,77	0,24		
STA-HU0035A	0,06	0,06		
STA-HU0036A	0,00	0,00	0,38	
STA-HU0039A	0,42	0,00	0,74	0,26
STA-HU0041A	0,13	0,94		
STA-HU0045A	0,20	0,69		
STA-HU0057A	0,20	0,70	0,55	0,57
STA-MT00005			1,29	0,84
STA-MT00007			0,02	0,02
STA-NL00633	0,41			
STA-NL00639	0,45			
STA-PT01025		0,30	0,58	
STA-PT01046		0,97		
STA-PT01055		0,54	0,73	
STA-SE0004A	0,35	0,17		
STA-SI0002A	0,55	0,58	0,58	0,48
STA-SI0003A	0,58	0,45	0,60	0,63
Station_GB0036R	0,08	0,07	0,06	
Station_GB0048R	0,04	0,04	0,03	0,03
Station_GB0586A	0,23	0,21	0,19	0,23
Station_GB0682A	0,63	0,70	0,60	0,60
Station_GB1055R				0,11
Avenida Gasteiz		0,66	0,43	0,26

Tabla 6.79 (cont.). Promedios anuales de etilbenceno en estaciones europeas y de la CAPV.

Promedios de etilbenceno Estaciones europeas y de la CAPV	2013	2014	2015	2016
Beasain		0,82	1,65	1,40
Easo		0,97	0,70	0,87
Mazarredo		0,44	0,32	0,22
Munoa		0,10	0,46	0,51
Zelaieta		0,37	0,63	0,51
Valderejo	0,04	0,04	0,04	0,03
Las Carreras			0,83	
Promedio anual Europa	0,63	0,61	0,63	0,37
Promedio anual CAPV		0,49	0,63	0,54

El promedio de la CAPV ($0,55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) es muy similar al europeo ($0,58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). De las estaciones de la CAPV, hay tres estaciones, Beasain, Easo y Las Carreras que superan este promedio europeo, Zelaieta solo lo supera en 2015.

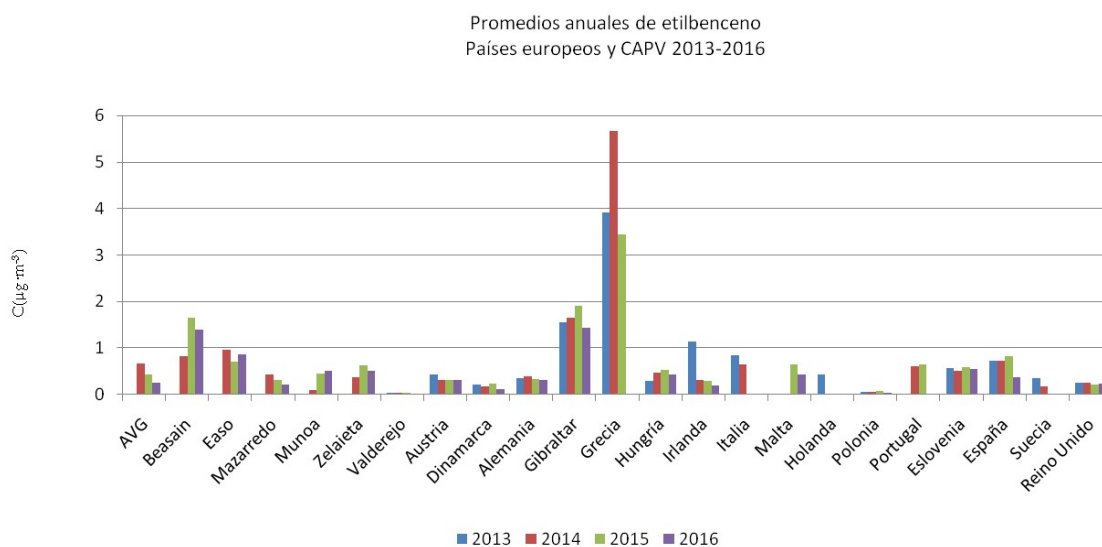


Figura 6.106. Promedios anuales de etilbenceno en estaciones de la CAPV y países europeos entre 2013 y 2016.

6.3.1.4. n-Hexano

El número de datos existentes de n-hexano desde el 2013 al 2016 es de 64 de los cuales 17 tienen registros superiores al 75%. Por ello, se han tenido en cuenta todos los datos.

Los promedios de las estaciones de España son claramente superiores al resto de promedios.

Tabla 6.80. Promedios anuales de n-hexano por países europeos.

Promedios de n-hexano Países europeos	2013	2014	2015	2016
Austria	0,22	0,24	0,21	0,23
Dinamarca	0,15	0,18	0,13	0,12
Finlandia	0,11			
Alemania	0,25	0,11		0,08
Lituania	0,04			
Polonia	0,05	0,05	0,04	0,06
España	0,75	1,12	1,77	2,41
Suecia	0,52	0,24		
Gran Bretaña	0,30	0,29	0,21	0,21
Total general	0,34	0,40	0,84	0,46

Al realizar la comparativa por estaciones se observa que los datos correspondientes a la estación SP_45153999_417_M, son muy elevados tanto para el 2015 como para el 2016.

Tabla 6.81. Promedios anuales de n-hexano por estaciones.

Promedios de n-hexano Estaciones europeas y de la CAPV	2011	2013	2014	2015	2016
Valderejo	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03
Zorroza	0,21				
GB_SamplingPoint_20381		0,32	0,29	0,24	0,27
GB_SamplingPoint_20410		0,11	0,10	0,09	
GB_SamplingPoint_20584		0,69	0,72	0,47	0,43
GB_SamplingPoint_64653		0,06	0,03	0,04	0,04
GB_SamplingPoint_75691					0,11
SP_08019042_417_M		0,95	1,29	1,16	
SP_08184006_417_M		0,92	1,00	1,01	
SP_08283004_417_M		0,62	1,20	1,23	1,00
SP_25051001_417_M		0,50	1,00	1,13	
SP_45153999_417_M				4,29	3,82
SPO.09.AKC.65446.443.1		0,22	0,23	0,21	0,23
SPO.DE_DEUB004_NHX_dataGroup3		0,25	0,06		0,05
SPO.DE_DEUB005_NHX_dataGroup3		0,24	0,13		0,11
SPO.DE_DEUB028_NHX_dataGroup3		0,24	0,11		0,08
SPO.DE_DEUB029_NHX_dataGroup3		0,24	0,11		0,08
SPO.DE_DEUB030_NHX_dataGroup3		0,29	0,12		0,09
SPO_PL0077A_443_001		0,05	0,05	0,04	0,06
SPO-AT90AKC_00443_100		0,22	0,24		
SPO-DK0045A_00443_100		0,15	0,18	0,13	0,12
SPO-FI00356_00443_100		0,11			
SPO-LT00002_00443_100		0,04			
SPO-SE0004A_00443_100		0,52	0,24		
PROMEDIO ANUAL EUROPA		0,34	0,40	0,84	0,46

Para el caso de las mediciones del País Vasco, se tienen datos representativos en la estación de fondo rural de Valderejo y en la campaña realizada en Zorroza de julio de 2010 a julio de 2011. En ambos casos si comparamos los

datos del 2011 con los datos de Europa de 2013 a 2016 (en el portal de EEA no están disponibles los de 2011), los promedios son inferiores a los europeos.

6.3.1.5. Tolueno

En el caso del tolueno hay 559 promedios reportados y, de estos, 400 son considerados válidos, pero al igual que se ha hecho con el benceno, se han tenido en cuenta todos los datos. Como el número de estaciones es muy elevado, se ha optado por realizar la comparativa de promedios de la CAPV con promedios por países. El promedio europeo para estos cuatro años es 2,79 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. El promedio de las estaciones de la CAPV (2,15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se encuentra por debajo de aquel, aunque en el caso de Beasain y Easo es superior.

Tabla 6.82. Promedios anuales de tolueno por países europeos y estaciones de la CAPV.

Promedio Tolueno	2013	2014	2015	2016
Austria	0,99	0,86	0,84	1,05
Bulgaria	0,89	1,15	1,31	1,86
Dinamarca	1,10	0,93	0,78	0,64
Alemania	2,30	2,19	2,35	2,13
Gibraltar	4,84	4,49	4,89	3,28
Grecia	8,71	8,17	21,93	
Hungría	1,44	1,90	1,30	1,68
Irlanda	2,31	0,59	0,33	0,33
Italia	4,82	4,55		
Letonia	12,73	8,06	9,96	10,32
Lituania	0,09			
Luxemburgo	1,78	1,93	1,96	1,87
Malta	2,88	0,22	2,86	2,16
Holanda	1,90	1,95	1,84	2,05
Polonia	0,49	0,49	0,46	0,20
Portugal		3,69	6,88	
Eslovenia	2,93	2,32	2,70	2,48
España	2,25	1,88	2,10	2,11
Suecia	0,59	0,94		1,42
Suiza	1,03			1,79
Reino Unido	1,23	1,24	1,10	1,15
Abanto	1,39	2,12	2,02	
AVG	0,93	1,74	2,29	1,35
Beasain	4,43	2,5	4,24	2,66
Easo	3,44	4,66	4,75	3,96
Las Carreras				2,30
Mazarredo	2,16	2,99	2,22	1,51
Munoa	1,16	1,07	1,87	2,27
San Julián	1,33	1,15	2,10	2,00
Zelaieta	2,54	2,11	2,97	2,52
Valderejo	0,13	0,2	0,21	0,16
PROMEDIO ANUAL EUROPA	2,77	2,50	3,74	2,15
PROMEDIO ANUAL CAPV	1,95	2,06	2,52	2,08

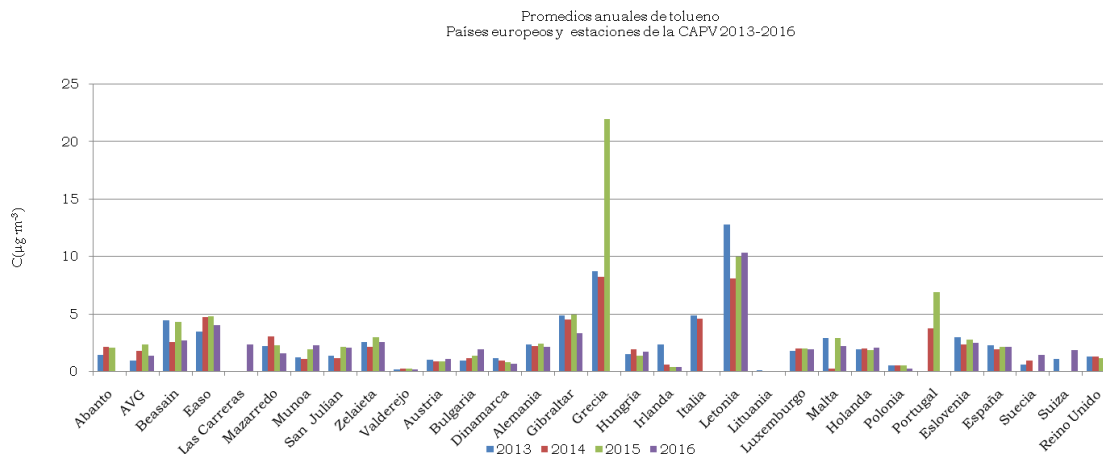


Figura 6.107. Promedios anuales de etilbenceno en estaciones de la CAPV y países europeos entre 2013 y 2016.

6.3.1.6. Xilenos

Teniendo en cuenta las dudas existentes en cuanto a los datos de xilenos en la CAPV, no se ha realizado análisis en cuanto a este contaminante. Además, en las bases de datos de EEA no está claro con que parámetro habría que comparar ya que se reportan m&p-xilenos, m-xilenos, o-xileno y xilenos en general.

6.3.2. DATOS DE REDES ESTADOUNIDENSES

Se han seleccionado estaciones de las 10 ciudades más pobladas de EEUU (Chicago, Houston, Filadelfia, Phoenix, San Antonio, San Diego, Dallas y San José) para hacer una comparación de promedios. Asimismo, se han seleccionado dos estaciones, La Grande en Oregón y Grayson en Kentucky, de fondo rural para poder comparar con la estación de fondo rural de Valderejo.

6.3.2.1. 1,3-Butadieno

Aunque fuera de los años de estudio, se ha tenido en cuenta 2011 para el análisis porque existen datos de este contaminante en una campaña que se desarrolló en Zorroza así como datos de Valderejo. Al contrario que en la base de datos de EEA, en este caso de EEUU existen datos del 2011 para poder comparar.

Tabla 6.83. Comparativa de promedios anuales de 1,3-butadieno en la CAPV y en estaciones de EEUU para 2011 y periodo 2013-2016.

Promedios 1,3-butadieno ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) CAPV, EEUU	2011	2013	2014	2015	2016
Valderejo	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02
Zorroza	0,13				
Chicago (USA)	0,12	0,13	0,13	0,12	0,11
Houston (USA)	0,47	0,67	0,58	0,29	0,26
Filadelfia (USA)		0,00			
Phoenix (USA)	0,31	0,21	0,20	0,20	0,22
San Antonio (USA)	0,13	0,08	0,07	0,06	0,07
San Diego (USA)		0,12	0,09	0,08	
Dallas (USA)	0,10	0,10	0,06	0,07	0,07
San José (USA)	0,16	0,19	0,16	0,17	0,10
La Grande OR					
Grayson KY		0,05	0,04	0,03	0,03

Los promedios anuales de 1,3-butadieno medidos en Zorroza en 2011 son similares a las de varias estaciones de EEUU (Chicago y San Antonio), se encuentra ligeramente por encima de alguna estación (como la de Dallas), y por debajo de estaciones como Houston y Phoenix. En lo que a estaciones de fondo se refiere, los promedios de Valderejo son inferiores a los de Grayson.

Solo se tiene la información de Zorroza en cuanto a esta contaminante en áreas urbanas, y los últimos datos de este contaminante son del año 2011. Por ello, es evidente que es necesario realizar mediciones de este compuesto ya que se trata de un contaminante clasificado por la IARC de Grupo 1, *carcinógeno para humanos*.

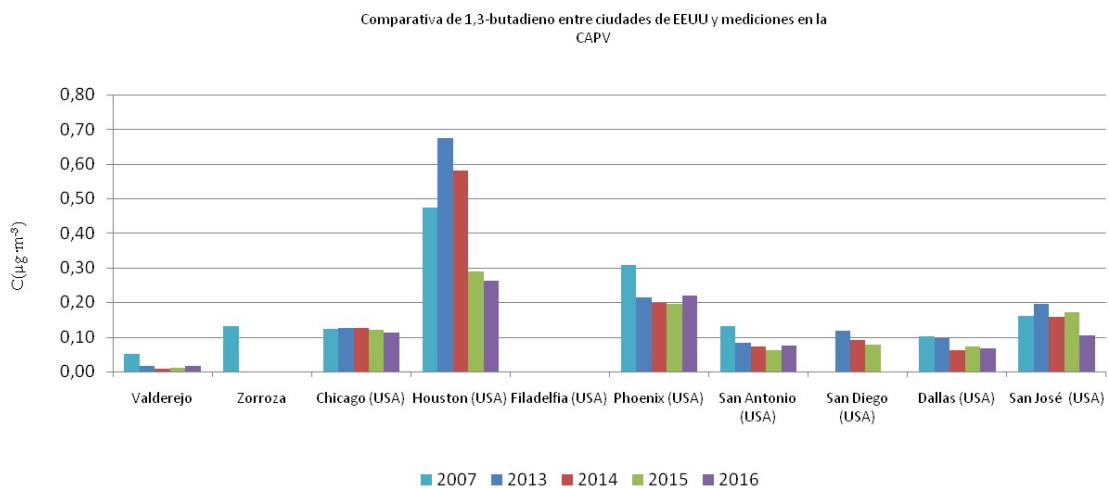


Figura 6.108. Comparativa de promedios anuales de 1,3-butadieno entre EEUU y la CAPV.

Comparando los promedios anuales de las estaciones europeas con los datos de EEUU y los de la CAPV, se observa que, en general, las medias estadounidenses son superiores a los de la Unión Europea.

Tabla 6.84. Promedios anuales de 1,3-butadieno en la CAPV, estaciones de Europa y de EEUU.

Promedios 1,3-butadieno ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, Europa, EEUU	2011	2013	2014	2015	2016
Valderejo	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02
Zorroza	0,13				
GIB_Station_GB0050A		0,15	0,24	0,19	0,20
STA.DE_DEUB004		0,06	0,07		
STA.DE_DEUB005		0,05	0,14		
STA.DE_DEUB028		0,06	0,08		
STA.DE_DEUB029		0,05	0,08		
STA.DE_DEUB030		0,07	0,09		
STA_ES0001R				0,25	0,18
STA_PL0077A		0,02	0,02	0,03	0,04
STA-LT00002		0,04			
STA-SE0004A		0,07	0,07		
Station_GB0036R		0,06	0,07	0,07	
Station_GB0048R		0,03	0,03	0,01	0,01
Station_GB0586A		0,09	0,08	0,07	0,09
Station_GB0682A		0,21	0,33	0,03	0,07
Station_GB1055R					0,12
New York	0,12	0,06	0,05	0,07	0,06
Los Ángeles	0,21	0,20	0,15	0,16	0,15
Chicago	0,12	0,13	0,13	0,12	0,11
Houston	0,47	0,67	0,58	0,29	0,26
Filadelfia		0,00			
Phoenix	0,31	0,21	0,20	0,20	0,22
San Antonio	0,13	0,08	0,07	0,06	0,07
San Diego		0,12	0,09	0,08	
Dallas	0,10	0,10	0,06	0,07	0,07
San José	0,16	0,19	0,16	0,17	0,10
La Grande OR	0,23				
Grayson KY		0,05	0,04	0,03	0,03
promedio anual Europa		0,07	0,11	0,09	0,10
Promedioanual EEUU	0,21	0,17	0,15	0,12	0,12

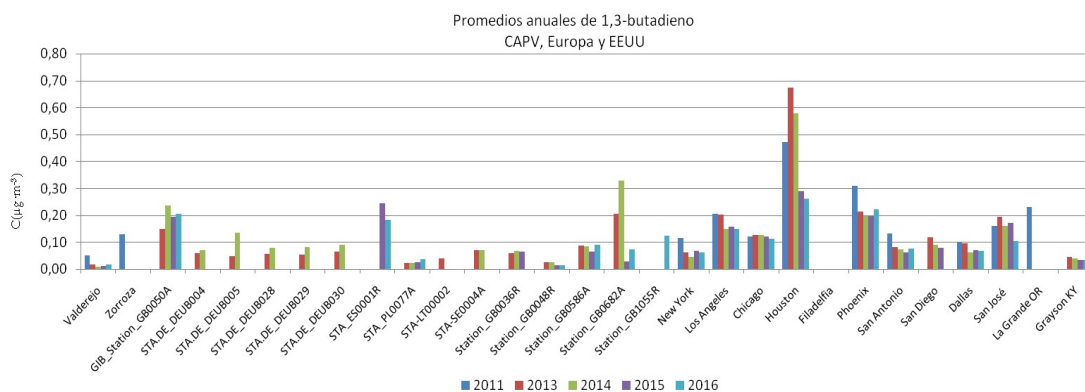


Figura 6.109. Promedios anuales de 1,3-butadieno en la CAPV y en estaciones europeas y estadounidenses.

6.3.2.2. Benceno

Las estaciones de la CAPV presentan, en general, promedios inferiores al promedio global de las ciudades de EEUU (0,82 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) salvo para el caso de Easo en el 2013 y 2014, San Julián en el 2013, 2014 y 2015 y Las Carreras en el 2016 (tabla 6.85. y figura 6.110.).

Tabla 6.85. Promedios anuales de benceno en la CAPV y en EEUU.

Promedios benceno ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) CAPV, EEUU	2013	2014	2015	2016
New York	0,58	0,46	0,68	0,58
Los Ángeles	1,25	1,08	1,03	1,11
Chicago	0,74	0,79	0,71	0,63
Houston	1,59	1,22	1,25	1,30
Filadelfia	1,01			
Phoenix	1,06	1,05	1,05	1,14
San Antonio	0,75	0,76	0,80	0,82
San Diego	0,85	0,78	0,64	
Dallas	0,57	0,56	0,53	0,50
San José	1,14	0,85	0,99	0,83
La Grande OR	0,52	0,48		
Grayson KY	0,49	0,42	0,39	0,39
Abanto	0,35	0,5	0,53	
Avenida Gasteiz	0,09	0,23	0,45	0,37
Beasain	0,66	0,5	0,7	0,84
Easo	0,92	1,2	0,73	0,59
Las Carreras				0,93
Mazarredo	0,41	0,33	0,42	0,24
Munoa	0,58	0,30	0,33	0,45
San Julián	1,0	1,03	0,89	0,81
Zelaieta	0,56	0,37	0,52	0,52
Valderejo	0,14	0,15	0,18	0,12

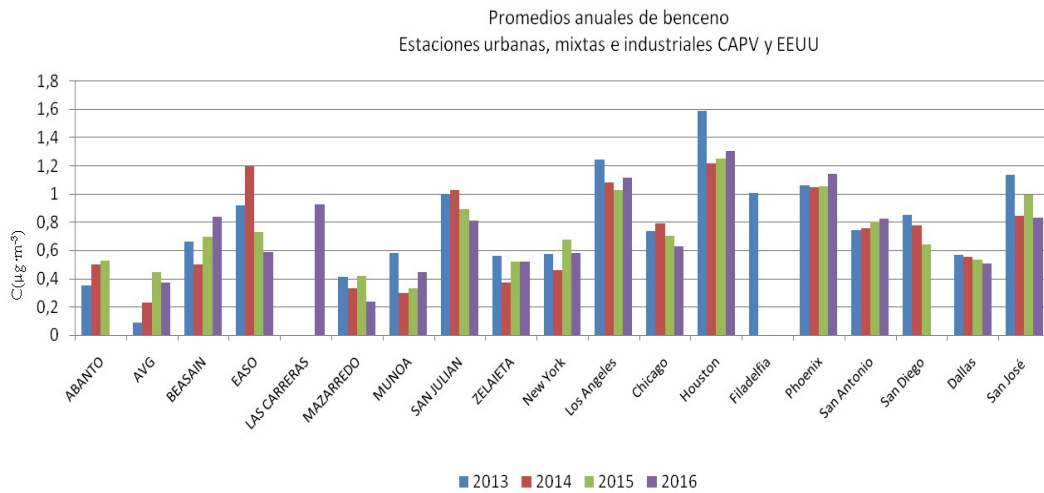


Figura 6.110. Comparativa de promedios anuales de benceno entre las ciudades más pobladas de EEUU y la CAPV.

En lo que a estaciones de fondo rural se refiere, los promedios anuales medidos en Valderejo son inferiores a los observados en las dos estaciones de fondo de EEUU (Figura 6.111).

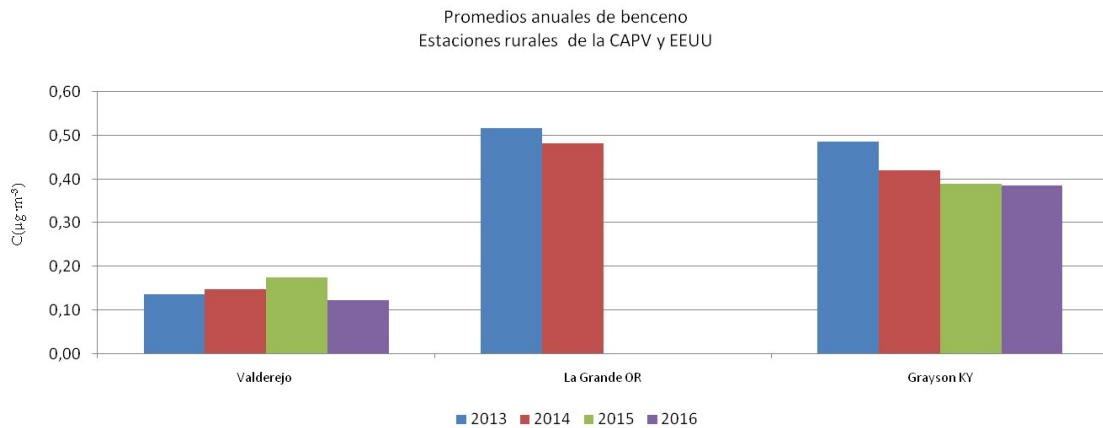


Figura 6.111. Comparativa de promedios anuales de benceno entre estaciones de fondo rural de la CAPV y EEUU.

Para realizar la comparativa entre estaciones de la CAPV, Europa y EEUU se han utilizado, para el caso de Europa, los promedios anuales por países. Tal y como se puede observar en la tabla 6.86. y en la figura 6.112. los promedios por países europeos ($1,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) son superiores al de las estaciones de EEUU ($0,82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) que a la vez son bastante superiores al promedio de estaciones de la CAPV ($0,53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). En estos promedios se han incluido los valores de las estaciones de fondo rural.

Tabla 6.86. Promedios anuales de benceno en la CAPV, países europeos y EEUU.

Promedios benceno ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, Europa, EEUU	2013	2014	2015	2016
Albania		1,45	2,29	1,69
Austria	1,70	1,38	1,51	1,38
Bélgica	0,76	0,43	0,63	0,78
Bulgaria	1,08	1,16	1,15	1,08
Croacia	1,32	1,67	4,42	1,72
Chipre	1,14	1,08	1,37	1,26
República Checa	1,93	1,73	2,38	0,99
Dinamarca	0,47	0,55		
Estonia	0,61	0,92	0,87	0,82
Francia	1,15	0,88	1,03	0,98
Alemania	1,11	1,16	1,08	1,01
Gibraltar		1,53	1,49	1,26
Grecia	1,70	2,11		2,63
Hungría	1,85	1,78	1,87	1,30
Irlanda			0,21	0,20
Italia	1,55	1,31	1,30	1,10
Letonia	2,41	2,93	2,31	2,65
Lituania			0,24	
Luxemburgo	0,49	0,46	0,60	0,61
Holanda	0,88	0,88	0,85	0,83
Polonia	1,88	1,99	1,73	1,91
Portugal			0,97	0,42
Rumanía	1,87	1,33	1,57	2,33
Eslovaquia		1,60	1,20	0,63
Eslovenia	1,66	1,25	1,47	1,44
España	0,71	0,69	0,82	0,75
Suecia	1,20	1,55		0,74
Suiza	0,81			0,80
Reino Unido	0,41	0,73	0,42	0,35
New York	0,58	0,46	0,68	0,58
Los Ángeles	1,25	1,08	1,03	1,11
Chicago	0,74	0,79	0,71	0,63
Houston	1,59	1,22	1,25	1,30
Filadelfia	1,01			
Phoenix	1,06	1,05	1,05	1,14
San Antonio	0,75	0,76	0,80	0,82
San Diego	0,85	0,78	0,64	
Dallas	0,57	0,56	0,53	0,50
San José	1,14	0,85	0,99	0,83
La Grande OR	0,52	0,48		
Grayson KY	0,49	0,42	0,39	0,39
Abanto	0,35	0,5	0,53	

Tabla 6.86 (cont). Promedios anuales de benceno en la CAPV, países europeos y EEUU.

Promedios benceno ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, Europa, EEUU	2013	2014	2015	2016
Avenida Gasteiz	0,09	0,23	0,45	0,37
Beasain	0,66	0,5	0,7	0,84
Easo	0,92	1,2	0,73	0,59
Las Carreras				0,93
Mazarredo	0,41	0,33	0,42	0,24
Munoa	0,58	0,30	0,33	0,45
San Julián	1,0	1,03	0,89	0,81
Zelaieta	0,56	0,37	0,52	0,52
Valderejo	0,14	0,15	0,18	0,12
Promedio anual Europa	1,34	1,24	1,26	1,18
Promedio anual EEUU	0,88	0,77	0,81	0,81
Promedio anual CAPV	0,52	0,51	0,53	0,54

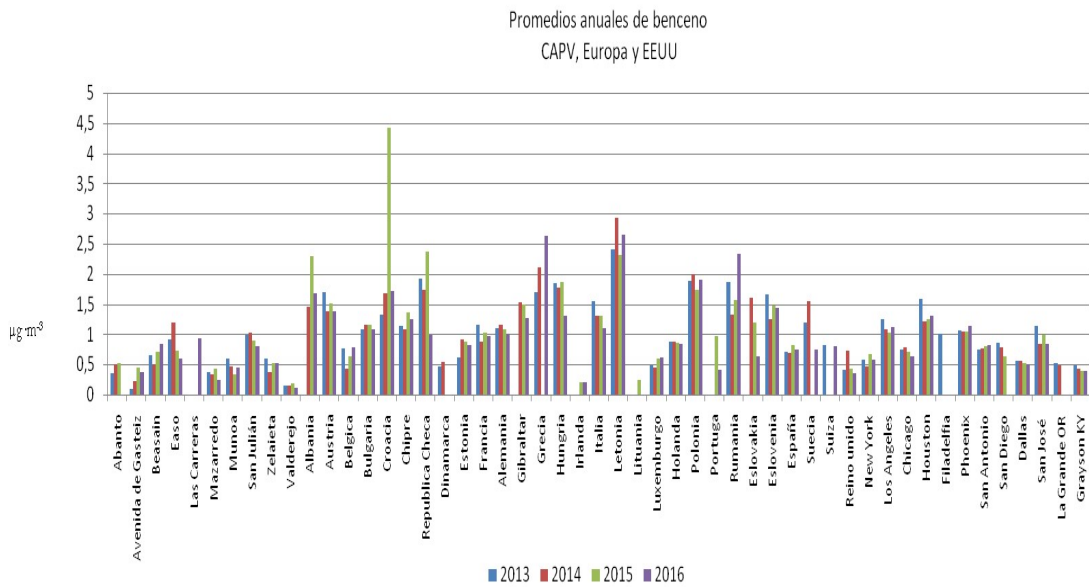


Figura 6.112. Promedios anuales de benceno en la CAPV, en países europeos y estaciones estadounidenses.

6.3.2.3. Etilbenceno

En el caso del etilbenceno, en el 2013, solo hay promedios horarios para este contaminante en Valderejo. Para el resto de años hay varias estaciones de la Red que miden este contaminante (ver tabla 6.87.).

Tabla 6.87. Promedios anuales de etilbenceno en la CAPV y en EEUU.

Promedios etilbenceno ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, EEUU	2013	2014	2015	2016
New York	0,20	0,11	0,23	0,25
Los Ángeles	2,80	3,90	1,68	0,98
Chicago	0,26	0,28	0,23	0,23
Houston	0,51	0,53	0,51	0,42
Filadelfia	0,24			
Phoenix	0,73	0,62	0,60	0,71
San Antonio	0,17	0,22	0,19	0,21
San Diego	0,45	0,37	0,32	
Dallas	0,37	0,34	0,32	0,30
San José	0,72	0,62	0,75	0,69
La Grande OR	0,27	0,28		
Grayson KY	0,11	0,09	0,08	0,08
Avenida Gasteiz		0,66	0,43	0,26
Beasain		0,82	1,65	1,40
Easo		0,97	0,70	0,87
Mazarredo		0,44	0,32	0,22
Munoa		0,10	0,46	0,51
Zelaieta		0,37	0,63	0,51
Valderejo	0,04	0,04	0,04	0,03

En este caso el promedio anual de etilbenceno para todos los años y todas las estaciones que reportan, incluidas las estaciones de fondo, es igual tanto para la CAPV ($0,55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) como para EEUU.

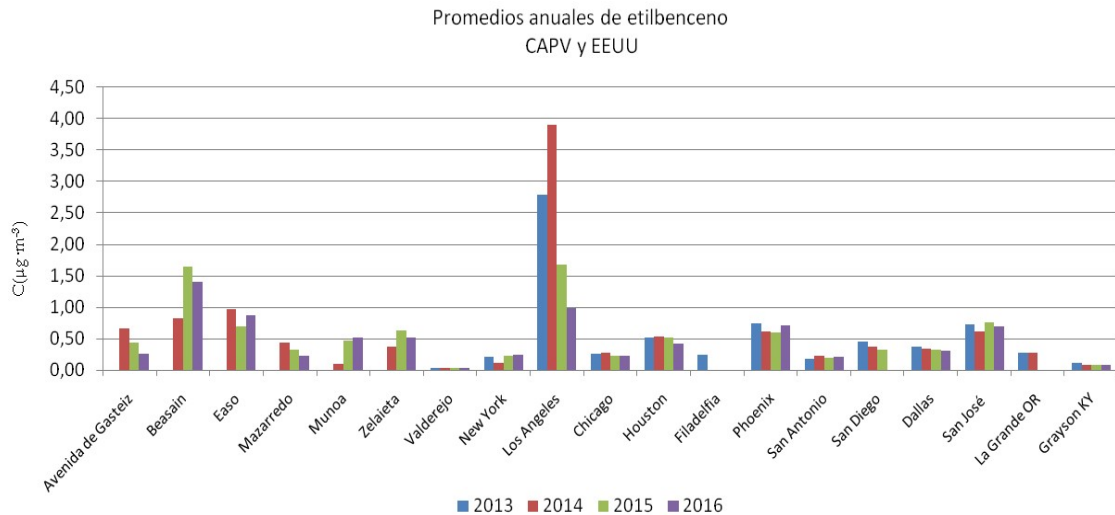


Figura 6.113. Promedios anuales de etilbenceno en la CAPV y en estaciones estadounidenses.

Los valores de Valderejo son marcadamente inferiores a los de las estaciones de fondo rural de EEUU (ver figura 6.114). En estas últimas, tal y como ocurría para los anteriores contaminantes, los valores de la estación de fondo rural La Grande, en Oregón, son similares a las de estaciones urbanas.

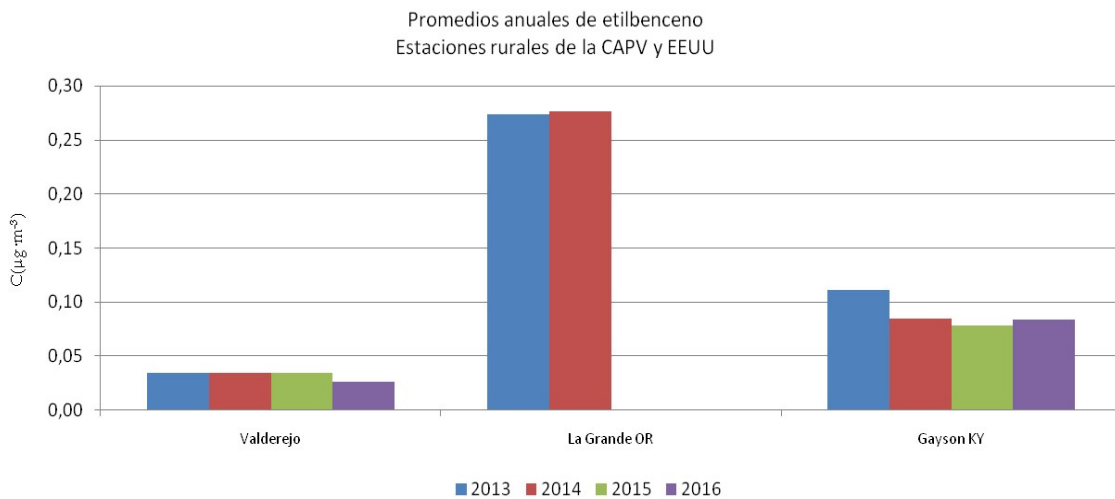


Figura 6.114. Comparativa de promedios anuales de etilbenceno entre estaciones de fondo rural de CAPV y EEUU

El promedio anual en los países europeos que reportan es superior que el de las estaciones de EEUU y al de la CAPV ya que el promedio de los países europeos es de $0,58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (ver tabla 6.88).

Tabla 6.88. Promedios anuales de etilbenceno en CAPV, en países europeos y en EEUU.

Promedios etilbenceno ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, Europa, EEUU	2013	2014	2015	2016
Austria	0,44	0,32	0,31	0,31
Dinamarca	0,21	0,17	0,23	0,11
Alemania	0,36	0,39	0,34	0,31
Gibraltar	1,55	1,65	1,91	1,43
Grecia	3,92	5,67	3,45	
Hungría	0,30	0,48	0,53	0,43
Irlanda	1,14	0,31	0,29	0,20
Italia	0,85	0,65		
Malta			0,65	0,43
Holanda	0,43			
Polonia	0,07	0,07	0,08	0,03
Portugal		0,60	0,66	
Eslovenia	0,56	0,51	0,59	0,56
España	0,73	0,72	0,83	0,37
Suecia	0,35	0,17		
Reino Unido	0,25	0,25	0,22	0,24
New York	0,20	0,11	0,23	0,25
Los Ángeles	2,80	3,90	1,68	0,98
Chicago	0,26	0,28	0,23	0,23
Houston	0,51	0,53	0,51	0,42
Filadelfia	0,24			
Phoenix	0,73	0,62	0,60	0,71
San Antonio	0,17	0,22	0,19	0,21
San Diego	0,45	0,37	0,32	
Dallas	0,37	0,34	0,32	0,30
San José	0,72	0,62	0,75	0,69
La Grande OR	0,27	0,28		
Grayson KY	0,11	0,09	0,08	0,08
Avenida Gasteiz		0,66	0,43	0,26
Beasain		0,82	1,65	1,40
Easo		0,97	0,70	0,87
Mazarredo		0,44	0,32	0,22
Munoa		0,10	0,46	0,51
Zelaieta		0,37	0,63	0,51
Valderejo	0,04	0,04	0,04	0,03
Promedio anual Europa	0,63	0,61	0,63	0,37
Promedio anual EEUU	0,57	0,67	0,49	0,43
Promedio anual CAPV	0,04	0,49	0,60	0,54

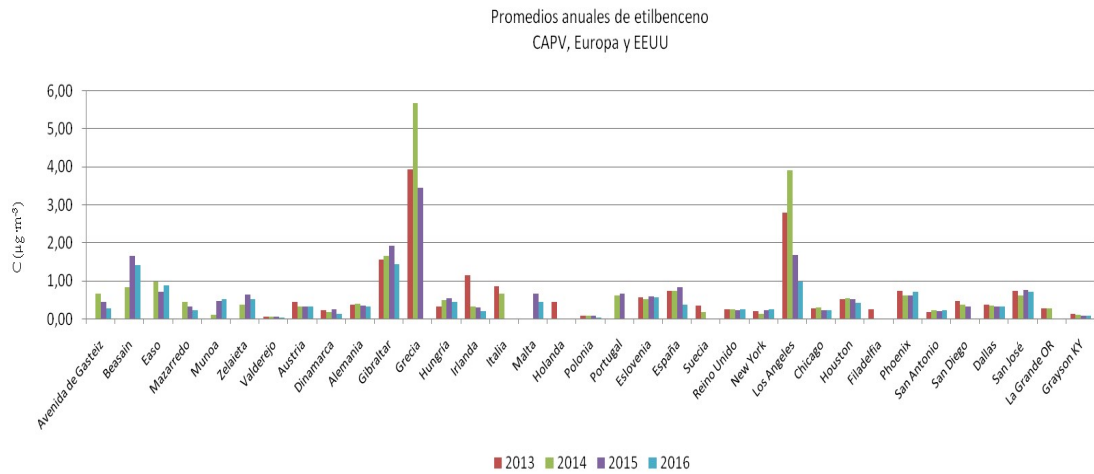


Figura 6.115. Promedios anuales de etilbenceno en la CAPV, países europeos y estaciones estadounidenses.

6.3.2.4. Tetracloroetileno

Para comparar este contaminante con promedios anuales de la CAPV, se ha tenido en cuenta la campaña realizada en Zorroza en 2010-2011 (ver tabla 6.89). No existen datos de este contaminante en el portal de EEA.

El promedio anual de Zorroza se acerca mucho al promedio de ciudades estadounidenses, aunque es algo superior y muy similar, a los valores de Nueva York y Los Ángeles.

Tabla 6.89. Promedios anuales de tetracloroetileno en la CAPV y EEUU.

Promedios tetracloroetileno (µg m ⁻³) CAPV, EEUU	2011	2013	2014	2015	2016
Zorroza	0,24				
New York	0,25	0,26	0,18	0,23	0,27
Los Ángeles	0,24	0,19	0,14	0,13	0,16
Chicago	0,31	0,41	1,46	1,32	0,82
Houston	0,10	0,13	0,14	0,11	0,10
Filadelfia	0,17	0,14			
Phoenix	0,55	0,27	0,26	0,27	0,29
San Antonio	0,08	0,06	0,07	0,05	0,06
San Diego	0,11	0,06	0,04	0,05	
Dallas	0,17	0,12	0,10	0,10	0,11
San José	0,28	0,23	0,36	0,64	0,33
Grayson KY	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03
Promedio anual EEUU	0,21	0,17	0,28	0,29	0,24

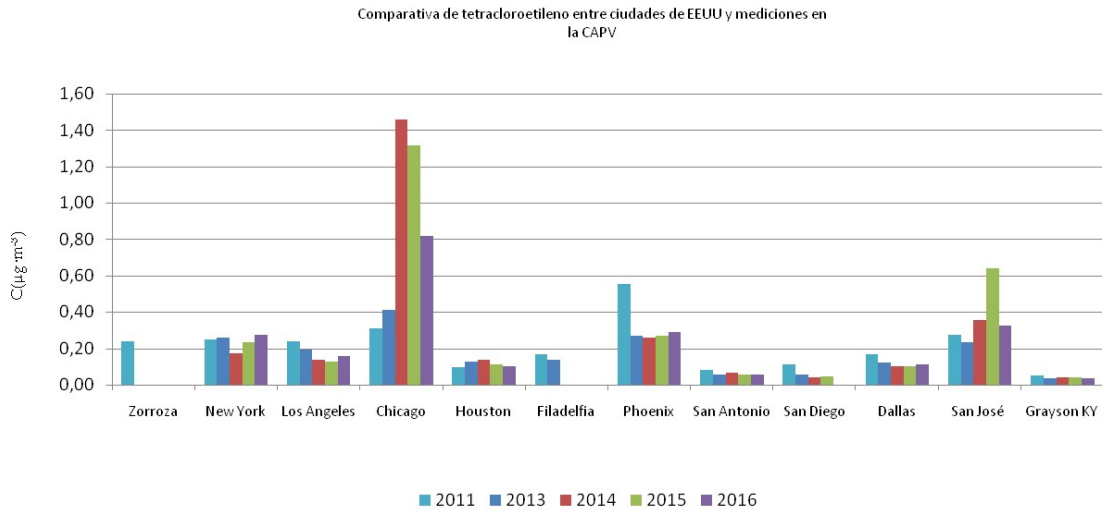


Figura 6.116. Promedios anuales de tetracloroetileno en la CAPV y en estaciones estadounidenses.

6.3.2.5. Tetracloruro de carbono

Para este contaminante no existen mediciones en la campaña de un año realizada en Zorroza, por lo que se han tenido solo en cuenta los datos de la estación de fondo de Valderejo, para el que solo hay datos entre 2010 y 2012, ambos años incluidos. No existen datos de este contaminante en el portal de EEA.

Tabla 6.90. Promedios anuales de Tetracloruro de carbono en la CAPV y en EEUU.

Promedios tetracloruro de carbono ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, EEUU	2010	2011	2012
Valderejo	0,83	0,88	0,73
New York		0,47	
Los Ángeles	0,52	0,51	0,52
Chicago	0,71	0,58	0,68
Houston	0,65	0,62	0,61
Filadelfia	0,54	0,56	0,54
Phoenix	0,66	0,63	0,68
San Antonio	0,66	0,63	0,60
San Diego	0,55	0,56	0,55
Dallas	0,67	0,61	0,60
San José			
La Grande OR		0,17	0,22
Grayson KY		0,62	0,69
Promedio EEUU	0,62	0,54	0,57

Los valores observados en la estación de Valderejo son superiores a los valores observados en las estaciones estadounidenses (ver figura 6.117).

Asimismo, hay que apuntar que en la estación de fondo rural de Grayson los niveles son también similares a las de estaciones urbanas. Este hecho está en consonancia con lo observado en el trabajo de de Blas y colaboradores (de Blas et al., 2016) que constataron que la disminución de tetracloruro de carbono, al alejarse de las fuentes, no es tan importante como cabría esperar.

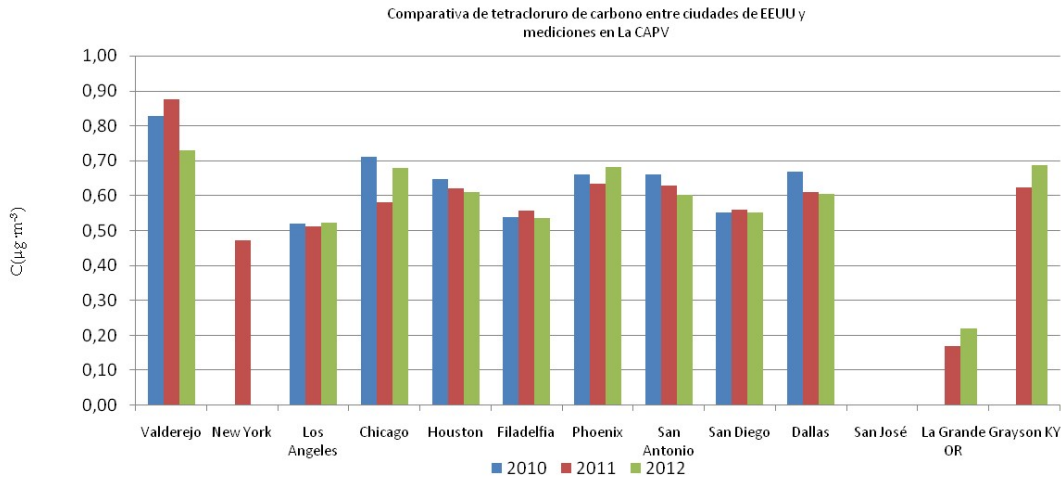


Figura 6.117. Promedios anuales de tetracloruro de carbono en la CAPV y en estaciones estadounidenses.

6.3.2.6. Tolueno

Los promedios de tolueno en la CAPV ($2,15\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) son superiores a los de los promedios de EEUU ($1,84\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esto es debido sobre todo a promedios elevados para el tolueno en la estación de Easo, especialmente para el 2014 y 2015 (figura 6.118).

Tabla 6.91. Promedios anuales de tolueno en la CAPV, Países Europeos y en EEUU.

Promedios Tolueno ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, Europa, EEUU	2013	2014	2015	2016
Abanto	1,39	2,12	2,02	
Avenida de Gasteiz	0,94	1,74	2,29	1,38
Beasain	4,43	2,50	4,24	2,66
Easo	3,44	4,66	4,75	3,96
Las Carreras				2,30
Mazarredo	2,16	2,99	2,22	1,51
Munoa	1,16	1,07	1,87	2,27
San Julián	1,33	1,15	2,10	2,00
Zelaieta	2,54	2,11	2,97	2,52
Valderejo	0,13	0,20	0,21	0,16
Austria	0,99	0,86	0,84	1,05
Bulgaria	0,89	1,15	1,31	1,86
Dinamarca	1,10	0,93	0,78	0,64
Alemania	2,30	2,19	2,35	2,13

Tabla 6.91 (cont.). Promedios anuales de tolueno en CAPV , Países Europeos y en EEUU.

Promedios Tolueno ($\mu\text{g m}^{-3}$) CAPV, Europa, EEUU	2013	2014	2015	2016
Gibraltar	4,84	4,49	4,89	3,28
Grecia	8,71	8,17	21,93	
Hungría	1,44	1,90	1,30	1,68
Irlanda	2,31	0,59	0,33	0,33
Italia	4,82	4,55		
Letonia	12,73	8,06	9,96	10,32
Lituania	0,09			
Luxemburgo	1,78	1,93	1,96	1,87
Malta	2,88	0,22	2,86	2,16
Holanda	1,90	1,95	1,84	2,05
Polonia	0,49	0,49	0,46	0,20
Portugal		3,69	6,88	
Eslovenia	2,93	2,32	2,70	2,48
España	2,25	1,88	2,10	2,11
Suecia	0,59	0,94		1,42
Suiza	1,03			1,79
Reino Unido	1,23	1,24	1,10	1,15
New York	1,26	0,84	1,52	1,33
Los Ángeles	3,81	3,25	3,12	2,78
Chicago	1,54	1,55	1,28	1,31
Houston	2,75	1,93	1,88	1,94
Filadelfia	1,77			
Phoenix	4,01	3,51	3,52	4,03
San Antonio	1,41	1,10	1,31	1,44
San Diego	1,89	1,62	1,31	
Dallas	1,52	1,11	1,25	1,20
San José				
La Grande OR	2,83	1,74		
Grayson KY	0,39	0,40	0,38	0,46
Promedio anual Europa	2,77	2,50	3,74	2,15
Promedio anual EEUU	2,11	1,70	1,73	1,81
Promedio anual CAPV	1,95	2,06	2,52	2,08

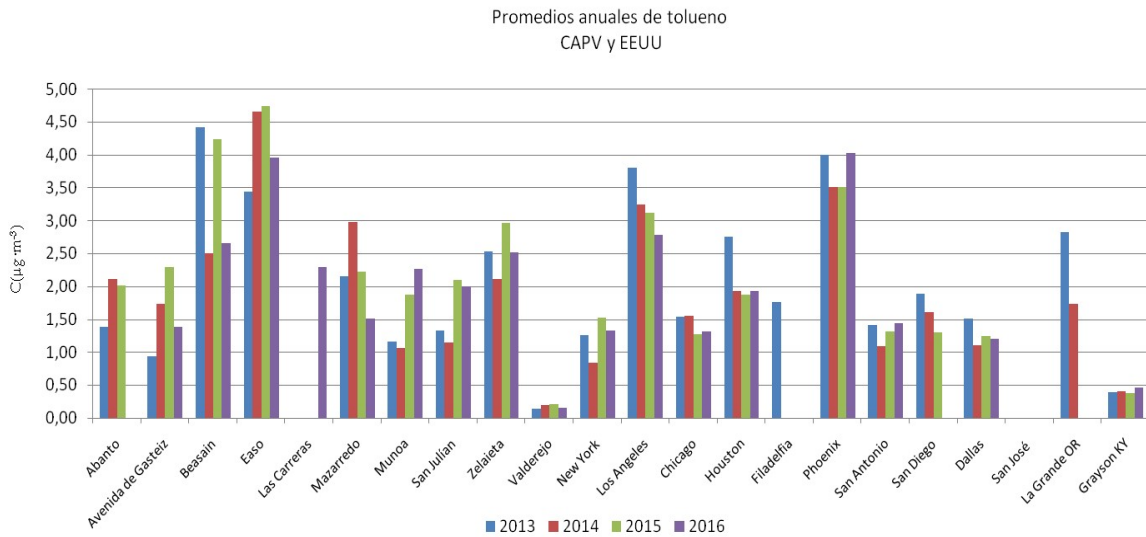


Figura 6.118. Promedios anuales de tolueno en la CAPV y en ciudades estadounidenses entre 2013 y 2016.

En lo que a estaciones de fondo rural se refiere, los valores de la estación de La Grande, Oregón, corresponden más a una estación urbana que una de fondo. Los valores de Valderejo están por debajo de los promedios de Grayson (ver figura 6.119).

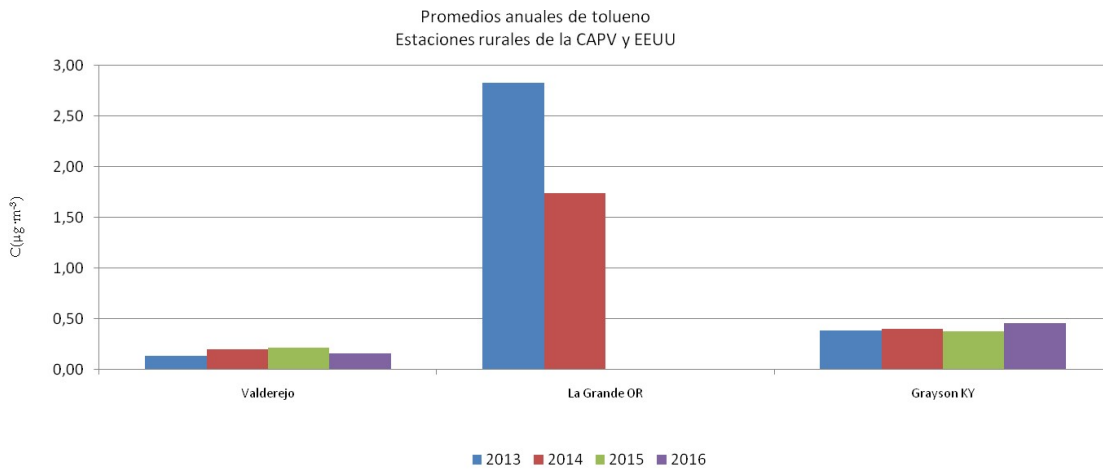


Figura 6.119. Comparativa de tolueno entre estaciones de fondo rural de CAPV y EEUU entre 2013 y 2016

Si realizamos la comparación con estaciones europeas, se puede constatar que el promedio de los países europeos (2,79 µg·m⁻³), es superior al de las estaciones de la CAPV y de EEUU (ver figura 6.120).

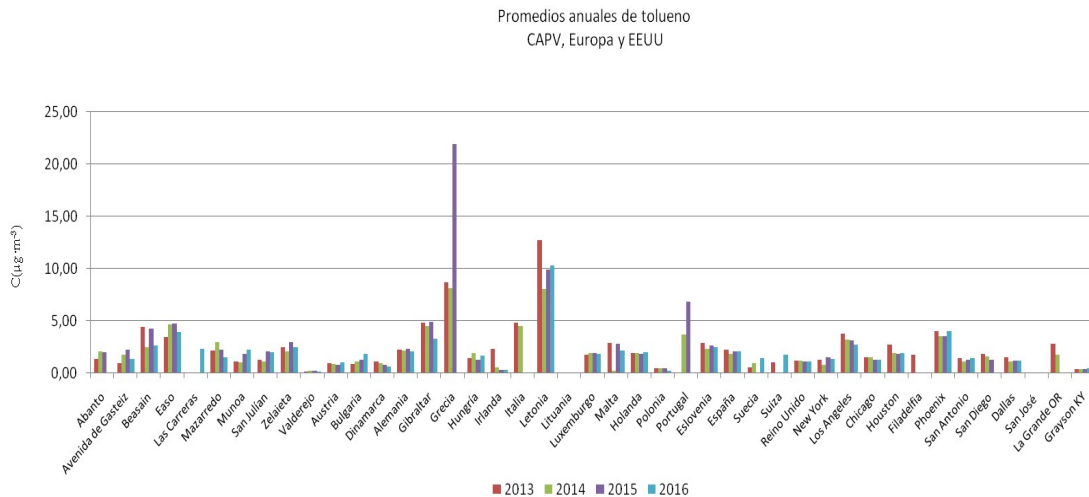


Figura 6.120. Comparativa de promedios anuales de tolueno entre la CAPV, países europeos y estaciones estadounidenses.

6.3.2.5. Tricloroetileno

En el caso del tricloroetileno, solo se tienen datos representativos de la campaña de un año realizada en Zorroza. Tampoco, hay datos en el portal de EEA. Así, se ha comparado el promedio del 2011 de Zorroza con los datos de las ciudades estadounidenses.

Tabla 6.92. Promedios anuales de tricloroetileno en la CAPV y en EEUU.

Promedios de tricloroetileno(µg m ⁻³) CAPV, EEUU	2011	2013	2014	2015	2016
Zorroza	0,11				
New York	0,04	0,04	0,03		
Los Ángeles	0,08	0,13	0,11	0,02	0,03
Chicago	0,00	0,27	0,44	0,07	0,07
Houston	0,64	0,04	0,06	0,29	0,32
Filadelfia	0,03			0,04	0,04
Phoenix	0,12				
San Antonio	0,04				0,03
San Diego	0,12	0,02	0,02		
Dallas	0,64	0,04	0,03	0,01	
San José	0,04		0,05	0,04	0,04
La Grande OR	0,05			0,04	0,05
Grayson KY	0,04				

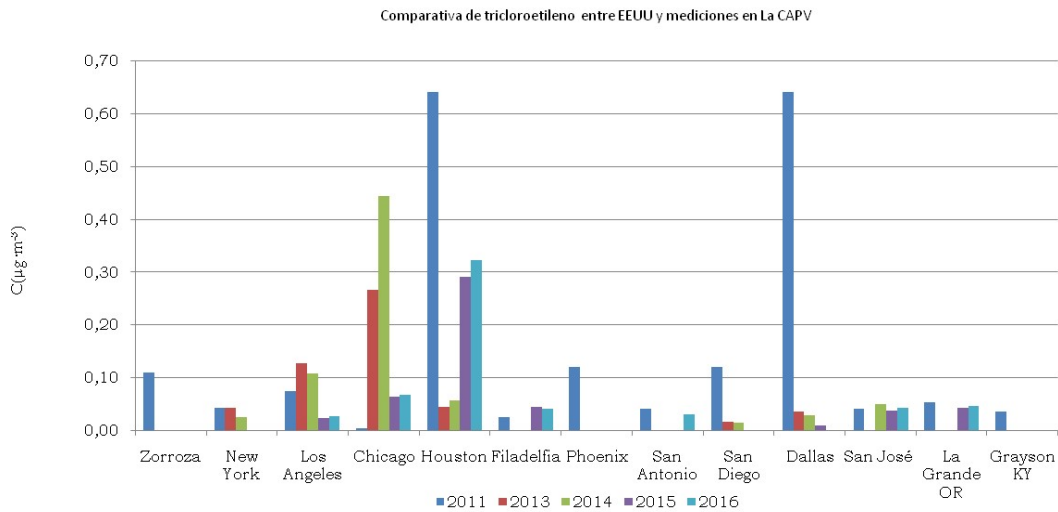


Figura 6.121. Comparativa de tricloroetileno entre la CAPV y EEUU.

Tal y como se puede observar en la figura 6.121, el promedio de Zorroza es muy similar al de Phoenix o San Diego. En general en las estaciones estadounidenses se observa decremento de este contaminante a lo largo de los años por lo que es de esperar que en la actualidad los valores de este contaminante también sean menores en la CAPV.

CAPÍTULO 7.

ANÁLISIS DE RIESGO E IMPACTO EN SALUD

En este capítulo, a partir de concentraciones promedio anuales de contaminantes obtenidas en el capítulo anterior, se ha calculado el índice de riesgo para riesgos asociados al cáncer, así como el coeficiente de peligro para efectos de no cáncer de los contaminantes seleccionados.

El método de cálculo de riesgo de cáncer y de coeficiente de peligro para efectos de no cáncer utilizado no incorpora el patrón de actividad humano, por lo que no se trata de un estudio típico de exposición por inhalación. No obstante, puede ayudar a identificar concentraciones de un contaminante específico que pueden suponer un peligro para la salud. El método de cálculo de riesgo de cáncer y de coeficiente de peligro tiene sus limitaciones, pero puede servir de gran ayuda en el desarrollo de políticas de calidad del aire a la hora de identificar prioridades (NMP, 2015).

Asimismo, se han comparado los valores estimados para la Comunidad Autónoma del País Vasco, con los obtenidos a partir de promedios de la base de datos de la Agencia Europea del Medio Ambiente, y los promedios de las 12 capitales más pobladas de EEUU.

Posteriormente, se han contrastado los resultados con los valores reportados en bibliografía reciente.

Por último, se ha calculado la relación del riesgo incremental con la población del País Vasco, tomando en consideración que cada estación que mide COV de la CAPV es representativa del municipio en el que está ubicada dicha instalación.

7.1. CÁLCULO DE RIESGO INCREMENTAL DE CÁNCER

La Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, USEPA) define el **riesgo** como la probabilidad de que se produzca daño a la vida, a la salud o al medio ambiente como resultado de un determinado peligro, como por ejemplo, la exposición a una sustancia química (USEPA, 2011b). El riesgo para la salud humana puede ser definido en términos de tiempo. Los efectos crónicos se desarrollan a partir de exposición repetida durante largos periodos de tiempo, mientras que los efectos agudos se desarrollan a partir de una sola exposición

o a partir de más exposiciones pero durante periodos cortos de tiempo (USEPA, 2010) (NMP, 2015).

Los riesgos en salud son también específicos de la ruta, es decir, el riesgo depende de la ruta de exposición. Entre las tres rutas de exposición a contaminantes (inhalación, ingestión y absorción dérmica), la vía de exposición principal a los COV es la inhalación, debido a la alta presión de vapor de estos contaminantes (Hsu et al., 2018). Por ello, en este capítulo se tiene en cuenta solo esta vía.

Los riesgos para la salud se dividen típicamente en efectos de cáncer y no cáncer. El **riesgo de cáncer** se define como la probabilidad de desarrollar cáncer como resultado de la exposición a una concentración determinada en un periodo de 70 años, y se presenta como el número de personas con riesgo de desarrollar cáncer por cada millón de personas. Los efectos de no cáncer son efectos tales como asma y otras enfermedades respiratorias, y se presentan por el **coeficiente de peligro**, valor por debajo del cual no se esperan efectos adversos para la salud (USEPA, 2011b).

Para evaluar el riesgo en salud, USEPA y otras agencias han desarrollado factores de toxicidad, tales como estimaciones de unidad de riesgo (**URE**) o unidad de riesgo por inhalación (**IUR**) y concentraciones de referencia por inhalación (**RfC**) para los efectos no cáncer (NMP, 2014). Sin embargo, no existen URE o IUR y RfC definidos para todos los contaminantes. En caso de no disponer de valores de USEPA, se han utilizado factores de toxicidad desarrollados por otras agencias con métodos que son similares en cuanto a alcance y definición a los usados por USEPA (EPA, 2014). Los factores URE para cáncer y RfC para efectos no cáncer pueden ser aplicados a promedios anuales para estimar el riesgo en base a datos de monitorización ambiental (NMP, 2015).

Las estimaciones de riesgo de cáncer de esta tesis son estimaciones de riesgo calculadas para determinados contaminantes suponiendo que la concentración promedio se mantiene durante un periodo de 70 años, es decir, no se trata del riesgo resultante de la exposición durante el periodo de tiempo cubierto por esta tesis. Esto es debido a que los IUR asumen que las concentraciones personales de COV permanecerán relativamente constantes en este periodo de tiempo (Khanchi et al, 2015).

Un riesgo de cáncer de menos de 1 en un millón se considera despreciable, un riesgo menor de 100 en un millón se considera como aceptable y un riesgo mayor a 100 en un millón se considera como significativo (USEPA, 2009c). Así, por ejemplo, la OMS establece como el límite superior de exceso de riesgo de cáncer para toda la vida recomendado en agua de bebida 10^{-5} (WHO, 2008). El nivel para el cual la USEPA recomienda intervención para reducir exposición es de 10^{-4} (Payne-Sturges et al., 2004).

En lo que a IUR se refiere distintas agencias determinan factores diferentes para un mismo contaminante. En general, se constata que los factores indicados por la OEHHA dependiente de la Agencia de Medio Ambiente de

California (CalEPA) son más elevados que los de la IRIS dependiente de USEPA (ver tabla 7.1). En efecto, la CalEPA es más conservadora a la hora de establecer factores toxicológicos, y en muchos casos los valores establecidos por esta Agencia son después adoptados también por USEPA, y se utilizan como referencia para el desarrollo normativo.

Tabla 7.1. Factores de unidad de riesgo por inhalación (IUR) utilizados por distintas agencias y los utilizados en esta tesis.

	IUR ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) IRIS-USEPA	IUR ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) OEHHA-CalEPA	IUR ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) utilizados
1,3-butadieno	3,10E-05	1,7E-04	3,10E-05
Benceno	7,80E-06	2,90E-05	7,80E-06
Etilbenceno		2,50E-06	2,50E-06
Formaldehído	1,3E-05	6,0E-06	1,3E-05
Naftaleno		3,40E-05	3,40E-05
Tetracloroetileno	2,60E-07	6,10E-06	2,60E-07
Tetracloruro de carbono	6,00E-06	4,20E-05	6,00E-06
Tricloroetileno	4,10E-06	2,00E-06	4,10E-06

En las derivaciones de los IUR, se emplean prácticas para proteger a las personas sensibles dentro de una población tales como las de corta edad, en desarrollo, edad avanzada, mujeres embarazadas e incluso personas con algún tipo de merma en salud debido a enfermedad. Sin embargo, estos valores pueden no ser suficientemente protectores para la salud para personas hipersensibles (Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Comunidad de Madrid, 2011).

Para el benceno, la USEPA establece, un IUR de $2,2 \cdot 10^{-6}$ a $7,8 \cdot 10^{-6}$. La mayoría de estudios utilizan el valor más conservador, es decir el de $7,8 \cdot 10^{-6}$, aunque algún estudio utiliza un valor intermedio, como por ejemplo $5 \cdot 10^{-6}$ (Khanchi et al., 2015). Es importante resaltar que el uso de unos factores u otros es totalmente determinante en los resultados que se vayan a obtener. No obstante, en esta tesis se ha utilizado el IUR aplicado mayoritariamente, que es $7,8 \cdot 10^{-6}$, un orden de magnitud inferior al de la OEHHA.

Finalmente, el riesgo incremental de cáncer de toda una vida (**IR**) es el incremento de probabilidad de desarrollar cáncer como resultado de una exposición específica, y se calcula multiplicando la concentración en ambiente de un de contaminante por la unidad de riesgo estimado (URE) o la unidad de riesgo por inhalación (IUR) de ese compuesto.

$\text{IR} = [\text{concentración contaminante}] \times \text{IUR}$

Una vez obtenidos los riesgos incrementales para cada contaminante que está clasificado en relación al efecto de cáncer, se ha procedido a sumar estos riesgos para calcular el riesgo incremental total, tal como se hace en el estudio de Du et al., 2014.

7.1.1. ESTACIONES DE LA CAPV

Se ha calculado el riesgo carcinogénico derivado de las concentraciones de benceno y etilbenceno en la CAPV, ya que el resto de contaminantes (tolueno e isómeros de xileno) medidos en las estaciones de la Red de Control de Calidad del aire no están clasificados en cuanto a su carcinogenicidad.

7.1.1.1. Análisis comparativo

En lo que a benceno se refiere el riesgo incremental se sitúa generalmente en el orden de 10^{-6} salvo para el caso de Valderejo en 2016 y Avenida Gasteiz en 2013 (en este caso hay que recordar que el promedio anual tan bajo generaba alguna duda) en los que disminuye un orden de magnitud. Lo mismo que sucede con las concentraciones, no se observa una tendencia muy marcada para los cuatro años de estudio, aunque sí se observa una ligera disminución para el caso de Easo, Mazarredo, Munoa, San Julián, Zelaieta y Valderejo (ver tabla 7.2.).

Tabla 7.2. Riesgo incremental de cáncer por benceno en la CAPV.

IR benceno	2013	2014	2015	2016	IR promedio por estación
Abanto	2,74E-06	3,91E-06	4,14E-06		3,60E-06
AVG	7,02E-07	1,78E-06	3,48E-06	2,88E-06	2,21E-06
Beasain	5,16E-06	3,88E-06	5,49E-06	6,54E-06	5,27E-06
Easo	7,19E-06	9,35E-06	5,71E-06	4,58E-06	6,71E-06
Las Carreras				7,22E-06	7,22E-06
Mazarredo	3,19E-06	2,57E-06	3,25E-06	1,85E-06	2,72E-06
Munoa	4,53E-06	2,36E-06	2,57E-06	3,51E-06	3,24E-06
San Julián	7,79E-06	8,00E-06	6,95E-06	6,34E-06	7,27E-06
Zelaieta	4,37E-06	2,85E-06	4,02E-06	4,06E-06	3,82E-06
Valderejo	1,06E-06	1,16E-06	1,37E-06	9,61E-07	1,14E-06

En el caso de Abanto y Avenida Gasteiz se observa un ligero incremento si se comparan los valores del último año con el primero, aunque en el caso de Avenida Gasteiz, de 2015 a 2016 se observa disminución.

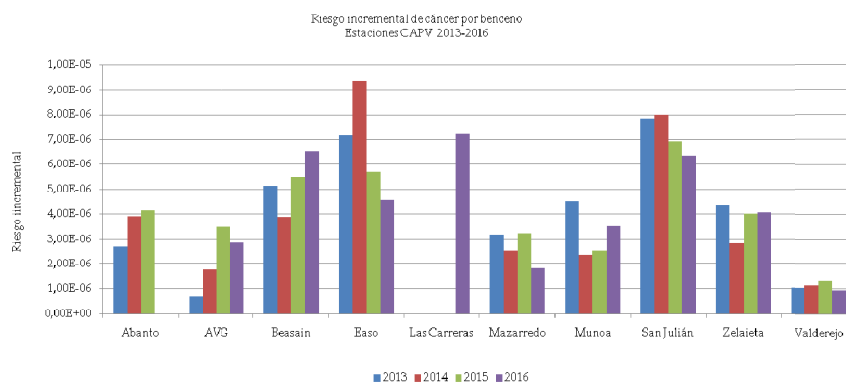


Figura 7.1. Riesgo incremental de cáncer por benceno en estaciones de la CAPV entre 2013 y 2016.

El promedio del riesgo incremental para todas las estaciones y todos los años, se encuentra en $4,10 \cdot 10^{-6}$. Las estaciones industriales como las Carreras y San Julián se encuentran por encima de esta media, así como Beasain y Easo (Figura 7.2). Cabe señalar que los valores obtenidos para Easo, aun estando en el mismo orden de magnitud, son superiores a los de las otras estaciones urbanas (Avenida Gasteiz y Mazarredo). Tal como se ha comentado anteriormente, el promedio de benceno de Easo para el 2014 genera ciertas dudas. No obstante, incluso eliminando el promedio para este año, el riesgo incremental de Easo se sitúa por encima del de estaciones mixtas como puede ser Beasain o Zelaieta, por lo que puede ser que recibe influencia de alguna otra fuente diferente a la del tráfico. Como era de esperar los riesgos incrementales más bajos son los de la estación de fondo rural de Valderejo.

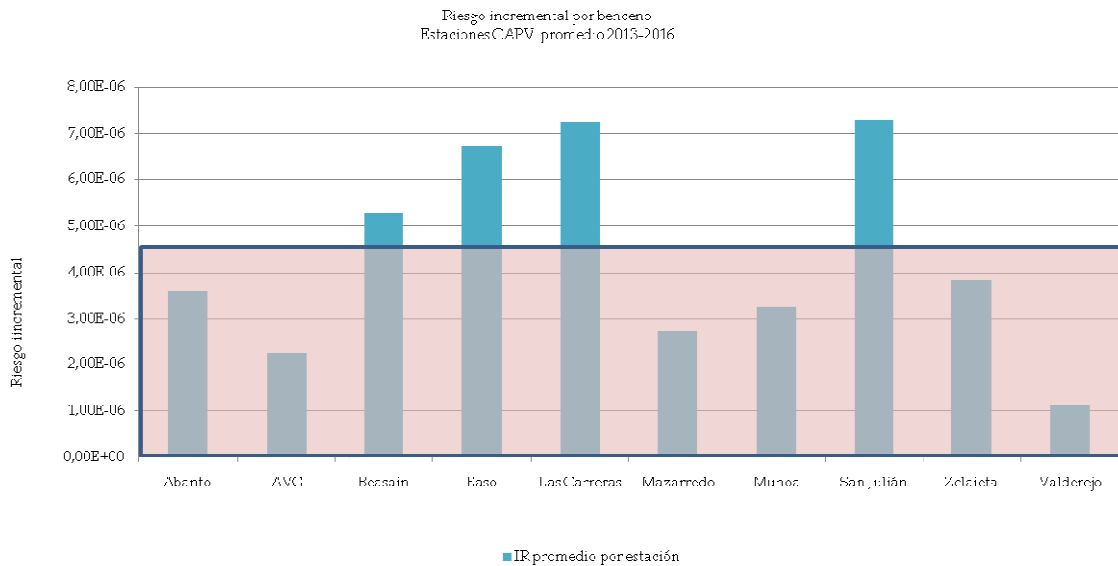


Figura 7.2. Riesgo incremental de cáncer por benceno en estaciones de la CAPV promediado para el periodo de estudio (2013-2016).

En el caso de aplicar los IUR de CalEPA (ver figura 7.3) la mayoría de estaciones pasarían de riesgo despreciable a riesgo aceptable.

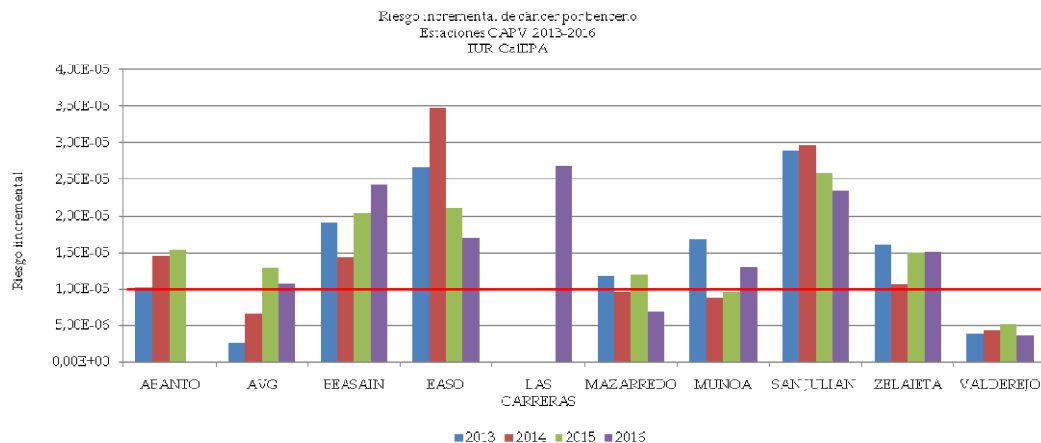


Figura 7.3. Riesgo incremental de cáncer por benceno en estaciones de la CAPV utilizando factores de IUR de CalEPA.

Solo existen datos de etilbenceno en 2013 en Valderejo, por lo que para el resto de estaciones solo se ha realizado la comparativa entre el 2014 y 2016. En el caso de etilbenceno hay mayor variación en los riesgos incrementales (ver tabla 7.3). Así, Mazarredo y Munoa tienen un riesgo incremental promedio de los tres años un orden de magnitud inferior al resto de estaciones y Valderejo, dos órdenes de magnitud.

Tabla 7.3. Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno en la CAPV entre 2013-2016.

Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno	2013	2014	2015	2016	IR promedio por estación
Abanto					
AVG		1,65E-06	1,07E-06	6,45E-07	1,12E-06
Beasain		2,06E-06	4,13E-06	3,49E-06	3,23E-06
Easo		2,43E-06	1,75E-06	2,17E-06	2,12E-06
Las Carreras					
Mazarredo		1,09E-06	8,03E-07	5,42E-07	8,12E-07
Munoa		2,50E-07	1,15E-06	1,27E-06	8,89E-07
San Julián					
Zelaieta		9,21E-07	1,58E-06	1,27E-06	1,25E-06
Valderejo	8,81E-08	8,81E-08	8,81E-08	6,61E-08	8,26E-08

Por su parte Beasain es la estación con mayor riesgo incremental seguido por Easo (ver figura 7.4) estando estas dos estaciones por encima de la media (salvo Valderejo) del resto de estaciones, de $1,30 \cdot 10^{-6}$.

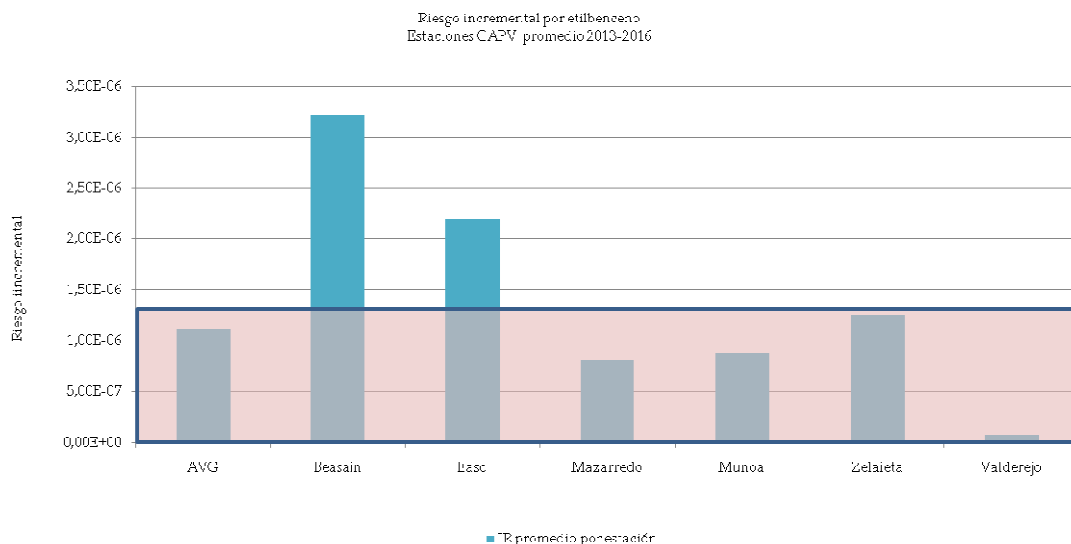


Figura 7.4. Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno en las estaciones de la CAPV promedio 2013-2016.

En cuanto a la evolución en estos tres años, en algunas estaciones se observa disminución (Avenida Gasteiz, Easo y Mazarredo) y en otros incremento (Zelaieta, Munoa y Beasain). No existen mediciones de este contaminante para estaciones industriales (ver figura 7.5.)

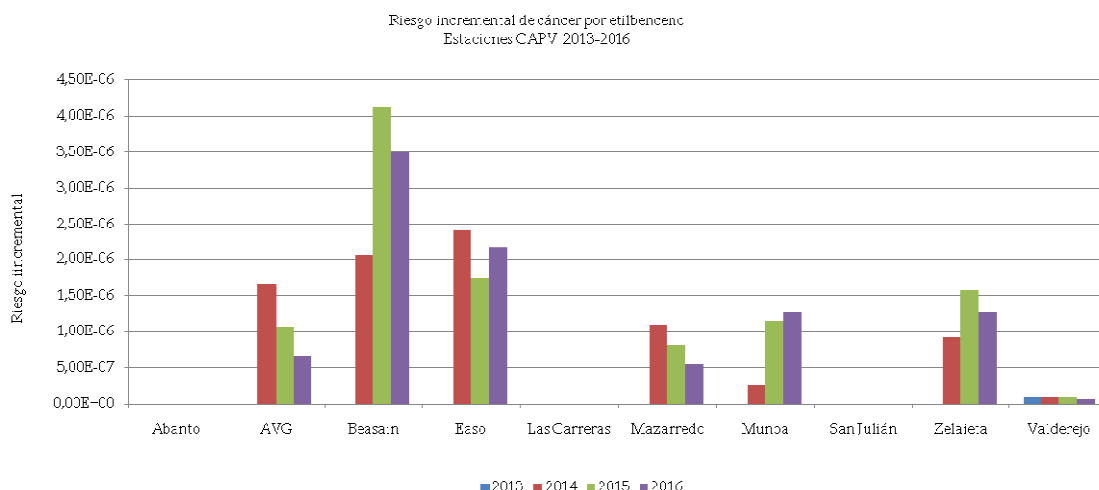


Figura 7.5. Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno en las estaciones de la CAPV 2013-2016.

El riesgo incremental acumulado de cáncer por benceno y etilbenceno (IR total), se ha calculado solo para aquellas estaciones en las que se miden estos dos compuestos. Al realizar el sumatorio de riesgo incremental para el benceno y el etilbenceno, todas las estaciones se mantienen en riesgo despreciable (10^{-6}), pero se observa que en el caso de Easo en 2014 y para Beasain en 2016, se alcanza el orden de magnitud de 10^{-5} , por lo que el riesgo pasaría de riesgo incremental despreciable a ser riesgo aceptable.

Tabla 7.4. Riesgo incremental total o acumulado de cáncer por benceno y etilbenceno en la CAPV promedio 2013-2016.

IR total por benceno y etilbenceno	2013	2014	2015	2016	IR promedio por estación
Abanto					
AVG		3,43E-06	4,55E-06	3,53E-06	3,84E-06
Beasain		5,93E-06	9,62E-06	1,00E-05	8,53E-06
Easo		1,18E-05	7,46E-06	6,75E-06	8,66E-06
Las Carreras					
Mazarredo		3,66E-06	4,05E-06	2,40E-06	3,37E-06
Munoa		2,61E-06	3,72E-06	4,78E-06	3,70E-06
San Julián					
Zelaieta		3,77E-06	5,60E-06	5,32E-06	4,90E-06
Valderejo	1,15E-06	1,25E-06	1,45E-06	1,03E-06	1,22E-06

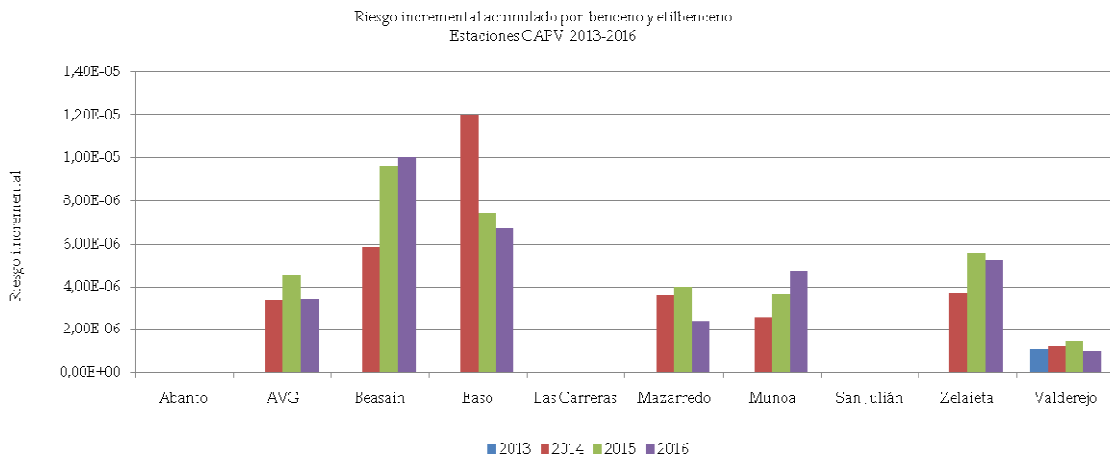


Figura 7.6. Riesgo incremental total o acumulado de cáncer por benceno y etilbenceno en la CAPV 2013-2016.

Easo es la estación que mayor riesgo incremental total promedio presenta, por encima de estaciones industriales (ver figura 7.7.). No obstante, esto puede ser debido al promedio inusualmente elevado del 2014.

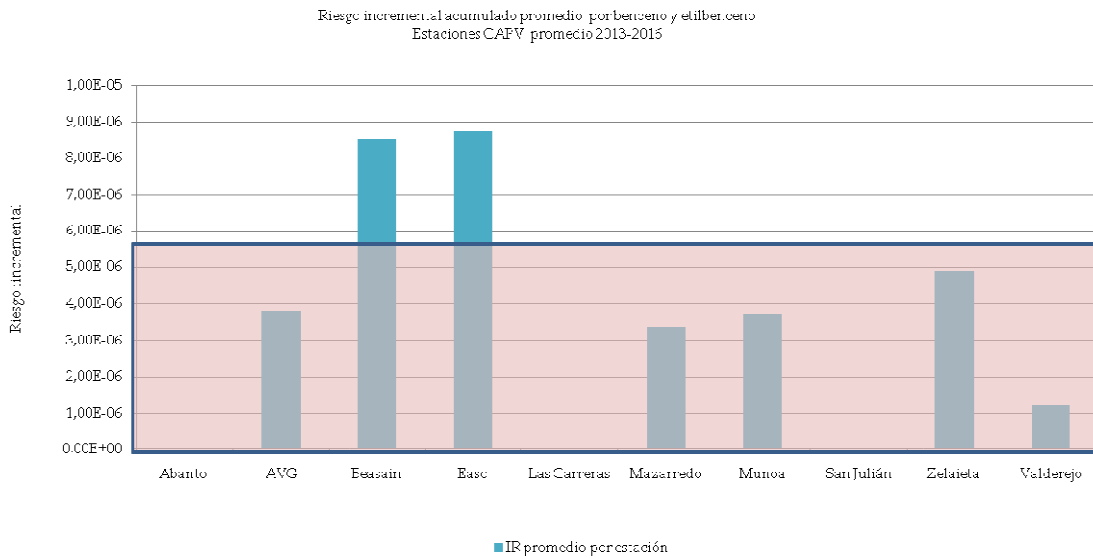


Figura 7.7. Riesgo incremental total o acumulado de cáncer por benceno y etilbenceno en las estaciones de la CAPV promedio 2013-2016

Si se prescinde de dicho promedio de 2014 para Easo se observa que la estación con mayor riesgo incremental es Beasain (ver figura 7.8). Finalmente destacar que el promedio del riesgo incremental para todas las estaciones en el periodo 2014-2016 es de $5,51 \cdot 10^{-6}$ mientras que el de 2015 y 2016 es de $5,65 \cdot 10^{-6}$.

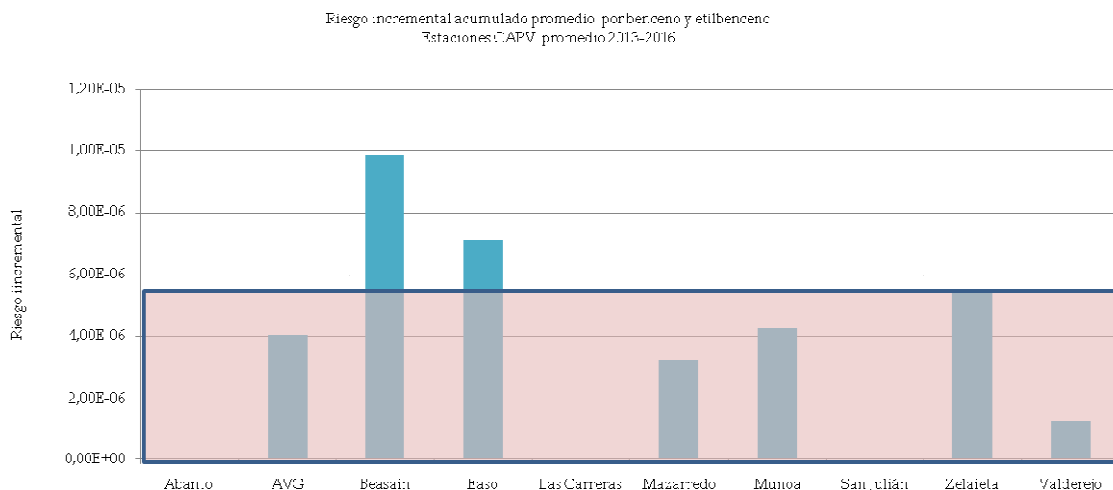


Figura 7.8. Riesgo incremental total o acumulado de cáncer por benceno y etilbenceno en las estaciones de la CAPV promedio 2013-2016

Haciendo el ejercicio de cálculo de riesgo incremental total utilizando los factores de la CalEPA se puede observar que todas las estaciones en las que se miden benceno y etilbenceno presenta varios o todos los años riesgo aceptable, salvo en el caso de Valderejo en el que el riesgo es despreciable (figura 7.9.).

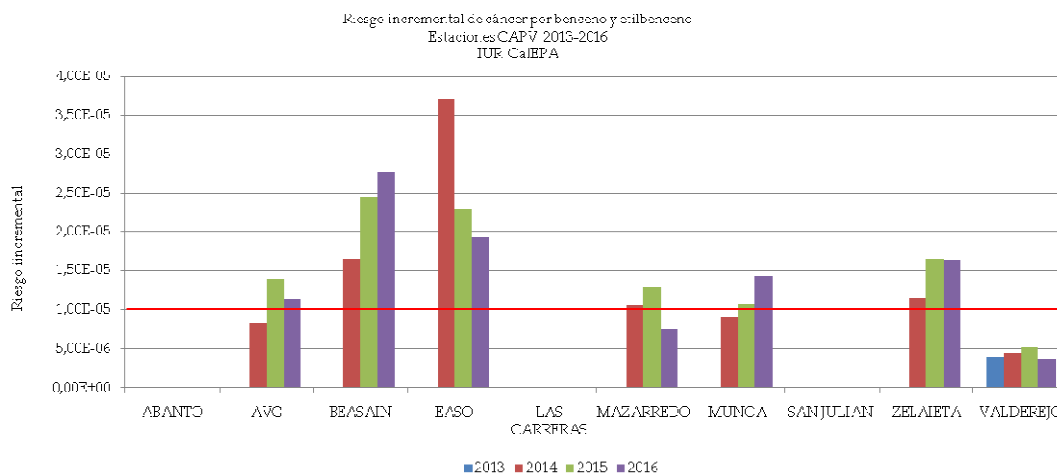


Figura 7.9. Riesgo incremental total o acumulado de cáncer por benceno y etilbenceno en estaciones de la CAPV utilizando factores de IUR de CalEPA

Hay que subrayar que en este cálculo de IR total, solo se han tenido en cuenta el benceno y el etilbenceno. No se han tenido en cuenta otros contaminantes clasificados como carcinogénicos, probables o posibles carcinogénicos, y la suma de IR total se ha realizado solo para aquellas estaciones en las que se miden estos dos compuestos. Por ello, para poder calcular un IR más ajustado a la realidad, creemos importante reseñar la conveniencia y la necesidad de disponer en el futuro de mediciones de más contaminantes.

7.1.1.2. Análisis individual

En todas las estaciones de Control de Calidad del Aire de la CAPV en las que se miden BTEX, el contaminante que más contribuye al riesgo incremental de cáncer es el benceno.

Para el 2013 no hay datos de etilbenceno salvo en Valderejo, así que el riesgo incremental para ese año, solo se ha calculado con el benceno

Tabla 7.5. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en la estación de Avenida Gasteiz.

AVG	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Benceno	7,02E-07	1,78E-06	3,48E-06	2,88E-06	2,21E-06
Etilbenceno		1,65E-06	1,07E-06	6,45E-07	1,12E-06
IR total		3,43E-06	4,55E-06	3,53E-06	3,84E-06

Tal como se ha especificado con anterioridad, los datos del 2013 de Avenida Gasteiz para benceno, tras depuración resultan inusualmente bajos. De hecho, en los informes anuales de Vicenconsejería de Medio Ambiente de Gobierno Vasco, no tienen en cuenta las mediciones de este año al estudiar la evolución de este contaminante en esta estación durante los años (Gobierno Vasco, 2018).

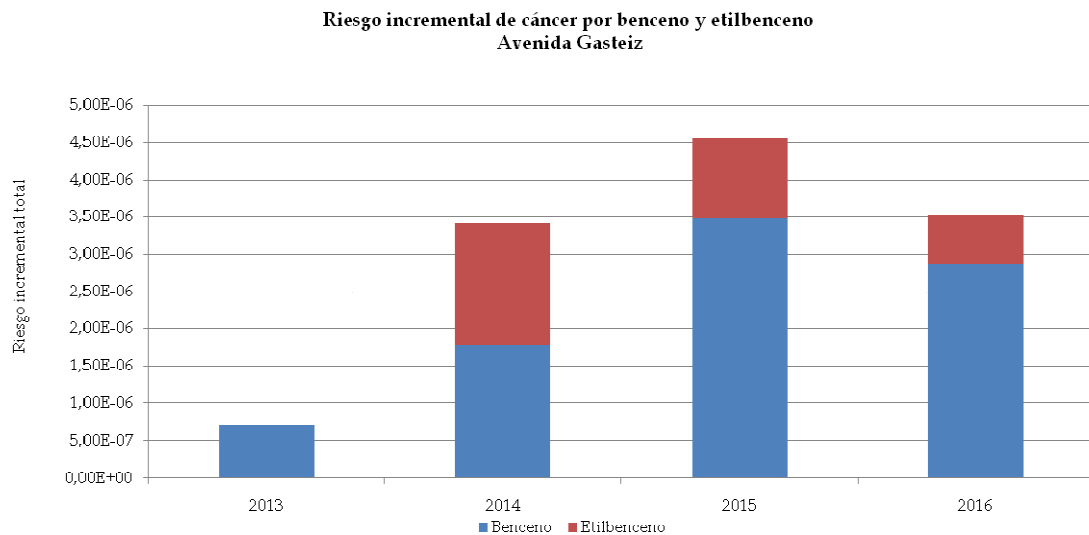


Figura 7.10. Evolución del riesgo incremental total por benceno y etilbenceno en Avenida Gasteiz.

Tabla 7.6. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en la estación de Beasain.

BEASAIN	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Benceno	5,16E-06	3,88E-06	5,49E-06	6,54E-06	5,27E-06
Etilbenceno		2,06E-06	4,13E-06	3,49E-06	3,23E-06
IR total		5,93E-06	9,62E-06	1,00E-05	8,53E-06

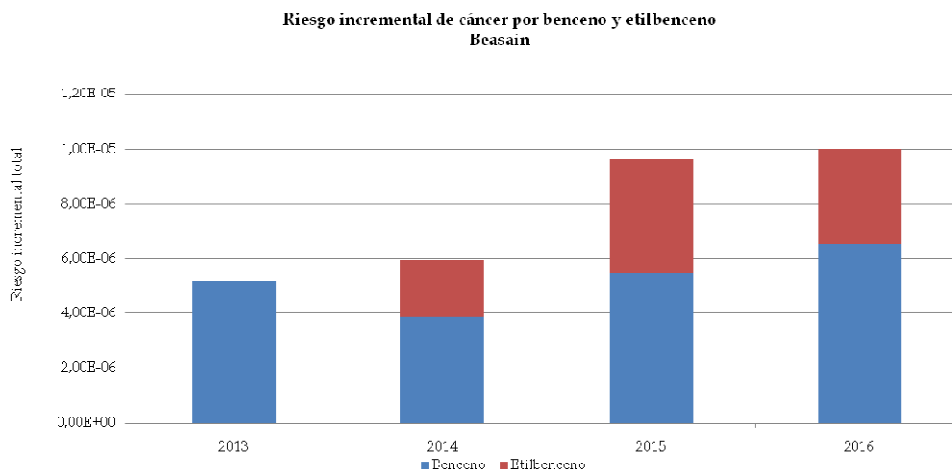


Figura 7.11: Evolución del riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en Beasain.

Tabla 7.7. Riesgo incremental de cáncer por benceno y etilbenceno en la estación de Easo.

EASO	2013	2014	2015	2016
Benceno	7,19E-06	9,35E-06	5,71E-06	4,58E-06
Etilbenceno		2,43E-06	1,75E-06	2,17E-06
IR total		1,18E-05	7,46E-06	6,75E-06

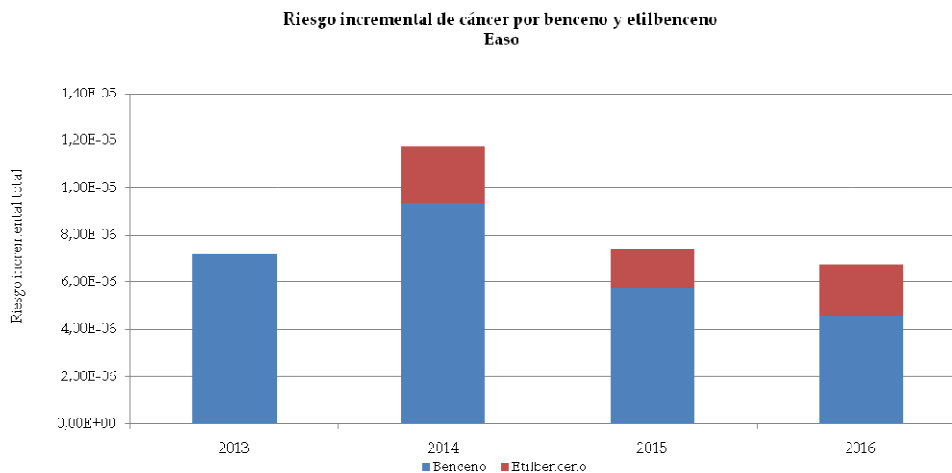


Figura 7.12.: Evolución del riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en Easo.

Para Las Carreras solo se dispone de datos para el año 2016, y únicamente de benceno. El riesgo incremental en este caso es de $7,22 \cdot 10^{-6}$.

Tabla 7.8. Riesgo incremental de cáncer por benceno y metilbenceno en la estación de Mazarredo.

MAZARREDO	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Benceno	3,19E-06	2,57E-06	3,25E-06	1,85E-06	2,72E-06
Etilbenceno		1,09E-06	8,03E-07	5,42E-07	8,12E-07
IR total		3,66E-06	4,05E-06	2,40E-06	3,37E-06

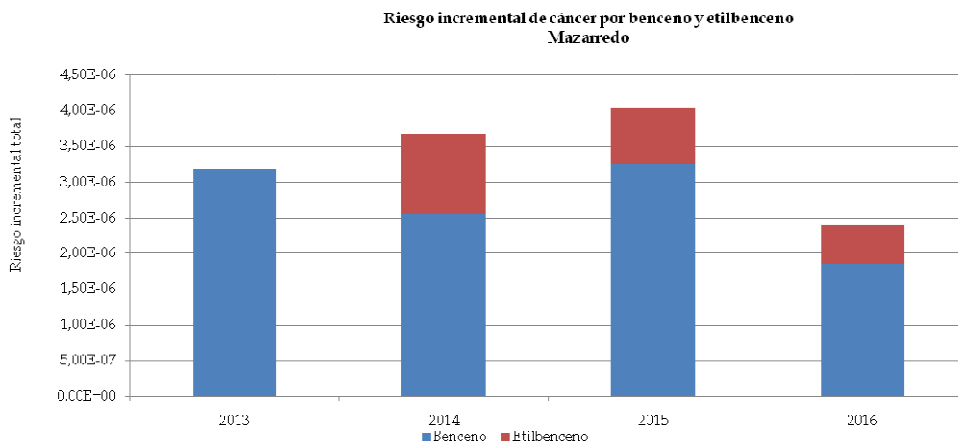


Figura 7.13.: Evolución del riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en Mazarredo.

Tabla 7.9. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en la estación de Munoa.

MUNOA	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Benceno	4,53E-06	2,36E-06	2,57E-06	3,51E-06	3,24E-06
Etilbenceno		2,50E-07	1,15E-06	1,27E-06	8,89E-07
IR total		2,61E-06	3,72E-06	4,78E-06	3,70E-06

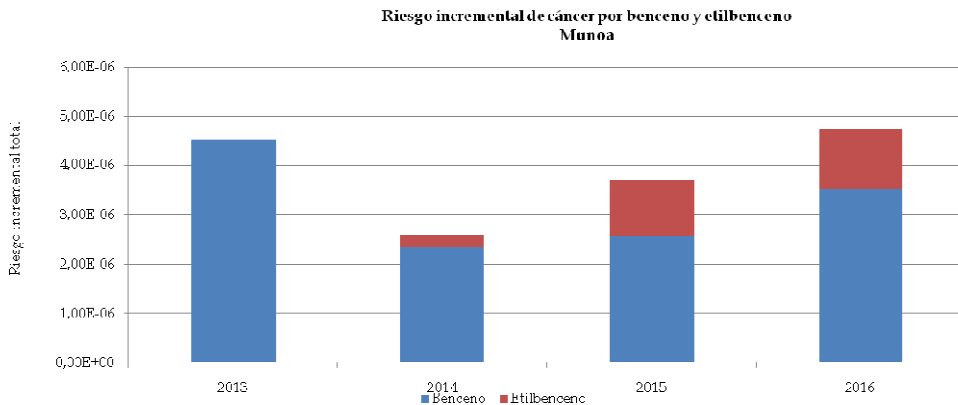


Figura 7.14. Evolución del riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en Munoa.

Tabla 7.10. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en la estación de Zelaieta.

ZELAIETA	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Benceno	4,37E-06	2,85E-06	4,02E-06	4,06E-06	3,82E-06
Etilbenceno		9,21E-07	1,58E-06	1,27E-06	1,25E-06
IR total		3,77E-06	5,60E-06	5,32E-06	4,90E-06

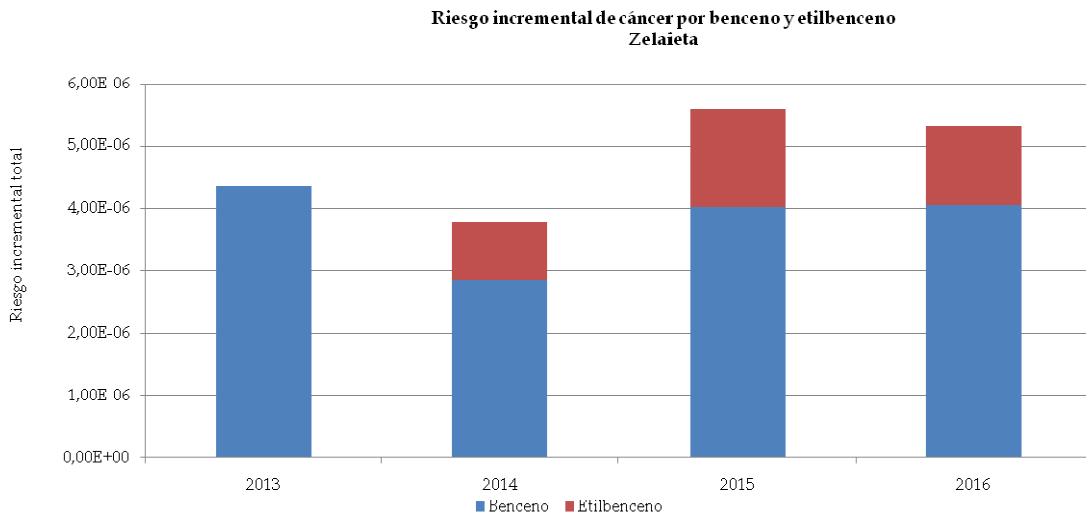


Figura 7.15. Evolución del riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en Zelaieta.

Tabla 7.11. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en la estación de Valderejo.

VALDEREJO	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Benceno	1,06E-06	1,16E-06	1,37E-06	9,61E-07	1,14E-06
Etilbenceno	8,81E-08	8,81E-08	8,81E-08	6,61E-08	8,26E-08
IR total	1,15E-06	1,25E-06	1,45E-06	1,03E-06	1,22E-06

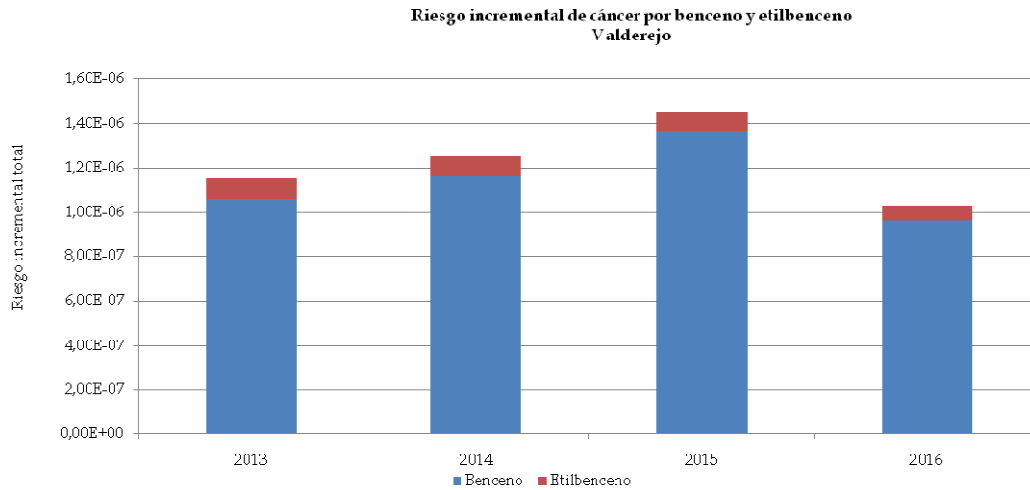


Figura 7.16. Evolución del riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno en Valderejo.

Comparando el peso relativo del benceno y el etilbenceno en el riesgo incremental total, se puede observar que en estaciones relacionadas con tráfico, en general el riesgo incremental del etilbenceno es de un cuarto y el del benceno tres cuartos (la excepción es Avenida Gasteiz 2014).

En las estaciones mixtas como Beasain, el etilbenceno tiene más peso que en las estaciones urbanas, pero aún así el benceno es el que más contribuye al riesgo total.

En Zelaieta no se observa esta tendencia clara, de hecho para el 2014 el riesgo incremental debido al etilbenceno es muy inferior al resto de casos.

Por otro lado en Valderejo, el peso del etilbenceno en el riesgo incremental total es residual.

Capítulo 7. Análisis de riesgo e impacto en salud

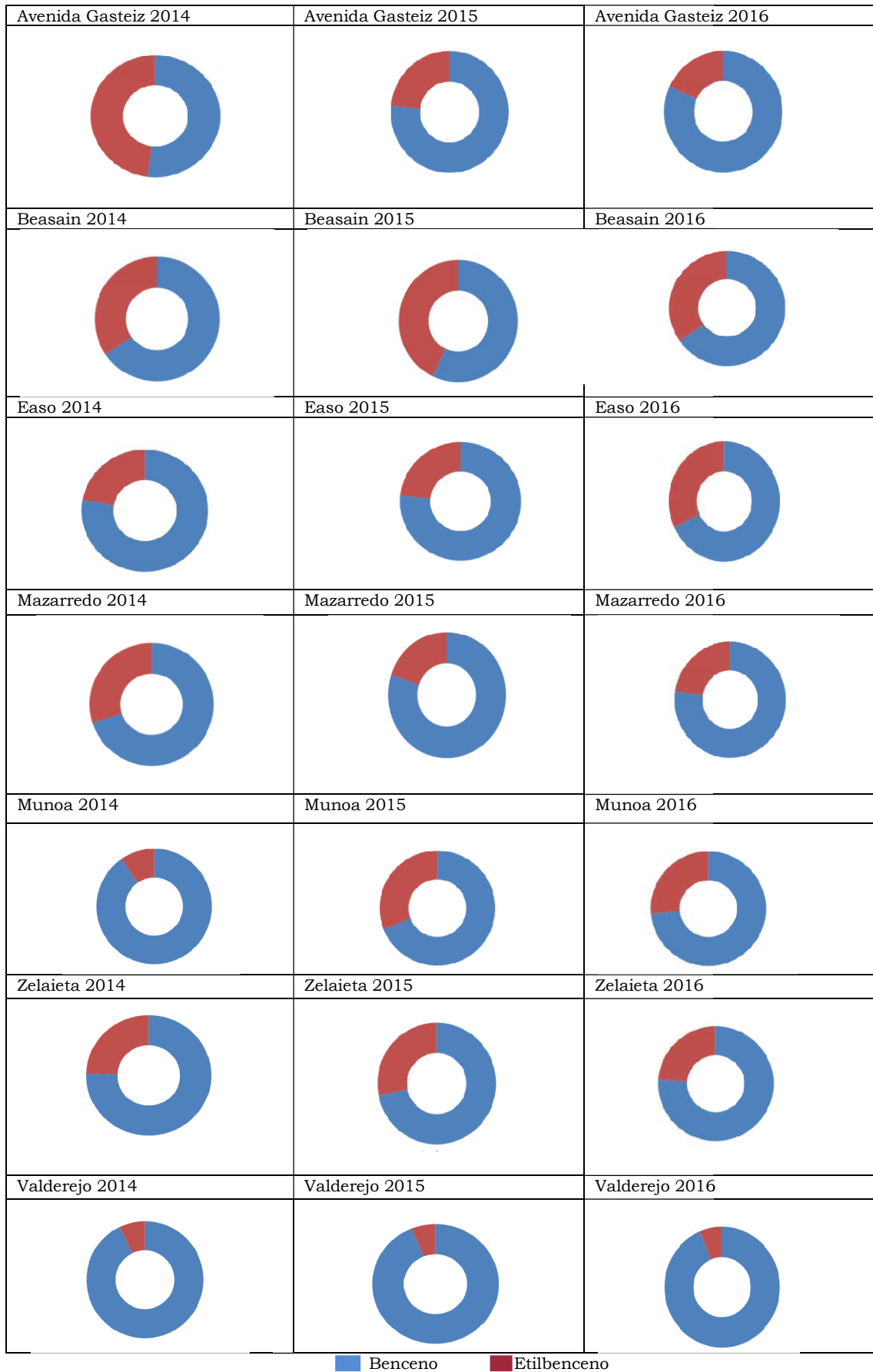


Figura 7.17. Riesgo incremental de cáncer por benceno y etilbenceno en las estaciones de la CAPV.

7.1.1.3. Variaciones temporales de riesgo incremental

Tal y como se recoge en el capítulo 6, los promedios de COV tienen importantes variaciones tanto a lo largo del día como en las distintas estacionales. Además, hay que tener en cuenta que a éstas hay que añadir variaciones en el patrón de actividades de las personas en función de la hora del día y estación, que pueden dar lugar a necesidad de reajustes en cuanto a interpretación de riesgo incremental e índice de peligro.

El análisis del riesgo incremental de cáncer en función de las estaciones del año indica que éste siempre es superior en otoño e invierno e inferior en primavera y verano. A modo de ejemplo, en la figura 7.18., correspondiente a la estación de Easo, se puede observar que el riesgo incremental total por benceno y etilbenceno, supera en otoño e invierno de 2015 y 2016 el valor de 10^{-6} establecido como valor de riesgo despreciable, y se coloca en niveles de riesgo aceptable (10^{-5}).

Un caso excepcional es el año 2014 en el que se puede observar que el riesgo total se encontraría en el rango de riesgo aceptable todo el año. Si se tiene en cuenta esta evolución estacional en cuanto a diferencias en exposición, el promedio anual estaría sobrestimando el riesgo incremental de cáncer en los meses de primavera y verano.

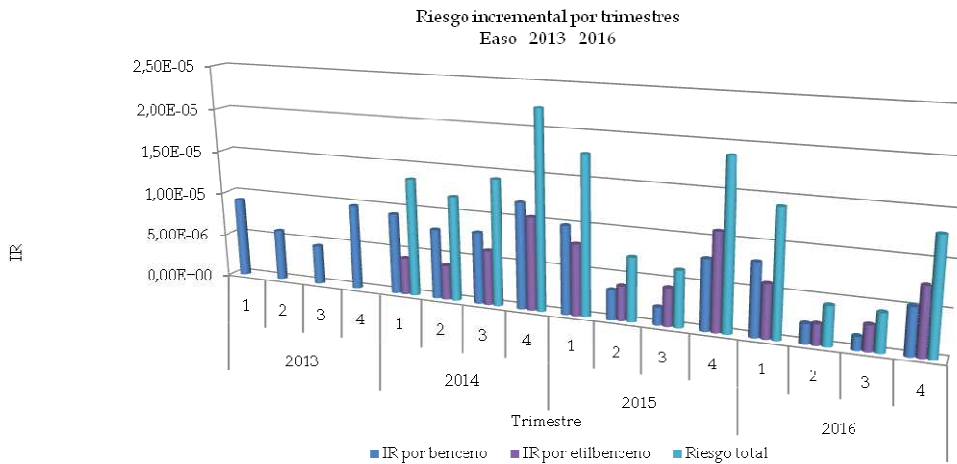


Figura 7.18. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por trimestres, en Easo, 2013-2016.

Cuando se tienen en cuenta las variaciones horarias, en cambio, sucede justo lo contrario, ya que en las primeras horas de la mañana y a última hora de la tarde es cuando más exposición a aire exterior se puede dar y es a la vez cuando mayor concentración y por lo tanto incremento de riesgo hay. Por ello, en este caso, los promedios anuales estarían subestimando el riesgo incremental de cáncer en las horas centrales del día.

Para poder dar resultados más concluyentes en este ámbito, sería conveniente realizar un estudio en cuanto a hábitos de actividad teniendo sobre todo en cuenta el tiempo que se emplea en los diversos microambientes (hogar, transporte, trabajo/escuela y exterior). Así mismo, sería conveniente tener información sobre niveles de exposición en estos microambientes.

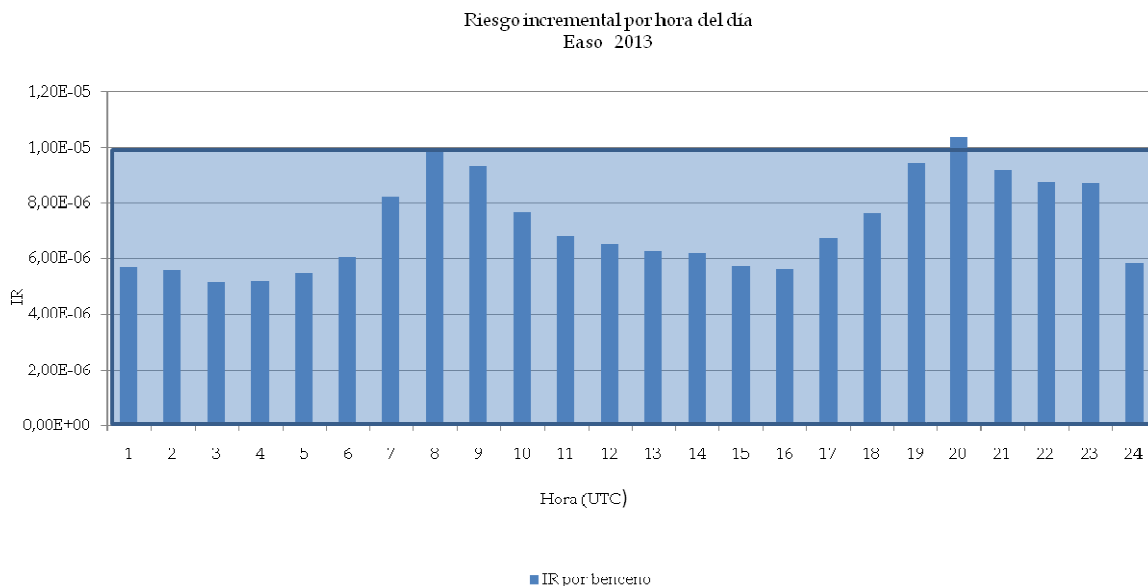


Figura 7.19. Riesgo incremental de cáncer por benceno, distribución por hora del día, en Easo, 2013.

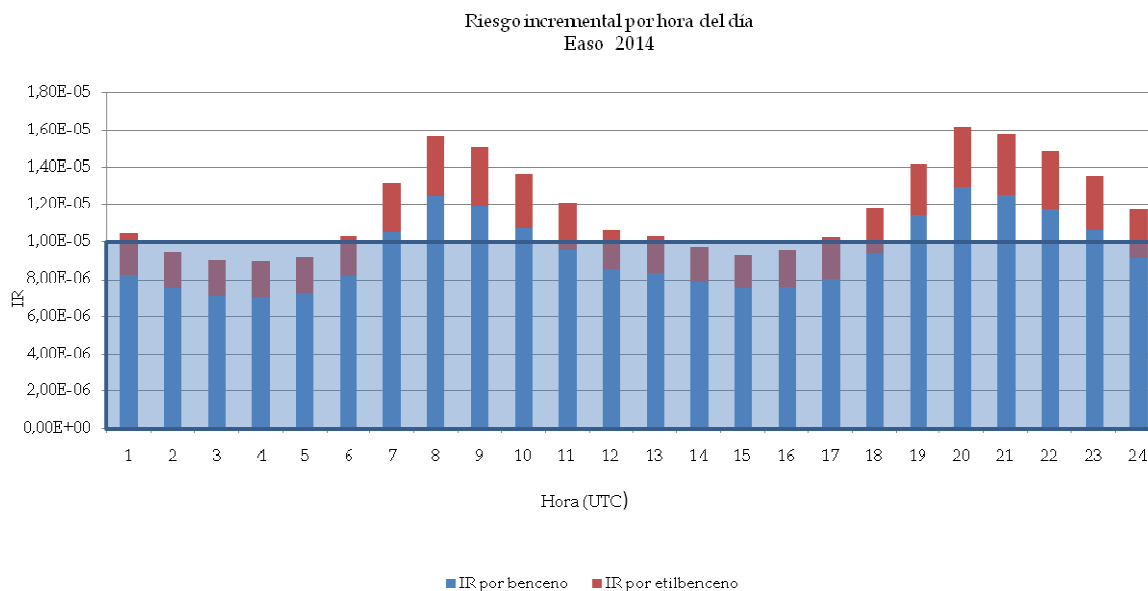


Figura 7.20. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por hora del día, en Easo, 2014.

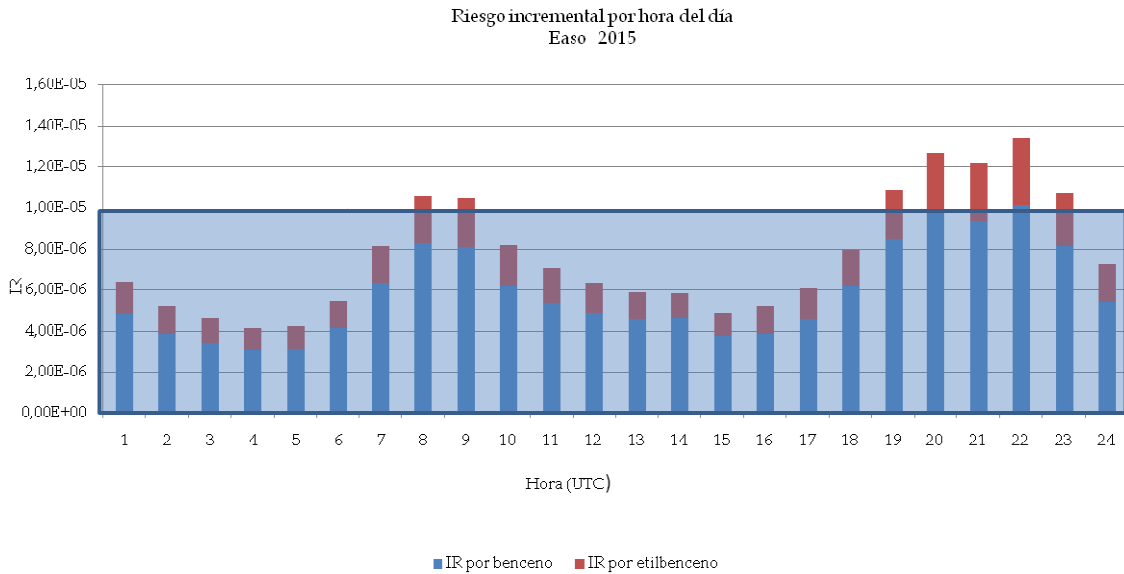


Figura 7.21. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por hora del día, en Easo, 2015.

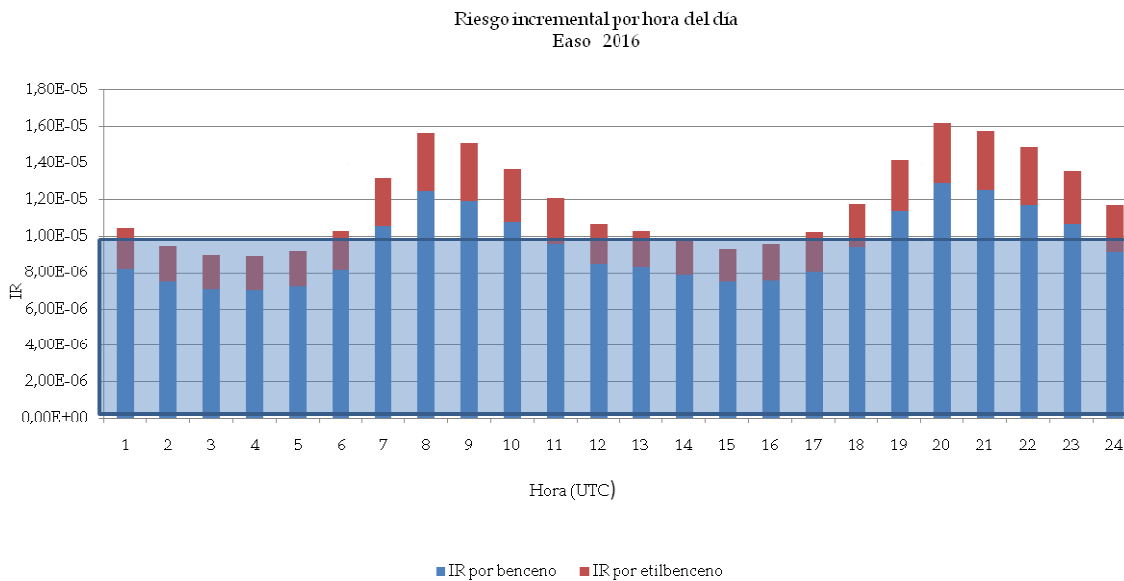


Figura 7.22. Riesgo incremental de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por hora del día, en Easo, 2016.

Estas variaciones son similares en las otras dos estaciones urbanas. No obstante, al ser los promedios horarios inferiores, en el caso de Avenida Gasteiz y Mazarredo no se alcanzan los valores de riesgo aceptable en ninguna hora del día, tal y como se puede observar en las figuras 7.23. y 7.24., en las que se ha representado el riesgo incremental correspondiente a 2015 (año con promedios más elevados tanto para Avenida Gasteiz como para Mazarredo).

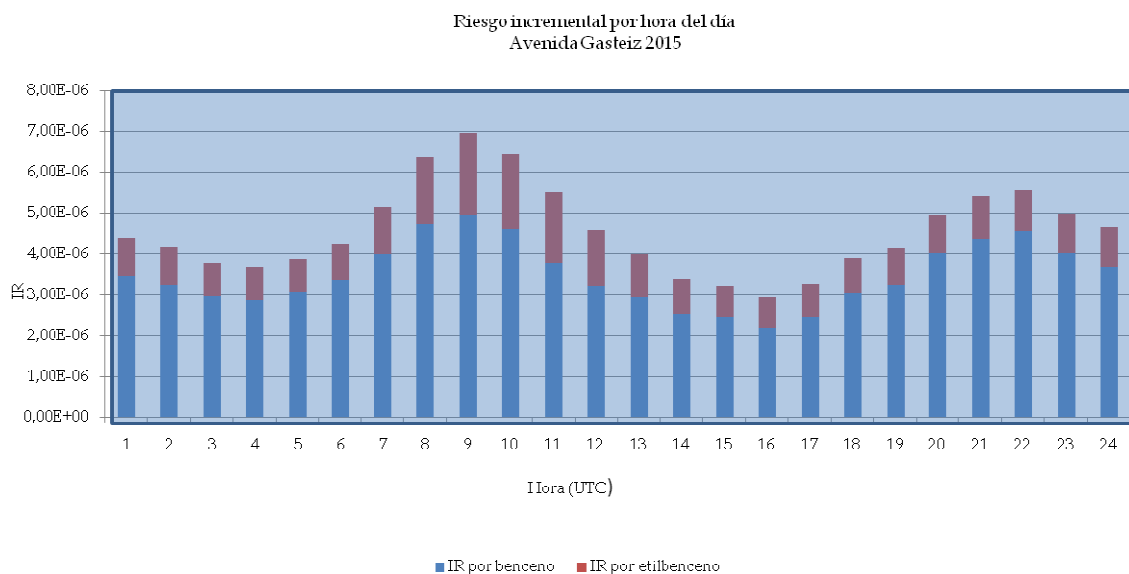


Figura 7.23. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por hora del día, en Avenida Gasteiz, 2015.

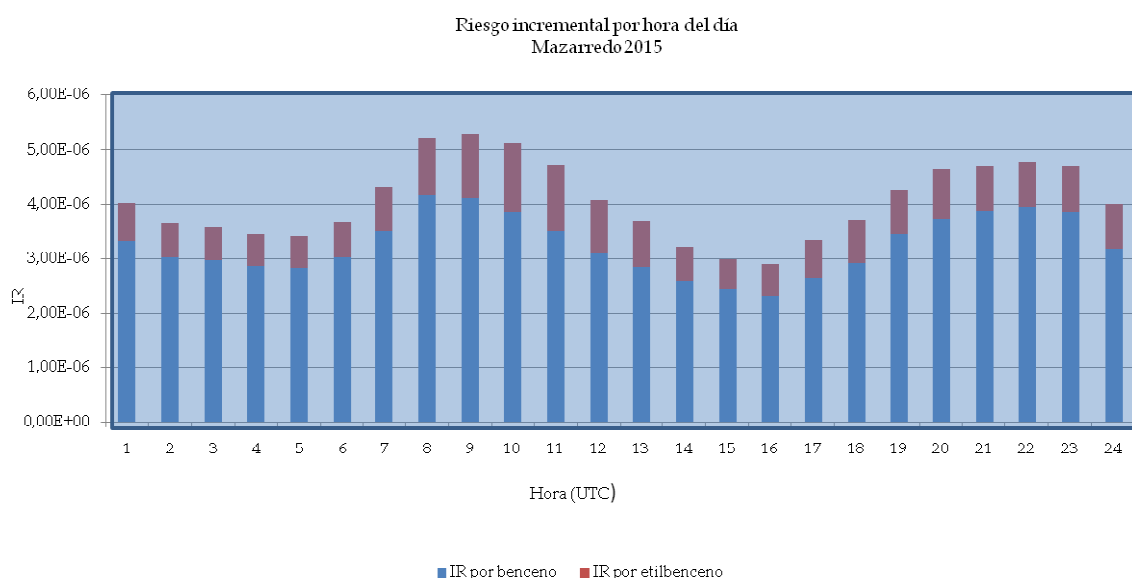


Figura 7.24. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por hora del día, en Mazarredo, 2015.

Al igual que en estaciones urbanas, en las estaciones mixtas como la de Beasain, se observa que los valores de riesgo incremental de cáncer del 2º y 3º grupo, correspondientes a primavera y verano, son inferiores a los del 1º y 4º grupo, correspondientes a otoño e invierno. En el caso de Beasain, en la figura 7.25. se puede observar que los valores de riesgo incremental de cáncer de 2015 y 2016, se encuentran cercanos o superan el 10^{-5} en otoño e invierno. Respecto al resto de años, en 2013 no hay datos de etilbenceno y en 2014 no hay datos de benceno y etilbenceno para el 3º trimestre. En el caso del 2º trimestre, solo hay 522 datos de benceno y 526 de etilbenceno, es decir, solo

hay un 23,9% y 24,1% de datos, por lo que no se puede consierar suficientemente representativo.

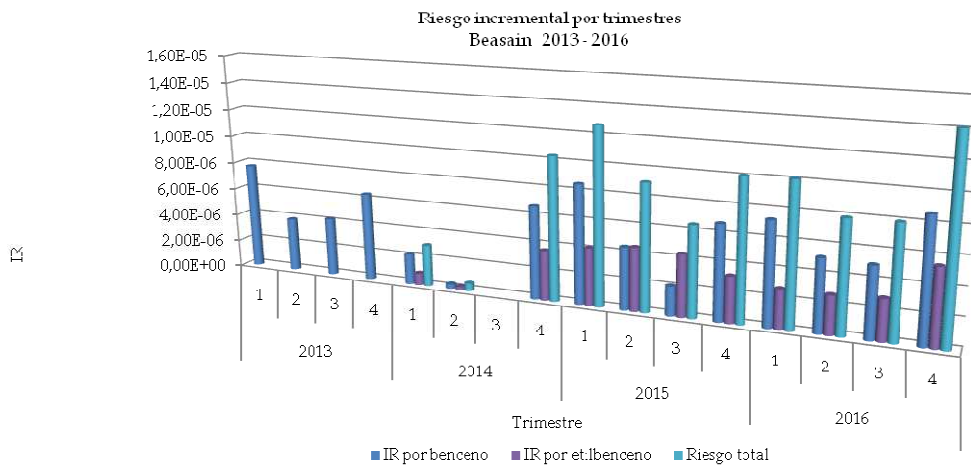


Figura 7.25. Riesgo Incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por trimestres, en Beasain, 2013-2016.

En lo que a distribución por horas se refiere, el riesgo incremental debido a COV es en general despreciable, aunque se alcanza el nivel aceptable en las primeras horas de la mañana, para 2014, 2015 y 2016, y además, se alcanza riesgo aceptable a última hora de la tarde para 2014 y 2016.

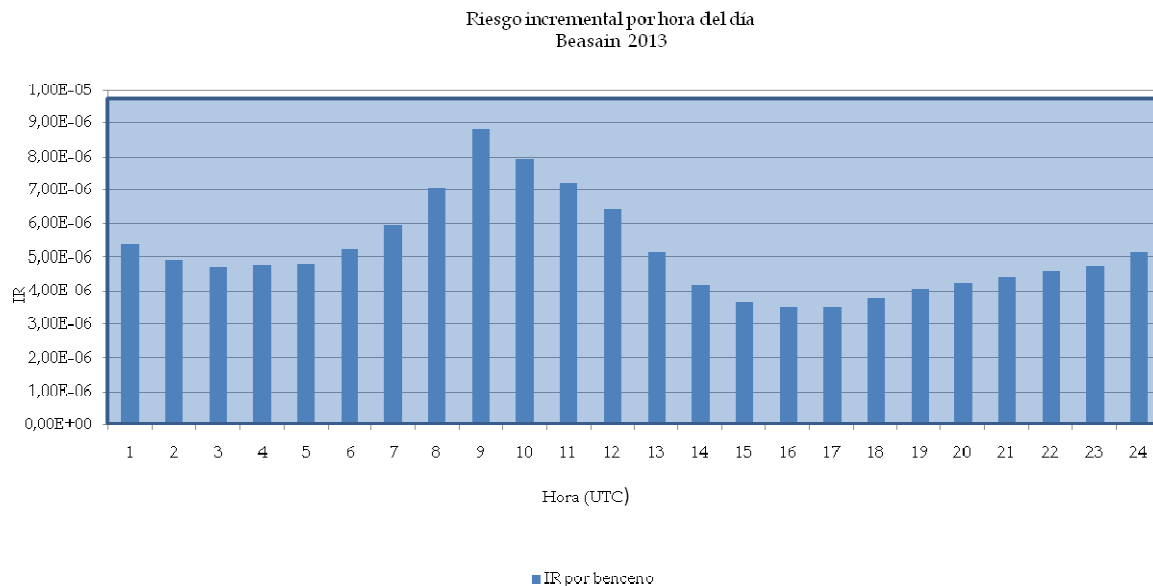


Figura 7.26. Riesgo incremental de cáncer por benceno, distribución por horas del día, en Beasain, 2013.

Capítulo 7. Análisis de riesgo e impacto en salud

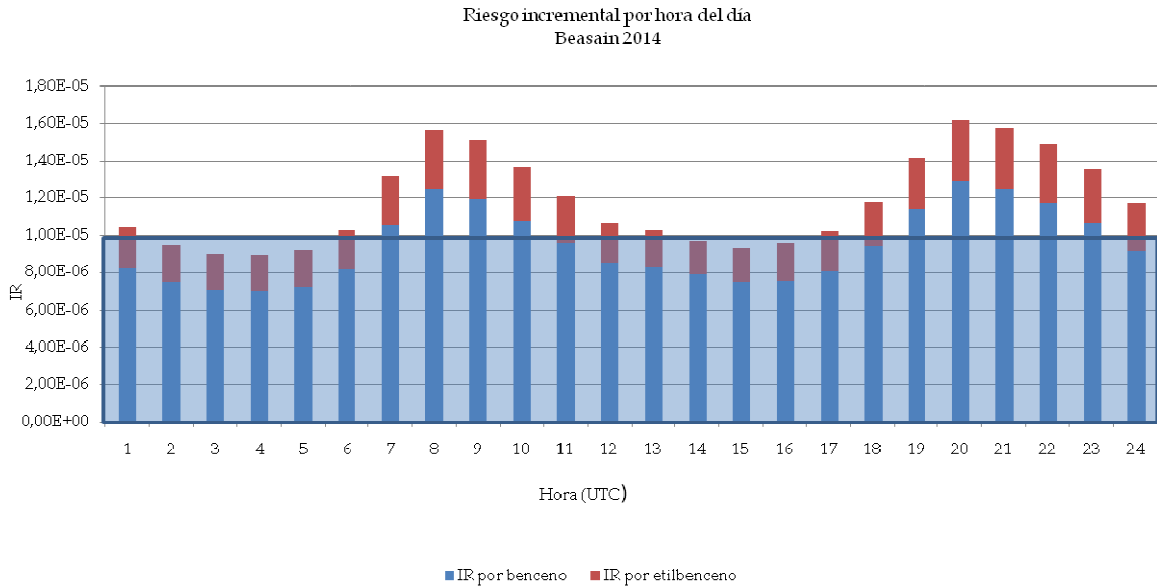


Figura 7.27. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por horas del día, en Beasain, 2014.

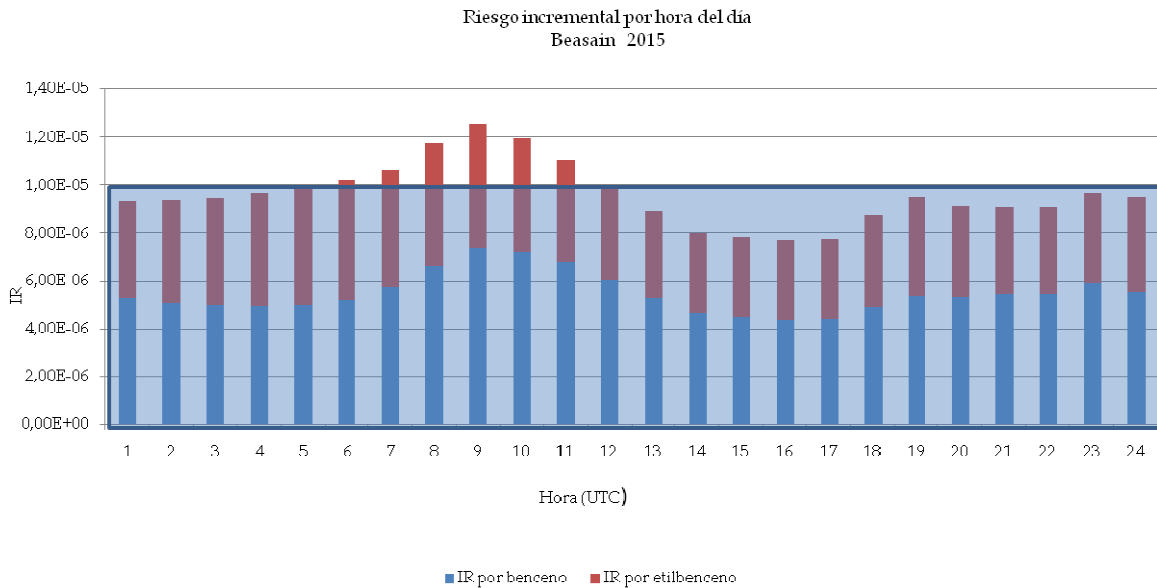


Figura 7.28. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por horas del día, en Beasain, 2015.

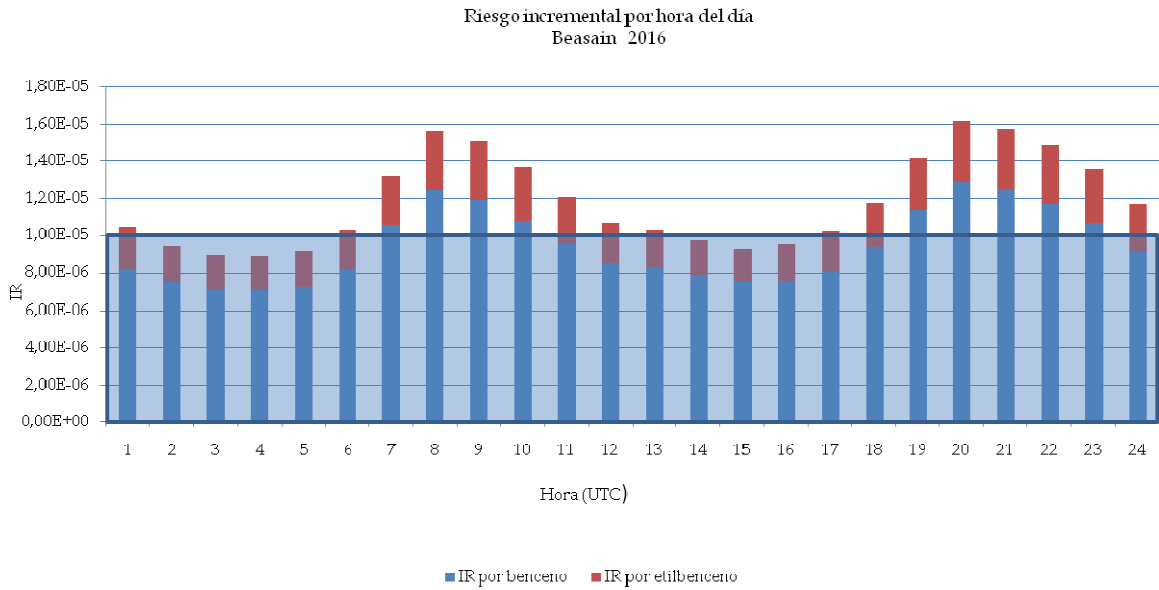


Figura 7.29. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por horas del día, en Beasain, 2016.

Para la otra estación mixta, Zelaieta, en el año 2015 que es el de riesgo incremental más alto, se repite el patrón similar a los anteriores, con mayor riesgo incremental en las primeras horas de la mañana y a última hora de la tarde (ver figura 7.30), pero si se tiene en cuenta el riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno el riesgo se puede considerar despreciable.

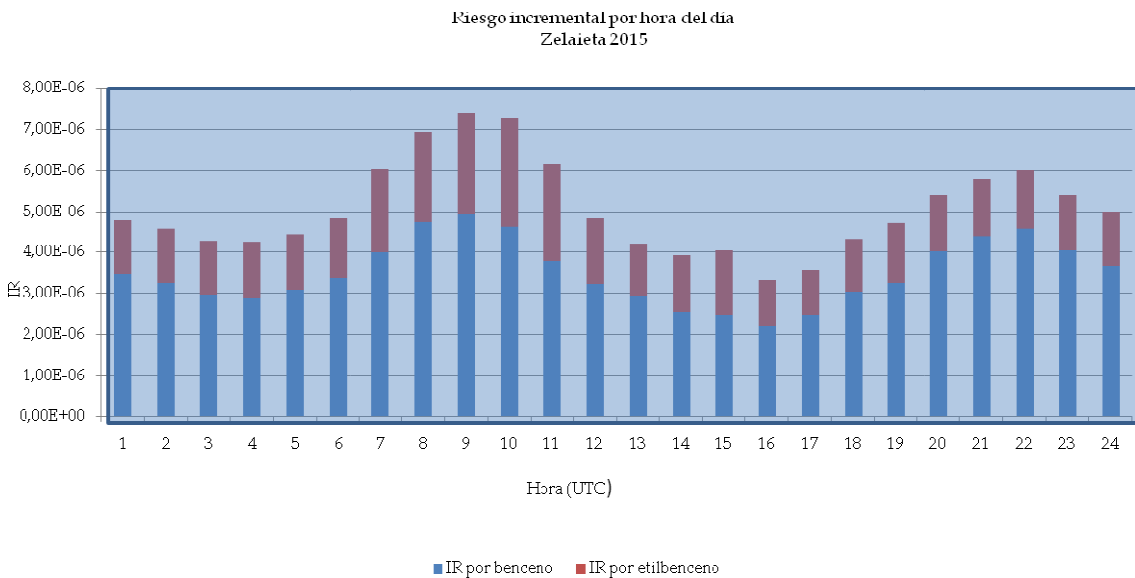


Figura 7.30. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por horas del día, en Zelaieta, 2015.

Respecto a las estaciones industriales, destacar que en San Julián, a pesar de que no se mide etilbenceno (ver figura 7.31), hay dos trimestres en los que solo

con los valores de benceno se alcanzan valores de riesgo incremental de 10^{-5} , concretamente el 4º trimestre de 2013 y primer trimestre de 2014.

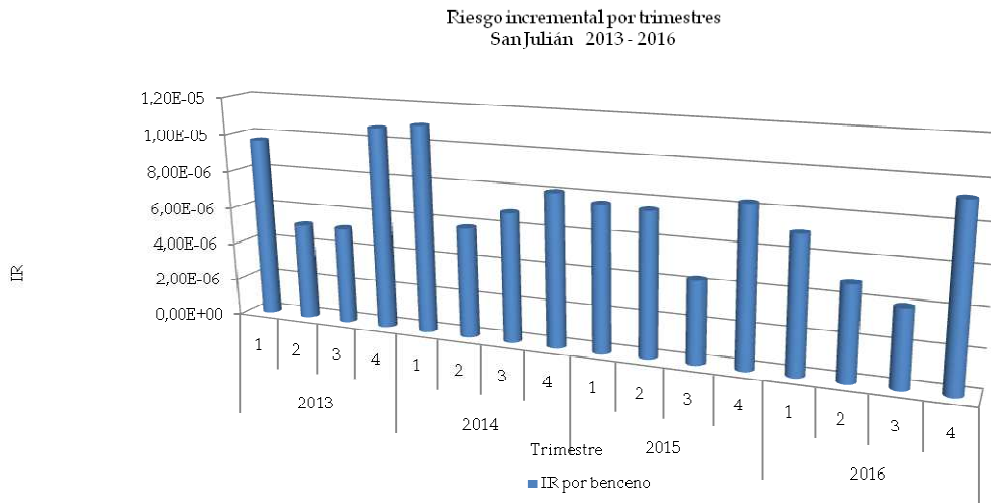


Figura 7.31. Riesgo incremental de cáncer por benceno, distribución por trimestres, San Julián, 2013-2016.

Asimismo, al hacer el estudio por horas, se observa que en el pico de la mañana se alcanza este valor (Figuras 7.32 a 7.35).

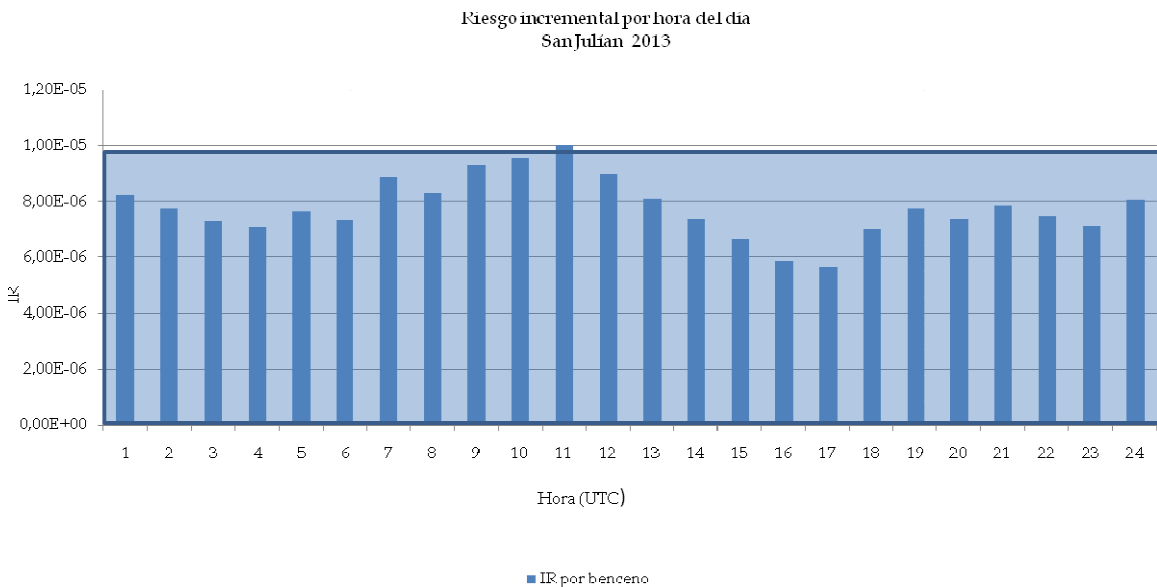


Figura 7.32. Riesgo incremental de cáncer por benceno, distribución por horas del día, en San Julián, 2013.

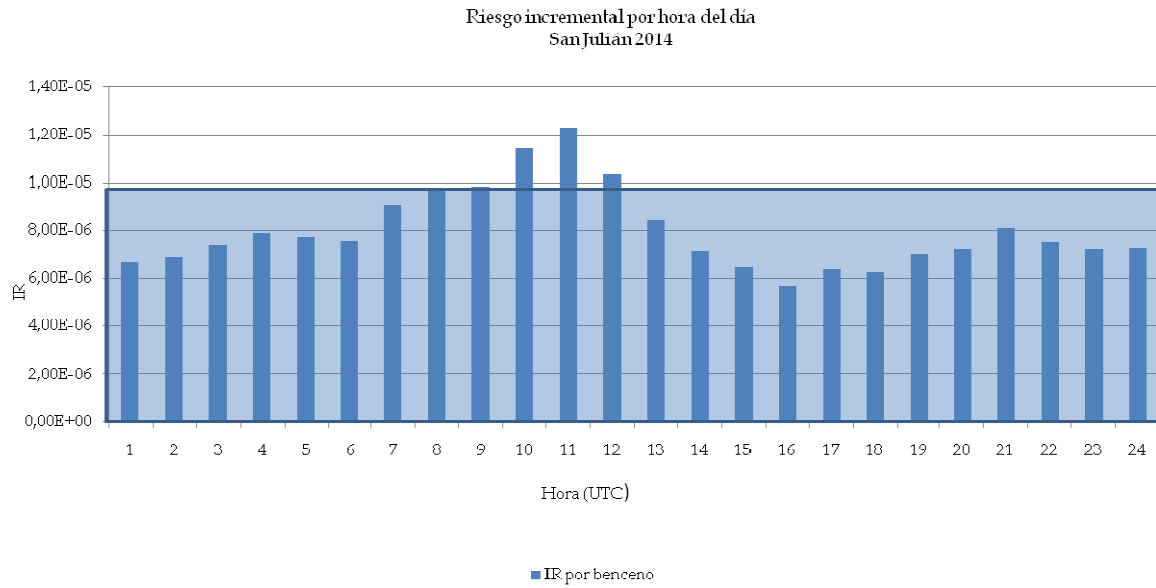


Figura 7.33. Riesgo incremental de cáncer por benceno, distribución por horas del día, en San Julián, 2014.

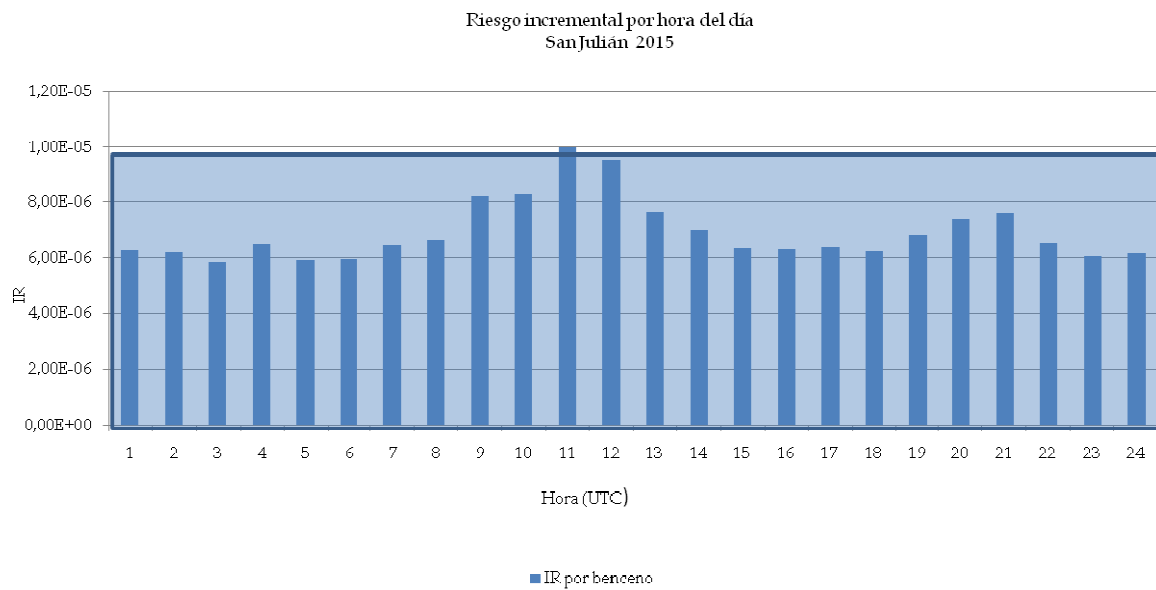


Figura 7.34. Riesgo incremental de cáncer por benceno, distribución por horas del día, en San Julián, 2015.

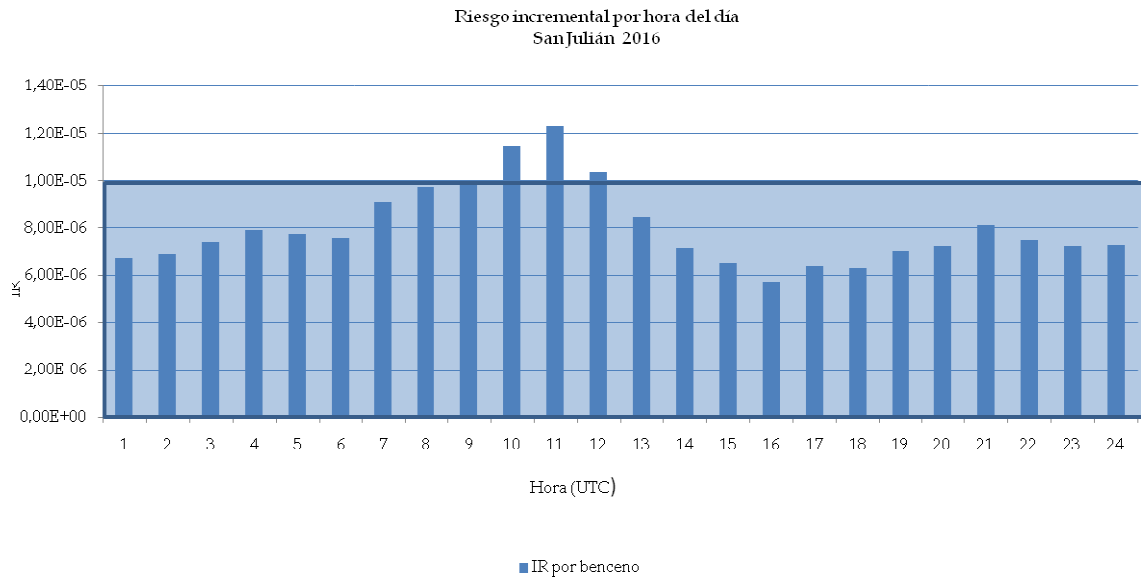


Figura 7.35. Riesgo incremental de cáncer por benceno, distribución por horas del día, en San Julián, 2016

El resto de estaciones industriales no presenta superación del 10^{-5} al hacer el cálculo de riesgo incremental de cáncer distribuido por horas del día.

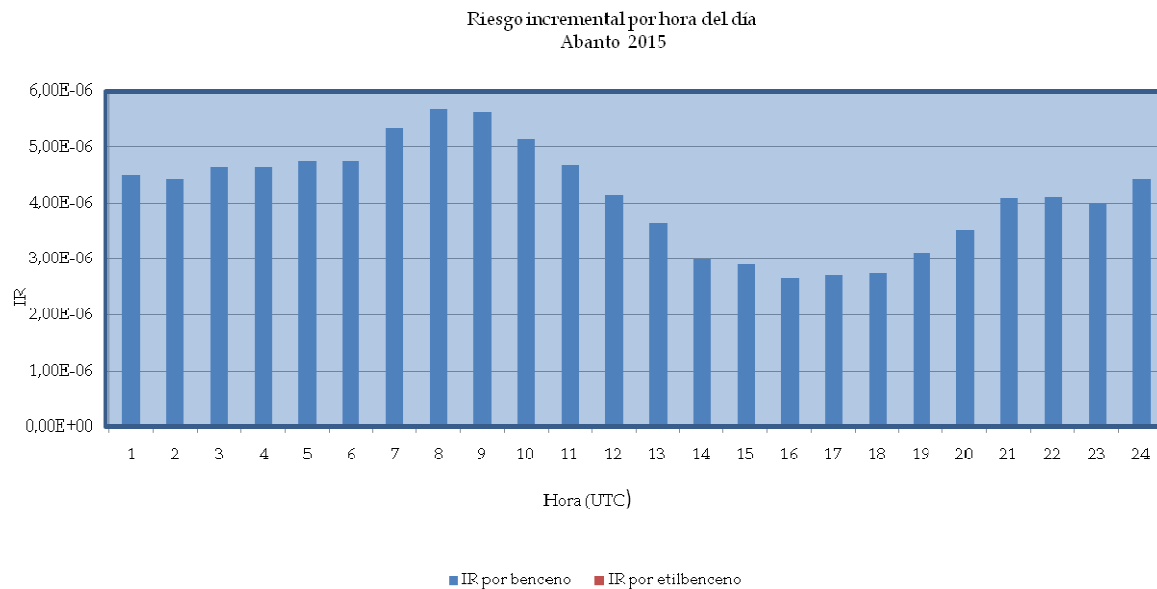


Figura 7.36. Riesgo incremental por benceno, distribución por horas del día, en Abanto, 2015

Para la estación de Las Carreras, solo existen datos en 2016 y tan solo para benceno. El riesgo incremental en este caso está por debajo de 10^{-5} , aunque se observa que en los valores horarios más altos el riesgo incremental está cercano a este valor (Figura 7.37). Cabe constatar asimismo, que la distribución de concentraciones es atípica, con lo cual la distribución de

riesgos incrementales por hora, también, con los valores más elevados a las 15:00 horas UTC.

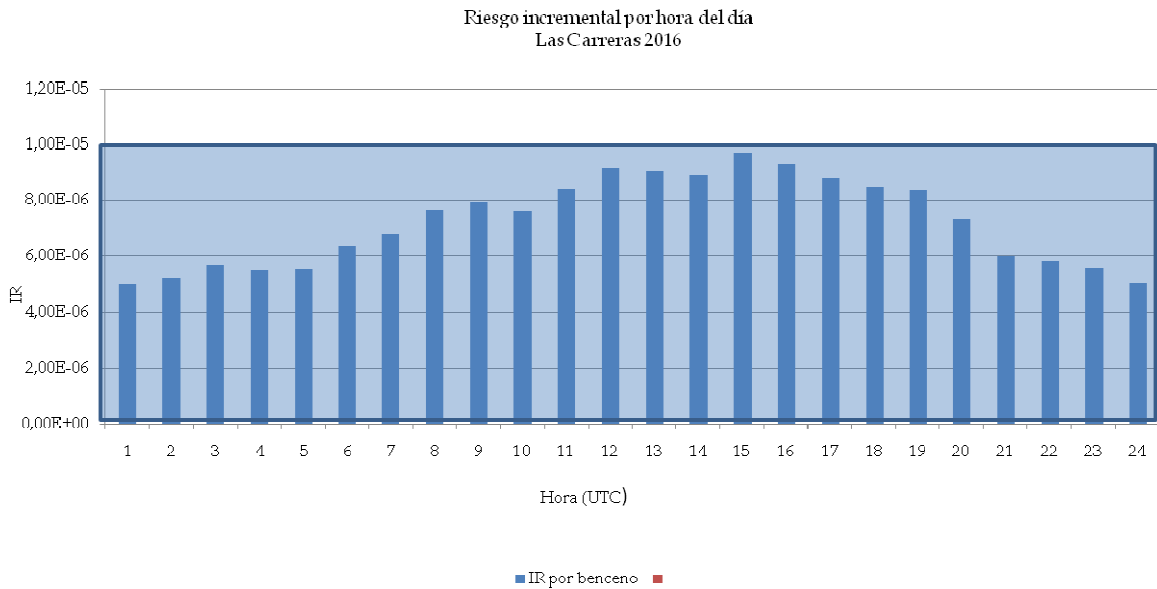


Figura 7.37. Riesgo incremental por benceno, distribución por horas del día, en Las Carreras, 2016.

En el caso de Munoa, en el año 2016, que es el de mayor riesgo incremental, tampoco se supera el valor de 10^{-5} en ninguna hora (figura 7.38).

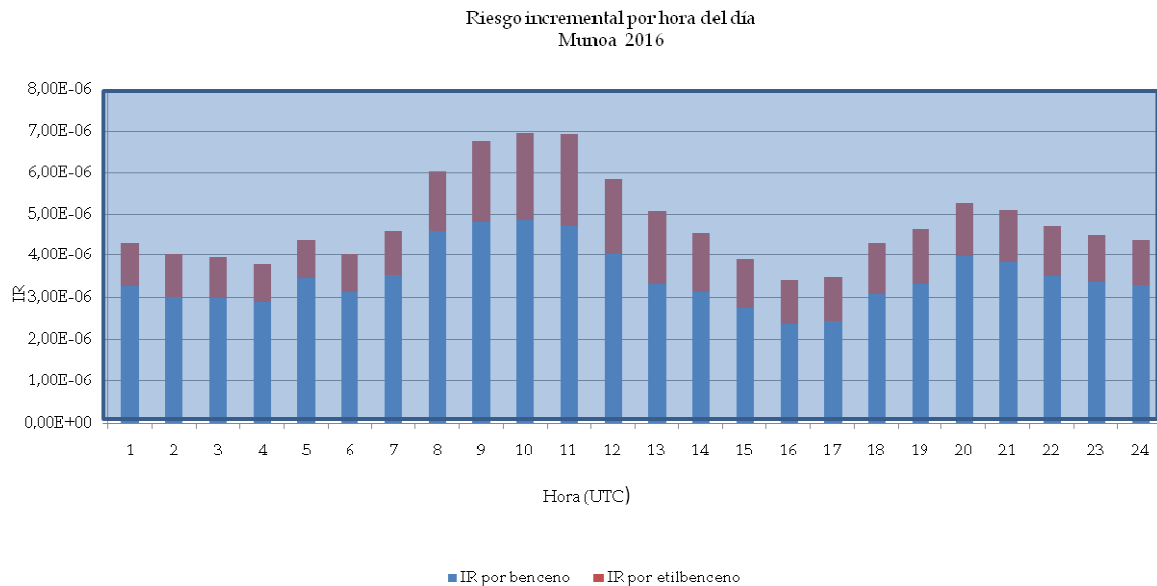


Figura 7.38. Riesgo incremental total de cáncer por benceno y etilbenceno, distribución por horas del día, en Munoa, 2016.

7.1.2. ESTUDIO DE UNIDADES MÓVILES

El Gobierno Vasco ha venido utilizando en los últimos años unidades móviles dotadas de sistemas de medida de COV basados en GC-MS que han estado desplegadas en diferentes emplazamientos de la CAPV, en labores de vigilancia e inspección de la calidad del aire (unidades móviles 7 y 8). Los periodos de operación han sido bastante extensos y el espectro de COV que se determina es muy amplio.

Entre 2012 y 2016 se han realizado numerosas campañas distribuidas en los municipios de Donostia, Hernani, Barakaldo, Muskiz (con dos emplazamientos, San Julián y San Juan), Abanto-Zierbena y Lemoa.

Tabla 7.12. Campañas de medida de COV de unidades móviles de Gobierno Vasco desarrolladas entre 2012 y 2016.

Municipio	Ubicación	Inicio	06/11/2014	N	% de datos	Nombre simplificado
Donostia		08/11/2012	03/12/2012	419	67	Egia 1
		01/07/2013	08/07/2013	128	67	Egia 2
	Amara	09/09/2013	30/09/2013	322	61	Amara
Hernani	La Florida	04/05/2012	16/05/2012	288	67	La Florida 1
		30/09/2013	10/10/2013	149	56	La Florida 2
		14/02/2014	20/02/2014	74	44	La Florida 3
		08/04/2014	12/05/2014	493	59	La Florida 4
	Centro de Salud	10/10/2013	17/10/2013	127	66	Centro de Salud
Barakaldo	Colegio Munoa	07/06/2012	02/07/2012	387	62	Munoa 1
		17/10/2012	28/10/2012	221	77	Munoa 2
Muskiz	San Julián	21/01/2013	12/03/2013	821	66	San Julián 1
		08/07/2013	05/09/2013	444	29	San Julián 2
		12/05/2014	27/05/2014	230	64	San Julián 3
		09/06/2014	18/08/2014	1106	66	San Julián 4
		19/11/2014	15/01/2015	764	56	San Julián 5
Muskiz	San Juan	12/03/2013	24/04/2013	560	54	San Juan 1
		26/02/2014	03/04/2014	589	68	San Juan 2
Abanta-Zierbena	Las Carreras	05/09/2012	15/10/2012	618	64	Las Carreras 1
		24/04/2013	22/05/2013	356	53	Las Carreras 2
		17/10/2013	10/01/2014	1274	62	Las Carreras 3
		19/08/2014	19/11/2014	1506	68	Las Carreras 4
		15/01/2015	22/04/2015	1651	71	Las Carreras 5
		29/04/2015	19/05/2015	391	81	Las Carreras 6
		21/05/2015	27/06/2015	591	67	Las Carreras 7
		01/07/2015	10/10/2015	1736	72	Las Carreras 8
Lemoa	Lemoa	15/07/2014	06/11/2014	1641	60	Lemoa 1
		30/04/2015	11/05/2015	172	65	Lemoa 2
		08/06/2015	26/06/2015	337	78	Lemoa 3

El porcentaje de datos disponibles es muy variable, en algunos casos este porcentaje no llega al 30% del total y en otros, se encuentran por encima del 80%. No obstante, se han tenido en cuenta los promedios calculados a partir de todos los datos, ya que el objetivo de este apartado es poder identificar otros COV que pueden suponer un riesgo incremental mayor a los analizados habitualmente en la Red de Calidad.

Debido a que estas unidades han sido utilizadas para vigilar episodios de contaminación concretos (de Blas et al, 2017) y a que se ha tratado de campañas cortas, el tratamiento de datos que se realiza a continuación no puede considerarse completamente representativo del año en el que se realiza la campaña, sino solamente del periodo de medición. Por ello, hay que subrayar que los riesgos incrementales obtenidos de estos datos son menos representativos que los de las estaciones de la Red de Calidad del Aire. No obstante, se considera muy interesante, aún así, evaluar el riesgo incremental debido a los diferentes COV ya que se determina una gran variedad de compuestos para los que éstos son los únicos datos disponibles.

Así, para el cálculo del riesgo incremental se han tenido en cuenta los promedios para los COV seleccionados, y en caso en el que no tuvieran ningún dato por encima del límite de detección, se ha descartado el dato ya que para el cálculo de IR y HQ el hecho de utilizar la mitad de la concentración del límite de detección puede dar lugar a interpretación errónea cuando se multiplica o divide por IUR o RfC respectivamente. En el caso del naftaleno por ejemplo, si no se aplicara esta regla, la importancia ponderada en cuanto a riesgo incremental del naftaleno sería superior a la del etilbenceno debido a que el IUR del primero es superior al IUR del segundo.

Por ello, se han eliminado estos valores por debajo del límite de detección, lo cual puede llevar a una subestimación del riesgo en caso de que ese contaminante esté presente por debajo de este límite.

7.1.2.1. Donostia/San Sebastián

En Donostia/San Sebastián se han considerado dos campañas en el barrio con la unidad móvil y una tercera en la que la unidad se ha ubicado en el cercano barrio de Amara.

Tabla 7.13. Concentraciones y porcentaje por encima del límite de detección de las campañas de la unidad móvil en Donostia/San Sebastián.

Donostia	Egia 1		Egia 2		Amara	
	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %
Benceno	0,88	46,54	0,13	28,13	0,4	40,6
Estireno	0,5	74,94	0,12	28,91	0,25	75,2
Etilbenceno	0,88	87,83	0,29	62,5	0,61	79,5
Naftaleno	0,1	31,74	0,05	0	0,05	3,1
<i>n</i> -Hexano	5,42	36,52	4,13	45,31	2,59	40,7
Tetracloroetileno	1,01	57,28	0,31	48,44	0,22	32
Tetracloruro de carbono	0,1	47,49	0,09	29,69	0,05	0
Tolueno	8,31	99,28	2,25	99,22	3,46	99,4
Tricloroetileno	0,05	0	0,05	0	0,05	0
<i>m</i> -Xilenos	1,45	85,68	0,46	81,25	1,2	96
<i>p</i> -Xilenos	0,08	4,06	0,05	0,87	0,05	0
<i>o</i> -Xilenos	0,17	10,26	0,06	9,38	0,16	23,9

Calculando el riesgo incremental para los compuestos relacionados con efectos cáncer, se constata que el benceno aparece en todas las campañas, así como el etilbenceno y el tetracloroetileno. El tricloroetileno no aparece en ninguna de las campañas y el tetracloruro de carbono está por debajo del límite de detección en la campaña de Amara. Asimismo, el naftaleno está por debajo del límite de detección en la campaña Egia 2 (figura 7.39).

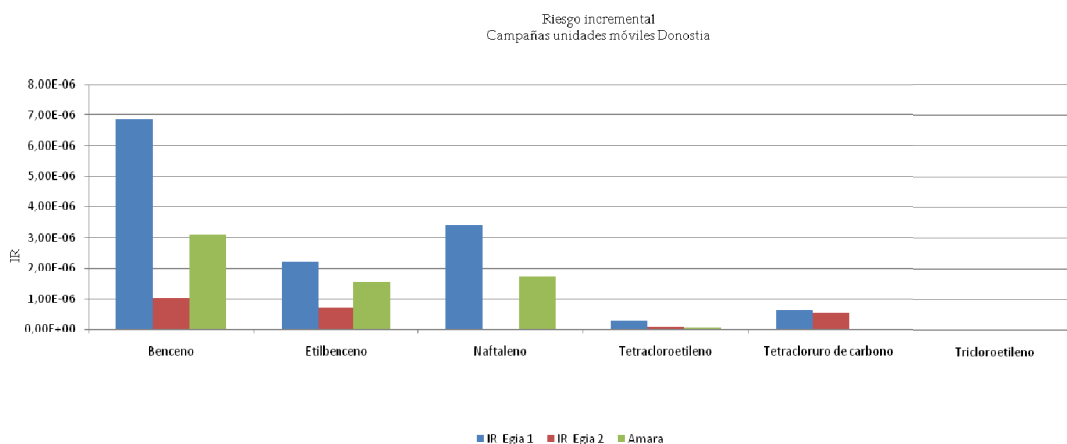


Figura 7.39. Riesgo incremental de cáncer en las campañas de las unidades móviles en Donostia.

Calculando el riesgo incremental total, como sumatorio del riesgo incremental debido al benceno, etilbenceno, naftaleno, tetracoloroetileno, tetracloruro de carbono y tricloroetileno, nos encontramos en que en la campaña Egia 1 el riesgo es aceptable, mientras que en la campaña Egia 2 y Amara es riesgo despreciable (Figura 7.40). Compuestos que habitualmente no se miden en las

estaciones de la red tienen un peso específico importante en el riesgo incremental total, por lo que debería medirse además de los COV habituales algunos adicionales.

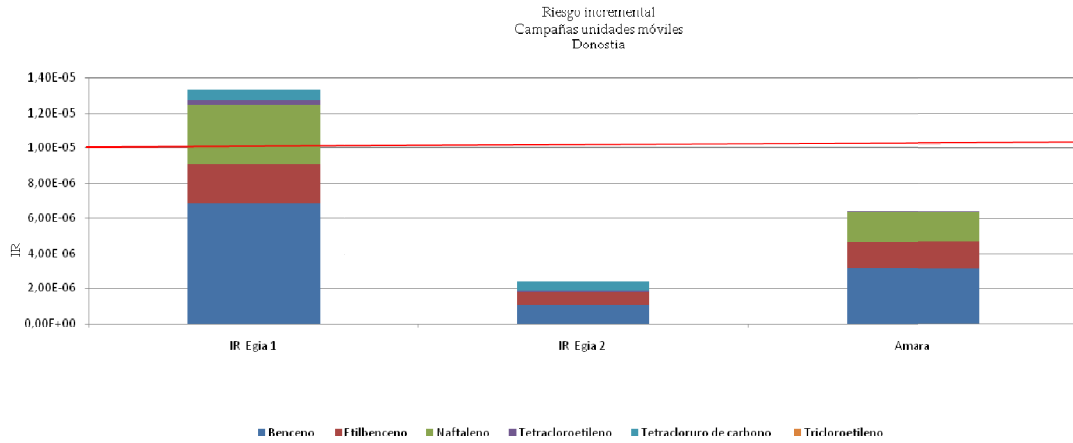


Figura 7.40. Comparativa del riesgo incremental total de cáncer en Egia y en Amara, Donostia.

Respecto al riesgo incremental total se puede observar que la contribución principal es por el benceno en las tres campañas (Figura 7.41). El naftaleno es el segundo en importancia en el caso de Egia 1 y Amara, estando por encima del etilbenceno. En la campaña Egia 2, no se observa este contaminante por lo que el tercero en importancia es el tetracloruro de carbono.

Tabla 7.14. Riesgo incremental de las campañas de unidades móviles en Donostia.

	IR Egia 1	IR Egia 2	Amara
Benceno	6,86E-06	1,01E-06	3,12E-06
Etilbenceno	2,20E-06	7,25E-07	1,53E-06
Naftaleno	3,40E-06		1,70E-06
Tetracloroetileno	2,63E-07	8,06E-08	5,72E-08
Tetracloruro de carbono	6,00E-07	5,40E-07	
Tricloroetileno			
Riesgo incremental total	1,33E-05	2,36E-06	6,40E-06

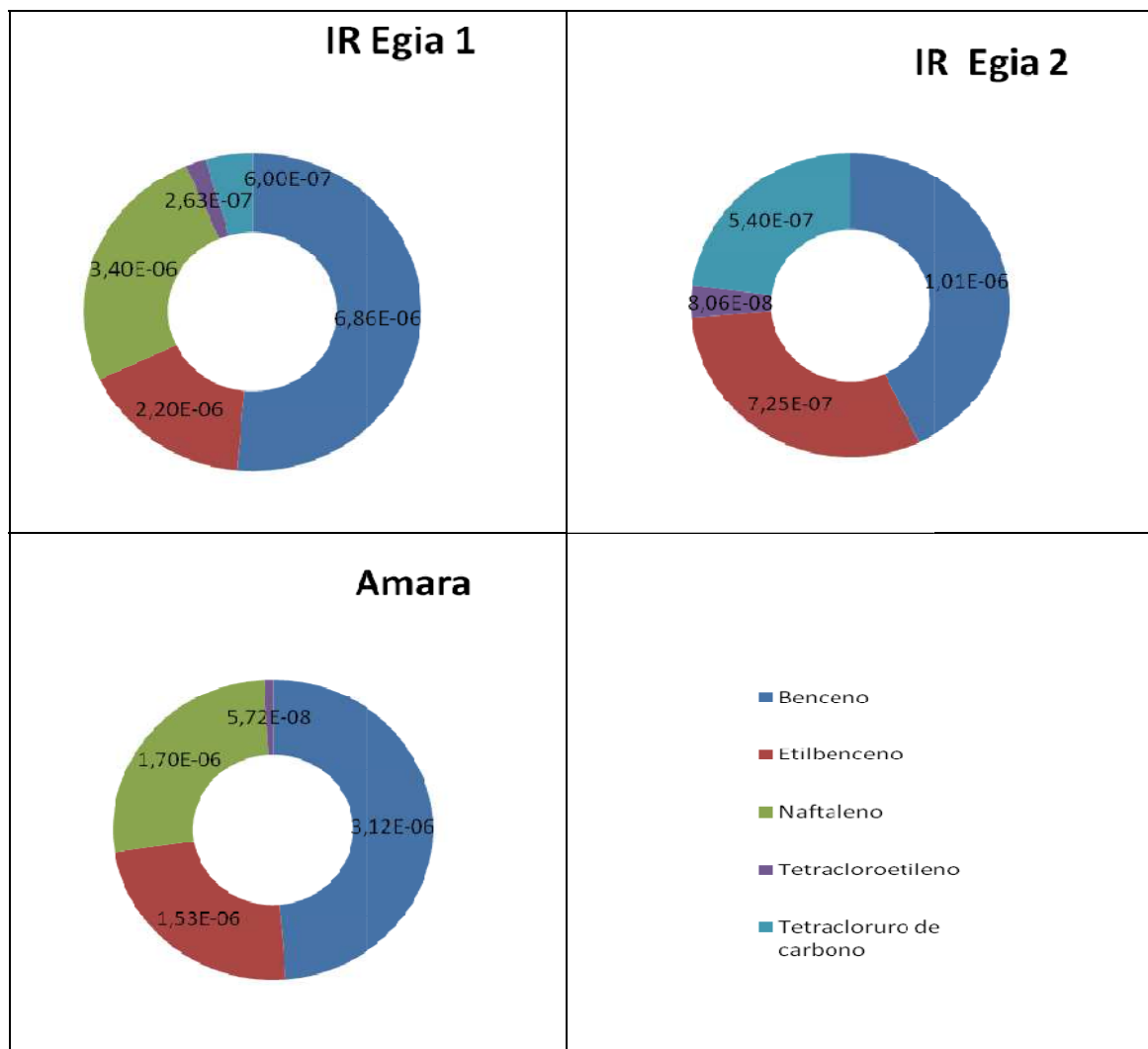


Figura 7.41. Distribución del riesgo incremental total de cáncer en Egia y en Amara, Donostia.

Tal y como se ha indicado con anterioridad, el tetracloruro de carbono se detecta en las tres campañas. Cabe destacar que este contaminante ha sido detectado incluso en la estación de fondo rural de Valderejo (de Blas et al, 2016). Se estima que las emisiones son debidas a fuentes industriales y comerciales en la zona en el caso de Bilbao, y en el caso de Valderejo debidas al transporte de masas de aire contaminadas desde otras áreas.

7.1.2.2. Hernani

En este municipio las campañas se realizan en dos ubicaciones distintas, por una parte en el barrio La Florida y por otra en Centro de Salud. En las campañas de Hernani, no se detecta tricloroetileno por encima del límite de detección, tampoco se detecta tetracloruro de carbono en la campaña 2, 3 y 4 de la Florida y en Centro de Salud ni tetracloroetileno en la campaña 3 y 4 de La Florida y Centro de Salud.

Tabla 7.15. Concentraciones y porcentaje por encima del límite de detección de las campañas de la unidad móvil en Hernani.

Hernani	La Florida 1		La Florida 2		La Florida 3		La Florida 4		Centro de salud	
	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %
Benceno	0,58	42	0,07	6	1,33	87,8	0,23	56,8	0,16	26
Estireno	0,2	64,9	0,28	75,2	0,41	71,6	0,18	54	0,13	57,5
Etilbenceno	0,88	96,2	0,15	13,4	1,57	97,3	0,41	72,4	0,85	97,6
Naftaleno	0,08	40,6	0,05	0,7	0,11	45,9	0,05	5,3	0,06	13,4
<i>n</i> -Hexano	10,75	51	13,61	39,6	4,08	41,9	3,39	34,5	1,68	32,3
Tetracloroetileno	0,69	51,4	0,26	38,3	0,05	0	0,05	0	0,54	47,2
Tetracloruro de carbono	0,32	94,4	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0
Tolueno	7,29	99,3	5,56	98,7	9,57	98,6	2,92	98,4	5,08	100
Tricloroetileno	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0
<i>m</i> -Xileno	1,53	97,6	1,01	91,9	2,83	98,6	0,72	79,3	1,54	94,5
<i>o</i> -Xileno	0,46	12,5	0,12	24,2	0,24	32,4	0,14	24,3	0,12	20,5
<i>p</i> -Xileno	0,23	9,7	0,05	0	5,31	17,6	0,05	0,2	0,05	0

Calculando el riesgo incremental para los compuestos relacionados con efectos cáncer, se observa una distribución con mayor variación entre las campañas que la que se observa en Donostia, seguramente debido a que se trata de un entorno en el que pueden impactar fuentes industriales (figura 7.42.). El benceno es el primero en importancia en tres de las campañas, mientras que naftaleno y etilbenceno tienen mayor importancia en otras dos.

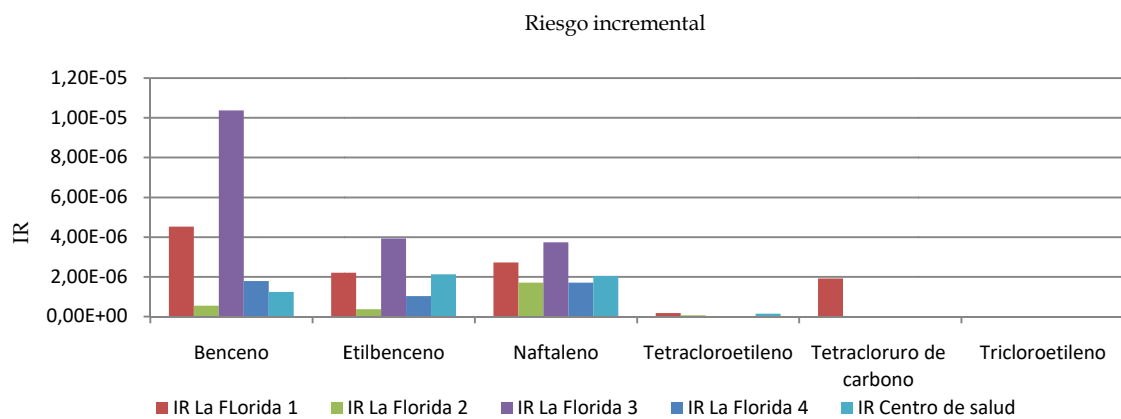


Figura 7.42. Riesgo incremental en las campañas de las unidades móviles en Hernani.

Respecto al riesgo incremental total se observa que es del orden de 10^{-5} , por tanto riesgo aceptable en la campaña de la Florida 1 y la Florida 3, resultando riesgo despreciable en el resto de campañas (tabla 7.16 y figura 7.43.)

Tabla 7.16. Riesgo incremental total de las campañas de unidades móviles en Hernani.

IR Hernani	La Florida 1	La Florida 2	La Florida 3	La Florida 4	Centro de salud
Benceno	4,52E-06	5,46E-07	1,04E-05	1,79E-06	1,25E-06
Etilbenceno	2,20E-06	3,75E-07	3,93E-06	1,03E-06	2,13E-06
Naftaleno	2,72E-06	1,70E-06	3,74E-06	1,70E-06	2,04E-06
Tetracloroetileno	1,79E-07	6,76E-08			1,40E-07
Tetracloruro de carbono	1,92E-06				
Tricloroetileno					
Riesgo incremental total	1,15E-05	2,69E-06	1,80E-05	4,52E-06	5,55E-06

Los riesgos incrementales de cáncer más elevados se observan para la campaña 3 en la que se constata un riesgo incremental aceptable debido al benceno, aunque también se dan los riesgos incrementales más elevados para el etilbenceno y el naftaleno (figura 7.43). Curiosamente en esta campaña no se detecta ni tetracloroetileno, ni tetracloruro de carbono, ni tricloroetileno.

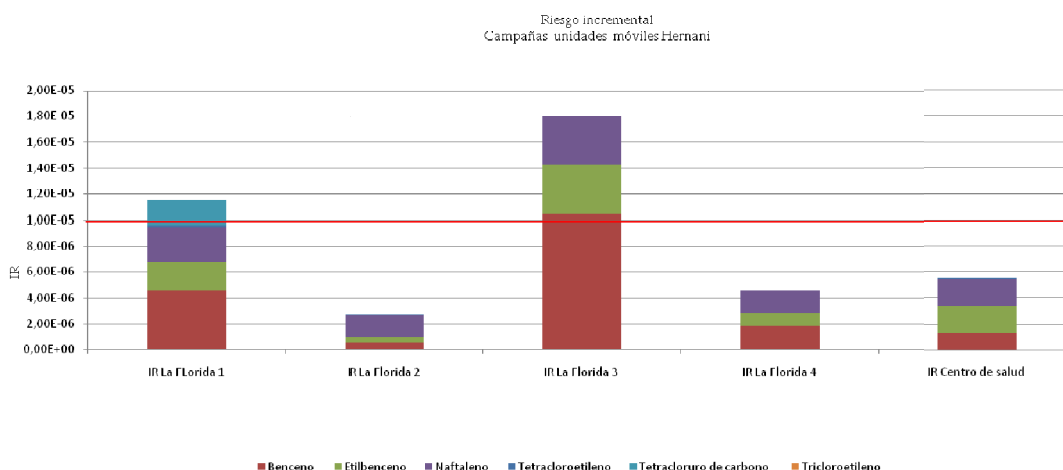


Figura 7.43. Comparativa de riesgo incremental de cáncer de campañas en La Florida y Centro de Salud, Hernani.

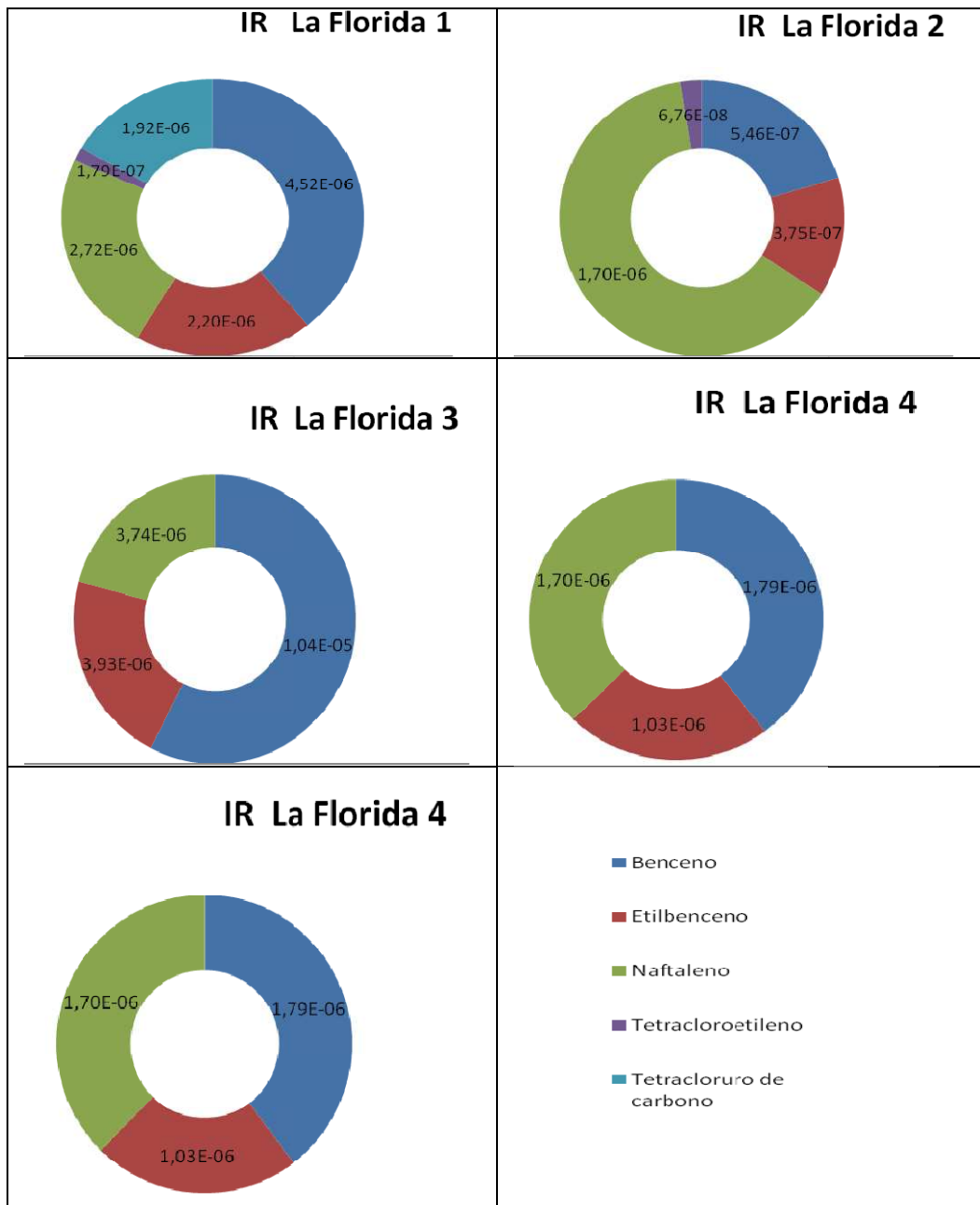


Figura 7.44. Riesgo incremental total de cáncer de campañas en La Florida y Centro de Salud, Hernani.

Tal y como se ha especificado con anterioridad, para un IR total más aproximado a la realidad habría que considerar otros contaminantes. Por ejemplo, si tuviéramos en cuenta el cloruro de vinilo, la primera campaña pasaría a 10^{-4} . En esta primera campaña se observan picos importantes de este contaminante.

No obstante, hay que tener en cuenta que puede tratarse de exposición aguda más que de exposición crónica, por lo que para realizar una mejor evaluación haría falta tener más información.

7.1.2.3 Munoa

Las campañas de Munoa se han ubicado todas ellas en Colegio Munoa, en Barakaldo (ver figura 7.48). En esta ubicación no se ha detectado tricloroetileno en la segunda campaña y en la primera campaña solo el 0,3% de los datos se encontraban por encima del límite de detección. Asimismo, hay otro contaminante que presenta gran diferencia entre los valores de la primera campaña y la segunda, el tetracloruro de carbono, que en la primera campaña en el 95,6% de los casos se encuentra por encima del límite de detección y en la segunda campaña no se detecta. Algo similar ocurre con el *n*-hexano, que pasa de detectarse en 44,7% de las mediciones a no detectarse en la segunda campaña (ver tabla 7.17.). Asimismo, cabe resaltar el alto número de datos en los que se constata naftaleno por encima del límite de detección en ambas campañas.

Tabla 7.17. Promedios y porcentajes por encima del límite de detección de las campañas de unidades móviles en Barakaldo-Munoa

Barakaldo	Munoa 1		Munoa 2	
	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %
Benceno	2,17	59,9	1,49	47,5
Estireno	0,26	75,5	0,4	84,2
Etilbenceno	0,45	96,4	0,4	90,5
Naftaleno	2,68	87,3	3,55	83,7
<i>n</i> -Hexano	1,24	44,7	0,05	0
Tetracloroetileno	0,29	34,6	0,26	53,4
Tetracloruro de carbono	0,24	95,6	0,05	0
Tolueno	3,44	100	3,13	98,6
Tricloroetileno	0,05	0,3	0,05	0
<i>m</i> -Xileno	0,75	98,7	0,65	89,1
<i>o</i> -Xileno	0,08	1,8	0,18	48
<i>p</i> -Xileno	0,06	1,3	0,1	7,7

Calculando el riesgo incremental para los compuestos relacionados con efectos cáncer, se observa que el mayor contribuyente al riesgo incremental total en ambas campañas es el naftaleno, seguido por el benceno (ver figura 7.45). El resto de contaminantes tienen un riesgo incremental residual en comparación con el de estos dos contaminantes.

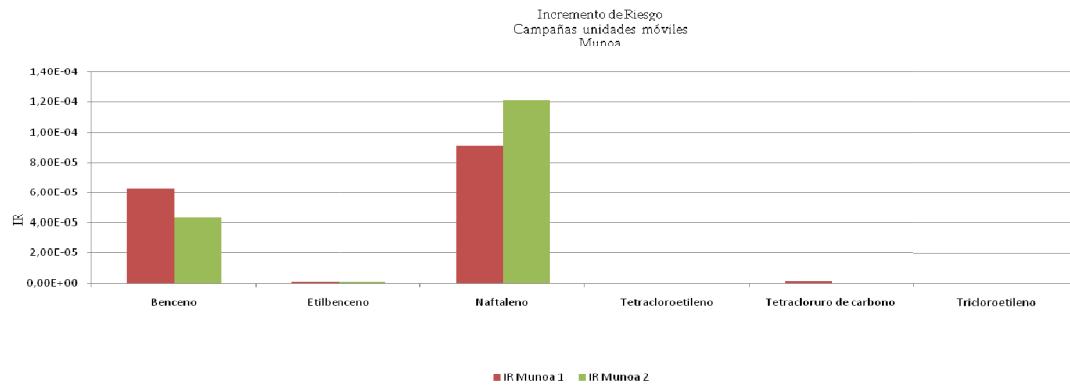


Figura 7.45. Riesgo incremental de cáncer en las campañas de las unidades móviles en Munoa, Barakaldo.

Respecto al valor del riesgo incremental total se observa que en las campañas de Barakaldo es uno de los más altos, del orden de 10^{-4} , por tanto riesgo significativo en ambas campañas. Tal como se ha indicado anteriormente, no se pueden considerar representativos de todo el año en Barakaldo los resultados de estas dos campañas puntuales, por lo que los resultados de la tabla 7.18 y la figura 7.46 hay que tomarlos con precaución.

Tabla 7.18. Riesgo incremental de cáncer de las campañas de unidades móviles en Barakaldo.

Barakaldo	IR Munoa 1	IR Munoa 2
Benceno	6,29E-05	4,32E-05
Etilbenceno	1,13E-06	1,00E-06
Naftaleno	9,11E-05	1,21E-04
Tetracloroetileno	7,54E-08	6,76E-08
Tetracloruro de carbono	1,44E-06	-
Tricloroetileno	2,05E-07	-
Riesgo incremental total	1,57E-04	1,65E-04

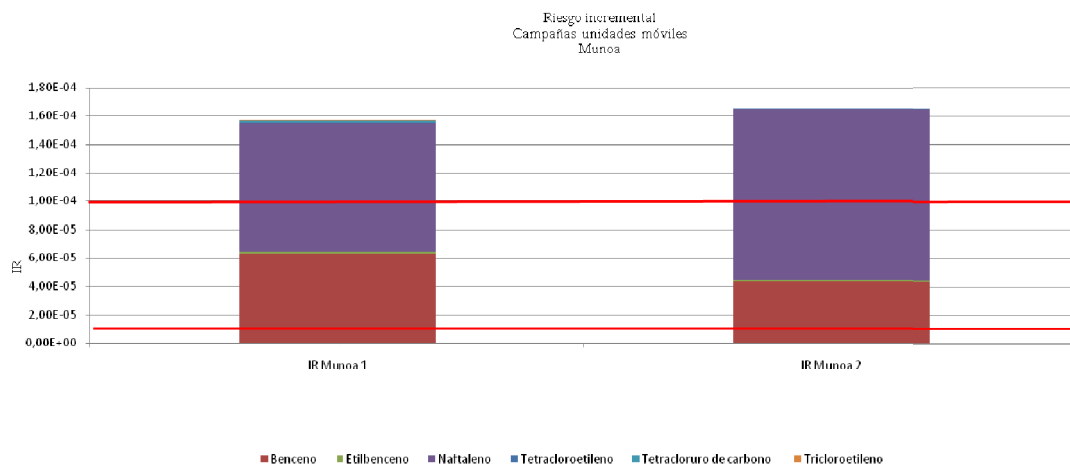


Figura 7.46. Comparativa de riesgo incremental total de cáncer de campañas en Munoa, Barakaldo.

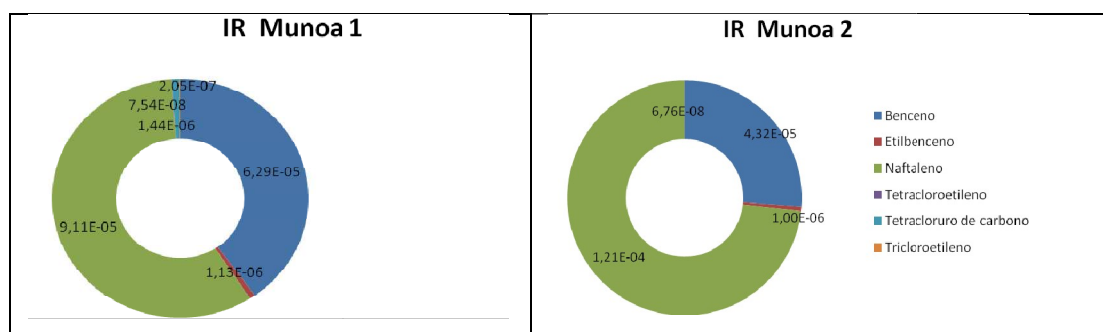


Figura 7.47. Riesgo incremental total de cáncer de campañas en Munoa, Barakaldo.

Hay que apuntar, asimismo, que las campañas de medida se realizaron en el año 2012 antes de que una de las fuentes industriales de COV de la zona cerrara el año siguiente en enero del 2013. En la actualidad se mantiene la fuente de COV de Bilbaína de Alquitranes.



Figura 7.48. Posición relativa de la Estación Munoa respecto a la planta de Bilbaína de Alquitranes.

Es de suponer que el cierre de fuentes industriales de COV haya hecho variar también las concentraciones existentes de COV de este punto de muestreo. Por ello, sería importante realizar una campaña de medidas en la actualidad, para determinar los niveles existentes a día de hoy, con los que calcular los IR y HQ derivados de éstos.

7.1.2.4 Muskiz

En Muskiz se han desarrollado campañas en dos emplazamientos; en San Julián y en San Juan. Hay contaminantes que se encuentran en todas las campañas, como por ejemplo, el benceno, naftaleno y etilbenceno. Otros contaminantes se encuentran por encima del límite de detección solo en

algunas campañas, este es el caso del tetracloroetileno y el tetracloruro de carbono. El tricloroetileno solo se encuentra presente en una de las campañas.

Tabla 7.19. Promedios y porcentajes por encima del límite de detección de las campañas de unidades móviles en San Julián, Muskiz.

Muskiz	San Julián 1		San Julián 2		San Julián 3		San Julián 4		San Julián 5	
	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %
Benceno	0,7	56,4	0,16	14,9	0,32	40,9	0,18	9,4	0,63	35,2
Estireno	0,1	35,9	0,08	27,7	0,09	13	0,06	6,1	0,15	50,8
Etilbenceno	0,38	65,8	0,22	61,3	0,17	41,3	0,2	71,5	0,39	77,1
Naftaleno	0,08	16,3	0,06	6,8	0,06	5,2	0,05	3,2	0,11	26,4
n-Hexano	10,27	63,6	2,23	53,6	1,82	65,2	1,77	53,8	9,68	74,2
Tetracloroetileno	0,06	7,3	0,06	3,8	0,05	0	0,05	0	0,05	0
Tetracloruro de carbono	0,31	82	0,19	64,6	0,05	0	0,05	0	0,05	0
Tolueno	1,73	97,7	1,19	95,5	0,98	97,8	0,96	98,7	2,3	96,9
Tricloroetileno	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0,1
m-Xileno	0,59	65,4	0,35	71,4	0,25	59,1	0,34	88,4	0,58	73
o-Xileno	0,09	11,7	0,08	16,2	0,08	19,6	0,08	28,3	0,13	21,2
p-Xileno	0,07	6,6	0,05	0,2	0,05	0	0,05	0,5	0,11	8,1

Tabla 7.20. Promedios y porcentajes por encima del límite de detección de las campañas de unidades móviles en San Juan, Muskiz.

Muskiz	San Juan 1		San Juan 2	
	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %
Benceno	0,08	7,9	0,46	50,6
Estireno	0,06	6,3	0,07	19,9
Etilbenceno	0,09	27	0,14	47,5
Naftaleno	0,05	2,7	0,06	7
n-Hexano	0,32	23	0,33	19,9
Tetracloroetileno	0,06	3	0,05	0
Tetracloruro de carbono	0,34	98,8	0,05	0
Tolueno	0,51	94,1	0,89	97,6
Tricloroetileno	0,05	0	0,05	0
m-Xileno	0,13	38	0,21	57
o-Xileno	0,06	6,1	0,09	24,1
p-Xileno	0,05	2	0,06	0,3

Como en anteriores ocasiones se ha calculando el riesgo incremental para los compuestos relacionados con efectos cáncer, se observan variaciones importantes en cuanto al riesgo incremental debido al benceno, en cambio en

el caso del naftaleno el riesgo incremental de cáncer es más constante en las diversas campañas. (Figura 7.49).

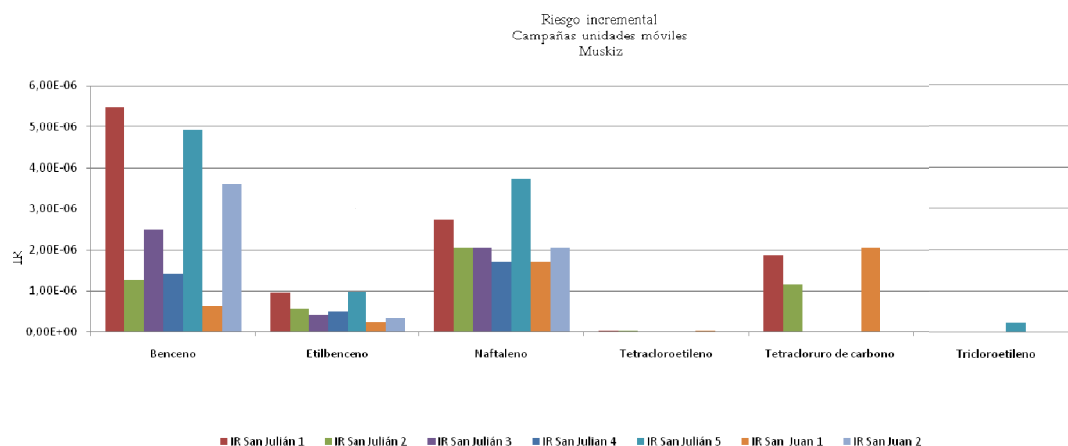


Figura 7.49. Riesgo incremental de cáncer en las campañas de las unidades móviles en San Julián y San Juan, Muskiz.

En lo que a riesgo incremental total se refiere, de las 7 campañas, solo en una se alcanza el orden de magnitud 10^{-5} , aunque hay otra (la campaña 5) que está muy cerca de alcanzar este nivel (ver tabla 7.21).

Tabla 7.21. Riesgo incremental de las campañas de unidades móviles en San Julián y San Julián, Muskiz.

Muskiz	IR San Julián 1	IR San Julián 2	IR San Julián 3	IR San Julián 4	IR San Julián 5	IR San Juan 1	IR San Juan 2
Benceno	5,46E-06	1,25E-06	2,50E-06	1,40E-06	4,91E-06	6,24E-07	3,59E-06
Etilbenceno	9,50E-07	5,50E-07	4,25E-07	5,00E-07	9,75E-07	2,25E-07	3,50E-07
Naftaleno	2,72E-06	2,04E-06	2,04E-06	1,70E-06	3,74E-06	1,70E-06	2,04E-06
Tetracloroetileno	1,56E-08	1,56E-08				1,56E-08	
Tetracloruro de carbono	1,86E-06	1,14E-06				2,04E-06	
Tricloroetileno					2,05E-07		
Riesgo incremental total	1,10E-05	4,99E-06	4,96E-06	3,60E-06	9,83E-06	4,94E-06	5,98E-06

En promedio, el benceno es el primer contribuyente al riesgo incremental total ($2,82 \cdot 10^{-6}$) aunque le sigue muy de cerca el naftaleno ($2,28 \cdot 10^{-6}$). El tetracloruro de carbono solo aparece en tres campañas (dos en San Julián y otra en San Juan). En la primera campaña de San Juan este contaminante es el que más contribuye al riesgo incremental después del naftaleno, mientras que el benceno tiene una contribución pequeña.

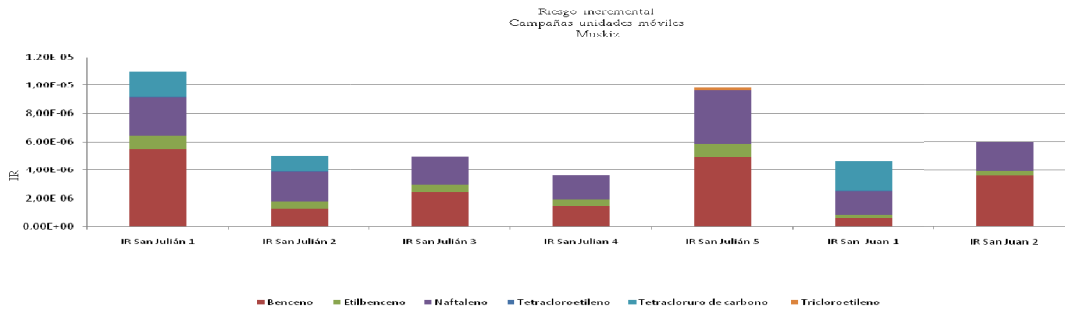


Figura 7.50. Comparativa de riesgo incremental total de cáncer de campañas en San Julián y San Juan, Muskiz.

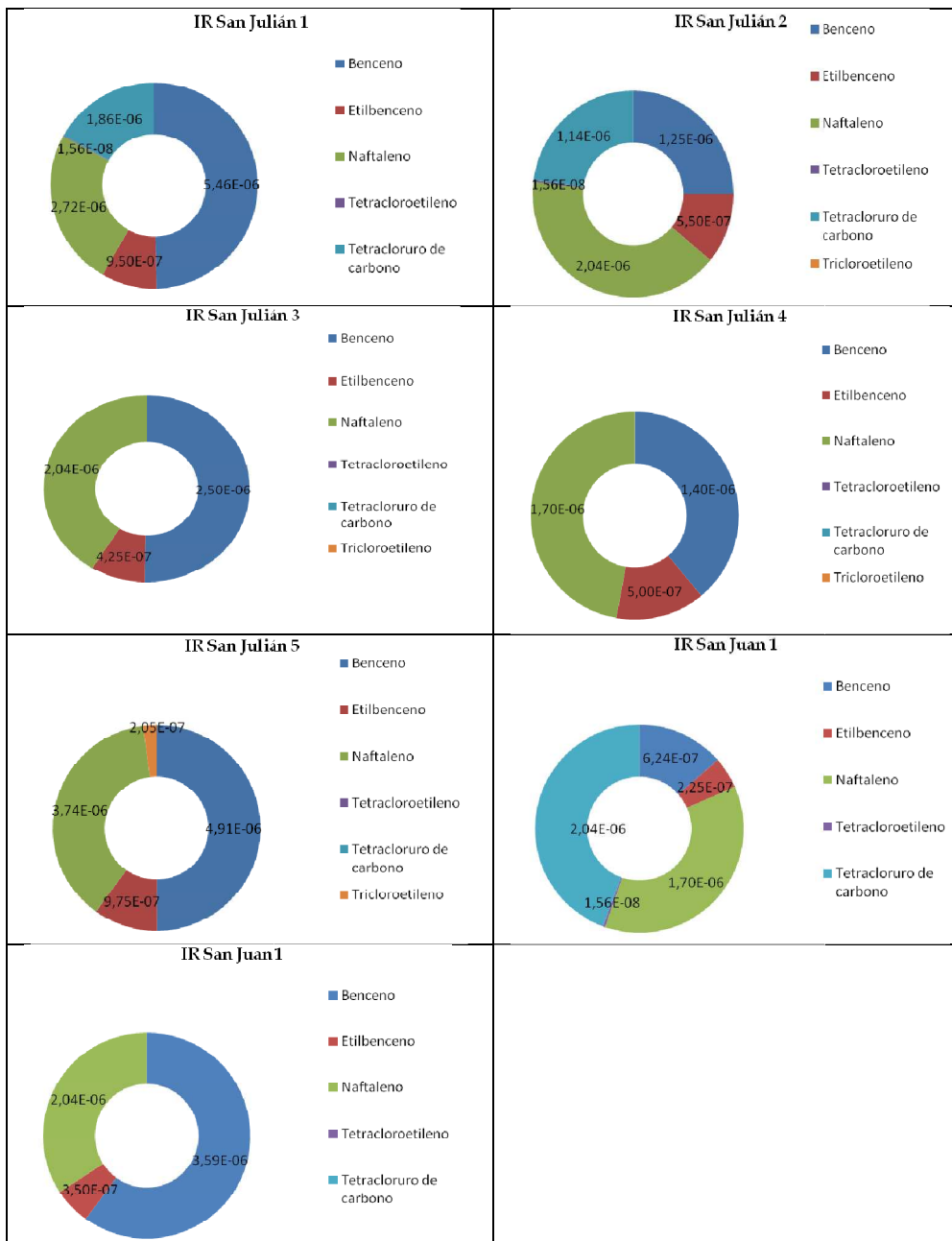


Figura 7.51. Riesgo incremental total de cáncer de campañas en San Julián y San Juan, Muskiz.

7.1.2.5. Las Carreras

En el emplazamiento Las Carreras. en Abanto-Zierbena, se han realizado 8 campañas. Se observa que el benceno y el etilbenceno aparecen en todas las campañas y el tetracloroetileno en todas menos la campaña 4. El naftaleno tiene presencia importante en las 5 primeras campañas, aunque su peso específico es especialmente importante en la primera campaña. También se constata presencia de tetracloruro de carbono pero no así de tricloroetileno. En general se observa bastante variación en cuanto a las concentraciones (por ejemplo, en tetracloruro de carbono) y % de presencia por encima del límite de detección, indicativo de que existen fuentes industriales que afectan de forma desigual al punto de medida (tabla 7.22).

Tabla 7.22. Promedios y porcentajes por encima del límite de detección de las campañas de unidades móviles en Las Carreras (Abanto-Zierbena), Campañas 1 a 4.

Abanto-Zierbena	Las Carreras 1		Las Carreras 2		Las Carreras 3		Las Carreras 4	
	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %
Benceno	0,74	45,3	0,17	21,9	0,39	29	0,14	10,5
Estireno	0,22	72,7	0,05	27,5	0,12	27,2	0,1	26
Etilbenceno	0,44	89,8	0,23	58,1	0,25	58,4	0,22	61,8
Naftaleno	0,58	57,4	0,07	11,8	0,1	18,3	0,07	13,8
n-Hexano	0,05	0	2,33	60,7	1,95	43,5	1,99	55,4
Tetracloroetileno	0,22	27,2	0,12	16,3	0,25	14,1	0,05	0
Tetracloruro de carbono	0,05	0	0,17	62,1	0,18	45	0,05	0
Tolueno	2,7	97,4	1,23	97,5	1,68	98	1,57	97,2
Tricloroetileno	0,05	0	0,05	0	0,05	0,1	0,05	0
m-Xilenos	0,71	90	0,34	62,9	0,38	62,4	0,36	71,4
o-Xilenos	0,19	40,9	0,27	3,4	0,08	17,5	0,1	25,5
p-Xilenos	0,08	6,6	0,05	0,8	0,07	0,4	0,05	0,9

Tabla 7.23. Promedios y porcentajes por encima del límite de detección de las campañas de unidades móviles en Las Carreras (Abanto-Zierbena), Campañas 4 a 8.

Abanto-Zierbena	Las Carreras 5		Las Carreras 6		Las Carreras 7		Las Carreras 8	
	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	>LD en %
Benceno	0,12	12,7	0,13	13,6	0,41	24	0,61	83
Estireno	0,05	23,6	0,28	60,9	0,12	46	0,06	7
Etilbenceno	0,17	54,6	1,54	85,4	1,39	98	0,23	61
Naftaleno	0,06	7	0,06	9,7				
n-Hexano	2,11	55,9	3,97	66,5	4,83	85	0,39	32

Tabla 7.23. (cont.) Promedios y porcentajes por encima del límite de detección de las campañas de unidades móviles en Las Carreras (Abanto-Zierbena), Campañas 4 a 8.

Abanto-Zierbena	Las Carreras 5		Las Carreras 6		Las Carreras 7		Las Carreras 8	
	Promedio (µg·m ⁻³)	>LD en %	Promedio (µg·m ⁻³)	>LD en %	Promedio (µg·m ⁻³)	>LD en %	Promedio (µg·m ⁻³)	>LD en %
Tetracloroetileno	0,24	16,1	0,41	46,8	0,53	50	0,21	18
Tetracloruro de carbono	0,05	0	0,05	0,8	0,1	74	0,15	44
Tolueno	1,2	97,9	1,88	99,2	2,6	99	1,02	63
Tricloroetileno	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0
m-Xilenos	0,27	64,9	2,82	85,7	2,62	97	0,16	20
o-Xilenos	0,05	16,8	0,09	12,5	0,08	8	0,07	10
p-Xilenos	0,06	4	0,07	5,9	0,09	4	0,12	17

Calculando el riesgo incremental para los compuestos relacionados con efectos cáncer, se observa una distribución con mayor variación entre las campañas que la que se observa en otras estaciones cercanas como Muskiz, seguramente debido a que se trata de un entorno en el que suelen impactar fuentes industriales de COV (figura 7.52).

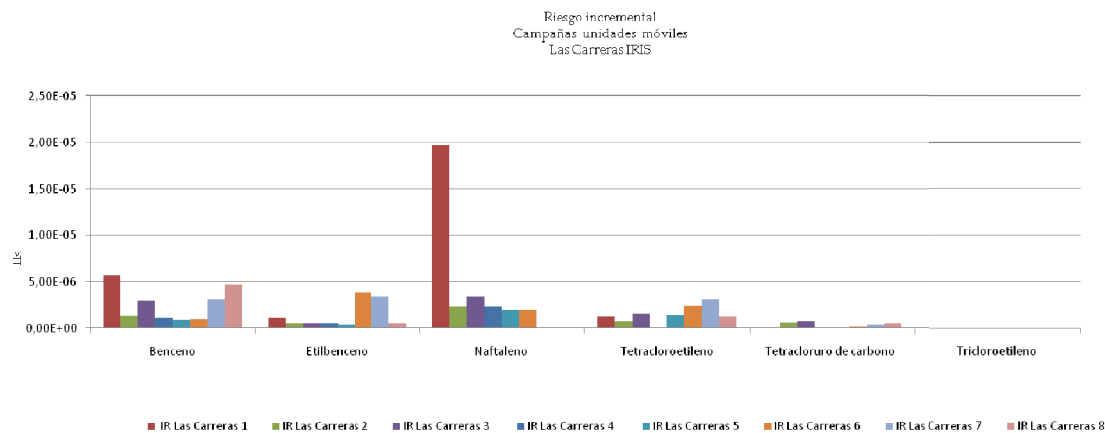


Figura 7.52. Riesgo incremental de cáncer en las campañas de las unidades móviles en Las Carreras

El riesgo incremental total es del orden de 10⁻⁶, riesgo despreciable en la mayoría de las campañas salvo para la 1ª que es aceptable, si añadimos cloroformo, serían 2 campañas en riesgo aceptable y una tercera casi en el límite (ver tabla 7.24).

Tabla 7.24. Riesgo incremental total de cáncer de las campañas de unidades móviles en Las Carreras.

IR Abanto-Zierbena	Las Carreras 1	Las Carreras 2	Las Carreras 3	Las Carreras 4	Las Carreras 5	Las Carreras 6	Las Carreras 7	Las Carreras 8
Benceno	5,77E-06	1,33E-06	3,04E-06	1,09E-06	9,36E-07	1,01E-06	3,20E-06	4,76E-06
Etilbenceno	1,10E-06	5,75E-07	6,25E-07	5,50E-07	4,25E-07	3,85E-06	3,48E-06	5,75E-07
Naftaleno	1,97E-05	2,38E-06	3,40E-06	2,38E-06	2,04E-06	2,04E-06	0,00E+00	0,00E+00
Tetracloroetileno	5,72E-08	3,12E-08	6,50E-08		6,24E-08	1,07E-07	1,38E-07	5,46E-08
Tetracloruro de carbono		1,02E-06	1,08E-06			3,00E-07	6,00E-07	9,00E-07
Tricloroetileno			2,05E-07					
TOTAL	2,66E-05	5,33E-06	8,42E-06	4,02E-06	3,46E-06	7,31E-06	7,41E-06	6,29E-06
Cloroformo	2,99E-06		1,38E-06	1,61E-06	1,38E-06	1,38E-06	2,76E-06	1,38E-06
TOTAL CON CHCl ₃	2,96E-05	5,33E-06	9,80E-06	5,63E-06	4,84E-06	8,69E-06	1,02E-05	7,67E-06

En las primeras 5 campañas gran parte del riesgo incremental se debe al naftaleno, en cambio en las 3 últimas tienen mayor importancia el benceno y etilbenceno.

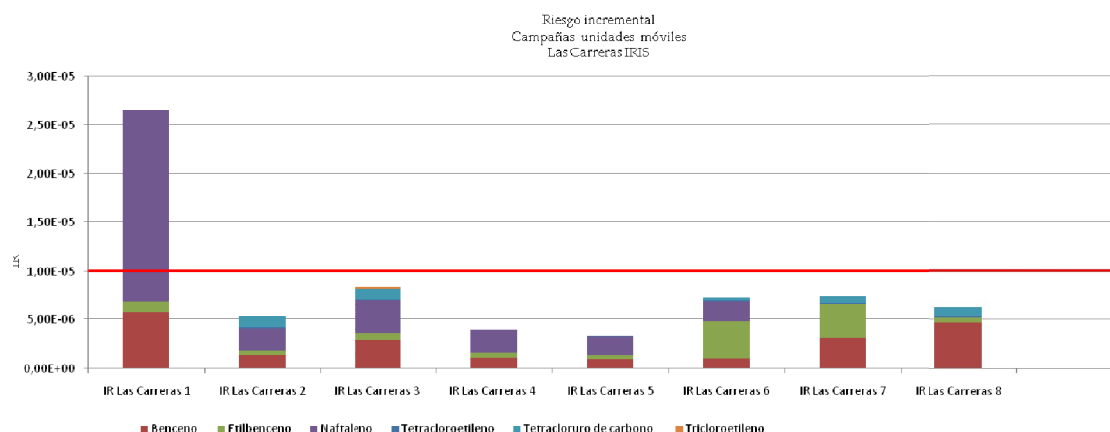


Figura 7.53. Comparativa de riesgo incremental total de cáncer de campañas en Las Carreras, Abanto-Zierbena.

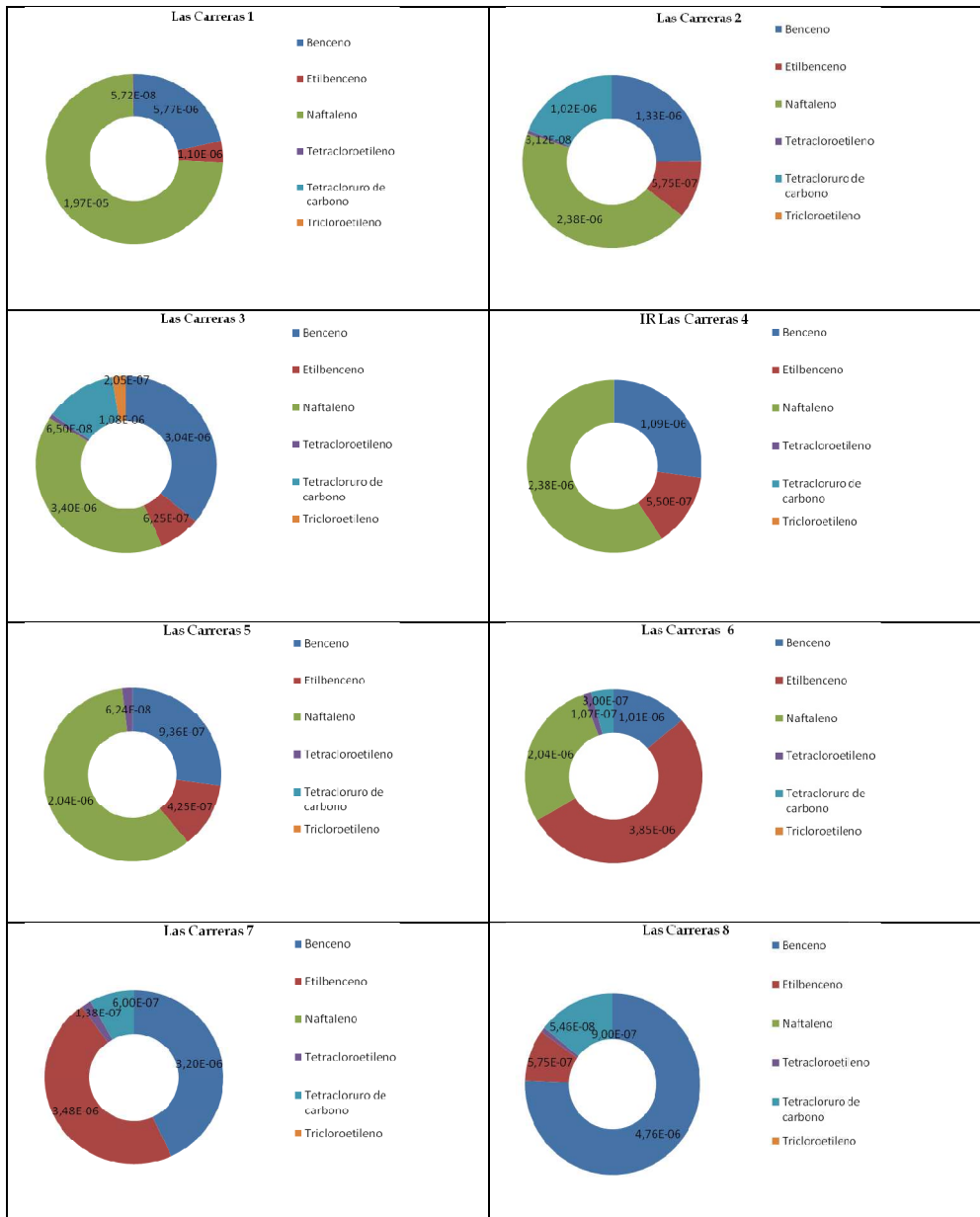


Figura 7.54. Riesgo incremental total de cáncer de campañas en Las Carreras, Abanto-Zierbena.

7.1.2.6. Lemoa

En las campañas en Lemoa se observa bastante variación en la presencia de contaminantes y en sus valores promedio, lo cual es indicativo de que está cerca de fuentes industriales. Por ejemplo, en la primera campaña se observan niveles cinco veces superiores de tolueno, etilbenceno y *o*-xileno que en el resto de campañas y niveles muy elevados de *m*-xileno y *p*-xileno, entre 25-40 veces superiores a las registradas en las otras dos campañas.

Tabla 7.25. Promedios y porcentajes por encima del límite de detección de las campañas de unidades móviles en Lemoa.

Lemoa	Lemoa 1		Lemoa 2		Lemoa 3	
	promedio	>LD en %	promedio	>LD en %	promedio	>LD en %
Benceno	0,15	14,4	0,08	4,7	0,3	90,5
Estireno	0,23	4,9	0,06	1,7	0,09	30,3
Etilbenceno	6,73	73,1	0,14	11	0,18	77,7
Naftaleno	0,05	0	0,05	0,06	0,05	4,7
n-Hexano	0,05	0,1	0,05	0	0,05	0,3
Tetracloroetileno	0,26	8,5	0,05	1,7	0,08	29,7
Tetracloruro de carbono	0,11	10,2	0,74	26,7	0,11	63,5
Tolueno	4,7	88,2	0,96	23,3	0,85	92
Tricloroetileno	0,05	0	0,05	0	0,05	0,6
m-Xileno	11,6	40,2	0,25	12,2	0,26	55,2
o-Xileno	0,46	3,5	0,08	9,3	0,12	40,4
p-Xileno	5,69	45,2	0,05	12,8	0,22	62,6

En cuanto a COV clorados se refiere, cabe resaltar la presencia de tetracloroetileno y tetracloruro de carbono en todas las campañas. En el caso del tricloroetileno, solo se detecta en la tercera campaña y el % de datos por encima del límite de detección es de solo un 0,6%.

Teniendo en cuenta el IR de los contaminantes relacionados con efectos cáncer, se observa una distribución variable entre las tres campañas realizadas en Lemoa (figura 7.55)

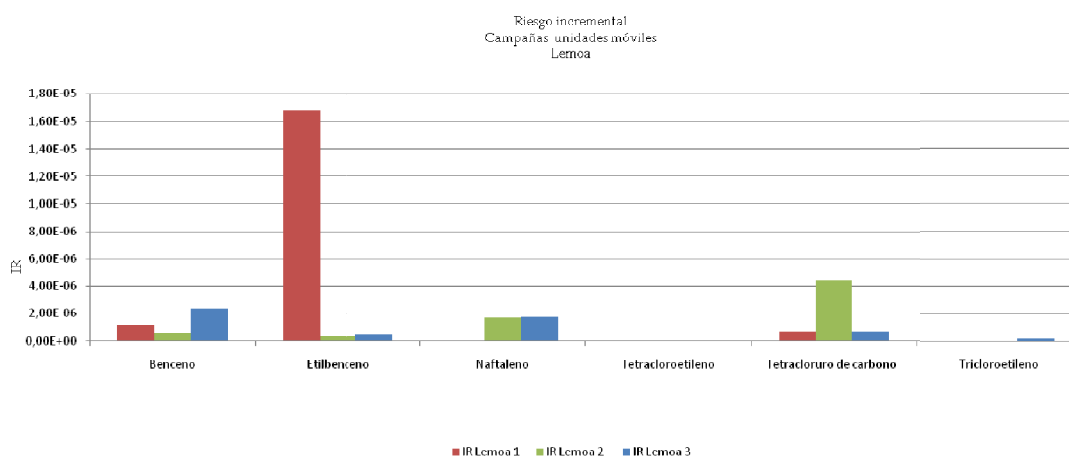


Figura 7.55. Riesgo incremental en las campañas de las unidades móviles en Lemoa.

El riesgo incremental total de cáncer en la 1ª campaña es del orden de 10^{-5} por lo que se está en el rango de riesgo aceptable, mientras en las otras dos el riesgo es despreciable (ver tabla 7.26.). El promedio de riesgo incremental total para Lemoa es de $1,11 \cdot 10^{-6}$ por lo que sería despreciable.

Tabla 7.26. Riesgo incremental total de cáncer en las campañas de unidades móviles en Lemoa.

Lemoa	IR Lemoa 1	IR Lemoa 2	IR Lemoa 3
Benceno	1,17E-06	6,24E-07	2,34E-06
Etilbenceno	1,68E-05	3,50E-07	4,50E-07
Naftaleno		1,70E-06	1,70E-06
Tetracloroetileno	6,76E-08	1,30E-08	2,08E-08
Tetracloruro de carbono	6,60E-07	4,44E-06	6,60E-07
Tricloroetileno			2,05E-07
TOTAL	1,87E-05	7,13E-06	5,38E-06

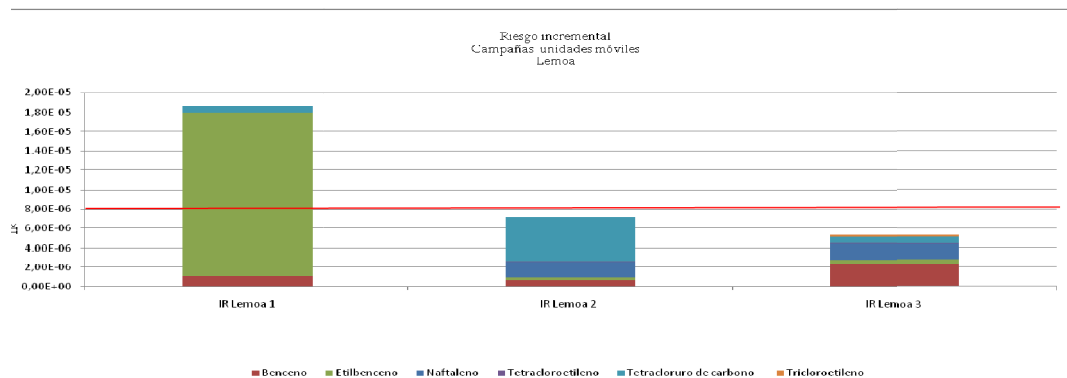


Figura 7.56. Comparativa del riesgo incremental total de cáncer de campañas en Lemoa.

En el riesgo incremental total los contaminantes con más peso son el etilbenceno en la primera campaña, mientras que en la segunda y tercera se observan promedios bajos de este contaminante, y el naftaleno en la segunda y tercera campaña. El tetracloruro de carbono, tiene contribución muy importante en la segunda campaña (figura 7.57)

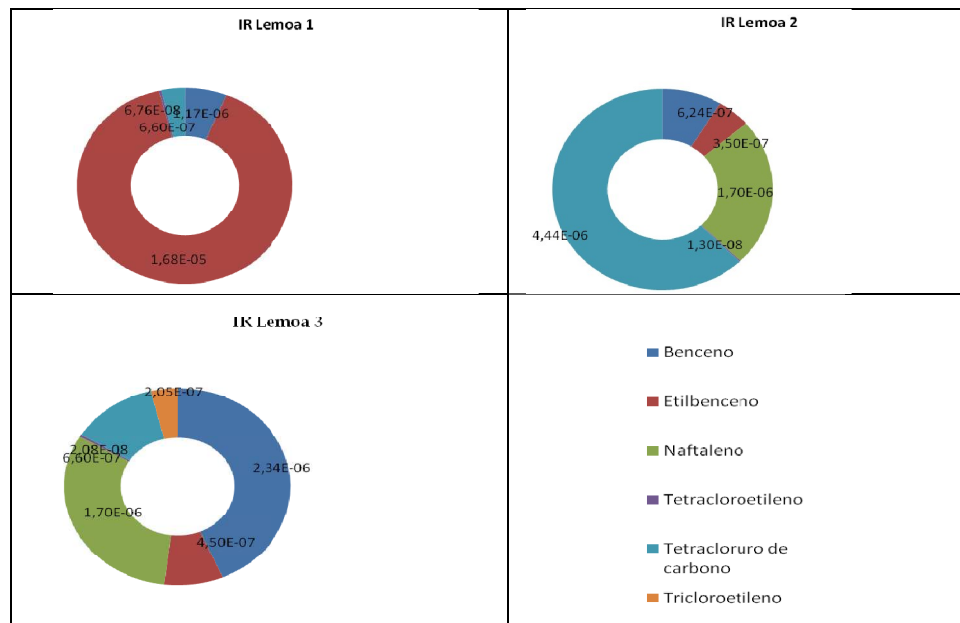


Figura 7.57. Riesgo incremental total de cáncer de campañas en Lemoa.

7.2. COEFICIENTE DE PELIGRO

El coeficiente de peligro para efectos de no cáncer (HQ) se ha calculado con la siguiente fórmula:

$$HQ = [\text{concentración}]/RfC$$

Donde [concentración] es la concentración promedio anual de un compuesto determinado expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y el RfC es la concentración de referencia por inhalación para exposición crónica, también expresado en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

El RfC de cada compuesto ha sido obtenido de la base IRIS de la USEPA.

Según USEPA, si el HQ calculado es igual o menor que 1,0 no se esperan efectos adversos para la salud como resultado de la exposición, si HQ es mayor que 1,0 los efectos adversos en salud son posibles (EPA, 2011b).

El **coeficiente de peligro total** o **índice de peligro** (HI) es la suma de múltiples HQ de las sustancias que se están midiendo (Hsu et al., 2018).

$$HI = \sum HQ_i$$

Hay que recordar que las metodologías para cálculo de riesgo de cáncer se presentan como probabilidades mientras que el coeficiente de peligro para efectos no cáncer es un ratio, por lo cual, no tiene unidades.

7.2.1. CÁLCULO PARA ESTACIONES DE LA CAPV

7.2.1.1. Comparación entre estaciones

Para las estaciones de la CAPV se han tenido en cuenta los RfC para el benceno, etilbenceno, tolueno y xilenos.

Los coeficientes de peligro para el benceno oscilan según año y estación entre 10^{-3} y 10^{-2} . Como es de esperar los coeficientes de Valderejo son más bajos que el resto de coeficientes. El más elevado es el de Easo 2014, seguido San Julián también en 2014 y las Carreras en 2016 (ver tabla 7.27)

Tabla 7.27. Coeficiente de peligro debido al benceno en estaciones de la CAPV.

HQ benceno	2013	2014	2015	2016
ABANTO	1,17E-02	1,67E-02	1,77E-02	
AVG	3,00E-03	7,67E-03	1,50E-02	1,23E-02
BEASAIN	2,20E-02	1,67E-02	2,33E-02	2,80E-02
EASO	3,07E-02	4,00E-02	2,43E-02	1,97E-02
LAS CARRERAS				3,10E-02
MAZARREDO	1,37E-02	1,10E-02	1,40E-02	8,00E-03
MUNOA	1,93E-02	1,00E-02	1,10E-02	1,50E-02
SAN JULIAN	3,33E-02	3,43E-02	2,97E-02	2,70E-02
ZELAIETA	1,87E-02	1,23E-02	1,73E-02	1,73E-02
VALDEREJO	4,67E-03	5,00E-03	6,00E-03	4,00E-03

Para el año 2016 el valor más elevado se obtuvo en la estación de Las Carreras, seguido por Beasain y San Julián. También destaca Easo que tiene un HQ marcadamente superior al de las otras estaciones urbanas (Figura 7.58).

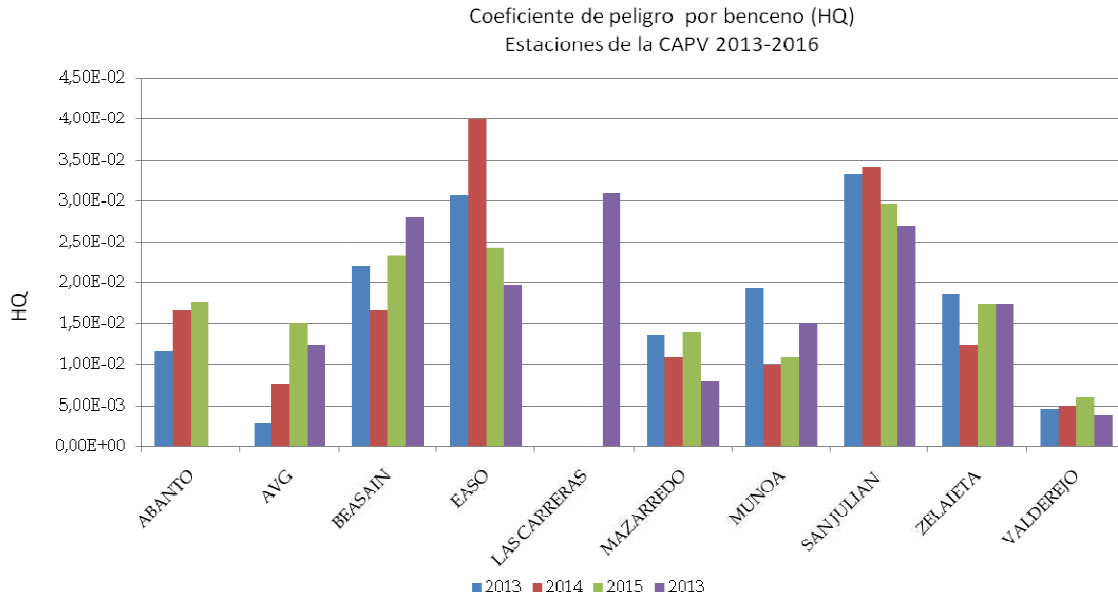


Figura 7.58. Coeficiente de peligro por benceno en estaciones de la CAPV de 2013 a 2016.

Para el etilbenceno, los valores oscilan entre 10^{-5} de Valderejo hasta 10^{-3} de Beasain en el 2015 y 2016, así como Easo en el 2014. El resto de estaciones tienen valores de 10^{-4} . Los valores más altos se dan en la estación de Beasain, seguida por Easo (ver tabla 7.28).

Tabla 7.28. Coeficiente de peligro debido al etilbenceno en estaciones de la CAPV.

HQ etilbenceno	2013	2014	2015	2016
ABANTO				
AVG		6,60E-04	4,30E-04	2,60E-04
BEASAIN		8,20E-04	1,65E-03	1,40E-03
EASO		1,06E-03	7,00E-04	8,70E-04
LAS CARRERAS				
MAZARREDO		4,40E-04	3,20E-04	2,20E-04
MUNOA		1,00E-04	4,60E-04	5,10E-04
SAN JULIAN				
ZELAIETA		3,70E-04	6,30E-04	5,10E-04
VALDEREJO	4,00E-05	4,00E-05	4,00E-05	3,00E-05

En los HQ de 2016 cabe constatar que los valores de las dos estaciones urbanas son muy similares, mientras que el de Easo es marcadamente superior, incluso que el de estaciones industriales como Munoa y Zelaieta (Figura 7.59).

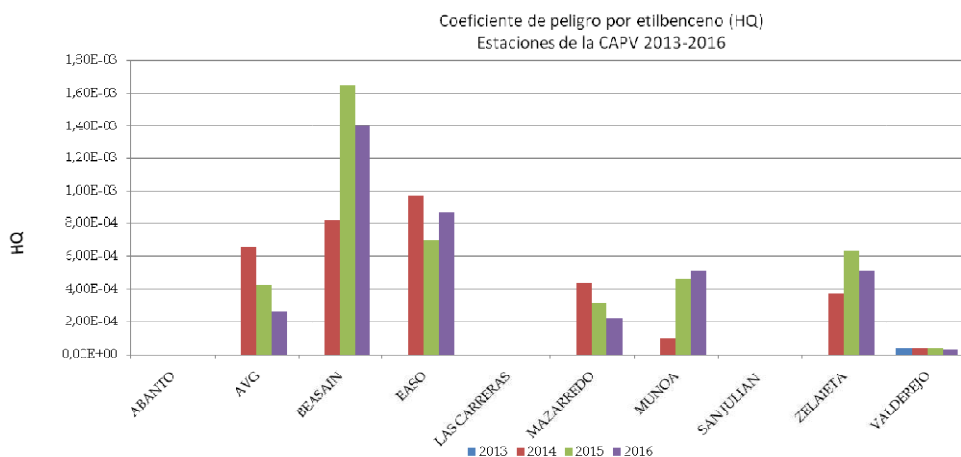


Figura 7.59. Coeficiente de peligro por etilbenceno en estaciones de la CAPV de 2013 a 2016.

En el caso del tolueno, los HQ de Valderejo son un orden de magnitud inferior al del resto de estaciones. La estación con HQ más elevada es Easo, con un nivel máximo en 2015 (ver tabla 7.29).

Tabla 7.29. Coeficiente de peligro debido al tolueno en estaciones de la CAPV.

HQ tolueno	2013	2014	2015	2016
ABANTO	2,78E-04	4,24E-04	4,04E-04	
AVG	1,88E-04	3,48E-04	4,58E-04	2,70E-04
BEASAIN	8,92E-04	5,00E-04	8,48E-04	5,32E-04
EASO	6,88E-04	9,32E-04	9,50E-04	7,92E-04
LAS CARRERAS				4,60E-04
MAZARREDO	4,32E-04	5,98E-04	4,44E-04	3,02E-04
MUNOA	2,32E-04	2,14E-04	3,74E-04	4,54E-04
SAN JULIAN	2,66E-04	2,30E-04	4,20E-04	4,00E-04
ZELAIETA	5,08E-04	4,22E-04	5,94E-04	5,04E-04
VALDEREJO	2,60E-05	4,00E-05	4,20E-05	3,20E-05

Para el 2016, el HQ de Easo es superior a los HQ del resto de estaciones tanto urbanas como mixtas e industriales (figura 7.60).

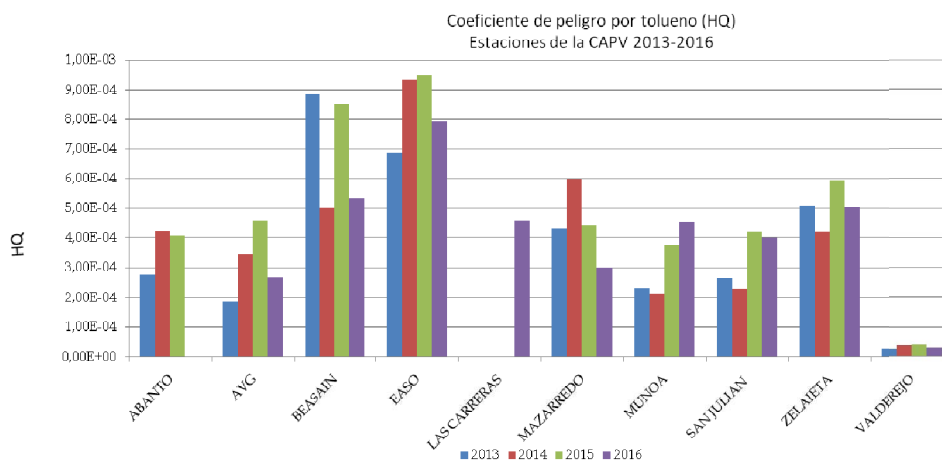


Figura 7.60. Coeficiente de peligro por tolueno en estaciones de la CAPV de 2013 a 2016.

En cuanto a xilenos, el RfC de los distintos isómeros es el mismo, por lo se han comparado todos los isómeros a la vez, ya que además existe la duda de si los mismos están bien identificados en las bases de datos. En este caso el HQ oscila entre 10^{-4} de Valderejo a 10^{-2} de algunas otras estaciones. Los HQ más elevados se dan para Zelaieta, seguido por Easo si tenemos en cuenta los 4 años de estudio (ver tabla 7.30). En lo que a 2016, los valores más elevados son para Zelaieta seguido de Munoa (Figura 7.61).

Tabla 7.30. Coeficiente de peligro debido a xilenos en estaciones de la CAPV.

HQ xilenos	2013	2014	2015	2016
ABANTO	8,70E-03	1,41E-02	9,80E-03	
AVG	1,02E-02	2,40E-02	1,82E-02	1,75E-02
BEASAIN				
EASO	1,43E-02	2,50E-02	2,64E-02	1,88E-02
LAS CARRERAS				1,25E-02
MAZARREDO	1,58E-02	2,10E-02	1,39E-02	8,80E-03
MUNOA	2,50E-03	5,00E-03	1,96E-02	1,92E-02
SAN JULIAN	1,28E-02	8,50E-03	1,13E-02	1,08E-02
ZELAIETA	1,97E-02	1,62E-02	2,66E-02	2,19E-02
VALDEREJO	8,00E-04	9,00E-04	9,00E-04	7,00E-04

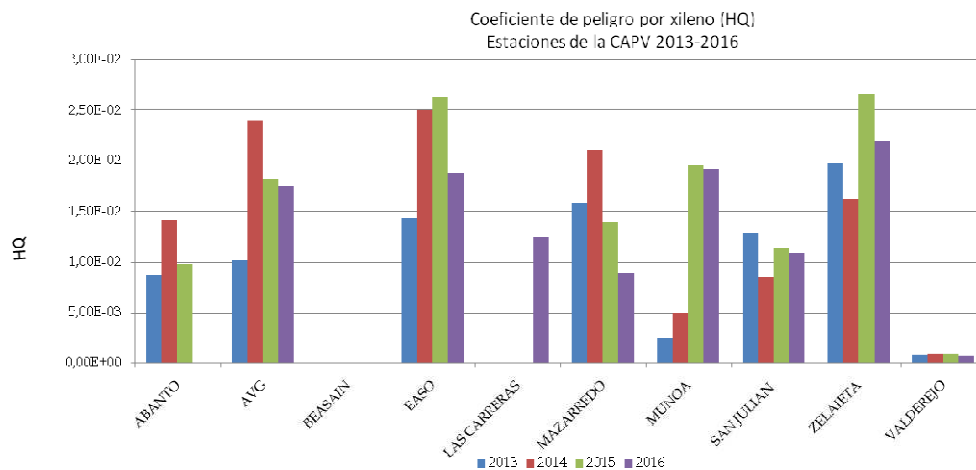


Figura 7.61. Coeficiente de peligro por xilenos en estaciones de la CAPV de 2013 a 2016.

Se ha calculado el índice de peligro total (HI) con los COV medidos en las estaciones, realizando el sumatorio de los mismos. Es decir, para el caso de Avenida Gasteiz, Easo, Mazarredo, Munoa, Zelaieta y Valderejo se ha calculado a partir del HQ de benceno, etilbenceno, tolueno y xilenos. En el caso de Abanto, Las Carreras y San Julián se ha calculado con un contaminante menos.

Tal y como se puede observar en la tabla 7.31, en ningún caso se supera el valor 1, por lo que no se esperan efectos adversos para la salud como resultado de la exposición a estos contaminantes (EPA, 2011b).

Tabla 7.31. Índice de peligro por benceno, etilbenceno, tolueno y xilenos en estaciones de la CAPV de 2013 a 2016.

HI	2013	2014	2015	2016
ABANTO	2,06E-02	3,12E-02	2,79E-02	
AVG	1,34E-02	3,27E-02	3,41E-02	3,04E-02
BEASAIN	2,29E-02	1,80E-02	2,58E-02	2,99E-02
EASO	4,57E-02	6,69E-02	5,24E-02	4,01E-02
LAS CARRERAS				4,40E-02
MAZARREDO	2,99E-02	3,30E-02	2,87E-02	1,73E-02
MUNOA	2,21E-02	1,53E-02	3,14E-02	3,52E-02
SAN JULIAN	4,64E-02	4,31E-02	4,14E-02	3,82E-02
SZELAIETA	3,85E-02	2,93E-02	4,52E-02	4,02E-02
VALDEREJO	5,53E-03	5,98E-03	6,98E-03	4,76E-03

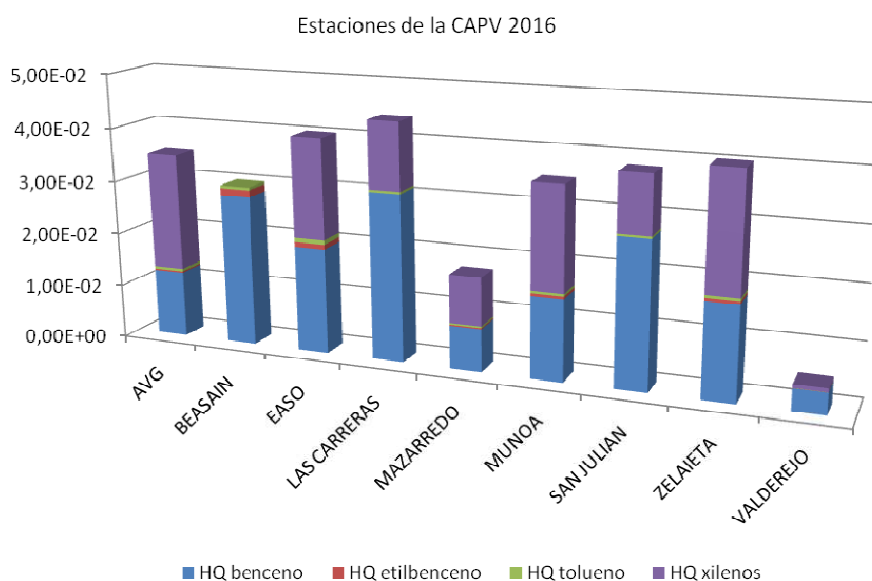


Figura 7.62. Índice de riesgo (HI) por benceno, etilbenceno, tolueno y xilenos en estaciones de la CAPV en 2016.

Entre las estaciones en las que se miden estos cuatro contaminantes, el índice de peligro más elevado lo presenta Easo, que tampoco llega a 1 (figura 7.62). No obstante, hay que tener en cuenta que no se ha podido calcular el HQ de contaminantes que según bibliografía pueden tener un peso importante en el coeficiente de peligro total como son el formaldehído y el 1,3-butadieno.

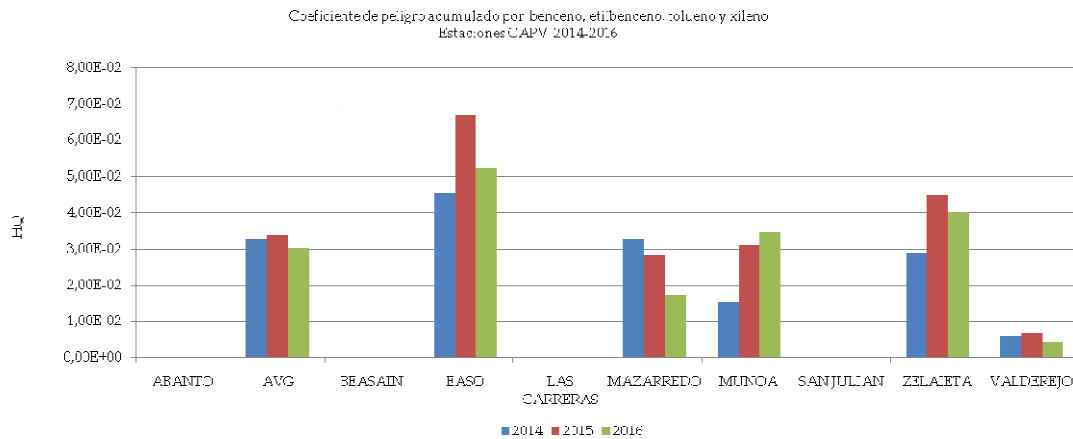


Figura 7.63. Índice de peligro por benceno, etilbenceno, tolueno y xileno en estaciones de la CAPV entre 2014 y 2016.

Solo se han incluido en la figura 7.63 información de aquellas estaciones en las que se miden benceno, etilbenceno, tolueno y xileno.

7.2.1.2. HQ y HI de cada estación

El orden de magnitud del coeficiente de peligro de las estaciones así como del índice de peligro es de 10^{-2} , es decir, está varios órdenes de magnitud por debajo de nivel establecido como peligro para la salud por la USEPA.

El peso principal en el índice de peligro es del benceno y de los xilenos. En estaciones en las que no se miden xilenos se observa la importancia del benceno frente a los demás contaminantes (por ejemplo en Beasain).

En estaciones urbanas, la proporción del HQ debido al benceno o a los xilenos es similar (salvo en el caso de Avenida Gasteiz, en el que se ve importante influencia de los xilenos).

En estaciones en zonas industriales, se observa que el benceno tiene mucha mayor influencia que los xilenos. Beasain es la única estación en la que no se miden xilenos, por lo que su gráfico no se pueden comparar directamente con el rest. En la estación de fondo rural de Valderejo el benceno es el que tiene mayor importancia (figura 7.64).

Capítulo 7. Análisis de riesgo e impacto en salud

Tabla 7.32. Coeficientes de peligro (HQ) e índice de riesgo (HI) total de las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV.

ABANTO	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	1,17E-02	1,67E-02	1,77E-02	
HQ etilbenceno				
HQ tolueno	2,78E-04	4,24E-04	4,04E-04	
HQ xilenos	8,70E-03	1,41E-02	9,80E-03	
HI	2,06E-02	3,12E-02	2,79E-02	
AVG	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	3,00E-03	7,67E-03	1,50E-02	1,23E-02
HQ etilbenceno		6,60E-04	4,30E-04	2,60E-04
HQ tolueno	1,86E-04	3,48E-04	4,58E-04	2,70E-04
HQ xilenos	1,02E-02	2,40E-02	1,82E-02	1,75E-02
HI	1,34E-02	3,27E-02	3,41E-02	3,04E-02
BEASAIN	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	2,20E-02	1,67E-02	2,33E-02	2,80E-02
HQ etilbenceno		8,20E-04	1,65E-03	1,40E-03
HQ tolueno	8,92E-04	5,00E-04	8,48E-04	5,32E-04
HQ xilenos				
HI	2,29E-02	1,80E-02	2,58E-02	2,99E-02
EASO	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	3,07E-02	4,00E-02	2,43E-02	1,97E-02
HQ etilbenceno		9,70E-04	7,00E-04	8,70E-04
HQ tolueno	6,88E-04	9,32E-04	9,50E-04	7,92E-04
HQ xilenos	1,43E-02	2,50E-02	2,64E-02	1,88E-02
HI	4,57E-02	6,69E-02	5,24E-02	4,01E-02
LAS CARRERAS	2013	2014	2015	2016
HQ benceno				3,10E-02
HQ etilbenceno				
HQ tolueno				4,60E-04
HQ xilenos				1,25E-02
HI				4,40E-02
MAZARREDO	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	1,37E-02	1,10E-02	1,40E-02	8,00E-03
HQ etilbenceno		4,40E-04	3,20E-04	2,20E-04
HQ tolueno	4,32E-04	5,98E-04	4,44E-04	3,02E-04
HQ xilenos	1,58E-02	2,10E-02	1,39E-02	8,80E-03
HI	2,99E-02	3,30E-02	2,87E-02	1,73E-02
MUNOA	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	1,93E-02	1,00E-02	1,10E-02	1,50E-02
HQ etilbenceno		1,00E-04	4,60E-04	5,10E-04
HQ tolueno	2,32E-04	2,14E-04	3,74E-04	4,54E-04
HQ xilenos	2,50E-03	5,00E-03	1,96E-02	1,92E-02
HI	2,21E-02	1,53E-02	3,14E-02	3,52E-02
SAN JULIAN	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	3,33E-02	3,43E-02	2,97E-02	2,70E-02
HQ etilbenceno				
HQ tolueno	2,66E-04	2,30E-04	4,20E-04	4,00E-04
HQ xilenos	1,28E-02	8,50E-03	1,13E-02	1,08E-02
HI	4,64E-02	4,31E-02	4,14E-02	3,82E-02
ZELAIETA	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	1,87E-02	1,23E-02	1,73E-02	1,73E-02
HQ etilbenceno		3,70E-04	6,30E-04	5,10E-04
HQ tolueno	5,08E-04	4,22E-04	5,94E-04	5,04E-04
HQ xilenos	1,97E-02	1,62E-02	2,66E-02	2,19E-02
HI	3,85E-02	2,93E-02	4,52E-02	4,02E-02
VALDEREJO	2013	2014	2015	2016
HQ benceno	4,67E-03	5,00E-03	6,00E-03	4,00E-03
HQ etilbenceno	4,00E-05	4,00E-05	4,00E-05	3,00E-05
HQ tolueno	2,60E-05	4,00E-05	4,20E-05	3,20E-05
HQ xilenos	8,00E-04	9,00E-04	9,00E-04	7,00E-04
HI	5,53E-03	5,98E-03	6,98E-03	4,76E-03

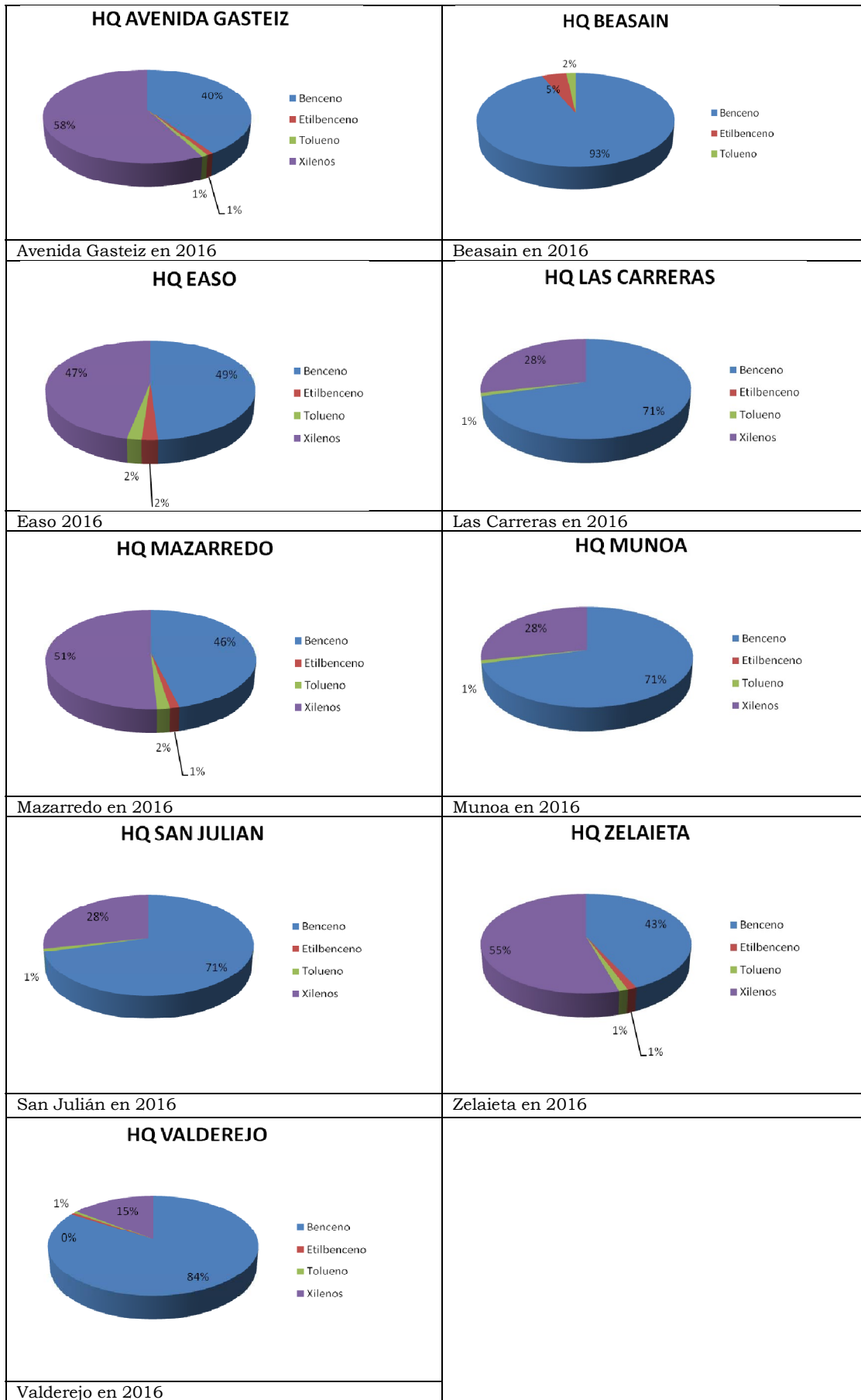


Figura 7.64. Coeficiente de peligro en estaciones de la CAPV enero 2016.

7.2.2. CÁLCULO PARA CAMPAÑAS DE UNIDADES MÓVILES

7.2.2.1. Comparación entre campañas

En lo que a campañas se refiere, tal y como se ha especificado con anterioridad, los datos existentes no se pueden considerar representativos de todo un año, por lo que los resultados tienen que ser tomados con la debida precaución y más que una interpretación del coeficiente de peligro y el índice de peligro, deberían ser considerados como orientativos para poder profundizar en la calidad del aire de una zona.

Se han considerado los coeficientes de peligro debido a los contaminantes seleccionados, por lo que deberían tenerse en cuenta que otros contaminantes que pueden aportar significativamente al índice de peligro en alguna campaña en concreto.

Tabla 7.33. Coeficiente de peligro de campañas de unidades móviles.

HQ	Benceno	Estireno	EB	Naftaleno	n-Hexano	PERC	CCl4	Tolueno	TCE	Xilenos	HI
Egia 1	2,93E-02	5,00E-04	8,80E-04	3,33E-02	7,74E-03	2,53E-02	1,00E-03	1,66E-03		1,70E-02	9,97E-02
Egia 2	4,33E-03	1,20E-04	2,90E-04	0,00E+00	5,90E-03	7,75E-03		4,50E-04		5,70E-03	1,88E-02
Amara	1,33E-02	2,50E-04	6,10E-04	1,67E-02	3,70E-03	5,50E-03	5,00E-04	6,92E-04		1,36E-02	4,13E-02
La Florida 1	1,93E-02	2,00E-04	8,80E-04	2,67E-02	2,96E-02	1,73E-02	3,20E-03	1,46E-03		2,22E-02	1,21E-01
La Florida 2	2,33E-03	2,80E-04	1,50E-04	1,67E-02	1,94E-02	6,50E-03		1,11E-03		1,13E-02	5,78E-02
La Florida 3	4,43E-02	4,10E-04	1,57E-03	3,67E-02	5,83E-03			1,91E-03		8,38E-02	1,75E-01
La Florida 4	7,67E-03	1,80E-04	4,10E-04	1,67E-02	4,84E-03			5,84E-04		9,10E-03	3,95E-02
Centro de Salud	5,33E-03	1,30E-04	8,50E-04	2,00E-02	2,40E-03	1,35E-02		1,02E-03		1,66E-02	5,98E-02
Munoa 1	7,23E-02	2,60E-04	4,50E-04	8,93E-01		7,25E-03	2,40E-03	6,88E-04	2,50E-02	8,90E-03	1,01E+00
Munoa 2	4,97E-02	4,00E-04	4,00E-04	1,18E+00		6,50E-03		6,26E-04		9,30E-03	1,25E+00
San Julián 1	2,33E-02	1,00E-04	3,80E-04	2,67E-02	1,47E-02	1,50E-03	3,10E-03	3,46E-04		7,50E-03	7,76E-02
San Julián 2	5,33E-03	8,00E-05	2,20E-04	2,00E-02	3,19E-03	1,50E-03	1,90E-03	2,38E-04		4,80E-03	3,73E-02
San Julián 3	1,07E-02	9,00E-05	1,70E-04	2,00E-02	2,60E-03			1,96E-04		3,30E-03	3,70E-02
San Julián 4	6,00E-03	6,00E-05	2,00E-04	1,67E-02	2,53E-03			1,92E-04		4,70E-03	3,03E-02
San Julián 5	2,10E-02	1,00E-04	3,90E-04	3,67E-02	1,38E-02			4,60E-04	2,50E-02	8,20E-03	1,06E-01
San Juan 1	2,67E-03	6,00E-05	9,00E-05	1,67E-02	4,57E-04	1,50E-03	3,40E-03	1,02E-04		1,30E-03	2,62E-02
San Juan 2	1,53E-02	7,00E-05	1,40E-04	2,00E-02	4,71E-04			1,78E-04		2,10E-03	3,83E-02
Las Carreras 1	2,47E-02	2,20E-04	4,40E-04	1,93E-01		5,50E-03		5,40E-04		9,80E-03	2,35E-01
Las Carreras 2	5,67E-03	9,00E-05	2,30E-04	2,33E-02	3,33E-03	3,00E-03	1,70E-03	2,46E-04		5,00E-04	3,81E-02
Las Carreras 3	1,30E-02	1,20E-04	2,50E-04	3,33E-02	2,79E-03	6,25E-03	1,80E-03	3,36E-04	2,50E-02	7,00E-04	8,36E-02
Las Carreras 4	4,67E-03	1,00E-04	2,20E-04	2,33E-02	2,84E-03			3,14E-04		5,00E-04	3,20E-02

Tabla 7.33.(cont.) Coeficiente de peligro de campañas de unidades móviles.

HQ	Benceno	Estireno	EB	Naftaleno	n-Hexano	PERC	CCl4	Tolueno	TCE	Xilenos	HI
Las Carreras 5	4,00E-03	5,00E-05	1,70E-04	2,00E-02	3,01E-03	6,00E-03		2,40E-04		6,00E-04	3,41E-02
Las Carreras 6	4,33E-03	2,80E-04	1,54E-03		5,67E-03	1,03E-02	5,00E-04	3,76E-04		7,00E-04	2,37E-02
Las Carreras 7	1,37E-02	1,20E-04	1,39E-03		6,90E-03	1,33E-02	1,00E-03	5,20E-04		9,00E-04	3,77E-02
Las Carreras 8	2,03E-02		2,30E-04		5,57E-04	5,25E-03	1,50E-03	2,04E-04		1,20E-03	2,93E-02
Lemoa 1	5,00E-03	2,30E-04	6,73E-03	1,67E-02	7,14E-05	6,50E-03	1,10E-03	9,40E-04	2,50E-02	1,78E-01	2,40E-01
Lemoa 2	2,67E-03	6,00E-05	1,40E-04	1,67E-02	7,14E-05	1,25E-03	7,40E-03	1,92E-04	2,50E-02	4,80E-03	5,34E-02
Lemoa 3	1,00E-02	9,00E-05	1,80E-04	1,67E-02	7,14E-05	2,00E-03	1,10E-03	1,70E-04	2,50E-02	6,00E-03	5,53E-02

Todas las campañas resultan en índice de peligro inferior a 1, salvo las campañas de Munoa. En este caso, al ser el resultado superior a 1, se infiere que puede existir peligro para la salud.

Eliminando estos picos para poder tener una representación gráfica más comprensible, se puede observar que hay bastante diferencia en cuanto al peso de los contaminantes. Los compuestos que más contribuyen al índice de peligro son los xilenos, el tetracloroetileno, el naftaleno y el benceno (figura 7.65).

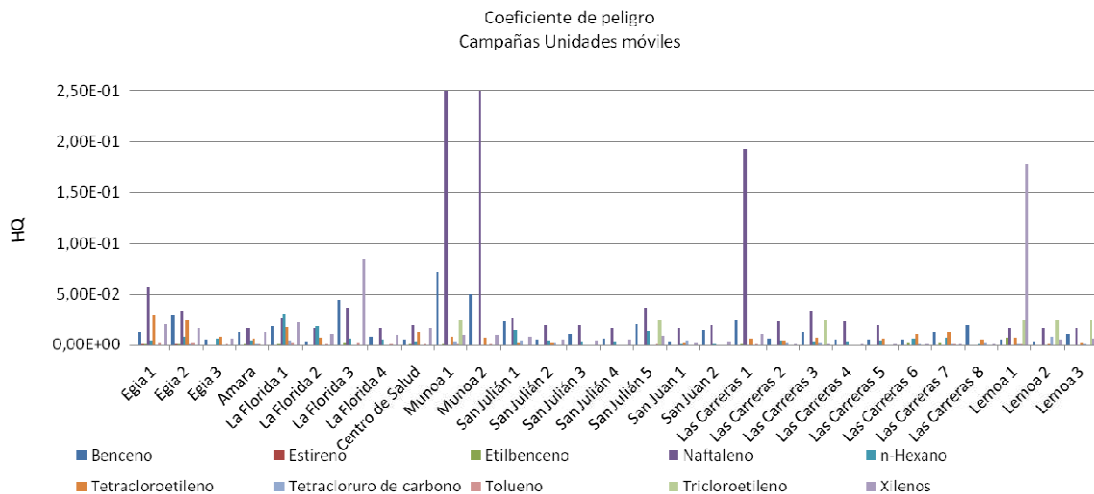


Figura 7.65. Coeficiente de peligro en campañas de unidades móviles con picos eliminados.

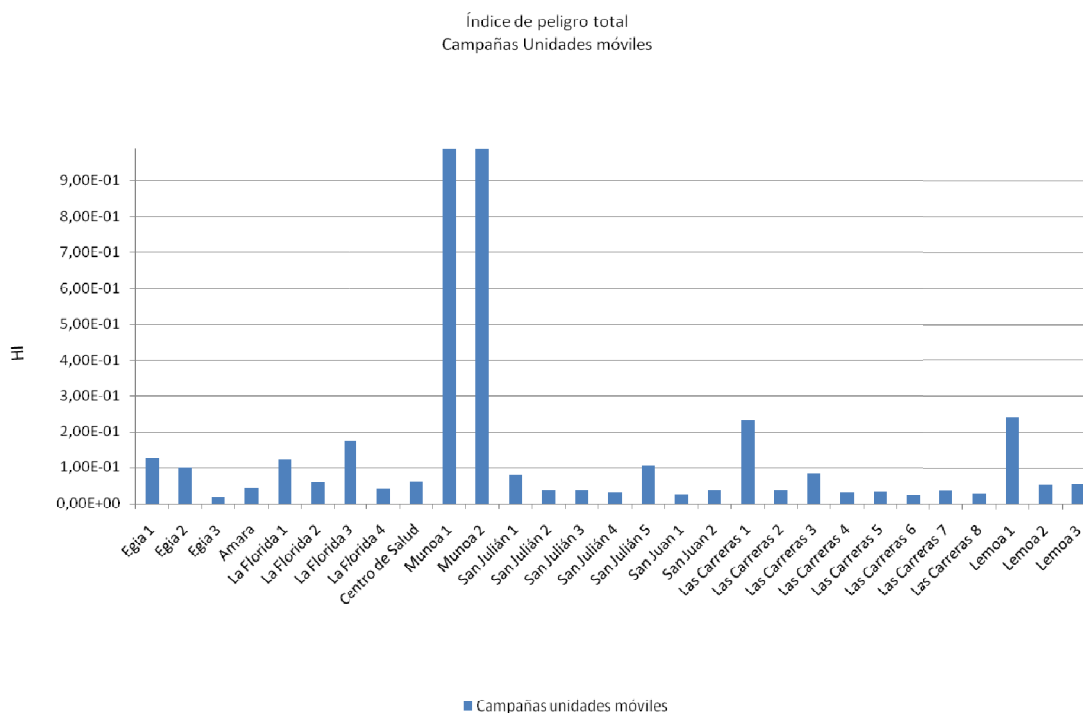


Figura 7.66. Índice de peligro en campañas de unidades móviles con picos eliminados.

7.2.2.2. HQ por campaña

Al tratarse de campañas para control de episodios de contaminación industrial, los HQ varían mucho ya que así lo hacen las concentraciones de contaminantes en cada campaña.

En el caso de Donostia, se observa que el naftaleno tiene un peso específico importante en el HI, salvo en la segunda campaña de Egia, en segundo lugar está el benceno, tetracloroetileno y xilenos (figura 7.67).

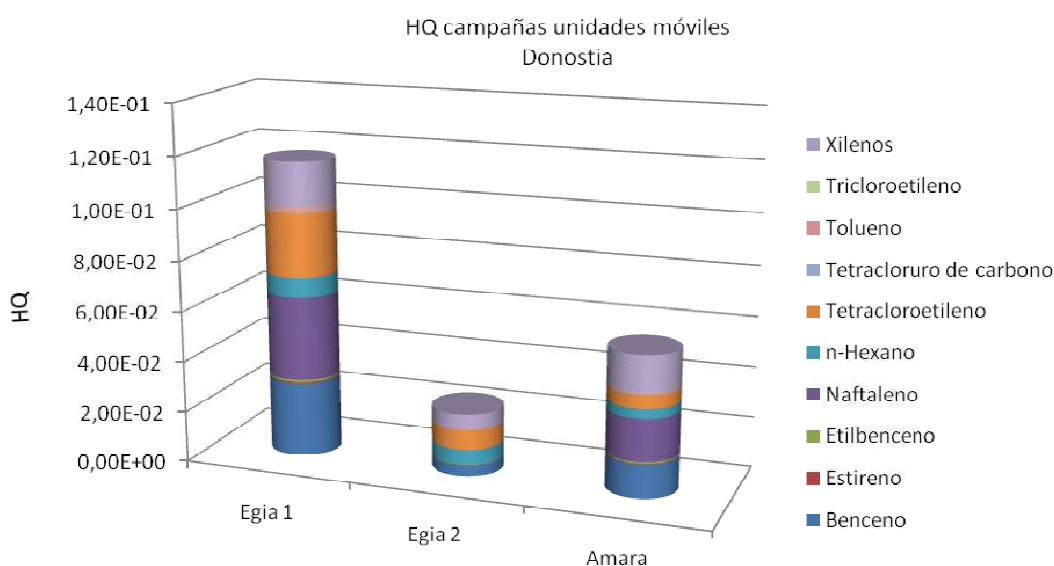


Figura 7.67. Coeficiente de peligro en campañas de unidades móviles en Donostia

En el caso de Hernani, se observa mucha variación entre las campañas realizadas. En todas las campañas la contribución del naftaleno es una de las principales. El *n*-hexano también contribuye en todas ellas, aunque la contribución principal se da en la primera campaña. El benceno es especialmente importante en la tercera campaña. El HI promedio para todas las campañas es de $9,02 \cdot 10^{-2}$, es decir, no se consideraría que hubiera riesgo para la salud para los contaminantes listados en las gráficas (no se han tenido en cuenta contaminantes como el cloruro de vinilo).

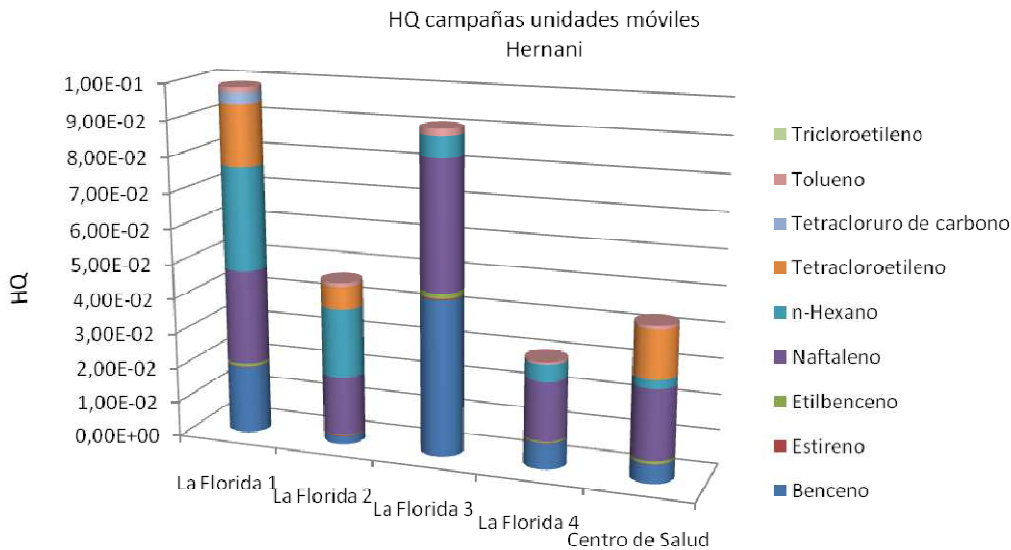


Figura 7.68. Coeficiente de peligro en campañas de unidades móviles en Hernani.

En las dos campañas realizadas en Munoa, el naftaleno es el que más peso específico tiene para los efectos no-cancer. El HI resultante tanto de la campaña 1 (1,01) como de la 2 (1,25) supera la unidad, por lo que se considera que podría existir peligro para la salud. El HI promedio de las dos campañas es de 1,13.

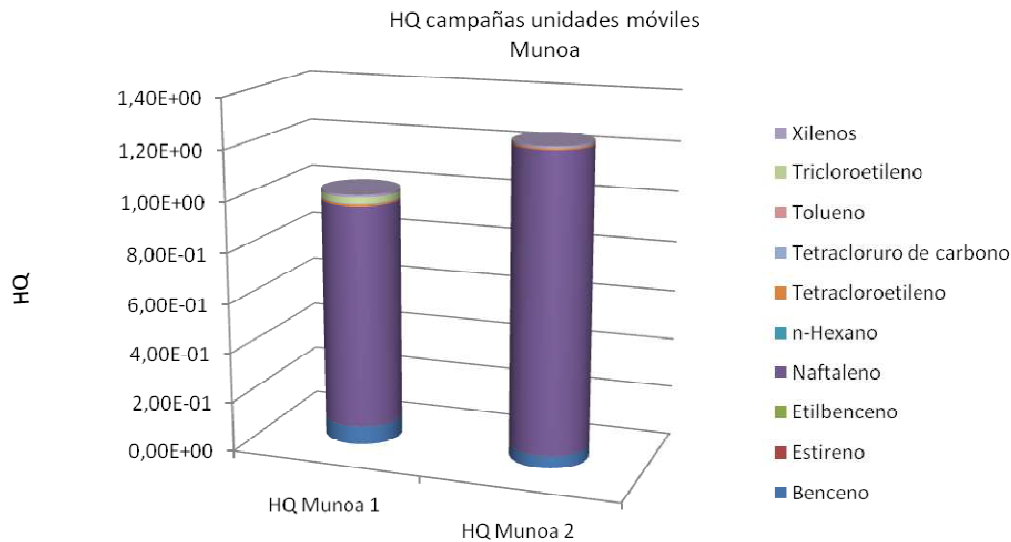


Figura 7.69. Coeficiente de peligro en campañas de unidades móviles en Munoa.

En las campañas de Musquiz el contribuyente principal en todas las campañas es el naftaleno, aunque también tiene peso el benceno y en menor medida los xilenos y el *n*-hexano. En la campaña 5, el tricloroetileno tiene una contribución importante. El HI no supera la unidad, para los contaminantes estudiados, en ninguna de las campañas. Se observa mucha diferencia entre campañas, sobre todo en el caso de San Julián. El HI promedio de todas las campañas es de $5,03 \cdot 10^{-2}$.

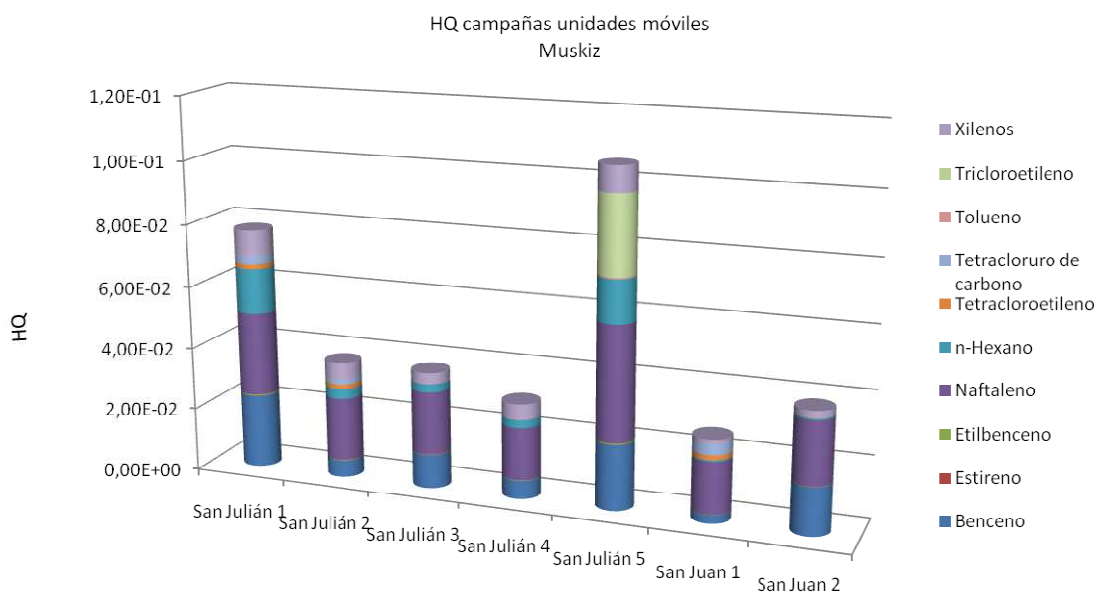


Figura 7.70. Coeficiente de peligro en campañas de unidades móviles en Musquiz.

En el caso de Las Carreras, también se observa cierta variación. En las cinco primeras campañas es importante la contribución de naftaleno, sobre todo en la primera campaña. Cabe destacar también la contribución de tetracloroetileno en las últimas 4 campañas. El HI de las campañas no supera la unidad para los contaminantes estudiados y el promedio de todas ellas es de $6,41 \cdot 10^{-2}$.

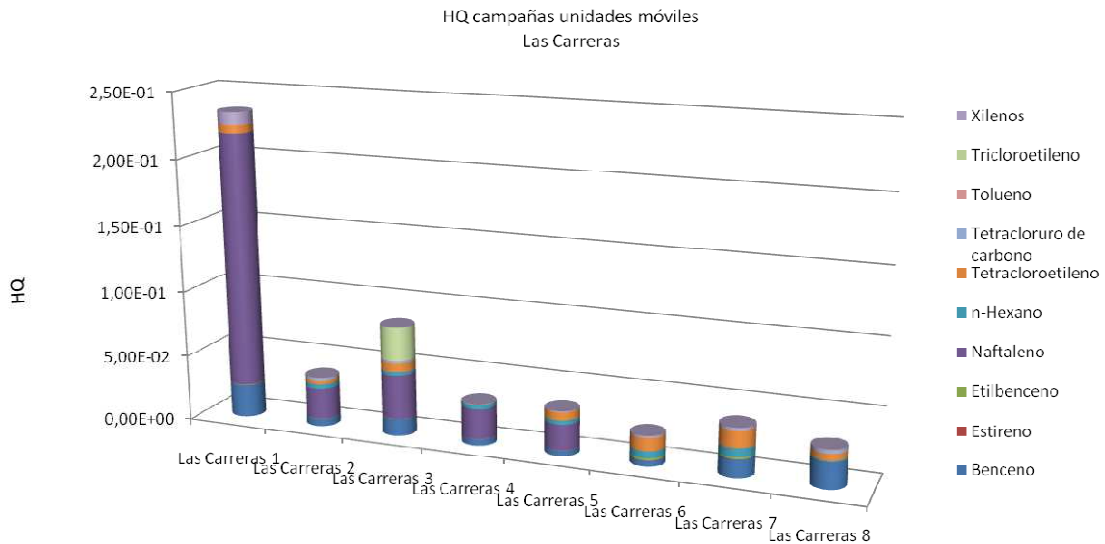


Figura 7.71. Coeficiente de peligro en campañas de unidades móviles en Las Carreras.

El Lemoa destaca la variabilidad tanto en cuanto a la magnitud del coeficiente así como la distribución. La primera campaña es la que tiene el HI más elevado y éste se debe en gran parte a la aportación de xilenos, que apenas contribuyen en la segunda y tercera campaña. En la segunda campaña el contribuyente principal es el tricloroetileno y este contaminante también aparece en las otras dos campañas. En naftaleno está presente en todas las campañas. El HI de las campañas no supera la unidad para los contaminantes estudiados y el promedio de todas ellas es de $1,16 \cdot 10^{-1}$.

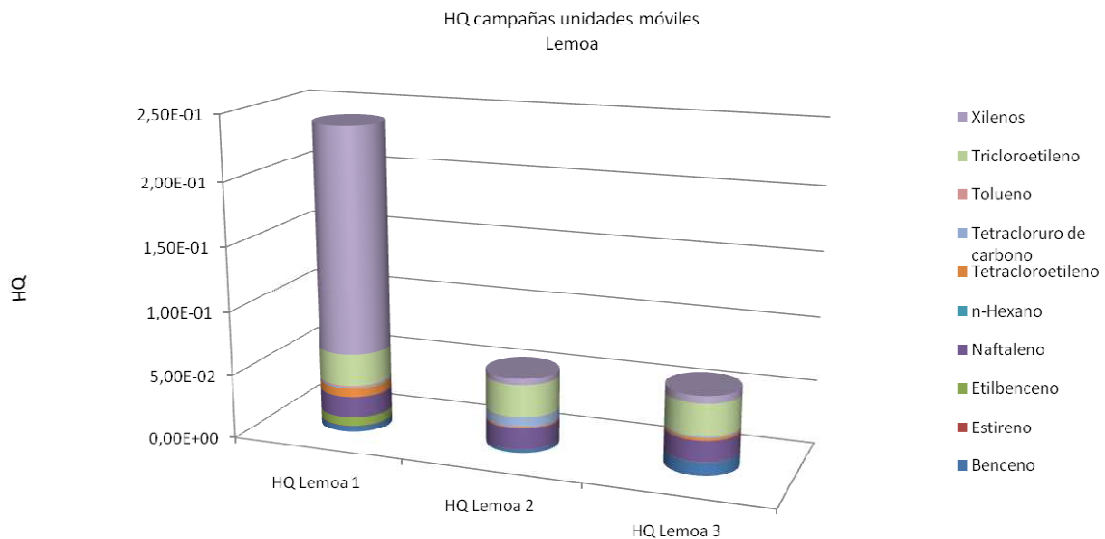


Figura 7.72. Coeficiente de peligro en campañas de unidades móviles en Lemoa

7.3. ESTUDIOS DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN ATMOSFÉRICA: FORMALDEHÍDO Y 1,3-BUTADIENO

7.3.1. ESTACIÓN DE ZORROZA

El Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela de Ingeniería de Bilbao realizó, durante varios años consecutivos, mediciones de COV en el punto de monitorización Zorroza (latitud 43°16,6'N, longitud 2°58,5'W), situado en Bilbao, en un área urbana/industrial en la confluencia de dos valles. Este punto estaba situado en un parque urbano rodeado de edificios residenciales e industriales. Las principales actividades de la zona eran la industria y los servicios, con numerosas y relevantes estaciones industriales y tráfico, por lo tanto potenciales generadoras de COV, en un radio de 15 km (Uria-Telletxea *et al.*, 2016). Entre las emisiones industriales se encontraban, una refinería de petróleo, un horno de coque, una planta de destilación de alquitrán de hulla, una planta de incineración de residuos y autovías con alta densidad de tráfico (algunas a menos de 1 km) combinado con alta densidad de población (5.000 habitantes /km²).

En relación a esta estación se tienen datos del 2006 a 2010 de una serie de contaminantes entre los que se incluye el 1,3-butadieno. Aunque se trata de un periodo que es anterior al periodo de estudio de esta tesis, se ha realizado el estudio de impacto en salud de estas mediciones, para poder tener una aproximación de la contribución del 1,3 butadieno en efectos en salud.

En las estadísticas básicas se observa que los niveles de benceno son muy superiores a los que se observan posteriormente para el periodo 2013 a 2016. Incluso para el periodo 2006 y 2010 se ve un claro descenso en las concentraciones de este contaminante. También se observa esta tendencia en los promedios anuales de estireno, etilbenceno, hexano, tetracloroetileno, tolueno, tricloroetileno y xileno, aunque para el caso de 1,3-butadieno no es tan evidente (ver tabla 7.34).

Tabla 7.34. Concentración de COV ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en Zorroza desde 2006 a 2010.

Zorroza Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1,3- Butadieno	Benceno	Estireno	Etilbenceno	Hexano	Tetracloroetileno	Tolueno	Tricloroetileno	Xileno
2006	0,22	4,58	0,35	1,19	0,43	0,34	7,78	0,27	4,72
2007	0,20	3,44	0,30	1,19	0,39	0,41	5,75	0,33	4,81
2008	0,16	2,99	0,22	1,02	0,29	0,34	5,13	0,22	4,55
2009	0,22	2,44	0,22	0,88	0,21	0,21	5,06	0,11	4,15
2010	0,13	2,47	0,26	0,62	0,21	0,14	3,45	0,05	2,65

Al calcular el riesgo incremental para cada compuesto con los datos de la tabla 7.34 se observa que el riesgo incremental total para cada año se sitúa en el rango de 10^{-5} por lo que se consideraría aceptable (ver tabla 7.35). Además

se observa una disminución a lo largo de los años, debido sobre todo a la disminución en concentración de benceno.

Tabla 7.35. Riesgo incremental total de cáncer en Zorroza ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) desde 2006 a 2010.

Riesgo incremental Zorroza	1,3-Butadieno	Benceno	Etilbenceno	Tetracloroetileno	Tricloroetileno	RI total
2006	6,75E-06	3,57E-05	2,98E-06	8,96E-08	1,12E-06	4,66E-05
2007	6,07E-06	2,68E-05	2,98E-06	1,08E-07	1,34E-06	3,73E-05
2008	4,72E-06	2,33E-05	2,54E-06	8,96E-08	8,96E-07	3,15E-05
2009	6,75E-06	1,90E-05	2,21E-06	5,38E-08	4,48E-07	2,85E-05
2010	4,05E-06	1,92E-05	1,55E-06	3,58E-08	2,24E-07	2,51E-05

El contaminante con mayor importancia en cuanto a riesgo incremental es el benceno (un orden de magnitud superior al resto) seguido por el 1,3-butadieno que supone un riesgo incremental superior al del etilbenceno.

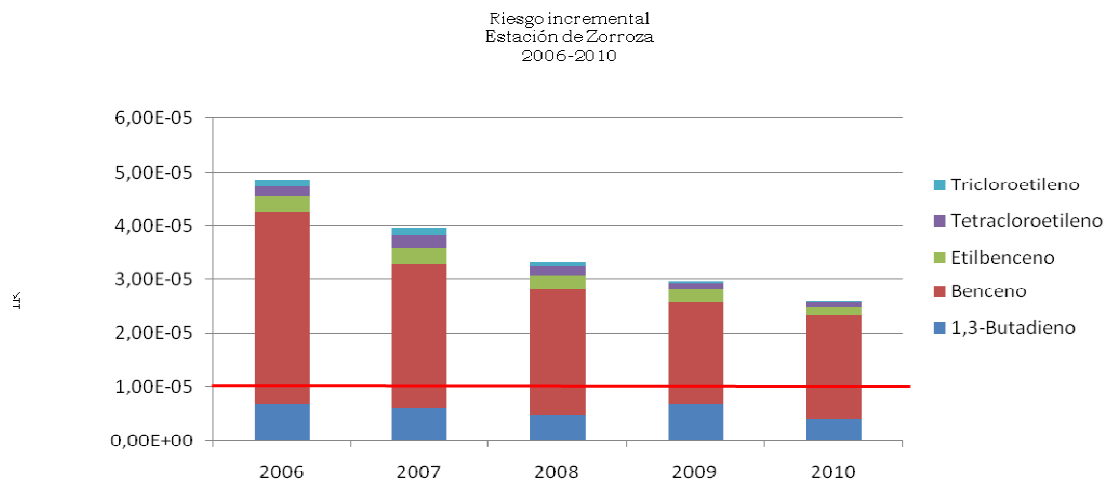


Figura 7.73. Evolución de los riesgos incrementales en la estación de Zorroza 2006 a 2011.

En cuanto a los efectos no cáncer, el coeficiente de peligro no supera en ningún caso la unidad, con lo que se puede asumir que no es de esperar peligro para la salud debido a estos contaminantes específicos.

Tabla 7.36. Coeficiente de peligro en Zorroza desde 2006 a 2010.

Coef. de peligro Zorroza	1,3-butadieno	Benceno	Estireno	EB	Hexano	PERC	Tolueno	TCE	Xileno	HI
2006	1,12E-01	1,53E-01	1,73E-03	1,19E-03	6,14E-04	5,74E-02	1,56E-03	1,37E-01	4,72E-02	5,11E-01
2007	1,01E-01	1,15E-01	1,52E-03	1,19E-03	5,63E-04	6,89E-02	1,15E-03	1,64E-01	4,81E-02	5,01E-01
2008	7,87E-02	9,96E-02	1,08E-03	1,02E-03	4,09E-04	5,74E-02	1,03E-03	1,09E-01	4,55E-02	3,94E-01
2009	1,12E-01	8,12E-02	1,08E-03	8,83E-04	3,07E-04	3,45E-02	1,01E-03	5,46E-02	4,15E-02	3,27E-01
2010	6,75E-02	8,23E-02	1,30E-03	6,18E-04	3,07E-04	2,30E-02	6,89E-04	2,73E-02	2,65E-02	2,29E-01

En lo que a evolución se refiere, se observa que el coeficiente de peligro total o índice de peligro va disminuyendo según avanzan los años, y que la distribución de la contribución de cada contaminante cambia.

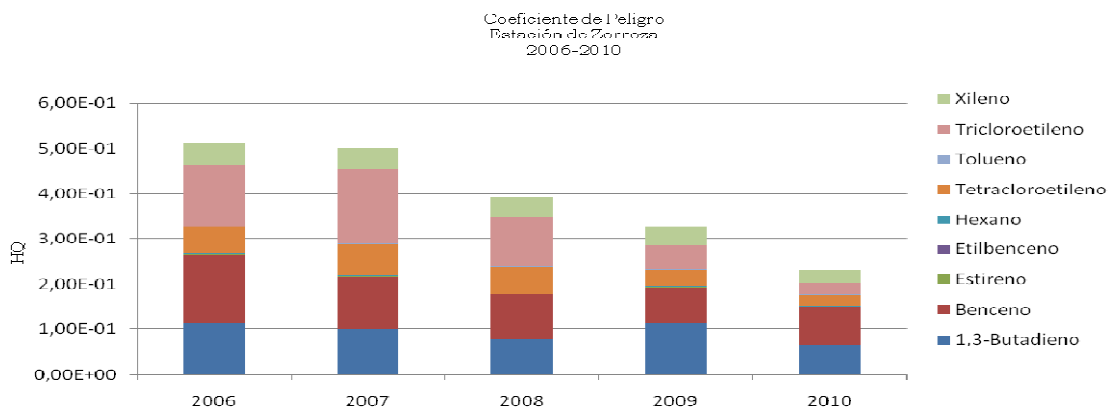


Figura 7.74. Evolución de los coeficientes de peligro en la estación de Zorroza 2006 a 2011.

El general, el contaminante que más contribuye es el benceno, salvo el 2009, en el que el 1,3-butadieno es el de mayor relevancia. Además, este contaminante es el segundo en relevancia tras el benceno en los últimos dos años de la campaña. Los tres primeros años, el segundo en importancia es el tricloroetileno, aunque en los años consecutivos se observa una disminución.



Figura 7.75. Coeficientes de peligro en la estación de Zorroza 2006 a 2011.

7.3.2. CAMPAÑA ZORROZA JULIO 2010 A JULIO 2011

Además de las mediciones de la estación fija, de julio del 2010 a julio del 2011 (ambos inclusive) se realizaron simultáneamente mediciones de naftaleno, por lo que es el único periodo para el cual existen datos de COV incluyendo 1,3-butadieno y naftaleno.

Tabla 7.37. Estadísticas de la campaña Zorroza julio 2010 a julio 2011.

Zorroza julio 2010 a julio 2011	N	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Máximo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Mínimo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Desviación estándar	N %
1,3-Butadieno	6797	0,13	2,97	0,00	0,05	71,52
Benceno	6992	2,43	24,36	0,00	1,07	73,57
Estireno	6992	0,38	2,78	0,00	0,08	73,57
Etilbenceno	6992	0,73	13,47	0,00	0,35	73,57
Naftaleno	7068	4,85	15,30	0,00	1,55	74,37
Hexano	6992	0,22	1,52	0,00	0,11	73,57
Tetracloroetileno	6992	0,24	2,14	0,00	0,11	73,57
Tolueno	6992	4,12	147,38	0,02	2,72	73,57
Tricloroetileno	6992	0,09	0,83	0,00	0,05	73,57
<i>m&p</i> -Xileno	6992	2,50	44,14	0,00	1,23	73,57

El riesgo incremental del 1,3-butadieno, etilbenceno, tetracloroetileno, total es del orden de 10^{-6} y el del tricloroetileno es de 10^{-7} , por lo que se trataría de riesgo despreciable. El benceno está en nivel de riesgo aceptable, pero el naftaleno alcanza el orden de 10^{-4} , lo cual indica que en esa campaña se alcanzarían en niveles en los que se recomienda tomar acción. Esto hace que el riesgo incremental total tenga también la consideración de que sería necesario tomar acción.

Tabla 7.38. Riesgo incremental en campaña de Zorroza. Julio 2010 a Julio 2011.

Riesgo incremental campaña Zorroza	Promedio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	IR
1,3-Butadieno	0,13	3,83E-06
Benceno	2,42	1,89E-05
Etilbenceno	0,73	1,83E-06
Naftaleno	4,72	1,60E-04
Tetracloroetileno	0,24	1,42E-06
Tricloroetileno	0,09	3,70E-07
Riesgo incremental total		1,86E-04

Así, en el riesgo incremental total, el naftaleno es el más relevante seguido por el benceno y posteriormente el 1,3-butadieno.

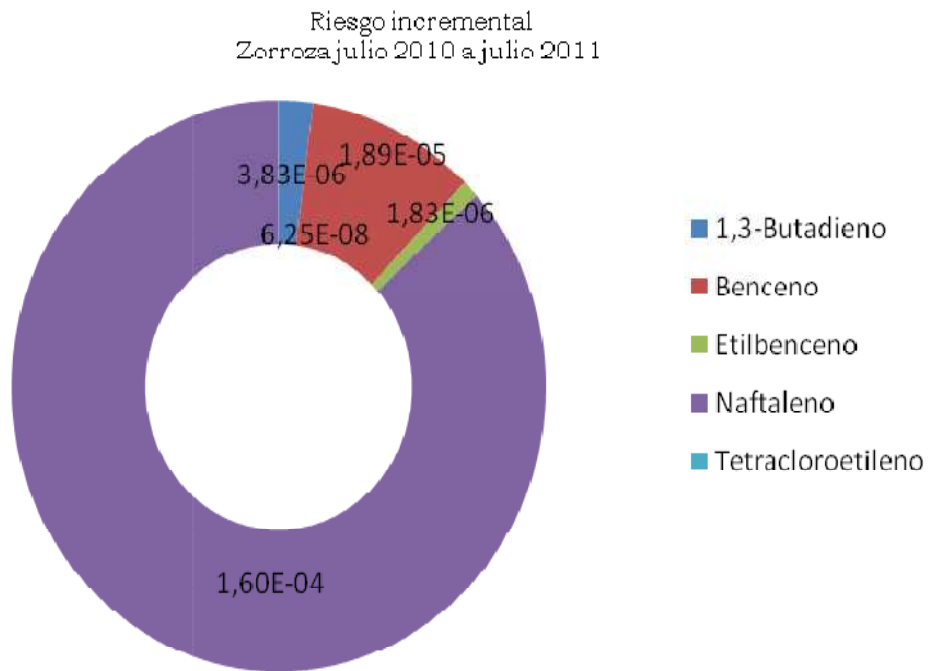


Figura 7.76. Distribución de riesgo incremental en campaña de Zorroza de julio del 2010 a julio del 2011.

En efectos no cáncer el coeficiente de peligro total es de 1,80. Por lo que al ser superior a 1, no se puede asegurar que no haya peligro para la salud. El naftaleno es el que más impacto podía tener en salud, tanto para efectos de cáncer como efectos no cáncer.

Tabla 7.39. Coeficiente de peligro en campaña de Zorroza julio 2010 a julio 2011.

Zorroza julio 2010 a julio 2011	Promedio $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	RfC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	HQ
1,3-Butadieno	0,13	2,00E+00	6,38E-02
Benceno	2,42	3,00E+01	8,07E-02
Estireno	0,38	2,00E+02	3,77E-04
Etilbenceno	0,73	1,00E+03	7,31E-04
Naftaleno	4,72	3,00E+00	1,57E+00
Hexano	0,22	7,00E+02	3,18E-04
Tetracloroetileno	0,24	6,00E+00	6,01E-03
Tolueno	4,10	5,00E+03	8,20E-04
Tricloroetileno	0,09	2,00E+00	4,51E-02
Xilenos	3,11	1,00E+02	3,11E-02
TOTAL			1,80E+00

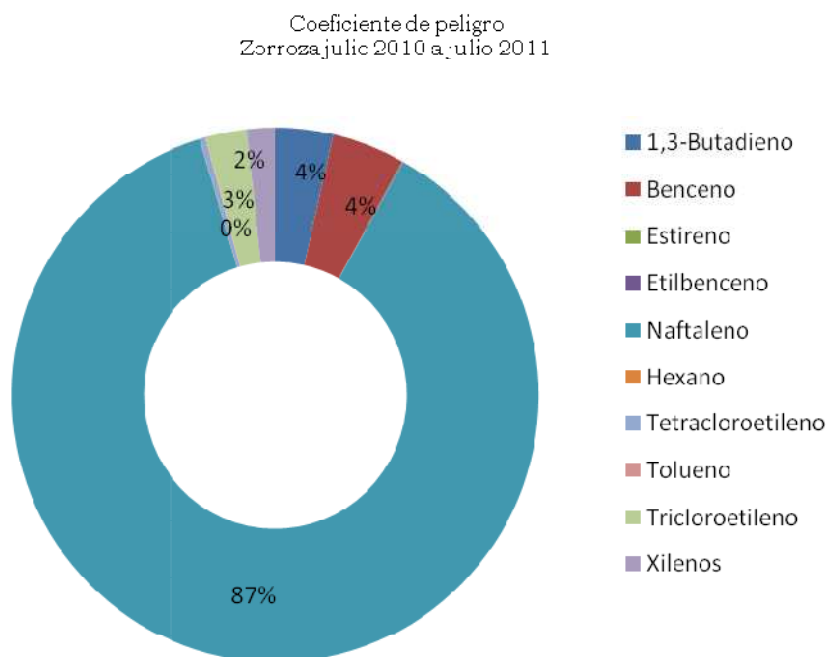


Figura 7.77. Distribución de riesgo incremental en campaña de Zorroza de julio del 2010 a julio del 2011.

En estas campañas no se midieron formaldehído ni tetracloruro de carbono por lo que harían falta estos dos contaminantes para tener una idea más precisa en cuanto a riesgo incremental y a índice de peligro.

7.3.3. CAMPAÑA EN VALDEREJO

Algunos estudios indican que el formaldehído aparte del más simple es el carbonilo más abundante tanto en tropósfera urbana como en remota (Hak et al., 2005). En la época de estudio no existen mediciones de formaldehído en la CAPV salvo por una campaña realizada en Valderejo en verano del 2016 durante 81 días (de Blas et al., 2019).

En áreas rurales de fondo el formaldehído atmosférico (HCHO) es importante tanto por su abundancia como por su reactividad química y está directamente ligado a los procesos de formación de ozono troposférico. Pero, como se ha especificado con anterioridad, el HCHO es tóxico y carcinogénico para humanos. Se ha estimado que a lo largo de su vida entre 6.600 personas y 12.500 personas puede desarrollar cáncer en EEUU debido a la exposición a HCHO en aire exterior (Zhu et al., 2017).

En el estudio de Valderejo se utilizó el sistema fluorimétrico Hantzsch (N = 6722, media: 1,42 ppbv) y el estudio se completó con cromatografía de gases con medidas horarias para 63 COV, otros contaminantes atmosféricos y parámetros meteorológicos.

Tal y como se observó en este estudio (de Blas et al., 2019) los ratios de mezcla estaban altamente correlacionados con el ozono y el isopreno. El isopreno

tiene como origen principal la vegetación, por lo que los datos de Valderejo no son totalmente extrapolables al resto de estaciones. No obstante, se ha considerado interesante calcular el impacto de salud debido a las concentraciones que se midieron en Valderejo.

Tabla 7.40. Estadísticas de formaldehído.

HCHO ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Promedio	Máximo	Desviación estándar
Julio	1,85	9,82	1,27
Agosto	1,52	6,22	1,09
Septiembre	1,27	1,11	8,09

Los niveles de HCHO encontrados en estas mediciones son similares a otras ubicaciones remotas rurales o forestales. Al comparar datos de HCHO superficiales con datos de satélite del programa Copernicus, el rango reportado es similar, pero el Servicio de Monitorización Atmosférica Copernicus (CAMS), sobrestima la concentración de HCHO superficial (en 78% de los casos a 00 UTC), pero subestima los máximos diarios y los episodios de concentración (en 62% de los casos a las 18 UTC). Las bases de datos “in-situ”, como el de Valderejo, pueden ser una importante herramienta para calibrar mediciones remotas (de Blas et al., 2019).

Tabla 7.41. Riesgo incremental de cáncer y coeficiente de peligro para formaldehído.

Impacto en salud del HCHO	IR	HQ
Julio	2,40E-05	0,21
Agosto	2,47E-05	0,21
Septiembre	2,06E-05	0,18
PROMEDIO	2,31E-05	0,20

El riesgo incremental promedio es de $2,31\cdot 10^{-5}$, por lo que es riesgo aceptable. Es decir, la calificación de riesgo se modifica sustancialmente en Valderejo si tenemos en cuenta el formaldehído ya que de otra forma el resultado del riesgo incremental total es de riesgo despreciable.

Como la química atmosférica del formaldehído está muy ligada al isopreno, no es razonable inferir concentraciones de formaldehído en áreas urbanas a partir de los datos de la estación de fondo rural. Por ello, se estima que sería conveniente realizar mediciones en áreas urbanas para determinar el rango de concentraciones en las que se encuentra este contaminante e impacto en salud.

7.4. COMPARACIÓN CON BASES DE DATOS INTERNACIONALES

7.4.1. RIESGO INCREMENTAL PARA EFECTOS CÁNCER

Se ha calculado el riesgo incremental de cáncer (IR) del benceno y el etilbenceno, ya que son los dos contaminantes que se miden en la CAPV y que están clasificados por su carcinogenicidad.

7.4.1.1. IR Benceno

El promedio de riesgo incremental por benceno de la CAPV es de $4,32 \cdot 10^{-6}$ para los 4 años de estudio, riesgo que es la mitad del promedio de Europa de $9,38 \cdot 10^{-6}$. (tabla 7.42. y figura 7.78). En promedio de riesgo incremental de las 12 estaciones de EEUU seleccionadas está entre estos dos valores ($6,36 \cdot 10^{-6}$). Ninguna de las estaciones de la CAPV supera este promedio en ninguno de los años, aunque Easo en 2014 se acerca mucho a este promedio.

Tabla 7.42. Riesgo incremental de cáncer por benceno. Comparación de estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

IR benceno	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Abanto	2,74E-06	3,91E-06	4,14E-06		3,60E-06
Avenida Gasteiz	7,02E-07	1,78E-06	3,48E-06	2,88E-06	2,21E-06
Beasain	5,16E-06	3,88E-06	5,49E-06	6,54E-06	5,27E-06
Easo	7,19E-06	9,35E-06	5,71E-06	4,58E-06	6,71E-06
Las Carreras				7,22E-06	7,22E-06
Mazarredo	3,19E-06	2,57E-06	3,25E-06	1,85E-06	2,72E-06
Munoa	4,53E-06	2,36E-06	2,57E-06	3,51E-06	3,24E-06
San Julián	7,79E-06	8,00E-06	6,95E-06	6,34E-06	7,27E-06
Zelaieta	4,37E-06	2,85E-06	4,02E-06	4,06E-06	3,82E-06
Valderejo	1,06E-06	1,16E-06	1,37E-06	9,61E-07	1,14E-06
Albania		1,13E-05	1,78E-05	1,31E-05	1,41E-05
Austria	1,33E-05	1,08E-05	1,18E-05	1,08E-05	1,17E-05
Bélgica	5,96E-06	3,36E-06	4,90E-06	6,12E-06	5,08E-06
Bulgaria	8,41E-06	9,03E-06	8,98E-06	8,45E-06	8,72E-06
Croacia	1,03E-05	1,30E-05	3,45E-05	1,34E-05	1,78E-05
Chipre	8,88E-06	8,46E-06	1,07E-05	9,82E-06	9,46E-06
República Checa	1,50E-05	1,35E-05	1,85E-05	7,72E-06	1,37E-05
Dinamarca	3,68E-06	4,26E-06			3,97E-06
Estonia	4,75E-06	7,14E-06	6,82E-06	6,40E-06	6,28E-06
Francia	8,96E-06	6,90E-06	8,01E-06	7,62E-06	7,87E-06
Alemania	8,63E-06	9,02E-06	8,45E-06	7,85E-06	8,49E-06
Gibraltar		1,19E-05	1,16E-05	9,84E-06	1,11E-05
Grecia	1,33E-05	1,64E-05		2,05E-05	1,67E-05
Hungría	1,45E-05	1,39E-05	1,46E-05	1,02E-05	1,33E-05

Tabla 7.42. (cont)- Riesgo incremental de cáncer por benceno. Comparación de estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

IR benceno	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Irlanda			1,64E-06	1,55E-06	1,59E-06
Italia	1,21E-05	1,02E-05	1,01E-05	8,61E-06	1,03E-05
Letonia	1,88E-05	2,29E-05	1,80E-05	2,07E-05	2,01E-05
Lituania			1,89E-06		1,89E-06
Luxemburgo	3,79E-06	3,56E-06	4,69E-06	4,79E-06	4,21E-06
Holanda	6,85E-06	6,86E-06	6,65E-06	6,48E-06	6,71E-06
Polonia	1,47E-05	1,55E-05	1,35E-05	1,49E-05	1,46E-05
Portugal			7,56E-06	3,27E-06	5,41E-06
Rumanía	1,46E-05	1,04E-05	1,23E-05	1,82E-05	1,38E-05
Eslovaquia		1,25E-05	9,37E-06	4,89E-06	8,91E-06
Eslovenia	1,29E-05	9,74E-06	1,15E-05	1,12E-05	1,13E-05
España	5,54E-06	5,37E-06	6,42E-06	5,81E-06	5,78E-06
Suecia	9,34E-06	1,21E-05		5,80E-06	9,08E-06
Suiza	6,35E-06			6,26E-06	6,31E-06
Reino Unido	3,20E-06	5,67E-06	3,27E-06	2,75E-06	3,72E-06
New York	4,50E-06	3,58E-06	5,27E-06	4,54E-06	4,47E-06
Los Ángeles	9,71E-06	8,44E-06	8,04E-06	8,69E-06	8,72E-06
Chicago	5,77E-06	6,15E-06	5,51E-06	4,91E-06	5,59E-06
Houston	1,24E-05	9,51E-06	9,79E-06	1,02E-05	1,05E-05
Filadelfia	7,88E-06				7,88E-06
Phoenix	8,30E-06	8,17E-06	8,22E-06	8,90E-06	8,40E-06
San Antonio	5,81E-06	5,93E-06	6,27E-06	6,42E-06	6,11E-06
San Diego	6,66E-06	6,08E-06	4,99E-06		5,91E-06
Dallas	4,43E-06	4,34E-06	4,14E-06	3,94E-06	4,21E-06
San José	8,86E-06	6,62E-06	7,73E-06	6,50E-06	7,43E-06
La Grande OR	4,03E-06	3,76E-06			3,89E-06
Grayson KY	3,79E-06	3,29E-06	3,04E-06	3,01E-06	3,28E-06
Promedio CAPV	4,08E-06	3,98E-06	4,11E-06	4,22E-06	4,32E-06
Promedio EU	9,73E-06	1,02E-05	1,05E-05	9,15E-06	9,38E-06
Promedio EEUU	6,85E-06	5,99E-06	6,30E-06	6,34E-06	6,36E-06

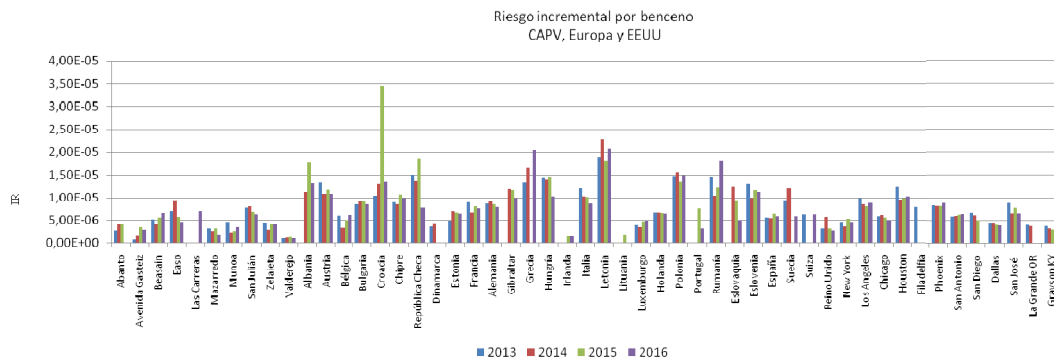


Figura 7.78. Riesgo incremental de cáncer por benceno en estaciones de la CAPV y en bases internacionales entre el 2013 y 2016

Se puede observar que esta tendencia se observa también para el último año de estudio (figura 7.79).

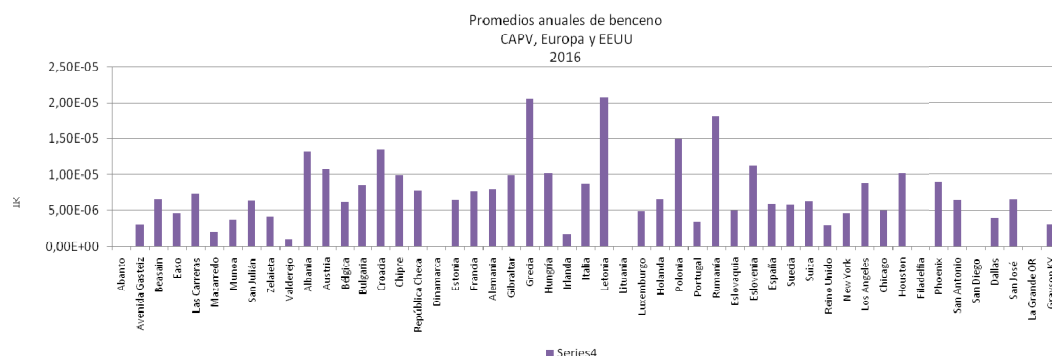


Figura 7.79: Riesgo incremental de cáncer por benceno en estaciones de la CAPV y en bases internacionales en 2016.

7.4.1.2. IR Etilbenceno

Para comparar el riesgo incremental por etilbenceno se han tenido en cuenta 2014, 2015 y 2016, ya que para el caso del 2013 solo hay datos de Valderejo para la CAPV. El promedio europeo es de $1,67 \cdot 10^{-6}$ y el de la CAPV es algo inferior, $1,36 \cdot 10^{-6}$. En este caso, el promedio de las 12 estaciones de EEUU es similar al de la CAPV ya que es $1,33 \cdot 10^{-6}$.

Tabla 7.43. Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno. Comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

IR Etilbenceno	2014	2015	2016	PROMEDIO
Avenida Gasteiz	1,65E-06	1,07E-06	6,45E-07	1,12E-06
Beasain	2,06E-06	4,13E-06	3,49E-06	3,23E-06
Easo	2,43E-06	1,75E-06	2,17E-06	2,12E-06
Mazarredo	1,09E-06	8,03E-07	5,42E-07	8,12E-07
Munoa	2,50E-07	1,15E-06	1,27E-06	8,89E-07
Zelaieta	9,21E-07	1,58E-06	1,27E-06	1,25E-06
Valderejo	8,81E-08	8,81E-08	6,61E-08	8,08E-08
Austria	8,02E-07	7,82E-07	7,65E-07	7,83E-07
Dinamarca	4,34E-07	5,80E-07	2,81E-07	4,32E-07
Alemania	9,85E-07	8,53E-07	7,73E-07	8,70E-07
Gibraltar	4,13E-06	4,77E-06	3,57E-06	4,16E-06
Grecia	1,42E-05	8,62E-06		1,14E-05
Hungría	1,19E-06	1,32E-06	1,07E-06	1,19E-06
Irlanda	7,70E-07	7,35E-07	4,92E-07	6,66E-07
Italia	1,63E-06			1,63E-06
Holanda				
Polonia	1,67E-07	1,98E-07	8,25E-08	1,49E-07

Tabla 7.43 (cont.). Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno. Comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

IR Etilbenceno	2014	2015	2016	PROMEDIO
Portugal	1,51E-06	1,64E-06	0,00E+00	1,05E-06
Eslovenia	1,28E-06	1,48E-06	1,39E-06	1,38E-06
España	1,81E-06	2,07E-06	9,25E-07	1,60E-06
Suecia	4,34E-07			4,34E-07
Reino Unido	6,33E-07	5,52E-07	6,00E-07	5,95E-07
New York	2,77E-07	5,76E-07	6,19E-07	4,91E-07
Los Ángeles	9,76E-06	4,21E-06	2,45E-06	5,47E-06
Chicago	7,05E-07	5,64E-07	5,75E-07	6,14E-07
Houston	1,31E-06	1,28E-06	1,06E-06	1,22E-06
Filadelfia				
Phoenix	1,54E-06	1,50E-06	1,79E-06	1,61E-06
San Antonio	5,51E-07	4,78E-07	5,37E-07	5,22E-07
San Diego	9,20E-07	7,95E-07		8,57E-07
Dallas	8,62E-07	7,93E-07	7,60E-07	8,05E-07
San José	1,54E-06	1,89E-06	1,73E-06	1,72E-06
La Grande OR	6,90E-07			6,90E-07
Grayson KY	2,13E-07	1,96E-07	2,09E-07	2,06E-07
Promedio CAPV	1,21E-06	1,51E-06	1,35E-06	1,36E-06
Promedio EU	2,14E-06	1,97E-06	9,05E-07	1,67E-06
Promedio EEUU	1,67E-06	1,23E-06	1,08E-06	1,33E-06

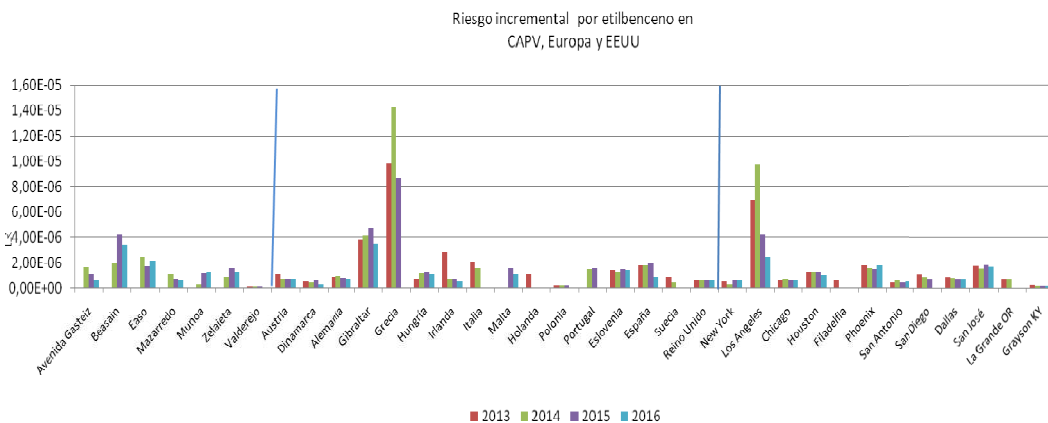


Figura 7.80. Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno en estaciones de la CAPV y en bases internacionales entre el 2013 y 2016.

Puede observarse que en 2016 los riesgos incrementales por etilbenceno en Europa se han reducido. Parte de esta disminución se debe a que Grecia, que presentaba valores elevados para el EB, no reporta en 2016. En los valores de

la CAPV no se observa este descenso, por lo que el promedio para este año es ligeramente superior al europeo y al estadounidense (figura 7.81).

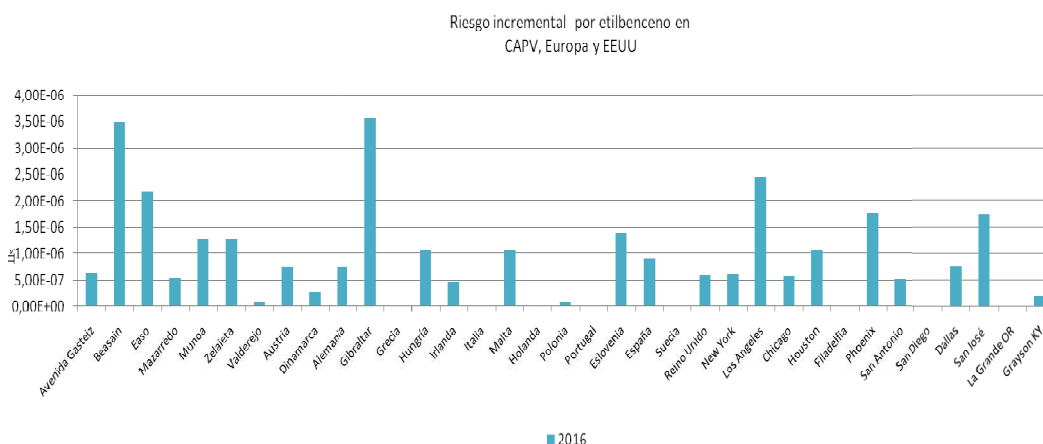


Figura 7.81. Riesgo incremental de cáncer por etilbenceno en estaciones de la CAPV y en bases internacionales en 2016.

7.4.1.3. IR Total

Se ha calculado, asimismo, el riesgo incremental total debido al benceno y al etilbenceno para los países que cuentan con promedios de ambos compuestos para 2014, 2015 y 2016.

Tabla 7.44. Riesgo incremental total de cáncer. Comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

IR total	2014	2015	2016	PROMEDIO
Avenida Gasteiz	3,44E-06	4,59E-06	3,54E-06	3,86E-06
Beasain	5,95E-06	9,66E-06	1,01E-05	8,55E-06
Easo	1,18E-05	7,44E-06	6,78E-06	8,67E-06
Mazarredo	3,67E-06	4,08E-06	2,42E-06	3,39E-06
Munoa	2,59E-06	3,72E-06	4,79E-06	3,70E-06
Zelaieta	3,89E-06	5,63E-06	5,33E-06	4,95E-06
Valderejo	1,26E-06	1,47E-06	1,04E-06	1,26E-06
Austria	1,16E-05	1,26E-05	1,16E-05	1,19E-05
Dinamarca	4,69E-06			4,69E-06
Alemania	1,00E-05	9,30E-06	8,63E-06	9,31E-06
Gibraltar	1,61E-05	1,64E-05	1,34E-05	1,53E-05
Grecia	3,06E-05			3,06E-05
Hungria	1,51E-05	1,59E-05	1,12E-05	1,41E-05
Irlanda		2,37E-06	2,04E-06	2,21E-06
Italia	1,18E-05			1,18E-05
Holanda				

Tabla 7.44 (Cont.). Riesgo incremental total de cáncer. Comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

IR total	2014	2015	2016	PROMEDIO
Polonia	1,57E-05	1,37E-05	1,50E-05	1,48E-05
Portugal		9,20E-06	3,27E-06	6,24E-06
Eslovenia	1,10E-05	1,29E-05	1,26E-05	1,22E-05
España	7,18E-06	8,48E-06	6,74E-06	7,47E-06
Suecia	1,25E-05			1,25E-05
Reino Unido	6,30E-06	3,83E-06	3,35E-06	4,49E-06
New York	3,86E-06	5,85E-06	5,16E-06	4,96E-06
Los Ángeles	1,82E-05	1,23E-05	1,11E-05	1,39E-05
Chicago	6,85E-06	6,08E-06	5,49E-06	6,14E-06
Houston	1,08E-05	1,11E-05	1,12E-05	1,10E-05
Filadelfia				
Phoenix	9,71E-06	9,72E-06	1,07E-05	1,00E-05
San Antonio	6,48E-06	6,74E-06	6,96E-06	6,73E-06
San Diego	7,00E-06	5,79E-06		6,39E-06
Dallas	5,20E-06	4,94E-06	4,69E-06	4,94E-06
San José	8,15E-06	9,62E-06	8,23E-06	8,67E-06
La Grande OR	4,45E-06			4,45E-06
Grayson KY	3,50E-06	3,24E-06	3,22E-06	3,32E-06
Promedio CAPV	4,63E-06	5,21E-06	4,83E-06	4,89E-06
Promedio EU	1,27E-05	1,05E-05	8,78E-06	1,08E-05
Promedio EEUU	7,66E-06	7,53E-06	7,42E-06	7,54E-06

El promedio EU de riesgo incremental total para lo tres años es de $1,08 \cdot 10^{-5}$, mientras que el de la CAPV es un orden de magnitud inferior, $4,89 \cdot 10^{-6}$. El promedio de riesgo incremental total de EEUU ($7,32 \cdot 10^{-6}$) es superior al de la CAPV aunque del mismo orden de magnitud.

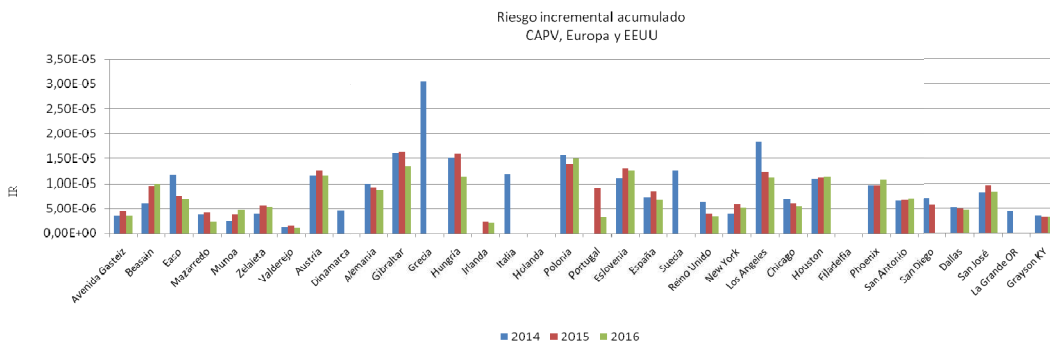


Figura 7.82. Riesgo incremental total de cáncer en estaciones de la CAPV y en bases internacionales entre el 2013 y 2016.

Esta relación se mantiene para el 2016. Aunque el riesgo incremental de la CAPV y EEUU no han tenido mucha variación para los cuatro años de estudio, sí lo ha hecho el riesgo incremental de europeos, seguramente debido a que el margen de mejorar era mayor.

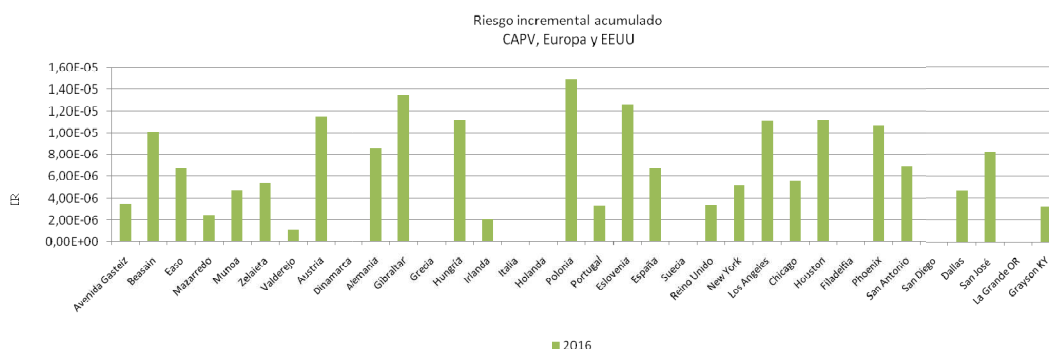


Figura 7.83. Riesgo incremental total de cáncer en estaciones de la CAPV y en bases internacionales en 2016.

7.4.2. ÍNDICE DE PELIGRO

Para el coeficiente de peligro total o índice de peligro se han tenido en consideración el benceno, etilbenceno, y tolueno. No se ha tenido en cuenta el xileno porque no se tiene claro qué isómeros o mezcla de isómeros se están midiendo en la CAPV, con lo cual carece de sentido realizar la comparación de índice de peligro con las bases internacionales.

7.4.2.1. HQ Benceno

En cuanto a HQ, cuanto menos se acerque el valor HQ a la unidad mejor es el resultado, ya que valores superiores a 1, implican que no se puede asegurar que no haya peligro por efectos no-cáncer.

El promedio de HQ por benceno de la CAPV es de $1,77 \cdot 10^{-2}$, inferior al promedio de Europa ($4,23 \cdot 10^{-1}$) y al de EEUU ($2,72 \cdot 10^{-2}$).

Tabla 7.45. Coeficiente de peligro por benceno, comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

HQ benceno	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Abanto	1,17E-02	1,67E-02	1,77E-02		1,53E-02
Avenida Gasteiz	3,00E-03	7,67E-03	1,50E-02	1,23E-02	9,50E-03
Beasain	2,20E-02	1,67E-02	2,33E-02	2,80E-02	2,25E-02
Easo	3,07E-02	4,00E-02	2,43E-02	1,97E-02	2,87E-02
Las Carreras				3,10E-02	3,10E-02
Mazarredo	1,23E-02	1,10E-02	1,40E-02	8,00E-03	1,17E-02
Munoa	2,00E-02	1,57E-02	1,10E-02	1,50E-02	1,54E-02
San Julián	3,30E-02	3,43E-02	2,97E-02	2,70E-02	3,10E-02

Tabla 7.45. (Cont.) Coeficiente de peligro por benceno, comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

HQ benceno	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Zelaieta	1,97E-02	1,27E-02	1,73E-02	1,73E-02	1,68E-02
Valderejo	4,67E-03	5,00E-03	6,00E-03	4,00E-03	4,92E-03
Albania		4,83E-02	7,63E-02	5,62E-02	6,03E-02
Austria	5,66E-02	4,61E-02	5,03E-02	4,61E-02	4,98E-02
Bélgica	2,55E-02	1,44E-02	2,09E-02	2,61E-02	2,17E-02
Bulgaria	3,59E-02	3,86E-02	3,84E-02	3,61E-02	3,73E-02
Croacia	4,40E-02	5,57E-02	1,47E-01	5,73E-02	7,61E-02
Chipre	3,80E-02	3,61E-02	4,55E-02	4,20E-02	4,04E-02
República Checa	6,42E-02	5,78E-02	7,92E-02	3,30E-02	5,86E-02
Dinamarca	1,57E-02	1,82E-02			1,70E-02
Estonia	2,03E-02	3,05E-02	2,92E-02	2,74E-02	2,68E-02
Francia	3,83E-02	2,95E-02	3,42E-02	3,26E-02	3,36E-02
Alemania	3,69E-02	3,86E-02	3,61E-02	3,36E-02	3,63E-02
Gibraltar		5,10E-02	4,98E-02	4,21E-02	4,76E-02
Grecia	5,67E-02	7,03E-02		8,76E-02	7,15E-02
Hungría	6,18E-02	5,93E-02	6,22E-02	4,34E-02	5,67E-02
Irlanda			7,00E-03	6,61E-03	6,81E-03
Italia	5,18E-02	4,36E-02	4,33E-02	3,68E-02	4,39E-02
Letonia	8,02E-02	9,78E-02	7,71E-02	8,84E-02	8,59E-02
Lituania			8,06E-03		8,06E-03
Luxemburgo	1,62E-02	1,52E-02	2,00E-02	2,05E-02	1,80E-02
Holanda	2,93E-02	2,93E-02	2,84E-02	2,77E-02	2,87E-02
Polonia	6,28E-02	6,64E-02	5,77E-02	6,36E-02	6,26E-02
Portugal			3,23E-02	1,40E-02	2,31E-02
Rumanía	6,23E-02	4,44E-02	5,24E-02	7,76E-02	5,91E-02
Eslovaquia		5,32E-02	4,00E-02	2,09E-02	3,81E-02
Eslovenia	5,53E-02	4,16E-02	4,90E-02	4,79E-02	4,84E-02
España	2,37E-02	2,29E-02	2,74E-02	2,48E-02	2,47E-02
Suecia	3,99E-02	5,17E-02		2,48E-02	3,88E-02
Suiza	2,71E-02			2,68E-02	2,70E-02
Reino Unido	1,37E-02	2,42E-02	1,40E-02	1,18E-02	1,59E-02
New York	1,92E-02	1,53E-02	2,25E-02	1,94E-02	1,91E-02
Los Ángeles	4,15E-02	3,61E-02	3,44E-02	3,72E-02	3,73E-02
Chicago	2,47E-02	2,63E-02	2,36E-02	2,10E-02	2,39E-02
Houston	5,30E-02	4,06E-02	4,18E-02	4,35E-02	4,47E-02
Filadelfia	3,37E-02				3,37E-02
Phoenix	3,55E-02	3,49E-02	3,51E-02	3,80E-02	3,59E-02
San Antonio	2,48E-02	2,54E-02	2,68E-02	2,75E-02	2,61E-02
San Diego	2,85E-02	2,60E-02	2,13E-02		2,53E-02
Dallas	1,89E-02	1,85E-02	1,77E-02	1,68E-02	1,80E-02
San José	3,79E-02	2,83E-02	3,30E-02	2,78E-02	3,17E-02

Tabla 7.45. (Cont.) Coeficiente de peligro por benceno, comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

HQ benceno	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
San José	3,79E-02	2,83E-02	3,30E-02	2,78E-02	3,17E-02
La Grande OR	1,72E-02	1,61E-02			1,66E-02
Grayson KY	1,62E-02	1,40E-02	1,30E-02	1,28E-02	1,40E-02
Promedio CAPV	1,76E-02	1,77E-02	1,76E-02	1,80E-02	1,77E-02
Promedio EU	4,16E-02	4,34E-02	4,51E-02	3,91E-02	4,23E-02
Promedio EEUU	2,93E-02	2,56E-02	2,69E-02	2,71E-02	2,72E-02

No hay HQ por benceno de estaciones de la CAPV que supere el HQ promedio de Europa.

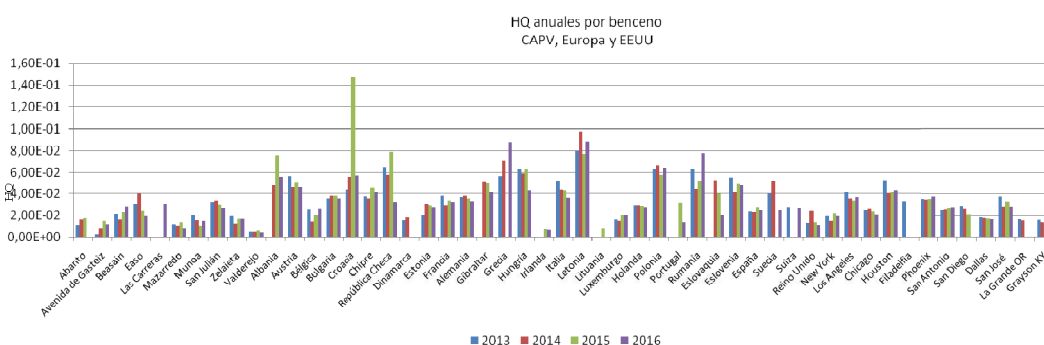


Figura 7.84 Coeficiente de peligro por benceno en estaciones de la CAPV y en bases internacionales entre el 2013 y 2016.

7.4.2.2. HQ Etilbenceno

En el caso del etilbenceno, el promedio de la CAPV ($5,46 \cdot 10^{-4}$) es ligeramente superior promedios de EEUU ($5,30 \cdot 10^{-4}$) e inferior al de Europa ($6,78 \cdot 10^{-4}$). En promedio de HQ de Beasain y de Easo se encuentran por encima de la media europea.

Tabla 7.46. Coeficiente de peligro por etilbenceno, comparación entre estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

HQ etilbenceno	2014	2015	2016	PROMEDIO
Avenida de Gasteiz	6,60E-04	4,30E-04	2,60E-04	4,50E-04
Beasain	8,20E-04	1,68E-03	1,40E-03	1,30E-03
Easo	9,70E-04	7,00E-04	8,70E-04	8,47E-04
Mazarredo	4,40E-04	3,20E-04	2,20E-04	3,27E-04
Munoa	1,00E-04	4,60E-04	5,10E-04	3,57E-04
Zelaieta	3,70E-04	6,30E-04	5,10E-04	5,03E-04
Valderejo	4,00E-05	4,00E-05	3,00E-05	3,75E-05
Austria	3,21E-04	3,13E-04	3,06E-04	3,45E-04
Dinamarca	1,74E-04	2,32E-04	1,13E-04	1,83E-04
Alemania	3,94E-04	3,41E-04	3,09E-04	3,51E-04
Gibraltar	1,65E-03	1,91E-03	1,43E-03	1,64E-03
Grecia	5,67E-03	3,45E-03		4,35E-03
Hungría	4,75E-04	5,28E-04	4,30E-04	4,35E-04
Irlanda	3,08E-04	2,94E-04	1,97E-04	4,84E-04
Italia	6,52E-04			7,49E-04
Malta		6,54E-04	4,27E-04	5,40E-04
Holanda				4,29E-04
Polonia	6,69E-05	7,94E-05	3,30E-05	6,16E-05
Portugal	6,05E-04	6,57E-04		6,31E-04
Eslovenia	5,11E-04	5,93E-04	5,57E-04	5,56E-04
España	7,23E-04	8,26E-04	3,70E-04	6,62E-04
Suecia	1,74E-04			2,61E-04
Reino Unido	2,53E-04	2,21E-04	2,40E-04	2,40E-04
New York	1,11E-04	2,31E-04	2,47E-04	1,98E-04
Los Ángeles	3,90E-03	1,68E-03	9,79E-04	2,34E-03
Chicago	2,82E-04	2,25E-04	2,30E-04	2,50E-04
Houston	5,25E-04	5,12E-04	4,24E-04	4,93E-04
Filadelfia				2,45E-04
Phoenix	6,17E-04	6,01E-04	7,15E-04	6,67E-04
San Antonio	2,20E-04	1,91E-04	2,15E-04	2,00E-04
San Diego	3,68E-04	3,18E-04		3,79E-04
Dallas	3,45E-04	3,17E-04	3,04E-04	3,34E-04
San José	6,15E-04	7,54E-04	6,94E-04	6,96E-04
La Grande OR	2,76E-04			2,75E-04
Grayson KY	8,51E-05	7,82E-05	8,37E-05	8,96E-05
Promedio CAPV	4,86E-04	6,09E-04	5,43E-04	5,46E-04
Promedio EU	8,56E-04	7,77E-04	4,01E-04	6,78E-04
Promedio EEUU	6,68E-04	4,91E-04	4,32E-04	5,30E-04

Los HQ por etilbenceno son en general varios órdenes de magnitud inferiores a los del benceno, lo cual indica que el peso del coeficiente de peligro por benceno en el índice de peligro es superior al del etilbenceno.

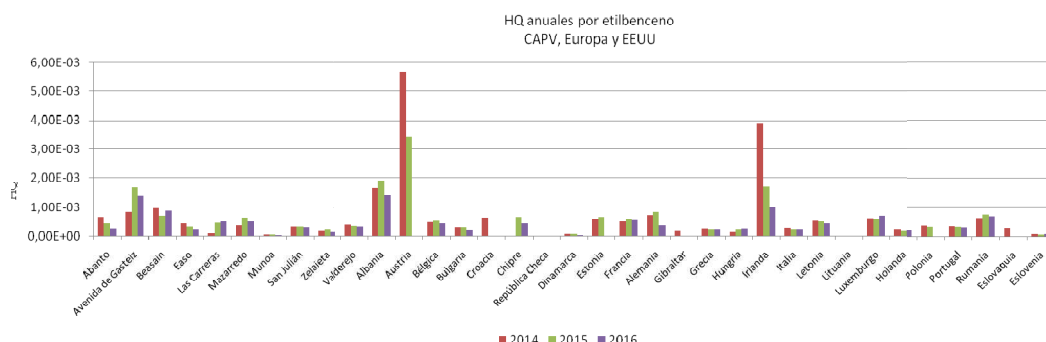


Figura 7-85. Coeficiente de peligro por etilbenceno en estaciones de la CAPV y en bases internacionales entre el 2014 y 2016.

7.4.2.3. HQ Tolueno

En el caso del tolueno se repite la misma situación el HQ de las estaciones de la CAPV ($4,28 \cdot 10^{-4}$) se encuentra entre los de EEUU ($3,72 \cdot 10^{-4}$) y el de Europa ($5,71 \cdot 10^{-4}$). Al igual que en el caso del etilbenceno el HQ por tolueno es varios órdenes de magnitud inferior al del benceno. En este caso también, Beasain y Easo se encuentran por encima de la media europea.

Tabla 7.47. Coeficiente de peligro por tolueno, comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

HQ tolueno	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Abanto	2,78E-04	4,24E-04	4,04E-04		3,69E-04
Avenida Gasteiz	1,88E-04	3,48E-04	4,58E-04	2,76E-04	3,18E-04
Beasain	8,86E-04	5,00E-04	8,48E-04	5,32E-04	6,92E-04
Easo	6,88E-04	9,32E-04	9,50E-04	7,92E-04	8,41E-04
Las Carreras				4,60E-04	4,60E-04
Mazarredo	4,32E-04	5,98E-04	4,44E-04	3,02E-04	4,44E-04
Munoa	2,32E-04	2,14E-04	3,74E-04	4,54E-04	3,19E-04
San Julián	2,66E-04	2,30E-04	4,20E-04	4,00E-04	3,29E-04
Zelaieta	5,08E-04	4,22E-04	5,94E-04	5,04E-04	5,07E-04
Valderejo	2,68E-05	4,05E-05	4,28E-05	3,21E-05	3,56E-05
Austria	1,99E-04	1,71E-04	1,68E-04	2,09E-04	1,87E-04
Bulgaria	1,79E-04	2,29E-04	2,61E-04	3,72E-04	2,60E-04
Dinamarca	2,20E-04	1,87E-04	1,56E-04	1,27E-04	1,73E-04
Alemania	4,59E-04	4,37E-04	4,70E-04	4,26E-04	4,48E-04
Gibraltar	9,68E-04	8,98E-04	9,78E-04	6,57E-04	8,75E-04
Grecia	1,74E-03	1,63E-03	4,39E-03		2,59E-03
Hungría	2,88E-04	3,79E-04	2,61E-04	3,37E-04	3,16E-04

Tabla 7.47. (cont.) Coeficiente de peligro por tolueno, comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

HQ tolueno	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Irlanda	4,62E-04	1,17E-04	6,60E-05	6,63E-05	1,78E-04
Italia	9,64E-04	9,10E-04			9,37E-04
Letonia	2,55E-03	1,61E-03	1,99E-03	2,06E-03	2,05E-03
Lituania	1,89E-05				1,89E-05
Luxemburgo	3,55E-04	3,85E-04	3,92E-04	3,74E-04	3,77E-04
Malta	5,76E-04	4,37E-05	5,72E-04	4,32E-04	4,06E-04
Holanda	3,80E-04	3,90E-04	3,67E-04	4,11E-04	3,87E-04
Polonia	9,88E-05	9,88E-05	9,16E-05	4,08E-05	8,25E-05
Portugal		7,39E-04	1,38E-03		1,06E-03
Eslovenia	5,86E-04	4,63E-04	5,40E-04	4,95E-04	5,21E-04
España	4,51E-04	3,77E-04	4,19E-04	4,23E-04	4,17E-04
Suecia	1,19E-04	1,88E-04		2,84E-04	1,97E-04
Suiza	2,06E-04			3,58E-04	2,82E-04
Reino Unido	2,46E-04	2,48E-04	2,19E-04	2,30E-04	2,36E-04
New York	2,53E-04	1,69E-04	3,05E-04	2,67E-04	2,48E-04
Los Ángeles	7,61E-04	6,49E-04	6,23E-04	5,56E-04	6,48E-04
Chicago	3,09E-04	3,11E-04	2,56E-04	2,62E-04	2,84E-04
Houston	5,50E-04	3,86E-04	3,76E-04	3,87E-04	4,25E-04
Filadelfia	3,53E-04				3,53E-04
Phoenix	8,01E-04	7,02E-04	7,04E-04	8,06E-04	7,53E-04
San Antonio	2,83E-04	2,19E-04	2,62E-04	2,88E-04	2,63E-04
San Diego	3,77E-04	3,23E-04	2,61E-04		3,21E-04
Dallas	3,03E-04	2,21E-04	2,50E-04	2,40E-04	2,54E-04
San José					
La Grande OR	5,66E-04	3,48E-04			4,57E-04
Grayson KY	7,73E-05	8,02E-05	7,64E-05	9,24E-05	8,16E-05
Promedio CAPV	3,89E-04	4,12E-04	5,04E-04	4,11E-04	4,28E-04
Promedio Europa	5,53E-04	5,00E-04	7,48E-04	4,30E-04	5,71E-04
Promedio EEUU	4,21E-04	3,41E-04	3,46E-04	3,62E-04	3,72E-04

7.4.2.4. HI

Se ha calculado este indicador como suma de los HQ de benceno, etilbenceno y tolueno, para aquellas estaciones para las que había datos de estos tres contaminantes, ya que en caso contrario se estarían comparado HI distintos.

En este caso, teniendo en cuenta que el peso principal en el índice de peligro lo tiene el benceno, el promedio de la CAPV ($1,64 \cdot 10^{-2}$) es inferior al de EEUU ($2,71 \cdot 10^{-2}$) y al de Europa ($4,06 \cdot 10^{-2}$). En este caso ninguna de las estaciones supera la media europea.

Capítulo 7. Análisis de riesgo e impacto en salud

Tabla 7.48. Coeficiente de peligro total o índice de peligro, comparación estaciones CAPV con bases de datos internacionales.

HI	2014	2015	2016	PROMEDIO
Avenida de Gasteiz	8,67E-03	1,59E-02	1,29E-02	1,25E-02
Beasain	1,80E-02	2,59E-02	2,99E-02	2,46E-02
Easo	4,19E-02	2,60E-02	2,13E-02	2,97E-02
Mazarredo	1,20E-02	1,48E-02	8,52E-03	1,18E-02
Munoa	1,60E-02	1,18E-02	1,60E-02	1,46E-02
Zelaieta	1,35E-02	1,86E-02	1,83E-02	1,68E-02
Valderejo	5,08E-03	6,08E-03	4,06E-03	5,08E-03
Austria	4,66E-02	5,08E-02	4,66E-02	4,80E-02
Dinamarca	1,86E-02			1,86E-02
Alemania	3,94E-02	3,69E-02	3,43E-02	3,69E-02
Gibraltar	5,35E-02	5,26E-02	4,41E-02	5,01E-02
Grecia	7,76E-02			7,76E-02
Hungría	6,01E-02	6,30E-02	4,42E-02	5,58E-02
Irlanda		7,36E-03	6,87E-03	7,12E-03
Italia	4,52E-02			4,52E-02
Holanda				
Polonia	6,65E-02	5,78E-02	6,37E-02	6,27E-02
Portugal		3,43E-02		3,43E-02
Eslovenia	4,26E-02	5,01E-02	4,90E-02	4,72E-02
España	2,40E-02	2,87E-02	2,56E-02	2,61E-02
Suecia	5,21E-02			5,21E-02
Reino Unido	2,47E-02	1,44E-02	1,22E-02	1,71E-02
New York	1,56E-02	2,31E-02	1,99E-02	1,95E-02
Los Ángeles	4,06E-02	3,67E-02	3,87E-02	3,87E-02
Chicago	2,69E-02	2,40E-02	2,15E-02	2,41E-02
Houston	4,16E-02	4,27E-02	4,43E-02	4,29E-02
Filadelfia				
Phoenix	3,62E-02	3,64E-02	3,95E-02	3,74E-02
San Antonio	2,58E-02	2,72E-02	2,80E-02	2,70E-02
San Diego	2,67E-02	2,19E-02		2,43E-02
Dallas	1,91E-02	1,83E-02	1,74E-02	1,82E-02
San José				
La Grande OR	1,67E-02			1,67E-02
Grayson KY	1,42E-02	1,32E-02	1,30E-02	1,35E-02
Promedio CAPV	1,64E-02	1,70E-02	1,59E-02	1,64E-02
Promedio EU	4,59E-02	3,96E-02	3,63E-02	4,06E-02
Promedio EEUU	2,63E-02	2,71E-02	2,78E-02	2,71E-02

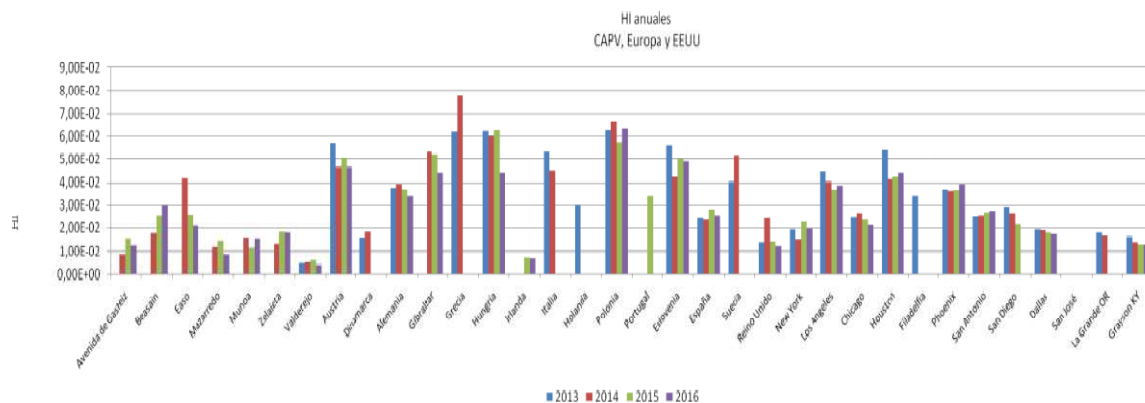


Figura 7.86. Índice de peligro por benceno, etilbenceno y tolueno en estaciones de la CAPV y en bases internacionales entre el 2014 y 2016.

7.5. COMPARACIÓN CON DATOS DE BIBLIOGRAFIA

En los últimos años se han publicado numerosos estudios en los que se calculan los riesgos en salud derivados de COV. Algunos de ellos hacen referencia a concentraciones en aire ambiente, otros a concentraciones interiores y algunos realizan estudios de exposición en distintos microambientes. Asimismo, se han estudiado el impacto de determinados tipos de actividades, como pueden ser actividades extractivas de derivados del petróleo, cercanía a plantas petroquímicas o en grandes metrópolis urbanas.

En la bibliografía existen numerosos estudios realizados en China, Hong Kong y Corea del Sur (Zhang et al., 2012, 2017, Jo et al, 2011), en la que las concentraciones son en general superiores a las de las concentraciones medidas en la CAPV ya bien sea de la Red de Control de calidad de aire como de las campañas de mediciones salvo alguna pequeña excepción. Una de estas excepciones es la del etilbenceno y el *m&p*-xileno para la primera campaña de Lemoa. La otra excepción son los valores de *n*-hexano que tienden a ser superiores en varias campañas (Donostia, San Julián y las Carreras).

En relación a los valores de estudios en países en vía de desarrollo como la India (Masih et al, 2016), sucede lo mismo, los valores son superiores a los registrados en nuestras estaciones y campañas.

En el caso del naftaleno, los valores descritos (Jo et al., 2011) son también en general, superiores que los de las campañas de la CAPV, salvo por el caso de las dos campañas de Munoa y la primera campaña de Las Carreras.

Estudios realizados en Canadá indican niveles similares, aunque algo inferiores a los de la CAPV (Khanchi et al., 2015).

En Norteamérica, los valores son superiores a los encontrados en la CAPV para casi todos los contaminantes y campañas, salvo para el etilbenceno en el que existen campañas con valores superiores a los del estudio RIOPA (Su et al., 2013) para algunas campañas de Las Carreras y para Lemoa.

Capítulo 7. Análisis de riesgo e impacto en salud

Tabla 7.49. Valores de concentraciones promedio, índice de riesgo y coeficiente de peligro en bibliografía.

Contaminante	Concentración media anual ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Exposición diaria $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{día})^{-1}$	HQ	ITCLR (integrated lifetime cancer risk)/IUR	Puntos de muestreo	Referencia
Formaldehído		2,03E-03	3,3E+00	9,11E-05	Ciudad de Pekin (a 20 m de nivel del suelo)	Zhang et al., 2012
Benceno		1,45E-03	1,57E-01	1,84E-05		
Tolueno		2,93E-03	2,39E-02	4,19E-05		
Etilbenceno		1,01E-03	3,29E-03			
m&p-Xileno		1,73E-03	8,06E-03			
o-Xileno		7,58E-04	3,53E-03	<i>ITCLR</i>		
Benceno residencial	7,13		2,4E-01	4,6E-06	Norte de India	Masih et al., 2016
Benceno tráfico	11,4		5,3E-01	1,0E-06		
Benceno industrial	15,82		9,7E-01	1,9E-05		
Tolueno residencial	19,5		9,7E-03			
Tolueno tráfico	38,6		3,9E-03			
Tolueno industrial	33,0		6,6E-03			
Etilbenceno residencial	5,1		1,4E-04	4,6E-06		
Etilbenceno tráfico	3,43		8,2E-05	3,2E-07		
Etilbenceno industrial	1,18		2,8E-05			
Xileno residencia	5,9		1,4E-04			
Xileno tráfico	3,0		7,2E-05	<i>ITCLR</i>		
Xileno industrial						
Naftaleno fuera de apartamentos viejos	0,41				Corea del Sur	Jo et al., 2011
Naftaleno fuera de apartamentos nuevos	0,47					
Benceno fuera de apartamentos nuevos	4,6					
Benceno fuera de apartamentos nuevos	4,5					
Benceno	0,85			5 Unit Risk * (IRIS)	Windsor Canadá	Khanchi et al., 2015
1,3-Butadieno	0,55			30		
Tetracloruro de carbono	0,59					
Etilbenceno	0,352					
Naftaleno	0,106					
Estireno	0,041					
Tetracloroetileno	0,205			0,26		
Benceno	2,13				Estudio Riopa, ciudades en EEUU	Su et al., 2013
Tolueno	6,78					
Etilbenceno	1,22					
M&p-xileno	3,47					
o-xileno	1,40					
estireno	0,49					
Tricloroetileno	0,28					
Tetracloroetileno	0,95					
Tetracloruro de carbono	0,66					

Tabla 7.49 (Cont.). Valores de concentraciones promedio, índice de riesgo y coeficiente de peligro en bibliografía.

Contaminante	Concentración media anual ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Exposición diaria $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{día})^{-1}$	HQ	ITCLR (integrated lifetime cancer risk)/IUR	Puntos de muestreo	Referencia
Benceno Primavera, verano, otoño invierno	4,09 \pm 3,25		1,26E-02 1,12E-02 2,43E-02 3,58E-02	2,94E-06 2,61E-06 5,68E-06		
1,3-butadieno Primavera, verano, otoño invierno	0,30 \pm 0,24		2,22E-02 1,75E-02 4,42E-05 8,14E-03	1,33E-06 1,05E-06 2,65E-06 4,89E-07		
Tetracloroetileno Primavera, verano, otoño invierno	1,82 \pm 2,72		4,68E-03 2,18E-03 2,62E-03 1,84E-02	4,87E-08 2,27E-08 2,72 E-08 1,92E-07		
Tetracloruro de carbono Primavera, verano, otoño invierno	1,84 \pm 1,44		8,23E-02 2,16E-02	4,94E-10 1,3E-09		
tricloroetileno Primavera, verano, otoño invierno	1,84 \pm 1,44		4,85E-02 9,70E-02 2,13E-01 2,05E-01	3,98E-07 7,95E-07 1,74E-06 1,68E-06	Área Urbana de Pekín	Zhang et al, 2017
n-hexano	1,61 \pm 1,10		2,93E-04 2,27E-04 5,57E-04 3,36E-04			
Tolueno	6,10 \pm 4,27		2,23E-04 9,46E-05 2,87E-04 1,48E-04			
m&p-xileno	5,57 \pm 4,41		1,55E-03 2,19E-04 4,58E-03 1,32E-03			
o-xileno	1,24 \pm 1,67		4,52E-03 5,47E-03 1,38E-02 1,04E-02			
estireno	0,72 \pm 0,75		5,54E-05 1,96E-04 1,27E-04 6,491,04			

7.6. RELACIÓN DE RIESGO INCREMENTAL CON POBLACIÓN

Tanto estas estimaciones de riesgo como las realizadas anteriormente no pueden ser consideradas como ratios esperados de enfermedad, debido a la incertidumbre asociada a los procesos de evaluación de riesgo, por lo que representan estimaciones de riesgo potencial y pueden ser utilizados como métrica para realizar comparaciones.

7.6.1. IR por número de habitantes

Para visualizar con mayor claridad los resultados en cuanto a riesgo incremental, se ha utilizado el sistema de NMP (NMP, 2015) en los que se expresa el número de casos esperables por millón de habitantes si estuvieran toda la vida (70 años) expuestos a esas concentraciones.

Para el caso del benceno, la estación en la que existe más riesgo incremental por millón de habitantes para toda una vida, es Las Carreras con un incremento de 7,22 por millón de habitantes. Aun así está por debajo de la media de los países de la comunidad europea (Tabla 7.50).

Tabla 7.50. Riesgo incremental de cáncer durante toda una vida (70 años) por 1.000.000 de habitantes debido al benceno.

IR benceno por millón de habitantes (para 70 años)	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Letonia	18,77	22,88	18,05	20,69	20,10
Croacia	10,30	13,04	34,50	13,40	17,81
Grecia	13,26	16,44		20,49	16,73
Polonia	14,69	15,53	13,50	14,88	14,65
Albania		11,30	17,85	13,15	14,10
Rumanía	14,57	10,38	12,25	18,16	13,84
República Checa	15,03	13,53	18,54	7,72	13,71
Hungría	14,46	13,87	14,56	10,16	13,26
Austria	13,25	10,79	11,78	10,79	11,65
Eslovenia	12,93	9,74	11,46	11,21	11,34
Gibraltar		11,93	11,64	9,84	11,14
Houston	12,41	9,51	9,79	10,17	10,47
Italia	12,11	10,21	10,13	8,61	10,27
Chipre	8,88	8,46	10,66	9,82	9,46
Suecia	9,34	12,10		5,80	9,08
Eslovaquia		12,46	9,37	4,89	8,91
Los Ángeles	9,71	8,44	8,04	8,69	8,72
Bulgaria	8,41	9,03	8,98	8,45	8,72
Alemania	8,63	9,02	8,45	7,85	8,49
Phoenix	8,30	8,17	8,22	8,90	8,40
Filadelfia	7,88				7,88
Francia	8,96	6,90	8,01	7,62	7,87
San José	8,86	6,62	7,73	6,50	7,43
San Julián	7,79	8,00	6,95	6,34	7,27
Las Carreras				7,22	7,22
Holanda	6,85	6,86	6,65	6,48	6,71
Easo	7,19	9,35	5,71	4,58	6,71
Suiza	6,35			6,26	6,31

Tabla 7.50. (cont.) Riesgo incremental de cáncer durante toda una vida (70 años) por 1.000.000 de habitantes debido al benceno.

IR benceno por millón de habitantes (para 70 años)	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Estonia	4,75	7,14	6,82	6,40	6,28
San Antonio	5,81	5,93	6,27	6,42	6,11
San Diego	6,66	6,08	4,99	0,00	5,91
España	5,54	5,37	6,42	5,81	5,78
Chicago	5,77	6,15	5,51	4,91	5,59
Portugal			7,56	3,27	5,41
Beasain	5,16	3,88	5,49	6,54	5,27
Bélgica	5,96	3,36	4,90	6,12	5,08
New York	4,50	3,58	5,27	4,54	4,47
Dallas	4,43	4,34	4,14	3,94	4,21
Luxemburgo	3,79	3,56	4,69	4,79	4,21
Dinamarca	3,68	4,26			3,97
La Grande OR	4,03	3,76			3,89
Zelaieta	4,37	2,85	4,02	4,06	3,82
Reino Unido	3,20	5,67	3,27	2,75	3,72
Abanto	2,74	3,91	4,14		3,60
Grayson KY	3,79	3,29	3,04	3,01	3,28
Munoa	4,53	2,36	2,57	3,51	3,24
Mazarredo	3,19	2,57	3,25	1,85	2,72
Avenida Gasteiz	0,70	1,78	3,48	2,88	2,21
Lituania			1,89		1,89
Irlanda			1,64	1,55	1,59
Valderejo	1,06	1,16	1,37	0,96	1,14

Hay que subrayar que al comparar ciudades con países la comparación no es equitativa ya que en el promedio de países se incluyen estaciones que pueden tener niveles de contaminación bajos con otros que pueden tener niveles altos. La mayoría de las estaciones de la CAPV se encuentran a la cola de la distribución (figura 7.87).

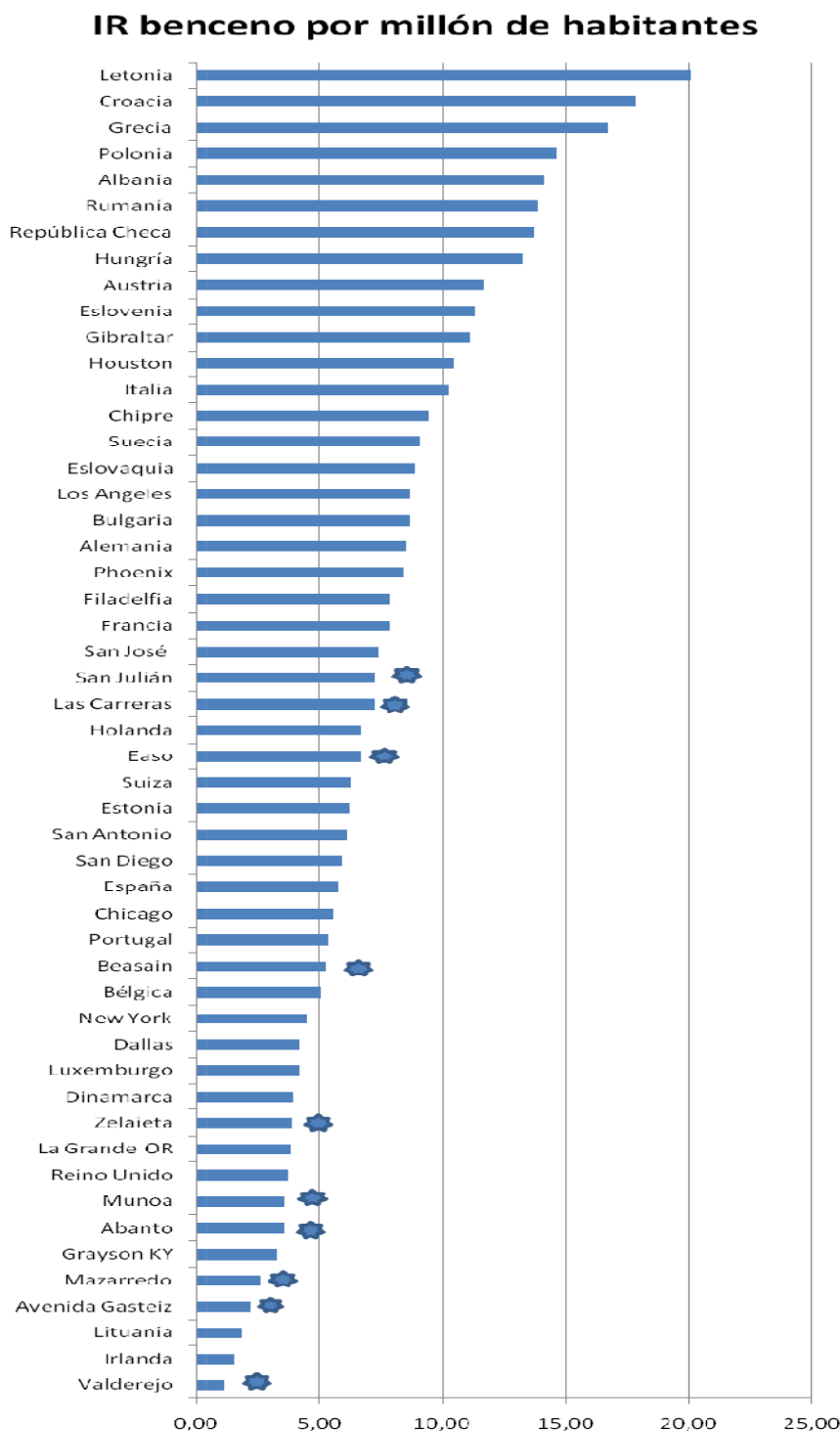


Figura 7.87. Clasificación de IR promedio por benceno por millón de habitantes de estaciones de la CAPV, países europeos y capitales de EEUU entre 2013 y 2016.

En el caso del IR por etilbenceno la estación de Beasain estaría en cuarto lugar, seguido por Easo. El resto de estaciones también tiene una posición más elevada que en el caso del benceno a excepción de Valderejo (tabla 7.51. y figura 7.88).

Tabla 7.51. Riesgo incremental de cáncer durante toda una vida (70 años) por 1.000.000 de habitantes debido al etilbenceno.

IR etilbenceno por millón de habitantes (para 70 años)	2013	2014	2015	2016	PROMEDIO
Grecia	9,81	14,19	8,62		10,87
Los Ángeles	7,00	9,76	4,21	2,45	5,85
Gibraltar	3,89	4,13	4,77	3,57	4,09
Beasain		2,06	4,13	3,49	3,23
Easo		2,43	1,75	2,17	2,12
Italia	2,11	1,63			1,87
San José	1,81	1,54	1,89	1,73	1,74
Phoenix	1,84	1,54	1,50	1,79	1,67
España	1,82	1,81	2,07	0,93	1,66
Portugal	0,00	1,51	1,64		1,58
Eslovenia	1,41	1,28	1,48	1,39	1,39
Malta			1,63	1,07	1,35
Zelaieta		0,92	1,58	1,27	1,25
Houston	1,28	1,31	1,28	1,06	1,23
Irlanda	2,85	0,77	0,74	0,49	1,21
Avenida Gasteiz		1,65	1,07	0,65	1,12
Hungría	0,76	1,19	1,32	1,07	1,09
Holanda	1,07				1,07
San Diego	1,13	0,92	0,79	0,00	0,95
Munoa	0,00	0,25	1,15	1,27	0,89
Alemania	0,90	0,99	0,85	0,77	0,88
Austria	1,10	0,80	0,78	0,76	0,86
Dallas	0,92	0,86	0,79	0,76	0,83
Mazarredo		1,09	0,80	0,54	0,81
La Grande OR	0,68	0,69			0,69
Suecia	0,87	0,43			0,65
Chicago	0,66	0,70	0,56	0,57	0,62
Filadelfia	0,61				0,61
Reino Unido	0,62	0,63	0,55	0,60	0,60
San Antonio	0,43	0,55	0,48	0,54	0,50
New York	0,51	0,28	0,58	0,62	0,49
Dinamarca	0,54	0,43	0,58	0,28	0,46
Grayson KY	0,28	0,21	0,20	0,21	0,22
Polonia	0,17	0,17	0,20	0,08	0,15
Valderejo	0,09	0,09	0,09	0,07	0,08

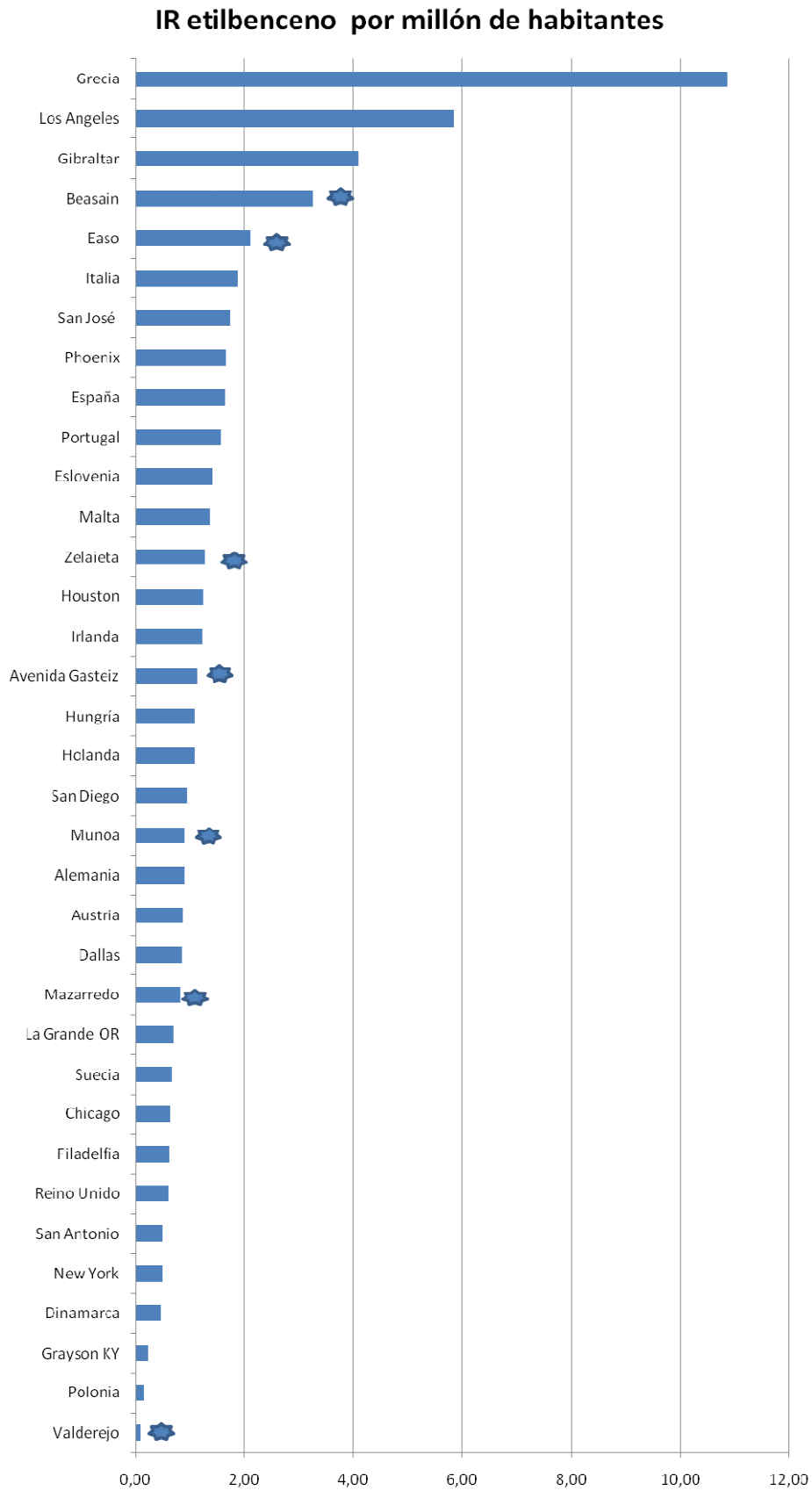


Figura 7.88. Clasificación de IR promedio por etilbenceno por millón de habitantes de estaciones de la CAPV, países europeos y capitales de EEUU entre 2013 y 2016.

Para el cálculo del IR total de benceno y etilbenceno, solo se han tenido en cuenta las estaciones y años con promedios para estos dos contaminantes. De las estaciones de la CAPV, Easo se encuentra en primer lugar, debido al elevado promedio de benceno de 2014. En este caso es de esperar un incremento de casos de cáncer de 8,66 en un millón de habitantes durante toda la vida debido a estos dos contaminantes, ligeramente por encima del promedio para las ciudades de EEUU (7,54 por millón), pero por debajo del promedio europeo (10,8 por millón).

Tabla 7.52. Riesgo incremental de cáncer durante toda una vida (70 años) por 1.000.000 de habitantes debido al benceno y etilbenceno.

IR total	2014	2015	2016	PROMEDIO
Grecia	30,63			30,63
Gibraltar	16,06	16,42	13,41	15,30
Polonia	15,70	13,69	14,96	14,78
Hungría	15,06	15,88	11,23	14,06
Los Ángeles	18,20	12,25	11,14	13,86
Suecia	12,53			12,53
Eslovenia	11,02	12,95	12,60	12,19
Austria	11,59	12,56	11,56	11,90
Italia	11,84			11,84
Houston	10,82	11,07	11,23	11,04
Phoenix	9,71	9,72	10,68	10,04
Alemania	10,01	9,30	8,63	9,31
San José	8,15	9,62	8,23	8,67
Easo	11,78	7,46	6,75	8,66
Beasain	5,93	9,62	10,03	8,53
España	7,18	8,48	6,74	7,47
San Antonio	6,48	6,74	6,96	6,73
San Diego	7,00	5,79		6,39
Portugal		9,20	3,27	6,24
Chicago	6,85	6,08	5,49	6,14
New York	3,86	5,85	5,16	4,96
Dallas	5,20	4,94	4,69	4,94
Zelaieta	3,77	5,60	5,32	4,90
Dinamarca	4,69			4,69
Reino Unido	6,30	3,83	3,35	4,49
La Grande OR	4,45			4,45
Avenida Gasteiz	3,43	4,55	3,53	3,84
Munoa	2,61	3,72	4,78	3,70
Mazarredo	3,66	4,05	2,40	3,37
Grayson KY	3,50	3,24	3,22	3,32
Irlanda		2,37	2,04	2,21
Valderejo	1,25	1,45	1,03	1,24

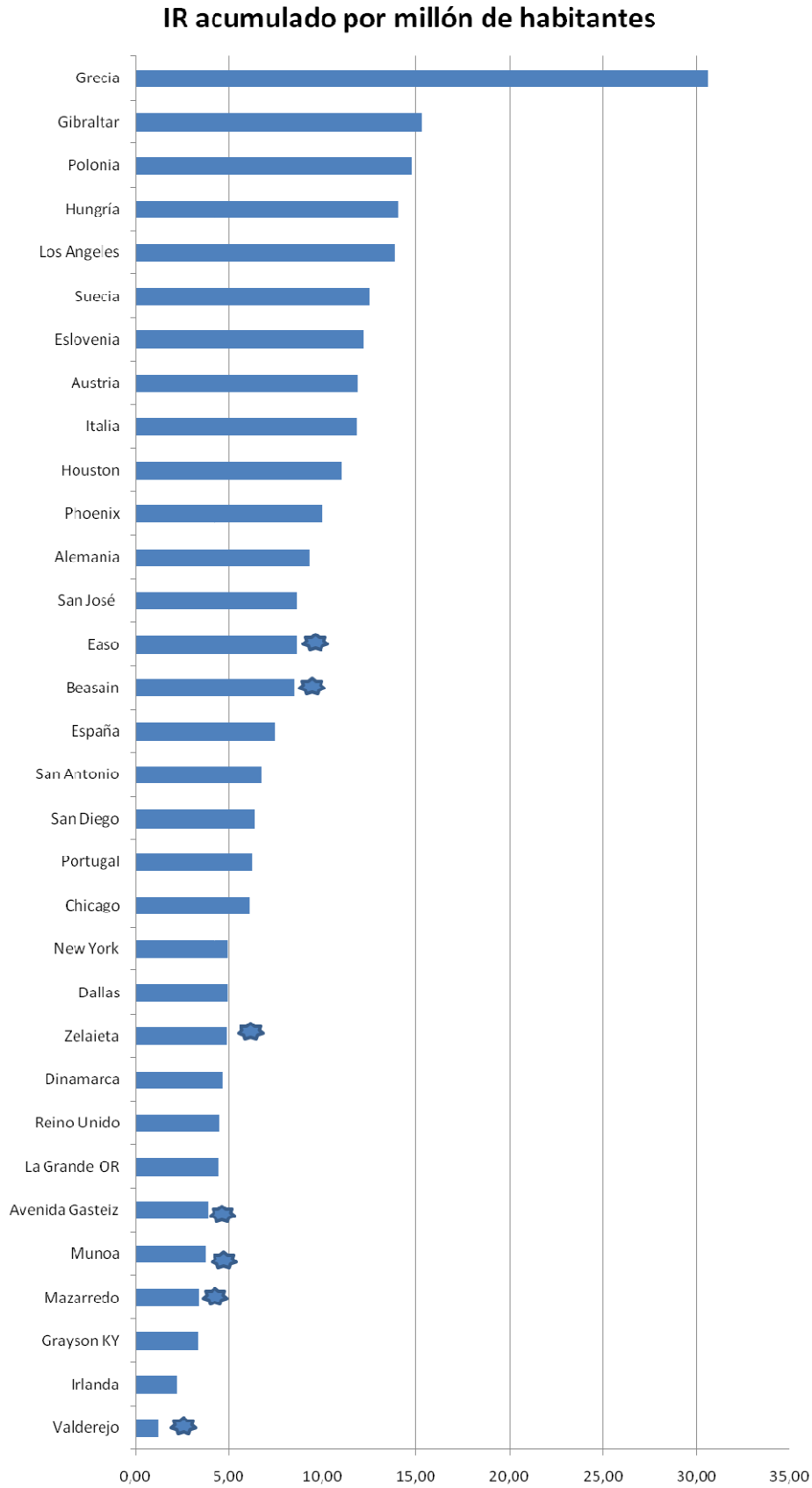


Figura 7.89. Clasificación de IR promedio por benceno y etilbenceno por millón de habitantes de estaciones de la CAPV, países europeos y capitales de EEUU entre 2013 y 2016.

Teniendo en cuenta la población a la que representan las estaciones, el incremento de casos de riesgo de cáncer que es de esperar para una vida de exposición a estas concentraciones es mayor en aquellos municipios con más habitantes, como era de prever. En las capitales es donde más población hay y por tanto el valor es más elevado. El mayor valor es en Easo tanto para el benceno como para el etilbenceno. No se ha realizado sumatorio para Las Carreras y San Julián porque en estas estaciones no se miden etilbenceno.

Tabla 7.53. Riesgo incremental total de cáncer por municipio debido al benceno y etilbenceno

IR por municipio	Benceno	Etilbenceno	TOTAL
Abanto	0,03		
Avenida Gasteiz	0,54	0,27	0,81
Beasain	0,07	0,05	0,12
Easo	1,25	0,39	1,64
Las Carreras	0,07		
Mazarredo	0,94	0,28	1,22
Munoa	0,32	0,09	0,41
San Julián	0,06		
Zelaieta	0,07	0,02	0,10
Valderejo	0,00	0,00	0,00

Aunque no se puede considerar que con la caracterización de estas poblaciones se pueda tener una estimación muy precisa del impacto que puede suponer para la CAPV por el riesgo incremental por benceno y etilbenceno, se ha realizado el ejercicio de extrapolar a toda la población. Así, teniendo en cuenta la población del 2016, se obtendría el resultado de que puede existir un incremento de riesgo de cáncer de 11,82 casos para un periodo de 70 años, de los cuales 8,87 serían debidos al benceno y 2,95 debidos al etilbenceno. A estos números habría que sumar el riesgo incremental debido a otros contaminantes muy importantes tales como el naftaleno, 1,3-butadieno y formaldehído. Si se utilizan los factores IUR de OEHA para el cálculo, el resultado es que se podría esperar un incremento de 31,81 casos en 70 años, de los cuales 28,86 serían debidos a benceno y 2,95 debidos al etilbenceno.

7.6.2. INDICADOR MEDIO DE EXPOSICIÓN ANUAL

El Real Decreto 102/2011 utiliza el concepto de indicador medio de exposición (IME) anual para determinar la relación de un año en relación al trienal. Lo hace en referencia a PM_{2,5} y lo define como “el nivel medio, determinado a partir de las mediciones efectuadas en ubicaciones de fondo urbano de todo el territorio nacional, que refleja la exposición de la población”.

Así, el IME se calcula como la concentración media móvil trienal de partículas PM_{2,5}, ponderada con la población en todos los puntos de muestreo establecidos a tal fin. A modo de ejemplo, el IME para el año 2016 será la media de los indicadores de los años 2014, 2015 y 2016.

Para calcular el indicador anual utiliza la fórmula:

$$\text{INDICADOR MEDIO DE EXPOSICION ANUAL} = \frac{\sum (\text{concentración PM}_{2,5} * \text{población})}{\sum \text{población}}$$

Se ha aplicado esta misma metodología para el caso de los BTEX de las estaciones de la Red de Calidad de la CAPV. Se ha considerado que cada estación es representativa del número de habitantes del municipio en el que está ubicada la estación.

Como hacen falta 3 años de datos para calcular el IME se han podido calcular solo el del 2015 y 2016 para el benceno, tolueno y xileno y solo 2016 para el etilbenceno. Como se puede observar en la tabla 7.54 y figura 7.90., los datos que se obtienen son muy similares para los dos IME.

Tabla 7.54. Indicador medio de exposición 2015 y 2016 para BTEX.

	BENCENO	ETILBENCENO	TOLUENO	XILENOS
IME 2015	0,48		2,50	1,25
IME 2016	0,45	0,50	2,52	1,29

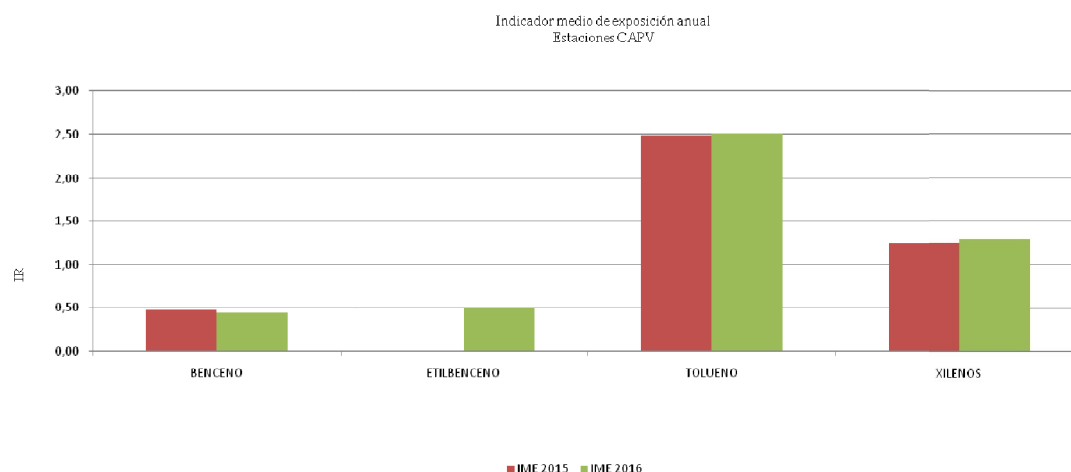


Figura 7.90. Indicador medio de exposición 2015 y 2016 en estaciones de la CAPV.

Con el indicador medio de exposición se ha calculado el riesgo incremental del benceno y del etilbenceno, así como el total. En todos los casos se encuentra en el orden de 10⁻⁶, por lo tanto de riesgo despreciable. No se pueden comparar los dos años de IME ya que solo existe este índice para el 2016 para el etilbenceno.

Tabla 7.55. Riesgo incremental calculado a partir de los indicadores medios de exposición 2015 y 2016 en estaciones de la CAPV con IUR de IRIS (USEPA).

	BENCENO	ETILBENCENO	IR TOTAL
IR IME 2015	3,72E-06		
IR IME 2016	3,54E-06	1,24E-06	4,78E-06

No obstante, si utilizáramos el IUR para el benceno de OEHHA, el riesgo incremental sube a riesgo aceptable, incluso si solo tenemos en cuenta el benceno.

Tabla 7.56. Riesgo incremental calculado a partir de los indicadores medios de exposición 2015 y 2016 en estaciones de la CAPV con factores de OEHHA

	IR BENCENO	ETILBENCENO	IR TOTAL
IR IME 2015	1,38E-05		
IR IME 2016	1,32E-05	1,24E-06	1,44E-05

En cuanto al coeficiente de peligro, se ha calculado el mismo a partir del benceno, etilbenceno, tolueno y xileno. En este caso comparando los índices de peligro (sin tener en cuenta el etilbenceno) se ve una ligera disminución. De todas formas, los valores se encuentran muy por debajo del valor 1 de peligro para la salud.

Tabla 7.57. Coeficiente de peligro calculado a partir de los indicadores medios de exposición 2015 y 2016 en estaciones de la CAPV.

	BENCENO	ETILBENCENO	TOLUENO	XILENOS	HI total salvo EB
HQ IME 2015	1,63E-02		5,00E-04	1,25E-02	2,93E-02
HQ IME 2016	1,30E-02	4,96E-04	5,04E-04	1,29E-02	2,64E-02

Sería interesante disponer de series más largas de datos para poder estudiar la tendencia de este indicador.

CAPÍTULO 8.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

8.1. CONCLUSIONES

Para la estimación de los efectos en la salud humana debidos a Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) en ambientes exteriores, se ha trabajado con datos propios del Grupo de Investigación Atmosférica de la UPV/EHU, con datos de las estaciones fijas y móviles de la Red de Control de Calidad del Aire de la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV), de la red de la Unión Europea y de la red de Estados Unidos. El periodo de estudio considerado corresponde a los años 2013 a 2016, ambos incluidos. Se ha realizado un análisis preliminar y validación de los registros de la CAPV, y después se han comparado los datos obtenidos con datos de otras estaciones, tanto europeas como de Estados Unidos. Asimismo, se han aplicado procedimientos de correlación propuestos en la bibliografía, con el fin de inferir concentraciones de determinados contaminantes a partir de otros que se miden habitualmente en la red. Por último, se ha calculado y analizado el riesgo incremental para los efectos cáncer y los coeficientes de peligro para los efectos no cáncer en la ciudadanía, a partir de datos de Compuestos Orgánicos Volátiles medidos en la CAPV. Los resultados se han comparado con los resultados de las bases internacionales.

Se ha constatado que:

- Existe gran variedad en las metodologías de medición de COV de las distintas agencias, aunque la metodología que más se utiliza es la de espectrometría de masas, ya que es una tecnología de medición muy eficaz. No obstante, presenta limitaciones para el caso de compuestos muy ligeros.
- Se han detectado importantes problemas de calidad en los datos públicos obtenidos directamente de Open Data Euskadi de Gobierno Vasco, lo que ha obligado a un trabajo adicional de revisión, limpieza y homogeneización de la base de datos utilizada para esta tesis. Algunos problemas detectados son: asignación incorrecta de picos que parecen dudosos, presencia de picos aislados inesperados, calibraciones no anuladas y valores altos tras una calibración (persistencia del patrón de calibración). Es esencial garantizar la calidad de los datos para poder calcular el riesgo incremental y el coeficiente de peligro atribuible a BTEX de forma adecuada y fiable. Incluso después de la

limpieza hasta llegar a la base de datos corregida con la que se ha trabajado finalmente, hay incertidumbres puntuales que no hemos sido capaces de resolver, lo que permite sugerir la necesidad de revisión de los protocolos de control y limpieza de la base de datos pública. La utilización de gráficos de series temporales, rosas de vientos y diagramas polares bivariados se han demostrado excelentes herramientas para el control de calidad de los datos, ya que permiten visualizar inconsistencias entre parámetros y/o entre estaciones.

- En la base de datos de la EEA al alimentarse de las bases nacionales de los Estados Miembros y, por tanto, en última instancia de las regionales, se deslizan estos mismos errores al no introducir controles de calidad adicionales más estrictos. Algunos de los problemas detectados son: errores en las unidades de medida reportadas, en la identificación de los compuestos, series de datos con valores constantes para un determinado país, y problemas de clasificación de la tipología de estaciones.
- En lo que a evolución de concentraciones de benceno se refiere, salvo la serie de datos de Valderejo, que es una estación de fondo rural, no existen series largas y continuas de medidas en el tiempo para una misma ubicación. Aunque no sean series continuas, comparando los datos existentes de periodos anteriores (Zorroza 2006 a 2011) se observa una importante disminución en los niveles de benceno de la CAPV. Para el periodo de estudio de la tesis, 2013 a 2016, no se encuentra una tendencia clara en cuanto a este contaminante. Aunque no sea del periodo de estudio, hay que remarcar que, según el Informe Anual del Gobierno Vasco, se da un incremento de promedio anual de benceno del 2016 al 2017, en todas las estaciones salvo en Beasain.
- El único COV contemplado en la legislación europea y española es el benceno, y no se supera el límite de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ establecido, como promedio anual, en ninguna de las estaciones para los años estudiados. Tampoco se superan los umbrales establecidos, de referencia inferior ($2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y de referencia superior ($3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).
- El promedio anual de benceno más elevado es el de Easo, 2014 ($1,20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), seguido por San Julián ($1,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para ese mismo año. El promedio de los datos de estaciones de la CAPV ($0,53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para el periodo de estudio es inferior al de las estaciones europeas ($1,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y al de las estaciones de EEUU seleccionadas ($0,82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).
- Los promedios anuales de tolueno en la CAPV para el periodo completo estudiado ($2,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) son superiores a los de EEUU ($1,84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), pero inferiores a los europeos ($2,79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esto puede ser debido sobre todo a promedios de tolueno elevados en la estación de Easo (urbana), especialmente para el 2014 y 2015, a pesar de que estos valores son inferiores al promedio europeo.

- El promedio de etilbenceno en la CAPV ($0,55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) y de EEU ($0,55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) son ligeramente inferior al promedio europeo ($0,58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).
- En el caso de los xilenos la asignación de nombres de los compuestos plantea algunas dudas, ya que en algunas estaciones el compuesto indicado como o-xileno parece no ser dicho compuesto, sino que parece que se trata o bien de m&p-xileno o xilenos totales.
- Se han utilizado procedimientos de cálculo de correlación a partir de diversos COV y a partir de CO. Sería de gran interés poder correlacionar CO con promedios de COV para así poder inferir las posibles concentraciones en estaciones donde no se miden COV. En general, se ha observado que los promedios calculados para los diversos contaminantes eran superiores a los observados, aunque prácticamente coincidían en el orden de magnitud.
- No existe homogeneidad entre los factores de riesgo y peligrosidad de las diversas agencias. Así, en función de si se utilizan factores de OEHHA (CALEPA) o IRIS (USEPA) el riesgo incremental calculado puede tener un orden de magnitud de diferencia, y en función de ello ser el riesgo despreciable, aceptable o incluso no aceptable. Diferentes estudios utilizan diversas aproximaciones, lo cual dificulta la comparación de resultados. Algunos autores utilizan los valores de IRIS, otros OEHHA, y otros utilizan valores alternativos como por ejemplo, IUR para benceno de $5\cdot 10^{-6}$, tomado como el valor intermedio entre $2,2\cdot 10^{-6}$ y $7,8\cdot 10^{-6}$ propuesto por IRIS (Khanchi et al., 2015).
- Actualmente se están empezando a utilizar factores de riesgo para contaminantes que no son considerados habitualmente para este cálculo, como por ejemplo el estireno. Así, hay trabajos en los que se utilizan IUR adicionales como es el caso de estudio RIOPA y NHANES en los que utilizan IUR para el estireno de $2,0\cdot 10^{-6}$ (Su et al., 2012) que no está recogido ni en IRIS ni OEHHA.
- Tampoco existe un amplio consenso en la bibliografía entre los contaminantes que habría que considerar, por ejemplo, al realizar un análisis de riesgo incremental. Hay algunos contaminantes, como por ejemplo, el benceno y etilbenceno que se recogen en casi todos los estudios, pero hay bastante variedad en cuanto al resto de COV considerados.
- El riesgo incremental de cáncer por benceno calculado con las estaciones fijas, utilizando el IUR de IRIS, oscila entre $9,61\cdot 10^{-7}$ de Valderejo en 2016 y $9,35\cdot 10^{-6}$ de Easo en 2014. El promedio para todos los años, de todas las estaciones es de $4,32\cdot 10^{-6}$ por lo que se puede considerar *riesgo despreciable*. El riesgo incremental por etilbenceno se encuentra entre $8,81\cdot 10^{-8}$ (promedio de Valderejo en 2015) y $4,13\cdot 10^{-6}$ (promedio de Beasain en 2015). La media de todas las estaciones y años es de $1,36\cdot 10^{-6}$, por lo que también sería clasificado como *riesgo despreciable*. En cuanto a riesgo incremental

total, como sumatorio de los riesgos de estos dos contaminantes, se puede considerar *riesgo despreciable* en las estaciones fijas de la Red de Control de Calidad del Aire de la CAPV, para todos los años, salvo para Easo 2014 ($1,18 \cdot 10^{-5}$) y Beasain 2016 ($1,00 \cdot 10^{-5}$) que pasan a tener *riesgo aceptable*.

- Teniendo en cuenta el factor IUR de OEHHA, que es un orden de magnitud inferior al de IRIS, el riesgo incremental para todas las estaciones se encuentran en 10^{-5} , es decir, *riesgo aceptable*, salvo Valderejo y Avenida Gasteiz, si se tienen en cuenta los datos del 2013, los cuales generan cierta duda. El riesgo por etilbenceno es un orden de magnitud inferior, es decir, la contribución del benceno al riesgo total es mucho más importante que la del etilbenceno. El riesgo incremental total de las estaciones en las que se miden ambos contaminantes es de 10^{-5} , por tanto, *riesgo aceptable*.
- Las unidades móviles miden más COV, con lo que el riesgo incremental se ha podido calcular considerando además de benceno y etilbenceno, naftaleno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono y tricloroetileno. Así, el riesgo incremental total de las campañas, teniendo en cuenta los IUR de IRIS salvo para aquellos compuestos para los que no se haya especificado en IRIS, se encuentra generalmente entre *riesgo despreciable y aceptable*, salvo para en caso de Munoa, en que en la primera campaña es de $1,57 \cdot 10^{-4}$ y en la segunda $1,65 \cdot 10^{-4}$.
- Hay que tener en cuenta la evolución de las concentraciones de contaminantes a lo largo del día y en distintos meses, ya que la exposición de la ciudadanía puede ser diferente. El riesgo incremental es proporcional a la concentración de COV, así en los meses de invierno el riesgo incremental es superior, con lo que el promedio anual estaría sobrestimando el riesgo ya que la exposición es menor, y en cambio en lo que a promedios diarios de refiere, los riesgos incrementales son, a menudo del orden de 10^{-5} en el pico de mañana y tarde de contaminación, que coincide con el de mayor exposición de las personas a la contaminación exterior.
- En lo que a coeficientes de peligro para efectos no carcinogénicos se refiere, en las estaciones fijas de la Red los coeficientes de peligro para efectos de no cáncer son, como mínimo, varios órdenes de magnitud inferiores al 1 (coeficiente a partir del cual puede existir peligro). Para las campañas de las unidades móviles, los coeficientes de peligro totales se encuentran por debajo de la unidad, salvo para el caso de Munoa (campañas 1, 2) con coeficientes de peligro totales 1,01 y 1,25 respectivamente, debido sobre todo al naftaleno.
- Entre las estaciones en las que se miden BTEX contaminantes, el coeficiente de peligro total más elevado lo tiene Easo, aunque tampoco llega a 1. No obstante, hay que tener en cuenta que no se ha podido calcular el HQ de contaminantes, que según bibliografía pueden tener

un peso importante en el coeficiente de peligro total como son el formaldehído y el 1,3-butadieno.

- Las referencias legislativas son importantes, pero, aunque éstas se cumplan, se deberían llevar a cabo políticas de reducción de contaminación atmosférica, porque hay compuestos para los que no hay límites legislados, y se están encontrando nuevas evidencias sobre sus efectos en salud, incluso en niveles por debajo de lo establecido por la OMS.
- Lo mismo que para el caso de contaminantes convencionales, habría que trabajar en el desarrollo de índices de calidad del aire que incluyan los COV específicos priorizados por su impacto de salud.
- El riesgo incremental promedio por formaldehído en Valderejo, según el único estudio que existe en la CAPV (de Blas et al., 2016), es de $2,31 \cdot 10^{-5}$, por lo que es *riesgo aceptable*. No obstante, es significativo que con la adición del riesgo incremental al del resto de COV con posible efecto carcinogénico, el riesgo incremental pasa de despreciable a aceptable.
- Para toda la CAPV, teniendo en cuenta la población del 2016 y el riesgo derivado de las concentraciones promedio entre 2013 y 2016, utilizando el factor IUR de benceno de IRIS, se obtiene el resultado de que puede existir un incremento de riesgo de cáncer de 11,82 casos para un periodo de 70 años, de los cuales 8,87 serían debidos al benceno y 2,95 debidos al etilbenceno. Si utilizamos el IUR de OEHHA para el cálculo, el resultado es que se podría esperar un incremento de 31,81 casos en 70 años, de los cuales 28,86 serían debidos a benceno y 2,95 debidos al etilbenceno.

8.2. PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO

La continuidad de la línea de trabajo en la que se enmarca esta tesis parece conveniente que se encamine en un futuro próximo hacia:

- Incidir en el control de calidad de los datos de BTEX recogidos en las estaciones de la Red de Control de Calidad del Aire, con el fin de depurar los datos existentes, y así obtener estadísticas y análisis más finos.
- Desarrollar protocolos de control de calidad de datos de CO para poder luego estimar posibles niveles de BTEX en estaciones donde no se miden estos contaminantes, sobre todo en estaciones urbanas, en las que las concentraciones de todos estos contaminantes tienen generalmente un origen común. Se trataría de una metodología complementaria a la monitorización rutinaria tras haber realizado una campaña de mediciones para poder ajustar las relaciones establecidas.

- En el caso de los xilenos, debido a las dudas existentes, sería recomendable revisar los cromatogramas originales o poder acceder a los registros de los tiempos de retención cromatográfica, para dilucidar de que isómero o mezcla de isómeros se trata.
- Hay COV que no se miden habitualmente, sino que solo se miden en campañas concretas que tienen que dar respuesta a situaciones de episodios de contaminación. Por ello, sería conveniente realizar mediciones sistemáticas en ambientes urbanos de COV con importante carácter carcinogénico y presencia, tales como el naftaleno, 1,3-butadieno y el formaldehído, tanto en áreas urbanas como de fondo urbano.
- Además de tener la información de riesgo y peligrosidad basada en concentraciones de calidad de aire exterior, sería interesante realizar un análisis de riesgo y peligrosidad en función de las emisiones que se realizan, tal y como se desarrolla en el NMP de EEUU, ya que así se puede programar y priorizar un plan de campañas de medición.
- Aunque no hay desarrollo normativo para determinados contaminantes, sería conveniente que existieran niveles de inmisión a no superar y que se aplicara un procedimiento para cálculo de IR y HQ de campañas puntuales, con el objeto de determinar la posible incidencia en salud de estas campañas, y el nivel a partir del cual se hace imprescindible actuar.
- En esta tesis solo se ha tenido en cuenta la exposición a contaminación exterior. Convendría determinar concentraciones en los diferentes microambientes (hogar, trayectos, trabajo/escuela y exterior) y estudiar patrones de actividades para poder determinar la exposición global y analizar el riesgo para efectos cáncer y el peligro para efectos no cáncer global previsible.

En definitiva, teniendo en cuenta la densidad de población en la CAPV sería interesante desarrollar Estrategias de Calidad de Aire Urbanas para controlar las emisiones de contaminantes atmosféricos peligrosos de fuentes de área, en zonas urbanas. Esta estrategia debería incluir estándares por fuentes y sectores, acciones de reducción de contaminación, y acciones de sensibilización de la ciudadanía, con el fin de implicar a toda la población en la reducción de emisiones.

CAPÍTULO 9.

REFERENCIAS

Abbate, C., Giorgianni, C., Munao, F. (1993). Neurotoxicity induced by exposure to toluene: an electrophysiologic study. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 64, 389-392.

AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN ISO 16017-2. (2004). Aire de interiores, ambiente y ocupacional. Muestreo y análisis de compuesto orgánicos volátiles por tubo adsorbente/desorción térmica/cromatografía de gases capilar. Parte 2, Muestreo por difusión.

Akimoto, H. (2003). Global air quality and pollution. *Science* 302(5651), 1716-1719.

Alonso, L., Navazo, M., Durana, N., García, J. A., Ilardia, J. L. and Gómez, M. C. (1999a). Medidas de Compuestos Orgánicos Volátiles Atmosféricos en la C.A.P.V. Técnicas De Medida y Presentación de Resultados. *Servicio Central De Publicaciones del Gobierno Vasco* ISBN, 84-457-1506-2.

Alonso, L., Navazo, M., Durana N. (1999b). Técnicas de medida de COVs, Aplicación a la vigilancia de la calidad del aire. pp 105-156. ISBN 84-8371-104-4.

Altmann, L., Böttger, A., Wiegand, H. (1990). Neurophysiological and psychophysical measurements reveal effects of acute low-level organic solvent exposure in humans. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 62, 493-499.

An, T., Huang, Y., Li, G., He, Z., Chen, J., & Zhang, C. (2014). Pollution profiles and health risk assessment of VOCs emitted during e-waste dismantling processes associated with different dismantling methods. *Environment International*, 73, 186-194.

Anenberg, S.C., West, J.J., Yu, H., Chin, M., Schulz, M., Dan, B., Bey, I., Bian, H., Diehl, T., Fiore, A. (2014). Impacts of intercontinental transport of anthropogenic fine particulate matter on human mortality. *Air Qual. Atmos. Health* 7, 369-379.

APCD, Air Pollution Control District, County of San Diego. (2016). Annual Air Quality Monitoring Network Plan 2015.

Apte, J.S., Bombrum, E., Marshall, J.D., Nazaroff, W.W. (2012). Global intraurban intake fractions for primary air pollutants from vehicles and other distributed sources. *Environ.Sci.Technol.* 46(6),3425-3425.

Arp, E.W. Jr, Wolf PH, Chekoway H. 1983. Lymphocytic leukemia and exposures to benzene and other solvents in the rubber industry. *J. Occup. Med.* 25, 598-602.

Arthur, L.J., Curnock, D.A. (1982). Xylene-induced epilepsy following innocent glue sniffing. *Br. Med. J* 284, 1787.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1997). Toxicological profile for benzene (update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1999). Toxicological profile for n-hexane. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007). Toxicological profile for xylene. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2010a). Addendum to the toxicological Profile for Formaldehyde. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2010b). Toxicological Profile for Styrene. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2015). Draft Toxicological Profile for Tetrachloroethylene. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

Axelsson, G., Barregard, L., Holmberg, E., Sallsten, G. (2010). Cancer incidence in a petrochemical industry area in Sweden. *Sci. Total. Environ.* 408, 4482-4487.

Bahadar, H., Mostafalou, S., Abdollahi, M. (2014). Current understandings and perspectives on non-cancer health effects of benzene, A global concern. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 276(2), 83-94.

Barro, T., Regueiro, J., Llompert, M., Garcia-Jares, C. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air, Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *J. Chromatogr. A* 1216, 540-566.

- Beckerman, B., Jerrett, M., Brook, J. R., Verma, D. K., Arain, M. A., Finkelstein, M. M. (2008). Correlation of Nitrogen Dioxide with Other Traffic Pollutants Near a Major Expressway. *Atmospheric Environment* 42, 275-290.
- Benignus, V.A., Geller, A.M., Boyes, W.K., et al. 2005. Human neurobehavioral effects of long-term exposure to styrene: A meta-analysis. *Environ. Health Perspect.* 113, 532-538.
- Bentayeb, M., Billionnet, C., Baiz, N. (2013). Higher prevalence of breathlessness in elderly exposed to indoor aldehydes and VOCs in a representative sample of French dwellings. *Respiratory Medicine* 107, 1598-1607.
- Blake, N.J., Blake D.R. (2003). VOCS, Overview. *Enciclopedia of Atmospheric Sciences*, 2438-2446. Ed. Springer, 2003.
- Boey, K.W., Foo, S.C., Jeyaratnam, J. (1997). Effects of occupational exposure to toluene: a neuropsychological study on workers in Singapore. *Ann. Acad. Med. Singapore* 26,84-87.
- Boice, J.D., Marano, D.E., Fryzek, J.P. (1999). Mortality among aircraft manufacturing workers. *Occup. Environ. Med.*, 56, 581-597.
- Boita, F., Couderc, L.J., Crestani, B., de Wazieres, B., Devillier, P., Ferron, C., Franco, A., Guenard, H., Hayot, M., Housset, B., Jeandel, C., Kuentz-Rousseau, M., Orlando, J.P., Orvoen-Frija, E., Parent, B., Partouche, H., Piette, F., Pinganaud, G., Pison, C., Puisieux, F., Boucot, I., Ruault, G. (2006). Evaluation of pulmonary function in the elderly. *Intergroupe Pneumo Geriatrie SPLF-SFGG. Rev. Mal. Respir.* 23(6), 619-28
- Bolden, A., L., Kwiatkowski, C.F., Colborn, T. (2015). New Look at BTEX, Are ambiente Levels a Problem. *Environmental Science and Technology* 49, 5261-5276.
- Boldo, E., Linares, C., Aragonés, N., Lumbreras, J., Borge, R., de la Paz, D., Pérez, B., Fernandez, P., García-Pérez, J., Pollán, M., Ramis, R., Moreno, T., Karanasiou, A., Lopez, G. (2014). Air quality modeling and mortality impact of fine particles reduction policies in Spain. *Environmental Research* 128,15-26.
- Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Scolletta, L., Trizio, L., Tutino, M. (2008). Assessment of the impact produced by the traffic source on VOC level in the urban area of Canosa di Puglia (Italy). *Water, Air and Soil Pollution* 93, 37-50.
- Cakmak, S., Dales, R. E., Liu, L., Kauri, L. M., Lemieux, C. L., Hebber, C., & Zhu, J. (2014). Residential exposure to volatile organic compounds and lung function, Results from a population-based cross-sectional survey. *Environmental Pollution*, 194, 145-151

Calabrese, E.J. (1978). Pollutants and high-risk groups: The biological basis of increased human susceptibility to environmental and occupational pollutants. John Wiley & Sons.

Cao, J., Xu, H., Xu, Q., Chen, B., Kan, H. (2012). Fine Particulate Matter Constituents and Cardiopulmonary Mortality in a Heavily Polluted Chinese City. *Environmental Health Perspectives*, 120, 3.

Cardona, A., Marhuenda, D., Prieto, M.J. (1996). Behaviour of urinary 2,5-hexanedione in occupational co-exposure to n-hexane and acetone. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 68(2), 88-93.

Cavalleri, A., Gobba, F., Nicali, E. (2000). Dose-related color vision impairment in toluene-exposed workers. *Arch. Env. Health* 55, 399-404.

Cavalleri, A., Gobba, F., Paltrinieri, M., Fantuzzi, G., Righi, E., Aggazzotti, G. (1994). Perchloroethylene exposure can induce colour vision loss. *Neurosci. Lett.* 179, 162-166.

CEN. European Committee for Standardization. EN 13528-3,2003. (2003). Ambient air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Requirements and test methods. Guide to selection, use and maintenance.

Chang, C. C., Wang, J. L., Lung, S. C. C., Liu, S. C. and Shiu, C. J. (2009). Source Characterization of Ozone Precursors by Complementary Approaches of Vehicular Indicator and Principal Component Analysis. *Atmospheric Environment* 43, 1771-1778.

Charbotel, B; Fevotte, J; Hours, M; Martin, J-L; Bergeret, A. (2006). Case-control study on renal cell cancer and occupational exposure to trichloroethylene. Part II: Epidemiological aspects. *Ann.Occup. Hyg.* 50, 777-787.

Chen, R., Yin, P., Meng, X., Liu, C., Wang, L., Xu, X., Ross, J.A., Tse, L.A., Zhao, Z., Kan, H., Zhou, M. (2017). Fine particulate air pollution and daily mortality, a nationwide analysis in 272 Chinese cities. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 196, 73-81.

Chen, W.H., Chen, Z.B., Yuan, C.S., Hung, C.H., Ning, S.K. (2016). Investigating the differences between receptor and dispersion modeling for concentration prediction and health risk assessment of volatile organic compounds from petro chemical industrial complexes. *J. Environ. Manag.* 166, 440-449.

Chiu, W.A., Ginsberg, G.L. (2011). Development and evaluation of a harmonized physiologically based pharmacokinetic (PBPK) model for perchloroethylene toxicokinetics in mice, rats, and humans. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 253, 203-234.

- Christensen, K.Y., Vizcaya, D., Richardson, H. (2013). Risk of selected cancers due to occupational exposure to chlorinated solvents in a case-control study in Montreal. *J. Occup. Environ. Med.*, 55, 198–208.
- Christian, T. J., Kleiss, B. and Yokelson, R. J. (2004). Comprehensive Laboratory measurements of Biomass-Burning Emissions, 2. First Intercomparison of openpath FTIR, PTR-MS, and GC-MS/FID/ECD. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 109, D02311.
- CIIT (Chemical Industry Institute of Toxicology). (1980) A twenty-four month inhalation toxicology study in Fischer-344 rats exposed to atmospheric toluene. Conducted by Industrial Bio-Test Laboratories, Inc., Decatur, IL, and Experimental Pathology Laboratories, Inc., Raleigh, NC, for CIIT, Research Triangle Park, NC.
- Cirera, L., Cirarda, F., Palencia, L., Estarlich, M., Montes-Martínez, A., Lorenzo, P., López-Abente, G. (2014). Mortality due to haematological cancer in cities close to petroleum refineries in Spain, *Cancer Causes Control* 25, 1635–1644.
- Colman Lerner, J.E., Sanchez, E.Y., Sambeth, J.E., Porta, A.A. (2012). Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. *Atmos. Environ.* 55, 440-447.
- Comisión Europea. (2005). Comunicación «Impact Assessment. Annex to the Communication on Thematic Strategy on Air Pollution and the Directive on “Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe”».
- Comisión Europea. (2013a). Comunicación "Aire puro para todos" [COM(2018)330].
- Comisión Europea. (2013b). Guidance on the Commission Implementing Decision laying down rules for Directives 2004/107/EC and 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council as regards the reciprocal exchange of information and reporting on ambient air (Decision 2011/850/EU).
- Comisión Europea. (2018a). Comunicación, Una Europa que protege, Aire puro para todos [COM(2018)918].
- Comisión Europea. (2018b). Commission Implementing Decision laying down rules for Directives 2004/107/EC and 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council as regards the reciprocal exchange of information and reporting on ambient air.
- Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Comunidad de Madrid. (2011). Instrucciones técnicas para el análisis de riesgos para la salud humana en el ámbito del Real Decreto 9/2005 de 14 de enero en la Comunidad de Madrid.

Crump, K.S. (1992). Exposure-response analyses of Pliofilm cohort. Work supported by Western States Petroleum Association, Fairfax, VA. Draft.

Crump, K.S. (1994). Risk of benzene-induced leukemia, a sensitivity analysis of the Pliofilm cohort with additional follow-up and new exposure estimates. *J. Toxicol. Environ. Health* 42, 219-242.

Crutzen, P.J., Lawrence, M., Pöschl, U. (1999). On the background photochemistry of tropospheric ozone. *Tellus B* 51, 123-146.

Dales, R., Liu, L., 2008. Quality of indoor residential air and health. *Can. Med. Assoc. J.* 179 (2), 147-152

de Blas, M., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Gómez, M. C., Iza, J. (2012). Simultaneous indoor and outdoor on-line hourly monitoring of atmospheric volatile organic compounds in an urban building. The role of inside and outside sources. *Science of the Total Environment*, 426, 327-335.

de Blas, M., Uria-Tellaetxe, I., Gomez, M. C., Navazo, M., Alonso, L., García, J. A., Durana, N., Iza, J., Ramón, J. D. (2016). Atmospheric carbon tetrachloride in rural background and industry surrounded urban areas in Northern Iberian Peninsula: Mixing ratios, trends, and potential sources. *Science of The Total Environment*, 562, 26-34.

de Blas, M., Navazo, M., Alonso, L., Gangoiti, G., García, J. A. (2017). Continuous measurement of atmospheric reduced sulphur compounds as key tracers between odour complaints and source apportionment. *Environ. Monit. Assess.* 189(3), 102.

de Blas, M., Ibáñez, P., García, J. A., Gómez, M. C., Navazo, M., Alonso, L., Durana, N., Iza, J., Gangoiti, G., Sáez de Cámara, E. (2019). Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde and non-methane volatile organic compounds in a rural background area. *Science of the Total Environment*, 647, 862-877.

DEC, Department of Environmental Conservation. (2017). 2017 Annual Monitoring Network Plan, New York State Ambient Air Monitoring Program.

DECISIÓN DE LA COMISIÓN 2004/224/CE de 20 de febrero de 2004 por la que se establecen las medidas para la presentación de información sobre los planes o programas previstos en la Directiva 96/62/CE del Consejo en relación con los valores límite de determinados contaminantes del aire ambiente.

DECISIÓN DE LA COMISION 2004/461/CE, relativa al cuestionario que debe utilizarse para presentar información anual sobre la evaluación de la calidad del aire ambiente de conformidad con las Directivas 96/62/CE y 1999/30/CE del Consejo y con las Directivas 2000/69/CE y 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

DECISIÓN DE LA COMISION 2011/850/UE, de 12 de diciembre de 2011 por la que se establecen disposiciones para las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en relación con el intercambio recíproco de información y la notificación sobre la calidad del aire ambiente.

DECISIÓN DEL CONSEJO 97/101/CE, de 27 de enero de 1997, por la que se establece un intercambio recíproco de información y datos de las redes y estaciones aisladas de medición de la contaminación atmosférica en los Estados miembros.

DECRETO 1/2013, de 8 de enero, sobre instalaciones emisoras de compuestos orgánicos volátiles.

DECRETO 212/2012, de 16 de octubre, por el que se regulan las entidades de colaboración ambiental y se crea el Registro de Entidades de Colaboración Ambiental de la Comunidad Autónoma del País Vasco.

DECRETO 278/2011, de 27 de diciembre, por el que se regulan las instalaciones en las que se desarrollen actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera.

Delzell, E., Sathiakumar, N., Hovinga, M. (1996). A follow-up study of synthetic rubber workers. *Toxicology* 113,182-189.

Demeestere, K., Dewulf, J., Roo, K., Wispelaere, P. and Langenhove, H. V. (2008). Quality Control in Quantification of Volatile Organic Compounds Analysed by Thermal Desorption-gas Chromatography-mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1186, 348-357.

Department of Health, Australia. (2010). Guidance on Using the threshold of toxicological concert to Screening evaluation of Air Toxics.

Department of Environmental Conservation. (2017). Annual Monitoring network Plan. Bureau of Air Quality Surveillance, Division of Air Resources, New York State Department of Environmental Conservation.

Destailats, H., Maddalena, R.L., Singer, B.C., Hodgson, A.T., McKone, T.E. (2008). Indoor pollutants emitted by office equipment, A review of reported data and Information needs. *Atmospheric Environment* 42, 1371-1388.

Dettmer, K. and Engewald, W. (2002). Adsorbent Materials Commonly used in Air Analysis for Adsorptive Enrichment and Thermal Desorption of Volatile Organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 373, 490-500.

Dewulf J., Van Langenhove H. (1997). Analytical techniques for the determination and measurement data of 7 chlorinated C1- and C2-hydrocarbons and 6 monocyclic aromatic hydrocarbons in remote air masses, an overview. *Atmos. Environ.* 31, 3291-3307.

Diez, U., Kroebner, T., Rehwagen, M., Richter, M., Wetzig, H., Schulz, R., Borte, M., Metzner, G., Krumbiegel, P., Herbarth, O. (2000). Effects of indoor painting and smoking on airway symptoms in atopy risk children in the first year of life results of the LARS-study. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 203, 23-28.

DIRECTIVA 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.

DIRECTIVA 1999/13/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.

DIRECTIVA 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.

DIRECTIVA 2003/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 26 de mayo de 2003, por la que se establecen medidas para la participación del público en la elaboración de determinados planes y programas relacionados con el medio ambiente y por la que se modifican, en lo que se refiere a la participación del público y el acceso a la justicia, las Directivas 85/337/CEE y 96/61/CE del Consejo.

DIRECTIVA 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE.

DIRECTIVA 2004/107/CE, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

DIRECTIVA 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación.

DIRECTIVA 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

DIRECTIVA 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida).

DIRECTIVA 2015/1480 de la Comisión, de 28 de agosto de 2015, por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

DIRECTIVA 2016/2284 Parlamento Europeo y del Consejo, de 14 de diciembre de 2016, relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, por la que se modifica la Directiva 2003/35/CE y se deroga la Directiva 2001/81/CE.

Divine, B.J., Hartman, C.M. (1996). Mortality update of butadiene production workers. *Toxicology* 113, 169-181.

Doerr, J. K., Hollis, E. A. and Sipes, I. G. (1996). Species difference in the ovarian toxicity of 1,3-butadiene epoxides in B5C3F1 mice and Sprague-Dawley rats. *Toxicology* 113(1-3), 128-136.

Dollard, G. J., Dumitrescu, P., Telling, S., Dixon, J. and Derwent, R. G. (2007). Observed Trends in Ambient Concentrations of C2–C8 Hydrocarbons in the United Kingdom Over the Period from 1993 to 2004. *Atmospheric Environment* 41, 2559-2569.

Domingo, J.L., Nadal, M. (2010). Domestic waste composting facilities, A review of human health risks. *Environmental International*, 35, 382-389.

Du, Z., Mo, J., & Zhang, Y. (2014). Risk assessment of population inhalation exposure to volatile organic compounds and carbonyls in urban China. *Environment International*, 73, 33–45.

Dunnick. J.K., Graham, D.G., Yang, R.S. (1989). Thirteen-week toxicity study of n-hexane in B6C3F1 mice after inhalation exposure. *Toxicology* 57(2), 163-172.

Durana N., Navazo M., Alonso L., García J. A., Ilardia J. L., Gómez M. C., Gangoiti, G. (2002). On-line hourly determination of 62 VOCs in ambient air. System evaluation and comparison with another two analytical techniques. *Journal of Air and Waste Management Association* 52, 174-185.

Durana, N., Navazo, M., Gómez, M. C., Alonso, L., García, J. A., Ilardia, J. L., Gangoiti, G., Iza, J. (2006). Long Term Hourly Measurement of 62 Non-Methane Hydrocarbons in an Urban Area, Main Results and Contribution of Non-Traffic Sources. *Atmospheric Environment* 40, 2860-2872.

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

Echeverria, D., White, R.F., Sampaio, C. (1995). A behavioral evaluation of PCE exposure in patients and dry cleaners: A possible relationship between clinical and preclinical effects. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 37, 667-680.

Edokpolo, B., Yu, Q.J., Connell, D. (2015). Health risk assessment for exposure to benzene in petroleum refinery environments. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12, 595-610.

Edwards, R.D., Schweizer, C., Llacqua, V., Lai, H.K., Jantunen, M., Bayer-Oglesby, L., Künzli, N. (2006). Time-activity relationships to VOC personal exposure factors. *Atmospheric Environment*. Volume 40. Issue 29.

EEA. European Environmental Agency. (2016). Air Quality in Europe-2016 report.

EEA. European Environmental Agency. (2017a). Air quality in Europe- 2017 report.

EEA. European Environmental Agency. (2017b). 7th EAP priority Objective 3, To Safeguard the Union's citizen from environment-related pressures and risks to health and well being.

EEA. European Environmental Agency. (2018). Emissions of the main air pollutants.

Eller, N., Netterstrom, B., Laursen, P. (1999). Risk of chronic effects on the central nervous system at low toluene exposure. *Occup. Med.* 49,389-395.

EMEP, European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP 2001) manual for sampling and chemical analysis. (2001). Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 1/95. November 2001.

Farmer C.T., Milne P.J., Riemer D.D., Zika R.G. (1994). Continuous hourly analysis of C2-C10 non-methane hydrocarbon compounds in urban air by GC-FID. *Envir. Sci. Technol.* 28, 238-245.

Fellin, P. & Otson, R. (1994) Assessment of the influence of climatic factors on concentration levels of volatile organic compounds (VOCs) in Canadian homes. *Atmos. Environ.* 28, 3581-3586

Fernández-Navarro, P., García-Pérez, J., Ramis, R., Boldo, E. (2017). Industrial pollution and cancer in Spain, An important public health issue. *Environmental Research* 159 (2017)555-563.

Fernández-Samoano, A., Tardon, A. (2014). Socioeconomic status and exposure to outdoor NO₂ and benzene in the Asturias INMA birth cohort, Spain. *J. Epidemiol. Community Health*, 68(1), 29-36.

Ferroni, C; Selis, L; Mutti, A; Folli, D; Bergamaschi, E; Franchini, I. (1992). Neurobehavioral and neuroendocrine effects of occupational exposure to perchloroethylene. *Neurotoxicology* 13, 243-247.

Filella I., Peñuelas J. (2006). Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmos. Environ.* 40,7752-7769,

Foo, SC; Jeyaratnam, J; D. Koh, D. (1990) Chronic neurobehavioral effects of toluene. *Br. J. Ind. Med.* 47, 480-484,

GBD 2016 Risk Factors Collaborators. (2017). 'Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2016, a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2016', *The Lancet* 390, 1345-1422.

Gerin M, Siemiatycki J, Desy M, et al. (1998). Associations between several sites of cancer and occupational exposure to benzene, toluene, xylene, and styrene: Results of a case-control study in Montreal. *Am. J. Ind. Med.* 34,144-156.

Glass, D.C., Adams, G.G., Manuell, R.W., Bisby, J.A. (2000). Retrospective exposure assessment for benzene in the Australian petroleum industry. *Ann. Occup. Hyg.* 44, 301-320.

Glass, D.C., Armstrong, T.W., Pearlman, E.D., Verma, D.K., Schnatter, A.R., Rushton, L. (2010). Ensuring comparability of benzene exposure estimates across three nested case-control studies in the petroleum industry in support of a pooled epidemiological analysis. *Chem. Biol. Interact.* 184, 101-111.

Gobierno Vasco, Departamento de Medio Ambiente, Política Territorial y Vivienda. (2018). Informe anual de calidad del aire de la CAPV 2017.

Goldie, I. (1960). Can xylene (xylol) provoke convulsive seizures. *Ind. Med. Surg.* 29, 33-35.

Gómez, M.C. (2003) Medida automática de COV precursores de ozono en la atmósfera. Aplicación al área de Bajo Nervión. Tesis Doctoral.

Gómez, M. C., Durana, N., Navazo, M., Alonso, L., García, J. A. and Ilardia, J. L. (2004). Application of Validation Data Tests from an on-Line Volatile Organic Compound Analyser to the Detection of Air Pollution Episodes in Urban Areas. *Analytica Chimica Acta* 524, 41-49.

Gómez, M. C., Durana, N., García, J.A., Iza, J., De Blas, M., Sáez de Cámara, E, García, E. (2018). Medida y análisis de COV precursores de ozono en áreas de fondo rural (Parque Natural de Valderejo) y áreas urbanas de la CAPV. Informe para el Servicio de Aire, Dirección de Administración Ambiental, Eusko Jaularitza-Gobierno Vasco.

Gong, Y., Wei, Y., Cheng, J., Jiang, T., Chen, L., Xu, B. (2017). Health risk assessment and personal exposure to Volatile Organic Compounds (VOCs) in metro carriages-A case study in Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 574,1432-1438.

Graham, S.E.& McCurdy,T. (2004). Developing mininful cohorts for human exposure models. *Journal of Exposure Anaysis and Environmental Epidemiology* 14(1), 23-43.

Hak, C., Pundt, I., Trick, S., Kern, C., Platt, U., Dommen, J., Larsen, B.R.J., Mellqvist, J.Strandberg, A., Yu, Y., Galle, B., Kleffmann, J., Lörzer, J.C., Braathen, G.O., Volkamer, R. (2005). Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (11), 2881–2900.

Hake, CL; Stewart, RD. (1977). Human exposure to tetrachloroethylene: Inhalation and skin contact. *Environ. Health Perspect.* 21, 231-238.

Hänninen, O., Knol, A. (Eds.). (2011). EBoDE-Report. Environmental Perspectives on Environmental Burden of Disease. Estimates for Nine Stressors in Six European Countries. National Institute for Health and Welfare (THL), Helsinki, FI.

Hardin, B.D., G.P. Bond, M.R. Sikov, F.D. Andrew, R.P. Beliles and R.W. Niemeier. (1981). Testing of selected workplace chemicals for teratogenic potential. *Scand. J. Work Environ. Health.* 7(suppl 4): 66-75.

Harper M. (2000). Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *J. Chromatogr. A*, 885, 129-151.

HazDat Database. (2006). ATSDR's Hazardous Substance Release and Health Effects Database, Xylene.

Hazleton Laboratories Europe Ltd. (1981). The toxicity and carcinogenicity of butadiene gas administered to rats by inhalation for approximately 24 months. Prepared for the International Institute of Synthetic Rubber Producers, New York, NY. Unpublished.

Health Canada. (2000). Canadian Environmental Protection Act Priority Substances List Health Assessment, 1,3-Butadiene.

HEI, Health Effects Institute. (2018) State of global air ,Special Report. Boston, MA (<http://www.stateofglobalair.org/sites/default/files/soga-2018-report.pdf>) *último acceso: abril 2019.*

Helmig, D. (1999). Air analysis by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 843, 129-146.

Hidy, G.M., Brook, J.R., Demerjian, K.L., Molina, L.T., Pennell, W.T., Scheffe, R.D. (2011). Technical Challenges of Multipollutant Air Quality Management.

Himmelstein, M.W., Acquavella, J.F., Recio, L. (1997). Toxicology and epidemiology of 1,3-butadiene. *Crit. Rev. Toxicol.* 27(1), 1-108.

- Ho, K.F., Lee, S.C., Guo, H., Tsai, W.Y. (2004). Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. *Science of the Total Environment* 322, 155-166.
- Holmstrom M, Wilhelmsson B, Hellquist H, et al. 1989. Histological changes in the nasal mucosa in persons occupationally exposed to formaldehyde alone and in combination with wood dust. *Acta Otolaryngol (Stockh)* 107, 120–129.
- Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V., Balachandran, S. (2008). Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Science of the Total Environment* 392, 30-40.
- Hsu, C., Chiang, H., Shie, R., Ku, C., Lin, T., Chen, M., Chen, Y. (2018). Ambient VOCs in residential areas near a large-scale petrochemical complex, Spatiotemporal variation, source apportionment and health. *Environmental Pollution*, 240(6), 95–104.
- Huang J, Kato K, Shibata E. (1989). Effects of chronic n-hexane exposure on nervous system-specific and muscle-specific proteins. *Arch. Toxicol.* 63(5), 381-385.
- Huff, J. (2003) Absence of carcinogenic activity in Fischer rats and B6C3F1 mice following 103-week inhalation exposures to toluene. *Int. J. Occup. Environ. Health* 9,138-146.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. (1987). Overall evaluations of carcinogenicity, an updating of IARC Monographs volumes 1 to 42. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume Suppl, 7,1–440.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. (1995). Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals, Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 63, 1–551.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. (1999). Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide, Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 71.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. (2000). Some industrial chemicals. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 77.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. (2002). Some Traditional Herbal Medicines, Some mycotoxins, naphthalene and styrene. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 82.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. (2012). Chemical agents and related occupations Volume, review of human carcinogens. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 100 F A.

IARC, International Agency for Research on Cancer. (2014a). Diesel and Gasoline Engine Exhausts and some nitroarenes. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 105.

IARC, International Agency for Research on Cancer. (2014b). Trichloroethylene, tetrachloroethylene and some other chlorinated agents. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 106.

IARC, International Agency for Research on Cancer. (2016). Outdoor Air Pollution. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 109.

IARC, International Agency for Research on Cancer. (2018). Benzene. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 120.

Illinois Ambient Air Monitoring 2016. (2017). Illinois Environmental Protection Agency.

Inza, A. (2016). Análisis de COVs en aire ambiente de distintas áreas urbanas e industriales de la CAPV mediante una unidad móvil con GC-MS. Definición de niveles de referencia para vigilancia y control. Proyecto fin de Master.

IPCS, International Programme on Chemical Safety, World Health Organisation. (1993). *Environmental Health Criteria* 150, Benzene.

IRIS. Integrated Risk Information System. (1989). Formaldehyde. CASRN 50-00-0

IRIS. Integrated Risk Information System. (1993). Estireno. CASRN 100-42-5

IRIS. Integrated Risk Information System. (1998). Naphthalene. CASRN 91-20-3

IRIS. Integrated Risk Information System. (2000). Benzene. CASRN 71-43-2

IRIS. Integrated Risk Information System.(2002). 1,3-Butadiene. CASRN 106-99-0

IRIS, Integrated Risk Information System. (2005). N-hexane. CASRN 110-54-3

IRIS. Integrated Risk Information System.(2012). Tetrachloroethylene. CASRN 127-18-4

ISO, International Organization for Standardization. ISO 16200-2,2000. Workplace air quality. Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography. Part 2, Diffusive sampling.

Jacobson, M.Z. (2002). Atmospheric Pollution, History, Science and Regulation. *Cambridge University Press*, Cambridge.

- Jantunen, M., Oliveira Fernandes, E., Carrer, P., Kephelopoulos, S. (2011). Promoting Actions for Healthy Indoor Air (IAIAQ). European Commission Directorate General for Health and Consumers, Luxembourg, LU.
- JBRC (Japan Bioassay Research Center). (1998). Subchronic inhalation toxicity and carcinogenicity studies of carbon tetrachloride in F344 rats and BDF1 mice (Studies Nos. 0020, 0021, 0043, and 0044). Kanagawa, Japan Industrial Safety and Health Association, Japan Bioassay Research Center, Kanagawa, Japan. Unpublished report to the Ministry of Labor. Hirasawa Hadano Kanagawa, 257 Japan.
- Jia C, Yu X, Masiak W. (2012). Blood/air distribution of volatile organic compounds (VOCs) in a nationally representative sample. *Sci. Total Environ.*, 419, 225–232.
- Jia, C., D'Souza, J., & Batterman, S. (2008). Distributions of personal VOC exposures, a population-based analysis. *Environment International*, 34(7), 922–931.
- JISA (Japan Industrial Safety Association). (1993). Carcinogenicity study of tetrachloroethylene by inhalation in rats and mice. Hadano, Japan.
- Jo, W.K.&Lee, J.H. (2011). Naphthalene and benzene levels in microenvironments associated with potential exposure, new and old apartments with moth repellents, and cabins of passenger cars. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 91, 15.
- Jurvelin, J., Edwards, R., Saarela, E., Laine-Yijoki, J., De Bertoli, M. Oglesby, L., Schlapfer, K., Georgoulis, L., Tischerova, E., Hänninen, O., Jantunen, M. (2001). Evaluation of VOC measurements in the EXPOLIS study. *Journal of Environment Monitoring* 3 (1), 159-165.
- Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151(2), 362–367.
- Kampeerawipakorn, O., Navasumrit, P., Settachan, D., Promvijit, J., Hunsonti, P., Parnlob, V., Nakngam, N., Choonvisase, S., Chotikapukana, P., Chanchaeamsai, S. (2017). Health risk evaluation in a population exposed to chemical releases from a petrochemical complex in Thailand. *Environmental Research* 152, 207-2013.
- Kanjanasiranont, N., Prueksasit, T., Morknoy, D., Tunsaringkarn, T., Sematong, S., Siriwong, W., Zapaung, K., Anusorn Rungsiyothin, A. (2016). Determination of ambient air concentrations and personal exposure risk levels of outdoor workers to carbonyl compounds and BTEX in the inner city of Bangkok, Thailand. *Atmospheric Pollution Research* 7, Issue 2.

Khanchi, A., Hebborn, C. A., Zhu, J., & Cakmak, S. (2015). Exposure to volatile organic compounds and associated health risks in Windsor, Canada. *Atmospheric Environment* 120, 152–159.

Kheirbek, I., Johnson, S., Ross, Z., Pezeshki, G., Ito, K., Eisl, H., & Matte, T. (2012). Spatial variability in levels of benzene, formaldehyde, and total benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in New York City, a land-use regression study. *Environmental Health* 2012, 11-51.

Khoder, M.I. (2007). Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment* 41, 554-566.

Kim H, Kim Y, Cho S. 1999. Formaldehyde exposure levels and serum antibodies to formaldehyde-human serum albumin of Korean medical students. *Arch. Environ. Health* 54(2):115–118.

Kolstad, H.A., Juel, K., Olsen, J. & Lynge, E. (1995). Exposure to styrene and chronic health effects, Mortality and incidence of solid cancers in the Danish reinforced plastics industry. *Occup. environ. Med.*, 52, 320–327.

Kolstad, H.A., Lynge, E., Olsen, J. & Breum, N. (1994). Incidence of lymphohematopoietic malignancies among styrene-exposed workers of the reinforced plastics industry. *Scand. J. Work Environ. Health*, 20, 272–278.

Korsak Z, Swiercz R, Jedrychowski R. 1993. Effects of acute combined exposure to n-butyl alcohol and m-xylene. *Pol. J. Occup. Med. Environ. Health* 6(1), 35-41.

Korsak Z, Wisniewska-Knypl J, Swiercz R. 1994. Toxic effects of subchronic combined exposure to nbutyl alcohol and m-xylene in rats. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* 7(2),155-166.

Kotsev, A., Peeters, O., Smits, P. (2015). Building bridges: experiences and lessons learned from the implementation of INSPIRE and e-reporting of air quality data in Europe, *Earth Sci. Inform.* 8, 353–365.

Kumar, A. and Videm, I. (2007). Volatile Organic Compounds, Sampling Methods and their Worldwide Profile in Ambient Air. *Environmental Monitoring Assessment* 131, 301-321.

Künzi, N., Oglesby, L., Jantunen, M. (2004). The Expolis Index Study, Human exposure patterns for Health Risk Assessment; Indoor determinants of Personal Exposure in the European Expolis population in Athens, Base, Grenoble, Milán, Helsinki, Oxford and Praha.

Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F., Puybonnieux-Textier J.V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J.C., Sommer, H. (2000). Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution, A European assessment. *Lancet* 356(9232), 795–801.

- Kyle, A.D., Wright, C.C., Caldwell, J.C., Buffler, P.A., Woodruff, T.J. (2001). Evaluating the health significance of hazardous air pollutants using monitoring data. *Public Health Rep.* 116, 32-44.
- Ladefoged O, Roswall K, Larsen J-J.1994. Acetone potentiation and influence on the reversibility of 2,5-hexanedione-induced neurotoxicity studied with behavioral and morphometric methods in rats. *Pharmacol. Toxicol.* 74:294-299.
- Laurent, A., & Hauschild, M. Z. (2014). Impacts of NMVOC emissions on human health in European countries for 2000-2010, Use of sector-specific substance profiles. *Atmospheric Environment*, 85, 247–255.
- Lee, B. S. and Wang, J. L. (2006). Concentration Variation of Isoprene and its Implications for Peak Ozone Concentration. *Atmospheric Environment* 40, 5486-5495.
- Lertxundi, A., Baccini, M., Lertxundi, N., Fano, E., Aranbarri, A., Martínez, M.D., Ayerdi, M, Álvarez, J., Santa-Marina, L., Dorronsoro, M., Ibarluzea, J. (2015). Exposure to fine particle matter, nitrogen dioxide and benzene during pregnancy and cognitive and psychomotor developments in children at 15 months of age. *Environ. Int.* 80, 33-40.
- LEY 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.
- LEY 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
- Lim, S. S., et al. (2012). A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010, a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010, *The Lancet* 380, 2224-2260.
- Lin, H., Liu, T., Xiao, J., Zeng, W., Li, X., Guo, L., Zhang, Y., Xu, Y., Tao, J., Xian, H., Syberg, K.M., Qian, Z. (Min), Ma, W. (2016). Mortality burden of ambient fine particulate air pollution in six Chinese cities, results from the Pearl River Delta study. *Environ. Int.* 96, 91–97.
- Lin, J., Pan, D., Davis, S.J., Zhang, Q., He, K., Wang, C., Streets, D.G., Wuebbles, D.J., Guan, D. (2014). China's international trade and air pollution in the United States. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 1736–1741.
- Lippy, B.E., Turner, R.W. (1991). Complex mixtures in industrial workspaces, lessons for indoor air quality evaluations. *Environmental Health Perspectives* 95, 81-83.
- Lipworth, L., Sonderman, J.S., Mumma, M.T. (2011). Cancer mortality among aircraft manufacturing workers: an extended follow-up. *J. Occup. Environ. Med.* 53, 992–1007.

Liu, W., Zhang, J., Korn, L., Zhang, L., Weisel, C., Turpin, B., Morandi, M., Stock, T., Colome, S. (2007). Predicting personal exposure to airborne carbonyls using residential measurements and time/activity data. *Atmospheric Environment* 41, 5280-5288.

Macaluso, M., Larson, R., Delzell, E. (1996). Leukemia and cumulative exposure to butadiene, styrene and benzene among workers in the synthetic rubber industry. *Toxicology* 113,190-202.

Maltoni, C., Ciliberti, A., Pinto, C. (1997). Results of long-term experimental carcinogenicity studies of the effects of gasoline, correlated fuels, and major gasoline aromatics on rats. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 837,15-52.

Maroni, M., Seifert, B., Lindvall, T. (1995). Indoor Air Quality, A Comprehensive Reference Book; Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands.

Marshall, J., McKone, T.B., Deakin, E., Nazaroff, W.W. (2005). Inhalation of motor vehicle emissions effects of urban population and land area. *Atmo.Environ.* 39(2), 283-295.

Masih, A., Lall, A. S., Taneja, A., Singhvi, R. (2016). Inhalation exposure and related health risks of BTEX in ambient air at different microenvironments of a terai zone in north India. *Atmospheric Environment*, 147, 55–66.

Massolo, L., Rehwagen, M., Porta, A., Ronco, A., Herbarth, O., Mueller, A.,Cima, A. (2009). Indoor – Outdoor Distribution and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Industrial and Urban Areas, *Environ. Toxicol.*, 25, 339-349.

McClenny, W. A. and Colón, M. (1998). Measurement of Volatile Organic Compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17, Evaluation of Performance Criteria. *Journal of Chromatography A* 813, 101-111.

McCurdy,T.&Graham, S.E. (2003). Using human activity data in exposure models: Analysis of discriminating factors. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 13,294–317.

McGwin, G. Jr, Lienert, J. (2010). Formaldehyde exposure and asthma in children: A systematic review. *Environ. Health Perspect.* 118 (3), 313–317.

Melnick, R.L., Elwell, M.R., Roycroft, J.H. (1996). Toxicity of inhaled chloroprene (2-chloro-1,3-butadiene) in F344 rats and B6C3F1 mice. *Toxicology* 113, 247-252.

Mendell, M.J. (2007). Indoor residential chemical emissions as risk factors for respiratory and allergic effects in children, a review. *Indoor Air* 17, 259-277.

- Miller, L., Lemke, L.D., Xu, X., Molaroni, S.M., You, H., Wheeler, A.J., Booza, J., Grgicak-Mannion, A., Krajenta, R., Graniero, P., Krouse, H., Lamerato, L., Raymond, D., Reiners, J.Jr, Weglicki, L. (2010). Intra-urban correlation and spatial variability of air toxics across an international airshed in Detroit, Michigan (USA) and Windsor, Ontario (Canada). *Atmospheric Environment* 44 (9), 1162-1174
- Miller, L., Xu, X., Grgicak-Mannion, A., Brook, J., Wheeler, A. (2012). Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. *Atmospheric Environment*, 61, 305-315.
- Miller, L., Xu, X., Luginaah, I. (2009). Spatial variability of volatile organic compounds in Sarnia, Ontario, Canada. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 72 (9), 610-624.
- Moller, C., L. Odkvist, L., Larsby, B. (1990). Otoneurological findings in workers exposed to styrene. *Scand. J. Work Environ. Health.* 16(3), 189-194.
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Stevenson, D.S., Tarasova, O., Thouret, V., von Schneidmesser, E., Sommariva, R., Wild, O., Williams, M.L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8889-8973.
- Monod, A., Sive, B. C., Avino, P., Chen, T., Blake, D. R., & Rowland, F. S. (2001). Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, 35.
- Murata, K; Araki, S; Yokoyama, K; et al. (1993). Cardiac autonomic dysfunction in rotogravure printers exposed to toluene in relation to peripheral nerve conduction. *Ind. Health* 31, 79-90.
- Mutti, A., A. Mazzucchi, P. Rustichelli, G. Frigeri, G. Arfini, and I. Franchini. (1984). Exposure-effect and exposure-response relationships between occupational exposure to styrene and neuropsychological functions. *Am. J. Ind. Med.* 5(4), 275-286.
- Naciones Unidas. (2018). Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.
- Nadadur, S.S., Hollingsworth, J.W. (2015). Air Pollution and Health Effects. *Human Press.*
- Nagano, K., Sasaki, T., Umeda, Y., Nishizawa, T., Ikawa, N., Ohbayashi, H., Arito, H, Yamamoto, S., Fukushima, S. (2007). Inhalation carcinogenicity and chronic toxicity of carbon tetrachloride in rats and mice. *Inhal. Toxicol.* 2007, 13, 1089-103.

Nakatsuka, H; Watanabe, T; Takeuchi, Y; et al. (1992) Absence of blue-yellow color vision loss among workers exposed to toluene or tetrachloroethylene, mostly at levels below exposure limits. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 64,113-117.

NCI, National Cancer Institute. (1977). Bioassay of tetrachloroethylene for possible carcinogenicity. (NCI-CGTR-13; DHEW Publication No. (NIH) 77-813). Bethesda, Md: National Institutes of Health.

Neubert, D., Gericke, C., Hanke, B. (2001). Multicenter field trial on possible health effects of toluene. II. Cross-sectional evaluation of acute low-level exposure. *Toxicology* 168, 139-183.

Nian, H. C., Liu, H. W., Wu, B. Z., Chang, C., Chiu, K. H. and Lo, J. G. (2008). Impact of Inclement Weather on the Characteristics of Volatile Organic Compounds in Ambient Air at the Hsinchu Science Park in Taiwan. *Science of the Total Environment* 399, 41-49.

NMP, National Monitoring Program. (2014). 2012 National Monitoring Programs Annual Report (UATMP, NATTS, CSATAM).

NMP, National Monitoring Program. (2015). 2013 National Monitoring Programs Annual Report (UATMP, NATTS, CSATAM).

NTP, National Toxicology Program. (1986). Toxicology and carcinogenesis studies of tetrachloroethylene (perchloroethylene) (CAS no. 127-18-4) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies).

NTP, National Toxicology Program. (1988). Toxicology and carcinogenesis studies of trichloroethylene (CAS No. 79-01-6) in four strains of rats (ACI, August, Marshall, Osborne-Mendel) (gavage studies).

NTP, National Toxicology Program, U.S.Department of Health and Human Services. (1989). 5th Report on Carcinogens.

NTP, National Toxicology Program, U.S.Department of Health and Human Services. (1990) Toxicology and carcinogenesis studies of toluene (CAS No. 108-88-3) in F344/N rats and B5C3F1 mice (inhalation studies).

NTP. National Toxicology Program, U.S.Department of Health and Human Services. (1992). Toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (CAS no. 91-20-3) in B6C3F1 mice (inhalation studies).

NTP, National Toxicology Program, U.S.Department of Health and Human Services. (1993).National Toxicology Program, Toxicology and carcinogenesis studies of 1,3-butadiene (CAS No. 106-99-0) in B6C3F1 mice (inhalation studies)..

NTP, National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services. (1999). Toxicology and Carcinogenesis Studies of Ethylbenzene (CAS No. 100-41-4) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies).

NTP, National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services. (2000). 9th Report on Carcinogens.

NTP, National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services. (2014). 14th Report on Carcinogens.

NTP, National toxicology Program. (2015). Report on Carcinogens Monograph on Trichloroethylene.

Nylen, P., Hagman, M. (1994). Function of the auditory and visual systems, and of peripheral nerve, in rats after long-term combined exposure to n-hexane and methylated benzene derivatives. II. Xylene. *Pharmacol. Toxicol.* 74,124-129.

OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2007). Adoption of a Unit Risk Value for Ethylbenzene.

OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2008). Technical Supporting Document for non Cancer RELs, Appendix D3

OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2009). Air Toxics Hot Spots Program Technical Support Document for Cancer Potencies. Appendix B. Actualizado en 2011.

OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2013). 1,3-Butadiene Reference Exposure Levels. CAS 106-99-0.

OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2016). Perchloroethylene Inhalation Cancer Unit Risk Factor.

OEHHA, Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2017). Consideration of n-hexane for listing under Proposition 65 as known to cause reproductive toxicity.

Oftedal, B., Nafstad, P., Magnus, P., Bjørkly, S., Skrondal, A. (2003). Traffic related air pollution and acute hospital admission for respiratory diseases in Drammen, Norway 1995–2000. *Eur. J. Epidemiol.* 18, 671–675.

Oliver, K. D., Adams, J. R., Daughtrey, E. H., McClenny, W. A., Yoong, M. J., Pardee, M. A. (1996). Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations, sorbent preconcentration, closed-cycle cooler cryofocusing, and GC-FID analysis. *Atmospheric Environment* 30, 2751-2757.

Olson, D. A., Norris, G. A., Seila, R. L., Landis, M. S., Vette, A. F. (2007). Chemical Characterization of Volatile Organic Compounds Near the World

Trade Center, Ambient Concentrations and Source Apportionment. *Atmospheric Environment* 41, 5673-5683.

Orden PRE/1665/2012, de 19 de julio, por la que se modifica el anexo III del Real Decreto 227/2006, de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos.

Pankow, J.F., Luo, W., Bender, D.A., Isabelle, L.M., Hollingsworth, J.S., Chen, C., Asher, W.E., Zogorski, J.S. (2003). Concentration and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOC) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmospheric Environment* 37, 5023-5046.

Parra, M.A., González, L., Elustondo, D., Garrigó, J., Bermejo, R., Santamaría, J.M. (2006). Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Science of the Total Environment* 370, 157-167.

Parrish D.D., Trainer M., Young V., Goldan P.D., Kuster W.C., Jobson B.T., Fehsenfeld F.C., Lonneman W.A., Zika R.D., Farmer C.T., Riemer D.D., Rodgers M.O. (1998). Internal consistency tests for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 103, 22,339-22,359.

Payne-Sturges D.C., Burke, T.A., Breyse, P., Diener-West, M., Buckley, T.J. (2004). Personal exposure meets risk assessment, a comparison of measured and modeled exposures and risks in an urban community. *Environ. Health Perspective* 112(5), 589-98.

Perbellini, L., P. Mozzo, P.V. Turri, A. Zedde, and F. Brugnone. (1988). Biological exposure index of styrene suggested by a physiologico-mathematical model. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 60(3), 187-193.

Pollmann, J., Helmig, D., Hueber, J., Tanner, D. and Tans. P. P. (2006). Evaluation of Solid Adsorbent Materials for Cryogen-Free Trapping—gas Chromatographic Analysis of Atmospheric C₂–C₆ Non-Methane Hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 1134, 1-15.

Pollution Control Department, Thailand. (2007). Development of Environmental and emission Standards of Volatile Organic Compounds (COVs) in Thailand.

PORG, Photochemical Oxidants Review Group, London. (1997). Ozone in the United Kingdom. Fourth Report of the Photochemical Oxidants Review Group.

Pourmahabadian, M., Azam, K., Ghasemkhani, M. (2006). Pulmonary function study between formaldehyde exposed and non-exposed staffs at some of the Tehran educational hospitals. *J. Med. Sci.* 6(4), 621–625.

Protocolo de Gotemburgo de 1999 relativo a la reducción de la acidificación, de la eutrofización y del ozono en la troposfera.

Pryor, G.T., Rebert, C.S., Howd, R.A. (1987). Hearing loss in rats caused by inhalation of mixed xylene and styrene. *J. Appl. Toxicol.* 7, 55-61.

Raaschou-Nielsen, O., Hansen, J., McLaughlin, J., Kolstad, H., Christensen, J. Tarone, R., Olsen, J. (2003). Cancer risk among workers at Danish companies using trichloroethylene: A cohort study. *Am. J. Epidemiol.* 158, 1182-1192.

Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrull, F. and Marcé, R. M. (2010). Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air. *Talanta* 82, 719-727.

Ramón, J.D. (2014). Estudio y Caracterización de la contaminación atmosférica por compuestos orgánicos volátiles en un área de fondo rural. Tesis Doctoral.

Ras, M. R., Borrull, F. and Marcé, R. M. (2009a). Sampling and Preconcentration Techniques for Determination of Volatile Organic Compounds in Air Samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 347-361.

Ras, M. R., Marcé, R. M. Borrull, F. (2008). Solid-Phase microextraction—Gas Chromatography to Determine Volatile Organic Sulfur Compounds in the Air at Sewage Treatment Plants. *Talanta* 77, 774-778.

Ras, M. R., Marcé, R. M. and Borrull, F. (2009b). Characterization of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds in Urban Atmospheres and Around the Petrochemical Industry in the Tarragona Region. *Science of the Total Environment* 407, 4312-4319.

RCP, Royal College of Physicians, United Kingdom. (2016). Every breath we take, the lifelong impact of air pollution, Working Party Report.

REAL DECRETO 2102/1996, de 20 de septiembre, sobre el control de emisiones de COV resultantes de almacenamiento y distribución de gasolinas desde las terminales a las estaciones de servicio.

REAL DECRETO 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas.

REAL DECRETO 1437/2002, de 27 de diciembre, por el que se adecuan las cisternas de gasolina al Real Decreto 2102/1996.

REAL DECRETO 227/2006, de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos.

REAL DECRETO 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

REAL DECRETO 455/2012, de 5 de marzo, por el que se establecen las medidas destinadas a reducir la cantidad de vapores de gasolina emitidos a la atmósfera durante el repostaje de los vehículos de motor en las estaciones de servicio.

REAL DECRETO 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

REAL DECRETO 678/2014, de 1 de agosto, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

REAL DECRETO 144/2016, de 8 de abril, por el que se establecen los requisitos esenciales de salud y seguridad exigibles a los aparatos y sistemas de protección para su uso en atmósferas potencialmente explosivas y por el que se modifica el Real Decreto 455/2012, de 5 de marzo, por el que se establecen las medidas destinadas a reducir la cantidad de vapores de gasolina emitidos a la atmósfera durante el repostaje de los vehículos de motor en las estaciones de servicio.

REAL DECRETO 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

REAL DECRETO 773/2017, de 28 de julio, por el que se modifican diversos reales decretos en materia de productos y emisiones industriales.

REGLAMENTO (CE) 1907/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) 1488/94 de la Comisión, así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión.

Reina, V., Kephelopoulos, S., Zenié, A., Borges, T., Martín, A. R., Radovnikovic, A. (2014). Harmonising and integrating existing exposure factors systems world-wide Feasibility study report. JRC Information System Hosting Service, UE.

- Riihimaki V, Hanninen O. 1987. Xylenes. In: Browning E. Toxicity and metabolism of industrial solvents. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 64-84.
- Ross, D. (1996). Metabolic basis of benzene toxicity. *Eur. J. Haematol.* 57,111-118.
- Rothman, N. , Li, G. , Dosemeci, M. , Bechtold, W. E., Marti, G. E., Wang, Y. , Linet, M. , Xi, L. , Lu, W. , Smith, M. T., Titenko-Holland, N. , Zhang, L. , Blot, W. , Yin, S. and Hayes, R. B. (1996). Hematototoxicity among Chinese workers heavily exposed to benzene. *Am. J. Ind. Med.* 29, 236-246.
- Rumchev, K.B., Spickett, J.T., Bulsara, M.K. (2002). Domestic exposure to formaldehyde significantly increases the risk of asthma in young children. *Eur. Respir. J.* 20, 403-408.
- Rumchev, K., Brown, H., Spickett, J. (2007). Volatile organic compounds, do they present a risk to our health? *Reviews on Environmental Health* 22, 39-55.
- Rumchev, K., Spickett, J., Bulsara, M., Phillips, M., Stick, S. (2004). Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children. *Thorax* 59, 746-751.
- Sanagi, S., Seki, Y., Sugimoto, K. (1980). Peripheral nervous system functions of workers exposed to n-hexane at a low level. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 47, 69-79.
- Santos, F. J. and Galceran, M. T. (2003). Modern Developments in Gas Chromatography-mass Spectrometry-Based Environmental Analysis. *Journal of Chromatography A* 1000, 125-151.
- Santos-Burgoa, C., Matanoski, G.M., Zeger, S. (1992). Lymphohematopoietic cancer in styrene-butadiene polymerization workers. *Am. J. Epidemiol.* 136, 843-854.
- Sarigiannis, D. A., Karakitsios, S. P., Gotti, A., Liakos, I. L., & Katsoyiannis, A. (2011). Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment International* 37, 743-765.
- Sarnat, S.E., Klein, M., Sarnat, J.A., Flanders, W.D., Waller, L.A., Mulholland, J.A., Russell, A.G., Tolbert, P.E., 2010. An examination of exposure measurement error from air pollutant spatial variability in time-series studies. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 20 (2), 135-146.
- Schlink, U., Thiem, A., Kohajda, T., Richter, M., Strebel, K. (2010). Quantile regression of indoor air concentrations of volatile organic compounds (VOC). *Sci. Total Environ.* 408(18), 3840-51.

Seeber, A. (1989). Neurobehavioral toxicity of long-term exposure to tetrachloroethylene. *Neurotoxicol Teratol.* 11, 579-583.

Sexton, K., Linder, S.H., Marko, D., Bethel, H., Lupo, P.J. (2007). Comparative assessment of air pollution-related health risks in Houston. *Environ. Health Perspect.* 115, 1388-1393.

Shin, H. H., Jones, P., Brook, R., Bard, R., Oliver, K., & Williams, R. (2015). Associations between personal exposures to VOCs and alterations in cardiovascular physiology, Detroit Exposure and Aerosol Research Study (DEARS). *Atmospheric Environment*, 104, 246–255.

Smargiassi, A., Goldberg, M.S., Wheeler, A.J., Plante, C., Valois, M.F., Mallach, G., Kauri, L.M., Shutt, R., Bartlett, S., Raphoz, M., Liu, L. (2014). Associations between personal exposure to air pollutants and lung function tests and cardiovascular indices among children with asthma living near an industrial complex and petroleum refineries. *Environ. Res.* 132, 38–45.

STI, Sonoma Technology Inc. (2013). A Synthesis of Completed Community-Scale Air Toxics Ambient Monitoring Projects. Final Report. STI-910313-5469-FR.

Spinatonda, G., Colombo, R., Capodaglio, E.M., Imbriani, M., Pasetti, C., Minuco, G., Pinelli, P. (1997). Processes of speech production: Application in a group of subjects chronically exposed to organic solvents (II). *G. Ital. Med. Lav. Ergon.* 19, 85-88.

Spirtas, R., Stewart, P.A., Lee, J.S. (1991). Retrospective cohort mortality study of workers at an aircraft maintenance facility. Epidemiological results. *Br. J. Ind. Med.* 48, 515-530.

Srivastava, A., Sengupta, B. and Dutta, S. A. (2005). Source Apportionment of Ambient VOCs in Delhi City. *Science of the Total Environment* 343, 207-220.

STI, Sonoma Technology Inc. (2013). A Synthesis of Completed Community-Scale Air Toxics Ambient Monitoring Projects. Final Report. STI-910313-5469-FR.

Stocco, C., MacNeill, M., Wang, D., Xu, X. (2008). Predicting personal exposure of Windsor, Ontario residents to volatile organic compounds using indoor measurements and survey data. *Atmos. Environ.* 42 (23), 5905-5912.

Su, F., Jia, C., Batterman, S. (2012). Extreme value analyses of VOC exposures and risks, a comparison of RIOPA and NHANES datasets, 62, 97–106.

Su, F., Mukherjee, B., Batterman, S. (2013). Determinants of personal, indoor and outdoor VOC concentrations, An analysis of the RIOPA data. *Environmental Research* 126,192-203.

- Su, J.G., Apte, J.S., Lipsitt, J., Garcia-Gonzales, D.A., Beckerman, B.S., Nazelle, A., Texcalac-Sangrador, J.L., Jerrett, M. (2015). Populations potentially exposed to traffic-related air pollution in seven world cities. *Environment International* 78, 82-89.
- Takahashi, M., Hasegawa, R., Furukawa, F., Toyoda, K., Sato, H., Hayashi, Y. (1986). Effects of ethanol, potassium metabisulfite, formaldehyde and hydrogen peroxide on gastric carcinogenesis in rats after initiation with N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine. *Jpn. J. Cancer Res.* 77(2), 118
- Takahashi, S., Tsuji, K., Fujii, K. (2007). Prospective study of clinical symptoms and skin test reactions in medical students exposed to formaldehyde gas. *J. Dermatol.* 34(5), 283-289.
- Tanner, D., Helmig, D., Hueber, J., Goldan, P. (2006). Gas Chromatography System for the Automated, Unattended, and Cryogen-Free Monitoring of C2 to C6 Non-Methane Hydrocarbons in the Remote Troposphere. *Journal of Chromatography A* 1111, 76-88.
- Tao, Y., Huang, W., Huang, X., Zhong, L., Lu, S.E., Li, Y., Dai, L., Zhang, Y., Zhu, T. (2012). Estimated acute effects of ambient ozone and nitrogen dioxide on mortality in the Pearl River Delta of Southern China. *Environ. Health Perspect.* 120, 393-398.
- Tatrai, E., Ungvary, G., Cseh, I.R., (1981). The effects of long-term inhalation of ortho-xylene on the liver. *Ind Environ Xenobiotica, Proceedings of International Conference, Prague, Czechoslovakia, May 27-30, 1980.* New York, NY: *Springer-Verlag*, 293-300.
- Thepanondh, S., Varoonphan, J., Sarutichart, P., & Makkasap, T. (2011). Airborne Volatile Organic Compounds and Their Potential Health Impact on the Vicinity of Petrochemical Industrial Complex. *Water, Air, & Soil Pollution*, 214(1-4), 83-92.
- Thurston, G.D., Balmes, J.R. (2012). Particulate matter and the environmental protection agency setting the right standard. *Am. J. Respir. Cell. Mol. Biol.* 47(6), 727-728
- Ting, M., Yue-si, W., Hong-hui, X., Jie, J., Fang-kun, W. and Xiao-bin, X. (2009). A Study of the Atmospheric VOCs of Mount Tai in June 2006. *Atmospheric Environment* 43, 2503-2508.
- Tiwari, V., Hanai, Y. and Masunaga, S. (2010). Ambient Levels of Volatile Organic Compounds in the Vicinity of Petrochemical Industrial Area of Yokohama, Japan. *Air Quality, Atmosphere and Health* 3, 65-75.
- Tribunal de Cuentas Europeo. (2018). Contaminación atmosférica, nuestra salud no tiene todavía la suficiente protección.

Tsai, S.P., Chen, V.W., Fox, E.E., Wendt, J.K., Cheng Wu, X., Foster, D.E., Fraser, A.E. (2004). Cancer incidence among refinery and petrochemical employees in Louisiana, 1983-1999. *Ann. Epidemiol.* 14, 722-730.

Tsai, S.P., Wendt, J.K. (2001). Health findings from a mortality and morbidity surveillance of refinery employees. *Ann. Epidemiol.* 11, 466-476.

Uchida, Y., Nakatsuka, H., Ukai, H. (1993). Symptoms and signs in workers exposed predominantly to xylenes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 64:597-605.

UNE-EN 14662,2006, Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno.

Uria-Tellaetxe, I., Navazo, M., Blas, M. De, Durana, N., Alonso, L., Iza, J. (2016). Gas-phase naphthalene concentration data recovery in ambient air and its relevance as a tracer of sources of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 131, 279-288.

USEPA, Environmental Protection Agency. (1986).Guidelines for Carcinogen Risk Assessment

USEPA, Environmental Protection Agency. (1994). Method 18 - Measurement of Gaseous organic compound emissions by gas chromatography. Text of Test Method 18, 40 CFR Part 60, Appendix A - VOC by GC. <http://www.epa.gov/ttn/emc/methods/method18.html>. Última visita, mayo de 2014.

USEPA, Environmental Protection Agency. (1996).Guidelines for Carcinogen Risk Assessment

USEPA, Environmental Protection Agency. (1998).Carcinogenic effects of benzene, An update. Prepared by Office of Research and Development, Washington, DC. EPA/600/P-97/001F.

USEPA, Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (1999a). Compendium Method TO-12. Method for the determination of non-methane organic compounds (NMOC) in ambient air using cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection (PDFID). Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268.

USEPA, Environmental Protection Agency. (1999b). EPA Compendium Method TO-17 Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. Second Edition (January 1997). Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. Cincinnati, OH 45268.

- USEPA, Environmental Protection Agency. (2002). Health assessment document for 1,3-butadiene. Office of Research and Development, Washington, DC.
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2005). Guidelines for Carcinogen Risk Assessment.
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2009). Technical Assistance Document for the National Air Toxics Trends Stations Program, Revision 2.
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2010). Toxicological review of carbon tetrachloride (CAS No. 56-23-5) in support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS).
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2011a). An Introduction to Indoor Air Quality, Volatile Organic Compounds (VOCs).
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2011b). Toxicological review of trichloroethylene (CASRN 79-01-6) in support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS).
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2014). Email from Ted Palma, USEPA, OAQPS. Dose Response Library spreadsheet.
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2016). Guidelines for Human Exposure Assessment Risk Assessment Forum.
- USEPA, Environmental Protection Agency. (2019). The National-Scale Air Toxics Assessment (NATA) glossary website, <https://www.epa.gov/national-air-toxics-assessment>, *ultimo acceso: abril 2019*.
- Vahlsing, C., Smith, K.R. (2012). Global review of national ambient air quality standards for PM₁₀ and SO₂ (24 h). *Air Qual. Atmos. Health* 5, 393–399
- Van Erp, A.M., O’Keefe, R., Cohen, A.J., Warren, J. (2008). Evaluating the effectiveness of air quality interventions. *J. Toxicol. Environ. Health A* 71, 583–587
- Van Zelm, R., Huijbregts, M.A.J., den Hollander, H.A., van Jaarsveld, H.A., Sauter, F.J., Struijs, J., van Wijnen, H.J., van de Meent, D. (2008). European characterization factors for human health damage of PM₁₀ and ozone in life cycle impact assessment. *Atmos. Environ.* 42, 441-453.
- Vardoulakis, S., & Lumbrellas, J. (2011). Intra-urban and street scale variability of BTEX, NO₂ and O₃ in Birmingham, UK: Implications for exposure assessment. *Atmospheric Environment* 45, 5069-5078.
- Venn, A.J., Cooper, M., Antoniak, M. (2003). Effects of volatile organic compounds, damp, and other environmental exposures in the home on wheezing illness in children. *Thorax* 58, 955–960.

Verstraeten, W.W., Neu, J.L., Williams, J.E., Bowman, K.W., Worden, J.R., Boersma, K.F. (2015). Rapid increases in tropospheric ozone production and export from China. *Nat. Geosci.* 8, 690–695.

Villanueva, F., Tapia, A., Notario, A., Albaladejo, J., Martínez, E. (2014). Ambient levels and temporal trends of VOCs, including carbonyl compounds, and ozone at Cabañeros National Park border, Spain. *Atmospheric Environment* 85, 256-265.

Villeneuve, P. J., Jerrett, M., Su, J., Burnett, R. T., Chen, H., Brook, J., Goldberg, M. S. (2013a). A cohort study of intra-urban variations in volatile organic compounds and mortality, Toronto, Canada. *Environmental Pollution*, 183(2), 30–39.

Villeneuve, P. J., Jerrett, M., Brenner, D., Su, J., Chen, H., & McLaughlin, J. R. (2013b). A Case-Control Study of Long-Term Exposure to Ambient Volatile Organic Compounds and Lung Cancer in Toronto, Ontario, Canada. *American Journal of Epidemiology*, 179(4), 443–451.

Vlachokostas, C., Achillas, C., Chourdakis, E., & Moussiopoulos, N. (2011). Combining regression analysis and air quality modelling to predict benzene concentration levels. *Atmospheric Environment*, 45(15), 2585–2592.

Vlachokostas, C., Chourdakis, E., Michalidou, A. V., Moussiopoulos, N., Kelessis, A., & Petrakakis, M. (2012). Establishing relationships between chemical health stressors in urban traffic environments, Prediction of toluene concentration levels in European cities. *Atmospheric Environment*, 55, 299–310.

Vlachokostas, C., Michalidou, A. V., Spyridi, D., & Moussiopoulos, N. (2013a). Building statistical associations to forecast ethylbenzene levels in European urban-traffic environments. *Environmental Pollution*, 177, 125–134.

Vlachokostas, C., Michalidou, A. V., Spyridi, D., & Moussiopoulos, N. (2013b). Bridging the gap between traffic generated health stressors in urban areas, Predicting xylene levels in EU cities. *Environmental Pollution*, 180, 251–258.

Vrca, A., Bozicevic, D., Karacic, V. (1995) Visual evoked potentials in individuals exposed to long-term low concentrations of toluene. *Arch. Toxicol.* 69, 337-40.

Wang, D.K.W. and Austin, C.C. (2006). Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air, an overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 1089-1098.

Wang, S.W., Majeed, M., Chu, P.L., Lin, H.C. (2009). Characterizing relationships between personal exposures to VOCs and socioeconomic, demographic, behavioral variables. *Atmospheric Environment* 43, 2296-2302.

- Wang, T., Xue, L., Brimblecombe, P., Lam, Y.F., Li, L., Zhang, L. (2017). Ozone pollution in China, a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. *Sci. Total Environ.* 575, 1582–1596.
- Wei, C.N., Harada, K., Ohmori, S. (2007). Subjective symptoms of medical students exposed to formaldehyde during a gross anatomy dissection course. *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.* 20(2), 23-25.
- West, J. J., Cohen, A., Dentener, F., Brunekreef, B., Zhu, T., Armstrong, B., Wiedinmyer, C. (2016). “what We Breathe Impacts Our Health, Improving Understanding of the Link between Air Pollution and Health”. *Environmental Science and Technology* 50(10), 4895–4904.
- Whitworth, K.W., Symanski, E., Coker, A.L. (2008). Childhood lymphohematopoietic cancer incidence and hazardous air pollutants in southeast Texas, 1995–2004. *Environ. Health Perspect.*, 116, 1576–1580.
- WHO, World Health Organization. (2000). Air Quality Guidelines for Europe World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen WHO Regional Publications, European Series, No. 91 Second Ed.
- WHO, World Health Organization. (2005a). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre.
- WHO, World Health Organization. (2005b). Effects of air pollution on children's health and development- a review of the evidence, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO, World Health Organization. (2008). Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO, World Health Organization. (2010). WHO guidelines for indoor air quality. *Nutrition Journal* 9, 454.
- WHO, World Health Organization. (2013). Evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project.
- WHO, World Health Organization. (2014). Burden of disease from ambient air pollution for 2012 -summary of results, World Health.
- WHO, World Health Organization. (2016a). Evolution of WHO air quality guidelines, past, present and future.
- WHO, World Health Organization. (2016b). Health risk assessment of air pollution, general principles.
- Wilcosky, T.C., Checkoway, H., Marshall, E.G. (1984). Cancer mortality and solvent exposures in the rubber industry. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 809-811.

Wilhelmsson, B. & Holmstrom, M. (1993). Possible mechanisms of formaldehyde-induced discomfort in the upper airways. *Scandinavian journal of work, environment & health* 18, 403-7.

Wong, O., Raabe, G.K. (2000). A critical review of cancer epidemiology in the petroleum industry, with a meta-analysis of a combined database of more than 350.000 workers. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 32, 78-98.

World Health Assambly. (2015). Health and the environment, addressing the health impact of air pollution.WHA68.8 SIXTY-EIGHTH WORLD HEALTH ASSEMBLY. Agenda item 14.6.

Wu, B. Z., Zhi, T. F., Sree, U., Chiu, K. H. and Lo, J. G. (2006). Sampling and Analysis of Volatile Organics Emitted from Wastewater Treatment Plant and Drain System of an Industrial Science park. *Analytica Chimica Acta* 576, 100-111.

Wu, C., Liu, L.J. S., Cullen, A., Westberg, H., Williamson, J. (2011). Spatial-temporal and cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle. *Environment International* 37(1), 11-17.

Wu, R., and Xie, S. (2017). Spatial Distribution of Ozone Formation in China Derived from Emissions of Speciated Volatile Organic Compounds. *Environmental Science & Technology* 51(5), 2574-258.

Yang, K. L., Ting, C. C., Wang, J. L., Wingenter, O. W. and Chan, C. C. (2005). Diurnal and Seasonal Cycles of Ozone Precursors Observed from Continuous Measurement at an Urban Site in Taiwan. *Atmospheric Environment* 39, 2829-2838.

Ye, D., Klein, M., Chang, H.H., Sarnat, J.A., Mulholland, J.A., Edgerton, E.S., Winquist, A., Tolbert, P.E., Sarnat, S.E. (2017). Estimating acute cardiorespiratory effects of ambient volatile organic compounds. *Epidemiology* 28, 197-206.

Zavalic, M., Mandic, Z., Turk, R. (1998) Quantitative assessment of color vision impairment in workers exposed to toluene. *Am. J. Ind. Med.* 33, 297-304.

Zhang, H., Li, H., Zhang, Q., Zhang, Y., Zhang, W., Wang, X., Xia, F. (2017). Atmospheric volatile organic compounds in a typical urban area of Beijing, Pollution characterization, health risk assessment and source apportionment. *Atmosphere* 8(3).

Zhang, Y., Mu, Y., Liu, J., & Mellouki, A. (2012). Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences* 24(1).

Zhang, Y., Qu, S., Zhao, J., Zhu, G., Zhang, Y., Lu, X., Wang, H. (2018a). Quantifying regional consumption-based health impacts attributable to

ambient air pollution in China. *Environment International* 112(October 2017), 100–106.

Zhang, Z., Yan, X., Gao, F., Thai, P., Wang, H., Chen, D., Wang, B. (2018b). Emission and health risk assessment of volatile organic compounds in various processes of a petroleum refinery in the Pearl River Delta, China. *Environmental Pollution* 238, 452–461.

Zhou, M., He, G., Liu, Y., Yin, P., Li, Y., Kan, H., Fan, M., Xue, A., Fan, M. (2015). The associations between ambient air pollution and adult respiratory mortality in 32 major Chinese cities, 2006–2010. *Environ. Res.* 137, 278–286.

Zhu, J., Wong, S.L., Cakmak, S. (2013). Nationally representative levels of selected volatile organic compounds in canadian residential indoor air, population based survey. *Environ. Sci. Technol.* 47, 13276-13283.

Zhu, J., Zhang, X., Zhang, X., Dong, M., Wu, J., Dong, Y., Zhou, W. (2017). The burden of ambient air pollution on years of life lost in Wuxi, China, 2012–2015, A time-series study using a distributed lag non-linear model. *Environmental Pollution* 224, 689–697.

ANEXOS

ANEXO I. Registros eliminados

ANEXO I. Registros eliminados

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
Abanto 2013	30/10/2013	14:00	Benceno	Pico de benceno sin registro anterior, y los parámetros de o-xileno y tolueno son inferiores a $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Abanto 2014	2014	Todo el año	m&p-Xileno	Las columnas de m&p-xileno y o-xileno tienen los mismos registros aunque el o-xileno tiene menos registros.
	18/03/2014	14:00	m&p-Xileno o-Xileno	Valores elevados precedidos de falta de registros
	21/05/2014	14:00 a 16:00	m&p-Xileno o-Xileno	Valores elevados precedidos de falta de registros
	12/08/2014	11:00a 13:00	m&p-Xileno o-Xileno	Valores elevados precedidos de falta de registros
Av.Gasteiz 2013	03/05/2013 a 07/05/2013	De 11:00 a 18:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores muy elevados y sostenidos
	11/05/2013	8:00	Benceno Tolueno o-xileno	Valores elevados anteceditos y seguidos por valores normales, relación que se repite
	20/10/2013 a 21/10/2013	12:00 a 11:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores muy elevados y sostenidos
	7/5/2013	17:00 18:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	8/5/2013	14:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores elevados anteceditos y seguidos por valores normales, relación que se repite
	8/5/2013	16:00 17:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	9/5/13	15:00 16:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	10/5/13	14:00 15:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	11/5/13	13:00 14:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	12/5/13	12:00 13:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	13/5/13	11:00 12:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	14/5/13	10:00 11:00	Benceno	Picos de benceno que se repiten cada 23 horas
	14/5/2013	11:00	Tolueno o-Xileno	Valores negativos
	20/10/2013 a 21/10/2013	13:00a 11:00	Benceno Tolueno o-xileno	Valores muy elevados y sostenidos
Avenida Gasteiz 2014	8/1/2014	17:00	Benceno Etilbenceno	Valores negativos
	8/5/14	14:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Picos que se repiten después de registros bajos y seguido de registros bajos
	11/5/14	08:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Picos que se repiten después de registros bajos y seguido de registros bajos
Av.Gasteiz 2015	04/06/2015	6:00a 8:00	Benceno Tolueno Etilbenceno o-Xileno	Valores elevados precedidos y seguidos registros sin datos
	25/07/2015	12:00	Etilbenceno o-Xileno	Valores elevados precedidos y seguidos registros sin datos
	06/10/2015	15:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos registros sin datos
	30/11/2015	12:00 a 13:00	o-Xileno	Valores elevados precedidos y seguidos registros sin datos
	14/12/2015	15:00	o-Xileno	Valores muy elevados que no coinciden con valores elevados de otros ni de CO
Av. Gasteiz 2016	30/8/2016 31/08/2016	12:00 10:00	o-Xileno	Valores muy elevados y constantes, solo hay valores para o-xileno
	04/10/2016	21:00	Etilbenceno	Pico precedido por valores bajos, no hay valores posteriores y no hay valores para el

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
				resto de contaminantes para esa hora
	04/10/2016	22:00	o-Xileno	Valores muy elevados y constantes, solo hay valores para o-xileno
	05/10/2016	9:00		
	10/10/2016	19:00	o-Xileno	Valores muy elevados y constantes, solo hay valores para o-xileno
	11/10/2016	6:00		
Beasain 2013	18/07/2013	11:00	Benceno	Valor constante
	19/07/2013	11:00	Tolueno	
Beasain 2015	26/07/2015	23:00	Benceno	Valor negativo
Easo 2013	20/02/2013	15:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	21/02/2013	07:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	21/02/2013	14:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	21/02/2013	16:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos de valores bajos
	21/02/2013	17:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores constantes
	22/02/2013	12:00		
	22/02/2013	13:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos de valores bajos
	11/03/2013	16:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	15/03/2013	22:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores constantes
	18/03/2013	8:00		
	23/03/2013	20:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores constantes
	25/03/2013	11:00		
	15/06/2013	10:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores constantes
	17/06/2013	8:00		
	17/06/2013	20:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	22/06/2013	2:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	11/07/2013	3:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	29/10/2013	19:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	30/10/2013	23:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	13/11/2013	24:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	11/12/2013	4:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	31/12/2013	13:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
Easo 2014	12/04/2014	11:00	BTEX	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
	18/11/2014	7:00 12:00	BTEX	Valores altos precedidos y seguidos de valores bajos
Easo 2015	21/01/2015	18:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores bajos

ANEXO I. Registros eliminados

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
	23/04/2015	9:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores bajos (valores que se repiten)
	08/08/2015	6:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores bajos (valores que se repiten)
	21/11/2015- 22/11/2015	0:00-10:00	BTEX	Registros constantes
	24-11-2015- 26/11/2015	23:00-23:00	BTEX	Registros constantes
	27/11/2015- 28/11/2015	23:00-0:00	Benceno, Etilbenceno	Registros constantes
	28/11/2018	1:00-8:00	BTEX	Registros constantes
	28/11/2018	9:00-11:00	Etilbenceno	Registros constantes
Easo 2016	18/05/2016	24:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados precedidos y seguidos de valores bajos
	20/05/2016	6:00 9:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados
	20/07/2016	7:00 12:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados
	21/07/2016 22/07/2016	10:00 1:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados
	11/10/2016 13/10/2016	22:00 21:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados
	06/12/2016 07/12/2016	15:00 12:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados
	01/01/2016	1:00 3:00	BTEX	Valores muy elevados que no coinciden con valores de CO
	08/03/2016	0:00 1:00	Etilbenceno o-Xileno	Valores muy elevados que después de horas sin registros
	08/04/2016	0:00 3:00	Etilbenceno o-Xileno	Valores muy elevados que no coinciden con valores de CO
	21/04/2016	1:00-2:00	o-Xileno	Valores muy elevados que no coinciden con valores de CO
	27/05/2016- 28/05/2016	23:00-1:00	o-Xileno	Valores muy elevados que no coinciden con valores de otros contaminantes y de CO
	04/08/2016	18:00	BTEX	Picos repetitivos
	10/08/2016- 11/08/2016	23:00-2:00	o-Xileno	Pico aislado
	09/09/2016	3:00-6:00	tolueno	Valores muy elevados que no coinciden con valores elevados de otros ni de CO
	19/09/2016	15:00	BTEX	Picos aislados que se repiten
	05/10/2016	11:00	etilbenceno	Valores muy elevado, sin valores anteriores ni valores de otros COV para esa hora
	31/10/2016	22:00	BTEX	Picos aislados que se repiten
	05/11/2016	9:00	BTEX	Picos aislados que se repiten
Mazarredo	14/03/2013 A	11:00 12:00	Benceno Xileno	Picos aislados que se repiten
	27/03/2013 a 20/03/2013	9:00	Xileno	Picos aislados que se repiten
	8/04/2013	8:00-9:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	9/04/2013 a 11/04/2013	17:00	Xileno	Picos aislados que se repiten
	11/04/2013	17:00 18:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	12/04/2013 a 14/04/2013	12:00 13:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	17/04/2013	12:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	24/04/2013 A	12:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	28/04/2013			
	02/05/2013	12:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	16/05/2013	18:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	03/06/2013	14:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	05/06/2015	8:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	05/06/2013	20:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
	29/08/2013	9:00	Benceno	Picos aislados que se repiten
Mazarredo 2015	23/02/2015	11:00	BTEX	Valores muy elevados precedidos y seguidos de valores bajos
	11/03/2015	11:00	Benceno	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO

Ana Juaristi Arrieta, 2019

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
	03/07/2015	8:00-23:00	Etilbenceno o-Xileno	Valores muy elevados que no coinciden con valores elevados de otros VOCs y con CO
	17/09/2015	8:00-18:00	BTEX	Valores muy elevados precedidos y seguidos de valores bajos
	27/10/2015	16:00	BTEX	Valores muy elevados precedidos y seguidos de valores bajos
Mazarredo 2016	15/02/2016	14:00-21:00	BTEX	Valores elevados precedidos de periodos sin valor
	21/03/2016	15:00	BTEX	Valores elevados precedidos de periodos sin valor
	21/05/2016	11:00	ETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	30/07/2016	16:00	TX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	19/08/2016	17:00	TX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	27/08/2016	1:00	BETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	03/09/2016	9:00	BE	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	09/09/2016	23:00	BE	Valores muy elevados constantes
	12/09/2016	9:00	BE	Valores muy elevados constantes
	16/09/2016	23:00	ETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	20/09/2016	13:00	BETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	21/09/2016	1:00	BETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	23/09/2016	20:00	BETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	29/09/2016	13:00 23:00	BETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	05/10/2016	2:00	ETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	17/10/2016	12:00	ETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	27/10/2016- 27/10/2016	10:00-7:00	BE	Valores muy elevados constantes
	29/10/2016- 01/11/2016	20:00-14:00	BE	Valores muy elevados constantes
	02/11/2016- 10/11/2016	11:00-18:00	BETX	Valores elevados constantes
	13/11/2016	6:00	TX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	20/11/2016	11:00	TX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	12/12/2016	12:00	T	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	13/12/2016	3:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	16/12/2016	5:00	TX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	19/12/2016	18:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO

ANEXO I. Registros eliminados

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
	21/12/2016	11:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	25/12/2016	19:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	15/02/2016	14:00 21:00	BTEX	valores elevados precedidos de periodos sin valor
	21/03/2016	15:00	BTEX	valores elevados precedidos de periodos sin valor
	21/05/2016	11:00	ETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	30/07/2016	16:00	TX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	19/08/2016	17:00	TX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	27/08/2016	1:00	BETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	03/09/2016	9:00	BE	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
	09/09/2016	23:00		
	12/09/2016	9:00	BE	valores muy elevados constantes
	16/09/2016	23:00	ETX	Valores elevados precedidos y seguidos de valores normales que no coinciden con valores elevados de CO
Munoa 2013	17/04/2013	1:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico de los tres contaminantes que se repiten
	15/08/2013	21:00	Benceno	Valores negativos
	16/08/2013	1:00		
	16/08/2013	15:00	Benceno	Valores negativos
	22/08/2013	2:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico de los tres contaminantes que se repiten
	04/09/2013	16:00	Benceno	Valores negativos
	05/09/2013	23:00		
	06/09/2013	7:00 14:00	Benceno	Valores negativos
	6/09/2013	15:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico de los tres contaminantes que se repiten
	09/09/2013	16:00 17:00	Benceno	Valores negativos
	10/09/2013	2:00 4:00	Benceno	Valores negativos
	10/09/2013	11:00 13:00	Benceno	Valores negativos
	15/9/2013	23:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico de los tres contaminantes que se repiten
	22/09/2013	13:00	Benceno	Valores negativos
	23/09/2013	4:00		
	23/09/2013	6:00 11:00	Benceno	Valores negativos
	01/10/2013	20:00	Benceno	Valores constantes muy elevados
	02/10/2013	8:00	o-xileno Tolueno	
	11/11/2013	20:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico de los tres contaminantes que se repiten
	23/12/2013	12:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico de los tres contaminantes que se repiten
	23/12/2013	14:00	Benceno	Valores constantes para los tres contaminantes
	24/12/2013	18:00	Xileno Tolueno	

Ana Juaristi Arrieta, 2019

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
Munoa 2015	07/01/2015	1:00-10:00	EB	Valores constantes muy bajos
	13/01/2015	10:00	BETX	Valores elevados tras falta de registro
	13/01/2015	12:00-13:00	BETX	Valores elevados tras falta de registro
	03/02/2015	17:00:00-18:00	BTEX	Valores elevados tras falta de registro
	05/02/2015-17/02/2015	15:00-1:00	E	Valores bajos constantes
	05/02/2015-12/02/2015	15:00:00-10:00	E	Valores bajos constantes
	13/02/2015	20:00:00-21:00	E	Valores bajos constantes
	16/02/2015-17/02/2015	13:00-1:00	E	Valores bajos constantes
	17/02/2015-27/02/2015	2:00-14:00	BEX	Valores bajos constantes
	04/03/2015	15:00-17:00		Valores por debajo de la línea base
	04/05/2015	12:00-13:00	BETX	Valores por debajo de la línea de base
	11/06/2015	8:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/09/2015	8:00-10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	04/09/2015	8:00-10:01	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	07/09/2015	7:00-9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	09/09/2015	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	10/09/2015	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	16/09/2015	12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/09/2015	12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	24/09/2015	8:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	25/09/2015	10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	01/10/2015	10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/10/2015	17:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	10/11/2016	9:00-11:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/11/2015	9:00	B	Pico seguido de falta de registros
	17/11/2015	11:00-13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	07/01/2015	1:00-10:00	EB	Valores constantes muy bajos
	13/01/2015	10:00	BETX	Valores elevados seguido de falta de registros
	13/01/2015	12:00-13:00	BETX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/02/2015	17:00:00-18:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	05/02/2015-17/02/2015	15:00-1:00	E	Valores constantes muy bajos
	05/02/2015-12/02/2015	15:00:00-10:00	E	Valores constantes muy bajos
	13/02/2015	20:00:00-21:00	E	Valores constantes muy bajos
	16/02/2015-17/02/2015	13:00-1:00	E	Valores constantes muy bajos
	17/02/2015-27/02/2015	2:00-14:00	BEX	Valores constantes muy bajos
	04/03/2015	15:00-17:00		Valores por debajo de la línea base
	04/05/2015	12:00-13:00	BETX	Valores por debajo de la línea de base
	11/06/2015	8:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/09/2015	8:00-10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	04/09/2015	8:00-10:01	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros

ANEXO I. Registros eliminados

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
	07/09/2015	7:00-9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	09/09/2015	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	10/09/2015	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	16/09/2015	12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/09/2015	12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	24/09/2015	8:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	25/09/2015	10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	01/10/2015	10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/10/2015	17:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	10/11/2016	9:00-11:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/11/2015	9:00	B	Pico seguido de valores sin registro
	17/11/2015	11:00-13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	07/01/2015	1:00-10:00	EB	Valores constantes muy bajos
	13/01/2015	10:00	BETX	Valores elevados seguido de falta de registros
	13/01/2015	12:00-13:00	BETX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/02/2015	17:00:00-18:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	05/02/2015-17/02/2015	15:00-1:00	E	Valores bajos constantes
	05/02/2015-12/02/2015	15:00:00-10:00	E	Valores bajos constantes
	13/02/2015	20:00:00-21:00	E	Valores bajos constantes
	16/02/2015-17/02/2015	13:00-1:00	E	Valores bajos constantes
	17/02/2015-27/02/2015	2:00-14:00	BEX	Valores bajos constantes
	04/03/2015	15:00-17:00	BTEX	Valores por debajo de la línea base
	04/05/2015	12:00-13:00	BETX	Valores por debajo de la línea de base
	11/06/2015	8:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/09/2015	8:00-10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	04/09/2015	8:00-10:01	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	07/09/2015	7:00-9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/01/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	23/03/2016	15:00-16:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	23/03/2016-31/03/2016	19:00-10:00	E	Valores constantes muy bajos
	31/03/2016	11:00-12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	01/04/2016	8:00-9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	01/04/2016	12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	05/04/2016	14:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	06/04/2016	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	02/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	04/05/2016	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de

Ana Juaristi Arrieta, 2019

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
				registros
		13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	05/05/2016	11:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
		13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	15/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	16/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	12/07/2016	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
		12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	13/07/2016	9:00	EX	Pico elevado que no corresponde con los otros ni con CO
		12:00	EX	Pico elevado que no corresponde con los otros ni con CO
	20/09/2016	10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	28/09/2016	6:00	BTEX	Valor por debajo de la línea base
	05/12/2016	11:00-12:00	BTEX	Valor por debajo de la línea base
	17/01/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	23/03/2016	15:00-16:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	23/03/2016-31/03/2016	19:00-10:00	E	Valores constantes muy bajos
	31/03/2016	11:00-12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	01/04/2016	8:00-9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	01/04/2016	12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	05/04/2016	14:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	06/04/2016	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	02/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	04/05/2016	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
		13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	05/05/2016	11:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
		13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	15/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	16/05/2016	13:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	12/07/2016	9:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
		12:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	13/07/2016	9:00	EX	Pico elevado que no corresponde con los otros ni con CO
		12:00	EX	Pico elevado que no corresponde con los otros ni con CO
	20/09/2016	10:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	28/09/2016	6:00	BTEX	Valor por debajo de la línea base
	05/12/2016	11:00-12:00	BTEX	Valor por debajo de la línea base
San Julian 2013	03/07/2013	18:00	Benceno	Valores constantes para los tres contaminantes
	04/07/2013	7:00	o-xileno Tolueno	
	02/08/2013	14:00	Benceno	Valores constantes para los tres

ANEXO I. Registros eliminados

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
	05/08/2013	5:00	o-xileno Tolueno	contaminantes
	12/09/2013 13/09/2013	3:00 9:00	Benceno o-xileno Tolueno	Valores constantes para los tres contaminantes
San Julián 2014	12/08/2014	13:00	Benceno	Valor elevado seguido de falta de registros para todos los COV
San Julian 2015	29/01/2015- 01/02/2015	18:00-00:00	BX	Valores bajos constantes
	01/02/2015- 02/02/2015	1:00-12:00	BTX	Valores bajos constantes
San Julian 2016	26/04/2016- 28/04/2016	13:00-7:00	BTX	Valores bajos constantes
	23/08/2016- 24/08/2016	7:00-8:00	BTX	Valores constantes elevados
	23/10/2016- 24/10/2016	16:00-6:00	BTX	Valores constantes elevados
Zelaieta 2013	03/01/2013	13:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Pico que se repite
	26/03/2013	1:00	Benceno Tolueno o-Xileno	Pico que se repite
	12/06/2013	13:00 19:00	Tolueno	Valores negativos
	14/06/2013	14:00 16:00	Tolueno	Valores negativos
	16/06/2013	16:00 17:00	Benceno	Valores negativos
		13:00 18:00	Tolueno	Valores negativos
	28/06/2013	23:00	Benceno	Valores negativos
	29/06/2013 1/07/2013	Varias horas	Benceno	Valores negativos
	06/07/2013	14:00 20:00	Benceno	Valores negativos
	07/07/2013	11:00 23:00	Benceno	Valores negativos
		16:00-19:00	tolueno	Valores negativos
	10/10/2013	15:00 23:00	Benceno Tolueno	Valores constantes
	11/10/13	2:00 10:00	Benceno Tolueno	Valores constantes
	11/11/2013	17:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico que se repite
	07/12/2013	14:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico que se repite
	11/12/2013	16:00	Benceno Xileno Tolueno	Pico que se repite
Zelaieta 2014	30/08/2014	11:00	BTEX	Picos con valores anteriores y posteriores bajos y que se repiten en otros años también (2016)
Zelaieta 2015	25/03/2015	11:00	B	Pico B no coincidente con otros
	12/06/2015	10:00-11:00	EX	Valores elevados no coincidentes con benceno o CO
	3/09/2015- 08/09/2015	13:00-8:00	BTEX	Valores constantes
	29/09/2015- 05/10/2015	12:00-22:00	E	Valores constantes
	21/10/2015	17:00	BTEX	Valores elevados tras registros sin valores
	09/12/2015	21:00	BTEX	Valores elevados seguidos de falta de registro
Zelaieta 2016	12/06/2016	14:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos
	16/06/2016	7:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
	18/06/2016	16:00-18:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos
	20/07/2016	10:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos
	22/08/2016	18:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	26/08/2016	21:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	17/10/2016	18:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	18/10/2016	18:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	20/10/2016	2:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	31/10/2016	5:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	03/11/2016	16:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	05/11/2016	19:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	11/11/2016	20:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	15/11/2016	0:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	08/12/2016	19:00	BTEX	Valores elevados seguido de falta de registros
	08/12/2016-9/12/2016	20:00-8:00	B	Valores elevados sin registro de otros COV
	12/12/2016	13:00	B	Valores elevados sin registro de otros COV
	25/03/2015	11:00	B	Pico B no coincidente con otros
	12/06/2015	10:00-11:00	EX	Valores elevados no coincidentes con benceno o CO
	3/09/2015-08/09/2015	13:00-8:00	BTEX	Valores constantes
	29/09/2015-05/10/2015	12:00-22:00	E	Valores constantes
	21/10/2015	17:00	BTEX	Valores elevados tras registros sin valores
	09/12/2015	21:00	BTEX	Valores elevados seguidos de falta de registro
	12/06/2016	14:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos
	16/06/2016	7:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos
	18/06/2016	16:00-18:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos
	20/07/2016	10:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos
	22/08/2016	18:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	26/08/2016	21:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	17/10/2016	18:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	18/10/2016	18:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	20/10/2016	2:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	31/10/2016	5:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	03/11/2016	16:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	05/11/2016	19:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	11/11/2016	20:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	15/11/2016	0:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	08/12/2016	19:00	BTEX	Valores elevados sin registros anteriores
	08/12/2016-9/12/2016	20:00-8:00	B	Valores elevados sin registro de otros COV
Easo	18/05/2016	24:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados precedidos y seguidos de valores por debajo de 1.
	20/05/2016	6:00 9:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados y constantes
	20/07/2016	8:00 12:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados y constantes
	21/07/2016	10:00	Benceno	Valores muy elevados y constantes
	22/07/2016	1:00	Tolueno	Valores muy elevados y constantes
	13/10/2016	10:00 20:00	Benceno Tolueno	Valores muy elevados y constantes
	06/12/2016	15:00	Benceno	Valores muy elevados y constantes

ANEXO I. Registros eliminados

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Motivo de eliminación
	07/12/2016	12:00	Tolueno	
Avenida	30/8/2016	12:00	o-xileno	Valores muy elevados y constantes
Gasteiz	31/08/2016	10:00		
	04/10/2016	21:00	Etilbenceno	Picos con valores anteriores y posteriores bajos
	04/10/2016	22:00	o-xileno	Valores muy elevados y constantes
	05/10/2016	9:00		
	10/10/2016	19:00	o-xileno	Valores muy elevados y constantes
	11/10/2016	6:00		
Beasain	08/02/16	19:00	Benceno	Valores muy elevados y constantes
	09/02/16	14:00	Etilbenceno Tolueno	
Mazarredo	09/09/2016	23:00	Benceno	Valores muy elevados y constantes
	12/09/2016	9:00	Etilbenceno	
	26/10/2016	10:00	Benceno	Valores muy elevados y constantes
	27/10/2016	7:00	Etilbenceno	
	29/10/2016	20:00	Benceno	Valores muy elevados y constantes
	01/11/2016	14:00	Etilbenceno	
	02/11/2016	12:00	Benceno	Valores muy elevados y constantes
	04/10/2016	9:00	Etilbenceno	
Valderejo 2013	22/04/2013	9:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos y que se repiten
		12:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos y que se repiten
	21/06/2013	8:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos y que se repiten
	15/10/2013	8:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos y que se repiten
		11:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos y que se repiten
Valderejo 2014	13/05/2014	9:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos y que se repiten
Valderejo 2015	19/05/2015	8:00	BTEX	Valores elevados precedidos y seguidos de registros muy bajos y que se repiten

ANEXO II. REGISTROS HORARIOS DE ESTACIONES DE LA CAPV CON FRECUENCIA ELEVADA

Estación	Fecha	Hora	Contaminante	Registro	Frecuencia de datos
Avenida Gasteiz	2013	Todo el año	BTEX	0	1.702 datos de benceno (50%), 747 de o-xileno (22%) y 534 de tolueno (16%).
	2014	Todo el año	BTEX	0	1.336 datos de benceno (17,74%), 520 de tolueno (6,85%), 2.351 de etilbenceno (31,17%) y 918 para el o-xileno (12,25%)
Easo	2013	Todo el año	Benceno	0,43	615 promedios (7,62%)
Easo	2014	Todo el año	Benceno Etilbenceno Xileno	0,75 0,41 0,41 y 0,81	Se repiten estos valores en 7 %, 18,3%, 3,5% y 10%
Mazarredo	2013 Todo el año		BTEX	0	458 registros de benceno (6,9%), 727 de tolueno (10,9%) y 593 para el xileno (8,9%)
Munoa	2014 Todo el año		Benceno Tolueno Etilbenceno o-xileno	0,13 0 0,05 0,25	3.507 registros (40%) 553 registros (7.3%) 5.650 registros (64,5%) 3.594 registros (41%)
San Julián	2013		Xileno	0	617 registros (7.2%)
	2014		Tolueno o-xileno m&p-xileno	0	380 registros de tolueno (4,99%), 384 registros de o-xileno y 716 registro para el m&p-xileno (9,62%).
	2015		m&p-xileno		900 registros (10,74%)
	2016		m&p-xileno		1021 registros (11,89%)