



INFORME FINAL

MARZO 2024

**“SERVICIOS ESPECIALIZADOS EN
EPIDEMIOLOGÍA DURANTE LOS CUATRO
PRIMEROS AÑOS DE FUNCIONAMIENTO DEL
COMPLEJO MEDIOAMBIENTAL DE GIPUZKOA
(2020/04-HH-ZE)”**

**LÍNEA 1:
EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN A
CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN AIRE**

Jesús Ibarluzea Maurologoitia

Investigador Principal

Grupo de Investigación Epidemiológica Ambiental y Desarrollo Infantil

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

CONTENIDOS

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Material particulado (PM)	4
1.2. Metales.....	5
1.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).....	7
1.4. Dioxinas y furanos	8
1.5. Bifenilos policlorados (PCBs).....	9
1.6. Factores de equivalencia tóxica (TEF) y equivalentes tóxicos (TEQ)	9
1.7. Legislación actual	10
2. OBJETIVOS	13
3. MÉTODOS	14
3.1. Zona de estudio.....	14
3.2. Captación de contaminantes en aire	16
3.2.1. Calendario de muestreo	19
3.3. Método analítico	19
3.3.1. <i>PM_{2.5}</i>	19
3.3.2. <i>Metales</i>	20
3.3.3. <i>Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos</i>	21
3.3.4. <i>PCDD/Fs y PCBs</i>	21
3.3.5. <i>PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀ cuantificados por los equipos PALAS</i>	22
3.4. Análisis estadístico	23
4. RESULTADOS DEL PERIODO JUNIO 2020-SEPTIEMBRE 2023	25
4.1. <i>PM_{2.5}</i>	25
4.2. Elementos traza asociados a <i>PM_{2.5}</i>	28
4.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs).....	40
4.4. <i>PCDD/Fs y PCBs</i>	49
4.4.1. <i>PCDD/Fs y PCBs mediante captación activa</i>	49
4.4.2. <i>PCDD/Fs y PCB mediante captación pasiva</i>	52
4.4.3. <i>Comparación de los resultados obtenidos mediante la captación activa y la captación pasiva</i>	56
4.5. <i>PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀ cuantificados por los equipos PALAS</i>	58
5. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE LA FASE PREVIA A LA PUESTA EN MARCHA DE LA PVECMG CON LA FASE POSTERIOR A LA PUESTA EN MARCHA DE LA PVECMG	61
5.1. <i>PM_{2.5}</i>	62

<i>5.1.1. Evaluación del cambio de PM_{2.5} antes y después de la puesta en funcionamiento de la PVECMG mediante metodología BACI</i>	67
5.2. Elementos traza asociados a PM_{2.5}	70
<i>5.2.1. Comparativa mediante metodología BACI para los elementos asociados a PM_{2.5}</i>	81
5.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	87
5.4. PCCD/Fs y PCBs	96
6. CONCLUSIONES	100
BIBLIOGRAFIA	101

ANEXOS

ANEXO 1.1. TEFs

ANEXO 1.2. Informe de los resultados de los análisis de PM_{2.5}, metales y HAPs en pdf

ANEXO 1.3. Informe de los resultados de los análisis de PM_{2.5}, metales y HAPs en Excel

ANEXO 1.4. Informe de los resultados de los análisis de PCDDFs y PCBs en pdf

ANEXO 1.5. Informe de los resultados de los análisis de PCDDFs y PCBs en Excel

ANEXO 1.6. Informe de los resultados de los análisis de PM₁, PM_{2.5} eta PM₁₀_Equipos PALAS

ANEXO 1.7. Resultados de PM₁, PM_{2.5} eta PM₁₀_Equipos Palas en Excel

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Real Decreto 102/2011, de 28 de enero.....	11
Tabla 2. Niveles de la Guía de la OMS para la calidad del aire.....	11
Tabla 3. Calendario de muestreo	19
Tabla 4. Concentración media de $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en el periodo enero-diciembre 2021 y enero-diciembre 2022.....	26
Tabla 5. Límites de cuantificación de $PM_{2.5}$ y de cada elemento o compuesto analizado, junto con el porcentaje (%) de datos por debajo de límite de cuantificación (LOQ) en cada municipio durante el periodo de estudio (junio 2020-septiembre 2023).....	27
Tabla 6. Comparación entre niveles de contaminantes analizados en la zona expuesta (Lasarte vs. Usurbil), la zona control (Ordizia vs. Urretxu) y la comparación entre la zona expuesta y la zona control durante el periodo junio 2020-septiembre 2023. Los p-valores estadísticamente significativos (<0.05) se indican en negrita.	30
Tabla 7. Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas de PCDD/Fs y PCBs (fg TEQ/ m^3) del periodo junio 2020-marzo 2023 en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control). Captación Activa.	52
Tabla 8. Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas de PCDD/Fs y PCBs (fg TEQ/ m^3) del periodo junio 2020-marzo 2023 en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control). Captación Pasiva.....	55
Tabla 9. Concentraciones medias (IC95%) de PCDD/Fs y dl-PCBs (fg TEQ/ m^3) recogidas mediante captación activa y pasiva en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control) realizadas en periodo junio 2020-septiembre 2023.	57
Tabla 10. Medias (IC95%) de las concentraciones de PM_1 , $PM_{2.5}$ y PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) cuantificados por los equipos PALAS entre diciembre de 2020 y septiembre 2023 en los municipios de Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control).....	60
Tabla 11. Concentración media de PM_1 , $PM_{2.5}$ y PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en el periodo enero-diciembre 2021, enero-diciembre 2022 y enero-septiembre 2023.	60
Tabla 12. Porcentaje de muestras en los que la concentración de $PM_{2.5}$ superó el límite del Real Decreto 102/2011 establecido en $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (a partir del 1 de enero de 2020), y el recomendado por la OMS de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (recomendado hasta 2021) y de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (recomendado desde 2021) en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG.....	63
Tabla 13. Concentración media de $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en el año 2018, 2019, 2020, 2021, 2022 y enero-septiembre 2023.	63
Tabla 14. Valores máximos de la concentración de $PM_{2.5}$, elementos-traza y HAPs asociados en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG. En rojo los casos en los que el valor máximo haya sido mayor en la fase posterior.	65
Tabla 15. Valores medios (IC95%) de concentración de $PM_{2.5}$, elementos-traza y HAPs en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio. Los valores significativamente mayores se han indicado en naranja y los menores en verde. ..	66
Tabla 16. Descriptivos de $PM_{2.5}$ en las cuatro estaciones de muestreo en el período (enero de 2018-septiembre de 2022). Min = mínimo; Máx = máximo; IQR = Rango intercuartílico.....	67

Tabla 17. Estadísticos descriptivos. PM_{2.5} en µg/m³ según estación (Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu) en el periodo enero de 2018-septiembre de 2022. Min = mínimo; Máx = máximo; IQR = Rango intercuartílico. 68

Tabla 18. Resultados del contraste estadístico, BACI..... 70

Tabla 19. Valores medios (IC95%) de los porcentajes de los metales y HAPs en PM_{2.5} (%) en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio. Los valores significativamente mayores se han indicado en naranja y los menores en verde. .. 80

Tabla 20. Descriptivos de elementos asociados en las cuatro estaciones de muestreo en el periodo enero de 2018-septiembre de 2022. Min = mínimo; Máx = máximo; IQR = Rango intercuartílico. 81

Tabla 21. Resultados del contraste estadístico, BACI para los elementos asociados a PM_{2.5}..... 86

Tabla 22. Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas de PCDD/Fs y PCBs (fg TEQ/m³) del periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control). Los valores significativamente mayores se han indicado en naranja y los menores en verde. 99

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de $\text{PM}_{2.5}$ en aire durante el periodo junio 2020-septiembre 2023. Se indican los valores límite del Real Decreto 102/2011 y el valor recomendado por la OMS.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2: Concentración de Se en aire (ng/m^3) durante el periodo junio2020- septiembre 2023 en Usurbil.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3. Correlaciones de metales por municipio.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4. Concentración de arsénico en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 5. Concentración de bario en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 6. Concentración de cadmio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 7. Concentración de cerio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 8. Concentración de cinc en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 9. Concentración de cobalto en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 10. Concentración de cobre en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 11. Concentración de cromo en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 12. Concentración de cromo (VI) en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 13. Concentración de hierro en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 14. Concentración de manganeso en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 15. Concentración de mercurio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 16. Concentración de níquel en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 17. Concentración de paladio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 18. Concentración de plomo en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 19. Concentración de selenio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....</i>	<i>39</i>

Figura 20. Concentración de vanadio en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	40
Figura 21. Concentración de acenafteno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	41
Figura 22. Concentración de acenaftileno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	41
Figura 23. Concentración de antraceno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	42
Figura 24. Concentración de benzo(a)antraceno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	42
Figura 25. Concentración de benzo(a)pireno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	43
Figura 26. Concentración de benzo(b)fluoranteno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.	43
Figura 27. Concentración de benzo(g,h,i)perileno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	44
Figura 28. Concentración de benzo(k)fluoranteno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.	44
Figura 29. Concentración de criseno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	45
Figura 30. Concentración de dibenzo(a,h)antraceno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.	45
Figura 31. Concentración de fenantreno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	46
Figura 32. Concentración de fluoranteno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	46
Figura 33. Concentración de fluoreno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	47
Figura 34. Concentración de indeno(1,2,3-c,d)pireno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.	47
Figura 35. Concentración de naftaleno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	48
Figura 36. Concentración de pireno en aire (ng/m ³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.....	48
Figura 37. Serie temporal de la suma de PCDDs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.	49
Figura 38. Serie temporal de la suma de PCDFs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.	50
Figura 39. Serie temporal de la suma de dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.....	50

Figura 40. Serie temporal de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.	51
Figura 41. Serie temporal de la suma de PCDDs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.	53
Figura 42. Serie temporal de la suma de PCDFs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.	53
Figura 43. Serie temporal de la suma de dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.	54
Figura 44. Serie temporal de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.	54
Figura 45. Concentración de PM ₁ (azul), PM _{2.5} (naranja) y PM ₁₀ (gris) (µg/m ³) en las localidades de Usurbil (A) y Urretxu (B) durante el periodo diciembre 2020-septiembre 2023. Se incluyen los límites anuales que establece el R.D. 102/2011 y la OMS.	59
Figura 46. Concentración (µg/m ³) de PM _{2.5} en aire durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	64
Figura 47. Tendencia temporal de las PM _{2.5} en las dos zonas de estudio enero de 2018 a septiembre de 2022.....	68
Figura 48. Promedio de las PM _{2.5} de la fase previa y fase de funcionamiento de cada zona.	69
Figura 49. Concentración de arsénico en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	71
Figura 50. Concentración de bario en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	71
Figura 51. Concentración de cadmio en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	72
Figura 52. Concentración de cerio en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	72
Figura 53. Concentración de cinc en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	73
Figura 54. Concentración de cobalto en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	73
Figura 55. Concentración de cobre en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	74
Figura 56. Concentración de cromo en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	74
Figura 57. Concentración de hierro en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	75
Figura 58. Concentración de manganeso en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	75
Figura 59. Concentración de mercurio en aire (ng/m ³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.....	76

Figura 60. Concentración de níquel en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	76
Figura 61. Concentración de paladio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	77
Figura 62. Concentración de plomo en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	77
Figura 63. Concentración de selenio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	78
Figura 64. Concentración de vanadio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	78
Figura 65. Tendencia temporal de los niveles de arsénico, bario, cadmio, cerio, cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, manganeso, mercurio, níquel, paladio, selenio, vanadio y zinc en las dos zonas de estudio (enero de 2018 a septiembre de 2022).....	82
Figura 66. Promedio de los elementos asociados a $\text{PM}_{2.5}$ de la fase previa y fase de funcionamiento de cada zona.	85
Figura 67. Concentración de acenafteno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	88
Figura 68. Concentración de acenaftileno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	88
Figura 69. Concentración de antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	89
Figura 70. Concentración de benzo(a)antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.	89
Figura 71. Concentración de benzo(a)pireno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.	90
Figura 72. Concentración de benzo(b)fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.	90
Figura 73. Concentración de benzo(g,h,i)perileno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.	91
Figura 74. Concentración de benzo(k)fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.	91
Figura 75. Concentración de criseno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	92
Figura 76. Concentración de dibenzo(a,h)antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.	92
Figura 77. Concentración de fenantreno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	93
Figura 78. Concentración de fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....	93

<i>Figura 79. Concentración de fluoreno en aire (ng/m³) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 80. Concentración de indeno(1,2,3-c,d)pireno en aire (ng/m³) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 81. Concentración de naftaleno en aire (ng/m³) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 82. Concentración de pireno en aire (ng/m³) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 83. Serie temporal de la suma de PCDDs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 84. Serie temporal de la suma de PCDFs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 85. Serie temporal de la suma de dl-PCBs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 86. Serie temporal de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).....</i>	<i>98</i>

ÍNDICE DE IMÁGENES

<i>Imagen 1. Zona de estudio.</i>	<i>14</i>
<i>Imagen 2. Zona expuesta, Lasarte y Usurbil.</i>	<i>15</i>
<i>Imagen 3. Zona control, Ordizia y Urretxu.</i>	<i>15</i>
<i>Imagen 4. Captador DIGITEL DHA-80 [A] y captadores pasivos de PCDD/Fs y PCBs [B] instalados en Usurbil. Captador DHA-80 y captadores pasivos PCDD/Fs y PCBs colocados en Urretxu [C]. 16</i>	
<i>Imagen 5. Captadores PALAS para la cuantificación de las partículas PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀ colocados en la zona control (Urretxu) [A] y en la zona expuesta (Usurbil) [B].</i>	<i>17</i>

RESUMEN

El objetivo de esta línea de investigación es evaluar la calidad del aire y su evolución en la zona expuesta (Usurbil y Lasarte) y en la zona control (Urretxu y Ordizia) tras la puesta en marcha de la planta de valorización energética del complejo medioambiental de Gipuzkoa (PVECMG) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023. En total, se han realizado 3922 determinaciones de PM_{2.5}, 3773 determinaciones de metales, 3717 HAP asociados y 143 determinaciones de dioxinas, furanos y PCBs (PCDD/Fs y PCB) captadas de forma activa y 12 determinaciones de PCDD/Fs y PCBs recogidas de forma pasiva. También se han realizado 800 determinaciones de Cr (VI) y 1719 determinaciones de PM₁ y PM₁₀.

Los niveles medios de PM_{2.5} en el periodo analizado fueron 8.96 µg/m³, 9.06 µg/m³, 9.51 µg/m³ y 9.38 µg/m³ en Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu respectivamente, niveles inferiores al límite legal establecido en el R.D. 102/2011 (25 µg/m³), pero superiores al recomendado por la Organización Mundial de la Salud, 5 µg/m³ en el año 2021, límite que hasta esta fecha estaba establecido en 10 µg/m³. En cuanto a metales (plomo, arsénico, cadmio y níquel), todos estuvieron por debajo del límite legal establecido para estos elementos en PM₁₀. El benzo(a)pireno, único HAP para el que se ha establecido un límite en la legislación, presentó niveles inferiores al límite en los 4 municipios de estudio. Los niveles de HAPs fueron en general mayores en la zona control (Urretxu y Ordizia) que en la zona expuesta (Usurbil y Lasarte). En relación con los PCDD/Fs y PCBs, los niveles de la zona expuesta fueron mayores que en la zona control tanto con mediciones de forma activa (5.35 fgTEQ/m³ en Usurbil vs 2.75 fgTEQ/m³ en Urretxu), como con mediciones de forma pasiva (14.41 fgTEQ/m³ en Usurbil vs 3.79 fgTEQ/m³ en Urretxu).

El grupo de investigación cuenta con resultados desde septiembre de 2017, por lo que se realizó una comparación entre la situación previa a la puesta en marcha de la PVECMG y la situación posterior a la puesta en marcha. Se detectó una reducción significativa de los niveles de PM_{2.5} en la fase posterior en los 4 municipios de estudio. Cuando se comparan los valores medios de elementos-traza y HAPs en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio se observa un descenso general. El mayor descenso se ha observado en Ordizia, donde la concentración de todos los metales ha disminuido de forma muy notable, especialmente en el caso del Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, cuyas concentraciones han disminuido más de la mitad. El metal que presentan concentraciones más altas en el periodo posterior es el selenio en Usurbil, aunque la concentración máxima y media en aire durante

ese periodo es 1.8×10^3 y 7.3×10^4 veces inferior al valor límite de exposición ambiental diario establecido para población laboral de 0.1 mg/m^3 .

Los niveles de PCDD/Fs+dl-PCBs han disminuido en la fase posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en relación con los de la fase previa tanto en la zona expuesta (periodo previo; MG (IC95%): 16.34 (14.17; 18.86) fg TEQ/m³ vs periodo posterior 5.35 (4.58; 6.26) fg TEQ/m³) como en la zona control (periodo previo; MG (IC95%): 5.46 (4.46; 6.70) fg TEQ/m³ vs periodo posterior 2.79 (2.41; 3.22) fg TEQ/m³). Comparando las dos zonas de estudio, los niveles en la zona expuesta (Usurbil) siguen siendo mayores que los de la zona control (Urretxu) en el periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG (MG (IC95%): 5.35 (4.58; 6.26) fg TEQ/m³ en Usurbil vs. 2.79 (2.41; 3.22) fg TEQ/m³ en Urretxu). Los niveles han disminuido en ambas zonas en relación con los obtenidos en la fase previa, siendo esta disminución mayor en la zona expuesta.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación del aire es el principal factor de riesgo ambiental asociado a enfermedad evitable y mortalidad prematura y es percibida por los europeos como el segundo problema ambiental después del cambio climático (European Commission, 2017). Según la Agencia Europea de Medioambiente la contaminación atmosférica sigue planteando riesgos significativos para la salud en Europa, causando enfermedades crónicas y muertes prematuras. En 2019, el 99 % de la población mundial residía en zonas donde no se cumplían las Directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS) sobre la calidad del aire. Según estimaciones del 2019, a nivel mundial la contaminación del aire ambiente (exterior) en las ciudades y zonas rurales provocó 4,2 millones de muertes prematuras. Esta mortalidad fue debida principalmente a la exposición a materia particulada fina, que causa enfermedades cardiovasculares y respiratorias, así como cáncer. La OMS estima que en 2019 aproximadamente el 37% de las muertes prematuras relacionadas con la contaminación del aire exterior se debieron a cardiopatías isquémicas y accidentes cerebrovasculares, el 18% y el 23% de las muertes se debieron a enfermedades pulmonares obstructivas crónicas e infecciones respiratorias agudas, respectivamente, y el 11% de las muertes se debieron a cáncer de las vías respiratorias (OMS, 2023). Aunque la contaminación del aire afecta a toda la población por igual ciertos grupos son más propensos a sus efectos estos incluyen a niños, ancianos, mujeres embarazadas y personas con problemas de salud. Un gran número de evidencias sugieren que las personas de nivel socioeconómico más bajo tienden a vivir en ambientes con peor calidad del aire. Además, las personas más desfavorecidas a menudo tienen peor salud y menor acceso a servicios médicos de alta calidad aumentando su vulnerabilidad a la contaminación del aire (EEA, 2018; OMS, 2019).

El establecimiento de medidas efectivas para la reducción de la contaminación del aire y sus impactos en la salud y medio ambiente requiere conocer previamente las fuentes de contaminación, el modo de transporte y transformación química a lo largo del tiempo de los contaminantes en la atmósfera, así como la forma en la que los contaminantes afectan a los seres humanos a los ecosistemas y al clima.

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

primarios o sobre otros compuestos presentes en la atmósfera como es el caso del ozono, del peroxiacetil-nitrato, de los sulfatos, de nitratos, así como del ácido sulfúrico. Las fuentes de contaminación pueden ser fijas como las plantas de energía, industrias químicas, refinerías de petróleo y fábricas y móviles que abarcan todas las formas de transporte y los vehículos automotores (EEA, 2023a).

1.1. Material particulado (PM)

El material particulado (PM) se define como todas las partículas microscópicas sólidas y líquidas, de origen humano o natural, que quedan suspendidas en el aire durante un tiempo determinado. Pueden clasificarse en primarias y secundarias. Las primarias son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera por diversas fuentes (por ejemplo, el humo oscuro que se observa en los escapes de coches y camiones, el polvo de las calles), aunque en núcleos urbanos la mayor fuente suele ser la quema de biomasa y el tráfico, seguido de la actividad industrial (Almeida et al., 2020; Querol et al., 2008). Las secundarias, son aquellas que se forman en la atmósfera como resultado de reacciones químicas a partir de agentes contaminantes, llamados precursores. Los principales precursores de las partículas son el dióxido de azufre (SO₂), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el amoníaco (NH₃), los cuales forman partículas de sulfatos y nitratos principalmente, así como partículas secundarias orgánicas derivadas de la oxidación fotoquímica de los compuestos orgánicos. La materia particulada (PM), está compuesta por una mezcla compleja de sustancias químicas orgánicas, polvo, hollín y metales. Los principales componentes de las PM son los sulfatos, los nitratos, el amoníaco, el cloruro de sodio, el hollín, los polvos minerales y el agua (Lakovides et al. 2021). Las fuentes más importantes de PM son el transporte aéreo y terrestre, la industria, las calefacciones y la agricultura (van der Werf et al., 2010). Aunque en Europa es el tráfico la actividad que más contribuye a la concentración en aire de PM_{2.5} (Saraga et al., 2021; Karagulian et al., 2017).

Si bien las partículas con un diámetro de 10 micrones o menos (\leq PM₁₀) pueden penetrar y alojarse profundamente dentro de los pulmones, existen otras partículas aún más perjudiciales para la salud, que son aquellas con un diámetro de 2.5 micrones o menos (\leq PM_{2.5}). Las PM_{2.5} pueden atravesar la membrana alveolo-capilar y entrar en el torrente sanguíneo (Schwartz and Neas, 2000). La exposición crónica a partículas contribuye al riesgo de desarrollar enfermedades cardiovasculares y respiratorias, así como cáncer de pulmón. Existe una estrecha relación cuantitativa entre la exposición a altas concentraciones de pequeñas

partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}) y el aumento de la mortalidad o morbilidad diaria y a largo plazo (Ali et al., 2019; Burnett et al., 2014; Schwartz et al., 2018).

La evidencia científica muestra que la exposición a corto plazo a PM₁₀ afecta a la salud respiratoria (Pascal et al., 2014); sin embargo, la exposición a largo plazo a PM_{2.5} produce mayor riesgo de mortalidad que las PM₁₀ (Zanobetti and Schwartz, 2009) y se asocia a un aumento en el riesgo de muerte por enfermedad cardiopulmonar. Se estima un aumento de la mortalidad de un 6-13 % por cada incremento de 10 µg/m³ de PM_{2.5} (Strak et al., 2021; Pope et al., 2018; Beelen et al., 2008; Krewski et al., 2009).

La directiva europea actual sobre la calidad del aire especifica un valor objetivo de concentración media anual de 25 µg/m³. Este valor excede en gran medida los niveles considerados seguros por la Organización Mundial de la Salud (OMS) que especifican una concentración media anual de referencia de 5 µg/m³ desde 2021. En Europa, varias localizaciones de monitorizaciones de calidad del aire exceden el valor límite de PM_{2.5} de 25 µg/m³. Además, las concentraciones de PM_{2.5} en núcleos urbanos son frecuentemente muy superiores al valor de referencia de la OMS (EEA, 2023b).

1.2. Metales

Las emisiones producidas en los procesos de combustión, actividades industriales y tráfico son las fuentes antropogénicas más importantes de metales a la atmosfera. A pesar de las considerables reducciones realizadas en las emisiones gracias a las mejoras de los procesos industriales y a las tecnologías de reducción de las emisiones los riesgos para la salud y para el medio ambiente siguen siendo importantes.

Entre los contaminantes emitidos por las plantas de valorización de residuos urbanos (PVERSU) se encuentran los metales pesados como plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr), y mercurio (Hg) (Chang et al., 2003). Estos metales adheridos a partículas (PM), pueden transportarse a largas distancias y permanecer en el medio ambiente circulando en el aire, el agua y suelo a lo largo del tiempo. El arsénico, el cadmio, el níquel y el plomo están clasificados como cancerígenos (IARC) y se encuentran regulados por el Real Decreto 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire.

En Europa las emisiones de arsénico, cadmio, níquel, plomo y mercurio han ido disminuyendo paulatinamente desde 2000. Esto ha conducido a una disminución de las concentraciones en el aire y de las deposiciones atmosféricas, especialmente en zonas

industriales. A pesar de la considerable disminución de las emisiones de metales tóxicos en el aire durante el período 2000-2017, aún existen riesgos a largo plazo para la salud humana y los ecosistemas como consecuencia de la acumulación de metales en suelos, sedimentos y organismos (European Commission, 2017). Por lo tanto, es necesario continuar con los esfuerzos para reducir las emisiones atmosféricas de metales tóxicos, mediante la implementación de mejoras en las industrias y la reducción del uso de metales tóxicos en la medida que sea posible.

Los metales pesados se utilizan ampliamente en la industria metalúrgica, junto con otros metales como el cobre, zinc, hierro, manganeso, bario, cobalto y vanadio. Por ello, en áreas que cuentan con una importante industria metalúrgica, como es el caso de la zona de estudio del presente trabajo, las partículas atmosféricas (PM) suelen llevar asociados estos metales (Lertxundi et al. 2010). En un estudio de Querol y colaboradores (2007), se observó que los niveles de Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Se, Sn y Pb fueron relativamente elevados en áreas bajo la influencia de acerías. Además, V, Cr y Ni fueron elevados en áreas bajo la influencia de industrias dedicadas a la producción de acero inoxidable. El tráfico es también una fuente importante de metales sobre todo en áreas urbanas, entre los que se encuentran el Ni, Cu, Cr, Pb, Zn y Hg (Johansson et al., 2008). Es también una fuente de Mn, ya que se añade el fuel-oil como aditivo inhibidor de humos y como antidetonante en gasolinas (Badia et al., 2021). El paladio se utiliza en los convertidores catalíticos, con el fin de reducir los gases nocivos de escape de los coches (McCarthy et al., 2021).

Los metales pesados han sido ampliamente estudiados por la comunidad científica debido a los efectos adversos en la salud humana derivados de la exposición a estos contaminantes (Hou et al. 2019; Jan et al., 2015). Al no ser biodegradables, tienden a bioacumularse en los seres vivos y, por consiguiente, en la cadena alimentaria (Briffa et al., 2020). La población general está expuesta a metales principalmente a través de la ingesta de alimentos y agua, y en menor medida a través de la inhalación de aire y el contacto directo con elementos que los contienen.

La exposición crónica a metales puede alterar el funcionamiento de distintos órganos y sistemas, (Sivulka, 2005; Centeno et al. 2006; Barregard et al., 2010; Argos et al., 2010; Tolins et al., 2014; Quansah et al., 2015; Wu et al., 2016; Järup y Åkesson, 2019). El Cd, Ni y Hg tienen efecto sobre el sistema respiratorio y renal, el As, Pb y Hg sobre el sistema reproductivo, el Pb afecta al hígado y al riñón y el Cd al sistema esquelético. La exposición a Hg, As y Ni puede también aumentar el riesgo de enfermedades cardiovasculares (Karagas et al., 2012). La

exposición a As y Ni puede provocar lesiones cutáneas y dermatitis de contacto (Duda-Chodak, 2008). Además, la exposición al As también se ha asociado con la diabetes (Sung et al., 2015). El Pb y Hg son metales neurotóxicos que afectan principalmente al cerebro y al sistema nervioso.

1.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, comúnmente conocidos por sus siglas HAPs, constituyen un amplio grupo de compuestos químicos que se caracterizan por estar formados por átomos de carbono e hidrógeno, agrupados en varios anillos bencénicos (Sakshi and Haritas, 2020). Se generan durante la combustión incompleta del carbón, aceites, gases, madera, residuos domésticos, y en general sustancias de origen orgánico (Abdel-Shafy and Mansour, 2016). Se encuentran de forma natural en el petróleo, el carbón, depósitos de alquitrán y como productos de la utilización de combustibles, ya sean fósiles o biomasa (Abdel-Shafy and Mansour, 2016; Shen et al. 2020). La mayor parte de estos compuestos son volátiles y adsorbidos en partículas finas, pueden transportarse a grandes distancias del foco de emisión (Patel et al., 2020).

Las principales fuentes de HAPs son el tráfico y la calefacción en zonas urbanas, y la industria en zonas industriales. En Gipuzkoa, se observó que la fuente de HAPs más importante era la industria, aunque no se podía descartar la influencia del tráfico (Villar-Vidal et al., 2014).

Se han identificado cerca de 100 HAP potencialmente cancerígenos. La normativa vigente contempla valores límite para el benzo(a)pireno (BaP), clasificado como agente carcinógeno para los humanos (grupo 1) por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC). Sin embargo, dado que la mezcla en aire de diferentes HAPs varía estacional y geográficamente, la Comisión Europea estima conveniente monitorizar periódicamente otros compuestos HAPs (Comisión Europea, 2001). Las concentraciones de BaP en el aire ambiente son altas en su mayoría debido a las emisiones provenientes de la combustión doméstica de carbón y madera, aunque para algunos países (principalmente en el sur de Europa) la contribución de la quema de residuos agrícolas también es relevante (EEA, 2017).

1.4. Dioxinas y furanos

Las dioxinas y los compuestos con actividad dioxina (“dioxin-like” en inglés) son sustancias incluidas en el grupo de los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs). Son compuestos tricíclicos que contienen dos anillos bencénicos clorados. El grado de cloración y la posición de los átomos de cloro en los anillos bencénicos determina la existencia de 75 congéneres de dibenzoparadioxinas policloradas (PCDDs) y 135 de dibenzofuranos policlorados (PCDFs) (EFSA, 2018).

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

Las dioxinas y furanos son compuestos muy estables a temperaturas elevadas, muy liposolubles, insolubles en agua y poco biodegradables (Gworek et al. 2013). Debido a estas características fisicoquímicas, tienen una gran capacidad de bioacumulación en seres vivos, en concreto en el tejido graso, por lo que se integran y acumulan en la cadena alimentaria (Jeno et al., 2021; Szajner et al. 2021).

La principal fuente ambiental de dioxinas y furanos es la combustión (Antunes et al., 2012). Los procesos de combustión incluyen incineración de residuos (por ejemplo, residuos sólidos municipales, lodos de depuradora, residuos médicos y residuos peligrosos), quema de combustibles (por ejemplo, carbón, madera y productos derivados del petróleo, etc.), otras fuente es la quema de residuos peligrosos a alta temperatura (por ejemplo, hornos de cemento) y las fuentes de combustión incontroladas (p. ej., incendios forestales, erupciones volcánicas, incendios de edificios y leña residencial) (Kaleka and Thind, 2020). Las fundiciones y refinerías son también fuentes de dioxinas y furanos. La separación del mineral de hierro, la producción de acero y la recuperación de chatarra son algunos de los procesos en los que se generan dioxinas. La fundición secundaria y el refinado de metales no ferrosos como el aluminio, el cobre, el plomo y el zinc pueden dar lugar a la formación de dioxinas y furanos,

debido a la combustión de plástico, pinturas y solventes presentes en los metales y al cloruro de sodio y cloruro de potasio utilizados en el proceso de fundición (Wu et al., 2020; Wang et al., 2016; Aittola et al., 1992; EPA, 1987, 1997). Además, en la fundición de hierro y la producción de coque también se emiten dioxinas por la introducción de cloro y otros compuestos orgánicos a través del polvo y desechos reciclados de otros procesos de fabricación (Lahl, 1993, 1994; Lexen et al., 1993; Rappe, 1991). En cuanto a la industria química, el blanqueo de pulpa de madera en la fabricación de papel, la fabricación de cloro y derivados de cloro y fabricación de productos químicos orgánicos halogenados (como algunos pesticidas) generan dioxinas.

1.5. Bifenilos policlorados (PCBs)

Los PCBs o bifenilos policlorados son Compuestos Orgánicos Persistentes que al igual que las PCDD/PCDFs se liberan en procesos de combustión incompletos en presencia de cloro. Están formados por la unión de dos anillos de benceno, en los que uno o más átomos de hidrógeno pueden haber sido sustituidos por átomos de cloro (EFSA, 2018). Existen 209 congéneres que se clasifican en 2 categorías en función de sus propiedades toxicológicas: 12 de ellos presentan propiedades toxicológicas similares a las de las dioxinas, por lo que se les conocen como PCBs “con actividad dioxina” (“dioxin-like”PCB en inglés o dl-PCBs): PCB-77; PCB-81; PCB-126; PCB-169; PCB-105; PCB-114; PCB-118; PCB-123; PCB-156; PCB-157; PCB-167 y PCB-189. Los demás PCBs no presentan este tipo de toxicidad y se denominan PCB non dioxin-like. Aunque hoy en día en la mayoría de los países la producción de PCBs esté prohibida debido su amplio uso como aislantes dieléctricos, retardantes de llama, en adhesivos, tintes, pinturas, pesticidas, y diversos recubrimientos de material, siguen presentes en el medio ambiente. Las emisiones desde lugares contaminados con estos compuestos, y la combustión son también fuentes de PCBs (Erickson, 1997; Hutzinger et al. 1974).

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

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

valor 1, siendo por tanto el compuesto utilizado como referencia para asignar la toxicidad del resto de dioxinas.

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

$$TEQ = \sum (TEF_i PCDD * C_i PCDD + TEF_j PCDD * C_j PCDD + \dots)$$

El concepto de TEQ solo permite comparar la toxicidad de las mezclas de congéneres en relación con los efectos tóxicos derivados de la interacción con los receptores celulares Ah (aryl hydrocarbon en inglés) y no otros efectos tóxicos que pueden causar los compuestos de dioxinas o similares a las dioxinas. Actualmente existen tres Factores de equivalencia tóxica (TEF). Los I-TEQ creados por la Organización sobre el Tratado del Atlántico Norte (OTAN) en 1989 (NATO/CCMS, 1988) y posteriormente actualizados. Los OMS-TEQ creados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1998 (van den Berg et al., 1998;2006) y posteriormente actualizados en 2005 (van den Berg et al., 2006). Los I-TEQs que son en torno a un 10% mayores que los OMS-TEQ. Los resultados de los TEQ van a depender del valor de TEF que se haya utilizado para su cálculo. De esta forma, según el valor de TEF utilizado las concentraciones de dioxinas se pueden expresar en I-TEQ o en OMS-TEQ₁₉₉₈ y los OMS-TEQ₂₀₀₅.

1.7. Legislación actual

La legislación vigente en materia de calidad del aire en España se rige por el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. En esta normativa se establecen los valores límite para la protección de la salud de determinados contaminantes atmosféricos, incluidos el material particulado PM₁₀ y PM_{2.5}, el plomo, el níquel, el arsénico, el cadmio y el benzo(a)pireno en PM₁₀. Los valores límites establecidos por la norma se recogen en la Tabla 1:

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

PM₁₀			
	Periodo de promedio	Valor	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite anual	1 año civil	40 µg/m ³	1 de enero de 2015
PM_{2.5}			
	Periodo de promedio	Valor	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite anual (fase I)	1 año civil	25 µg/m ³	1 de enero de 2015
Valor límite anual (fase II)	1 año civil	20 µg/m ³	1 de enero de 2020
Plomo			
	Periodo de promedio	Valor	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite anual	1 año civil	0.5 µg/m ³	1 de enero de 2015
Arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno			
	Periodo de promedio	Valor objetivo en PM₁₀	Fecha de cumplimiento del valor límite
Arsénico (As)	1 año natural	6 ng/m ³	1 de enero de 2013
Cadmio (Cd)	1 año natural	5 ng/m ³	1 de enero de 2013
Níquel (Ni)	1 año natural	20 ng/m ³	1 de enero de 2013
Benzo(a)pireno (B(a)P)	1 año natural	1 ng/m ³	1 de enero de 2013

La Tabla 2 recoge los límites para As, Cd, Cr, Pb, Mn, Ni y V según la guía de la OMS para la calidad del aire actualizada el 22 de septiembre de 2021.

Tabla 2. Niveles de la Guía de la OMS para la calidad del aire

Contaminante	Nivel recomendado
PM _{2.5}	5 µg/m ³
PM ₁₀	15 µg/m ³
Arsénico (As)	6.6 ng/m ³ para un riesgo de 10 ⁻⁵
Cadmio (Cd)	5 ng/m ³
Cromo (Cr)	0.25 ng/m ³ para un riesgo de 10 ⁻⁵
Plomo (Pb)	0.5 µg/m ³
Manganeso (Mn)	150 µg/m ³
Níquel (Ni)	25 ng/m ³ para un riesgo de 10 ⁻⁵
Vanadio (V)	1 µg/m ³

En cuanto a las PCDD/Fs y PCBs, no hay establecidos valores límite de inmisión. Sin embargo, la Directiva 94/67/CE del Consejo, de 16 de diciembre de 1994, relativa a la

incineración de residuos peligrosos establece un valor límite de 0,1 ng/m³ (I-TEQ) de emisión que no debe sobrepasarse durante un período de 6 horas como mínimo y 8 horas como máximo. Este valor límite se define como la suma de las concentraciones de las dioxinas y furanos individuales aplicando los TEF correspondientes de los compuestos emitidos.

2. OBJETIVOS

El objetivo de esta línea de investigación es evaluar la calidad del aire y su evolución mediante la cuantificación de $PM_{2.5}$, metales y HAPs asociados a partículas y dioxinas, furanos y PCBs en el área de estudio, zona cercana (Usurbil y Lasarte) y zona lejana (Urretxu y Ordizia) a la PVECMG.

3. MÉTODOS

3.1. Zona de estudio

El estudio se realizó en dos zonas de la provincia de Gipuzkoa (Imagen 1), una de ellas bajo la influencia de la PVECMG o zona expuesta (Imagen 2), y otra zona de referencia o control sin influencia de la PVECMG (Imagen 3). En la primera zona se seleccionaron los municipios de Lasarte y Usurbil, y en la segunda los municipios de Ordizia y Urretxu.

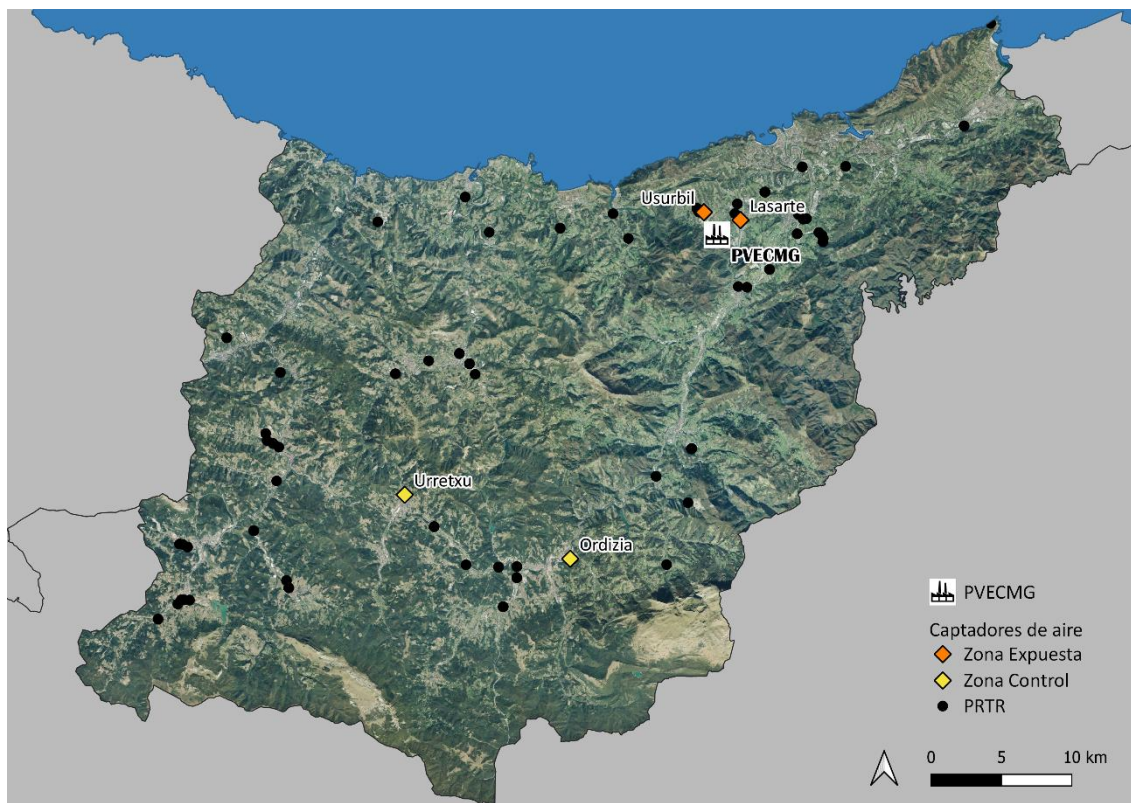


Imagen 1. Zona de estudio.



Imagen 2. Zona expuesta, Lasarte y Usurbil.

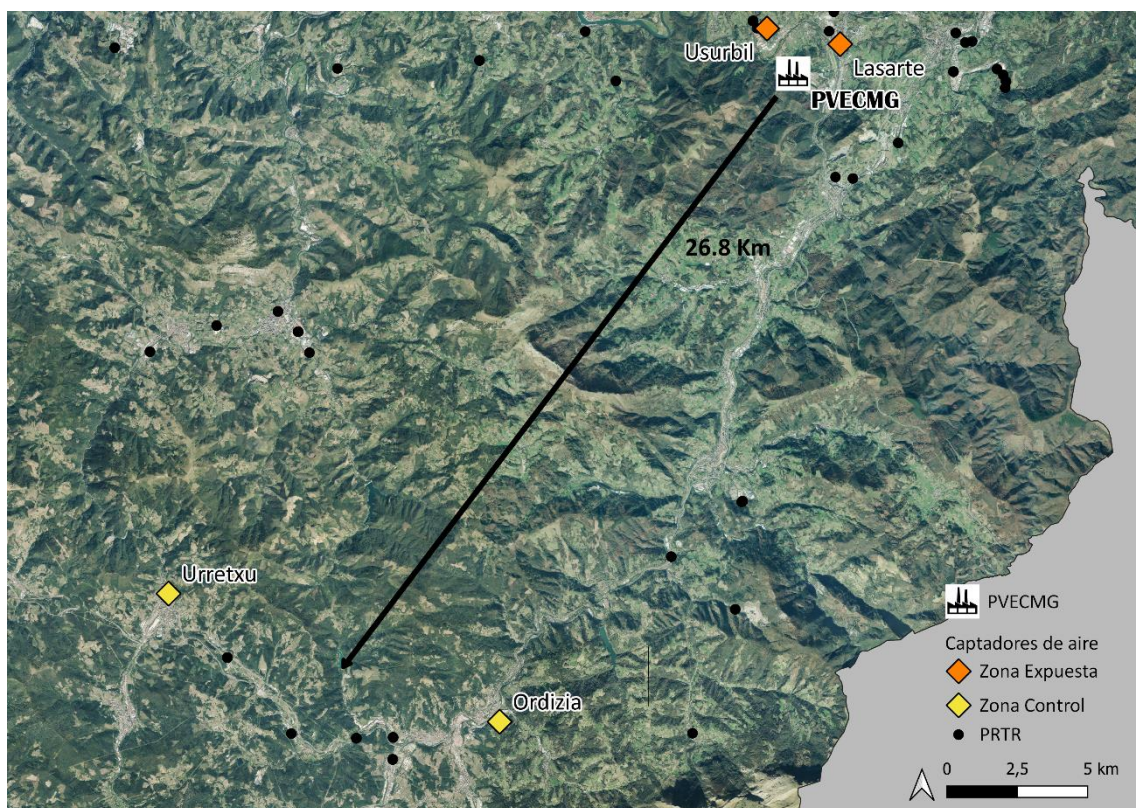


Imagen 3. Zona control, Ordizia y Urretxu.

3.2. Captación de contaminantes en aire

En estos municipios se instalaron los captadores de aire activos (DIGITEL) para realizar la recogida de $PM_{2.5}$ y PCDD/Fs y PCBs y los captadores pasivos de PCDD/Fs y PCBs (imágenes 4A, 4B y 4C).

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

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

En cuanto a los captadores PALAS para la medida de PM_1 , $PM_{2.5}$ y PM_{10} , los equipos se recibieron en el mes de noviembre de 2020 y se colocaron el 9 de diciembre de 2020 en las localidades de Urretxu y Usurbil (imágenes 5A y 5B).

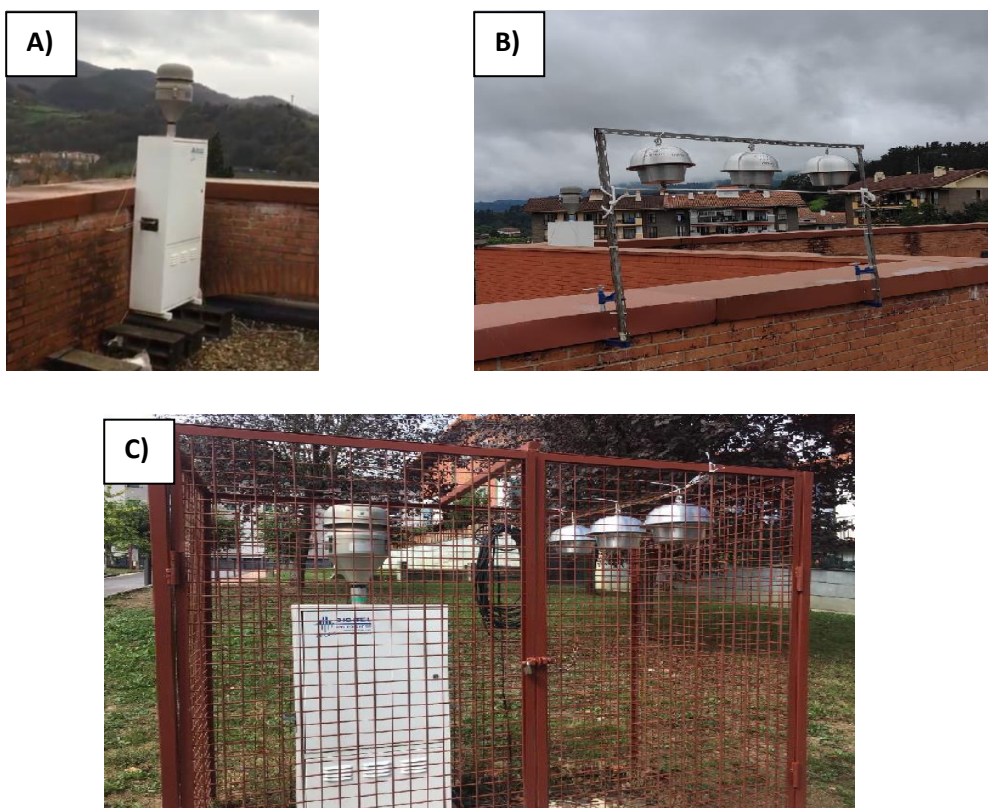


Imagen 4. Captador DIGITEL DHA-80 [A] y captadores pasivos de PCDD/Fs y PCBs [B] instalados en Usurbil. Captador DHA-80 y captadores pasivos PCDD/Fs y PCBs colocados en Urretxu [C].

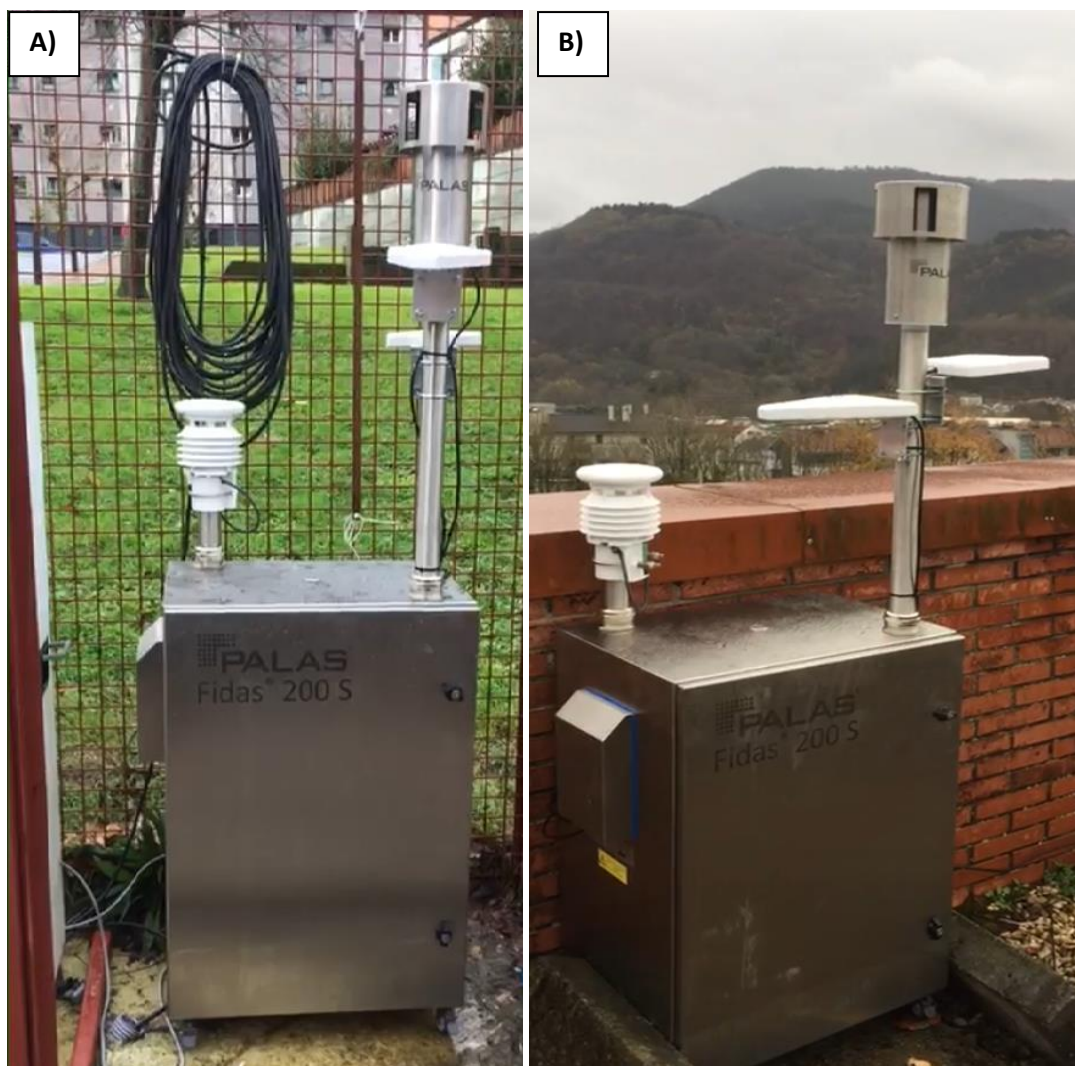


Imagen 5. Captadores PALAS para la cuantificación de las partículas PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 colocados en la zona control (Urretxu) [A] y en la zona expuesta (Usurbil) [B].

Los $PM_{2.5}$ en aire se captaron diariamente durante el periodo comprendido entre junio 2020-septiembre 2023 en los municipios de Usurbil, Lasarte, Urretxu y Ordizia mediante captadores de alto volumen DIGITEL. Además, desde la tercera semana de diciembre de 2020, se recogieron datos diarios de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 en la zona expuesta (Usurbil) y en la zona control (Urretxu) mediante los captadores PALAS.

Los elementos traza cuantificados en las muestras de aire fueron el arsénico (As), el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el mercurio (Hg), el manganeso (Mn), el níquel (Ni), el cinc (Zn), el plomo (Pb), el hierro (Fe), el selenio (Se), el bario (Ba), el vanadio (V), el cobalto (Co), el cerio (Ce) y el paladio (Pd). También se llevó a cabo la captación de 5 muestras por municipio al mes para la determinación del Cr (VI).

En cuanto a los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), se han analizado los 16 HAPs considerados como contaminantes prioritarios por la EPA (2014): Naftaleno,

Acenaftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno e Indeno[1,2,3-c,d]pireno.

Las dioxinas/furanos y PCBs se captaron tanto en la zona expuesta como en la zona control, mediante captación activa como pasiva. En la zona control, se seleccionó Urretxu como municipio de muestreo por la ausencia de industrias emisoras de PCDD/Fs según el PRTR-España. En cuanto a la zona expuesta, dada la presencia de una industria emisora de PCDD/Fs en Usurbil y utilizando el peor escenario posible (*worst case scenario* en inglés), se seleccionó este municipio como población de muestreo.

La captación activa se realizó con filtros de espuma de poliuretano (PUF) (diámetro 10 cm x longitud 10 cm) que se colocaron en los captadores DIGITEL de los municipios de Usurbil y Urretxu. Las captaciones se realizaron en diferentes periodos del año, concretamente en el periodo verano e invierno, con el objetivo de registrar la variabilidad estacional. Además de la variabilidad estacional, para poder observar el efecto de la industria en la concentración de PCDD/Fs en el aire, se recogieron 2 muestras diferentes durante la semana, uno en los días laborables (lunes-viernes) y otro durante el fin de semana (sábado-domingo).

También se obtuvieron datos sobre concentraciones de PCDD/Fs y PCBs mediante captación pasiva que se calcularon mediante la suma de las concentraciones de 4 PUF. Estos 4 PUF se colocaron en los captadores pasivos durante 3 meses seguidos, por lo que el dato obtenido se corresponde a la concentración obtenida en este periodo. De forma paralela se tomaron muestras mediante captación activa.

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

3.2.1. Calendario de muestreo

En el calendario de la Tabla 3 se recoge de forma detallada el número de muestras y los periodos de recogida en cada uno de los años para cada uno de los contaminantes analizados.

Tabla 3. Calendario de muestreo

MUESTREO	2020											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PM _{2.5} , metales y HAPs						23	23	22	22	22	22	22
Determinaciones de cromo hexavalente						5	5	5	5	5	5	5
PCDD/Fs y PCBs ACTIVA						1	4	5	4			
PCDD/Fs y PCBs PASIVA								1				
PM ₁₀ , PM _{2.5} y PM ₁												15
MUESTREO	2021											
PM _{2.5} , metales y HAPs	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
Determinaciones de cromo hexavalente	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
PCDD/Fs y PCBs ACTIVA	2	5	3			2	4	4	4			
PCDD/Fs y PCBs PASIVA		1						1				
PM ₁₀ , PM _{2.5} y PM ₁	31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31
MUESTREO	2022											
PM _{2.5} , metales y HAPs	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
Determinaciones de cromo hexavalente	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
PCDD/Fs y PCBs ACTIVA	2	4	2	2		2	4	2	4	2		
PCDD/Fs y PCBs PASIVA		1						1				
PM ₁₀ , PM _{2.5} y PM ₁	31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31
MUESTREO	2023											
PM _{2.5} , metales y HAPs	22	22	22	22	22	22	22	22	22			
Determinaciones de cromo hexavalente	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
PCDD/Fs y PCBs ACTIVA	2	4	4									
PCDD/Fs y PCBs PASIVA		1										
PM ₁₀ , PM _{2.5} y PM ₁	31	28	31	30	31	30	31	31	30			

captaciones diarias y mediciones en al menos 22 muestras/municipio/mes, excepto junio y julio 2020 (23 muestras/mes)
 5 muestras/mes/municipio
 2-4 muestras/zona/mes, excepto junio (1 muestra) y julio (5 muestras) de 2020; 2 captaciones semanales: lu-vie y sab-do
 1 muestra/zona; 1 captación de tres meses
 datos diarios de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

3.3. Método analítico

3.3.1. PM_{2.5}

La determinación de PM_{2.5} se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco.

El material particulado (PM_{2.5}) se determinó según el método de referencia (UNE-EN 12341:2015). Mediante un cabezal de corte se selecciona la fracción del material particulado que interesa. Las especificaciones concretas y detalladas de todo el proceso de medida se han realizado en base a la norma UNE-EN 14907. Para dar cumplimiento a la norma citada, los filtros limpios se expusieron extendidos durante 48 horas dentro de la sala de balanzas a una temperatura de 20°C ± 1°C y una humedad relativa de 45-50 %, antes de la pesada. El filtro una vez pesado se colocó en el captador y se recogió tras 24 horas de captación. Se registró el valor del contador final del caudalímetro y las condiciones meteorológicas de la toma de muestra. Se acondicionó de la misma manera que el filtro limpio, es decir, durante 48 horas en

sala de balanzas. Aplicándose los mismos criterios de aceptación se registran las pesadas. Conocido el peso final (Pf), el peso inicial (Pi) y el volumen de aire captado (V), se determinó la concentración de la materia particulada (PM_{2.5}) expresado en µg/m³, mediante la siguiente ecuación:

$$C = (Pf-Pi)/V \times 10^6$$

Las operaciones de mantenimiento, verificación y calibración de equipos de análisis instrumental y los ensayos fisicoquímicos se realizaron bajo Sistema de Gestión de la Calidad ISO 17025. Las validaciones metodológicas realizadas con Materiales de Referencia Certificados permiten establecer los criterios de exactitud, precisión e incertidumbre de los ensayos.

3.3.2. Metales

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

El contenido en metales de las PM_{2.5} se determinó según el método de referencia (norma UNE-EN 14902:2006). Para determinar las concentraciones de los elementos metálicos cada filtro fue digerido en medio ácido. A continuación, se procedió a verter 5mL de ácido nítrico al 65 %. Posteriormente, se efectuó la digestión del filtro a 220 °C durante aproximadamente 20 horas en un digestor. Una vez pasado el tiempo de reposo y enfriamiento de la muestra se procedió a su filtración y a su lavado, mínimamente 4 veces con agua ultrapura. El filtrado se recogió sobre un matraz aforado de 25mL, y una alícuota de la disolución anterior fue analizada por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS Agilent 7500a) con Nebulizador Babington de alta tolerancia a sólidos disueltos, y celda de colisión para la eliminación de interferencias poliatómicas y Shieldtorch para trabajar a bajas temperaturas (plasma frío), diseñado para conseguir una rotura de la matriz y una mayor población a átomos ionizados.

Las operaciones de mantenimiento, verificación y calibración de equipos de análisis instrumental y los ensayos fisicoquímicos se realizaron bajo Sistema de Gestión de la Calidad ISO 17025. Las validaciones metodológicas realizadas con Materiales de Referencia Certificados permiten establecer los criterios de exactitud, precisión e incertidumbre de los ensayos.

3.3.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

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

El contenido en HAPs se determinó según el método de referencia (norma UNE-EN 16362:2006). La extracción de los HAPs se realiza en horno microondas (MAE) con acetonitrilo, llevando el extracto a un volumen final de 1mL. El análisis se ha realizado mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (UPLC-HCLASS de Waters) con detector de fluorescencia y diodo de array. Está provisto de un sistema cuaternario de eluyentes y muestreo con inyección directa que permiten separaciones de alta eficacia.

Las operaciones de mantenimiento, verificación y calibración de equipos de análisis instrumental y los ensayos fisicoquímicos se llevaron a cabo bajo Sistema de Gestión de la Calidad ISO 17025. Las validaciones metodológicas realizadas con Materiales de Referencia Certificados permiten establecer los criterios de exactitud, precisión e incertidumbre de los ensayos.

3.3.4. PCDD/Fs y PCBs

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

El protocolo analítico consta de una etapa de tratamiento de muestra y una etapa de determinación instrumental. El tratamiento de las muestras se basa primero en la extracción de los analitos de interés de la matriz objeto de estudio, y en una posterior purificación para la eliminación de impurezas extraídas que podrían dificultar la identificación y cuantificación de los analitos de interés. La determinación instrumental es la fase en la que los analitos de interés son identificados y cuantificados en los extractos resultantes de la etapa anterior mediante el uso de técnicas instrumentales basadas en cromatografía de gases acoplada a un detector de masa de alta resolución (GC-HRMS). Los fundamentos de las tres fases se detallan a continuación:

Extracción: Procedimiento basado en extracción de Soxhlet durante 24h con mezcla de disolventes n-hexano: diclorometano (9:1; v:v). La muestra a extraer se fortifica con patrones EN-1948ES, P48-M-ES y P48-W-ES (Wellington Laboratories, ON, Canadá).

Purificación: Procedimiento basado en el empleo de un sistema de purificación automático DEXTech+ (LCTech, GmbH) con columnas de sílice ácida multicapa, de alúmina y de

carbón gráfico. Se generan dos fracciones: la F1 con el contenido mayoritario de todos los PCB menos los 4 congéneres coplanares (PCB-77, -81, -126, -169) y la F2 con el contenido mayoritario de los congéneres coplanares y las PCDD/F.

Determinación instrumental: Procedimiento basado en GC-HRMS, mediante el empleo de un cromatógrafo de gases Trace GC (Thermo Fisher Scientific) acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución DFS (Thermo Fisher Scientific). Modo de trabajo en impacto electrónico y resolución 10.000. Los extractos se analizan con patrones de inyección de las disoluciones EN-1948IS y P48-RS (Wellington Laboratories, ON, Canadá). Las rectas de calibrado empleadas son EN-1948CVS y WM48-CVS (Wellington Laboratories, ON, Canadá).

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

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

Finalmente, los resultados se expresaron en las tablas como TEQ utilizando el TEF de la OMS del año 2005 (ver TEFs en ANEXO 1.1). También se calcularon los equivalentes tóxicos mediante los I-TEF y los TEF de la OMS del año 1998 con el fin de poder comparar los resultados del presente estudio con estudios científicos publicados anteriormente.

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

3.3.5. PM_{1} , $PM_{2.5}$ y PM_{10} cuantificados por los equipos PALAS

Las determinaciones de PM_{1} , $PM_{2.5}$ y PM_{10} se realizaron en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco.

El equipo Palas, homologado por la agencia alemana de acreditación (TÜV) y de acuerdo con la norma EN 16450, realiza una medición en continuo de las partículas presentes en el aire, sobre un flujo de aire de 0,3 m³/h (+/- 3 %), mediante dispersión de luz óptica generada por una fuente de luz LED estable a largo plazo, que incide sobre las partículas individuales. El patrón de dispersión generado permite determinar el tamaño de cada partícula, que se asocia a masa, y se cuantifica según el tamaño, en diferentes canales de lectura, en este caso de PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀.

3.4. Análisis estadístico

Los análisis estadísticos se realizaron mediante el paquete estadístico R, Stata 14 y SPSS.

Primeramente, se ha realizado la descripción de los datos obtenidos con el objetivo de detectar valores extraños que pudieran alterar los resultados de los análisis y la interpretación de los resultados. Para el análisis de los PM_{2.5} y elementos asociados a partículas, se han calculado los valores medios (media aritmética) con el intervalo de confianza del 95 % (IC95%) para cada contaminante determinado, y los valores máximos y mínimos. También se ha calculado el número de días en los que la concentración de contaminantes rebasa el límite establecido por el R.D. 102/2011 en el caso de las PM_{2.5}, As, Ni, Cd, Pb y benzo(a)pireno, para compararlo con el del periodo anterior a la puesta en marcha. Asimismo, el promedio anual se comparará con los valores límite del R.D. 102/2011 y la recomendación de la OMS, en el caso de que haya un valor establecido.

La comparación de medias de las concentraciones de contaminantes en el caso de las PM_{2.5}, elementos y HAPs asociados a partículas se ha realizado entre los municipios de cada zona de estudio (Lasarte vs Usurbil en la zona expuesta, y Ordizia vs. Urretxu en la zona control) y entre las zonas de estudio (expuesta vs control), mediante la t de student o U de Mann Whitney, dependiendo de la normalidad de los datos. En los casos en los que los valores de concentración se encontraban por debajo del límite de cuantificación (LOQ), se utilizó el valor de la mitad del LOQ. Dada la diferencia en los niveles de concentración de los contaminantes determinados entre los municipios de la zona control, la comparación de la zona expuesta se ha realizado individualmente con cada municipio de la zona control (zona expuesta vs Ordizia, y zona expuesta vs Urretxu). Las diferencias son estadísticamente significativas cuando no hay solapamiento entre los IC95%. Utilizando contrastes paramétricos o no paramétricos dependiendo de la distribución de cada parámetro, se compararon también

los niveles promedio encontrados antes y después de la puesta en funcionamiento de la PVECMG en la zona de exposición y en la zona control. De esta manera, se evaluó si existe un cambio en el tiempo y en el caso de que hubiese, si ese cambio es el mismo en las dos zonas.

En el caso de las PCDD/Fs y PCBs, se han calculado las medias aritméticas (IC95%), las medias geométricas (MG)(IC95%) y las medianas con los percentiles 25 y 75 para dioxinas, furanos y PCBs, teniendo en cuenta que la distribución de los datos no era normal, las diferencias estadísticamente significativas representadas en negrita se refieren a las MG correspondiente a los PCDD/Fs y dl-PCBs. En las tablas se han incluido las concentraciones de los compuestos calculados con la aproximación del “límite superior” o upperbound, ya que son los valores más altos posibles. Las diferencias fueron estadísticamente significativas en los casos en los que no hubo solapamiento entre los IC95%. También se ha realizado la comparación de los niveles medios de PCDD/Fs y dl-PCBs recogidas mediante captación pasiva y captación activa.

Para analizar la evolución de, $PM_{2.5}$ y elementos traza asociados durante el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG se ha analizado la variación temporal y espacial de la concentración y metales asociados a $PM_{2.5}$ mediante un diseño Antes-Después/Control-Impacto (BACI) desde el 01/01/2018 al 30/09/2022. Tradicionalmente, los estudios de calidad del aire se centran en una comparación de medias y medianas. Sin embargo, en este estudio se ha querido emplear un modelo típico de estudios de ecología conocido como diseño Before-After/Control-Impact o BACI. Este diseño se utiliza para evaluar los efectos de las perturbaciones ambientales en los sistemas ecológicos cuando se conocen el momento y la ubicación del área de impacto y se cuenta con datos previos. Se considera óptimo para ayudar a aislar el efecto de la variabilidad natural (Chevalier et al., 2019; Smokorowski & Randall, 2017).

4. RESULTADOS DEL PERIODO JUNIO 2020-SEPTIEMBRE 2023

4.1. PM_{2.5}

Se han obtenido datos de la concentración de PM_{2.5} en aire de 977 días en Lasarte, 983 en Usurbil, 990 en Ordizia y 972 en Urretxu (ver ANEXO 1.2. y ANEXO 1.3.).

La concentración (media (IC95%)) de PM_{2.5} en los municipios de Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu fue de 8.96 (8.68; 9.25) µg/m³, 9.06 (8.75; 9.38) µg/m³, 9.51 (9.21; 9.82) µg/m³ y 9.38 (9.06; 9.70) µg/m³ respectivamente. Las concentraciones en la zona control (Ordizia y Urretxu) han sido superiores a las de la zona expuesta (Lasarte y Usurbil) (Tabla 5).

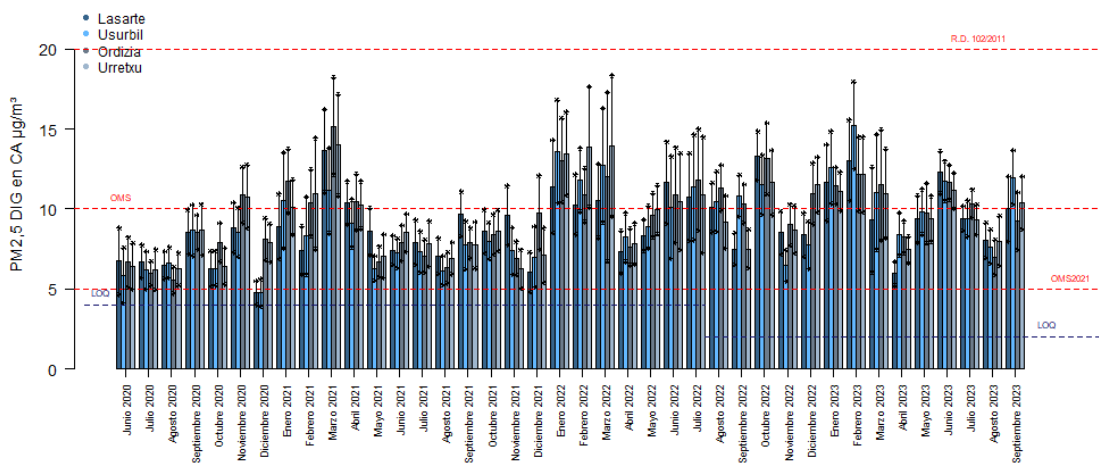


Figura 1. Concentración (µg/m³) de PM_{2.5} en aire durante el periodo junio 2020-septiembre 2023. Se indican los valores límite del Real Decreto 102/2011 y el valor recomendado por la OMS.

El Real Decreto 102/2011 establece que los valores medios anuales de PM_{2.5} correspondientes a un año civil (enero-diciembre) no deben superar el límite de 20 µg/m³. Este estudio realizado entre junio de 2020 hasta septiembre de 2023 analiza los niveles de PM_{2.5} correspondientes a dos años civiles, el 2021 y el 2022. En el 2021 se observaron valores medios de PM_{2.5} de 8.88 µg/m³, 8.04 µg/m³, 9.16 µg/m³ y 8.86 µg/m³ en Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu respectivamente (Tabla 4), y en el 2022 9.85 µg/m³, 10.37 µg/m³, 10.88 µg/m³ y 10.81 µg/m³ en Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu respectivamente (Tabla 4). En ambos años en los cuatro municipios los niveles medios están por debajo del límite reglamentado por el Real Decreto 102/2011.

Tabla 4. Concentración media de $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en el periodo enero-diciembre 2021 y enero-diciembre 2022.

Media (IC95%)	Enero-diciembre 2021			
	Lasarte	Usurbil	Ordizia	Urretxu
N	285	269	281	278
$PM_{2.5}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.88 (8.38, 9.38)	8.04 (7.52, 8.55)	9.16 (8.62, 9.71)	8.86 (8.3, 9.41)
	Enero-diciembre 2022			
N	271	276	264	274
$PM_{2.5}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9.85 (9.29, 10.4)	10.37 (9.69, 11.05)	10.88 (10.19, 11.57)	10.81 (10.04, 11.57)

Tabla 5. Límites de cuantificación de PM_{2,5} y de cada elemento o compuesto analizado, junto con el porcentaje (%) de datos por debajo de límite de cuantificación (LOQ) en cada municipio durante el periodo de estudio (junio 2020-septiembre 2023).

	LOQ	Lasarte			Usurbil			Ordizia			Urretxu		
		%<LOQ	mín	max	%<LOQ	mín	max	%<LOQ	mín	max	%<LOQ	mín	max
PM _{2,5} DIG en CA µg/m ³	2	0.61	1.00	29.00	0.81	1.00	41.00	0.20	2.00	57.00	0.51	2.00	59.00
		N=977			N=983			N=990			N=972		
		N=950			N=933			N=952			N=938		
Vanadio PM _{2,5} ng/m ³	0.4	75.79	0.20	3.70	74.17	0.10	2.60	78.78	0.20	3.50	80.38	0.20	4.30
Cromo PM _{2,5} ng/m ³	4	92.11	2.00	12.00	96.14	2.00	17.00	52.10	2.00	86.00	82.30	2.00	32.00
Manganeso PM _{2,5} ng/m ³	8	85.26	4.00	333.00	88.32	4.00	79.00	40.76	4.00	133	79.00	4.00	39.00
Hierro PM _{2,5} µg/m ³	0.1	66.11	0.05	0.90	74.06	0.05	1.10	36.55	0.05	2.40	64.61	0.05	1.40
Cobalto PM _{2,5} ng/m ³	0.04	67.05	0.02	0.34	38.26	0.02	1.38	35.19	0.02	0.88	65.14	0.02	0.68
Níquel PM _{2,5} ng/m ³	4	98.00	2.00	36.00	98.61	2.00	13.00	68.07	2.00	54.00	95.84	2.00	14.00
Cobre PM _{2,5} ng/m ³	4	72.32	2.00	47.00	81.14	2.00	28.00	24.47	2.00	109.00	66.42	2.00	30.00
Cinc PM _{2,5} µg/m ³	0.04	50.42	0.02	0.64	58.84	0.02	0.86	37.08	0.02	0.74	73.99	0.02	0.23
Arsénico PM _{2,5} ng/m ³	0.4	85.89	0.20	2.10	85.53	0.20	1.30	48.84	0.20	3.40	84.54	0.20	1.20
Selenio PM _{2,5} ng/m ³	0.4	72.95	0.20	3.90	41.37	0.20	55.70	83.51	0.20	1.00	86.57	0.20	1.80
Cadmio PM _{2,5} ng/m ³	0.4	96.32	0.20	1.80	94.86	0.20	2.00	87.29	0.20	2.50	99.36	0.20	0.90
Bario PM _{2,5} ng/m ³	4	93.58	2.00	14.00	95.61	2.00	12.00	93.28	2.00	22.00	93.60	2.00	44.00
Cerio PM _{2,5} ng/m ³	0.04	7.68	0.02	1.04	28.08	0.02	1.60	27.31	0.02	2.18	18.66	0.02	2.60
Plomo PM _{2,5} µg/m ³	0.02	98.00	0.01	0.10	99.14	0.01	0.08	84.56	0.01	0.09	99.68	0.01	0.03
Paladio PM _{2,5} ng/m ³	0.04	99.26	0.02	0.07	99.14	0.02	0.13	100.00	0.02	0.02	99.68	0.02	0.07
Mercurio PM _{2,5} ng/m ³	0.08	99.16	0.04	0.19	99.46	0.04	0.13	96.74	0.04	1.84	99.79	0.04	0.11
		N=929			N=929			N=935			N=924		
Naftaleno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	99.57	0.05	0.10	99.89	0.05	0.20	99.68	0.05	0.10	99.78	0.05	0.40
Acenafteno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	99.89	0.05	0.20	100.00	0.05	0.05	100.00	0.05	0.05	99.57	0.05	0.30
Fluoreno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	99.89	0.05	0.20	100.00	0.05	0.05	100.00	0.05	0.05	99.89	0.05	0.10
Fenantreno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	98.92	0.05	0.10	99.57	0.05	0.20	99.04	0.05	0.30	99.35	0.05	0.10
Antraceno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	100.00	0.05	0.05	100.00	0.05	0.05	99.89	0.05	0.10	100.00	0.05	0.05
Fluoranteno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	97.52	0.05	0.20	97.09	0.05	1.00	95.29	0.05	0.40	96.86	0.05	0.30
Pireno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	93.43	0.05	0.30	91.50	0.05	1.40	85.45	0.05	0.60	88.20	0.05	0.50
Benzo(a)antraceno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	95.48	0.05	0.30	95.69	0.05	0.70	88.88	0.05	0.60	91.67	0.05	1.20
Criseno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	92.57	0.05	0.30	93.86	0.05	0.50	83.53	0.05	0.70	88.10	0.05	0.70
Benzo(b)fluoranteno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	78.58	0.05	0.70	78.15	0.05	1.00	66.74	0.05	1.00	67.97	0.05	1.40
Benzo(k)fluoranteno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	91.28	0.05	0.60	88.27	0.05	0.60	80.75	0.05	0.50	83.12	0.05	0.80
Benzo(a)pireno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	81.16	0.05	0.80	78.90	0.05	1.50	68.98	0.05	1.20	70.45	0.05	2.70
Dibenzo(a,h)antraceno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	99.35	0.05	0.20	99.57	0.05	0.10	100.00	0.05	0.05	98.92	0.05	0.20
Benzo(g,h,i)perileno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	73.09	0.05	1.30	54.36	0.05	5.00	62.67	0.05	1.40	53.35	0.05	2.70
Indeno(1,2,3-c,d)pireno PM _{2,5} ng/m ³	0.1	73.84	0.05	1.10	65.98	0.05	1.40	65.67	0.05	1.50	57.47	0.05	2.40
Acenaftileno PM _{2,5} ng/m ³	0.2	100.00	0.10	0.10	100.00	0.10	0.10	100.00	0.10	0.10	100.00	0.10	0.10

4.2. Elementos traza asociados a PM_{2.5}

Se analizaron los elementos traza asociados a PM_{2.5} en 994 días en Lasarte, 977 días en Usurbil, 996 días en Ordizia y 982 días en Urretxu (ver ANEXO 1.2.). El bario, el paladio y el mercurio estuvieron por debajo del límite de cuantificación (%<LOQ) en más del 90% de las muestras en todos los municipios (Tabla 5). El níquel, el cadmio y el plomo estuvieron por debajo del límite de cuantificación en más del 90% de las muestras en Lasarte, Usurbil y Urretxu, y el Cr también en Lasarte y Usurbil.

Los niveles de As, Cd, Ni y Pb estuvieron por debajo de los límites establecidos en el R.D. 102/2011 (Figura 4, 6, 16 y 18). Los niveles de Cr (VI) (Figura 12) fueron también menores que el límite recomendado por la Administración para la seguridad y salud laborales de los Estados Unidos de 5 µg/m³ (OSHA, 2009), y de los límites más restrictivos de 1 µg/m³ de Francia (ANSES, 2017) y Holanda (MinSZW, 2016).

En Usurbil se ha observado un aumento de la concentración del selenio durante el periodo septiembre-diciembre 2022 (Figura 2). A partir de esta fecha las concentraciones han ido fluctuando en el 2023, disminuyendo en enero y subiendo de nuevo en el periodo marzo-junio, que, aunque no alcanzaron los niveles de septiembre de 2022 sí superaron que los niveles observados desde junio de 2020, sin embargo, en septiembre de 2023 los niveles alcanzaron los observados en el mismo periodo en el periodo 2022.

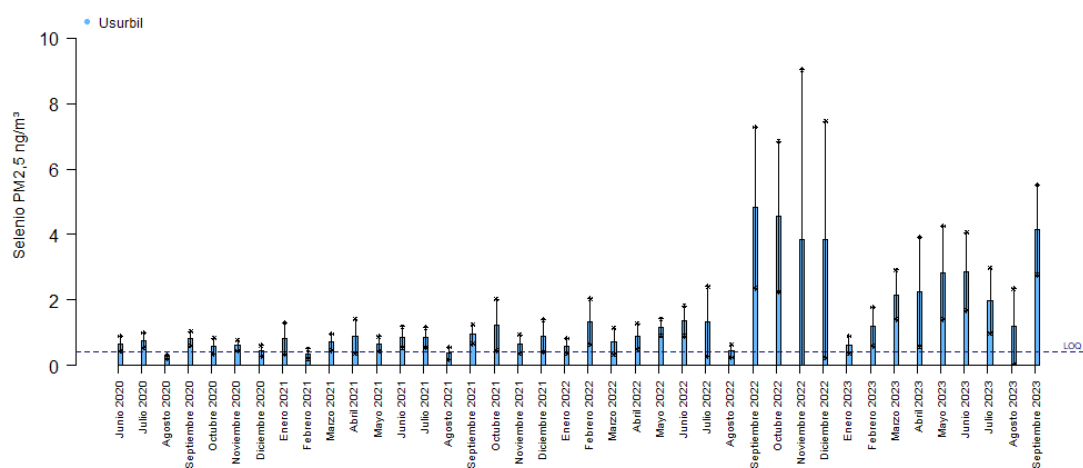


Figura 2: Concentración de Se en aire (ng/m³) durante el periodo junio2020- septiembre 2023 en Usurbil.

Se han calculado los valores medios de PM_{2.5} y elementos-traza en los 4 municipios sólo en los casos en los que el porcentaje de muestra por debajo del límite de cuantificación (%<LOQ) fue inferior al 70% (Tabla 6).

El análisis comparativo de los niveles de contaminantes atmosféricos entre la zona expuesta y la zona control en el periodo junio 2020-septiembre 2023, indica que los niveles de PM_{2.5} fueron ligeramente superiores en los municipios de la zona control que en los de la zona expuesta (9.51 µg/m³ (9.21; 9.82) y 9.38 µg/m³ (9.06; 9.70) Ordizia y Urretxu vs 8.96µg/m³ (8.68; 9.25) y 9.06 µg/m³ (8.75; 9.38) Lasarte y Usurbil).

Una situación similar se ha producido con determinados metales como el Fe y el Cu que presentaron niveles menores en los municipios de la zona expuesta en comparación con los de la zona control. En el caso del Mn, Co y Zn, los niveles más altos se observaron en Ordizia y los más bajos en Urretxu, presentando los municipios de la zona expuesta concentraciones intermedias. Sin embargo, los niveles de Se fueron mayores en los municipios de la zona expuesta que en los de la zona control (Tabla 6).

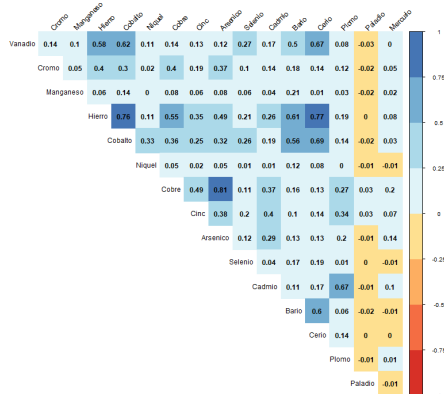
Tabla 6. Comparación entre niveles de contaminantes analizados en la zona expuesta (Lasarte vs. Usurbil), la zona control (Ordizia vs. Urretxu) y la comparación entre la zona expuesta y la zona control durante el periodo junio 2020-septiembre 2023. Los p-valores estadísticamente significativos (<0.05) se indican en negrita.

Media(IC95%)	INTRA - ZONA						Zona expuesta	p*(Zona expuesta vs. Ordizia)	p* (Zona expuesta vs. Urretxu)
	Zona expuesta			Zona control					
	Lasarte	Usurbil	p* (Lasarte vs. Usurbil)	Ordizia	Urretxu	p* (Ordizia vs. Urretxu)			
	N=977	N=983		N=990	N=972		N=1960		
PM_{2,5} DIG en CA µg/m³	8.96 (8.68; 9.25)	9.06 (8.75; 9.38)	0.591	9.51 (9.21; 9.82)	9.38 (9.06; 9.70)	0.214	9.01 (8.80; 9.23)	<0.001	0.026
	N=950	N=933		N=952	N=938		N=1883		
Vanadio PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cromo PM _{2,5} ng/m³	2.29 (2.22; 2.36)	2.15 (2.09; 2.20)	-	7.84 (7.15; 8.53)	2.92 (2.75; 3.09)	<0.001	2.22 (2.17; 2.27)	<0.001	-
Manganeso PM _{2,5} ng/m³	6.97 (6.02; 7.93)	5.22 (4.93; 5.50)	-	15.85 (14.80; 16.90)	5.91 (5.63; 6.20)	<0.001	6.10 (5.60; 6.61)	<0.001	<0.001
Hierro PM _{2,5} µg/m³	0.09 (0.09; 0.10)	0.09 (0.08; 0.09)	<0.001	0.18 (0.17; 0.19)	0.10 (0.09; 0.11)	<0.001	0.09 (0.08; 0.09)	<0.001	0.002
Cobalto PM _{2,5} ng/m³	0.04 (0.04; 0.04)	0.08 (0.07; 0.09)	<0.001	0.09 (0.08; 0.10)	0.04 (0.04; 0.05)	<0.001	0.06 (0.06; 0.06)	<0.001	<0.001
Níquel PM _{2,5} ng/m³	2.11 (2.03; 2.19)	2.07 (2.03; 2.11)	-	4.74 (4.34; 5.14)	2.18 (2.11; 2.24)	<0.001	2.09 (2.04; 2.13)	<0.001	-
Cobre PM _{2,5} ng/m³	3.63 (3.40; 3.86)	3.03 (2.86; 3.21)	-	15.57 (14.57; 16.57)	4.10 (3.85; 4.35)	<0.001	3.34 (3.19; 3.48)	<0.001	<0.001
Cinc PM _{2,5} µg/m³	0.06 (0.05; 0.06)	0.06 (0.05; 0.06)	0.006	0.09 (0.08; 0.09)	0.03 (0.03; 0.03)	<0.001	0.06 (0.06; 0.06)	<0.001	<0.001
Arsénico PM _{2,5} ng/m³	0.26 (0.25; 0.27)	0.25 (0.24; 0.26)	-	0.58 (0.55; 0.62)	0.25 (0.24; 0.26)	<0.001	0.25 (0.25; 0.26)	<0.001	-
Selenio PM _{2,5} ng/m³	0.34 (0.32; 0.37)	1.39 (1.19; 1.58)	<0.001	0.25 (0.24; 0.26)	0.25 (0.24; 0.25)	-	0.86 (0.76; 0.96)	<0.001	<0.001
Cadmio PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bario PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cerio PM _{2,5} ng/m³	0.10 (0.09; 0.11)	0.09 (0.08; 0.10)	<0.001	0.09 (0.08; 0.10)	0.12 (0.11; 0.13)	<0.001	0.09 (0.09; 0.10)	<0.001	<0.001
Plomo PM _{2,5} µg/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Paladio PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mercurio PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	N=929	N=929		N=935	N=924		N=1858		
Naftaleno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenafteno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Antraceno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranteno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pireno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Criseno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno PM _{2,5} ng/m³	0.08 (0.08; 0.09)	0.09 (0.09; 0.10)	-	0.12 (0.11; 0.13)	0.12 (0.11; 0.13)	0.532	0.09 (0.08; 0.09)	<0.001	<0.001
Benzo(k)fluoranteno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i,)perileno PM _{2,5} ng/m³	0.10 (0.09; 0.11)	0.22 (0.20; 0.25)	<0.001	0.15 (0.14; 0.17)	0.18 (0.16; 0.19)	0.001	0.16 (0.15; 0.18)	0.301	<0.001
Indeno(1,2,3-c,d)pireno PM _{2,5} ng/m³	0.10 (0.09; 0.11)	0.13 (0.12; 0.15)	<0.001	0.13 (0.12; 0.15)	0.16 (0.15; 0.18)	<0.001	0.12 (0.11; 0.13)	0.008	<0.001
Acenaftileno PM _{2,5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-

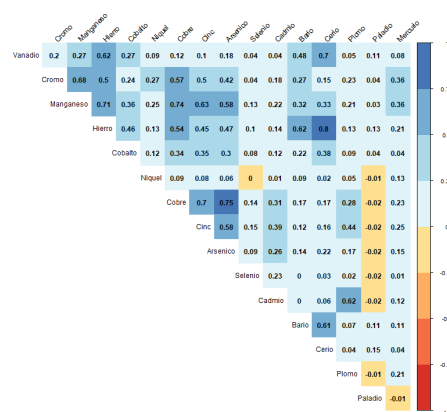
* No se ha realizado la comparación en aquellos contaminantes que han presentado más del 70% de resultados por debajo del límite de cuantificación.

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

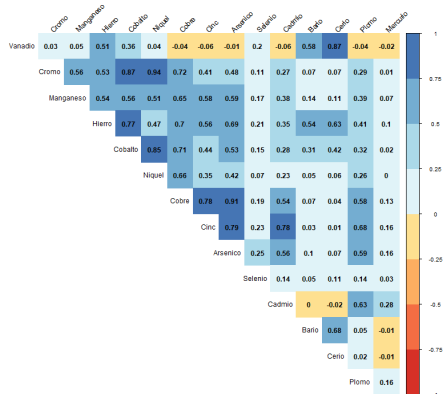
A) Lasarte



B) Usurbil



C) Ordizia



D) Urretxu

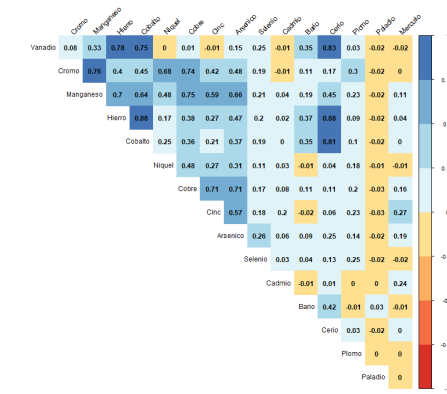


Figura 3. Correlaciones de metales por municipio.

Las Figuras 4-20 muestran las concentraciones para cada uno de los elementos traza en aire durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

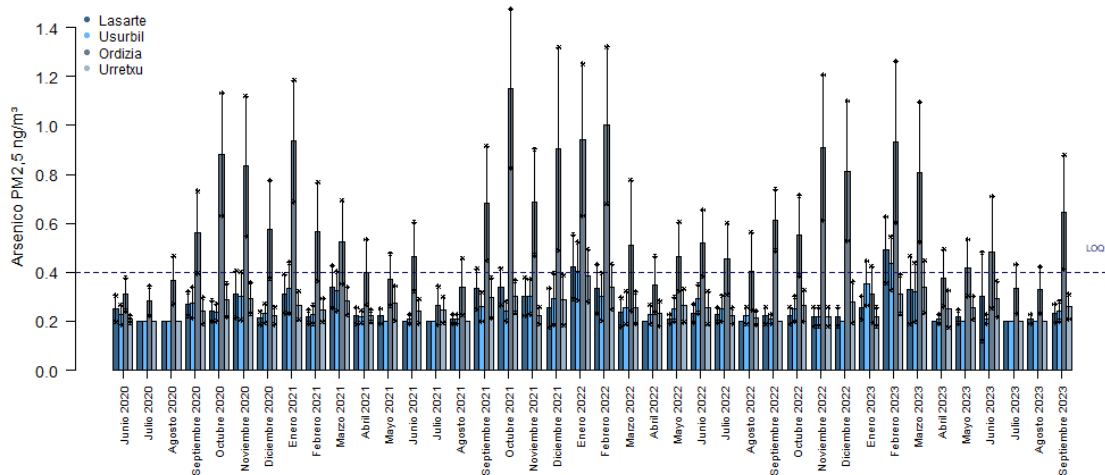


Figura 4. Concentración de arsénico en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

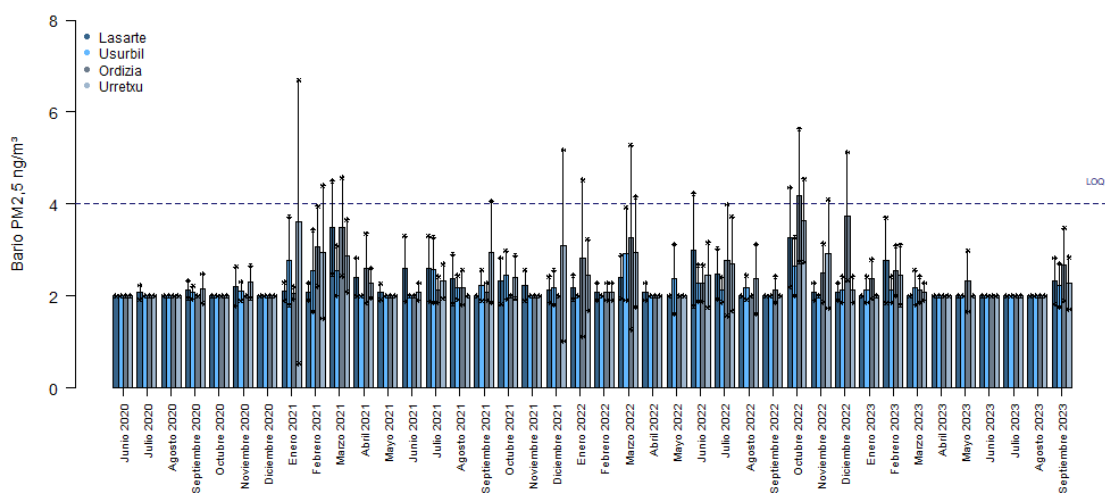


Figura 5. Concentración de bario en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

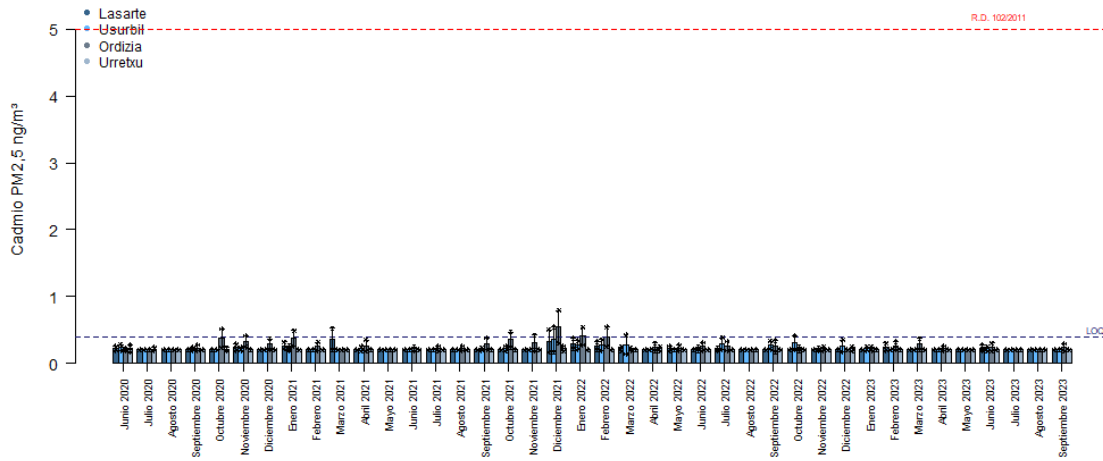


Figura 6. Concentración de cadmio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

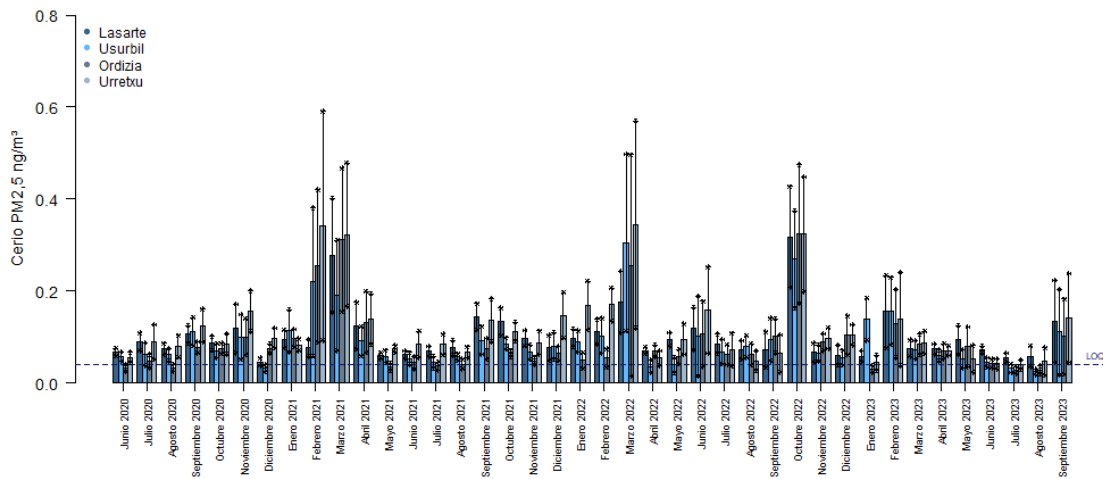


Figura 7. Concentración de cerio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

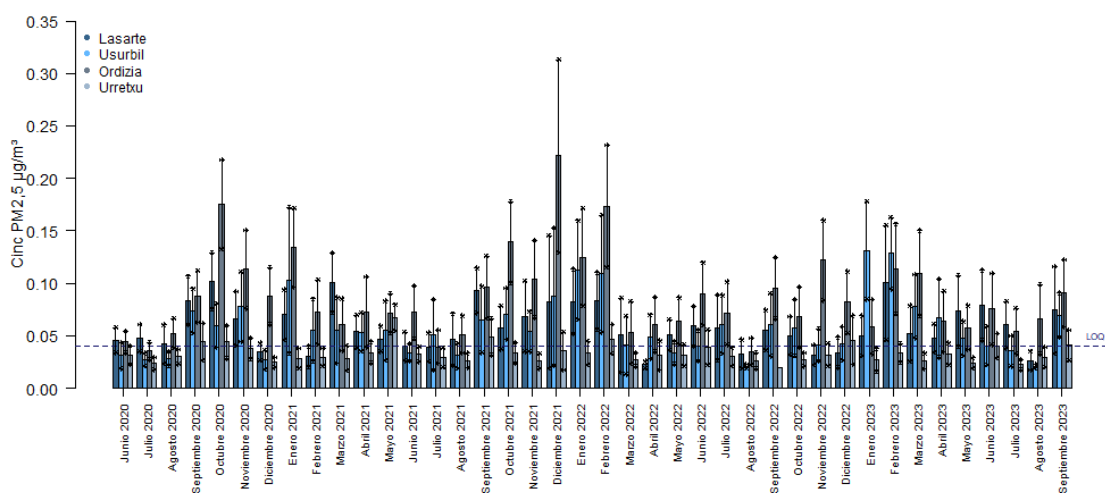


Figura 8. Concentración de cinc en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

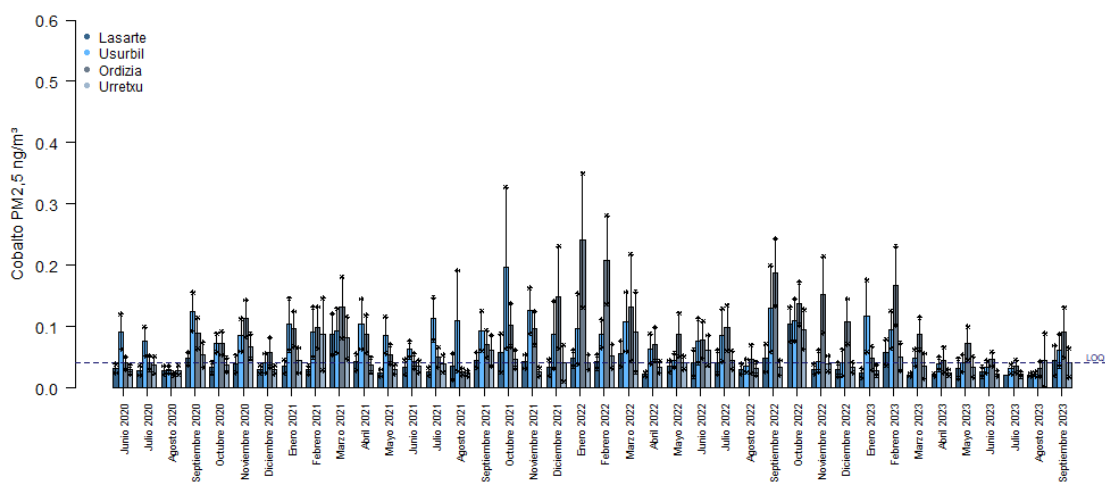


Figura 9. Concentración de cobalto en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

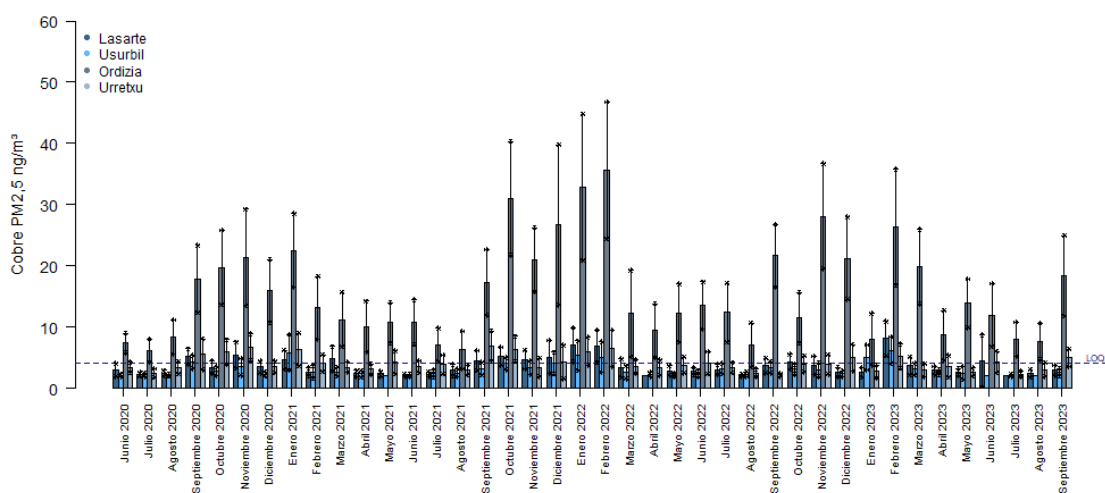


Figura 10. Concentración de cobre en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

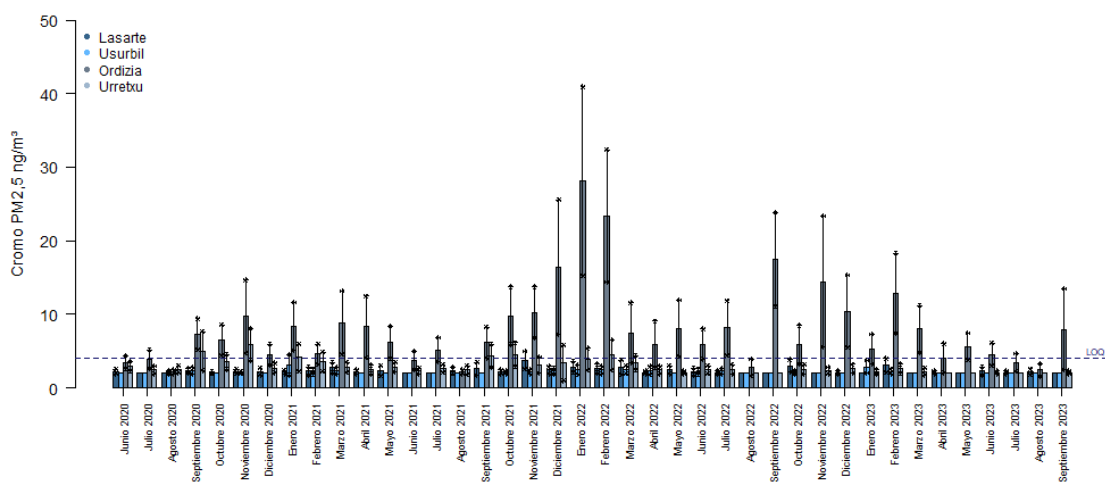


Figura 11. Concentración de cromo en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

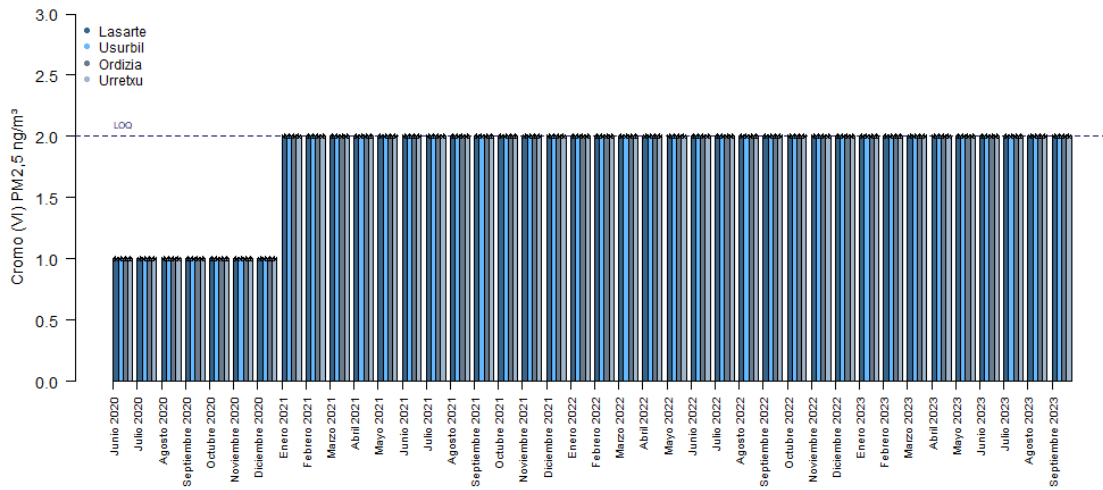


Figura 12. Concentración de cromo (VI) en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

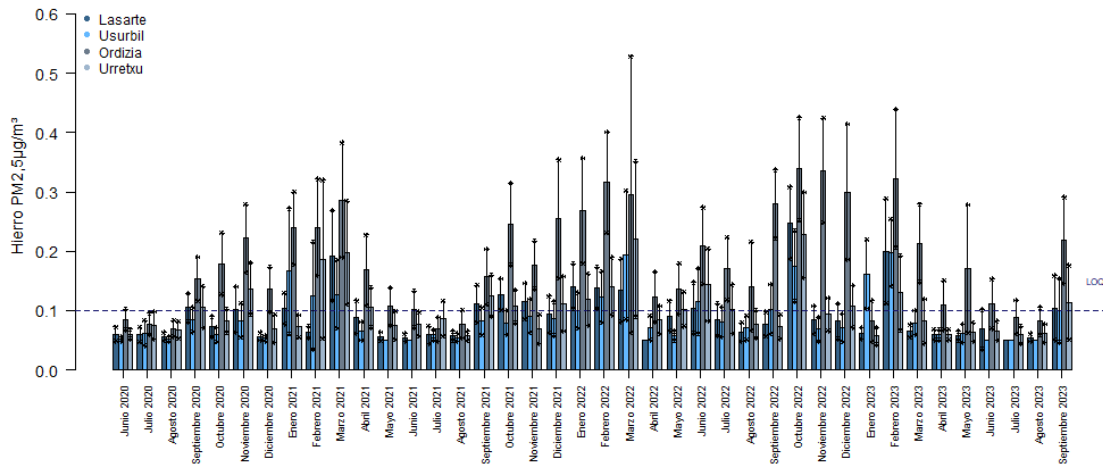


Figura 13. Concentración de hierro en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

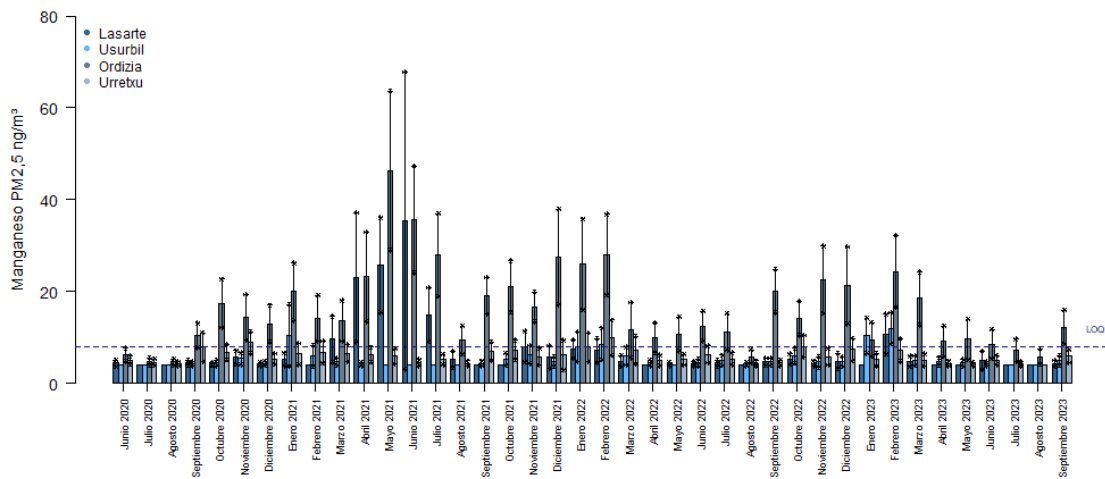


Figura 14. Concentración de manganeso en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

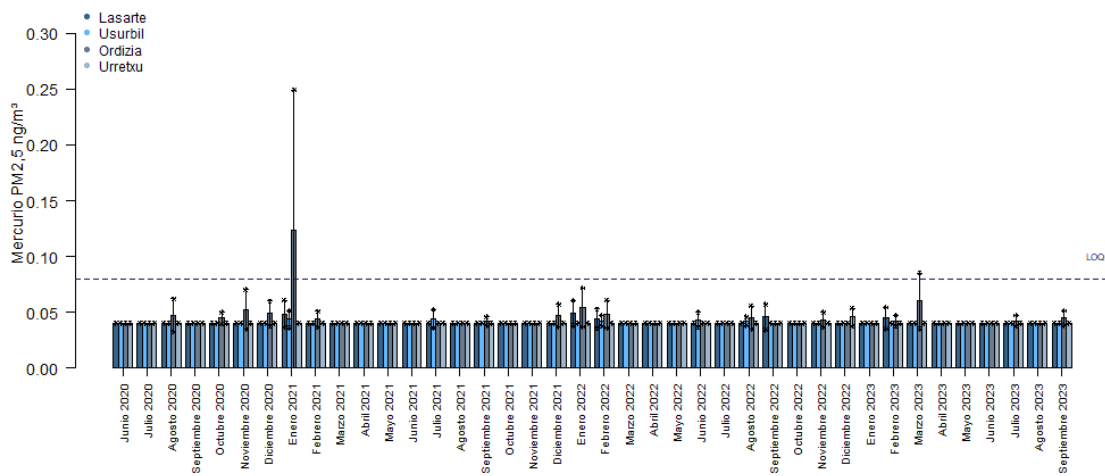


Figura 15. Concentración de mercurio en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

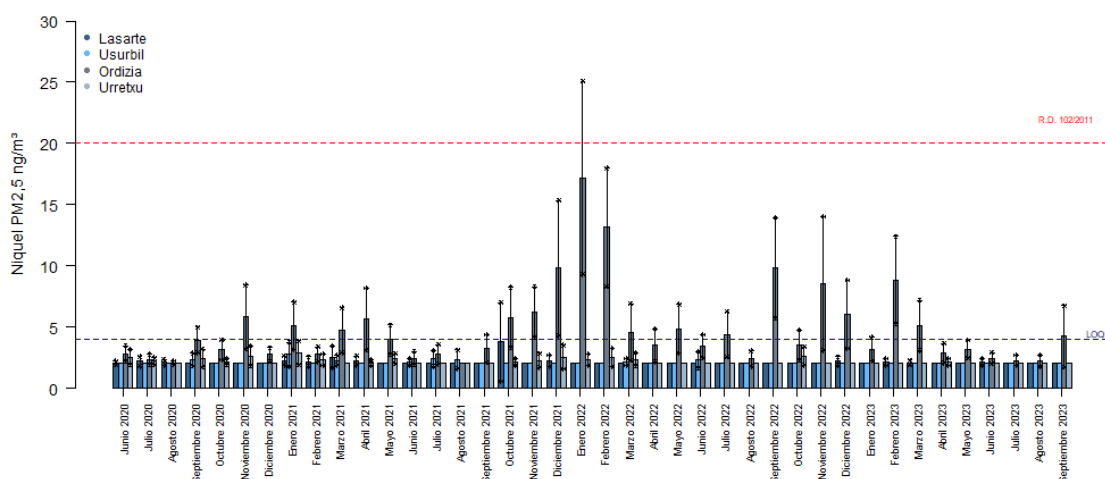


Figura 16. Concentración de níquel en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

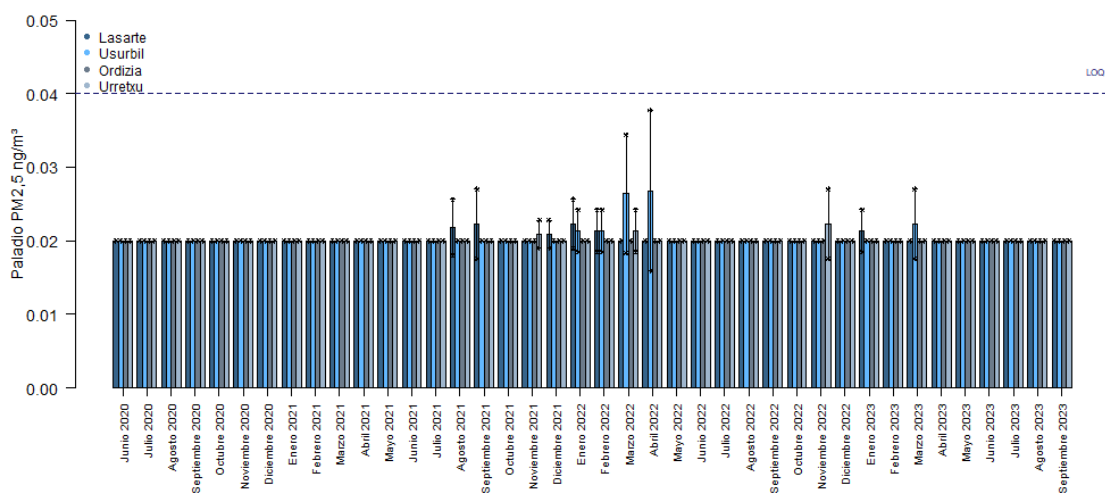


Figura 17. Concentración de paladio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

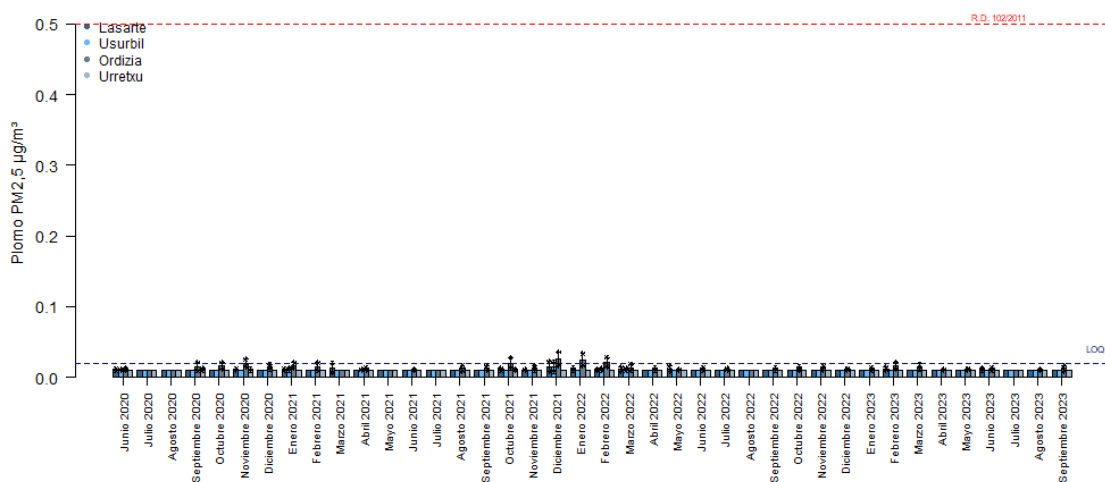


Figura 18. Concentración de plomo en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

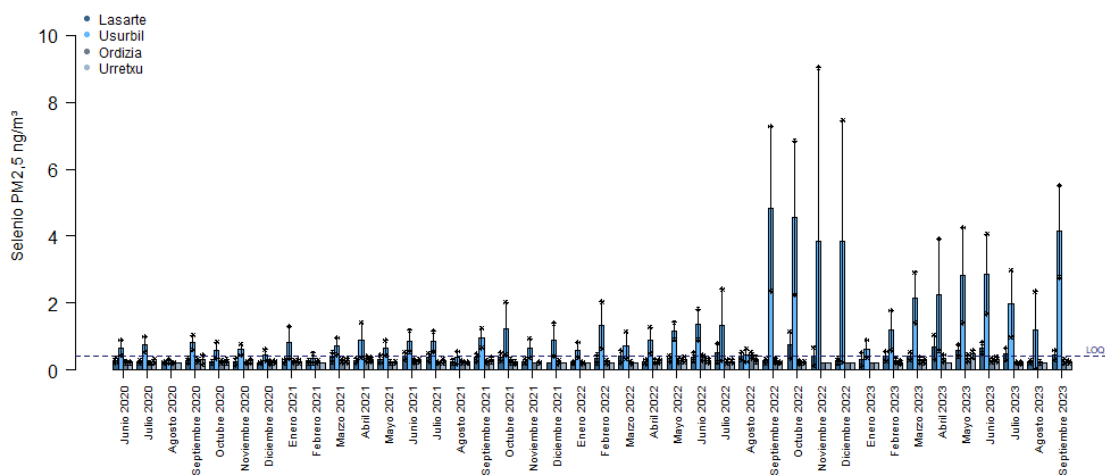


Figura 19. Concentración de selenio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

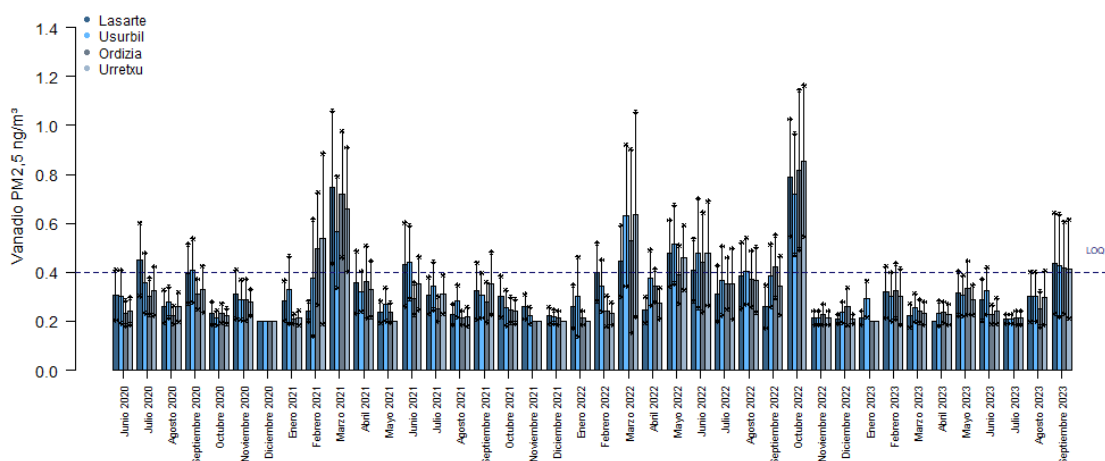


Figura 20. Concentración de vanadio en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

4.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Se han analizado las concentraciones de HAPs asociados a $\text{PM}_{2.5}$ en aire de 973 días en Lasarte y Usurbil, 979 en Ordizia y 968 días en Urretxu (ver ANEXO 1.2). Los resultados de los análisis indicaron que el naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno y acenaftileno estuvieron por debajo del LOQ en más del 90% de las muestras en los 4 municipios de estudio (Tabla 5).

Se han calculado los valores medios de HAPs en los 4 municipios sólo en los casos en los que el porcentaje de muestra por debajo del límite de cuantificación ($\%<\text{LOQ}$) fue inferior al 70%.

El análisis comparativo de los niveles de HAPs entre la zona expuesta y la zona control (Tabla 6), en el periodo junio 2020-septiembre 2023, indica que los valores de benzo(b)fluoranteno y indeno(1,2,3-c,d)pireno fueron menores en la zona expuesta que en los municipios control (benzo(b)fluoranteno: 0.09 (0.08 ; 0.09) ng/m^3 zona expuesta vs. 0.12 (0.11 ; 0.13) ng/m^3 Ordizia y 0.12 (0.11 ; 0.13) ng/m^3 Urretxu; indeno(1,2,3-c,d)pireno: 0.12 (0.11 ; 0.13) ng/m^3 zona expuesta vs. 0.13 (0.12 ; 0.15) ng/m^3 Ordizia y 0.16 (0.15 ; 0.18) ng/m^3 Urretxu). Los niveles de benzo(g,h,i)perileno fueron menores en la zona expuesta que en Urretxu (0.12 (0.11 ; 0.13) ng/m^3 zona expuesta vs. 0.18 (0.16 ; 0.19) ng/m^3 Urretxu).

Las Figuras 21-36 muestran las concentraciones para cada uno de los HAPs en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

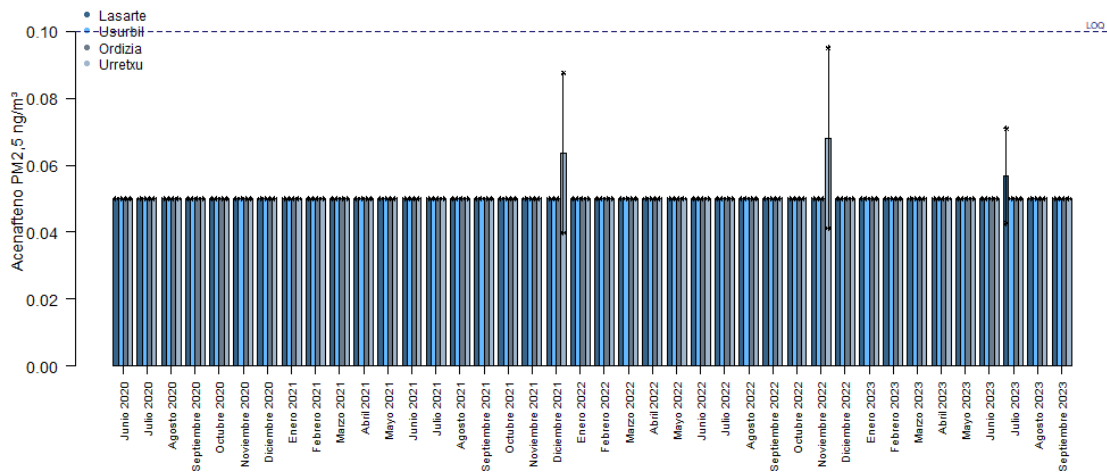


Figura 21. Concentración de acenafteño en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

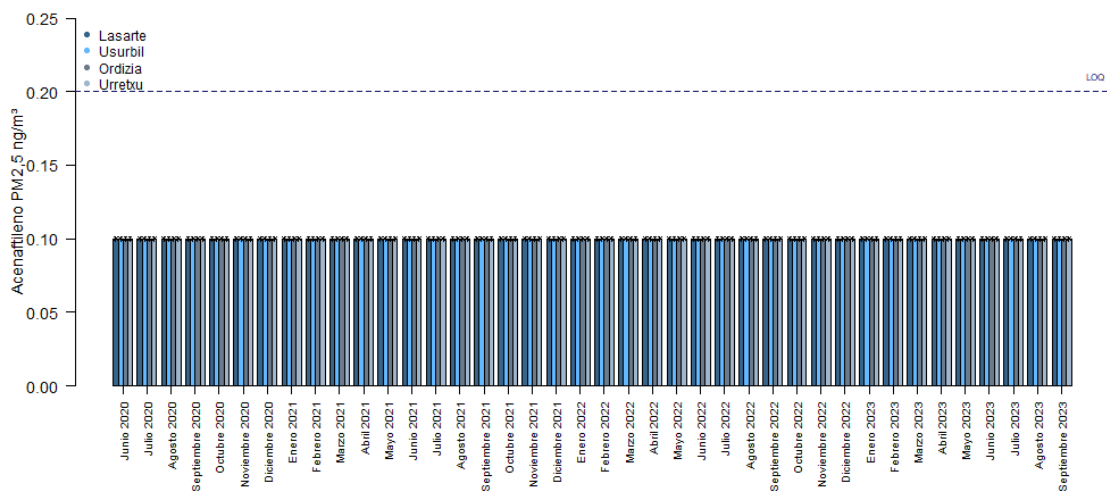


Figura 22. Concentración de acenafileno en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

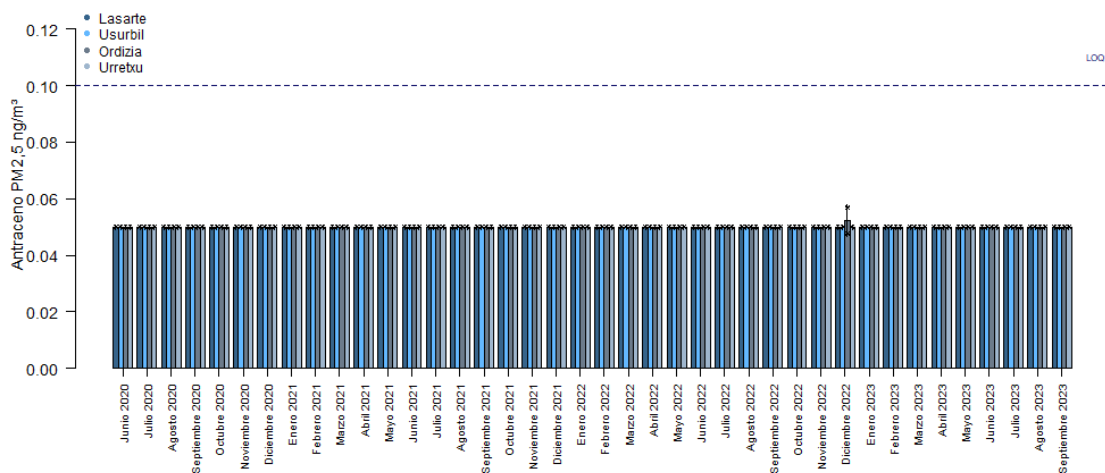


Figura 23. Concentración de antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

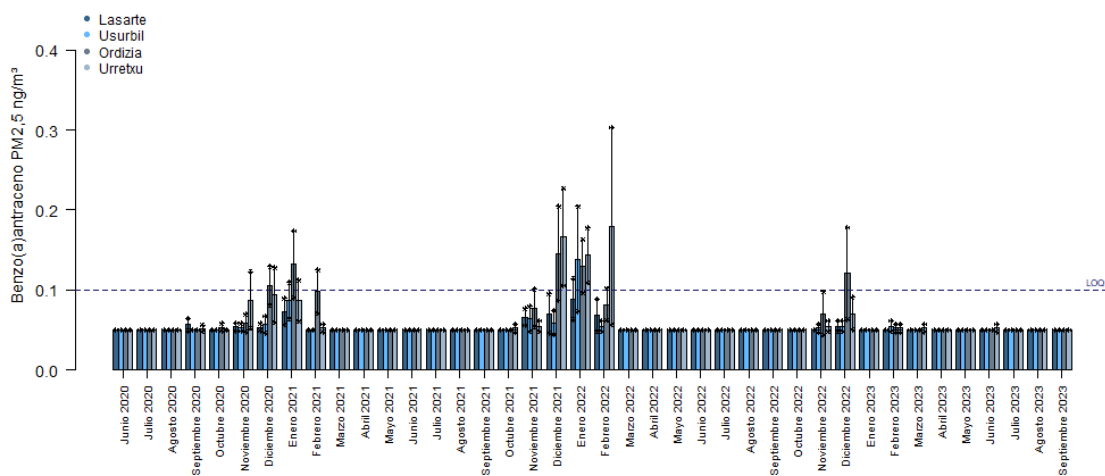


Figura 24. Concentración de benzo(a)antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

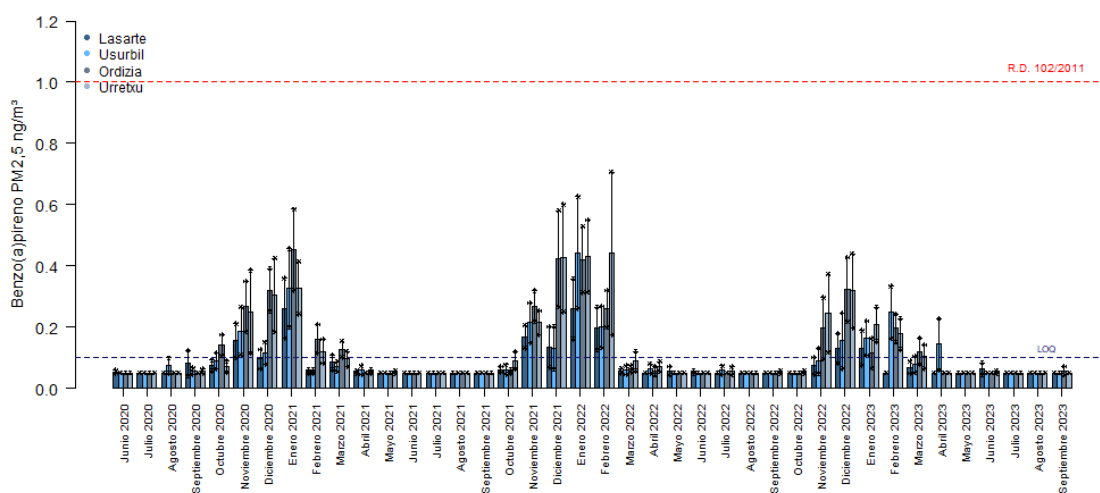


Figura 25. Concentración de benzo(a)pireno en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

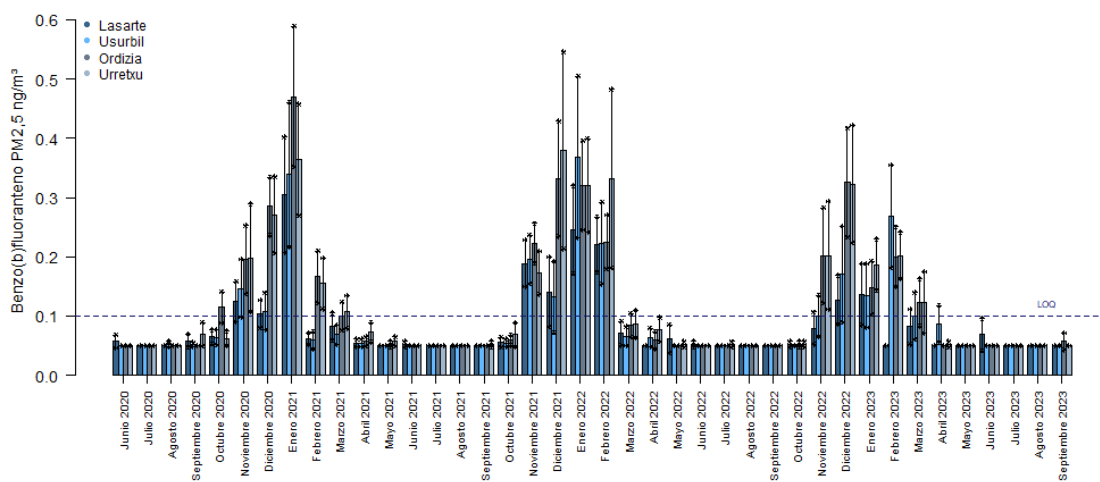


Figura 26. Concentración de benzo(b)fluoranteno en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

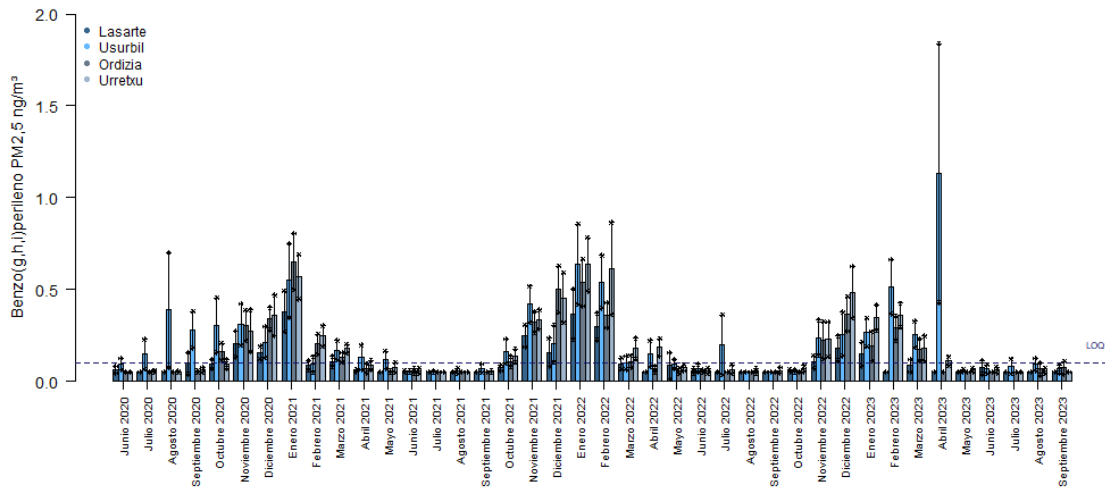


Figura 27. Concentración de benzo(g,h,i)perileno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

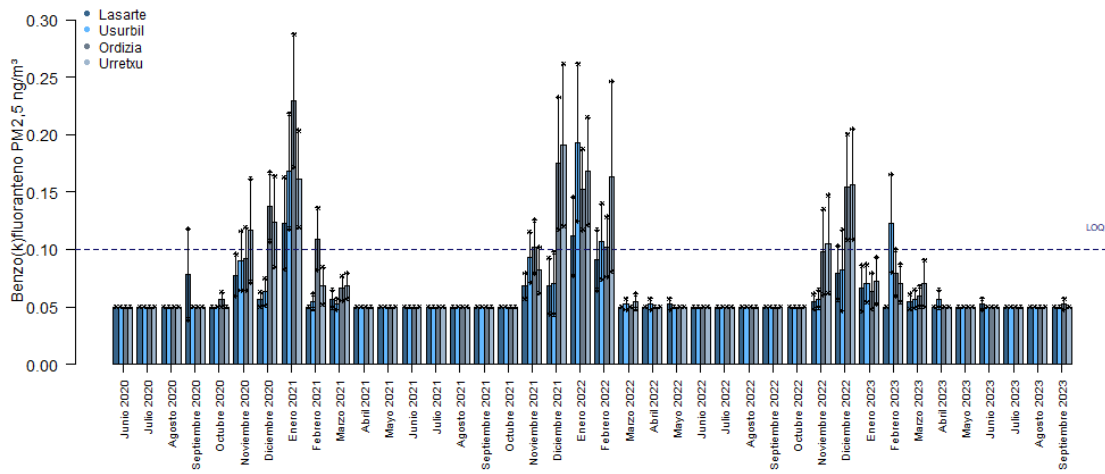


Figura 28. Concentración de benzo(k)fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

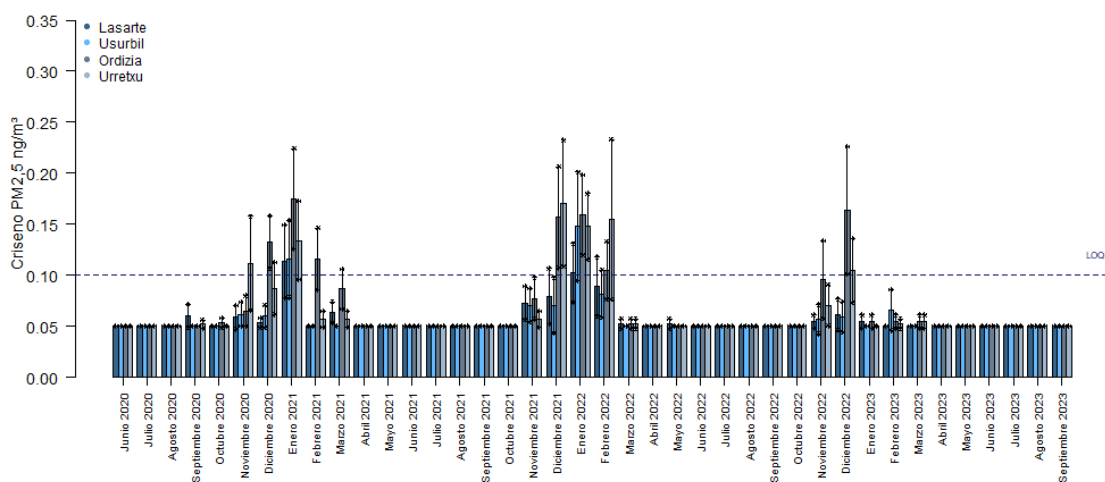


Figura 29. Concentración de criseno en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

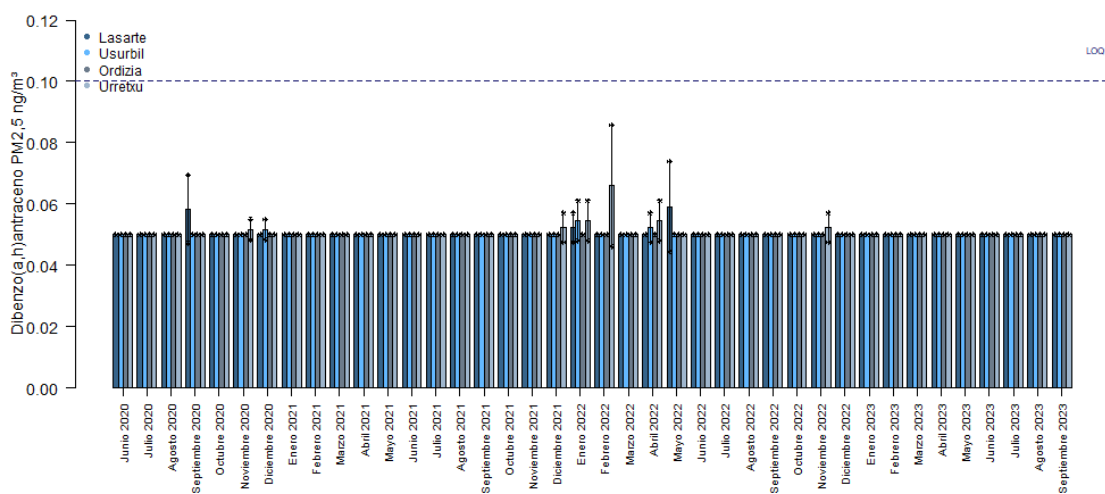


Figura 30. Concentración de dibenzo(a,h)antraceno en aire (ng/m³) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

Línea 1: Evaluación de la exposición a contaminantes atmosféricos en aire

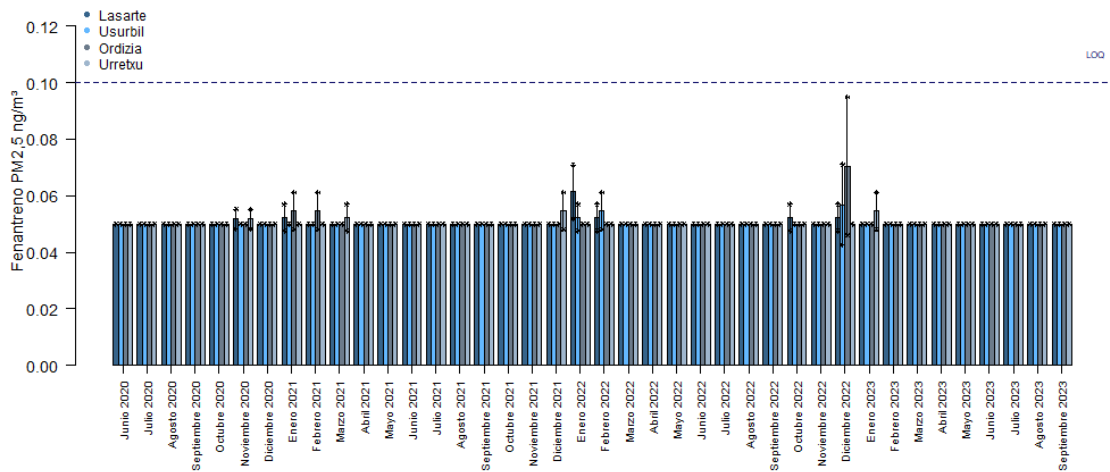


Figura 31. Concentración de fenantreno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

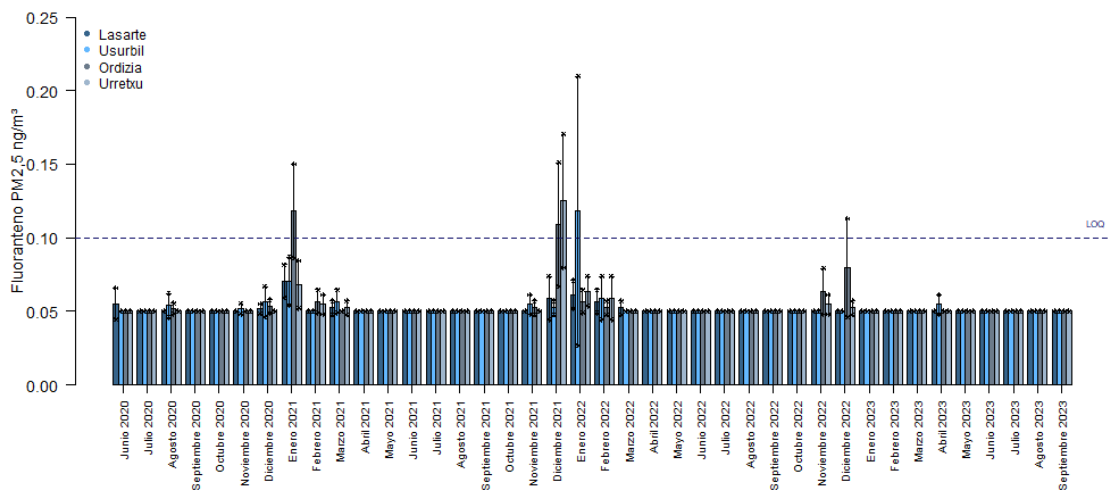


Figura 32. Concentración de fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

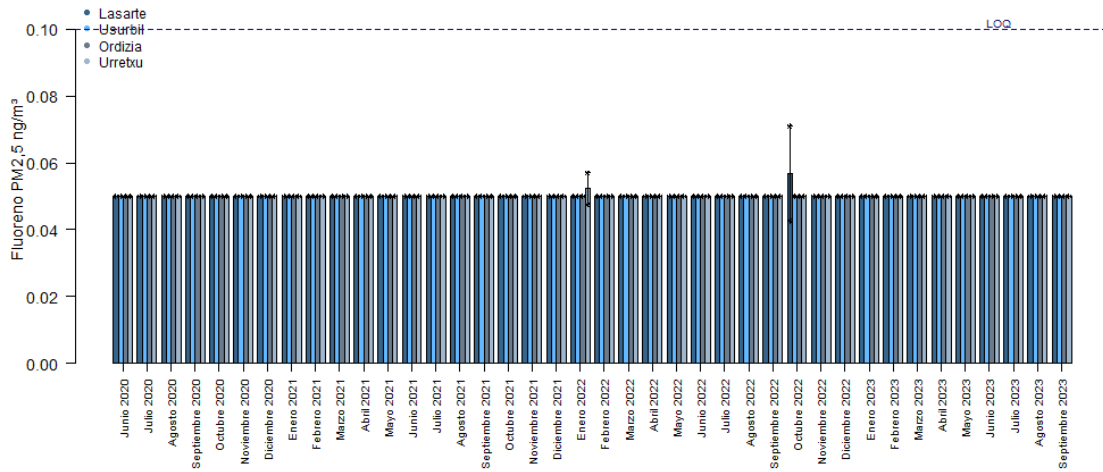


Figura 33. Concentración de fluoreno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

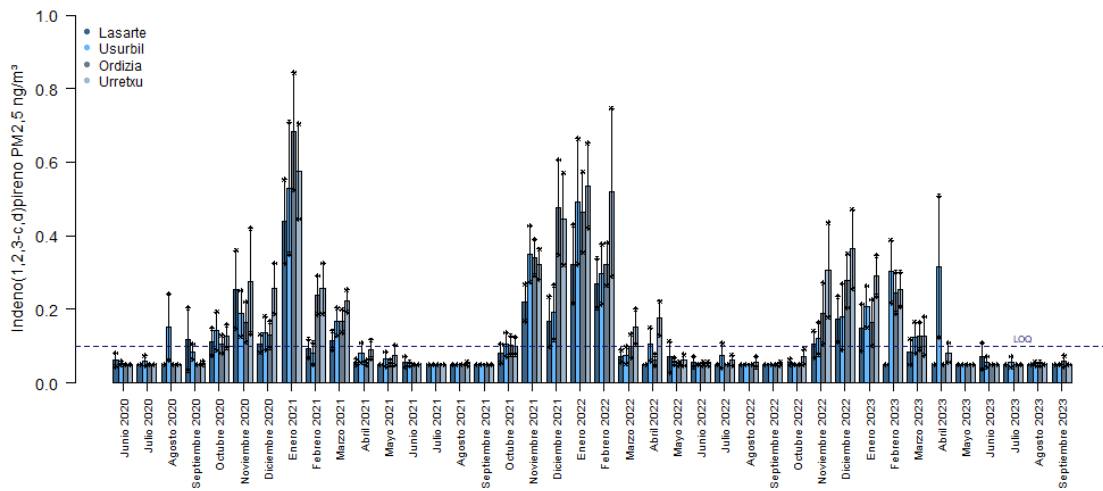


Figura 34. Concentración de indeno(1,2,3-c,d)pireno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

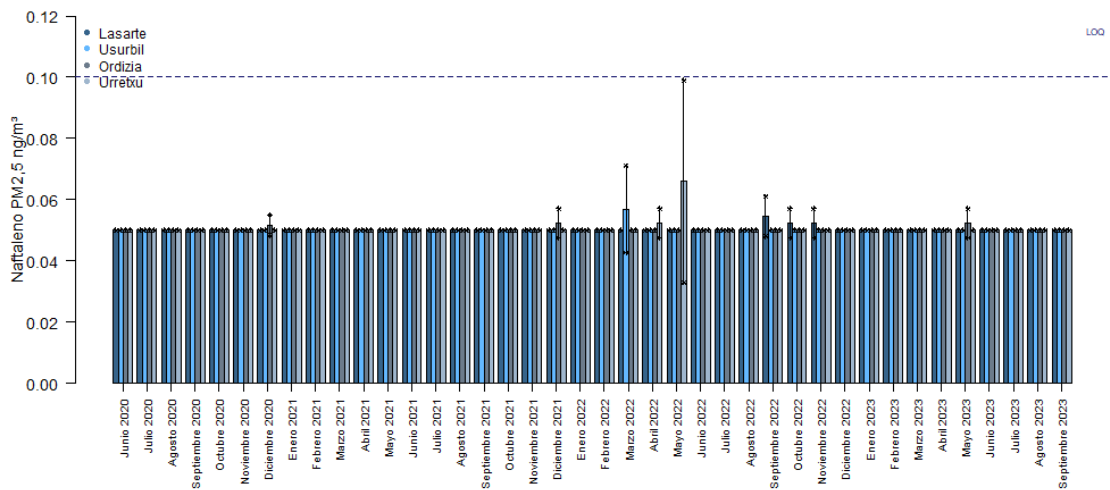


Figura 35. Concentración de naftaleno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

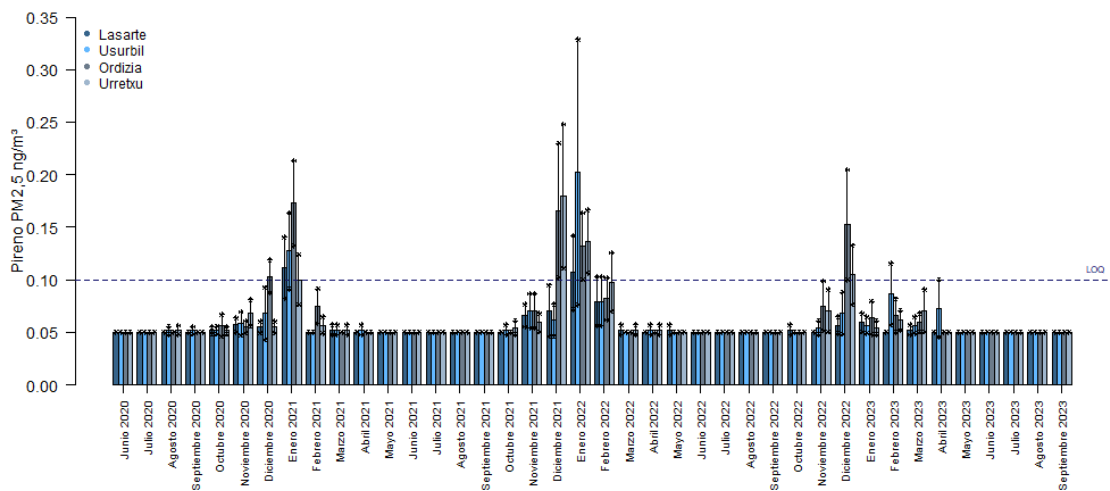


Figura 36. Concentración de pireno en aire (ng/m^3) durante el periodo junio 2020-septiembre 2023.

4.4. PCDD/Fs y PCBs

4.4.1. PCDD/Fs y PCBs mediante captación activa

Se analizaron en total 143 muestras de aire recogidas de forma activa para la determinación de PCDD/Fs y PCBs, 72 en Usurbil (zona expuesta) y 71 en Urretxu (zona control) (ANEXO 1.4. y ANEXO 1.5.). Contamos con un dato menos de los programados (total de 144 muestras por pliego) en Urretxu debido a una incidencia que inutilizó la muestra durante su análisis, y con un dato menos de PCDD/Fs en Usurbil (muestra recogida en febrero de 2022) en la cual el laboratorio sólo pudo cuantificar PCBs (indicado en el ANEXO 1.4.)

Las Figuras 37-40 recogen las series temporales de las concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs recogidas mediante captaciones activas en la zona control (Urretxu) y la zona expuesta (Usurbil) en el periodo junio 2020-marzo 2023.

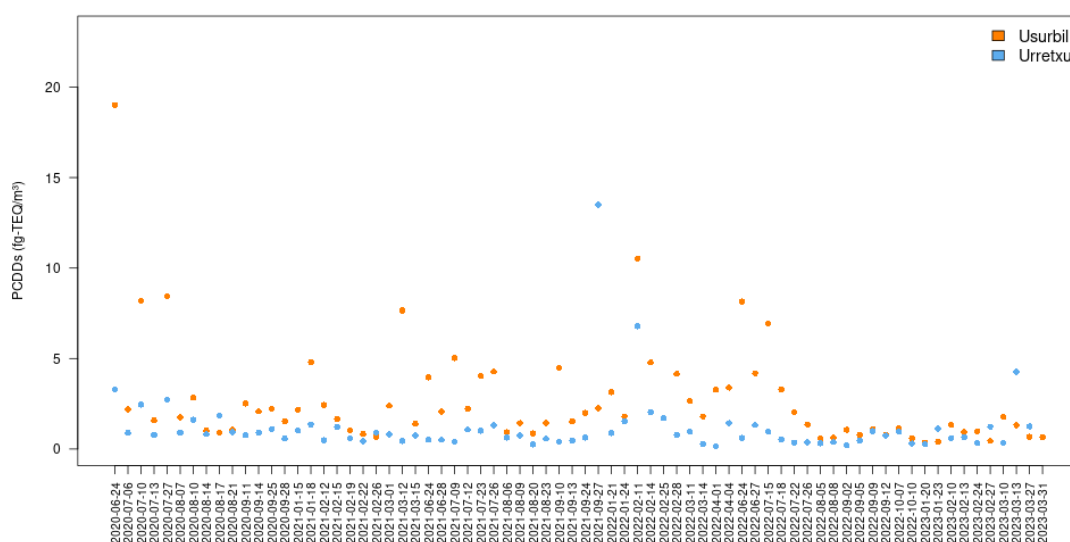


Figura 37. Serie temporal de la suma de PCDDs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.

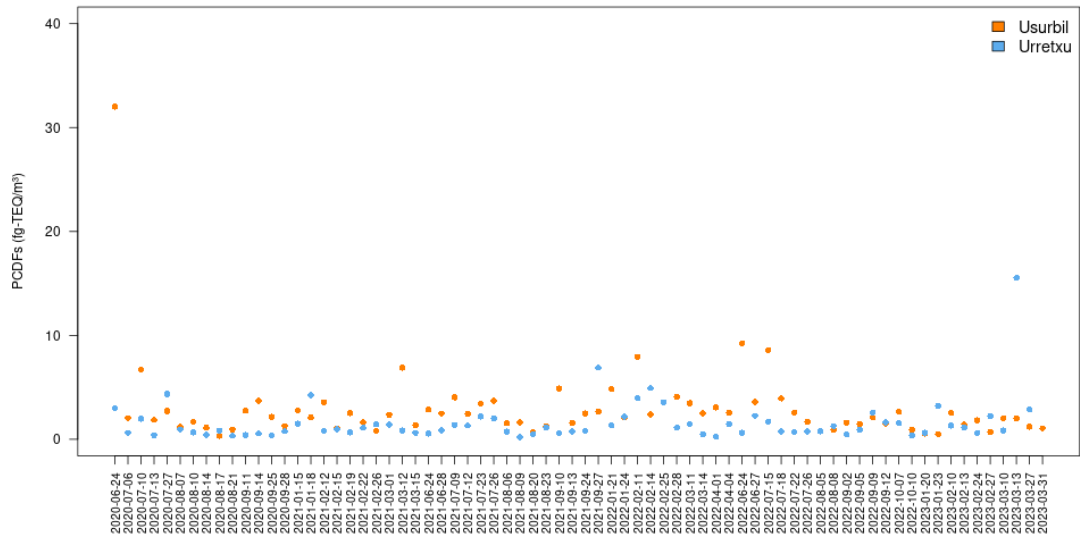


Figura 38. Serie temporal de la suma de PCDFs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.

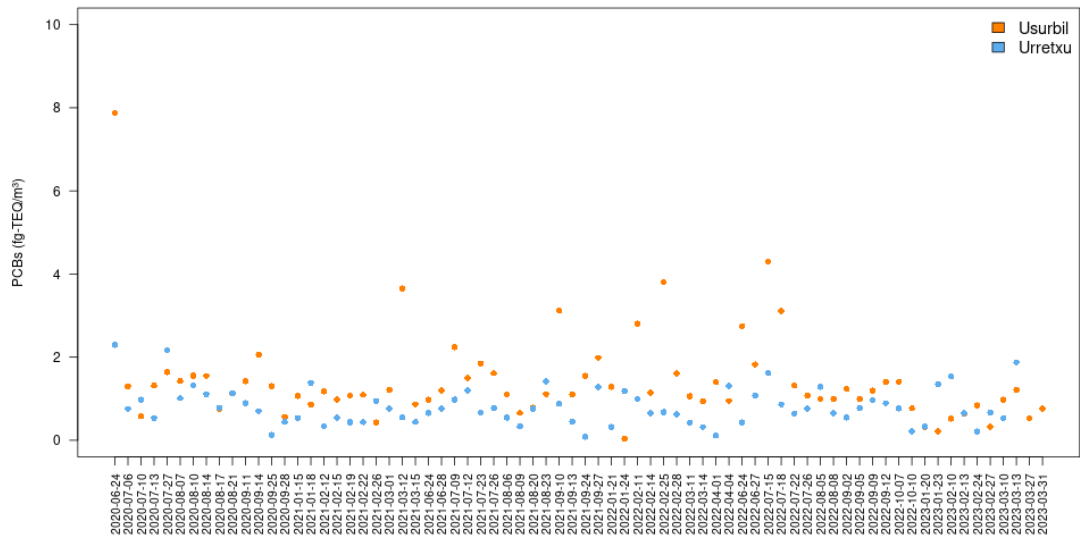


Figura 39. Serie temporal de la suma de dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.

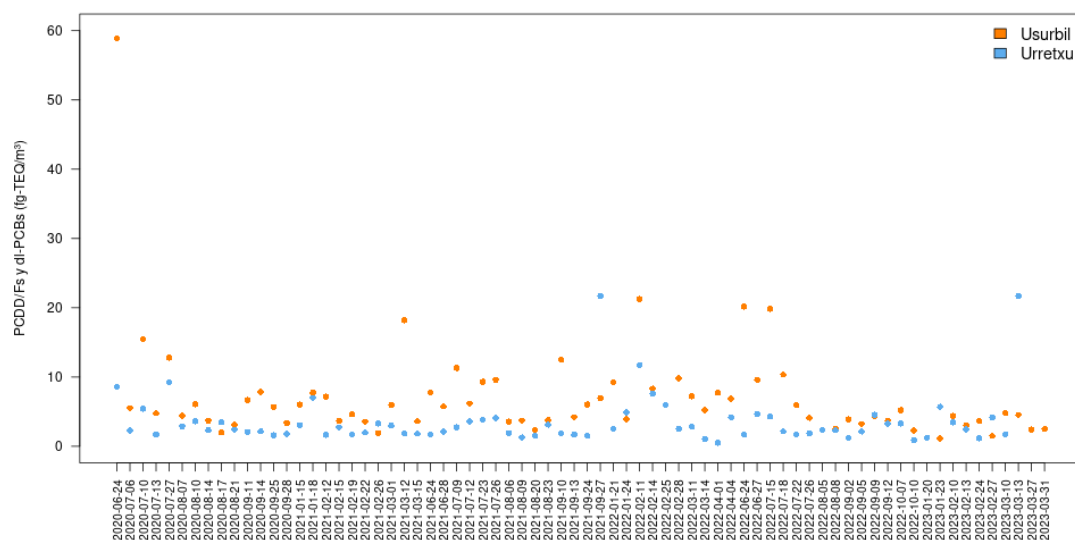


Figura 40. Serie temporal de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación activa.

En la Tabla 7 se recogen los valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de las captaciones activas de los PCDD/Fs y dl-PCBs (fg TEQ/m³) del periodo junio 2020-marzo 2023. Los valores medios de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs son más altas en la zona expuesta que en la zona control (MG (IC95%): 5.35 (4.53; 6.31) fg TEQ/m³ en Usurbil vs 2.75 (2.34; 3.22) fg TEQ/m³ en Urretxu).

Tabla 7. Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas de PCDD/Fs y PCBs (fg TEQ/m³) del periodo junio 2020-marzo 2023 en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control). Captación Activa.

Congéneres	Zona expuesta (n=72)				Zona control (n=71)			
	Min	Max	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Min	Max	Media (IC95%)	MG (IC95%)
2378-tcdd	0.06	3.73	0.62 (0.49; 0.75)	0.46 (0.38; 0.55)	0.03	1.24	0.26 (0.21; 0.31)	0.19 (0.16; 0.23)
12378-pecdd	0.14	13.37	1.67 (1.19; 2.15)	1.08 (0.88; 1.34)	0.07	4.01	0.56 (0.40; 0.71)	0.39 (0.32; 0.47)
123478-hxcdd	0.00	0.33	0.07 (0.06; 0.09)	0.05 (0.04; 0.06)	0.00	2.97	0.08 (0.00; 0.17)	0.03 (0.02; 0.03)
123678-hxcdd	0.00	1.30	0.16 (0.11; 0.21)	0.09 (0.07; 0.11)	0.01	2.99	0.11 (0.03; 0.20)	0.05 (0.04; 0.06)
123789-hxcdd	0.00	0.83	0.11 (0.08; 0.15)	0.06 (0.05; 0.08)	0.01	1.94	0.09 (0.03; 0.15)	0.04 (0.03; 0.05)
1234678-hpcdd	0.00	0.89	0.09 (0.05; 0.13)	0.04 (0.03; 0.05)	0.01	1.35	0.09 (0.04; 0.14)	0.04 (0.03; 0.05)
ocdd	0.00	0.16	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.28	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)
ΣPCDD	0.36	19.01	2.73 (2.04; 3.42)	1.89 (1.55; 2.3)	0.15	13.49	1.19 (0.77; 1.62)	0.80 (0.67; 0.97)
2378-tcdf	0.10	3.73	0.61 (0.49; 0.72)	0.48 (0.41; 0.56)	0.05	1.03	0.21 (0.17; 0.25)	0.18 (0.15; 0.20)
12378-pecdf	0.00	1.02	0.09 (0.06; 0.12)	0.06 (0.05; 0.08)	0.01	0.27	0.04 (0.03; 0.05)	0.03 (0.02; 0.03)
23478-pecdf	0.07	16.72	1.47 (0.98; 1.97)	1.00 (0.82; 1.21)	0.07	4.76	0.65 (0.48; 0.82)	0.44 (0.36; 0.54)
123478-hxcdf	0.00	4.22	0.25 (0.14; 0.37)	0.16 (0.13; 0.20)	0.01	2.59	0.19 (0.11; 0.27)	0.11 (0.09; 0.14)
123678-hxcdf	0.01	3.37	0.24 (0.15; 0.34)	0.16 (0.13; 0.19)	0.01	2.22	0.17 (0.11; 0.24)	0.10 (0.08; 0.13)
234678-hxcdf	0.00	1.99	0.2 (0.14; 0.26)	0.13 (0.10; 0.16)	0.01	2.84	0.23 (0.12; 0.33)	0.10 (0.08; 0.14)
123789-hxcdf	0.00	0.73	0.05 (0.03; 0.07)	0.03 (0.02; 0.03)	0.00	0.66	0.05 (0.03; 0.07)	0.03 (0.02; 0.03)
1234678-hpcdf	0.00	0.22	0.04 (0.03; 0.04)	0.02 (0.02; 0.03)	0.00	1.27	0.07 (0.03; 0.11)	0.03 (0.02; 0.04)
1234789-hpcdf	0.00	0.03	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.23	0.01 (0.00; 0.02)	0.00 (0.00; 0.00)
ocdf	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.03	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
ΣPCDF	0.33	32.01	2.95 (2.02; 3.89)	2.12 (1.78; 2.53)	0.20	15.53	1.62 (1.12; 2.11)	1.10 (0.91; 1.33)
ΣPCDD/F	0.90	51.02	5.68 (4.11; 7.26)	4.09 (3.42; 4.90)	0.39	20.39	2.81 (1.99; 3.63)	1.99 (1.67; 2.37)
PCB77	0.00	0.06	0.02 (0.02; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)	0.00	0.05	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.01)
PCB81	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB105	0.00	0.05	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)	0.00	0.02	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.01)
PCB114	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB118	0.01	0.15	0.04 (0.03; 0.04)	0.03 (0.03; 0.03)	0.01	0.06	0.02 (0.02; 0.03)	0.02 (0.02; 0.02)
PCB123	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB126	0.00	7.3	1.31 (1.07; 1.55)	1.02 (0.83; 1.25)	0.00	2.1	0.74 (0.64; 0.84)	0.60 (0.48; 0.73)
PCB156	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB157	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB167	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB169	0.00	0.36	0.04 (0.03; 0.05)	0.02 (0.01; 0.02)	0.00	0.15	0.02 (0.01; 0.02)	0.01 (0.00; 0.01)
PCB189	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
ΣPCB	0.04	7.88	1.42 (1.16; 1.69)	1.14 (0.96; 1.35)	0.08	2.29	0.81 (0.70; 0.92)	0.68 (0.58; 0.79)
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	1.13	58.89	7.07 (5.26; 8.88)	5.35 (4.53; 6.31)	0.50	21.68	3.6 (2.71; 4.49)	2.75 (2.34; 3.22)

4.4.2. PCDD/Fs y PCB mediante captación pasiva

En el periodo junio 2020-marzo 2023, se analizaron 12 muestras recogidas de forma pasiva, 6 en Usurbil y 6 en Urretxu.

Las Figuras 41-44 recogen las concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs de las captaciones pasivas en la zona control (Urretxu) y la zona expuesta (Usurbil) en el periodo junio 2020-marzo 2023. Como se puede observar, en todos los periodos en los que se ha realizado la captación pasiva los valores de la zona expuesta (Usurbil) son más altas que los valores de la zona control (Urretxu). Por otro lado, también se puede observar la estacionalidad,

encontrándose valores más altos durante los periodos invernales en comparación con los periodos estivales, sobre todo en la zona de exposición.

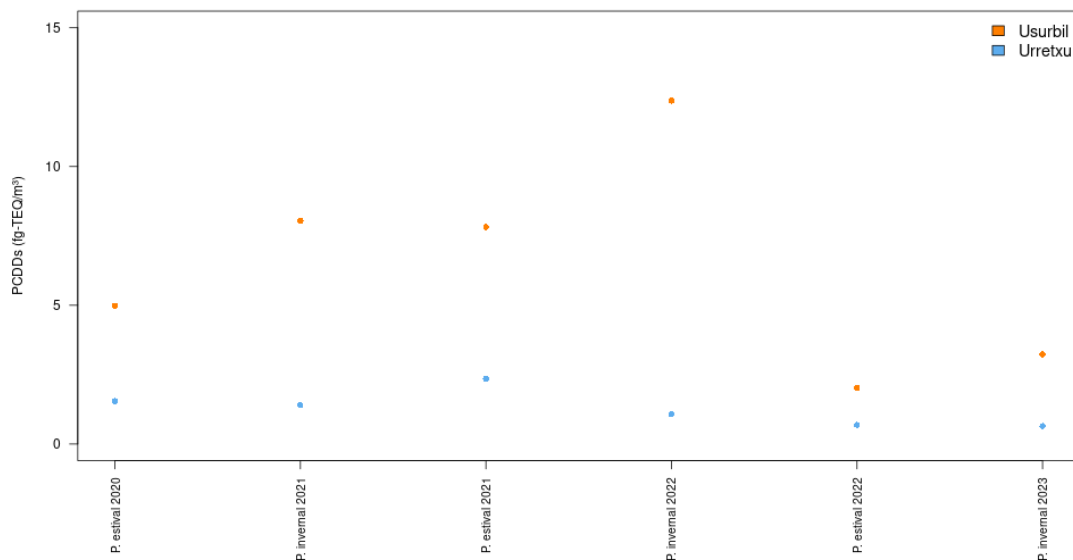


Figura 41. Serie temporal de la suma de PCDDs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.

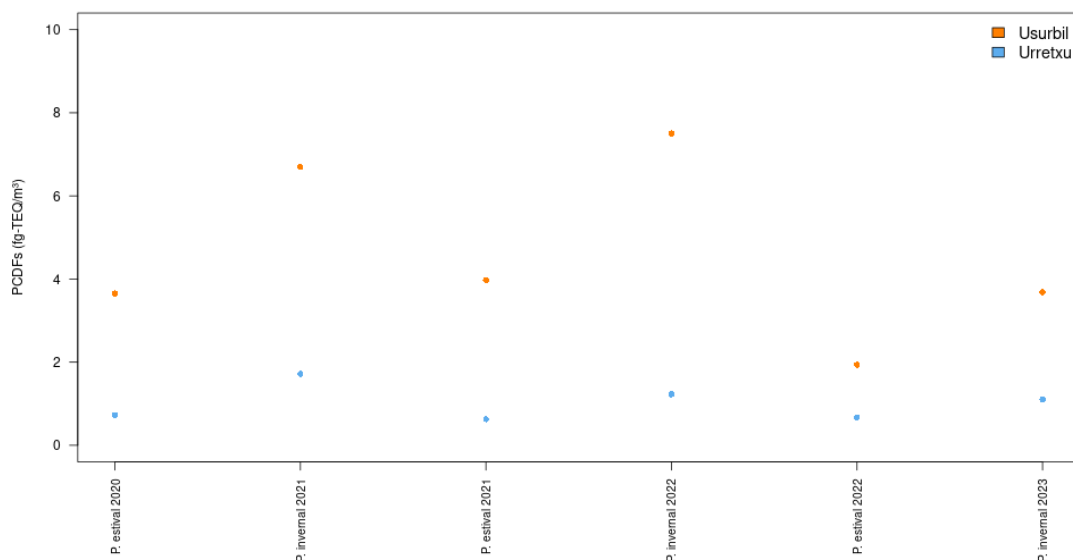


Figura 42. Serie temporal de la suma de PCDFs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.

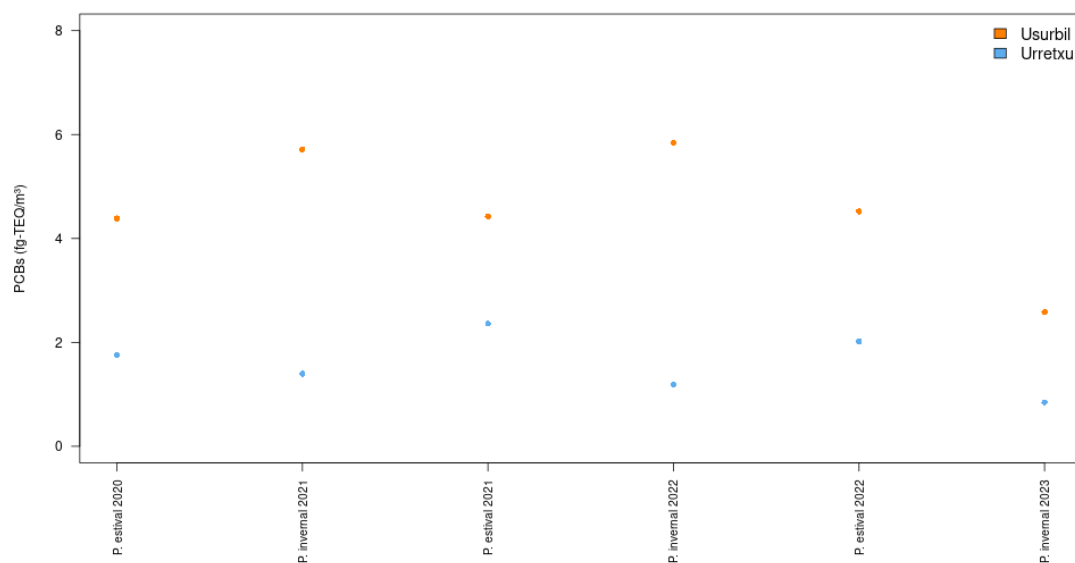


Figura 43. Serie temporal de la suma de dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.

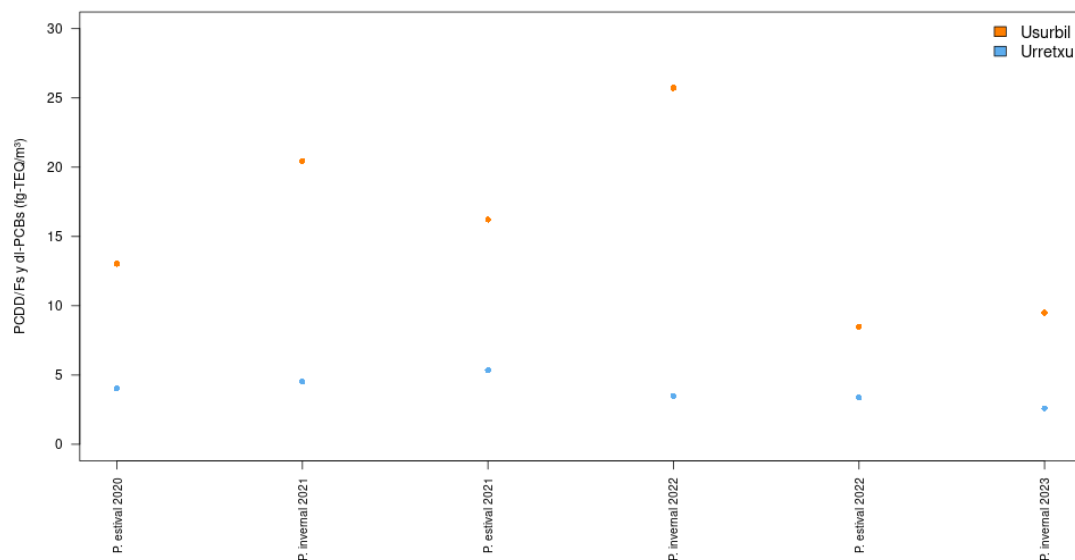


Figura 44. Serie temporal de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs en el periodo junio 2020-marzo 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja). Captación pasiva.

En la Tabla 8 se recogen los valores de las captaciones pasivas de PCDD/Fs y dl-PCBs (fg TEQ/m³) del periodo junio 2020-marzo 2023. Los valores medios de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs son más altas en la zona expuesta que en la zona control (MG (IC95%): 14.41 (9.15; 22.70) fg TEQ/m³ en Usurbil vs 3.79 (2.92; 4.94) fg TEQ/m³ en Urretxu).

Tabla 8. Valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas de PCDD/Fs y PCBs (fg TEQ/m³) del periodo junio 2020-marzo 2023 en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control). Captación Pasiva.

Congéneres	Zona expuesta (n=6)				Zona control (n=6)			
	Min	Max	Media (IC95%)	MG (IC95%)	Min	Max	Media (IC95%)	MG (IC95%)
2378-tcdd	0.32	2.79	1.67 (0.61; 2.74)	1.31 (0.53; 3.25)	0.11	0.86	0.44 (0.13; 0.76)	0.35 (0.16; 0.79)
12378-pecdd	1.27	7.97	3.83 (1.26; 6.4)	3.21 (1.59; 6.46)	0.32	1.19	0.6 (0.27; 0.94)	0.55 (0.33; 0.9)
123478-hxcdd	0.08	0.36	0.18 (0.06; 0.30)	0.16 (0.08; 0.29)	0.02	0.09	0.05 (0.02; 0.07)	0.04 (0.02; 0.07)
123678-hxcdd	0.14	0.6	0.34 (0.15; 0.53)	0.3 (0.17; 0.53)	0.05	0.11	0.07 (0.05; 0.1)	0.07 (0.05; 0.1)
123789-hxcdd	0.12	0.53	0.25 (0.10; 0.41)	0.22 (0.13; 0.39)	0.03	0.09	0.06 (0.04; 0.09)	0.06 (0.04; 0.09)
1234678-hpcdd	0.08	0.21	0.13 (0.08; 0.18)	0.12 (0.08; 0.18)	0.03	0.09	0.05 (0.03; 0.07)	0.05 (0.04; 0.07)
ocdd	0.00	0.01	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)
ΣPCDD	2.03	12.37	6.41 (2.44; 10.38)	5.42 (2.70; 10.9)	0.65	2.35	1.29 (0.62; 1.96)	1.16 (0.69; 1.96)
2378-tcdf	0.32	1.41	0.82 (0.39; 1.25)	0.73 (0.42; 1.29)	0.13	0.47	0.21 (0.08; 0.35)	0.19 (0.12; 0.31)
12378-pecdf	0.05	0.25	0.12 (0.05; 0.20)	0.11 (0.06; 0.19)	0.02	0.05	0.03 (0.02; 0.04)	0.03 (0.02; 0.04)
23478-pecdf	0.98	3.98	2.34 (1.11; 3.58)	2.10 (1.22; 3.62)	0.20	0.70	0.43 (0.24; 0.63)	0.40 (0.24; 0.65)
123478-hxcdf	0.17	0.54	0.37 (0.22; 0.52)	0.35 (0.22; 0.54)	0.05	0.20	0.11 (0.05; 0.16)	0.09 (0.05; 0.16)
123678-hxcdf	0.17	0.63	0.36 (0.20; 0.52)	0.34 (0.21; 0.53)	0.04	0.13	0.09 (0.05; 0.13)	0.08 (0.05; 0.13)
234678-hxcdf	0.18	0.69	0.38 (0.19; 0.57)	0.35 (0.22; 0.56)	0.04	0.13	0.09 (0.05; 0.14)	0.09 (0.05; 0.14)
123789-hxcdf	0.01	0.14	0.06 (0.01; 0.11)	0.04 (0.02; 0.11)	0.01	0.06	0.02 (0.00; 0.05)	0.02 (0.01; 0.04)
1234678-hpcdf	0.05	0.15	0.10 (0.06; 0.15)	0.10 (0.06; 0.15)	0.01	0.04	0.02 (0.02; 0.03)	0.02 (0.01; 0.04)
1234789-hpcdf	0.00	0.01	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
ocdf	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
ΣPCDF	1.94	7.50	4.58 (2.37; 6.78)	4.16 (2.49; 6.95)	0.63	1.72	1.01 (0.57; 1.46)	0.95 (0.62; 1.44)
ΣPCDD/F	3.96	19.88	10.99 (4.96; 17.02)	9.67 (5.29; 17.69)	1.36	3.12	2.30 (1.58; 3.01)	2.21 (1.59; 3.08)
PCB77	0.02	0.09	0.05 (0.02; 0.08)	0.05 (0.03; 0.08)	0.01	0.04	0.02 (0.01; 0.04)	0.02 (0.01; 0.04)
PCB81	0.00	0.02	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)
PCB105	0.02	0.05	0.03 (0.02; 0.04)	0.03 (0.02; 0.04)	0.01	0.02	0.01 (0.01; 0.02)	0.01 (0.01; 0.02)
PCB114	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB118	0.04	0.13	0.08 (0.05; 0.11)	0.08 (0.05; 0.11)	0.02	0.06	0.04 (0.02; 0.06)	0.04 (0.03; 0.06)
PCB123	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB126	2.40	5.50	4.27 (3.10; 5.43)	4.13 (3.02; 5.63)	0.80	2.20	1.48 (0.94; 2.03)	1.40 (0.95; 2.07)
PCB156	0.00	0.01	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB157	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB167	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
PCB169	0.06	0.18	0.13 (0.08; 0.18)	0.12 (0.08; 0.19)	0.00	0.03	0.02 (0.01; 0.04)	0.01 (0.00; 0.05)
PCB189	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.00	0.00	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)
ΣPCB	2.58	5.84	4.58 (3.34; 5.81)	4.43 (3.25; 6.03)	0.85	2.36	1.59 (1.01; 2.18)	1.51 (1.02; 2.24)
ΣPCDD/Fs+dl-PCBs	8.49	25.72	15.57 (8.59; 22.54)	14.41 (9.15; 22.70)	2.60	5.34	3.89 (2.89; 4.90)	3.79 (2.92; 4.94)

4.4.3. Comparación de los resultados obtenidos mediante la captación activa y la captación pasiva

Se ha realizado la comparación de los niveles medidos de PCDD/Fs y dl-PCBs recogidos mediante captación pasiva en el periodo junio 2020-septiembre 2023 con los niveles medios obtenidos mediante captación activa durante el mismo periodo. Para tener una serie más completa de datos en esta comparación se han incluido los datos obtenidos en el contrato “Estudio sobre la concentración de dioxinas, furanos y dl-PCBs en muestras de aire en el área de exposición y de control de la planta de valorización energética, que forma parte del complejo medioambiental de Gipuzkoa (2023/15-HH-ZI)”, donde se cuantificaron 9 muestras de forma activa y 1 muestra de forma pasiva en cada punto de muestreo durante el periodo junio-septiembre 2023.

Por pliego, en el contrato 2023/15-HH-ZI había que recoger 8 muestras activas y 1 muestra pasiva en cada punto de muestreo durante el periodo junio-septiembre 2023. Pero teniendo en cuenta que durante el periodo junio 2020-septiembre 2023 se inutilizó 1 muestra activa y los resultados de PCDD/Fs de otra muestra correspondientes al contrato (2020/04-HH-ZE), el grupo de investigación recogió a finales de mayo de 2023 dos muestras activas más para sustituir estas dos muestras (una en cada punto de muestreo), las cuales, por la fecha de recogida, se han introducido dentro de los resultados del contrato 2023/15/HH-ZI.

En la Tabla 9 se presentan las concentraciones medias de PCDD/Fs y dl-PCBs recogidas de forma activa y pasiva correspondientes al periodo junio 2020-septiembre 2023 en Usurbil y Urretxu. En la zona expuesta (Usurbil), los valores de la captación pasiva de PCDD/Fs+dl-PCBs superan significativamente los niveles medios obtenidos mediante captaciones activas (6.82 (5.17; 8.46) fg TEQ/m³ captación activa vs 14.68 (8.66; 20.69) fg TEQ/m³ captación pasiva). En la zona control (Urretxu), los valores de la captación pasiva también superan a los niveles medios obtenidos mediante las captaciones activas, aunque en menor medida que en Usurbil (3.52 (2.72; 4.32) fg TEQ/m³ captación activa vs 4.04 (3.15; 4.94) fg TEQ/m³ captación pasiva).

Tabla 9. Concentraciones medias (IC95%) de PCDD/Fs y dl-PCBs (fg TEQ/m³) recogidas mediante captación activa y pasiva en Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control) realizadas en periodo junio 2020-septiembre 2023.

Media(IC95%)	TOTAL			Zona expuesta			Zona control		
	Captación activa (n=159)	Captación pasivas (n=14)	p	Captación activa (n=80)	Captación pasiva (n=7)	p	Captación activa (n=79)	Captación pasiva (n=7)	p
2378-tcdd	0.42 (0.35; 0.49)	1.03 (0.52; 1.55)	0.002	0.59 (0.47; 0.71)	1.61 (0.73; 2.48)	0.004	0.25 (0.20; 0.30)	0.46 (0.20; 0.72)	0.034
123478-pecdd	1.07 (0.82; 1.31)	2.11 (0.84; 3.38)	0.012	1.60 (1.17; 2.04)	3.54 (1.36; 5.72)	0.004	0.53 (0.39; 0.66)	0.68 (0.35; 1.00)	0.066
123478-hxcdd	0.07 (0.04; 0.11)	0.12 (0.06; 0.18)	0.001	0.07 (0.05; 0.09)	0.18 (0.08; 0.28)	0.001	0.08 (0.00; 0.15)	0.05 (0.02; 0.09)	0.052
123678-hxcdd	0.13 (0.09; 0.18)	0.19 (0.09; 0.29)	0.002	0.15 (0.10; 0.20)	0.31 (0.14; 0.48)	0.003	0.11 (0.03; 0.19)	0.08 (0.06; 0.10)	0.065
123789-hxcdd	0.09 (0.06; 0.12)	0.16 (0.08; 0.24)	<0.001	0.11 (0.07; 0.14)	0.25 (0.12; 0.38)	0.001	0.08 (0.03; 0.13)	0.07 (0.04; 0.10)	0.022
1234678-hpcdd	0.08 (0.05; 0.11)	0.08 (0.05; 0.11)	0.003	0.08 (0.05; 0.11)	0.12 (0.07; 0.17)	0.009	0.08 (0.03; 0.12)	0.05 (0.03; 0.07)	0.146
ocdd	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	<0.001	0.01 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.014	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)	0.019
ΣPCDD	1.87 (1.49; 2.25)	3.71 (1.71; 5.70)	0.004	2.61 (1.98; 3.24)	6.01 (2.67; 9.35)	0.003	1.13 (0.75; 1.51)	1.40 (0.79; 2.01)	0.039
2378-tcdf	0.40 (0.33; 0.46)	0.49 (0.26; 0.72)	0.296	0.59 (0.48; 0.70)	0.77 (0.40; 1.14)	0.122	0.21 (0.17; 0.24)	0.21 (0.10; 0.32)	0.528
12378-pecdf	0.07 (0.05; 0.08)	0.07 (0.04; 0.11)	0.344	0.09 (0.06; 0.12)	0.12 (0.05; 0.18)	0.114	0.04 (0.03; 0.05)	0.03 (0.02; 0.04)	0.776
23478-pecdf	1.05 (0.81; 1.29)	1.33 (0.65; 2.02)	0.276	1.44 (0.99; 1.89)	2.19 (1.13; 3.25)	0.013	0.66 (0.51; 0.82)	0.48 (0.29; 0.67)	0.776
123478-hxcdf	0.22 (0.16; 0.29)	0.23 (0.13; 0.32)	0.367	0.25 (0.14; 0.35)	0.35 (0.21; 0.48)	0.008	0.20 (0.13; 0.27)	0.10 (0.06; 0.15)	0.458
123678-hxcdf	0.20 (0.15; 0.26)	0.22 (0.12; 0.31)	0.350	0.23 (0.15; 0.32)	0.35 (0.21; 0.48)	0.005	0.17 (0.11; 0.24)	0.09 (0.06; 0.12)	0.512
234678-hxcdf	0.21 (0.15; 0.26)	0.22 (0.11; 0.33)	0.172	0.19 (0.13; 0.25)	0.35 (0.19; 0.52)	0.003	0.22 (0.13; 0.32)	0.09 (0.05; 0.12)	0.641
123789-hxcdf	0.05 (0.03; 0.06)	0.04 (0.02; 0.07)	0.436	0.05 (0.03; 0.06)	0.06 (0.02; 0.10)	0.116	0.05 (0.03; 0.07)	0.03 (0.01; 0.05)	0.728
1234678-hpcdf	0.05 (0.03; 0.07)	0.06 (0.03; 0.09)	0.023	0.03 (0.03; 0.04)	0.10 (0.06; 0.14)	<0.001	0.07 (0.03; 0.1)	0.02 (0.02; 0.03)	0.862
1234789-hpcdf	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.01)	0.124	0.00 (0.00; 0.01)	0.01 (0.00; 0.01)	0.054	0.01 (0.00; 0.01)	0.00 (0.00; 0.00)	0.653
ocdf	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.080	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.002	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.670
ΣPCDF	2.25 (1.77; 2.74)	2.67 (1.40; 3.94)	0.351	2.87 (2.03; 3.72)	4.28 (2.38; 6.19)	0.014	1.63 (1.19; 2.08)	1.06 (0.68; 1.43)	0.636
ΣPCDD/F	4.12 (3.30; 4.95)	6.38 (3.16; 9.59)	0.043	5.48 (4.05; 6.92)	10.29 (5.15; 15.43)	0.005	2.76 (2.02; 3.50)	2.46 (1.76; 3.15)	0.283
PCB77	0.02 (0.01; 0.02)	0.04 (0.02; 0.05)	<0.001	0.02 (0.02; 0.02)	0.05 (0.03; 0.07)	<0.001	0.01 (0.01; 0.01)	0.02 (0.01; 0.03)	0.006
PCB81	0.00 (0.00; 0.00)	0.01 (0.00; 0.01)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.01 (0.01; 0.01)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	0.006
PCB105	0.01 (0.01; 0.01)	0.02 (0.02; 0.03)	<0.001	0.01 (0.01; 0.01)	0.03 (0.02; 0.04)	<0.001	0.01 (0.01; 0.01)	0.01 (0.01; 0.02)	0.003
PCB114	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.004
PCB118	0.03 (0.03; 0.03)	0.06 (0.05; 0.08)	<0.001	0.03 (0.03; 0.04)	0.08 (0.06; 0.11)	<0.001	0.02 (0.02; 0.03)	0.04 (0.03; 0.06)	0.002
PCB123	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.003	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.010
PCB126	0.98 (0.86; 1.11)	2.77 (1.86; 3.69)	<0.001	1.25 (1.03; 1.47)	4.07 (3.02; 5.12)	<0.001	0.71 (0.62; 0.8)	1.47 (1.03; 1.91)	<0.001
PCB156	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.01)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.003
PCB157	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001
PCB167	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.005
PCB169	0.03 (0.02; 0.03)	0.07 (0.04; 0.11)	0.002	0.04 (0.03; 0.05)	0.12 (0.08; 0.17)	<0.001	0.02 (0.01; 0.02)	0.02 (0.01; 0.03)	0.148
PCB189	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	<0.001	0.00 (0.00; 0.00)	0.00 (0.00; 0.00)	0.025
ΣPCBs	1.07 (0.94; 1.21)	2.98 (2.00; 3.96)	<0.001	1.36 (1.12; 1.6)	4.38 (3.28; 5.49)	<0.001	0.78 (0.68; 0.88)	1.59 (1.12; 2.06)	0.001
ΣPCDD/Fs+dlPCBs	5.18 (4.23; 6.13)	9.36 (5.26; 13.46)	0.003	6.82 (5.17; 8.46)	14.68 (8.66; 20.69)	0.001	3.52 (2.72; 4.32)	4.04 (3.15; 4.94)	0.030

4.5. PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀ cuantificados por los equipos PALAS

En total, se han obtenido datos de la concentración de PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀ en aire de 870 días en Usurbil y 849 días en Urretxu (ver ANEXO 1.7.) mediante los captadores PALAS instalados en diciembre de 2020.

En el Anexo 1.6. se presenta la distribución de partículas en aire ambiente y datos meteorológicos en Urretxu y Usurbil, y la intercomparación de PM_{2.5} entre equipos continuos (Palas) y discontinuos (Digitel).

En cuanto a la concentración de PM₁, PM_{2.5} y PM₁₀ los resultados indican que los niveles de estos 3 contaminantes fueron similares en el municipio control (Urretxu) y en el municipio de la zona de exposición (Usurbil) (Tabla 10) (media (IC95%) PM₁: 6.63 (6.31; 6.94) Usurbil vs. 7.14 (6.79; 7.49) Urretxu; PM_{2.5}: 9.00 (8.64; 9.37) Usurbil vs. 9.23 (8.82; 9.65) Urretxu; PM₁₀: 15.61 (14.91; 16.31) Usurbil vs. 15.44 (14.69; 16.19) Urretxu) en el periodo diciembre 2020-septiembre 2023. Cabe mencionar que las determinaciones de las muestras de aire recogidas mediante los captadores DIGITEL cuantificaron niveles mayores de PM_{2.5} en la zona control con comparación con la zona expuesta (Tabla 6), mientras que los captadores PALAS indicaron mayores concentraciones, pero no significativamente diferentes.

En cuanto a la concentración de PM₁₀, legislado por el R.D. 102/2011 e incluido en la guía de la OMS sobre la calidad del aire, los datos indicaron que los niveles estuvieron por debajo de los límites de concentración anuales indicados en el R.D. (40µg/m³) tanto en Usurbil como en Urretxu (Figuras 45A y 45B, Tabla 11).

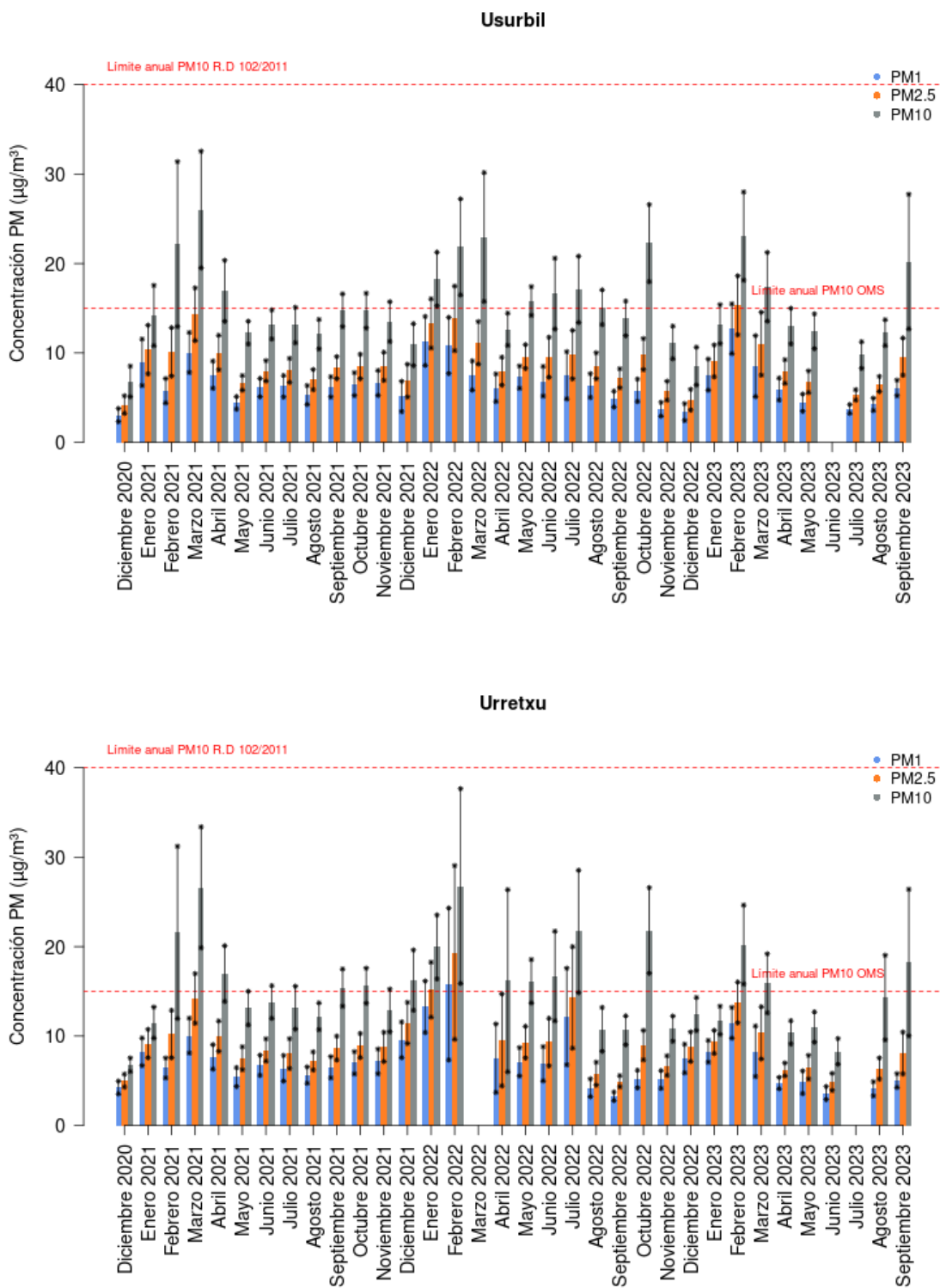


Figura 45. Concentración de PM_1 (azul), $\text{PM}_{2.5}$ (naranja) y PM_{10} (gris) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en las localidades de Usurbil (A) y Urretxu (B) durante el periodo diciembre 2020-septiembre 2023. Se incluyen los límites anuales que establece el R.D. 102/2011 y la OMS.

Tabla 10. Medias (IC95%) de las concentraciones de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) cuantificados por los equipos PALAS entre diciembre de 2020 y septiembre 2023 en los municipios de Usurbil (zona expuesta) y Urretxu (zona control).

Media (IC95%)	Usurbil	Urretxu
	N=870	N=849
PM_1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6.63 (6.31; 6.94)	7.14 (6.79; 7.49)
$PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	9.00 (8.64; 9.37)	9.23 (8.82; 9.65)
PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	15.61 (14.91; 16.31)	15.44 (14.69; 16.19)

Tabla 11. Concentración media de PM_1 , $PM_{2.5}$ y PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en el periodo enero-diciembre 2021, enero-diciembre 2022 y enero-septiembre 2023.

Media (IC95%)	Enero-Diciembre 2021	
	Usurbil	Urretxu
N	351	365
PM_1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6.58 (6.14; 7.03)	7.24 (6.83; 7.65)
$PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8.9 (8.36; 9.45)	9.38 (8.86; 9.9)
PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	15.32 (14.2; 16.45)	15.73 (14.58; 16.87)
Enero-Diciembre 2022		
N	294	262
PM_1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6.7 (6.18; 7.21)	7.6 (6.76; 8.44)
$PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	9.23 (8.63; 9.83)	9.78 (8.84; 10.72)
PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	16.47 (15.34; 17.59)	16.3 (14.99; 17.62)
Enero-Septiembre 2023		
N	206	208
PM_1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6.94 (6.16; 7.71)	6.59 (5.95; 7.23)
$PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	9.29 (8.41; 10.16)	8.57 (7.82; 9.32)
PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	15.69 (14.17; 17.21)	14.42 (12.81; 16.02)

5. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE LA FASE PREVIA A LA PUESTA EN MARCHA DE LA PVECMG CON LA FASE POSTERIOR A LA PUESTA EN MARCHA DE LA PVECMG

Además de los resultados obtenidos durante el periodo junio 2020-septiembre 2023 (resultados correspondientes a este contrato), se recogieron y analizaron PM_{2,5}, metales y HAPs asociados, y PCDD/Fs y PCBs en muestras de aire durante el periodo comprendido entre el 16 de abril de 2020 y el 31 de mayo de 2020, respondiendo a un contrato menor. Por lo que, se dispone de 44 resultados de captaciones diarias de PM_{2,5}, metales y HAPs asociados a los 4 municipios de estudio (Lasarte y Usurbil en la zona expuesta, y Urretxu y Ordizia en la zona control), y de 3 resultados de PCDD/Fs y PCBs de cada zona de estudio (Usurbil, zona expuesta, y Urretxu, zona control) en el mismo periodo. *Los datos comprendidos entre 16 de abril de 2020 y septiembre de 2023 son datos correspondientes a la fase posterior a la puesta en marcha de la PVECMG.* Para completar los datos de PCDD/Fs y PCB durante el año 2023, se recogieron y se analizaron 9 muestras recogidas de forma activa y 1 muestra de forma pasiva en cada punto de muestreo (Usurbil y Urretxu) durante el periodo estival del 2023 (junio 2023-septiembre 2023) respondiendo a otro contrato.

En noviembre de 2019 BIOGIPUZKOA finalizó el estudio correspondiente a la fase previa a la puesta en marcha de la PVECMG (periodo 2017-2019). Desde esta fecha con el propósito de dar continuidad a la serie temporal de datos de calidad del aire, durante el periodo octubre '2019-15 de abril de 2020 se recogieron y analizaron muestras de aire en los cuatro municipios de estudio, por lo que se dispone de los datos de PM_{2,5}, elementos traza y HAPs asociados, quedando de esta forma completa la información relativa a estos contaminantes en el periodo septiembre 2017-15 de abril de 2020. También se dispone de 14 datos de PCDD/Fs y PCBs (8 en Usurbil y 6 en Urretxu) relativos al periodo noviembre 2019-febrero 2020. *Los datos comprendidos entre septiembre de 2017 y 15 de abril de 2020 son los datos correspondientes a la fase previa a la puesta en marcha de la PVECMG.*

En resumen, se incorporan los resultados obtenidos en los siguientes contratos realizados por BIOGIPUZKOA:

PERIODO PREVIO		PERIODO POSTERIOR	
sep 2017-sep 2019	nov 2019- 15 abr 2020	16 abr 2020-may 2020	jun2020-sep2023
2017/11-HH-ZE	2021/599-Z y 2022/1523-Z	2020/74-HH-ZD	2020/04-HH-ZD 2023/15/HH-ZI (jun-sep 2023)

Periodo previo a la puesta en marcha de la PVECMG:

- Estudio epidemiológico relativo a la planta de valorización energética que forma parte del complejo medioambiental de Gipuzkoa (2017/11-HH-ZE). Periodo septiembre 2017-septiembre 2019.
- Estudio sobre la concentración de dioxinas, furanos, y PCBs en muestras de aire Usurbil y Urretxu entre noviembre de 2019 y febrero de 2020 (2021/599-Z).
- Análisis de datos relativos a la calidad del aire (2022/1523-Z). Periodo noviembre 2019-febrero 2020.

Periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG:

- Informe sobre la calidad del aire 16 abril–15 mayo de 2020. (2020/74-HH-ZD)
- Servicios especializados en epidemiología durante los cuatro primeros años de funcionamiento del complejo medioambiental de Gipuzkoa (2020/04-HH-ZE). Periodo junio 2020-septiembre 2023.
- Estudio sobre la concentración de dioxinas, furanos y dl-PCBs en muestras de aire en el área de exposición y de control de la planta de valorización energética, que forma parte del complejo medioambiental de Gipuzkoa (2023/15-HH-ZI). Periodo junio 2023-septiembre 2023.

5.1. PM_{2.5}

En la Tabla 12 se presenta el porcentaje de muestras que han superado para PM_{2.5} el límite del Real Decreto 102/2011 establecido en 20 µg/m³ (a partir del 1 de enero de 2020), el recomendado por la OMS de 10 µg/m³ (recomendado hasta 2021) y de 5 µg/m³ (recomendado desde 2021), en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG. En la fase posterior, el porcentaje de muestras que excedió el límite para PM_{2.5} establecido en el R.D. 102/2011 fue menor que en la fase anterior en todos los municipios a excepción de Lasarte. En cuanto a la concentración recomendada por la OMS, el porcentaje de muestras que superaron ese valor también disminuyó en comparación con la fase previa en todos los municipios.

Tabla 12. Porcentaje de muestras en las que la concentración de $PM_{2.5}$ superó el límite del Real Decreto 102/2011 establecido en $20 \mu g/m^3$ (a partir del 1 de enero de 2020), y el recomendado por la OMS de $10 \mu g/m^3$ (recomendado hasta 2021) y de $5 \mu g/m^3$ (recomendado desde 2021) en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG.

	Lasarte		Usurbil		Ordizia		Urretxu	
	PRE N=782	POST N= 1021	PRE N=653	POST N=1027	PRE N=837	POST N=1034	PRE N=614	POST N=1016
%>20 $\mu g/m^3$	1.92	2.18	6.13	3.16	8.24	2.87	4.56	2.89
%>10 $\mu g/m^3$	34.53	25.33	40.58	25.75	51.61	29.01	36.64	27.08
%>5 $\mu g/m^3$	80.43	68.56	82.39	67.93	90.92	72.65	81.76	69.68

El Real Decreto 102/2011, establece que los valores medios anuales de $PM_{2.5}$ correspondientes a un año civil (enero-diciembre) no deben superar el límite de $20 \mu g/m^3$. Teniendo en cuenta cinco años civiles, 2018, 2019, 2020, 2021 y el 2022 que incluyen datos del periodo anterior y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG y el periodo enero-septiembre 2023, los valores medios de todos los municipios en todos los años no han superado el límite reglamentado por el Real Decreto 102/2011 (Tabla 13).

Tabla 13. Concentración media de $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) en el año 2018, 2019, 2020, 2021, 2022 y enero-septiembre 2023.

Media (IC95%)	enero-diciembre 2018			
	Lasarte	Usurbil	Ordizia	Urretxu
N	335	272	345	221
$PM_{2.5} \mu g/m^3$	9.93 (9.45; 10.4)	10.32 (9.72; 10.91)	12.56 (11.93; 13.19)	10.32 (9.7; 10.93)
Media (IC95%)	enero-diciembre 2019			
N	325	227	320	256
$PM_{2.5} \mu g/m^3$	8.92 (8.42; 9.42)	9.52 (8.81; 10.22)	11.26 (10.63; 11.88)	9.23 (8.46; 10)
Media (IC95%)	enero-diciembre 2020			
N	269	296	296	264
$PM_{2.5} \mu g/m^3$	7.53 (7.06; 8.01)	8.05 (7.41; 8.7)	8.21 (7.73; 8.69)	7.64 (7.16; 8.13)
Media (IC95%)	enero-diciembre 2021			
N	285	269	281	278
$PM_{2.5} \mu g/m^3$	8.88 (8.38; 9.38)	8.04 (7.52; 8.55)	9.16 (8.62; 9.71)	8.86 (8.30; 9.41)
Media (IC95%)	enero-diciembre 2022			
N	270	275	264	273
$PM_{2.5} \mu g/m^3$	9.86 (9.30; 10.42)	10.36 (9.68; 11.04)	10.88 (10.19; 11.57)	10.82 (10.05; 11.59)
Media (IC95%)	enero-septiembre 2023			
N	219	237	236	223
$PM_{2.5} \mu g/m^3$	9.89 (9.25; 10.54)	10.70 (10.07; 11.33)	10.02 (9.45; 10.6)	9.89 (9.35; 10.43)

En la Figura 46 se presenta la concentración de PM_{2.5} (µg/m³) durante todo el periodo de estudio, septiembre 2017-septiembre 2023. Los niveles de partículas estuvieron por debajo de los límites establecidos por el R.D. 102/2011.

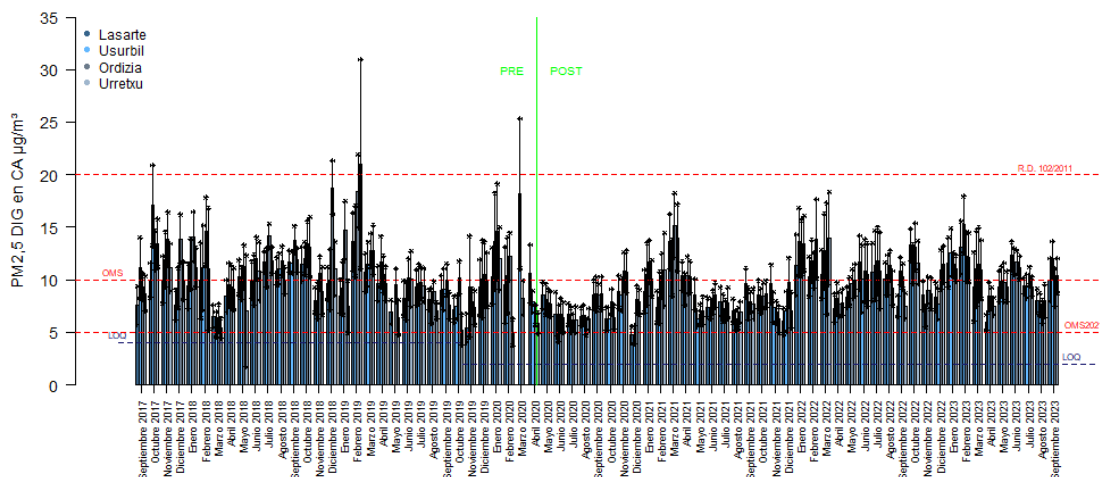


Figura 46. Concentración (µg/m³) de PM_{2.5} en aire durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

En la Tabla 14 se muestran los valores máximos de la concentración de PM_{2.5}, elementos traza y HAPs asociados en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG. Los valores máximos de PM_{2.5} han sido menores en el periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en Lasarte, Usubil y Urretxu, no siendo así en Ordizia dónde el valor máximo ha sido detectado en la fase posterior.

Tabla 14. Valores máximos de la concentración de PM_{2.5}, elementos-traza y HAPs asociados en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG. En rojo los casos en los que el valor máximo haya sido mayor en la fase posterior.

	Lasarte		Usurbil		Ordizia		Urretxu	
	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST
	N=782	N=1021	N=653	N=1027	N=837	N=1034	N=614	N=1016
PM_{2.5} DIG en CA µg/m³	34.00	29.00	56.00	41.00	36.00	57.00	68.00	59.00
	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST
	N=782	N=994	N=613	N=977	N=837	N=996	N=590	N=982
Vanadio PM _{2.5} ng/m³	5.85	3.70	5.59	2.60	4.91	3.50	4.53	4.30
Cromo PM _{2.5} ng/m³	29.00	12.00	31.00	17.00	425.00	217.00	29.74	32.00
Manganeso PM _{2.5} ng/m³	34.00	333.00	81.00	79.00	605.45	133.00	46.07	39.00
Hierro PM _{2.5} µg/m³	0.70	0.90	0.60	1.10	2.40	2.40	0.70	1.40
Cobalto PM _{2.5} ng/m³	0.68	0.42	3.03	1.38	2.80	1.07	0.43	0.68
Niquel PM _{2.5} ng/m³	19.00	36.00	19.00	13.00	298.00	92.00	24.08	14.00
Cobre PM _{2.5} ng/m³	45.00	47.00	30.61	28.00	262.00	236.00	56.01	30.00
Cinc PM _{2.5} µg/m³	0.40	0.64	1.06	0.86	1.25	0.74	0.28	0.23
Arsénico PM _{2.5} ng/m³	3.00	2.10	2.50	1.30	5.12	3.40	1.40	1.20
Selenio PM _{2.5} ng/m³	1.70	3.90	10.65	55.70	2.90	1.00	1.75	1.80
Cadmio PM _{2.5} ng/m³	1.60	1.80	1.30	2.00	5.10	2.50	1.04	0.90
Bario PM _{2.5} ng/m³	44.91	14.00	66.55	12.00	42.00	22.00	36.00	44.00
Cerio PM _{2.5} ng/m³	1.37	1.04	1.20	1.60	1.07	2.18	3.03	2.60
Plomo PM _{2.5} µg/m³	0.04	0.10	0.05	0.08	0.18	0.09	0.07	0.03
Paladio PM _{2.5} ng/m³	0.10	0.07	0.09	0.13	0.11	0.02	0.05	0.07
Mercurio PM _{2.5} ng/m³	0.13	0.19	0.10	0.13	4.11	1.84	0.19	0.11
	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST	PRE	POST
	N=608	N=973	N=609	N=973	N=673	N=979	N=585	N=968
Naftaleno PM _{2.5} ng/m³	0.50	0.10	0.40	0.20	0.30	0.10	0.30	0.40
Acenafteno PM _{2.5} ng/m³	0.05	0.20	0.05	0.05	0.10	0.05	0.05	0.30
Fluoreno PM _{2.5} ng/m³	0.05	0.20	0.05	0.05	0.17	0.05	0.20	0.10
Fenantreno PM _{2.5} ng/m³	0.40	0.10	0.57	0.20	0.30	0.30	0.40	0.10
Antraceno PM _{2.5} ng/m³	0.20	0.05	0.05	0.05	0.83	0.10	0.05	0.05
Fluoranteno PM _{2.5} ng/m³	0.40	0.20	0.34	1.00	0.40	0.40	0.50	0.30
Pireno PM _{2.5} ng/m³	0.50	0.30	0.80	1.40	0.60	0.60	1.00	0.50
Benzo(a)antraceno PM _{2.5} ng/m³	0.40	0.30	0.69	0.70	1.40	0.60	0.80	1.20
Criseno PM _{2.5} ng/m³	0.60	0.30	0.87	0.50	1.50	0.70	1.10	0.70
Benzo(b)fluoranteno PM _{2.5} ng/m³	0.90	0.70	1.28	1.00	1.90	1.00	1.30	1.40
Benzo(k)fluoranteno PM _{2.5} ng/m³	0.60	0.60	0.57	0.60	0.90	0.50	0.60	0.80
Benzo(a)pireno PM _{2.5} ng/m³	1.10	0.80	2.00	1.50	2.60	1.20	1.40	2.70
Dibenzo(a,h)antraceno PM _{2.5} ng/m³	0.40	0.20	0.36	0.10	0.18	0.05	0.10	0.20
Benzo(g,h,i)perileno PM _{2.5} ng/m³	0.90	1.30	9.10	5.00	1.80	1.40	1.80	2.70
Indeno(1,2,3-c,d)pireno PM _{2.5} ng/m³	0.90	1.10	3.00	1.40	1.80	1.50	1.00	2.40
Acenaftileno PM _{2.5} ng/m³	0.80	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

Se han calculado los valores medios de PM_{2.5} en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio en los casos en los que el porcentaje de muestra con valores por debajo del límite de cuantificación fue inferior al 70% se (Tabla 15). Se detectó una reducción significativa de los niveles de PM_{2.5} en la fase posterior en los 4 municipios de estudio.

Tabla 15. Valores medios (IC95%) de concentración de PM_{2.5}, elementos-traza y HAPs en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio. Los valores significativamente mayores se han indicado en naranja y los menores en verde.

Media (IC95%) N	Lasarte			Usurbil			Ordizia			Urretxu		
	PRE N=782	POST N=1021	p	PRE N=653	POST N=1027	p	PRE N=837	POST N=1034	p	PRE N=614	POST N=1016	p
PM_{2.5} DIG en CA µg/m³	9.39 (9.07 ; 9.71)	8.97 (8.69 ; 9.25)	0.025	10.63 (10.15 ; 11.11)	9.01 (8.71 ; 9.32)	<0.001	11.95 (11.56 ; 12.35)	9.42 (9.12 ; 9.71)	<0.001	9.94 (9.5 ; 10.39)	9.28 (8.97 ; 9.59)	0.020
	PRE N=782	POST N=994		PRE N=613	POST N=977		PRE N=837	POST N=996		PRE N=590	POST N=982	
Vanadio PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cromo PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	40.9 (36.99 ; 44.82)	8.21 (7.37 ; 9.05)	<0.001	-	-	-
Manganeso PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	38.74 (35.53 ; 41.96)	15.79 (14.75 ; 16.83)	<0.001	-	-	-
Hierro PM _{2.5} µg/m³	0.10 (0.10 ; 0.11)	0.09 (0.09 ; 0.10)	<0.001	-	-	-	0.38 (0.36 ; 0.41)	0.18 (0.17 ; 0.19)	<0.001	0.12 (0.11 ; 0.12)	0.10 (0.09 ; 0.11)	<0.001
Cobalto PM _{2.5} ng/m³	0.05 (0.04 ; 0.05)	0.04 (0.04 ; 0.04)	<0.001	0.15 (0.13 ; 0.17)	0.08 (0.07 ; 0.09)	<0.001	0.33 (0.30 ; 0.36)	0.09 (0.08 ; 0.10)	<0.001	0.05 (0.05 ; 0.05)	0.04 (0.04 ; 0.05)	<0.001
Niquel PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	26.43 (23.77 ; 29.09)	4.85 (4.42 ; 5.29)	<0.001	-	-	-
Cobre PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	38.5 (35.62 ; 41.37)	15.83 (14.71 ; 16.95)	<0.001	5.56 (5.12 ; 5.99)	4.10 (3.85 ; 4.34)	<0.001
Cinc PM _{2.5} µg/m³	0.06 (0.06 ; 0.07)	0.06 (0.05 ; 0.06)	0.001	0.07 (0.06 ; 0.07)	0.06 (0.05 ; 0.06)	<0.001	0.15 (0.14 ; 0.16)	0.09 (0.08 ; 0.09)	<0.001	-	-	-
Arsénico PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	0.85 (0.8 ; 0.91)	0.58 (0.54 ; 0.61)	<0.001	-	-	-
Selenio PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	0.68 (0.61 ; 0.75)	1.36 (1.18 ; 1.55)	<0.001	-	-	-	-	-	-
Cadmio PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bario PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cerio PM _{2.5} ng/m³	0.09 (0.09 ; 0.1)	0.10 (0.09 ; 0.11)	0.758	0.09 (0.08 ; 0.09)	0.09 (0.08 ; 0.10)	0.361	0.09 (0.09 ; 0.10)	0.09 (0.08 ; 0.10)	<0.001	0.11 (0.10 ; 0.13)	0.12 (0.10 ; 0.13)	0.018
Plomo PM _{2.5} µg/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Paladio PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mercurio PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PRE N=608	POST N=973	p	PRE N=609	POST N=973	p	PRE N=673	POST N=979	p	PRE N=585	POST N=968	p
Naftaleno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenafteno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Antraceno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranteno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pireno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Criseno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	0.17 (0.16 ; 0.19)	0.12 (0.11 ; 0.12)	<0.001	0.13 (0.12 ; 0.14)	0.12 (0.11 ; 0.13)	<0.001
Benzo(k)fluoranteno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	0.33 (0.27 ; 0.38)	0.22 (0.20 ; 0.25)	<0.001	0.21 (0.19 ; 0.23)	0.15 (0.14 ; 0.16)	<0.001	0.19 (0.17 ; 0.2)	0.17 (0.16 ; 0.19)	0.001
Indeno(1,2,3-c,d)pireno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	0.16 (0.14 ; 0.18)	0.13 (0.12 ; 0.14)	<0.001	0.16 (0.14 ; 0.17)	0.13 (0.12 ; 0.14)	<0.001	0.14 (0.13 ; 0.16)	0.16 (0.14 ; 0.17)	0.281
Acenaftileno PM _{2.5} ng/m³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* No se ha realizado la comparación en aquellos metales que han presentado más del 70% de resultados por debajo del límite de cuantificación.

5.1.1. Evaluación del cambio de $PM_{2.5}$ antes y después de la puesta en funcionamiento de la PVECMG mediante metodología BACI

La metodología BACI compara la trayectoria de las mediciones obtenidas en ambientes antes y después de haber sido expuestos a alguna perturbación y se contrastan con los registrados en ambientes adyacentes fuera del alcance de la perturbación analizada (áreas control). Este tipo de estudios son útiles para el análisis de impactos ambientales.

Actualmente contamos con una serie temporal consistente, es decir, se dispone de 2 años completos previa a la instalación de la PVECMG y de otros 2 años, posterior a la instalación de la PVECMG. Se ha realizado la evaluación del cambio de cada uno de los contaminantes antes y después de la puesta en funcionamiento de la PVECMG utilizando la metodología BACI (before after control intervention, (Hannah S. Wauchope et al, 2021)).

Aunque la recogida de muestras se inició en septiembre de 2017, para este estudio sólo se consideran los datos recopilados entre el 01/01/2018 y el 30/09/2022, que se divide en tres periodos dependiendo del periodo en la que se encontraba la PVECMG:

- Periodo previo a la puesta en funcionamiento de la PVECMG: 01/01/2018-06/02/2020
- Periodo de inicio y puesta en funcionamiento de la PVECMG que coincide con el confinamiento y restricciones del COVID: 07/02/2020-09/12/2020
- Periodo de funcionamiento a pleno rendimiento de la PVECMG: 01/12/2020-30/09/2022

* $PM_{2.5}$

Los descriptivos de los niveles de partículas ($PM_{2.5}$) en las cuatro estaciones de muestreo (Lasarte, Ordizia, Usurbil y Urretxu) para el período 1/1/2018-30/09/2022 se recogen en la Tabla 16.

Tabla 16. Descriptivos de $PM_{2.5}$ en las cuatro estaciones de muestreo en el período (enero de 2018-septiembre de 2022). Min = mínimo; Máx = máximo; IQR = Rango intercuartílico.

	n	Min	Max	Rango	Media	StDev	Mediana	IQR
$PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5999	1.00	68.00	67.00	9.67	5.38	8.00	6.00

Los niveles $PM_{2.5}$ en cada municipio y periodo de estudio se recogen en la Tabla 17. En los cuatro municipios se observa un descenso de los niveles de partículas en el periodo 2 (inicio - puesta en funcionamiento) que coincide con el confinamiento y restricciones del COVID, siendo más acentuado en los municipios de Ordizia y Urretxu. Posteriormente en la fase de funcionamiento los niveles van aumentando, pero sin alcanzar los niveles previos de 2018.

Tabla 17. Estadísticos descriptivos. $PM_{2.5}$ en $\mu g/m^3$ según estación (Lasarte, Usurbil, Ordizia y Urretxu) en el periodo enero de 2018-septiembre de 2022. Min = mínimo; Máx = máximo; IQR = Rango intercuartílico.

Punto de medición	FASE	n	Min	Max	Rango	Media	Des.Est	Mediana	RIQ
Lasarte	Previo al PVE	827	2.00	34.00	32.00	9.32	4.56	9.32	6.00
Lasarte	COVID/inicio	230	1.00	26.00	25.00	7.59	3.81	7.59	4.00
Lasarte	Post PVE	511	1.00	27.00	26.00	9.05	4.60	9.05	5.00
Ordizia	Previo al PVE	851	2.00	36.00	34.00	12.04	5.88	12.04	7.00
Ordizia	COVID/inicio	300	2.00	22.00	20.00	8.04	3.83	8.04	5.00
Ordizia	Post PVE	501	2.00	57.00	55.00	9.75	5.26	9.75	6.00
Urretxu	Previo al PVE	634	1.00	68.00	67.00	9.91	5.56	9.91	6.38
Urretxu	COVID/inicio	221	2.00	23.00	21.00	7.39	3.84	7.39	5.00
Urretxu	Post PVE	505	2.00	59.00	57.00	9.64	5.84	9.64	6.00
Usurbil	Previo al PVE	653	1.00	56.00	55.00	10.5	5.93	10.5	7.00
Usurbil	COVID/inicio	266	1.00	55.00	54.00	8.22	5.55	8.22	5.00
Usurbil	Post PVE	500	2.00	41.00	39.00	9.08	5.34	9.08	6.00

La variabilidad temporal de las $PM_{2.5}$ en las dos zonas de estudio (intervención y control) para los tres periodos se ha calculado mediante el promedio diario de las mediciones realizadas en los municipios ubicados en la zona control (Ordizia y Urretxu) y en la zona de intervención (Lasarte y Usurbil) obteniéndose dos series temporales, una correspondiente a la zona control y otra a la zona de intervención (Figura 47).

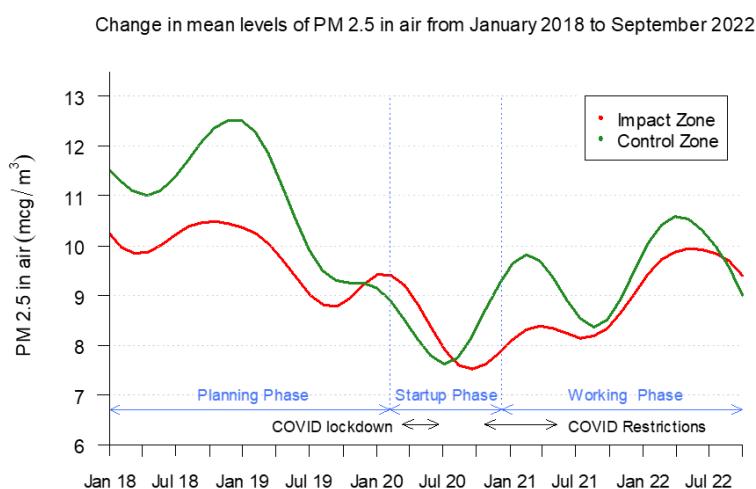


Figura 47. Tendencia temporal de las $PM_{2.5}$ en las dos zonas de estudio enero de 2018 a septiembre de 2022.

Se observa un descenso en los niveles de partículas en ambas zonas (control e intervención) a lo largo del periodo de estudio (2018- 2022). El descenso más notable se ha producido en el periodo de inicio y puesta en funcionamiento de la PVECMG, periodo que coincide con el confinamiento y restricciones del COVID (Tabla 16). Esto podría ser debido

entre otras razones a las medidas correctoras adoptadas en algunas empresas, (<https://www.euskadi.eus/noticia/2021/los-niveles-niquel-aire-ambiente-ordizia-y-zaldibia-se-reducen-mas-90-gracias-medias-correctoras/web01-a2inguru/es/>), al descenso de la actividad industrial derivada del COVID así como al cierre de empresas. Se observa un patrón estacional para PM_{2.5} en ambas zonas durante todo el período, con niveles máximos al final del periodo invernal y niveles mínimos al final del periodo estival.

Para conocer en qué medida se ha producido el descenso de PM_{2.5} en cada una de las áreas de estudio (intervención y control) se ha excluido el periodo de inicio y puesta en funcionamiento de la PVECMG coincidente con el confinamiento y restricciones del COVID y se han comparado periodo previo a la puesta en funcionamiento de la PVECMG con periodo de funcionamiento a pleno rendimiento de la PVECMG. La Figura 48 muestra los promedios de las PM_{2.5} en ambas zonas (intervención y control) en ambos periodos.

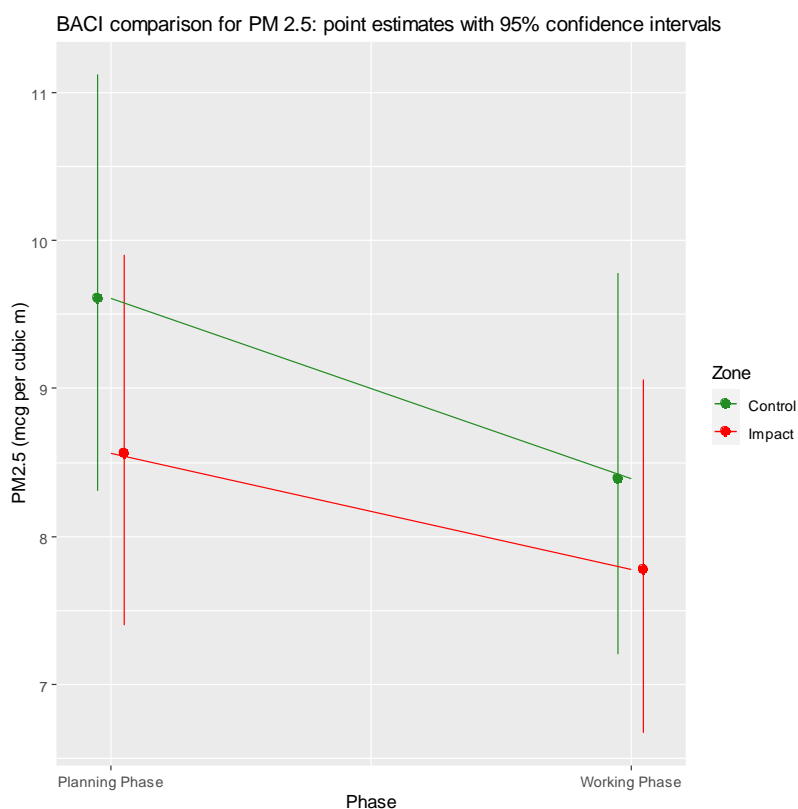


Figura 48. Promedio de las PM_{2.5} de la fase previa y fase de funcionamiento de cada zona.

Teniendo en cuenta que la hipótesis de partida indica que el cambio temporal de los niveles de PM_{2.5}, ha de ser similar en ambas zonas se ha realizado el contraste estadístico recogido en la Tabla 16. Aplicamos un análisis Antes-Después/zona control- zona de intervención a las mediciones originales de PM_{2.5} (Figura 48, Tabla 18). Los resultados del contraste muestran que no hay diferencias significativas en los niveles medios de PM_{2.5} ni entre zonas (p-valor=

0.271) ni entre periodos (p-valor= 0.202). Pero se observa un descenso significativo más acentuado en los niveles de partículas en la zona control en comparación con la zona de intervención (p-valor=0.008). La razón puede deberse a las medidas correctoras aplicadas por el Departamento de Medio Ambiente en el período previo a la puesta en funcionamiento de la PVECMG (<https://www.euskadi.eus/noticia/2021/los-niveles-niquel-aire-ambiente-ordizia-y-zaldibia-se-reducen-mas-90-gracias-medias-correctoras/web01-a2inguru/es/>).

Tabla 18. Resultados del contraste estadístico, BACI

Hypothesis testing	SS	MS	df	F-value	p-value (> F)
Zona	0.128	0.128	(1, 2.0)	2.3	0.271
Periodo	0.101	0.101	(1, 13.9)	1.8	0.202
Zona*Periodo	0.392	0.392	(1, 3192.6)	6.9	0.008

5.2. Elementos traza asociados a PM_{2.5}

En la Tabla 14 se muestran los valores máximos de la concentración de elementos-traza asociados a PM_{2.5} en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG. En la fase posterior superaron el valor máximo de la fase previa el manganeso, el hierro, el níquel, el cobre, el cinc, el selenio, el cadmio, el plomo y el mercurio en Lasarte; el hierro, el selenio, el cadmio, el cerio, el plomo, el paladio y el mercurio en Usurbil; el cerio en Ordizia; y el cromo, el hierro, el cobalto, el selenio, el bario y el paladio en Urretxu.

En las Figuras 49-64, se puede ver que, tanto durante el periodo previo como en el periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG, en primavera y verano los niveles fueron más bajos que en otoño e invierno.

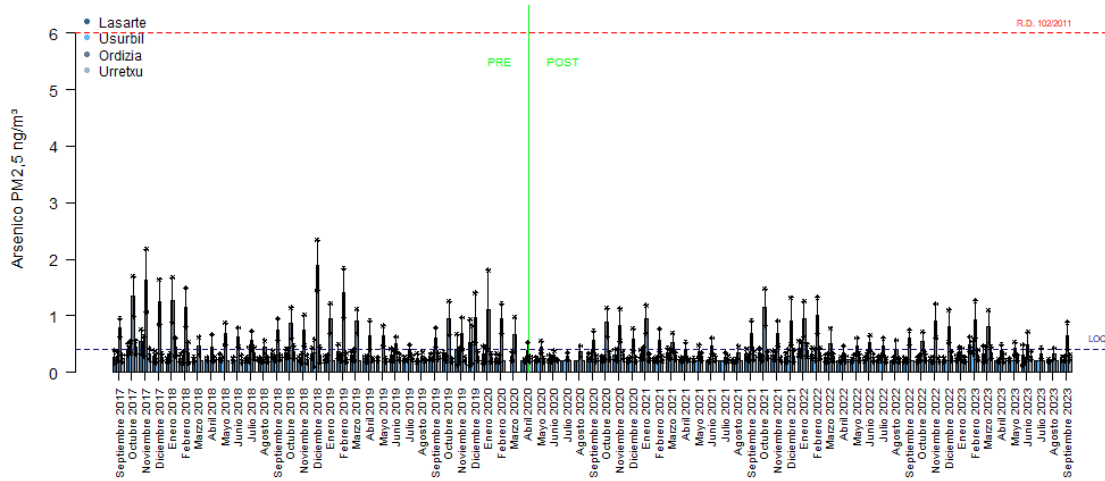


Figura 49. Concentración de arsénico en aire (ng/m³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

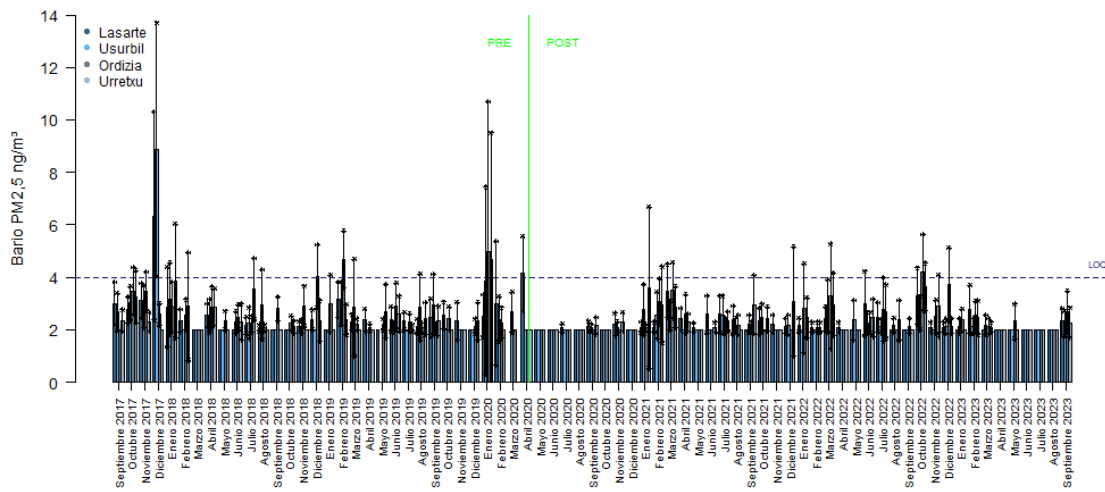


Figura 50. Concentración de bario en aire (ng/m³) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

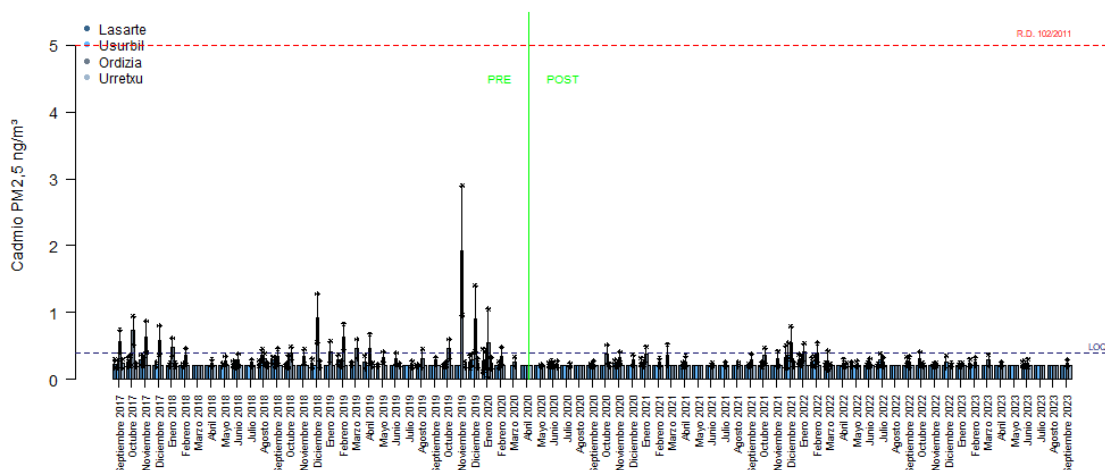


Figura 51. Concentración de cadmio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

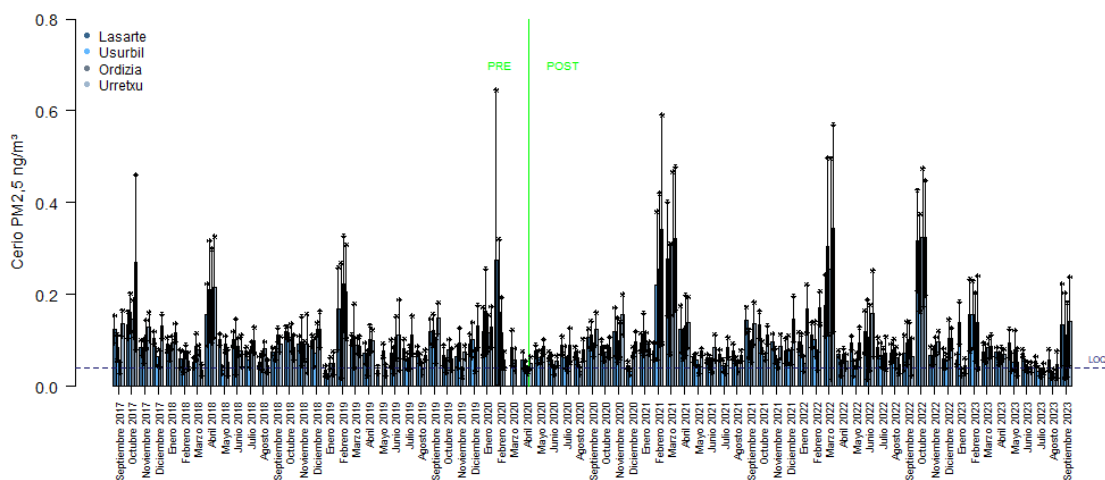


Figura 52. Concentración de cerio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

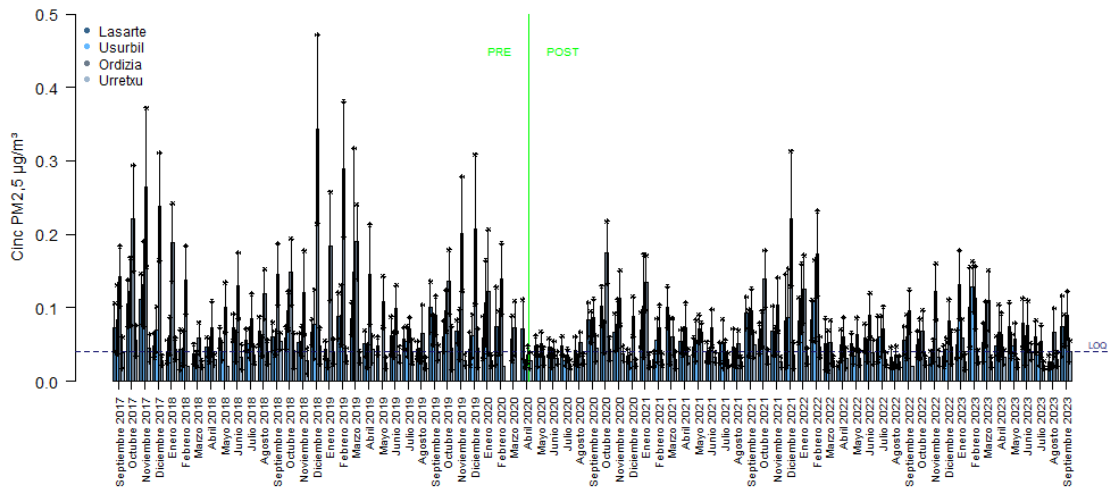


Figura 53. Concentración de cinc en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

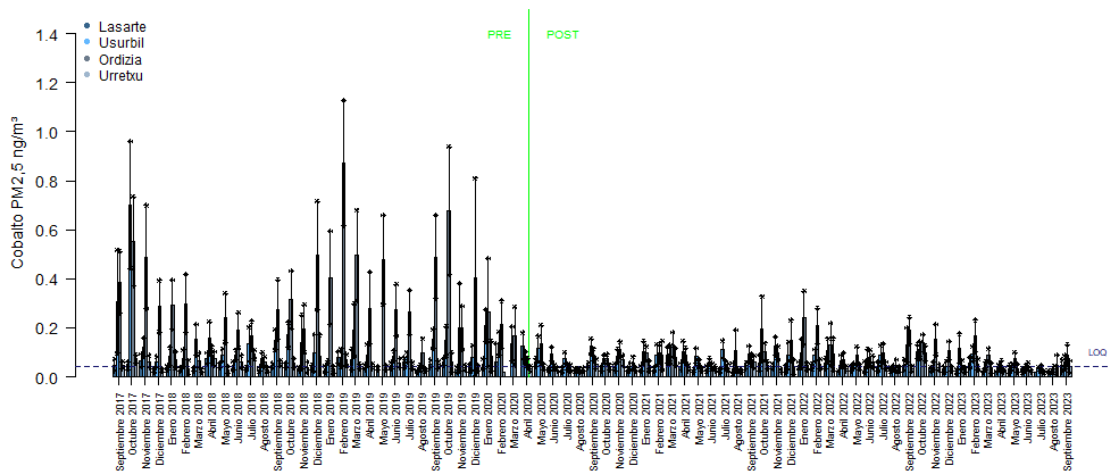


Figura 54. Concentración de cobalto en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

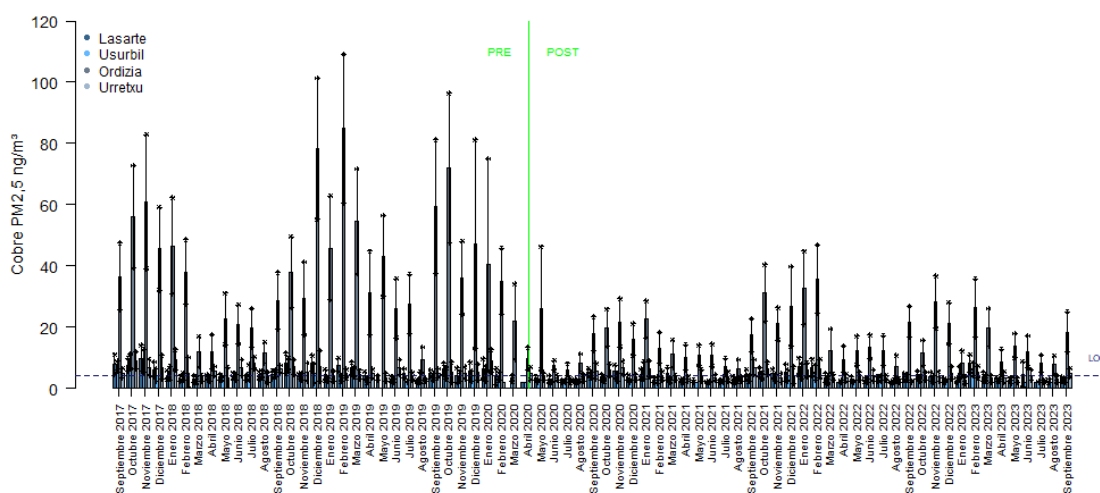


Figura 55. Concentración de cobre en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

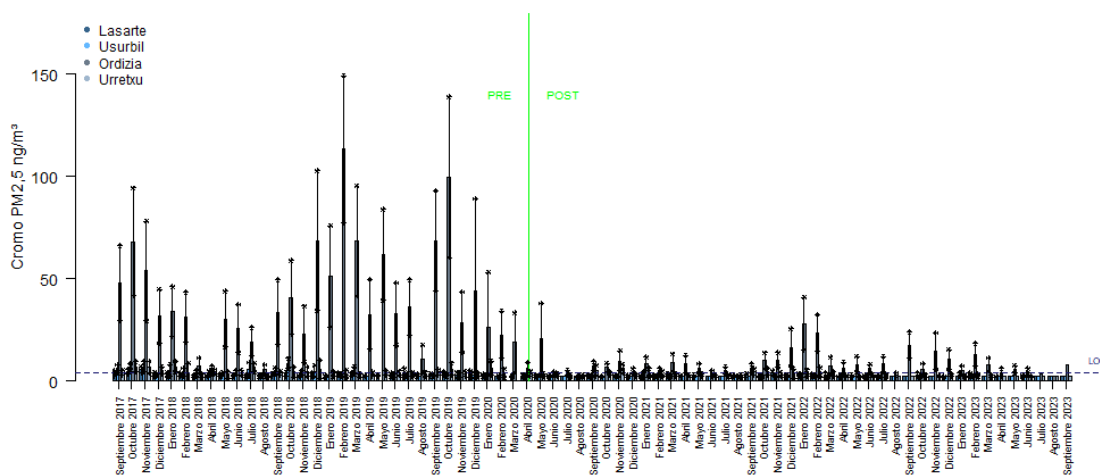


Figura 56. Concentración de cromo en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

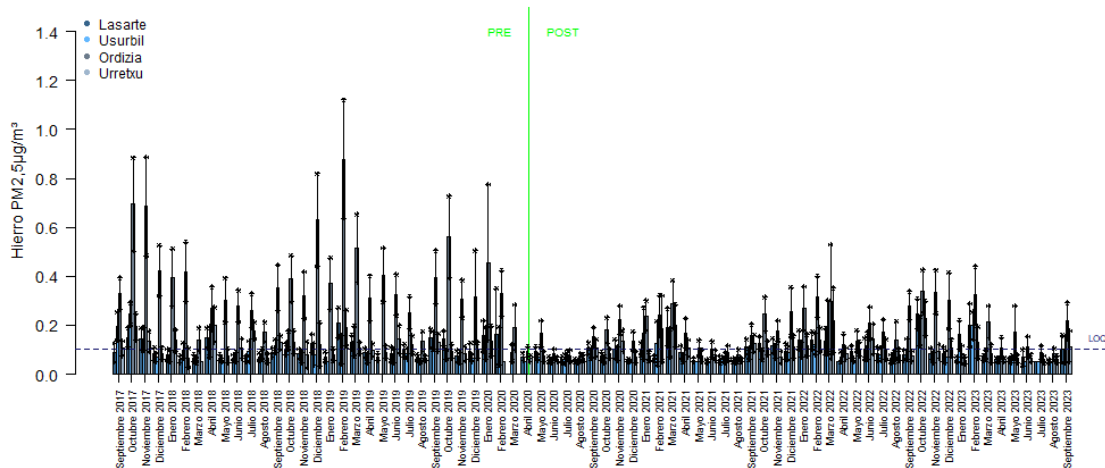


Figura 57. Concentración de hierro en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

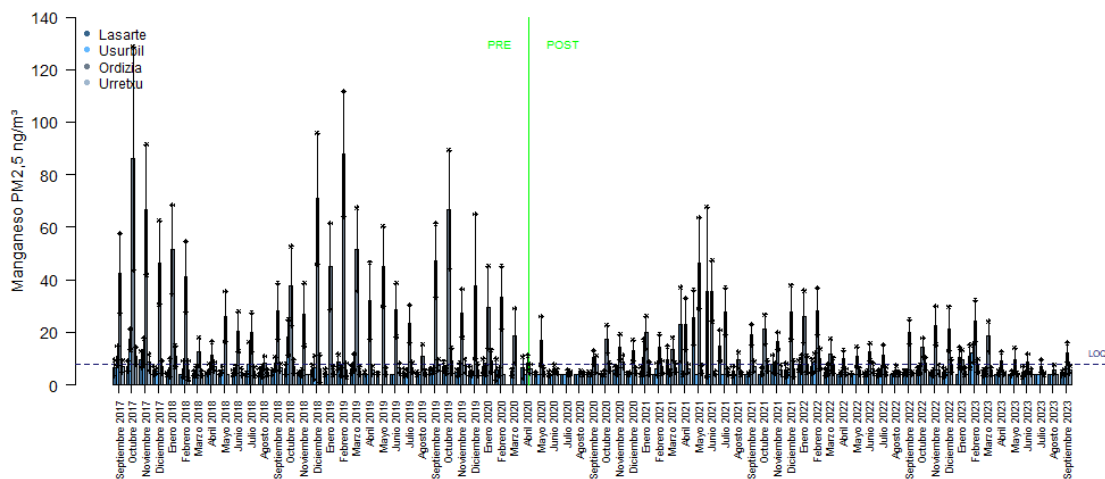


Figura 58. Concentración de manganeso en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

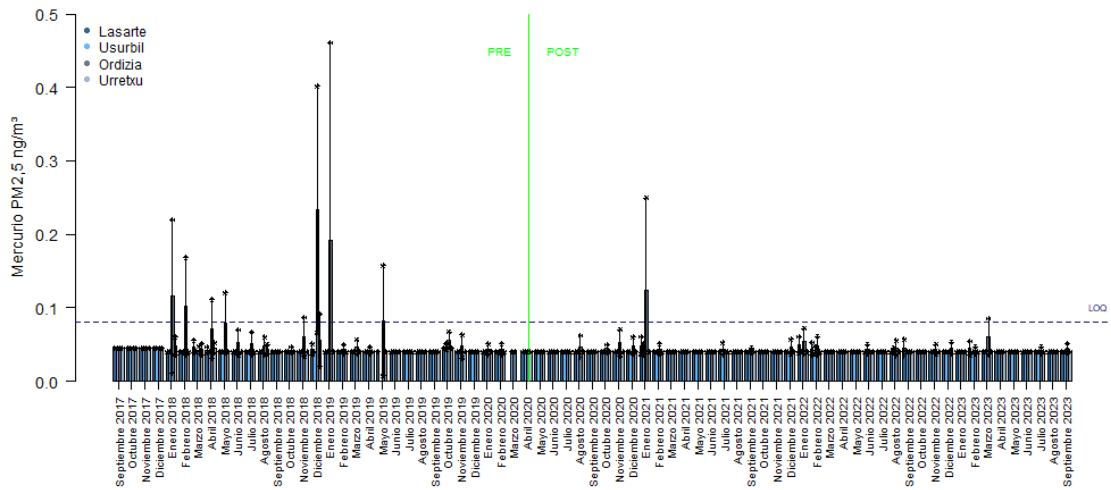


Figura 59. Concentración de mercurio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

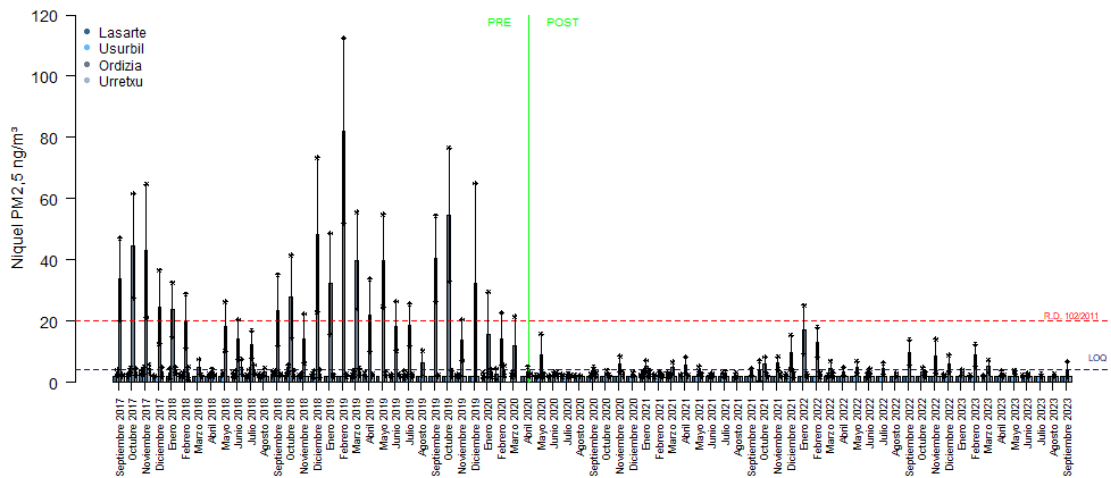


Figura 60. Concentración de níquel en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

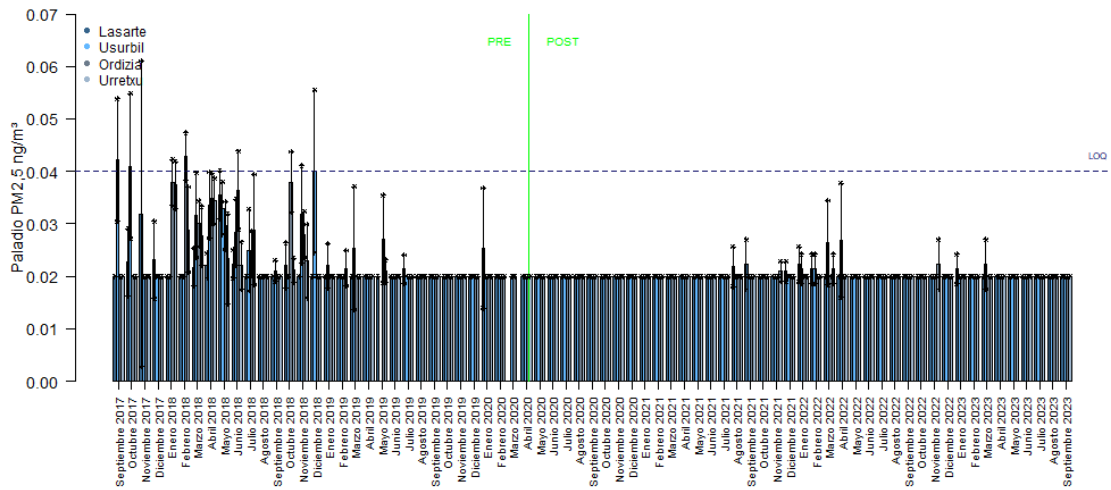


Figura 61. Concentración de paladio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

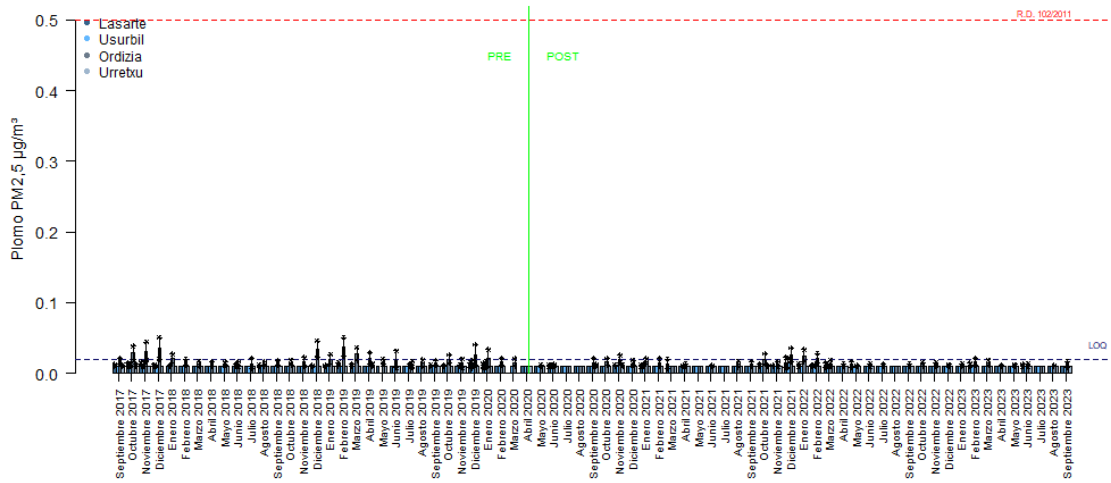


Figura 62. Concentración de plomo en aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

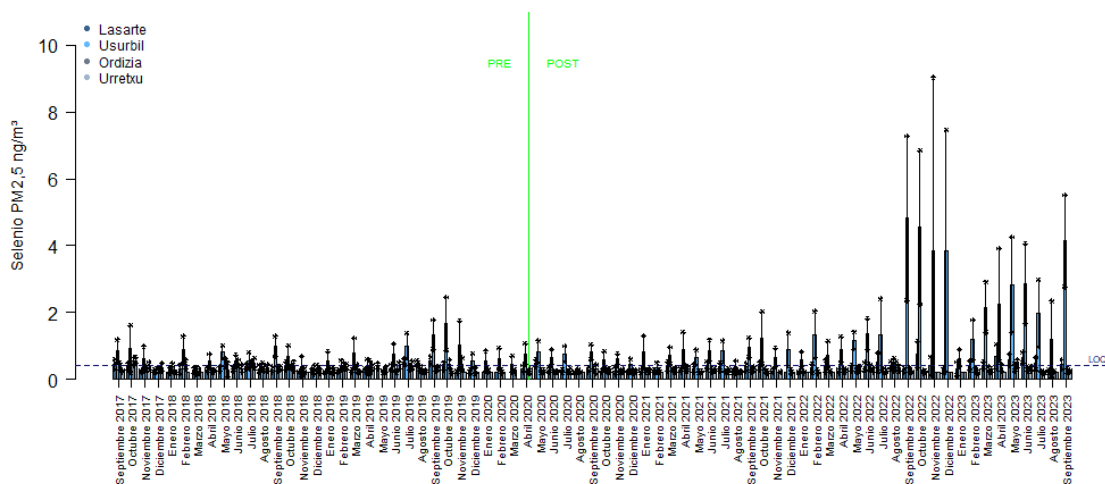


Figura 63. Concentración de selenio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

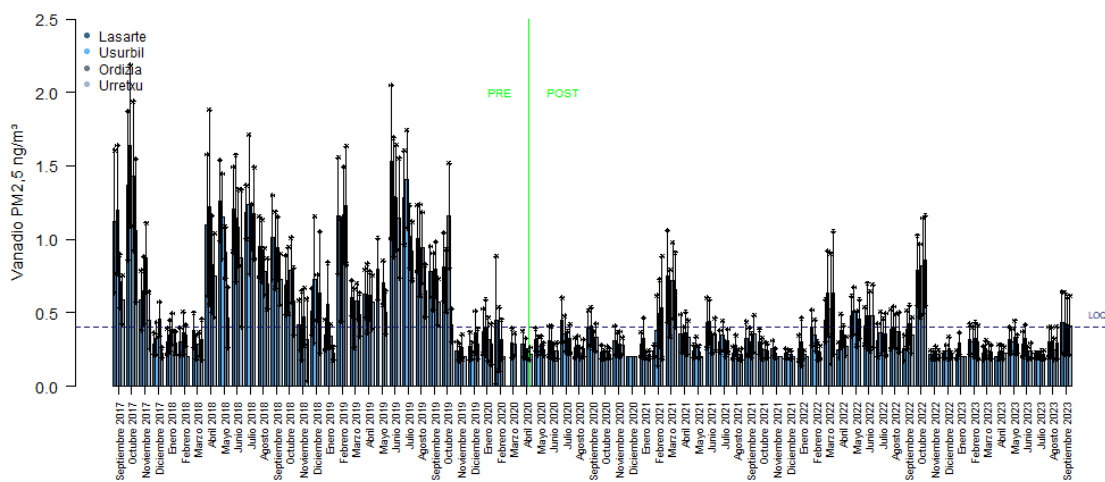


Figura 64. Concentración de vanadio en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre2017-septiembre 2023.

Se han calculado los valores medios de los elementos-traza en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio en los casos en los que el porcentaje de muestra por debajo del límite de cuantificación ($\%<\text{LOQ}$) fue inferior al 70%.

Cuando se comparan los valores medios de elementos-traza en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio se observa un descenso general (Tabla 15). El mayor descenso se ha observado en Ordizia, donde la concentración de todos los metales ha disminuido de forma muy notable, especialmente en el caso del Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, cuyas concentraciones han disminuido más de la mitad. En Usurbil el selenio ha sido el metal que ha presentado concentraciones más altas en el periodo posterior.

Los resultados de metales expresados en porcentaje del total asociados a $PM_{2.5}$ (Tabla 19) muestran que el V, Cr y Cu ha disminuido en los municipios de la zona expuesta (Lasarte y Usurbil). Por el contrario, se observa un aumento del porcentaje de Mn en Lasarte, y del Se y Pb en Usurbil. En Lasarte, para el total de metales la suma de los porcentajes es menor en el periodo posterior que en el periodo previo a la puesta en marcha de la PVECMG, aunque cuando se considera sólo la suma de los porcentajes de Ni, Cr, Cd y Mn ocurre lo contrario.

En la zona control, el porcentaje de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd ha descendido en Ordizia, mientras que el porcentaje de Ba ha aumentado. En Urretxu, se ha producido un descenso del porcentaje de V, Cr, Fe, Cu y Se. Así, el porcentaje total de metales asociados a $PM_{2.5}$ ha disminuido en el periodo posterior del estudio en ambos municipios.

Tabla 19. Valores medios (IC95%) de los porcentajes de los metales y HAPs en PM_{2.5} (%) en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG en los 4 municipios de estudio. Los valores significativamente mayores se han indicado en naranja y los menores en verde.

mean CI (95%)	Lasarte		Usurbil		Ordizia		Urretxu	
	PRE N=782	POST N=994	PRE N=613	POST N=977	PRE N=837	POST N=996	PRE N=590	POST N=982
Vanadio	0.009 (0.008; 0.009)	0.004 (0.004; 0.004)	0.008 (0.007; 0.009)	0.004 (0.004; 0.004)	0.007 (0.006; 0.007)	0.003 (0.003; 0.004)	0.006 (0.006; 0.007)	0.004 (0.003; 0.004)
Cromo	0.036 (0.034; 0.038)	0.032 (0.030; 0.033)	0.040 (0.038; 0.043)	0.031 (0.029; 0.033)	0.318 (0.291; 0.344)	0.085 (0.078; 0.092)	0.047 (0.044; 0.050)	0.036 (0.034; 0.037)
Manganeso	0.065 (0.062; 0.067)	0.091 (0.079; 0.103)	0.073 (0.069; 0.077)	0.071 (0.062; 0.080)	0.299 (0.280; 0.318)	0.175 (0.163; 0.187)	0.076 (0.072; 0.080)	0.070 (0.068; 0.073)
Hierro	1.115 (1.070; 1.160)	1.058 (1.016; 1.100)	1.017 (0.967; 1.067)	1.043 (0.926; 1.159)	3.063 (2.933; 3.193)	1.815 (1.743; 1.888)	1.188 (1.136; 1.240)	1.049 (1.014; 1.085)
Cobalto	0.001 (0.000; 0.001)	0.000 (0.000; 0.000)	0.001 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)	0.003 (0.002; 0.003)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.000; 0.001)	0.000 (0.000; 0.000)
Níquel	0.029 (0.028; 0.031)	0.030 (0.029; 0.031)	0.029 (0.028; 0.031)	0.031 (0.029; 0.033)	0.203 (0.185; 0.221)	0.052 (0.049; 0.056)	0.033 (0.031; 0.035)	0.029 (0.028; 0.031)
Cobre	0.056 (0.053; 0.059)	0.044 (0.042; 0.047)	0.046 (0.043; 0.049)	0.038 (0.035; 0.042)	0.302 (0.284; 0.320)	0.168 (0.158; 0.178)	0.058 (0.054; 0.062)	0.047 (0.045; 0.050)
Cinc	0.751 (0.700; 0.802)	0.722 (0.677; 0.767)	0.646 (0.602; 0.689)	0.675 (0.581; 0.769)	1.203 (1.133; 1.272)	0.937 (0.887; 0.987)	0.424 (0.396; 0.452)	0.406 (0.387; 0.424)
Arsénico	0.003 (0.003; 0.004)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)	0.007 (0.006; 0.007)	0.006 (0.006; 0.007)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)
Selenio	0.004 (0.004; 0.004)	0.004 (0.004; 0.005)	0.008 (0.007; 0.008)	0.015 (0.013; 0.017)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)	0.004 (0.004; 0.004)	0.003 (0.003; 0.003)
Cadmio	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)	0.004 (0.004; 0.004)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)	0.003 (0.003; 0.003)
Bario	0.032 (0.029; 0.036)	0.031 (0.030; 0.032)	0.031 (0.028; 0.040)	0.031 (0.030; 0.032)	0.025 (0.024; 0.026)	0.029 (0.028; 0.030)	0.030 (0.028; 0.032)	0.030 (0.029; 0.032)
Cerio	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Plomo	0.137 (0.133; 0.142)	0.147 (0.142; 0.153)	0.129 (0.123; 0.135)	0.149 (0.143; 0.155)	0.168 (0.159; 0.177)	0.162 (0.156; 0.169)	0.138 (0.130; 0.145)	0.138 (0.134; 0.143)
Paladio	0.000 (0.000; 0.000)	0.000 (0.000; 0.000)	0.000 (0.000; 0.000)	0.000 (0.000; 0.000)	0.000 (0.000; 0.000)	0.000 (0.000; 0.000)	0.000 (0.000; 0.000)	0.000 (0.000; 0.000)
Mercurio	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.000; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Níquel + Cromo + Cadmio + Manganeso	0.133 (0.128; 0.138)	0.156 (0.143; 0.168)	0.145 (0.138; 0.152)	0.136 (0.124; 0.149)	0.824 (0.762; 0.885)	0.316 (0.297; 0.335)	0.159 (0.151; 0.167)	0.138 (0.134; 0.143)
Suma	2.243 (2.159; 2.327)	1.886 (1.805; 1.967)	1.914 (1.822; 2.005)	1.801 (1.605; 1.997)	5.604 (5.363; 5.844)	2.986 (2.856; 3.117)	1.935 (1.850; 2.020)	1.568 (1.510; 1.626)
	PRE N=608	POST N=973	PRE N=609	POST N=973	PRE N=673	POST N=979	PRE N=585	POST N=968
Naftaleno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Acenafteño	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Fluoreno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Fenantreno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Antraceno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Fluoranteno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Pireno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Benzo(a)antraceno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Criseno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Benzo(b)fluoranteno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)
Benzo(k)fluoranteno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Benzo(a)pireno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)
Dibenzo(a,h)antraceno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Benzo(g,h,i)perileno	0.002 (0.002; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)	0.003 (0.003; 0.004)	0.003 (0.002; 0.003)	0.002 (0.002; 0.002)	0.002 (0.002; 0.002)	0.002 (0.002; 0.002)	0.002 (0.002; 0.002)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.002 (0.002; 0.002)	0.002 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.002)	0.002 (0.002; 0.002)	0.002 (0.002; 0.002)
Acenafteño	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.002)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)	0.001 (0.001; 0.001)
Suma	0.012 (0.011; 0.013)	0.012 (0.011; 0.012)	0.016 (0.015; 0.017)	0.014 (0.013; 0.015)	0.011 (0.011; 0.012)	0.013 (0.012; 0.013)	0.016 (0.015; 0.016)	0.014 (0.013; 0.014)
Suma Total % elementos	2.255 (2.171; 2.340)	1.898 (1.817; 1.979)	1.930 (1.838; 2.021)	1.815 (1.619; 2.011)	5.615 (5.375; 5.856)	2.999 (2.868; 3.130)	1.951 (1.866; 2.036)	1.582 (1.524; 1.640)

5.2.1. Comparativa mediante metodología BACI para los elementos asociados a PM_{2.5}

Los descriptivos de los niveles de los 16 elementos asociados en las cuatro estaciones de muestreo (Lasarte, Ordizia, Usurbil y Urretxu) para todo el período 1/1/2018-30/09/2022 se recogen en la Tabla 20.

Tabla 20. Descriptivos de elementos asociados en las cuatro estaciones de muestreo en el periodo enero de 2018-septiembre de 2022. Min = mínimo; Máx = máximo; IQR = Rango intercuartílico.

	n	Min	Max	Rango	Media	StDev	Mediana	IQR
Arsénico (ng/m ³)	5911	0.20	5.12	4.92	0.40	0.46	0.20	0.20
Bario (ng/m ³)	5911	2.00	66.55	64.55	2.42	2.11	2.00	0.00
Cadmio (ng/m ³)	5911	0.20	6.60	6.40	0.27	0.29	0.20	0.00
Cerio (ng/m ³)	5911	0.02	3.03	3.01	0.10	0.13	0.07	0.06
Cromo (ng/m ³)	5911	2.00	425.00	423.00	9.49	26.73	2.00	3.00
Cobalto (ng/m ³)	5911	0.02	3.03	3.01	0.11	0.21	0.05	0.08
Cobre (ng/m ³)	5910	2.00	299.99	297.99	11.07	22.39	4.00	7.00
Hierro (µg/m ³)	5911	0.05	2.40	2.35	0.15	0.20	0.05	0.15
Plomo (µg/m ³)	5911	0.01	0.18	0.17	0.01	0.01	0.01	0.00
Manganeso (ng/m ³)	5911	4,00	605.45	601.45	12.42	23.56	4,00	7.00
Mercurio (ng/m ³)	5609	0.04	4.11	4.07	0.05	0.08	0.04	0.00
Niquel (ng/m ³)	5910	2.00	298.00	296.00	6.29	17.69	2,00	0.00
Paladio (ng/m ³)	5609	0.02	0.13	0.11	0.02	0.01	0.02	0.00
Selenio (ng/m ³)	5911	0.20	19.30	19.10	0.41	0.66	0.20	0.30
Vanadio (ng/m ³)	5909	0.20	5.85	5.65	0.52	0.58	0.20	0.40
Zinc (µg/m ³)	5911	0.02	1.25	1.23	0.07	0.09	0.04	0.07

El Cr, Cu, Mn y Ni son los metales que presentan mayores concentraciones en comparación al resto de metales analizados, esto indica la fuerte influencia de la industria metalúrgica en la calidad del aire.

La variabilidad temporal de los elementos asociados en las dos zonas de estudio (intervención y control) para los tres periodos, se han calculado mediante el promedio diario de las mediciones realizadas en los municipios ubicados en la zona control (Ordizia y Urretxu) y en la zona de intervención (Lasarte y Usurbil) obteniéndose dos series temporales una correspondiente a la zona control y otra a la zona de intervención (Figura 65).

Línea 1: Evaluación de la exposición a contaminantes atmosféricos en aire

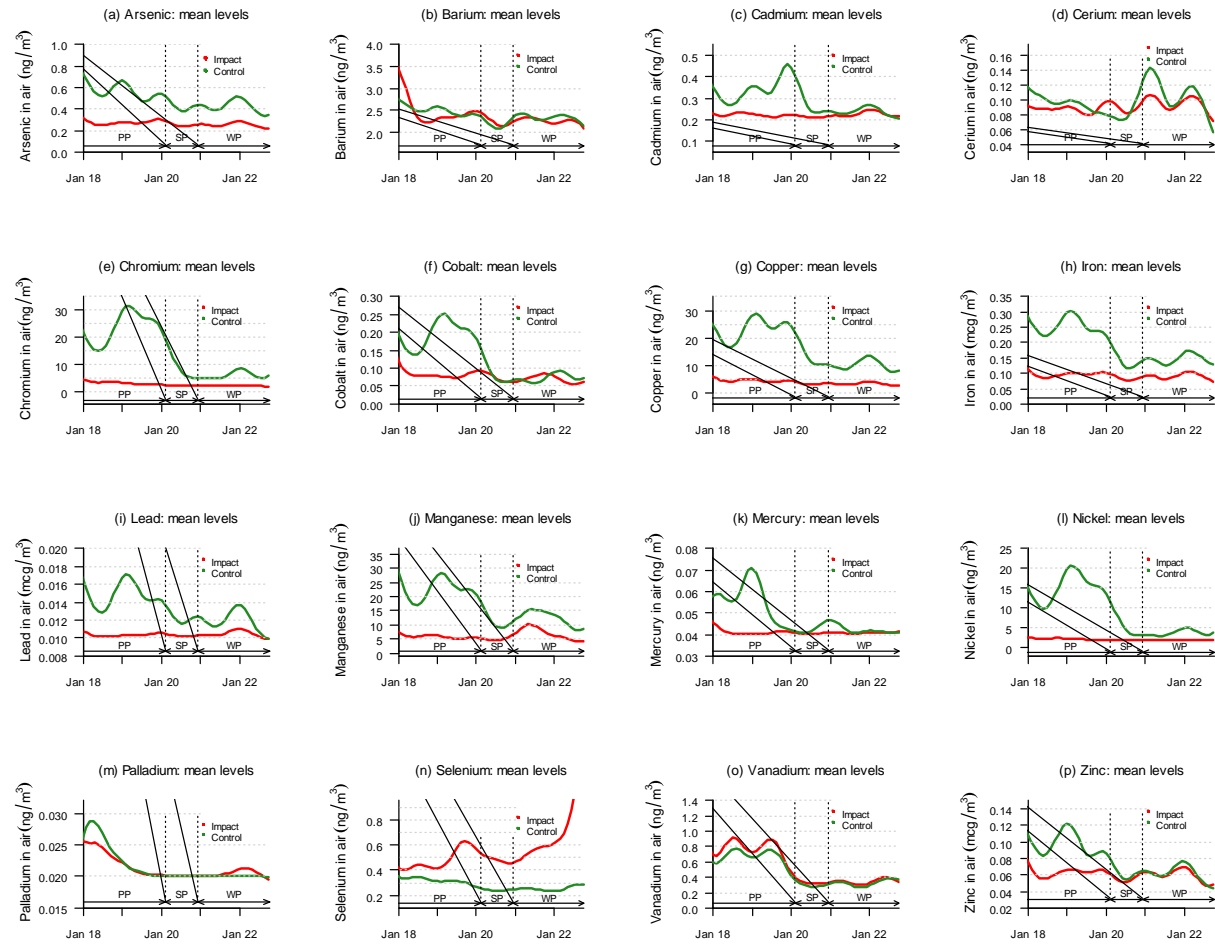


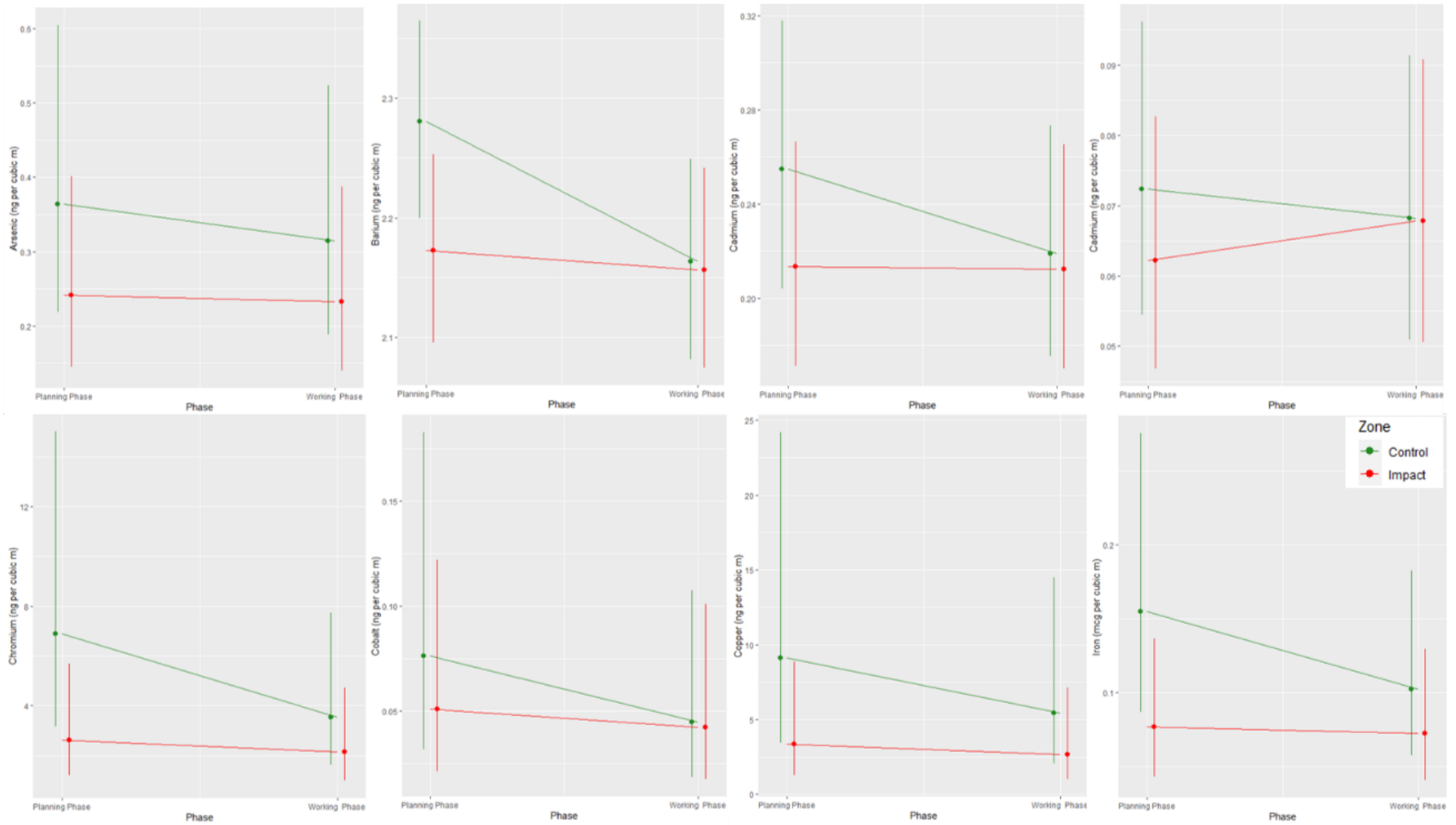
Figura 65. Tendencia temporal de los niveles de arsénico, bario, cadmio, cerio, cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, manganeso, mercurio, níquel, paladio, selenio, vanadio y zinc en las dos zonas de estudio (enero de 2018 a septiembre de 2022).

En el caso de los metales y no metales se observa una estacionalidad similar a la de $PM_{2.5}$ en la mayoría de ellos, aunque en algunos casos la tendencia puede diferir si se comparan entre ellos o con las $PM_{2.5}$. Esto podría estar relacionado con posibles variaciones a lo largo del tiempo en los procesos industriales asociados a los mismos. Los patrones para cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, manganeso, níquel y zinc son similares observándose un descenso en la zona control en el periodo de funcionamiento a pleno rendimiento de la PVECMG que puede ser explicado con las mismas razones que en partículas. El resto de elementos traza como vanadio, paladio, cerio y arsénico, en las dos zonas se comportan de forma similar, con la misma estacionalidad, aunque en el caso del Ar y Ce las concentraciones son más alta en la zona control.

El selenio es el único elemento que aumenta en la zona de intervención en comparación con la zona de control en el periodo de funcionamiento a pleno rendimiento de la planta. En este caso es necesario identificar la fuente de procedencia y si el aumento es atribuible al aumento de la emisión de una fuente ya existente antes de la puesta en marcha de la PVECMG.

Para evaluar el efecto de la intervención (la puesta en marcha de la PVECMG) en cada una de las áreas de estudio (intervención y control) se ha realizado el mismo procedimiento que el realizado para $PM_{2.5}$. La Figura 66 muestra los promedios de los elementos asociados a $PM_{2.5}$ en ambas zonas (intervención y control) en ambos periodos.

Línea 1: Evaluación de la exposición a contaminantes atmosféricos en aire



Línea 1: Evaluación de la exposición a contaminantes atmosféricos en aire

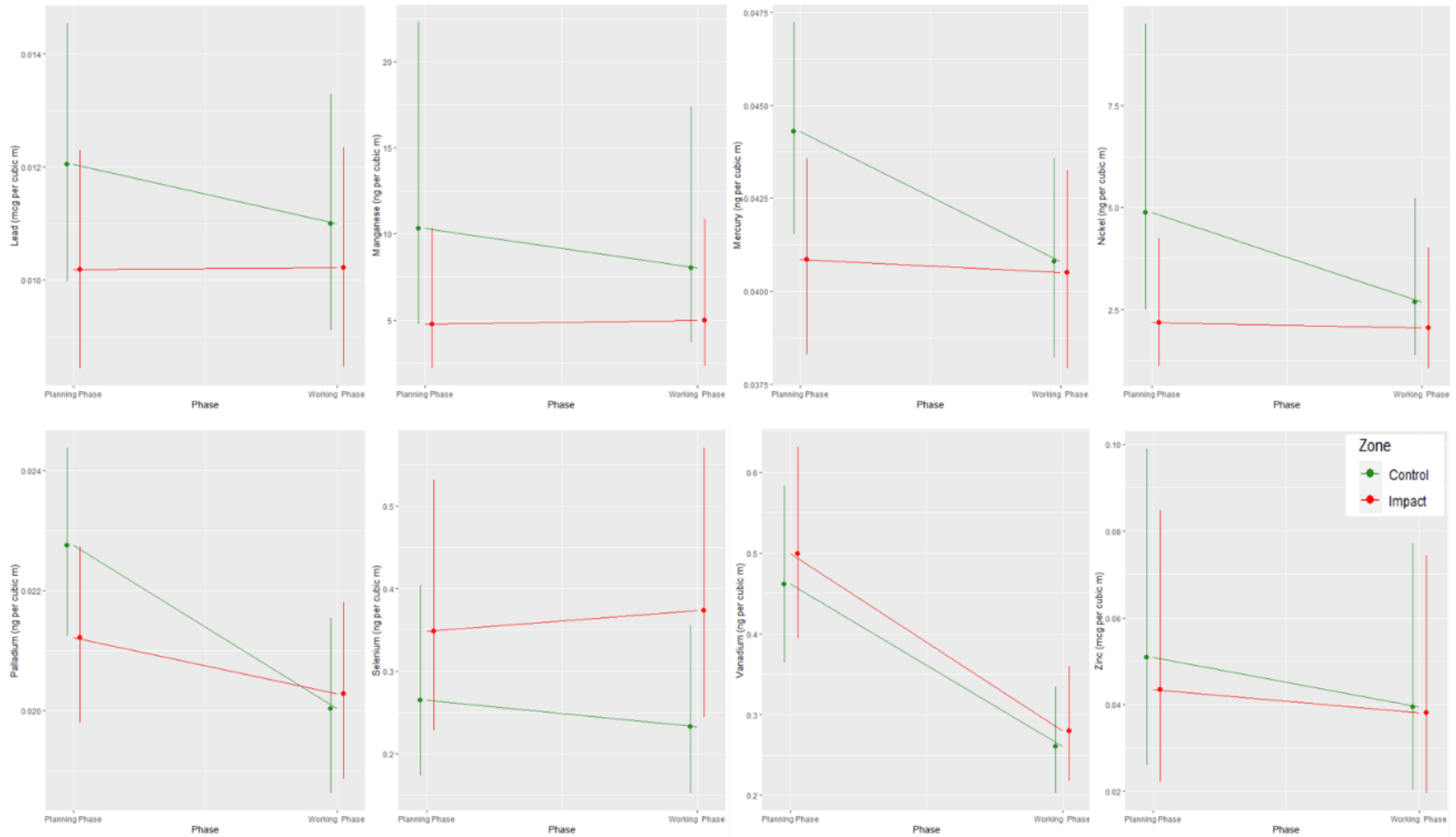


Figura 66. Promedio de los elementos asociados a $PM_{2.5}$ de la fase previa y fase de funcionamiento de cada zona.

Las estimaciones puntuales de los efectos BACI para cada uno de los elementos traza (Tabla 21) son casi todas negativas, lo que puede indicar que el contaminante disminuyó o aumentó en menor proporción entre los períodos en la zona de impacto en comparación con la zona de control, debido a que, la diferencia para cada uno de los elementos entre la zona de control y la zona de exposición es mayor después que antes de la intervención. El vanadio es el único elemento traza con estimación puntual positiva, aunque no significativa, comportándose igual en ambas zonas.

Tabla 21. Resultados del contraste estadístico, BACI para los elementos asociados a PM_{2.5}

Variable	Punto estimado	95% Límite inferior	95% Límite superior	df	F	p-valor
Arsenico (ng m ⁻³)	-0.04	-0.07	-0.02	(1, 3269.5)	154.792	<0.0001
Bario (ng m ⁻³)	-0.10	-0.10	-0.10	(1, 3320.6)	75.623	0.00599
Cadmio (ng m ⁻³)	-0.03	-0.04	-0.03	(1, 3409.4)	419.893	<0.0001
Cerio (ng m ⁻³)	-0.01	-0.01	-0.01	(1, 3222.9)	190.587	<0.0001
Cromo (ng m ⁻³)	-2.90	-6.33	-1.33	(1, 3365.7)	1.067.671	<0.0001
Cobalto (ng m ⁻³)	-0.02	-0.05	-0.01	(1, 3256.8)	641.999	<0.0001
Cobre (ng m ⁻³)	-3.01	-7.97	-1.13	(1, 3256.5)	548.905	<0.0001
Hierro (µg m ⁻³)	-0.05	-0.09	-0.03	(1, 3206.1)	1.405.044	<0.0001
Plomo (µg m ⁻³)	0.00	0.00	0.00	(1, 3394.3)	266.361	<0.0001
Manganeso (ng m ⁻³)	-2.52	-5.44	-1.17	(1, 3327.2)	604.556	<0.0001
Mercurio (ng m ⁻³)	0.00	0.00	0.00	(1, 2802.3)	276.196	<0.0001
Níquel (ng m ⁻³)	-2.08	-4.05	-1.06	(1, 4416.1)	1.665.621	<0.0001
Paladio (ng m ⁻³)	0.00	0.00	0.00	(1, 4419.3)	572.464	<0.0001
Selenio (ng m ⁻³)	-0.06	-0.09	-0.04	(1, 3342.9)	369.754	<0.0001
Vanadio (ng m ⁻³)	0.02	0.01	0.02	(1, 3107.84)	0.1101	0.74006
Zinc (µg m ⁻³)	-0.01	-0.01	0.00	(1, 3253.7)	84.503	0.00368

Durante el período de estudio se produjeron dos intervenciones (la llamada “intervención de níquel” en la zona control y la puesta en marcha de la PVECMG en la zona de intervención), lo que dificulta atribuir nuestras estimaciones únicamente a la PVECMG. Para poder responder a la pregunta *¿A qué intervención podemos atribuir los patrones observados?* se plantean dos hipótesis o escenarios para intentar explicar las series temporales de níquel, cobre, hierro, cobalto, manganeso y posiblemente otros contaminantes con patrón similar. Una primera hipótesis supone que la intervención realizada afectó solo a la zona control y no a la zona de exposición. Por lo tanto, el efecto negativo BACI (disminución de los niveles observados para el níquel, cobre, hierro, cobalto, manganeso, etc.), debería ser atribuido a la intervención realizada en las dos empresas ubicadas en la zona control, no afectando a la calidad del aire en relación a estos contaminantes en la zona de exposición evidenciado mediante la línea prácticamente horizontal en ambos periodos. Sin embargo, si la intervención realizada afectó a ambas zonas deberíamos suponer que la PVECMG podría también haber influido en el aumento de níquel, cobre, hierro, cobalto, manganeso, etc., en ambas zonas. En este caso, el

efecto negativo del BACI en ambas zonas debería atribuirse a la combinación de las dos intervenciones, aunque la disminución del níquel debería de haber sido más notoria en la zona control. Sin embargo, la disminución del níquel no se ha observado en la zona de exposición y sólo se ha observado en la zona control. Por ello, el primer escenario es el más plausible. Dado que las dos zonas tienen comportamientos diferentes en términos de exposición a contaminantes del aire para todos los compuestos excepto para el vanadio, la Dirección de Gestión Ambiental del Gobierno Vasco realizó un estudio para identificar el origen de las emisiones de níquel. Inicialmente se identificó una empresa como posible fuente, pero la intervención realizada para reducir las emisiones de Ni solo disminuyeron ligeramente el nivel de emisión. Por ello, se amplió el estudio a municipios colindantes para identificar otras posibles fuentes. De esta forma se identificó una segunda empresa como posible fuente de emisión y se realizó otra intervención para reducir las emisiones de este contaminante. En consecuencia, los niveles de níquel disminuyeron considerablemente. Los niveles de níquel medidos en un captador fijo situados a 2 km de estas dos empresas no identificaron niveles altos de níquel ni antes ni durante las intervenciones en ambas empresas. Por lo tanto, es poco probable que la intervención pudiera afectar a la zona de exposición situada a 26 km de distancia.

5.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

En la Tabla 14 se muestran los valores máximos de la concentración de HAPs asociados a $PM_{2.5}$ en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG. Superaron el valor máximo de la fase previa el acenafteno, el fluoreno, el benzo(g,h,i)perileno y el indeno(1,2,3-c,d)pireno en Lasarte; el fluoranteno, el pireno, el benzo(a)antraceno y el benzo(k)fluoranteno en Usurbil; y el naftaleno, el acenafteno, el benzo(a)antraceno, el benzo(b)fluoranteno, el benzo(k)fluoranteno, el benzo(a)pireno, el dibenzo(a,h)antraceno, el benzo(g,h,i)perileno y el indeno(1,2,3-c,d)pireno en Urretxu.

En las Figuras 67-82, se puede observar que, tanto durante el periodo previo a la puesta en marcha de la PVECMG, como en el periodo posterior, en primavera y verano los niveles fueron más bajos que en otoño e invierno.

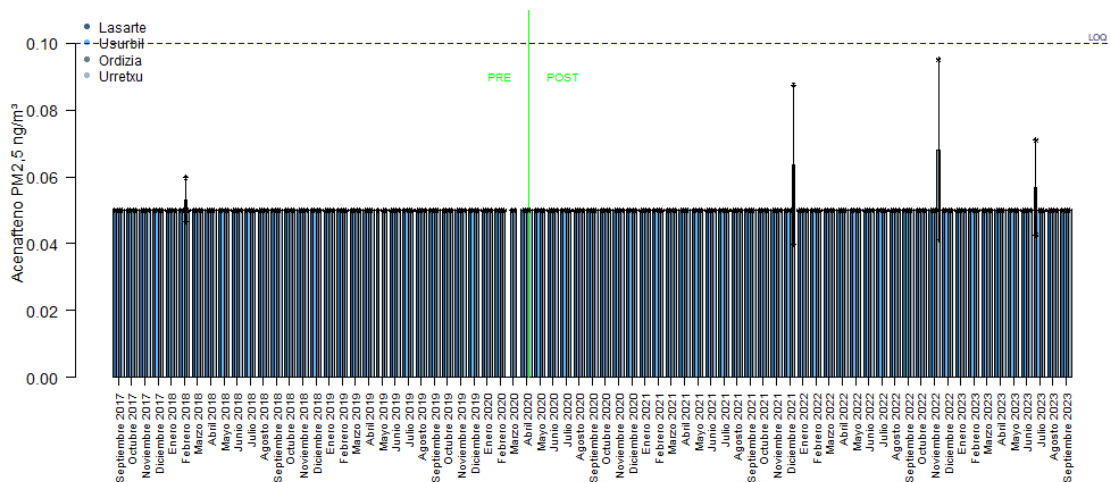


Figura 67. Concentración de acenafteño en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

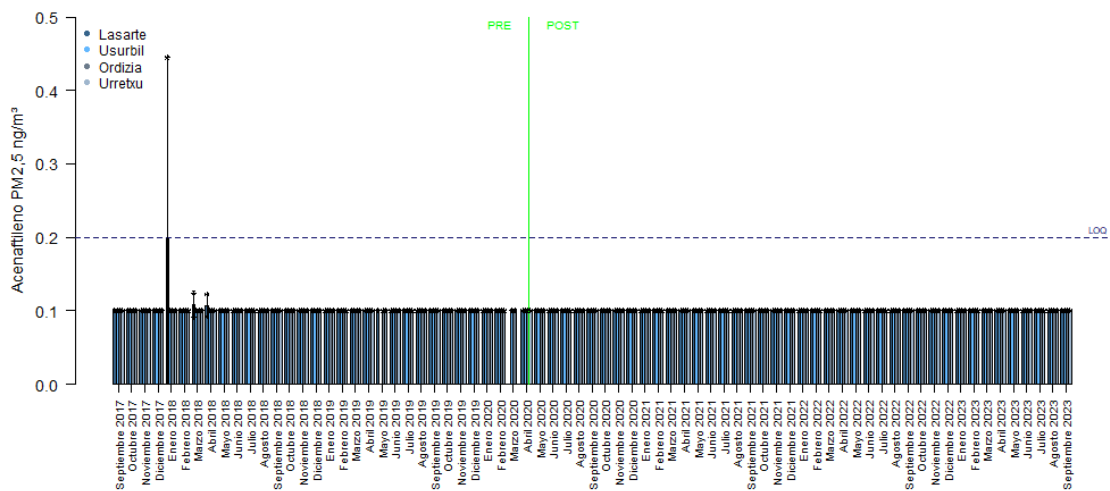


Figura 68. Concentración de acenafteño en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

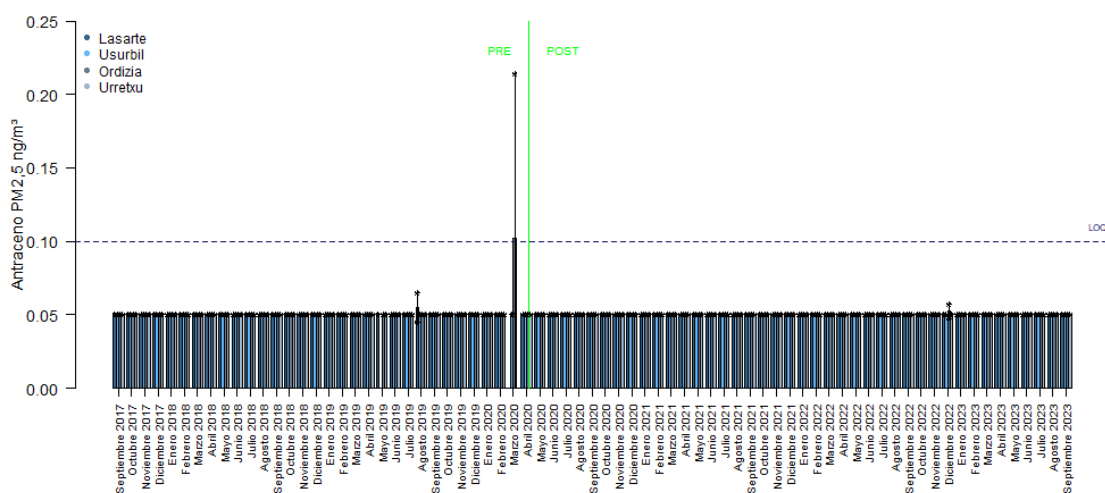


Figura 69. Concentración de antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

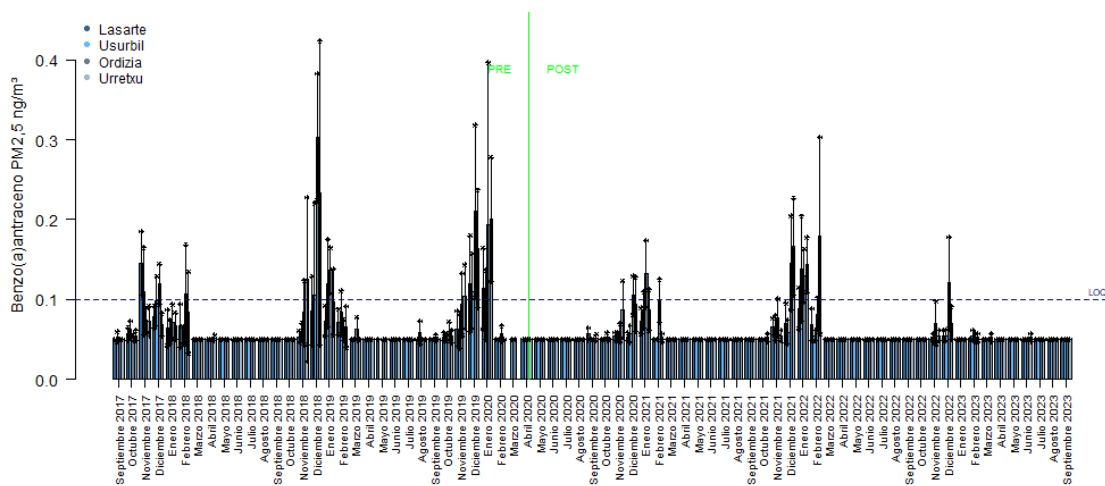


Figura 70. Concentración de benzo(a)antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

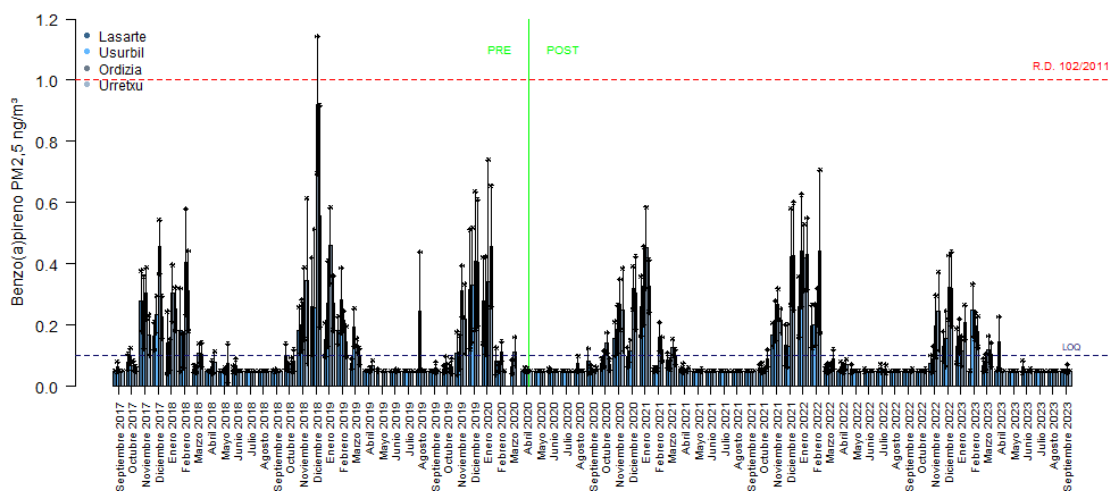


Figura 71. Concentración de benzo(a)pireno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

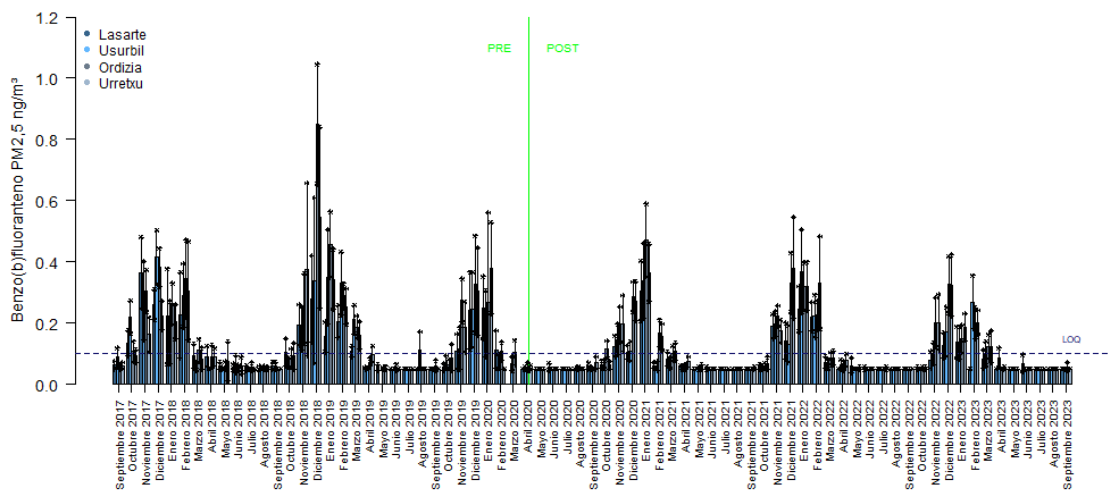


Figura 72. Concentración de benzo(b)fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

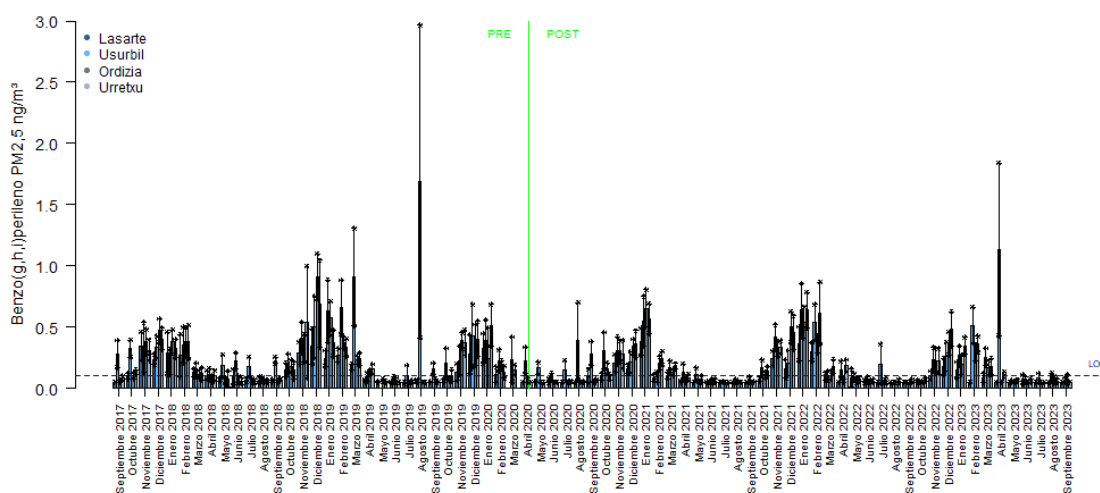


Figura 73. Concentración de benzo(g,h,i)perileno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

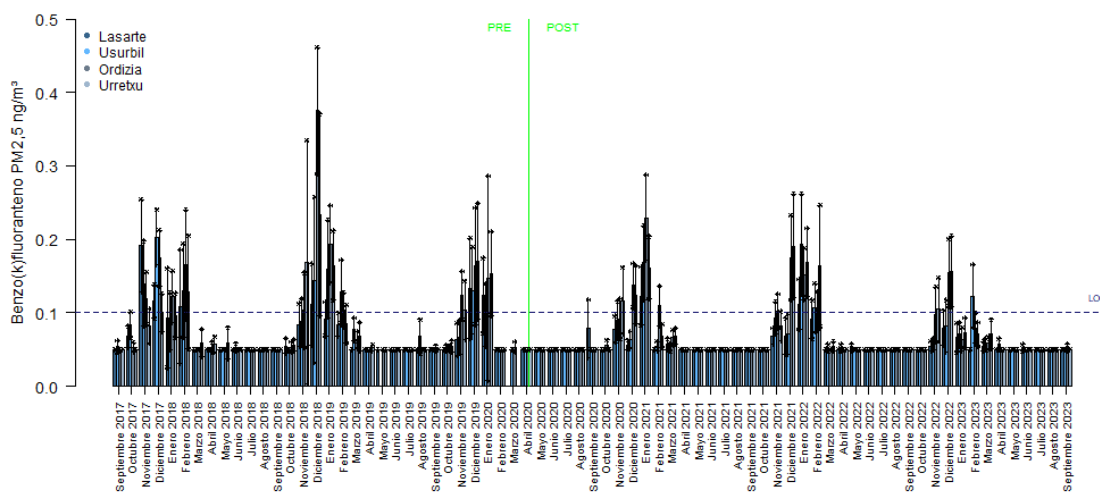


Figura 74. Concentración de benzo(k)fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

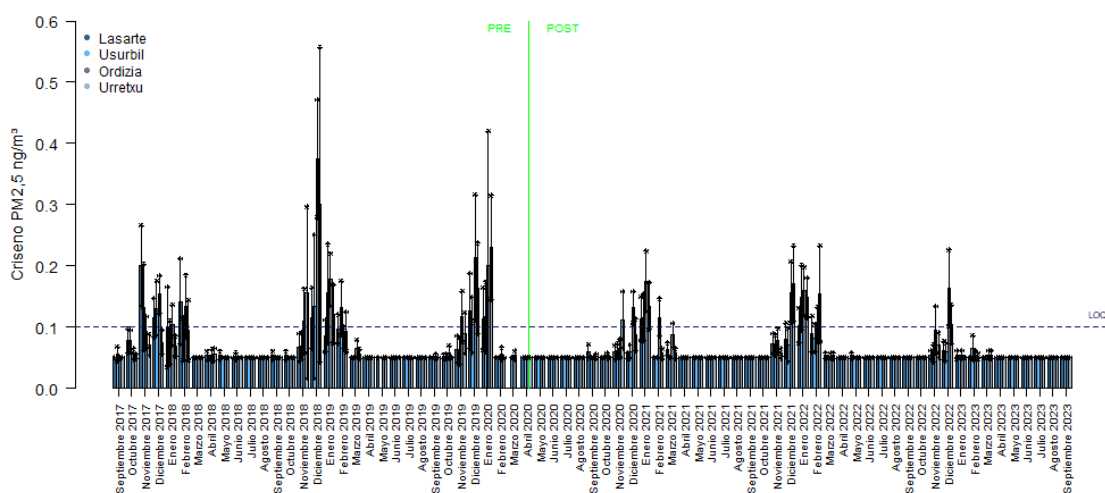


Figura 75. Concentración de criseno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

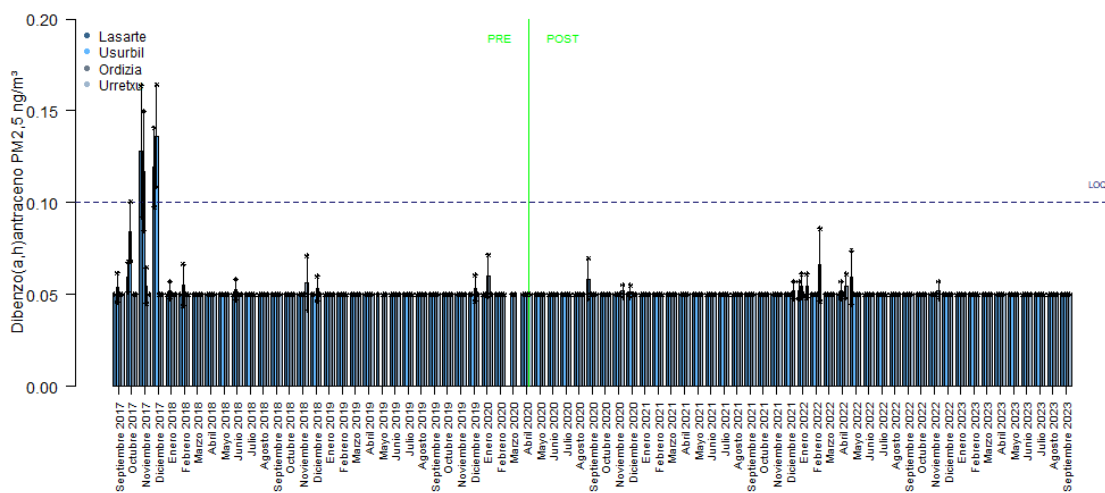


Figura 76. Concentración de dibenzo(a,h)antraceno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

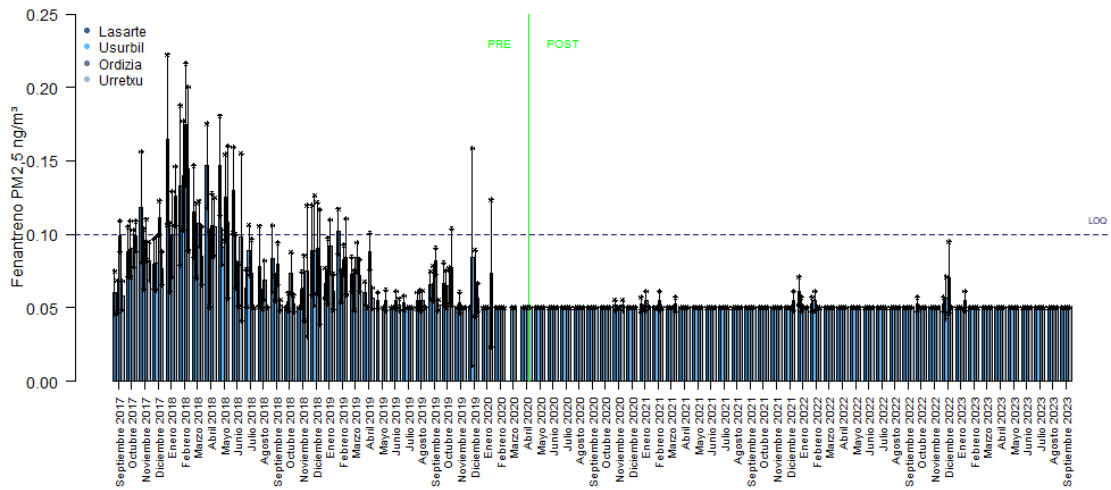


Figura 77. Concentración de fenantreno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

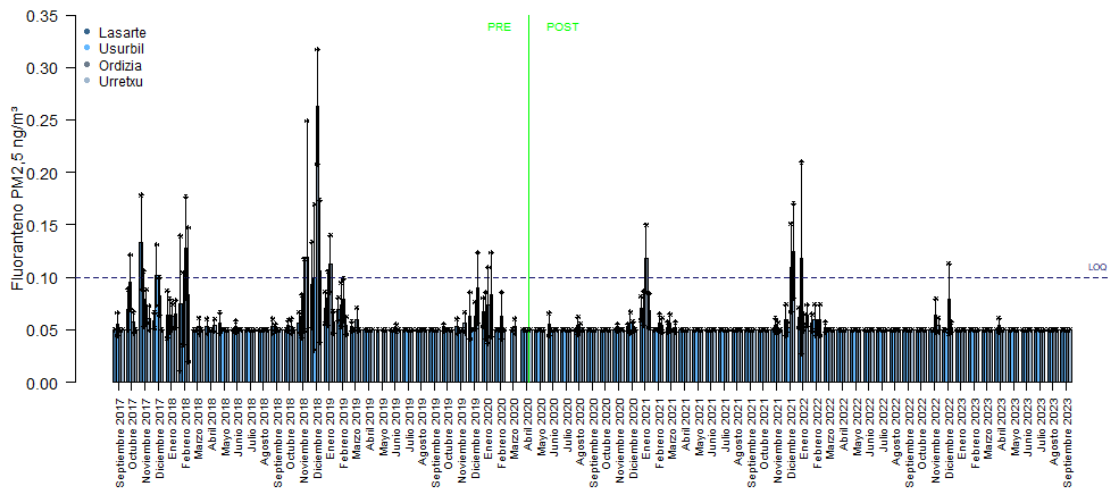


Figura 78. Concentración de fluoranteno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

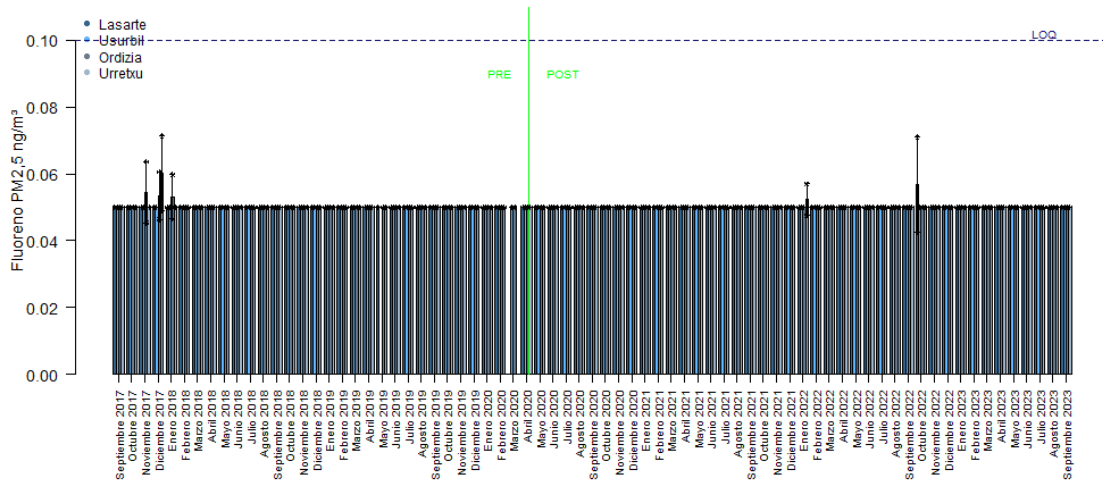


Figura 79. Concentración de fluoreno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

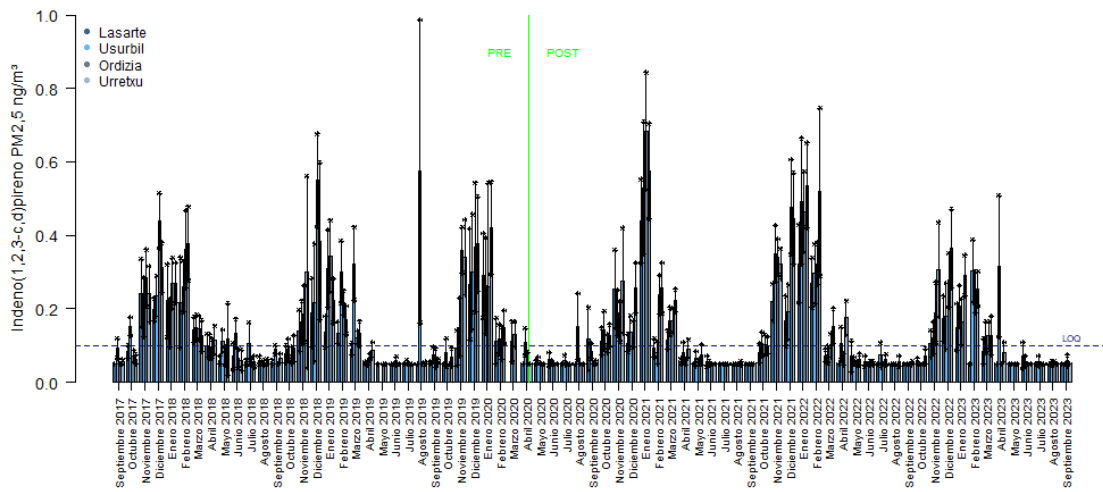


Figura 80. Concentración de indeno(1,2,3-c,d)pireno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

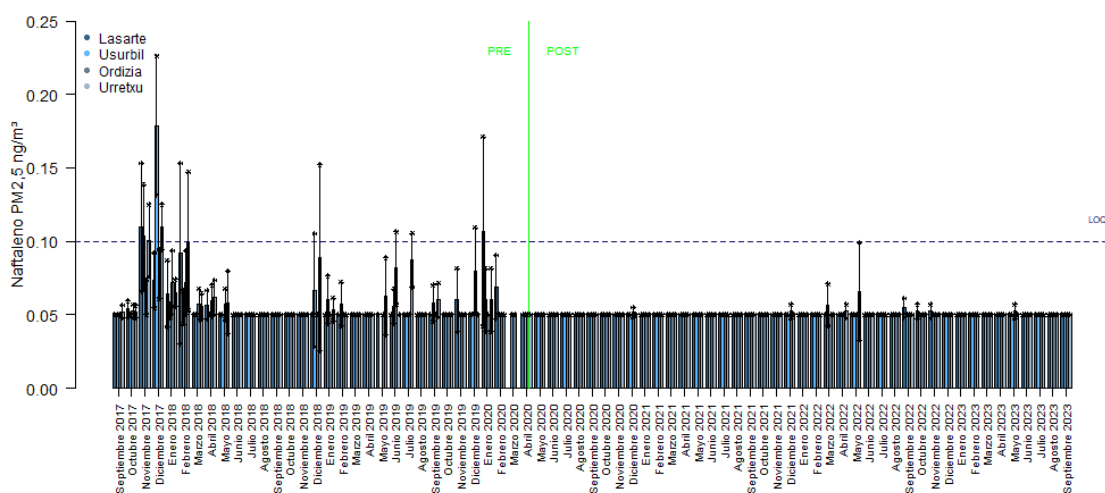


Figura 81. Concentración de naftaleno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

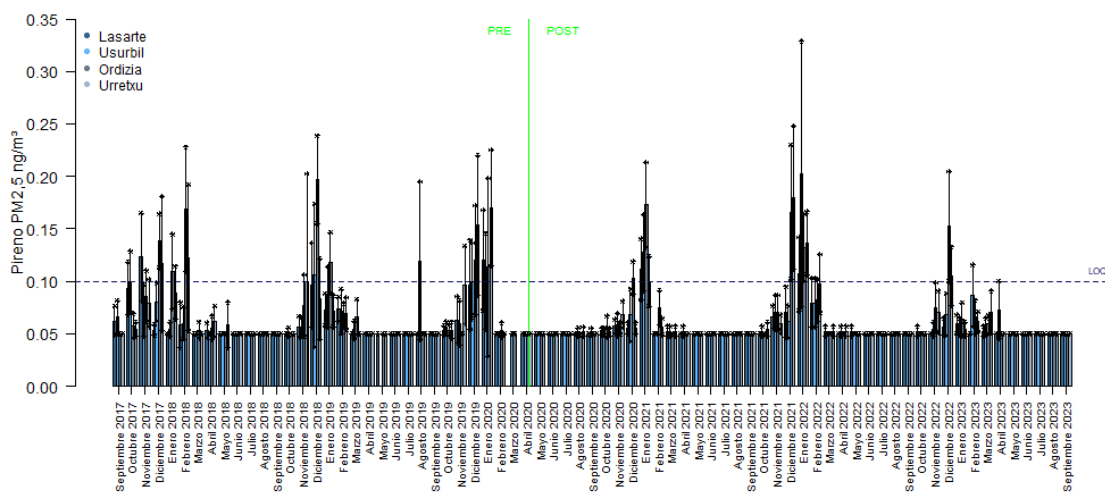


Figura 82. Concentración de pireno en aire (ng/m^3) durante el periodo septiembre 2017-septiembre 2023.

Cuando se comparan los valores medios de HAPs asociados a $\text{PM}_{2.5}$ en el periodo previo y posterior a la puesta en marcha de la PVECMG (Tabla 15), se observa un descenso en la fase posterior a la puesta en funcionamiento de la PVEVMG.

Los resultados del porcentaje de HAPs asociados a PM_{2.5} (Tabla 19) indican que en Urretxu (zona control), la suma de HAPs ha disminuido en comparación con el periodo del estudio previo.

En general, el porcentaje de contaminantes asociados a PM_{2.5} ha disminuido en Lasarte y en la zona control (Ordizia y Urretxu) en el periodo posterior en comparación con el periodo previo al estudio.

5.4. PCDD/Fs y PCBs

En el periodo previo a la puesta en marcha los PCDD/Fs y PCBs solo se captaron de forma activa, por lo que para la comparativa del periodo previo con el periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG se utilizarán únicamente las determinaciones de PCDD/Fs y dl-PCBs recogidas de forma activa.

Las Figuras 83-86 muestra las concentraciones de PCDD/Fs y dl-PCBs en la zona control (Urretxu) y la zona expuesta (Usurbil) en todo el periodo de estudio (septiembre 2017-septiembre 2023). Se puede observar que en general los valores de la fase posterior a la puesta en marcha de la PVECMG han sido menores.

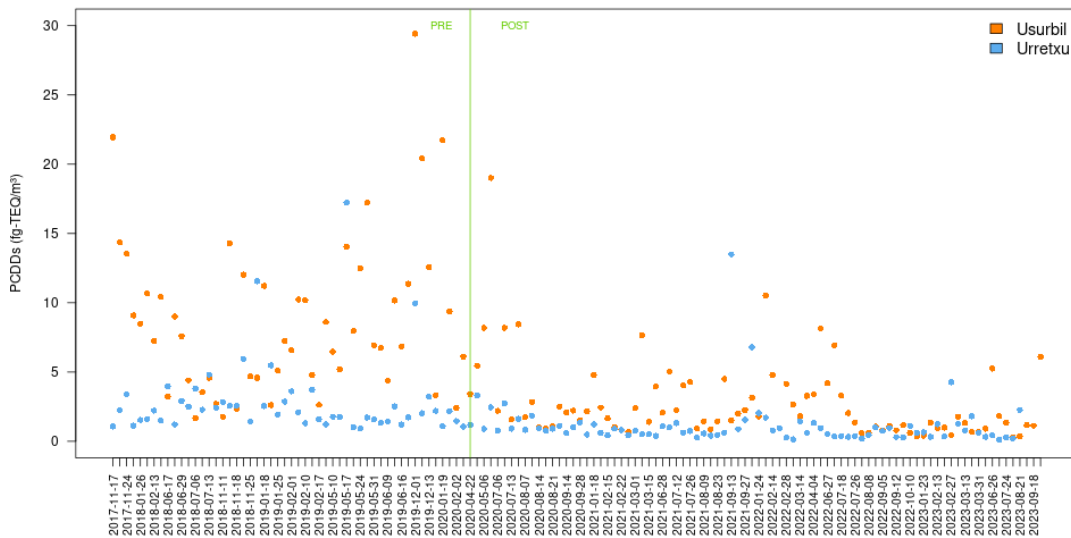


Figura 83. Serie temporal de la suma de PCDDs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).

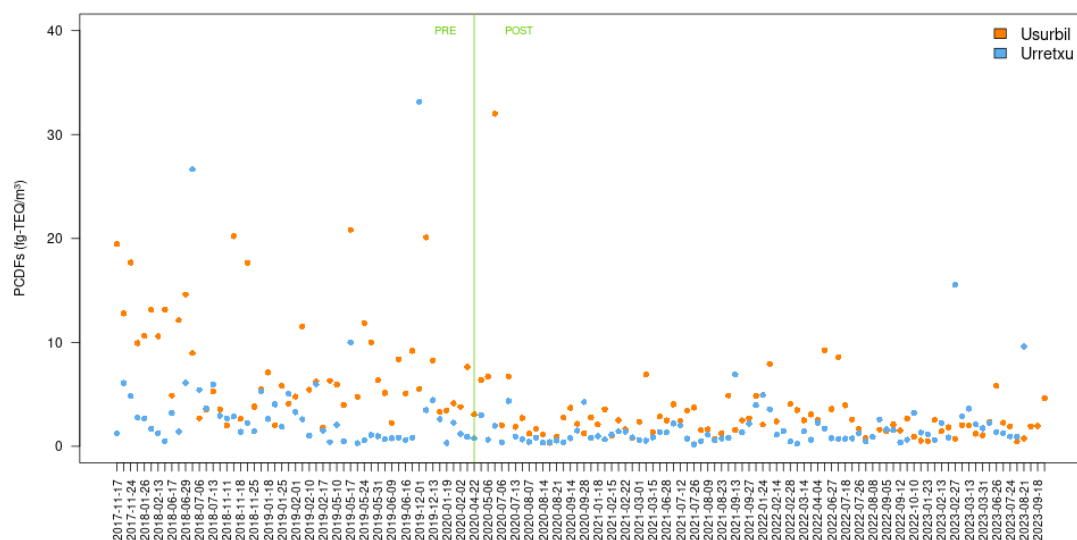


Figura 84. Serie temporal de la suma de PCDFs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).

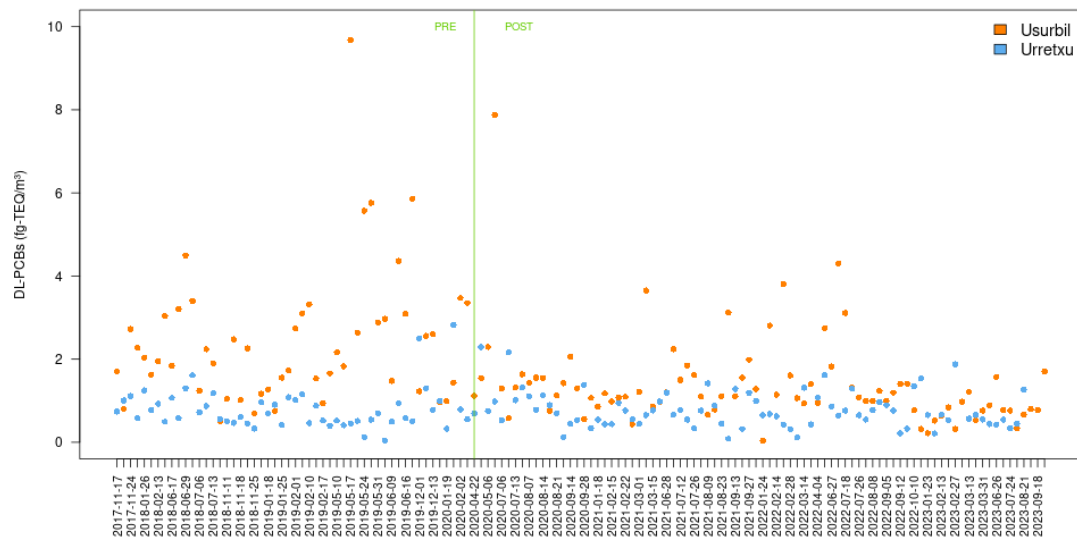


Figura 85. Serie temporal de la suma de dl-PCBs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).

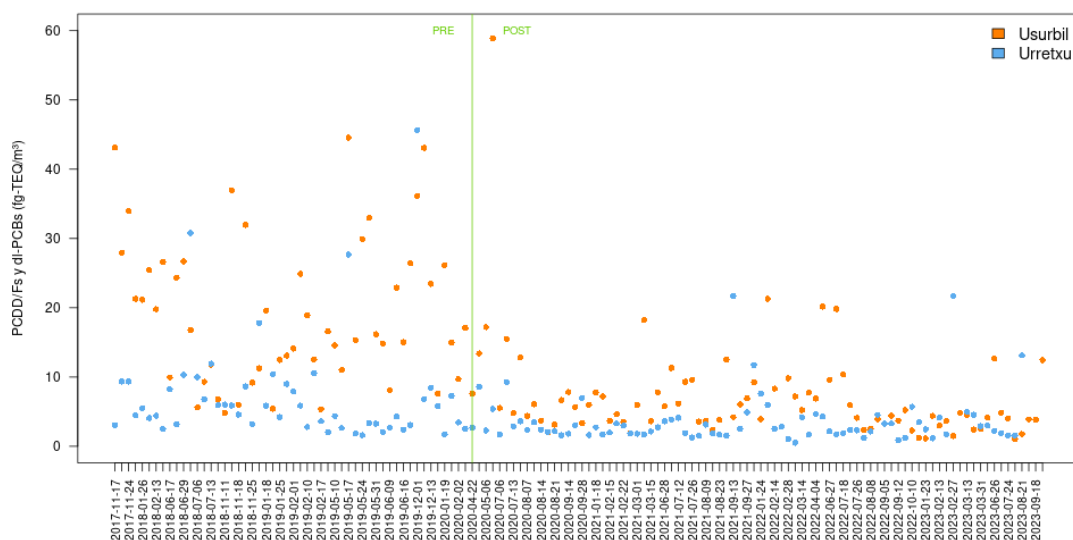


Figura 86. Serie temporal de la suma de PCDD/Fs y dl-PCBs en el periodo septiembre 2017-septiembre 2023 en Urretxu (azul) y Usurbil (naranja).

En la Tabla 22 se recogen los valores máximos, mínimos, medias (IC95%) y medias geométricas (MG) (IC95%) de los PCDD/Fs y dl-PCB (fg TEQ/m³) de todo el periodo de estudio. Los valores significativamente mayores se señalan en naranja y los menores en verde. Se ha detectado una disminución de los equivalentes tóxicos (fg TEQ/m³) de PCDD/Fs en el periodo posterior en comparación con el periodo previo a la puesta en marcha de la PVECMG, tanto en la zona expuesta (periodo previo; MG (IC95%): 14.10 (12.12; 16.42) fg TEQ/m³ vs periodo posterior 4.13 (3.48; 4.90) fg TEQ/m³) como en la zona control (periodo previo; MG (IC95%): 4.67 (3.77; 5.80) fg TEQ/m³ vs periodo posterior 2.04 (1.74; 2.40) fg TEQ/m³). En cuanto a los dl-PCBs, también se ha detectado una disminución en la zona expuesta (periodo previo; MG (IC95): 1.95 (1.69; 2.23) fg TEQ/m³ vs periodo posterior 1.11 (0.96; 1.29) fg TEQ/m³). La suma de los PCDD/Fs y dl-PCBs ha sido inferior en la fase posterior a la puesta en marcha de la PVECMG que en la fase previa tanto en la zona expuesta (periodo previo; MG (IC95%): 16.34 (14.17; 18.86) fg TEQ/m³ vs periodo posterior 5.35 (4.58; 6.26) fg TEQ/m³) como en la zona control (periodo previo; MG (IC95%): 5.46 (4.46; 6.70) fg TEQ/m³ vs periodo posterior 2.79 (2.41; 3.22) fg TEQ/m³).

Comparando las dos zonas de estudio, tal y como se observó en el estudio epidemiológico previo, los niveles de Usurbil siguen siendo mayores que los de Urretxu en el periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG (MG (IC95%): 5.35 (4.58; 6.26) fg TEQ/m³ en Usurbil vs. 2.79 (2.41; 3.22) fg TEQ/m³ en Urretxu).

6. CONCLUSIONES

El presente estudio sobre la evaluación de la calidad del aire ofrece información detallada de la situación durante los primeros años tras la puesta en marcha de la PVECMG (periodo junio 2020-septiembre 2023) en la zona de influencia de la planta y de la zona control, alejada de la PVECMG.

Los niveles medios de $PM_{2.5}$ en el periodo analizado fueron ligeramente mayores en la zona control (Ordizia y Urretxu) que en la zona de exposición (Lasarte y Usurbil), siendo en todos los municipios inferiores al límite legal ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por el RD 102/2011 a partir del 01/01/2020, pero superiores al recomendado por la Organización Mundial de la Salud, de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta el 2021 y de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a partir del 2021.

Los niveles de As, Cd, Ni y Pb estuvieron por debajo de los límites establecidos en el R.D. 102/2011. Los niveles de Cr (VI) fueron también menores que el límite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ recomendado por la Administración para la seguridad y salud laborales de los Estados Unidos (OSHA, 2009), y también inferiores al límite más restrictivo en Europa de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido en Francia (ANSES, 2017) y en Holanda (MinSZW, 2016). Los niveles medios de benzo(a)pireno, el único HAP reglamentado, estuvieron por debajo del límite establecido en los 4 municipios de estudio.

Los niveles de PCDD/Fs y PCBs, medidos de forma activa y pasiva han sido más altas en la zona expuesta que en la zona control. Los niveles de las captaciones pasivas superan significativamente los niveles medios obtenidos mediante captaciones activas.

Se ha observado una estacionalidad en el caso de los HAPs y PCDD/Fs, con valores superiores en otoño-invierno.

Cuando se comparan los valores obtenidos en el periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG con los valores obtenidos en el periodo previo, se observa un descenso general de los niveles de $PM_{2.5}$, elementos-traza y HAPs en la fase posterior en los 4 municipios de estudio.

En cuanto a PCDD/Fs y dl-PCBs medidos de forma activa se observa una disminución de los niveles en ambas zonas en la fase posterior a la puesta en marcha de la PVECMG, siendo esta disminución más acentuada en la zona expuesta. Comparando las zonas de estudio, tal y como se observó en el estudio epidemiológico previo, los niveles de Usurbil siguen siendo mayores que los de Urretxu en el periodo posterior a la puesta en marcha de la PVECMG.

BIBLIOGRAFIA

- Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25: 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- Aittola J, Paasivirta J, Vattulainen A. 1992. Measurements of organochloro compounds at a metal reclamation plant. *Organohalogen Compound*, 9: 9–12.
- Ali MU, Liu G, Yousaf B, Ullah H, Abbas Q, Munir MAM. 2019. A systematic review on global pollution status of particulate matter-associated potential toxic elements and health perspectives in urban environment. *Environmental geochemistry and health*, 41(3): 1131-1162.
- Almeida SM, Manousakas M, Diapouli E, Kertesz Z, Samek L, Hristova E, Segal K, Padilla Alvarez R, Belis CA, Eleftheriadis K, IAEA European Region Study GROUP. 2020. Ambient particulate matter source apportionment using receptor modelling in European and Central Asia urban areas. *Environmental Pollution*, 266: 115199.
- Antunes P, Viana P, Vinhas T, Rivera J, Gaspar EM. 2012. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. *Chemosphere*, 88(11): 1332-1339.
- Argos M, Kalra T, Rathouz PJ, Chen Y, Pierce B, Parvez F, Islam T, Ahmed A, Rabikuz-Zaman M, Hasan R, Sarwar G, Slavkovich V, van Geen A, Graziano J, Ahsan, H. 2010. Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): a prospective cohort study. *The Lancet*, 376(9737): 252-258.
- Badia JH, Ramírez E, Bringué R, Cunill F, Delgado J. 2021. New octane booster molecules for modern gasoline composition. *Energy & Fuels*, 35(14): 10949-10997.
- Barregard L, Fabricius-Lagging E, Lundh T, Mölne J, Wallin M, Olausson M, Modigh C, Sallsten, G. (2010). Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of living kidney donors: Impact of different exposure sources. *Environmental research*, 110(1): 47-54.
- Beelen R, Hoek G, van Den Brandt PA, Goldbohm RA, Fischer P, Schouten LJ, Jerrett M, Hughes E, Armstrong B, Brunekreef B. 2008. Long-term effects of traffic-related air pollution on mortality in a Dutch cohort (NLCS-AIR study). *Environmental health perspectives*, 116(2): 196-202.
- Briffa J, Sinagra E, Blundell R. 2020. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9).
- Burnett RT, Pope III CA, Ezzati M, Olives C, Lim SS, Mehta S, Shin HS, Singh G, Hubbell B, Brauer M, Anderson HR, Smith KR, Balmes JR, Bruce NG, Kan H, Laden F, Prüss-Ustün A, Turner MC, Gapstur SM, Diver WR, Cohen A. 2014. An integrated risk function for estimating the global burden of disease attributable to ambient fine particulate matter exposure. *Environmental health perspectives*, 122(4): 397-403.

- Centeno JA, Tchounwou PB, Patlolla AK, Mullick FG, Murakata L, Meza E, Todorov T, Longfellow D, Yedjou C. G. 2006. Environmental pathology and health effects of arsenic poisoning. *Managing arsenic in the environment: from soil to human health*, 311-327.
- Chang MB, Jen CH, Wu HT, Lin HY. 2003. Investigation on the emission factors and removal efficiencies of heavy metals from MSW incinerators in Taiwan. *Waste management & research*, 21(3): 218-224.
- Directiva 94/67/CE del Consejo, de 16 de diciembre de 1994, relativa a la incineración de residuos peligrosos. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1994-82295>.
- Duda-Chodak A, Blaszczyk U. 2008. The impact of nickel on human health. *Journal of Elementology*, 13(4): 685-693.
- EEA. 2017. European Environment Agency. Air quality in Europe — 2017 report. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>
- EEA. European Environment Agency. 2018. Unequal exposure and unequal impacts: Social vulnerability to air pollution, noise and extreme temperatures in Europe — 2018 report. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/publications/unequal-exposure-and-unequal-impacts>
- EEA. European Environment Agency. 2023a. Air quality in Europe — 2023 report. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2023>
- EEA. European Environment Agency. 2023b. European city air quality viewer. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/urban-air-quality/european-city-air-quality-viewer>
- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). 2018. Scientific Opinion on the risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *EFSA Journal*, 16(11):5333, 331 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5333>.
- EPA. Environmental Protection Agency. 1987. EPA Contract Laboratory Program: Statement of Work for Organic Analysis. Washington, DC: EPA.
- EPA. Environmental Protection Agency. 1997. Standards of performance for new stationary sources and emission guidelines for existing sources: Hospital/medical/infectious waste incinerators; Final rule. *Fed Regist* 62:48348.
- Erickson MD. 1997. *Analytical Chemistry of PCBs* (2nd ed.). Routledge. <https://doi.org/10.1201/9781315137452>
- European Commission. 2017. Special Eurobarometer 468: Attitudes of European citizens towards the environment. Disponible en: http://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2156_88_1_468_ENG

- Gworek B, Hajduk A, Koda E, Grochowalski A, Jeske A. 2013. Influence of a municipal waste landfill on the spatial distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDDs/Fs) in the natural environment. *Chemosphere*, 92(7): 753-759.
- Hou S, Zheng N, Tang L, Ji X, Li Y, Hua X. 2019. Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018. *Environment international*, 128: 430-437.
- Hutzinger OS, Safe ZV. 1974. *The Chemistry of PCBs*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- IARC. Complete List of Agents evaluated and their classification. Consultado en junio de 2023. Disponible en: <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>.
- Jan AT, Azam M, Siddiqui K, Ali A, Choi I, Haq QMR. 2015. Heavy metals and human health: mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. *International journal of molecular sciences*, 16(12): 29592-29630.
- Järup L, Åkesson A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and applied pharmacology*, 238(3): 201-208.
- Jeno JGA, Rathna R, Nakkeeran E. 2021. Biological Implications of Dioxins/Furans Bioaccumulation in Ecosystems. *Environmental Pollution and Remediation*, 395-420.
- Johansson Ch, Norman M, Burman L. 2008. Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43: 4681-4688. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.024>.
- Kaleka AS, Thind SK. 2020. Dioxins and Dioxin-like Compounds (DLCs). In: Sharma A, Kumar M (eds) *Pollutants and Protectants: Evaluation and Assessment Techniques*. I K International Publishing House Pvt. Ltd, pp 75–97.
- Karagas MR, Choi AL, Oken E, Horvat M, Schoeny R, Kamai E, Cowell W, Grandjean P, Korrick S. 2012. Evidence on the human health effects of low-level methylmercury exposure. *Environmental health perspectives*, 120(6), 799-806.
- Karagulian F, Van Dingenen R, Belis CA, Janssens Maenhout G, Crippa M, Guizzardi D, Dentener F. 2017. Attribution of anthropogenic PM_{2.5} to emission sources. A global analysis of source-receptor model results and measured source-apportionment data. European Commission JRC Technical Reports.
- Krewski D, Jerrett M, Burnett RT, Ma R, Hughes E, Shi Y, et al. 2009. Extended follow-up and spatial analysis of the American Cancer Society study linking particulate air pollution and mortality (Vol. 140). Boston, MA: Health Effects Institute.
- Lahl U. 1993. Sintering plants of steel industry—The most important thermal PCDD/CDF source in industrialized regions. *Organohalogen Compound*, 11: 311–314.
- Lahl U. 1994. Sintering plants of steel industry—PCDD/F emission status and perspectives. *Chemosphere*, 29: 1939–1945.

- Lakovides M, Iakovides G, Stephanou EG. 2021. Atmospheric particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes, hopanes, steranes and trace metals: PM_{2.5} source identification, individual and cumulative multi-pathway lifetime cancer risk assessment in the urban environment. *Science of the Total Environment*, 752: 141834.
- Lertxundi A, Martinez MD, Ayerdi M, Alvarez J, Ibarluzea JM. 2010. Air quality assessment in urban areas of Gipuzkoa (Spain). *Gaceta Sanitaria*, 24(3): 187-192.
- Lexen K, De Wit C, Jansson B, Kjeller LO, Kulp SE, Ljung K, Söderstrom G, Rappe C. 1993. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran levels and patterns in samples from different Swedish industries analyzed within the Swedish dioxin survey. *Chemosphere*, 27:163–170.
- McCarthy S, Braddock DC, Wilton-Ely JD. 2021. Strategies for sustainable palladium catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 442: 213925.
- NATO/CCMS, 1988. Scientific basis for the development of international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for the complex mixtures of dioxins and related compounds. Washington DC: North Atlantic Treaty Organization/Committee on Challenges of Modern Society.
- OMS. 2019. Environmental health inequalities in Europe. Second assessment report, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen. Disponible en: <https://www.who.int/europe/publications/i/item/9789289054157>
- OMS. 2023. Contaminación del aire ambiente (exterior). Disponible en: [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- Pascal M, Falq G, Wagner V, Chatignoux E, Corso M, Blanchard M, Host S, Pascal L, Larrieu S. 2014. Short-term impacts of particulate matter (PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}) on mortality in nine French cities. *Atmospheric Environment*, 95: 175-184.
- Patel AB, Shaikh S, Jain KR, Desai C, Madamwar D. 2020. Polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, toxicity, and remediation approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11: 562813.
- Pope CA, Ezzati M, Cannon JB, Allen RT, Jerrett M, Burnett RT. 2018. Mortality risk and PM_{2.5} air pollution in the USA: an analysis of a national prospective cohort. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 11: 245-252.
- Quansah R, Armah FA, Essumang DK, Luginaah I, Clarke E, Marfoh K, Cobbina SJ, Nketiah-Amponsah E, Namujju PB, Obiri S, Dzodzomenyo M. 2015. Association of arsenic with adverse pregnancy outcomes/infant mortality: a systematic review and meta-analysis. *Environmental health perspectives*, 123(5): 412-421.
- Querol X, Viana M, Alastuey A, Amato F, Moreno T, Castillo S, Pey J, de la Rosa J, Sánchez de la Campa A, Artíñano B, Salvador P, García Dos Santos S, Fernández-Patier R, Moreno-Grau S, Negral L, Minguillón MC, Monfort E, Gil JI, Inza A, Ortega LA, Santamaría JM, Zabalza J. 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*, 41: 7219-7231.

- Querol X, Alastuey A, Moreno T, Viana MM, Castillo S, Pey J, et al. 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*, 42(17): 3964-3979.
- Rappe C, Kjeller L, Kulp S, deWit C, Hasselsten I, Palm O. 1991. Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. *Chemosphere*, 23: 1629–1636.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Ministerio de la Presidencia. Publicado en BOE núm. 25 de 29 de enero de 2011. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-1645>
- Sakshi, Haritash AK, 2020. A comprehensive review of metabolic and genomic aspects of PAH-degradation. *Archives of Microbiology*, 202: 2033–2058. <https://doi.org/10.1007/s00203-020-01929-5>.
- Saraga D, Maggos T, Degrendele C, Klánová J, Horvat M, Kocman D, Kanduc T, Garcia Dos Santos S, Franco R, Morillo Gómez P, Manousakas M, Bairachtari K, Eleftheriadis K, Kermenidou M, Karakitsios S, Gotti A, Sarigiannis D. 2021. Multi-city comparative PM2.5 source apportionment for fifteen sites in Europe: The ICARUS project. *Science of the Total Environment*, 751: 141855.
- Schwartz J, Fong K, Zanobetti A. 2018. A national multicity analysis of the causal effect of local pollution, NO2, and PM2.5 on mortality. *Environmental health perspectives*, 126(8): 087004.
- Schwartz J, Neas LM. 2000. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology*, 11: 6–10.
- Shen H, Grist S, Nugegoda D. 2020. The PAH body burdens and biomarkers of wild mussels in Port Phillip Bay, Australia and their food safety implications. *Environmental Research*, 188: 109827. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109827>.
- Sivulka DJ. 2005. Assessment of respiratory carcinogenicity associated with exposure to metallic nickel: A review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 43(2): 117-133.
- Sung TC, Huang JW, Guo HR. 2015. Association between arsenic exposure and diabetes: a meta-analysis. *BioMed Research International*, 2015.
- Szajner J, Czarny-Dzialak M, Dziechciaz M, Pawlas N, Walosik A. 2021. Dioxin-like compounds (DLCs) in the environment and their impact on human health. *Journal of Elementology*, 26(2).
- Strak M, Weinmayr G, Rodopoulou S, Chen J, De Hoogh K, Andersen ZJ, et al. 2021. Long term exposure to low level air pollution and mortality in eight European cohorts within the ELAPSE project: pooled analysis. *bmj*, 374.
- Tolins M, Ruchirawat M, Landrigan P. 2014. The developmental neurotoxicity of arsenic: cognitive and behavioral consequences of early life exposure. *Annals of global health*, 80(4): 303-314.

- van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld AT, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy JO, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen FX, Liem AK, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Waern F, Zacharewski T. 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental health perspectives*, 106(12): 775-792.
- van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE. 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological sciences*, 93(2): 223-241.
- van der Werf GR, Randerson JT, Giglio L, Collatz GJ, Mu M, Kasibhatla PS, Morton DC, DeFries RS, Jin Y, van Leeuwen TT. 2010. Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997– 2009). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 11707–11735.
- Villar-Vidal M, Lertxundi A, De Dicastillo MML, Alvarez JI, Santa Marina L, Ayerdi M, Basterrechea M, Ibarluzea J. 2014. Air Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) associated with PM2.5 in a North Cantabric coast urban environment. *Chemosphere*, 99: 233-238.
- Wang M, Liu G, Jiang X, Li S, Liu W, Zheng M. 2016. Formation and emission of brominated dioxins and furans during secondary aluminum smelting processes. *Chemosphere*, 146: 60-67.
- Wu H, Liao Q, Chillrud SN, Yang Q, Huang L, Bi J, Yan B. 2016. Environmental exposure to cadmium: health risk assessment and its associations with hypertension and impaired kidney function. *Scientific reports*, 6(1): 29989.
- Wu G, Weber R, Ren Y, Peng Z, Watson A, Xie J. 2020. State of art control of dioxins/unintentional POPs in the secondary copper industry: a review to assist policy making with the implementation of the Stockholm Convention. *Emerging Contaminants*, 6: 235-249.
- Zanobetti A, Schwartz J. 2009. The effect of fine and coarse particulate air pollution on mortality: a national analysis. *Environmental health perspectives*, 117(6): 898-903.