



**INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA
AMBIENTAL DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES (COP):
2008-2018**

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	9
1.1	LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES.....	9
1.2	EL CONVENIO DE ESTOCOLMO.....	10
1.3	EL PNA Y EL PLAN DE VIGILANCIA.....	11
2	MATERIAL Y MÉTODOS.....	11
2.1	MUESTREO DE AIRE.....	12
2.2	MUESTREO DE AGUA.....	19
2.3	SUSTANCIAS EVALUADAS.....	21
2.4	METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	21
2.5	TRATAMIENTO Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	22
2.5.1	Tratamiento de datos.....	22
2.5.2	Reducción de variables.....	24
2.5.3	Aproximación estadística.....	25
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
3.1	ESTADÍSTICAS DESCRIPTIVAS DE LAS CONCENTRACIONES DE COP EN AIRE EMPLEANDO PAS.....	27
3.1.1	Estadísticas descriptivas de los datos globales.....	27
3.1.2	Estadísticas descriptivas de los datos obtenidos en las estaciones EMEP.....	28
3.1.3	Estadísticas descriptivas de los datos obtenidos en las ciudades.....	29
3.1.4	Valores de referencia en aire.....	29
3.2	RESULTADOS POR LOCALIDADES PARA LAS MUESTRAS DE AIRE OBTENIDAS MEDIANTE PAS.....	31
3.2.1	Niveles de TPCDD/F por localidades.....	32
3.2.2	Niveles de TPCB por localidades.....	33
3.2.3	Niveles de TPBDE por localidades.....	34
3.2.4	Niveles de THCH por localidades.....	35
3.2.5	Niveles de HCB por localidades.....	36
3.2.6	Niveles de TDDT por localidades.....	37
3.2.7	Niveles de PeCB por localidades.....	38
3.2.8	Niveles de Endosulfán por localidades.....	39
3.2.9	Evaluación de las diferencias entre localidades EMEP y ciudades.....	46
3.3	PERFILES Y PATRONES DE CONGÉNERES E ISÓMEROS EMPLEANDO PAS.....	49
3.3.1	Patrones de congéneres de PCDF y PCDD por localidades.....	49
3.3.2	Perfil de congéneres de PCB por localidades.....	50
3.3.3	Patrón de congéneres de PBDE por localidades.....	51
3.3.4	Patrón de isómeros de HCH por localidades.....	52
3.3.5	Patrón de isómeros de DDD, DDE y DDT por localidades.....	53
3.3.6	Patrón de isómeros de Endosulfán por localidades.....	54
3.4	EVALUACIÓN ESPACIO-TEMPORAL DE LOS NIVELES DE CONCENTRACIÓN EN AIRE.....	55
3.4.1	Tendencias espacio-temporales generales: análisis multivariante.....	55
3.4.2	Tendencias espacio-temporales por familias de COP: cuantificación de los efectos año, tipo de localidad y estación del año mediante MLG.....	61
3.4.2.1	Dioxinas y Furanos.....	61
3.4.2.2	PCB.....	64
3.4.2.3	PBDE.....	67
3.4.2.4	HCB.....	72
3.4.2.5	HCH.....	75
3.4.2.6	DDT.....	77
3.4.2.7	Cantidad total de COP.....	79
3.5	COMPARACIÓN CON OTROS ESTUDIOS EN AIRE.....	82
3.6	COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON MUESTREADORES ACTIVOS (CAV) Y PASIVOS (PAS).....	84
3.6.1	Niveles de concentración obtenidos mediante CAV y PAS.....	84
3.6.2	Perfiles y patrones de congéneres e isómeros obtenidos mediante CAV y PAS.....	89
3.7	RESULTADOS OBTENIDOS EN AGUAS.....	92

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 3 de 102

3.7.1 *Estadística descriptiva y comparaciones con otros estudios* 92

3.7.2 *Evaluación de tendencias espacio-temporales de PFOS* 93

4 CONCLUSIONES **97**

5 PROPUESTA DE PLAN DE FUTURO PARA LA RED DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP.
99

6 REFERENCIAS **100**

7 PARTICIPANTES **101**

8 AGRADECIMIENTOS..... **102**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de los captadores de aire pasivos utilizados en el presente estudio. 12

Figura 2. Localización geográfica de los puntos de muestreo evaluados. Los puntos remotos (ES; verde) corresponden a estaciones de la red EMEP/VAG/CAMP y los puntos negros (EC), a las estaciones urbanas. 13

Figura 3. Fotografías de las estaciones EMEP y urbanas utilizadas en el presente estudio. 18

Figura 4. Fotografías de las estaciones de fondo y urbanas seleccionadas en el presente estudio para el empleo de CAV en paralelo a la técnica de PAS. 19

Figura 5. Puntos de muestreo de aguas evaluados en las cuencas hidrográficas del Duero (a) y Tajo (b). 20

Figura 6. Diagramas de cajas y bigotes obtenidos con los datos globales (pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización y campaña a la que corresponden (ver Tabla 2). 27

Figura 7. Diagramas de cajas y bigotes obtenidos en las estaciones EMEP (pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización y campaña a la que corresponden (ver Tabla 2). 28

Figura 8. Diagramas de cajas y bigotes obtenidos en las ciudades (pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización y campaña a la que corresponden (ver Tabla 2). 29

Figura 9. Medianas de concentración de la suma de PCDD y PCDF (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas experimentales (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde. 32

Figura 10. Diagrama de cajas y bigotes (TPCDDF: concentración total de PCDD y PCDF expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3). 32

Figura 11. Medianas de concentración del total de PCB (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas experimentales (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde. 33

Figura 12. Diagrama de cajas y bigotes (TPCB: concentración total de PCB expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3). 33

Figura 13. Medianas de concentración del total de PBDE (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde. 34

Figura 14. Diagrama de cajas y bigotes (TPBDE: concentración total de PBDE expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3). 34

Figura 15. Medianas de concentración del total de HCH (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde. 35

Figura 16. Diagrama de cajas y bigotes (THCH: concentración total de HCH expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3). 35

Figura 17. Medianas de concentración de HCB (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde. 36

Figura 18. Diagrama de cajas y bigotes (HCB: concentración de HCB expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3). 36

Figura 19. Medianas de concentración suma de DDD, DDE y DDT (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde. 37

Figura 20. Diagrama de cajas y bigotes (TDDT: concentración total de DDT, DDE y DDD expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3). 37

Figura 21. Medianas de concentración de PeCB (pg/m^3) obtenidas con los datos de 7 campañas (desde primavera de 2016 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde. 38

Figura 22. Diagrama de cajas y bigotes (PeCB: concentración de pentaclorobenceno expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3). 38

Figura 23. Medianas de concentración de TEndo (pg/m ³) obtenidas con los datos de 7 campañas (desde primavera de 2016 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.	39
Figura 24. Diagrama de cajas y bigotes (TEndo: concentración total de endosulfán expresada en pg/m ³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).	39
Figura 25. Representación radial de las medianas (Ln_X = ln (1+ X), donde X es la mediana de la concentración en pg/m ³), obtenidas en las localizaciones remotas (EMEP), con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017).....	44
Figura 26. Representación radial de las medianas (Ln X = ln (1+ X), donde X es la mediana de la concentración en pg/m ³), obtenidas en las localizaciones urbanas, con los datos de 38 campañas (desde invierno de 2008/09 hasta otoño de 2017).	46
Figura 27. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de TPCDF, TPCDD y TPCDD/F; pg/m ³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización (ver Tabla 1) y campaña de muestreo (ver Tabla 3).....	46
Figura 28. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de TnoPCB, TmoPCB, TmPCB y TPCB; pg/m ³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización (ver Tabla 1) y campaña de muestreo (ver Tabla 3).	47
Figura 29. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de TPBDE; pg/m ³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización (ver Tabla 1) y campaña de muestreo (ver Tabla 3).	47
Figura 30. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de THCH, HCB y DDDT; pg/m ³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización (ver Tabla 1) y campaña de muestreo (ver Tabla 3).	48
Figura 31. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de PeCB y TEndosulfán; pg/m ³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización (ver Tabla 1) y campaña de muestreo (ver Tabla 3).	48
Figura 32. Patrón medio de congéneres de PCDF y PCDD obtenidos en las estaciones EMEP (a) y ciudades (b).....	50
Figura 33. Perfil medio de congéneres de PCB obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas. No-orto PCB (TnoPCB), mono-orto PCB (TmoPCB) y PCB mayoritarios (TmPCB).....	51
Figura 34. Patrón medio de congéneres de PBDE obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas.....	52
Figura 35. Patrón de isómeros de HCH obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas. ...	53
Figura 36. Patrón de isómeros de DDD, DDE y DDT obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas.....	54
Figura 37. Patrón de isómeros de alfa y beta-Endosulfán obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas.	55
Figura 38. Resultado del ACP (las líneas corresponden a los vectores de saturación de las variables introducidas; los puntos corresponden a las puntuaciones de las muestras) basado en las concentraciones de COP encontradas en aire durante el periodo 2009-2017.	56
Figura 39. Centroides de las localidades estudiadas proyectados sobre la solución del ACP (Figura 38) basado en las concentraciones de COP en aire durante el periodo 2009-2017.	57
Figura 40. Centroides de los años estudiados proyectados sobre la solución del ACP (Figura 38) basado en las concentraciones de COP en aire para el periodo 2009-2017.	58
Figura 41. Resultado del ACP (las líneas representan los vectores de saturación de las variables introducidas; los puntos representan las puntuaciones de las muestras) basado en las contribuciones (%) de COP al sumatorio total encontrado en aire durante el periodo 2009-2017.	59
Figura 42. Centroides de las localidades estudiadas proyectados sobre la solución del ACP (Figura 41) basado en las contribuciones (%) de COP en aire durante el periodo 2009-2017.	60
Figura 43. Centroides de los años estudiados proyectados sobre la solución del ACP (Figura 41) basado en las contribuciones (%) de COP en aire para el periodo 2009-2017.....	61
Figura 44. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCDD/F a nivel nacional en función del año de muestreo.	62
Figura 45. Tendencia temporal en las concentraciones de PCDD/F en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,15, p < 0,001; urbanas, -0,19, p < 0,001; remotas -0,14, p > 0,001).....	62
Figura 46. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCDD/F en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.....	63

Figura 47. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCDD/F en función del tipo de localidad y la estación del año. 64

Figura 48. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TPCB a nivel nacional en función del año de muestreo..... 65

Figura 49. Tendencia temporal en las concentraciones de PCB en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,13, p < 0,001; urbanas, -0,11, p < 0,001; remotas -0,17, p > 0,001). 65

Figura 50. Tendencia temporal en las concentraciones de los distintos grupos de PCB estudiados en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado..... 66

Figura 51. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCB en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado..... 66

Figura 52. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCB en función del tipo de localidad y la estación del año durante el periodo estudiado. 67

Figura 53. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TPBDE, BDE-209 y TPBDEsin209 a nivel nacional en función del año de muestreo. 69

Figura 54. Tendencia temporal en las concentraciones de PBDE en función del tipo de localidad (línea roja=urbanas; línea azul=remotas). Sólo se muestran las relaciones significativas (correlación de Pearson, r, p; TPBDE urbanas, 0,14, p < 0,001; BDE-209 urbanas, 0,17, p < 0,001; TPBDEsin209 remotas -0,15, p > 0,001). 70

Figura 55. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de BDE-209 y TPBDEsin209 en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado..... 71

Figura 56. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TPBDEsin209 en función del tipo de localidad y la estación del año..... 72

Figura 57. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de HCB a nivel nacional en función del año de muestreo..... 73

Figura 58. Tendencia temporal en las concentraciones de HCB en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,23, p < 0,001; urbanas, -0,36, p < 0,001; remotas -0,17, p > 0,001). 73

Figura 59. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de HCB en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado..... 74

Figura 60. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de HCB en función del tipo de localidad y la estación del año. 74

Figura 61. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de THCH a nivel nacional en función del año de muestreo..... 75

Figura 62. Tendencia temporal en las concentraciones de HCH en función del tipo de localidad (roja=urbanas). Sólo se muestran las relaciones significativas (correlación de Pearson, r, p; THCH urbanas, 0,17, p < 0,05). 76

Figura 63. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de THCH en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado..... 76

Figura 64. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TDDT a nivel nacional en función del año de muestreo..... 77

Figura 65. Tendencia temporal en las concentraciones de TDDT en función del tipo de localidad (línea negra=nacional; línea roja=urbanas; línea azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,18, p < 0,001; urbanas, -0,13, p < 0,001; remotas -0,24, p > 0,001)..... 78

Figura 66. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TDDT en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado..... 78

Figura 67. Contribución media de los grupos/familias de COP estudiados al total de COP encontrado en función del tipo de localidad. 79

Figura 68. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TCOP a nivel nacional en función del año de muestreo..... 80

Figura 69. Tendencia temporal en las concentraciones de TCOP en función del tipo de localidad (línea negra=nacional; línea roja=urbanas; línea azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,34, p < 0,001; urbanas, -0,23, p < 0,001; remotas -0,46, p > 0,001)..... 80

Figura 70. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TCOP en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado..... 81

Figura 71. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TCOP en función del tipo de localidad y la estación del año.	81
Figura 72. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de HCB; pg/m^3). Concentraciones obtenidas mediante PAS (naranja; muestreos 31 a 38, Tabla 3) y CAV (azul; Tabla 4). Casos atípicos (●) y extremos (*).	88
Figura 73. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de PeCB; pg/m^3). Concentraciones obtenidas mediante PAS (naranja; muestreos 31 a 38, Tabla 3) y CAV (azul; Tabla 4). Casos atípicos (●) y extremos (*).	88
Figura 74. Patrón medio de congéneres de PCDF y PCDD obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4) en cada localización.	89
Figura 75. Perfil medio de congéneres de PCB obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4). No-orto PCB (TnoPCB), mono-orto PCB (TmoPCB) y PCB mayoritarios (TmPCB).	89
Figura 76. Patrón medio de congéneres de PBDE obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).	90
Figura 77. Patrón de isómeros de HCH obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).	90
Figura 78. Patrón de isómeros de DDD, DDE y DDT obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).	91
Figura 79. Patrón de isómeros de alfa y beta-Endosulfán obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).	91
Figura 80. Concentraciones medias (ln) de PFOS e intervalos de confianza al 95% en función del año de muestreo en agua de las cuencas del Tajo y del Duero.	94
Figura 81. Concentraciones (ln) de PFOS en agua a lo largo del periodo estudiado para las cuencas del Tajo y del Duero.	95
Figura 82. Concentraciones medias (ln) de PFOS e intervalos de confianza al 95% en agua función del punto de muestreo en las cuencas del Tajo y del Duero.	96
Figura 83. Concentraciones medias (ln) de PFOS e intervalos de confianza al 95% en agua función de la estación del año en las cuencas del Tajo y del Duero.	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Localización geográfica de los puntos de muestreo evaluados.	14
Tabla 2. Localización geográfica de los puntos de muestreo de aguas.	20
Tabla 3. Número de muestras y diseño espacio-temporal de los muestreos PAS incluidos en el presente informe.	23
Tabla 4. Número de muestras y diseño espacio-temporal de los muestreos empleando CAV.	24
Tabla 5. Número de muestras y diseño espacio-temporal de los muestreos de aguas.	24
Tabla 6. Estadísticos descriptivos globales (pg/m ³).	27
Tabla 7. Estadísticos descriptivos EMEP (pg/m ³).	28
Tabla 8. Estadísticos descriptivos para ciudades (pg/m ³).	29
Tabla 9. Valores de referencia (pg/m ³) obtenidos a partir de los datos globales.	30
Tabla 10. Valores de referencia (pg/m ³) obtenidos en las estaciones EMEP.	30
Tabla 11. Valores de referencia (pg/m ³) obtenidos en las ciudades.	30
Tabla 12. Media aritmética, desviación típica, mediana, mínimo y máximo de las concentraciones en aire (pg/m ³) correspondientes a las estaciones EMEP.	40
Tabla 13. Media aritmética, desviación típica, mediana, mínimo y máximo de las concentraciones en aire (pg/m ³) correspondientes a las estaciones urbanas.	42
Tabla 14. Estadísticos del contraste U de Mann-Whitney obtenidos al comparar en conjunto las localizaciones EMEP y las ciudades.	49
Tabla 15. Comparación de los niveles de concentración (pg/m ³) de Σ PBDE (suma de BDE 47, 99 y 100), TPCB (48 congéneres sin especificar en GAPS y 22 en CIEMAT), Σ HCH (suma de α - y γ - HCH), y Σ DDE/T (suma de pp'-DDE y pp'-DDT) en la Red GAPS y los obtenidos en este estudio. Media \pm SD, (mediana), máximo-mínimo, n= muestras con valores > LOD / muestras totales.	83
Tabla 16. Estadísticos descriptivos (media aritmética, desviación típica, mediana, mínimo y máximo) de las concentraciones en aire (pg/m ³) obtenidas con CAV y PAS.	86
Tabla 17. Estadísticos del contraste U de Mann-Whitney obtenidos al comparar los valores de concentración obtenidos con PAS y CAV en Doñana, Niembro, Barcelona y Madrid. Sombreado en azul: diferencias significativas en las cuatro localizaciones evaluadas.	87
Tabla 18. Concentración de PFOS (ng/L) para todos los muestreos llevados a cabo desde 2013 en las cuencas de los ríos Tajo y Duero, y valores de la media y medianas totales por año de estudio y cuenca.	92
Tabla 19. Concentración de PFOS (ng/L) en algunas de las principales cuencas de la región occidental de Europa (WEOG) reportadas en el último informe global del GMP (UNEP 2015) y ordenadas de mayor a menor.	93

1 INTRODUCCIÓN

1.1 *Los Contaminantes Orgánicos Persistentes*

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) son sustancias químicas, en su mayoría de origen antropogénico, que reúnen un conjunto de propiedades que las hace peligrosas para la salud humana y el medio. Los criterios utilizados para identificar una sustancia como COP en el Convenio de Estocolmo (UNEP 2009a) y otros instrumentos internacionales son:

- Persistencia (P), la característica de ser resistente a la degradación y permanecer en el medio (aire, suelo, aguas, sedimentos, etc.) durante largos periodos de tiempo.
- Bioacumulación (B), la característica de acumularse en los distintos eslabones de la red trófica, alcanzando en éstos niveles superiores a los del medio abiótico.
- Toxicidad (T), la característica de causar efectos adversos en la salud y el medio.
- Potencial de Transporte a Larga Distancia (LRTP, de sus siglas en inglés Long-Range Transport Potential), la característica de desplazarse a larga distancia vía atmosférica, terrestre o acuática.

El Convenio de Estocolmo establece criterios para evaluar cada una de estas características¹.

En el momento presente (noviembre de 2018) el Convenio considera una lista de 28 COP que incluyen las siguientes sustancias o grupos de sustancias:

1. Aldrin
2. Alfa-hexaclorociclohexano (α -HCH)
3. Beta-hexaclorociclohexano (β -HCH)
4. Beta-Clordano²
5. Clordecona³
6. DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil) etano)
7. Decabromodifenil éter (mezcla comercial)
8. Dieldrina
9. Endosulfán técnico (alfa- y beta-endosulfán)
10. Endrina
11. Hexabromobifenilo (HBB)
12. Hexabromociclododecano (HBCDD)
13. Hexabromodifenil éter y heptabromodifenil éter
14. Hexaclorobenceno (HCB)
15. Hexaclorobutadieno (HCBd)

¹ **Persistencia:**

- i) Prueba de que la vida media del producto químico en el agua es superior a dos meses o que su vida media en la tierra es superior a seis meses o que su vida media en los sedimentos es superior a seis meses
- ii) Prueba de que el producto químico es de cualquier otra forma suficientemente persistente para justificar que se le tenga en consideración en el ámbito del presente Convenio;

Bioacumulación:

- i) Prueba de que el factor de bioconcentración o el factor de bioacumulación del producto químico en las especies acuáticas es superior a 5.000 o, a falta de datos al respecto, que el $\log K_{ow}$ es superior a 5;
- ii) Prueba de que el producto químico presenta otros motivos de preocupación, como una elevada bioacumulación en otras especies, elevada toxicidad o ecotoxicidad;
- iii) Datos de vigilancia de la biota que indiquen que el potencial de bioacumulación del producto químico es suficiente para justificar que se le tenga en consideración en el ámbito del presente Convenio;

Potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente:

- i) Niveles medidos del producto químico en sitios distantes de la fuente de liberación que puedan ser motivo de preocupación;
- ii) Datos de vigilancia que muestren que el transporte a larga distancia del producto químico en el medio ambiente, con potencial para la transferencia a un medio receptor, puede haber ocurrido por medio del aire, agua o especies migratorias.
- iii) Propiedades del destino en el medio ambiente y/o resultados de modelos que demuestren que el producto químico tiene un potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente por aire, agua o especies migratorias, con potencial de transferencia a un medio receptor en sitios distantes de las fuentes de su liberación. En el caso de un producto químico que migre en forma importante por aire, su vida media en el aire deberá ser superior a dos días; y

Efectos adversos:

- i) Pruebas de efectos adversos para la salud humana o el medio ambiente que justifiquen que al producto químico se le tenga en consideración en el ámbito del presente Convenio; o
- ii) Datos de toxicidad o ecotoxicidad que indiquen el potencial de daño a la salud humana o al medio ambiente.

² IUPAC octachloro-4,7-methano-4,7-dioxocane

³ IUPAC Chlordecone = 1,1a,3,3a,4,5,5a,5b,6-decachloro-octahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclo buta[cd]pentalen-2-one

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 10 de 102

16. Heptacloro⁴
17. Lindano (γ -HCH)
18. Mirex
19. Pentaclorobenceno (PeCB)
20. Pentaclorofenol y sus sales y ésteres.
21. Ácido perfluorooctano sulfónico (PFOS), sus sales y fluoruro de perfluorooctano sulfonilo (PFOSF)
22. Policloro bifenilos (PCB)
23. Policloro naftalenos
24. Parafinas cloradas de cadena corta (SCCP)
25. Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD)
26. Policlorodibenzo furanos (PCDF)
27. Tetrabromodifenil éter y pentabromodifenil éter
28. Toxafeno

1.2 El Convenio de Estocolmo

Los antecedentes del Convenio de Estocolmo⁵ así como los procesos de implementación del mismo a nivel nacional se describen en detalle en el Plan Nacional de Aplicación (PNA; MITECO 2018a). Otros aspectos y procesos relevantes en relación con los COP se pueden consultar en el Ministerio para la Transición Ecológica, MITECO (MITECO 2018b).

El objetivo del Convenio “es proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los contaminantes orgánicos persistentes” y establece obligaciones que tratan de lograr la eliminación o restricción de la producción y el uso de COP producidos intencionalmente como productos químicos industriales y pesticidas. También busca la continua minimización y, cuando sea posible, la eliminación total de las emisiones de COP producidos de forma no intencional.

En el contexto de este documento son especialmente relevantes los Artículos 7, 11 y 16 del Convenio de Estocolmo.

El Convenio especifica en el Artículo 7 que cada Parte elaborará un Plan Nacional de Aplicación (PNA) para el cumplimiento de las obligaciones establecidas en el Convenio y se esforzará en aplicarlo. Igualmente refleja que el PNA se revisará y actualizará a intervalos periódicos que serán definidos por la Conferencia de las Partes.

El artículo 11 del Convenio relativo a “Investigación, desarrollo y vigilancia” refleja que las Partes alentarán y/o efectuarán actividades de investigación, desarrollo, vigilancia y cooperación respecto de los COP y, cuando proceda, respecto de sus alternativas, entre otras, presencia, niveles y tendencias en las personas y en el medio ambiente.

El Artículo 16 “Evaluación de la eficacia”, establece los elementos para llevar a cabo regularmente evaluaciones que permitan identificar en qué medida se avanza hacia la consecución de los objetivos acordados. Un componente central en este proceso es la obtención de medidas fehacientes de los niveles de COP en las personas y el medio.

Por otro lado, el Reglamento 850/2004/CE sobre COP establece en su Artículo 9 “Vigilancia” que la Comisión y los Estados miembros establecerán, programas y mecanismos adecuados que permitan ofrecer de forma periódica datos de vigilancia comparables sobre la presencia en el medio ambiente de dioxinas, furanos y PCB citados en el anexo III. Cuando se elaboren tales programas y mecanismos, se tendrá en cuenta la evolución que registre, entre otros, el Convenio de Estocolmo (nuevos COP).

⁴ IUPAC 1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-indene

⁵ El Convenio se firmó en 2001, entró en vigor en 2004. Más de 180 países han ratificado el Convenio, véase: <http://www.pops.int/Countries/StatusofRatifications/Overview/tabid/3484/Default.aspx>

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 11 de 102

1.3 El PNA y la Red Nacional de Vigilancia Ambiental de COP

En cumplimiento de las obligaciones antes mencionadas, el MITECO, en aquellas fechas Ministerio de Medio Ambiente (MMA), inició el proceso de elaboración del PNA en enero de 2005. El primer PNA del Convenio de Estocolmo y del Reglamento 850/2004/CE, sobre COP fue definitivamente aprobado por el Consejo de Ministros mediante acuerdo de 2 de febrero de 2007.

El primer PNA de 2007 llevó a cabo una vasta recopilación de información sobre actividades de vigilancia de COP en España y reconoció que, aunque había gran cantidad de estudios de diferentes grupos de investigación realizados de forma aislada y en zonas concretas que podían ser indicativos de la situación, no existía ningún sistema de vigilancia de COP que pudiera proporcionar una adecuada información sobre los niveles de COP. Concluyó, en consecuencia, que sería deseable potenciar la producción y difusión de datos representativos y periódicos de todo el territorio nacional, tanto para todos los COP del Convenio y el Reglamento, como para los candidatos.

La meta 5 del mencionado PNA es: “Establecer un sistema de vigilancia de las concentraciones de COP en personas, alimentos y medio ambiente que permita caracterizar la situación actual y la evolución a lo largo del tiempo para evaluar la eficacia de las medidas adoptadas”.

El 3 de agosto de 2007, el 1 de enero de 2011 y el 13 de julio de 2015 se publicaron acuerdos de encomienda de gestión entre la Dirección General Biodiversidad y Calidad Ambiental (anteriormente Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental), el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) para la vigilancia ambiental de contaminantes orgánicos persistentes en algunas matrices y zonas de interés.

El objetivo de la Red Nacional de Vigilancia Ambiental de COP es establecer y poder contar con un sistema estable de vigilancia de las concentraciones ambientales de COP, coherente con las orientaciones del Plan Global de Monitorización de COP (Global Monitoring Plan on POPs, GMP) del propio Convenio de Estocolmo, que permita caracterizar la situación de los COP a lo largo del tiempo y ayude a evaluar la eficacia de las medidas adoptadas para la eliminación de estos peligrosos contaminantes. Dicho sistema reúne un conjunto de métodos armonizados en un programa estable que genera datos comparables sobre la presencia ambiental de COP y aporta información sobre tendencias y transporte regional, cumpliendo así las obligaciones del Convenio y el Reglamento y las medidas del PNA en materia de vigilancia ambiental de COP. Igualmente, esta Red deberá adaptarse para tener en cuenta la evolución que registre el Convenio de Estocolmo con la incorporación de nuevos COP.

El presente informe recoge los resultados correspondientes a las 38 primeras campañas de muestreo de COP en aire llevadas a cabo desde verano de 2008 hasta otoño de 2017. Adicionalmente, se incluyen los resultados relativos a la presencia de COP en aguas fluviales superficiales correspondientes a 21 campañas de muestreo que van desde febrero de 2013 a febrero de 2018. El trabajo logístico y analítico se ha repartido entre dos Grupos de Investigación, IQOG-CSIC y Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes del CIEMAT.

2 MATERIAL Y MÉTODOS

De acuerdo con las sugerencias y propuestas elaboradas por el *Global Monitoring Plan*, GMP, el trabajo de vigilancia ambiental de COP se ha realizado considerando el aire como primera matriz de interés porque presenta tiempos de respuesta muy cortos para los cambios producidos en la emisión atmosférica y es un medio relativamente homogéneo. Además, es una entrada a la cadena alimenticia y un medio de transporte global. En el caso de los contaminantes perfluorados (ej. ácido perfluorooctano sulfónico, PFOS), el agua ha sido identificada como la matriz de interés para estos compuestos debido a su carácter iónico que les confiere una solubilidad relativamente alta comparada con otros COP, haciendo de este medio una de sus principales vías de transporte a nivel global.

2.1 Muestreo de aire

El estudio se ha llevado a cabo empleando captadores de aire pasivos (*passive air samplers, PAS*). Adicionalmente, se han realizado muestreos activos, con captadores de alto volumen (CAV), para obtener información complementaria.

El funcionamiento de los PAS no requiere ningún tipo de infraestructura eléctrica (Figura 1) y las muestras obtenidas corresponden a largos periodos de tiempo de captación. Este tipo de captadores se basa en la difusión de las sustancias presentes en la atmósfera a un volumen o matriz de sustancia adsorbente limpia (espuma de poliuretano, PUF). El contaminante muestreado es posteriormente extraído, purificado y cuantificado, para finalmente obtener las concentraciones en las que dicho analito se encuentra en el volumen de aire muestreado.

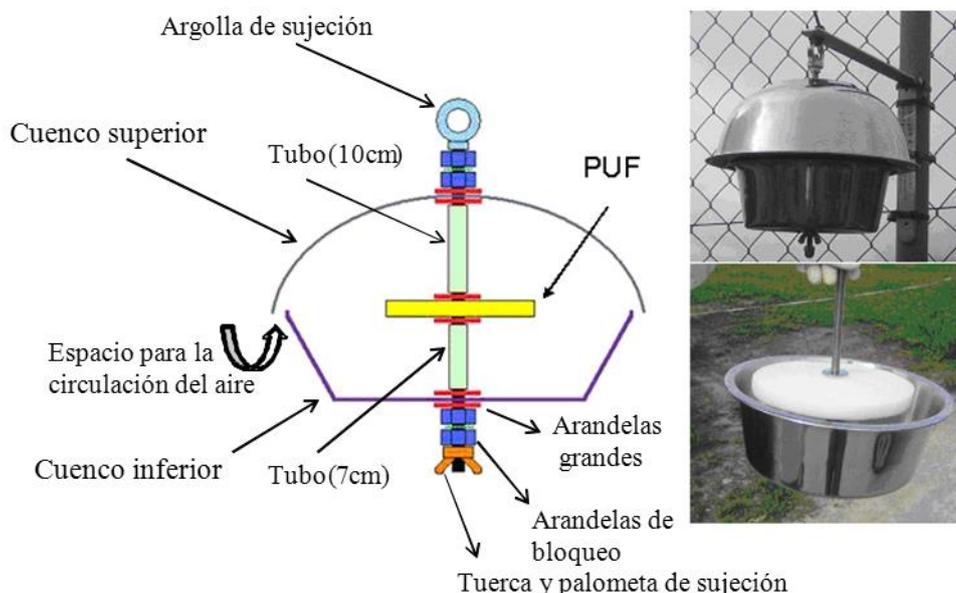


Figura 1. Esquema de los captadores de aire pasivos utilizados en el presente estudio.

Para las campañas de muestreo pasivo se acordó elegir puntos remotos, indicativos de las concentraciones de fondo, esto es, no directamente influenciadas por fuentes locales, intentando utilizar estaciones de vigilancia ya existentes (Figura 2). Con este objetivo, se consideró de gran interés utilizar las estaciones EMEP establecidas en España. Esta red proporciona unas posibilidades de gran valor en términos de localización, logística y práctica en la producción de medidas y evaluaciones. Las estaciones de la red EMEP/VAG/CAMP, gestionadas por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), proporcionan una base excelente para este ejercicio y cumplen los criterios para localización de estaciones de fondo propuestos por el GMP. De este modo y gracias a la fructífera colaboración de la AEMET, se obtienen niveles de fondo de COP en zonas que ya poseen una amplia información sobre otros tipos de contaminantes y condiciones meteorológicas. Los datos de contaminación de COP de estas zonas servirán como datos de fondo y se considerarán como niveles de referencia.

Las 38 campañas de muestreo empleando PAS realizadas hasta la fecha se han llevado a cabo desplegando cuatro PAS durante un periodo de tres meses en cada una de las localizaciones evaluadas. Tres de los captadores se utilizan para la determinación del contenido de dioxinas, furanos, PCB y PBDE, mientras que el cuarto está destinado al muestreo de pesticidas organoclorados. Adicionalmente, se toman blancos de campo en cada una de las campañas y de las estaciones de muestreo.

El despliegue de los PAS en cada estación se ha llevado a cabo siguiendo, en términos generales, las orientaciones del programa GAPS (*Global Atmospheric Passive Sampling Survey, Network*):

- Evitar obstáculos que dificulten o apantallen la entrada de aire
- Zona de umbría
- Altura máxima desde el suelo 1,5 m.

Con objeto de establecer un adecuado sistema de vigilancia de las concentraciones ambientales de COP, es necesario determinar la presencia de los mismos en escenarios de diversa naturaleza que incluyan no sólo zonas remotas, sino también regiones urbanas e industriales (Figura 2 y Tabla 1). Por ese motivo, de manera simultánea al muestreo de aire realizado en zonas remotas, se han llevado a cabo muestreos en distintas ciudades de la geografía nacional. Con la introducción de localizaciones urbanas en el diseño del estudio, se trata de identificar diferencias en cuanto a niveles de COP entre estaciones urbanas y remotas. Las condiciones en las que se desarrollan dichos muestreos son las mismas que se han descrito para los muestreos en zonas remotas. En la Figura 3 se pueden ver imágenes de todas las estaciones de muestreo de la red de vigilancia.

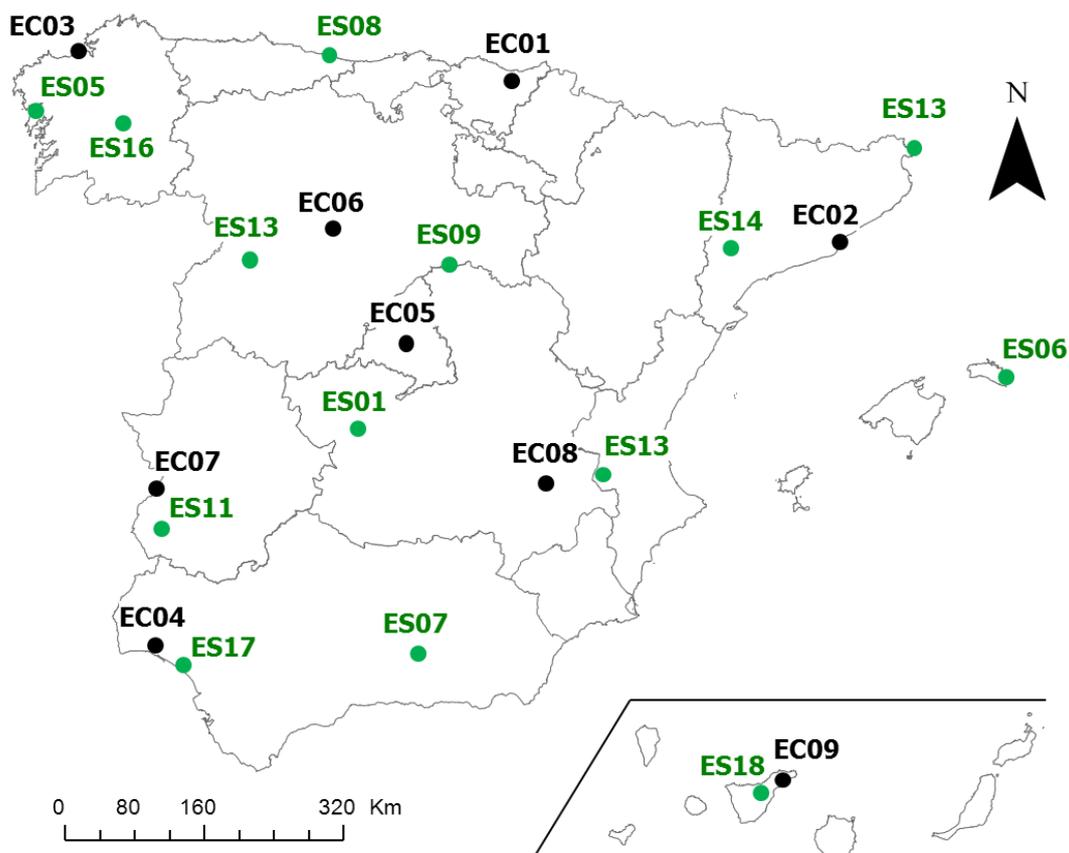


Figura 2. Localización geográfica de los puntos de muestreo evaluados. Los puntos remotos (ES; verde) corresponden a estaciones de la red EMEP/VAG/CAMP y los puntos negros (EC), a las estaciones urbanas.

Tabla 1. Localización geográfica de los puntos de muestreo evaluados.

Código	Localidad	Tipología	Coordenadas	Altitud (m)	Responsable^b
EMEP					
ES01	San Pablo de los Montes (Toledo)	EMEP ^a	39° 33'N - 04° 21'W	917	CIEMAT
ES05	Noia (A Coruña)	EMEP ^a	42° 43'N - 08° 55'W	691	CSIC
ES06	Mahón (Illes Balears)	EMEP ^a	39° 52'N - 04° 19'E	78	CSIC
ES07	Víznar (Granada)	EMEP ^a	37° 14'N - 03° 32'W	1253	CIEMAT
ES08	Niembro (Asturias)	EMEP ^a	43° 26'N - 04° 51'W	134	CIEMAT
ES09	Campisábalos (Guadalajara)	EMEP ^a	41° 16'N - 03° 08'W	1360	CIEMAT
ES10	Cabo de Creus (Girona)	EMEP ^a	42° 19'N - 03° 19'W	23	CSIC
ES11	Barcarrota (Badajoz)	EMEP ^a	38° 28'N - 06° 55'W	393	CIEMAT
ES12	Zarra (Valencia)	EMEP ^a	39° 05'N - 01° 06'W	885	CIEMAT
ES13	Peñausende (Zamora)	EMEP ^a	41° 17'N - 05° 52'W	985	CIEMAT
ES14	Els Torms (Lleida)	EMEP ^a	41° 21'N - 00° 43'W	470	CSIC
ES16	O Saviñao (Lugo)	EMEP ^a	42° 38'N - 07° 42'W	506	CSIC
ES17	Doñana (Huelva)	EMEP ^a	37° 03'N - 06° 33'W	5	CSIC
ES18	Izaña (Santa Cruz de Tenerife)	EMEP ^a	28° 18'N - 16° 29'W	2390	CSIC
URBANAS					
EC01	Azpeitia (Guipúzcoa)	Urbana	43° 10'N - 02° 15'W	80	CSIC
EC02	Barcelona (Barcelona)	Urbana	41° 23'N - 02° 12'W	6	CSIC
EC03	A Coruña (A Coruña)	Urbana	43° 22'N - 23° 00'W	5	CSIC
EC04	Huelva (Huelva)	Urbana	37° 15'N - 06° 57'W	20	CSIC
EC05	Madrid (Madrid)	Urbana	40° 27'N - 3° 43'W	674	CIEMAT
EC06	Valladolid (Valladolid)	Urbana	41° 38'N - 4° 45'W	736	CIEMAT
EC07	Badajoz (Badajoz)	Urbana	38° 53'N - 7° 0'W	172	CIEMAT
EC08	Albacete (Albacete)	Urbana	39° 0'N - 1° 51'W	678	CIEMAT
EC09	Santa Cruz de Tenerife (Santa Cruz de Tenerife)	Urbana	28° 26'N - 16° 15'W	28	CSIC

^a Estaciones de la red EMEP/VAG/CAMP (estaciones remotas o de fondo). ^b Grupo de investigación que se ocupa del despliegue, recogida y análisis en ese punto.

ESTACIONES EMEP

ES01. San Pablo de los Montes (Toledo)



ES05. Noia (A Coruña)



ES06. Mahón (Illes Balears)



ES07. Viznar (Granada)



ES08. Niembro (Asturias)



ES09. Campisábalos (Guadalajara)



ES10. Cabo de Creus (Girona)



ES11. Barcarrota (Badajoz)



ES12. Zarra (Valencia)



ES13. Peñausende (Zamora)



ES14. Els Torms (Lleida)



ES16. O Saviñao (Lugo)



ES17. Doñana (Huelva)



ES18. Izaña (Santa Cruz de Tenerife)



ESTACIONES URBANAS

EC01. Azpeitia (Guipúzcoa)



EC02. Barcelona



EC03. A Coruña



EC04. Huelva



EC05. Madrid



EC06. Valladolid



EC07. Badajoz

EC08. Albacete



EC09. Santa Cruz de Tenerife



Figura 3. Fotografías de las estaciones EMEP y urbanas utilizadas en el presente estudio.

Con el objetivo de permitir un buen grado de comparabilidad entre los datos obtenidos mediante PAS y los obtenidos mediante otras técnicas que permiten un menor grado de incertidumbre desde un punto de vista cuantitativo, se utilizaron captadores de alto volumen (CAV) en algunas de las estaciones de muestreo de la red (Figura 4). Particularmente, los muestreos mediante CAV se realizaron estacionalmente coincidiendo con el cambio de PUF en las estaciones de Barcelona, Madrid, Doñana y Niembro desde marzo de 2016 y hasta la actualidad. En cada muestreo empleando CAV se recoge un volumen de aire de unos 750 m³ durante 24 horas. Cada muestra se compone de un filtro en el que se recoge parte de la materia particulada (fracción PM10) y de un PUF donde se retienen los contaminantes presentes en la fase gaseosa del aire. Posteriormente ambas fracciones se analizan conjuntamente para incrementar la comparabilidad con los datos obtenidos empleando PAS. En cada campaña se toman dos muestras compuestas de filtro y PUF, cada una por cada lugar, para abordar en cada una de ellas el análisis de distintas familias de COP.

MUESTREOS ACTIVOS (CAV)

ES17. Doñana (Huelva)



ES08. Niembro (Asturias)



EC02. Barcelona



EC05. Madrid



Figura 4. Fotografías de las estaciones de fondo y urbanas seleccionadas en el presente estudio para el empleo de CAV en paralelo a la técnica de PAS.

2.2 Muestreo de agua

Los muestreos de agua en dos de las mayores cuencas hidrográficas del territorio nacional, Duero y Tajo, han sido llevados a cabo desde las propias confederaciones desde febrero de 2013 hasta la actualidad. En cada cuenca se han seleccionado cuatro puntos de muestreo de interés incluyendo un punto en la cabecera de las cuencas, dos localizaciones asociadas a zonas de alta actividad antrópica (ej. tras el paso de los ríos por grandes ciudades o zonas industriales), y un punto final en la parte más baja de la cuenca en la frontera con Portugal. En la Figura 5 y la Tabla 2 se presenta la localización geográfica de los puntos de muestreo en las cuencas del Duero (a) y del Tajo (b). En cada uno de los puntos indicados se han recogido, mediante el uso de botellas de polipropileno, dos litros de agua cuatro veces al año (febrero, mayo, agosto, noviembre) reproduciendo la estacionalidad establecida en los muestreos de aire antes descritos. En todos los muestreos se recogió también un blanco de campo que junto a las muestras correspondientes fueron enviadas en condiciones adecuadas de refrigeración a los laboratorios del CSIC y del CIEMAT para el análisis inmediato del PFOS.

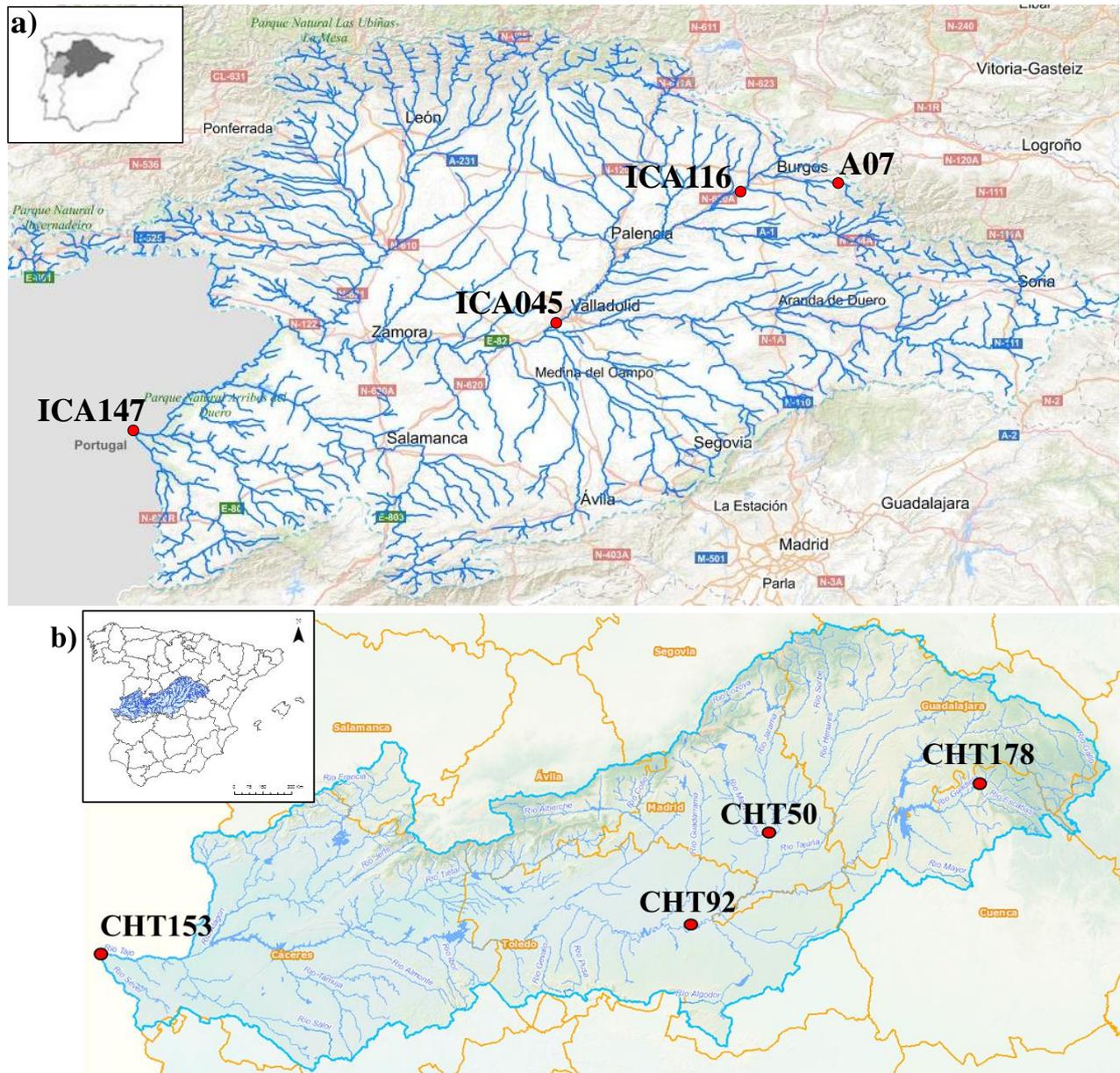


Figura 5. Puntos de muestreo de aguas evaluados en las cuencas hidrográficas del Duero (a) y Tajo (b).

Tabla 2. Localización geográfica de los puntos de muestreo de aguas.

	Código	Localidad	Cauce	Coordenadas	Responsable ^b
Duero	A07	Úzquiza (Burgos)	Río Arlanzón	42° 18'N – 3° 22'O	CSIC
	ICA116	Villavieja (Burgos)	Río Arlanzón	42° 16'N - 3° 53'O	CSIC
	ICA045	Simancas (Valladolid)	Río Pisuegra	41° 35'N – 4° 49'O	CSIC
	ICA-147	Fregeneda-Frontera (Salamanca)	Río Duero	41° 1'N – 6° 55'O	CSIC
Tajo	CHT178	Cañizares (Cuenca)	Río Guadiela	40° 32'N - 02° 15'O	CIEMAT
	CHT50	Rivas Vaciamadrid (Madrid)	Río Jarama	40° 17'N – 03°32'O	CIEMAT
	CHT92	Toledo	Río Tajo	39° 52'N - 04° 0'O	CIEMAT
	CHT153	Cedillo (Cáceres)	Río Tajo	39° 39'N - 07° 32'O	CIEMAT

2.3 *Sustancias evaluadas*

Los compuestos que se han analizado en las muestras de aire recogidas son los siguientes:

- **TPCDF:** sumatorio de 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.
- **TPCDD:** sumatorio de 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.
- **TPCDD/F:** sumatorio de TPCDF y TPCDD.
- **TnoPCB** (no-orto PCB): sumatorio de PCB 77, 81, 126 y 169.
- **TmoPCB** (mono-orto PCB): sumatorio de PCB 123, 118, 114, 105, 167, 156, 157 y 189.
- **TmPCB** (PCB mayoritarios): sumatorio de PCB 28, 52, 101, 153, 138 y 180.
- **TPCB:** sumatorio de TnoPCB, TmoPCB y TmPCB.
- **TPBDE:** sumatorio de BDE-17, -28, -47, -66, -100, -99, -85, -153, -154, -184, -183, -191, -197, -196 y -209.
- **THCH:** sumatorio de α -HCH, β -HCH y γ -HCH.
- **HCB:** hexaclorobenceno
- **TDDT:** sumatorio de op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, pp'-DDD, op'-DDT y pp'-DDT.
- **PeCB:** pentaclorobenceno
- **TEndosulfán:** sumatorio de α - y β -endosulfán.

En las muestras de agua se ha analizado:

- **PFOS:** ácido perfluorooctano sulfónico

2.4 *Metodología analítica*

La metodología utilizada para realizar el análisis de COP debe ser lo más sensible (que permita bajos límites de detección), selectiva (que diferencie los analitos de las interferencias), específica (que diferencie isómeros posicionales), exacta y precisa (que mida bajas concentraciones con la menor dispersión) posible.

El procedimiento necesario para la determinación de COP consta de las siguientes etapas:

1. Toma de muestra, condicionada al tipo de matriz y al estado físico de la misma.
2. Pretratamiento de la muestra en función de su naturaleza.
3. Extracción de los analitos de la forma más selectiva y cuantitativa posible.
4. Purificación y fraccionamiento del extracto para eliminar el mayor número de sustancias interferentes.
5. Separación específica de los diferentes isómeros por cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) o cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC).
6. Detección sensible y selectiva de los COP objeto de análisis mediante espectrometría de masas en alguna de sus modalidades: alta (HRMS) o baja resolución (LRMS).
7. Cuantificación exacta mediante la adición de un patrón interno. En el presente estudio se ha utilizado la variante de "dilución isotópica", en base a la utilización de factores de respuesta obtenidos a partir de los correspondientes congéneres marcados con ^{13}C .

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el procedimiento para el análisis del contenido de COP en las muestras de aire ha consistido en una extracción mediante Soxhlet, seguida de una etapa de purificación y fraccionamiento basada en técnicas de cromatografía de adsorción sólido-líquido en columnas eluidas bien a presión atmosférica, bien mediante un sistema purificación automática en los equipos Power Prep™ System (FMS, Inc., USA) o DEXTech+ (LCTech GmbH, Dorfmen, Alemania). Los extractos finales se han analizado mediante GC-MS y/o GC-ECD.

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 22 de 102

En el caso de las muestras de agua, las muestras se han sometido a una etapa de filtración para separar la fase acuosa de la materia particulada en suspensión. Posteriormente, la fase acuosa se ha sometido a una etapa de extracción en fase sólida (SPE) y los extractos finales se han analizado mediante la técnica de cromatografía de líquidos de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas con detector de triple cuadrupolo (HPLC-MS/MS).

2.5 Tratamiento y análisis estadístico

2.5.1 Tratamiento de datos

La Tabla 3 resume el número de muestras y el diseño espacio-temporal del muestreo pasivo de aire. La Tabla 4 recoge el número de muestras obtenidas mediante CAV dependiendo de la estación de muestreo y el año y la Tabla 5 incluye las muestras obtenidas para el análisis de PFOS.

En aquellos casos en los que los analitos no fueron encontrados en las muestras o se encontraron a niveles similares o incluso inferiores a los encontrados en su respectivo blanco de campo se ha asignado 0 como valor para dicha concentración. Aquellos casos en los que no se ha podido proporcionar un valor (ej. pérdida del dispositivo de muestreo durante el periodo de exposición) se han considerado como valores perdidos.

Con el fin de poder representar gráficamente y de forma conjunta los niveles de las distintas familias de contaminantes, así como de alcanzar una distribución normal en los datos, las concentraciones (pg/m^3) fueron transformadas logarítmicamente en base a $\text{Ln}[\text{concentración} + 1]$. Las transformaciones logarítmicas se indican mediante el uso del prefijo Ln.

Tabla 4. Número de muestras y diseño espacio-temporal de los muestreos empleando CAV.

AÑO	2016				2017				2018	Total CAV
	1. Marzo	2. Junio	3. Septiembre	4. Diciembre	5. Marzo	6. Junio	7. Septiembre	8. Diciembre	9. Marzo	
Niembro Doñana	X	X	X	X	X	X	X	X	X	9
Muestras CAV EMEP	2	2	2	2	2	2	2	2	2	18
Barcelona Madrid	X	X	X	X	X	X	X	X	X	9
Muestras CAV Ciudades	2	2	2	2	2	2	2	2	2	18
Total Muestras	4	4	4	4	4	4	4	4	4	36

Tabla 5. Número de muestras y diseño espacio-temporal de los muestreos de aguas.

AÑO	2013				2014				2015				2016				2017				2018	Total	
	1. Febrero	2. Mayo	3. Agosto	4. Noviembre	5. Febrero	6. Mayo	7. Agosto	8. Noviembre	9. Febrero	10. Mayo	11. Agosto	12. Noviembre	13. Febrero	14. Mayo	15. Agosto	16. Noviembre	17. Febrero	18. Mayo	19. Agosto	20. Noviembre	21. Febrero		
Cañizares	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Presa del Rey	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Toledo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Cedillo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Muestras CH Tajo	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	84
Úzquiza	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Simancas	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Villavieja	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Fregeneda	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	21
Muestras CH Duero	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	84
Total Muestras	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	168

2.5.2 Reducción de variables

Para poder llevar a cabo la evaluación de las tendencias espacio-temporales en los niveles de COP en aire obtenidos mediante PAS se ha llevado a cabo un proceso de reducción del número de variables a estudiar. En total, se han analizado 63 compuestos diferentes agrupados en ocho familias distintas de contaminantes que conforman las variables respuesta del presente análisis: TPCDDF, TPCB, TPBDE, THCH, HCB, TDDT, PeCB y TEndosulfán. En la presente evaluación espacio-temporal se han descartado el PeCB y Endosulfán ya que para estos compuestos sólo se dispone de datos para dos años (2016 y 2017) de los diez que abarca el programa nacional de vigilancia (2008-2018) (ver Tabla 2). Igualmente, con el objetivo de establecer un set de datos balanceado

(cuatro muestras por año y localidad) el año 2008 ha sido descartado en la presente evaluación, ya que para el mismo tan sólo se dispone de valores para el verano y el otoño y se corresponden únicamente con localidades remotas, puesto que las urbanas fueron incorporadas en 2009. Los datos correspondientes al 2018 no han sido incluidos porque las muestras correspondientes a ese año se encuentran actualmente bajo el proceso de análisis. Como resultado, la evaluación espacio-temporal se ha basado en los resultados de 35 campañas (3-38; ver Tabla 2).

Para reducir el número de variables respuesta se han explorado los niveles de correlación de Pearson entre las concentraciones de los contaminantes estudiados por familia para el conjunto de todos los datos, así como en función del tipo de localidad (remota o urbana).

La gran mayoría de las dioxinas estudiadas mostraron un nivel significativo de correlación con la concentración total de dioxinas y furanos encontrada (TPCDD/F) a nivel nacional (todo el set de datos; $r = 0,26 - 0,94$, $p < 0,001$ en todos los casos) y en función del tipo de localidad ($r = 0,23 - 0,98$, $p < 0,001$ en todos los casos menos 2,3,7,8-TCDD para zonas urbanas, $r = 0,015$, $p = 0,05$). Resultados similares se encontraron para las concentraciones de furanos (nivel nacional $r = 0,28 - 0,70$, $p < 0,001$ todos los casos; por tipo de localidad $r = 0,19 - 0,90$, $p < 0,001$ excepto para 1,2,3,7,8,9-HxCDF, $r = 0,10$, $p > 0,05$). Por tanto, se utilizará TPCDD/F como variable respuesta para representar y evaluar las respuestas de los congéneres individuales de dioxinas y furanos estudiados.

En el caso de los PCB, todas las concentraciones de todos los congéneres mostraron un altísimo nivel de correlación con los respectivos totales agrupados como PCB mayoritarios (TmPCB), mono-orto (TmoPCB) y no-orto (TnoPCB) sustituidos ($r = 0,42 - 0,97$, $p < 0,001$ en todos los casos). Además, los respectivos totales se correlacionaron significativamente con la suma total para todos los PCB estudiados (TPCB; $r = 0,66 - 0,98$, $p < 0,001$). Los resultados fueron similares para todos los casos al considerar por separado el tipo de localidad con un nivel de significación siempre inferior a 0,001. Por tanto, se utilizará en sucesivos análisis TPCB como reflejo de los congéneres estudiados.

Para los PBDE, no se encontró un nivel de correlación satisfactorio ni a nivel nacional ni en función del tipo de localidad entre los congéneres individuales y el sumatorio total de las concentraciones (TPBDE; $p > 0,05$ para varios PBDE). Esta falta de correlación se debe principalmente a las concentraciones mucho más altas encontradas para el BDE-209 respecto a los demás. Por ello, se evaluó nuevamente el nivel de correlación de los congéneres excluyendo el BDE-209 (TPBDE sin el BDE-209). El resultado fue un nivel de correlación satisfactorio y significativo para todos los congéneres a nivel nacional ($r = 0,15 - 0,95$, $p < 0,001$ en todos los casos) y en función del tipo de localidad ($r = 0,15 - 0,95$, $p < 0,001$, en todos los casos). Por tanto, en este caso se usarán como variables respuesta TPBDE sin BDE-209 como aproximación de todos los PBDEs excepto el congénere BDE-209 que se evaluará separadamente.

Los isómeros de HCH estudiados mostraron un nivel significativo de correlación con el total de HCH (THCH) tanto a nivel nacional como en función del tipo de localidad ($r = 0,7 - 0,91$, $p < 0,01$). Resultados similares se encontraron en el caso del DDT y sus metabolitos respecto al total de DDT (TDDT) a nivel nacional y por tipo de localidad ($r = 0,54 - 0,95$, $p < 0,001$ en todos los casos). Por tanto, en los siguientes análisis THCH y TDDT se usarán como sustitutos de los HCH y DDT individuales estudiados respectivamente.

2.5.3 Aproximación estadística

La aproximación estadística se ha realizado en varios pasos:

- Se ha llevado a cabo un análisis descriptivo para presentar las concentraciones obtenidas en la red de monitorización y las principales diferencias encontradas en las localidades estudiadas. Este análisis descriptivo incluye la exploración de la media, la mediana, la desviación típica, el rango, mínimo y máximo, y el coeficiente de variación. Debido a que algunos de los contaminantes analizados mostraron valores extremos muy alejados de la tendencia central, se presenta también la media recortada al 5%. Toda esta información se ofrece tanto de forma global como para localizaciones remotas y urbanas

agrupadas separadamente. Las representaciones geográficas de las medianas de concentración se han realizado con el software ESRI® 2010 ArcMap™ 10. Se han evaluado las diferencias en los niveles de concentración obtenidos entre localidades remotas (EMEP) y urbanas mediante la prueba U de Mann-Whitney.

- Una evaluación estadística de las principales tendencias espacio-temporales de los contaminantes estudiados a nivel nacional mediante el uso de análisis multivariante y de modelos lineales generalizados (MLG) utilizados en publicaciones científicas previas (Roscales et al. 2018). Estos análisis estadísticos se han llevado a cabo con el software IBM SPSS Statistics 23.

Para identificar de forma cualitativa los principales patrones de variación espacio-temporales se llevó a cabo un análisis multivariante incluyendo como variables respuestas las descritas anteriormente. Mediante un análisis de componentes principales (ACP) se utilizarán dos componentes principales para representar la variabilidad encontrada en cada muestra (representación de las puntuaciones individuales obtenidas de cada observación) y los vectores de saturación de cada variable. De esta forma, proyectando sobre la solución los centroides de cada localidad y años estudiados, se evaluarán los principales patrones espacio-temporales encontrados, así como el grado de correlación entre las variables introducidas. Además, se llevó a cabo un análisis discriminante con el objetivo de identificar aquellas familias de contaminantes que más diferencian el tipo de localidad y el año de muestreo. Para ello, como variable de clasificación se utilizaron tipo de localidad y año de muestreo. El método escogido para la obtención de la función discriminante se basó en la introducción de todas las variables independientes juntas (concentraciones de los contaminantes usados en el ACP) y se utilizaron las matrices de coeficientes estandarizados y de estructura de la función para evaluar la influencia de cada variable sobre la clasificación obtenida. La eficacia del análisis discriminante se evaluó en base al porcentaje de clasificación correcto de los casos observados excluyendo uno para las variables de agrupación. Un ACP similar al realizado con las concentraciones se llevó a cabo introduciendo las contribuciones (%) de los contaminantes estudiados al total de COP para detectar posibles variaciones en los perfiles relativos de COP encontrados.

Para cuantificar el efecto del año, el tipo de localidad y estación del año sobre las concentraciones de COP encontradas se utilizó un modelo lineal generalizado (MLG) usando separadamente como variable respuesta TPCDD/F, TPCB, TPBDE, THCH, HCB y TDDT así como la suma total de todos ellos (TCOP). El tipo de localidad, el año y la estación anidado al año de muestreo se introdujeron como factores fijos en el modelo. Además, se introdujeron las interacciones entre tipo de localidad*año y tipo de localidad*estación para evaluar si las tendencias temporales o estacionales encontradas se dan indistintamente del tipo de localidad considerado. Los efectos no significativos fueron extraídos de los modelos hasta alcanzar el mejor modelo posible en base al menor criterio de información de Akaike posible. En los casos en los que el año resultó significativo, se utilizó el coeficiente estimado β para evaluar si estas diferencias se deben a una tendencia temporal clara (comparaciones por pares fijando el año 2017 como referencia; valores de $\beta < 0$ indican concentraciones menores en el año comparado al 2017 y valores > 0 indican concentraciones mayores). Además, se realizaron comparaciones por pares tanto dentro del factor año como de la estación utilizando el criterio secuencial de Bonferroni para establecer el nivel de significación. Finalmente, se correlacionaron (Pearson) las concentraciones obtenidas con la secuencia temporal para posteriormente reflejar gráficamente las tendencias temporales encontradas.

Las concentraciones encontradas mediante la utilización de captadores de alto volumen (CAV) y los dispositivos pasivos fueron comparadas mediante la prueba U de Mann-Whitney.

- En el caso de la presencia de PFOS en agua se llevó a cabo un análisis basado en un MLG similar al aquí descrito para PAS de forma separada para las cuencas del Tajo y del Duero.

3.1 Estadísticas descriptivas de las concentraciones de COP en aire empleando PAS

El estudio estadístico que se describe a continuación se ha llevado a cabo con los datos correspondientes a las treinta y ocho campañas de muestreo en aire realizadas entre verano de 2008 y otoño de 2017.

A continuación, se muestran diferentes estadísticos descriptivos en función de la familia de contaminantes analizada. Los datos se presentan en forma agrupada o global (EMEP + ciudades) y también por separado (EMEP y ciudades) para todas las familias analizadas.

3.1.1 Estadísticas descriptivas de los datos globales

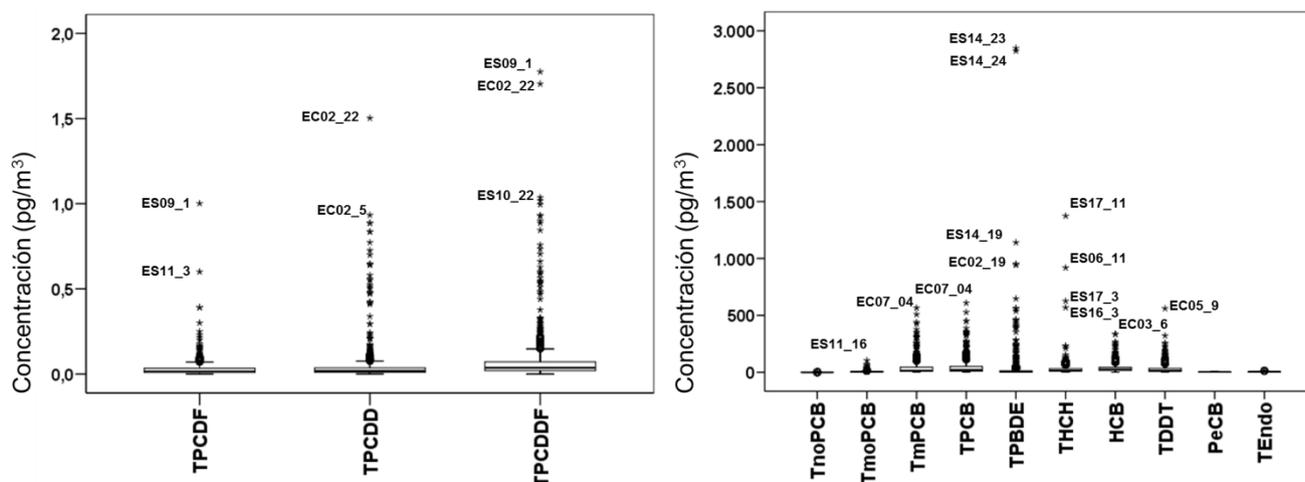


Figura 6. Diagramas de cajas y bigotes obtenidos con los datos globales (pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización y campaña a la que corresponden (ver Tabla 2).

Tabla 6. Estadísticos descriptivos globales (pg/m^3).

Analito	N	Media	Media recortada 5%	Mediana	Desviación típica	Mínimo	Máximo	Rango	Coefficiente de Variación
TPCDF	798	0,030	0,023	0,017	0,054	N.D.	1,002	1,002	1,803
TPCDD	798	0,050	0,028	0,019	0,122	N.D.	1,503	1,503	2,468
TPCDDF	798	0,079	0,053	0,037	0,155	0,001	1,775	1,774	1,954
TnoPCB	796	0,267	0,200	0,111	0,446	N.D.	6,853	6,853	1,672
TmoPCB	794	4,778	3,649	2,599	7,591	N.D.	103,702	103,702	1,589
TmPCB	798	37,777	28,496	16,880	59,243	N.D.	565,725	565,725	1,568
TPCB	799	42,743	32,831	19,725	63,876	N.D.	608,772	608,772	1,494
TPBDE	795	33,236	10,494	3,490	167,944	N.D.	2848,237	2848,237	5,053
THCH	795	28,991	21,825	16,222	69,281	N.D.	1373,071	1373,071	2,390
HCB	793	36,362	31,238	26,354	37,630	N.D.	334,740	334,740	1,035
TDDT	796	28,050	22,271	15,555	40,110	N.D.	560,603	560,603	1,430
PeCB	161	1,907	1,810	1,357	1,477	N.D.	6,318	6,318	0,775
TEndo	161	3,519	3,199	2,874	2,726	N.D.	17,423	17,423	0,774

3.1.2 *Estadísticas descriptivas de los datos obtenidos en las estaciones EMEP*

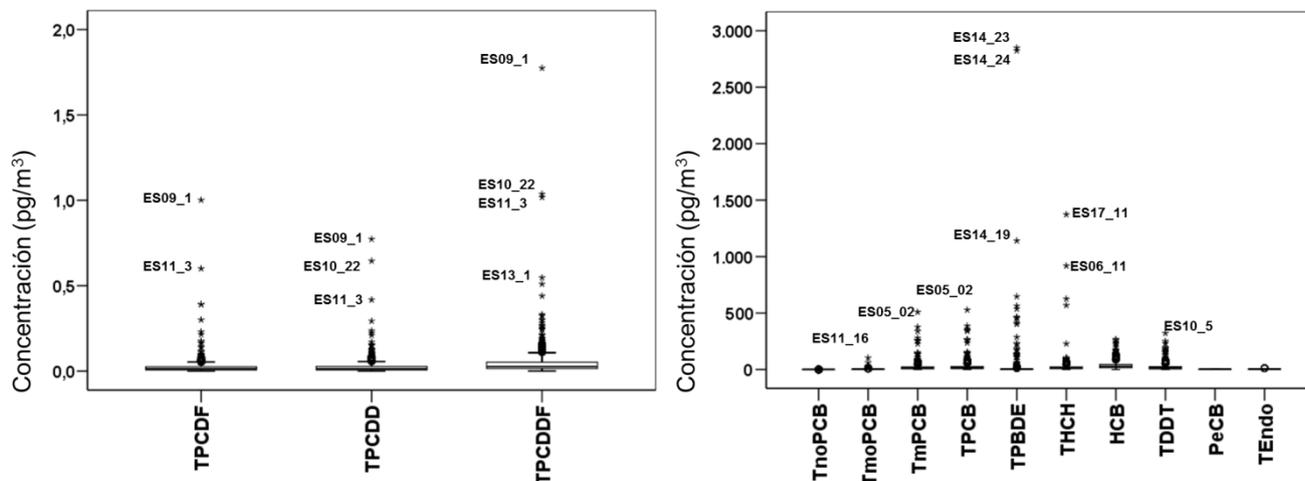


Figura 7. Diagramas de cajas y bigotes obtenidos en las estaciones EMEP (pg/m³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización y campaña a la que corresponden (ver Tabla 2).

Tabla 7. Estadísticos descriptivos EMEP (pg/m³).

Analito	N	Media	Media recortada 5%	Mediana	Desviación típica	Mínimo	Máximo	Rango	Coefficiente de Variación
TPCDF	494	0,027	0,019	0,013	0,064	N.D.	1,002	1,002	2,333
TPCDD	494	0,028	0,020	0,013	0,058	N.D.	0,773	0,773	2,068
TPCDDF	494	0,056	0,039	0,027	0,118	0,001	1,775	1,774	2,131
TnoPCB	493	0,130	0,104	0,075	0,175	N.D.	1,960	1,960	1,350
TmoPCB	492	3,226	2,452	1,849	6,314	N.D.	103,702	103,702	1,957
TmPCB	494	24,426	17,071	12,012	46,189	N.D.	508,600	508,600	1,891
TPCB	495	27,712	19,930	14,361	49,463	N.D.	527,680	527,680	1,785
TPBDE	493	31,138	5,248	1,541	198,437	N.D.	2848,237	2848,237	6,373
THCH	492	26,363	16,991	13,257	84,556	N.D.	1373,071	1373,071	3,207
HCB	491	37,225	32,279	26,918	37,409	N.D.	268,173	268,173	1,005
TDDT	492	22,020	16,461	11,578	34,036	N.D.	321,497	321,497	1,546
PeCB	98	1,798	1,714	1,326	1,427	N.D.	5,793	5,793	0,794
TEndo	98	3,325	3,104	2,959	2,354	N.D.	13,382	13,382	0,708

3.1.3 *Estadísticas descriptivas de los datos obtenidos en las ciudades*

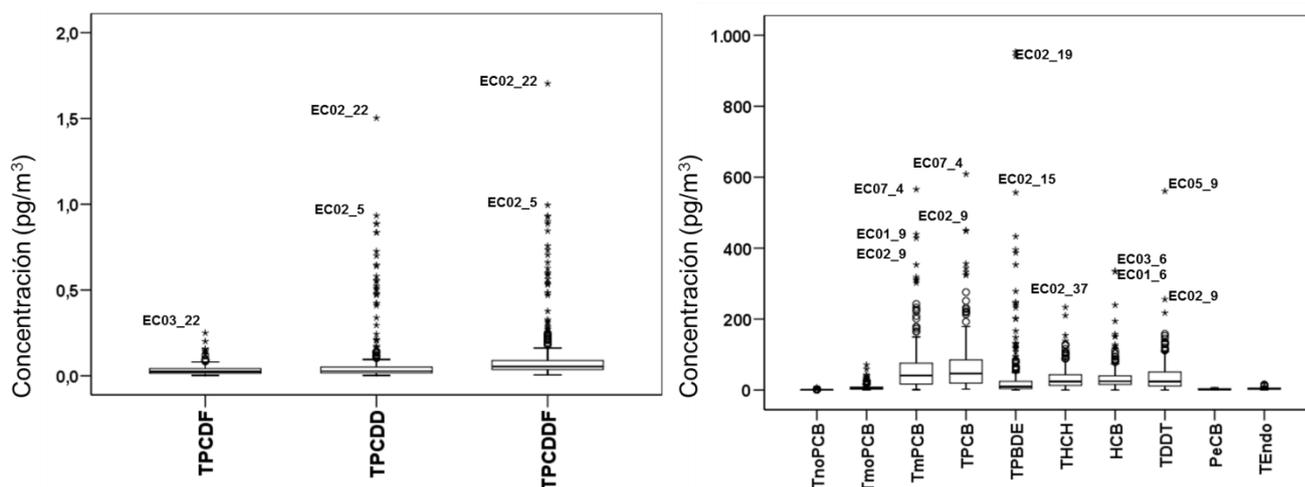


Figura 8. Diagramas de cajas y bigotes obtenidos en las ciudades (pg/m³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización y campaña a la que corresponden (ver Tabla 2).

Tabla 8. Estadísticos descriptivos para ciudades (pg/m³).

Analito	N	Media	Media recortada 5%	Mediana	Desviación típica	Mínimo	Máximo	Rango	Coefficiente de Variación
TPCDF	304	0,034	0,030	0,025	0,030	0,003	0,250	0,247	0,898
TPCDD	304	0,085	0,052	0,028	0,179	0,003	1,503	1,500	2,115
TPCDDF	304	0,118	0,085	0,054	0,195	0,006	1,704	1,698	1,651
TnoPCB	303	0,489	0,407	0,304	0,627	0,010	6,853	6,842	1,281
TmoPCB	302	7,305	6,133	4,444	8,741	0,020	70,998	70,978	1,197
TmPCB	304	59,474	49,134	40,737	70,694	0,909	565,725	564,816	1,189
TPCB	304	67,218	56,525	46,305	76,071	2,696	608,772	606,076	1,132
TPBDE	302	36,662	19,194	9,875	100,092	N.D.	953,108	953,108	2,730
THCH	303	33,258	29,871	24,128	31,078	N.D.	233,319	233,319	0,934
HCB	302	34,960	29,536	24,779	38,007	N.D.	334,740	334,740	1,087
TDDT	304	37,808	32,172	24,001	46,791	0,015	560,603	560,588	1,238
PeCB	63	2,075	1,970	1,490	1,548	0,316	6,318	6,002	0,746
TEndo	63	3,821	3,382	2,765	3,217	0,674	17,423	16,749	0,842

3.1.4 *Valores de referencia en aire*

En función de los resultados obtenidos, se establecen los valores de referencia para los distintos contaminantes analizados. Éstos se han calculado en base a los percentiles 5, 25, 50, 75 y 95. Cada percentil indica el valor de la variable para el cual el 5%, 25%, 50%, 75% y 95% de los datos están por debajo del valor indicado. Los valores de referencia son por tanto el resultado de dividir los rangos de concentraciones en cinco partes iguales, a modo de escala, y representan un conjunto de valores a partir de los cuales los niveles de concentración para los distintos analitos quedan englobados en cinco categorías: muy bajo, bajo, medio, alto y muy alto.

Tabla 9. Valores de referencia (pg/m³) obtenidos a partir de los datos globales.

	N Válidos	Percentiles				
		5	25	50	75	95
TPCDF	798	0,003	0,009	0,017	0,034	0,082
TPCDD	798	0,003	0,010	0,019	0,036	0,156
TPCDDF	798	0,006	0,020	0,037	0,072	0,272
TnoPCB	796	0,025	0,057	0,111	0,292	1,004
TmoPCB	794	0,219	1,095	2,599	5,499	17,111
TmPCB	798	1,681	8,243	16,880	45,093	137,356
TPCB	799	2,887	10,060	19,725	50,975	150,794
TPBDE	795	0,125	0,836	3,490	12,659	130,177
THCH	795	0,891	9,089	16,222	31,181	85,206
HCB	793	5,822	15,484	26,354	43,716	102,026
TDDT	796	1,841	7,217	15,555	34,137	97,153
PeCB	161	0,277	0,701	1,357	3,079	4,619
TEndo	161	0,912	1,746	2,874	4,499	8,710

Tabla 10. Valores de referencia (pg/m³) obtenidos en las estaciones EMEP.

	N Válidos	Percentiles				
		5	25	50	75	95
TPCDF	494	0,002	0,007	0,013	0,026	0,082
TPCDD	494	0,002	0,007	0,013	0,027	0,101
TPCDDF	494	0,005	0,015	0,027	0,052	0,178
TnoPCB	493	0,022	0,046	0,075	0,145	0,381
TmoPCB	492	0,141	0,692	1,849	3,830	9,073
TmPCB	494	0,592	5,839	12,012	22,735	79,638
TPCB	495	1,436	7,196	14,361	27,149	88,379
TPBDE	493	0,106	0,406	1,541	5,658	114,851
THCH	492	0,207	7,744	13,257	23,180	72,933
HCB	491	1,132	15,179	26,918	44,640	108,504
TDDT	492	1,507	5,034	11,578	24,908	75,213
PeCB	98	0,068	0,628	1,326	3,005	4,118
TEndo	98	0,621	1,655	2,959	4,218	7,385

Tabla 11. Valores de referencia (pg/m³) obtenidos en las ciudades.

	N Válidos	Percentiles				
		5	25	50	75	95
TPCDF	304	0,007	0,015	0,025	0,042	0,084
TPCDD	304	0,009	0,018	0,028	0,051	0,511
TPCDDF	304	0,019	0,037	0,054	0,089	0,583
TnoPCB	303	0,047	0,119	0,304	0,649	1,539
TmoPCB	302	0,681	2,359	4,444	8,226	23,675
TmPCB	304	6,171	16,961	40,737	75,962	178,065
TPCB	304	7,832	19,222	46,305	84,752	217,496
TPBDE	302	1,141	3,960	9,875	24,518	163,771
THCH	303	2,093	12,845	24,128	43,097	89,171
HCB	302	8,725	15,899	24,779	39,877	92,397
TDDT	304	5,188	11,413	24,001	50,994	112,248
PeCB	63	0,428	0,797	1,490	3,494	5,285
TEndo	63	1,064	1,799	2,765	4,938	11,558

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 31 de 102

3.2 Resultados por localidades para las muestras de aire obtenidas mediante PAS

En este punto se evalúan las diferencias existentes en los niveles de concentración entre las distintas localizaciones estudiadas. Este objetivo se aborda en primer lugar para los totales de concentración (TPCDD/F, TPCB, TPBDE, THCH, HCB, TDDT, PeCB y TEndo) en cada localización (Figuras 9-24) y de forma agrupada (EMEP y ciudades; Figuras 27 a 31). Se han utilizado diagramas de cajas y bigotes ya que al representar éstos: la mediana, los percentiles 25 y 75, los valores mínimos y máximos no atípicos, y los casos atípicos y extremos, permiten evaluar mejor la tendencia central, la dispersión y la forma de los datos cuando no existe normalidad y hay valores extremos. De manera complementaria, en las Tablas 12 y 13 se incluyen: la media aritmética, la desviación típica, la mediana y los valores mínimos y máximos para cada una de las localizaciones estudiadas.

3.2.1 *Niveles de TPCDD/F por localidades*

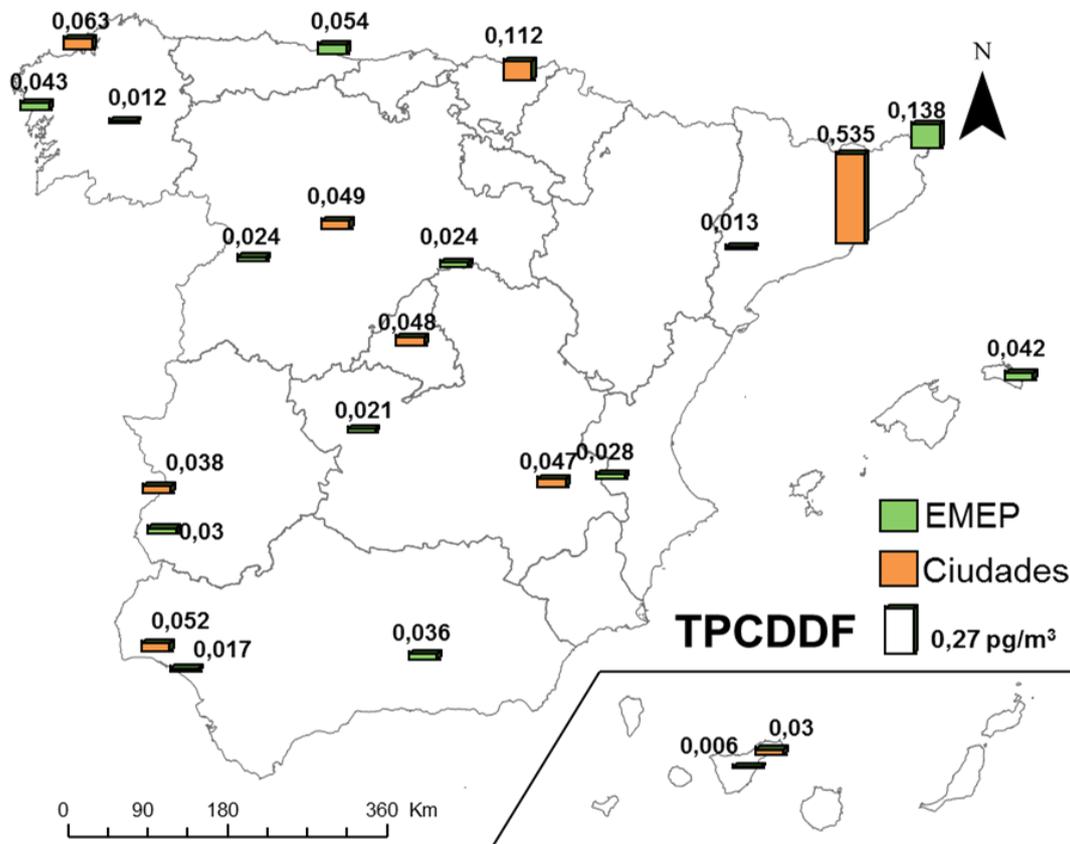


Figura 9. Medianas de concentración de la suma de PCDD y PCDF (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas experimentales (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

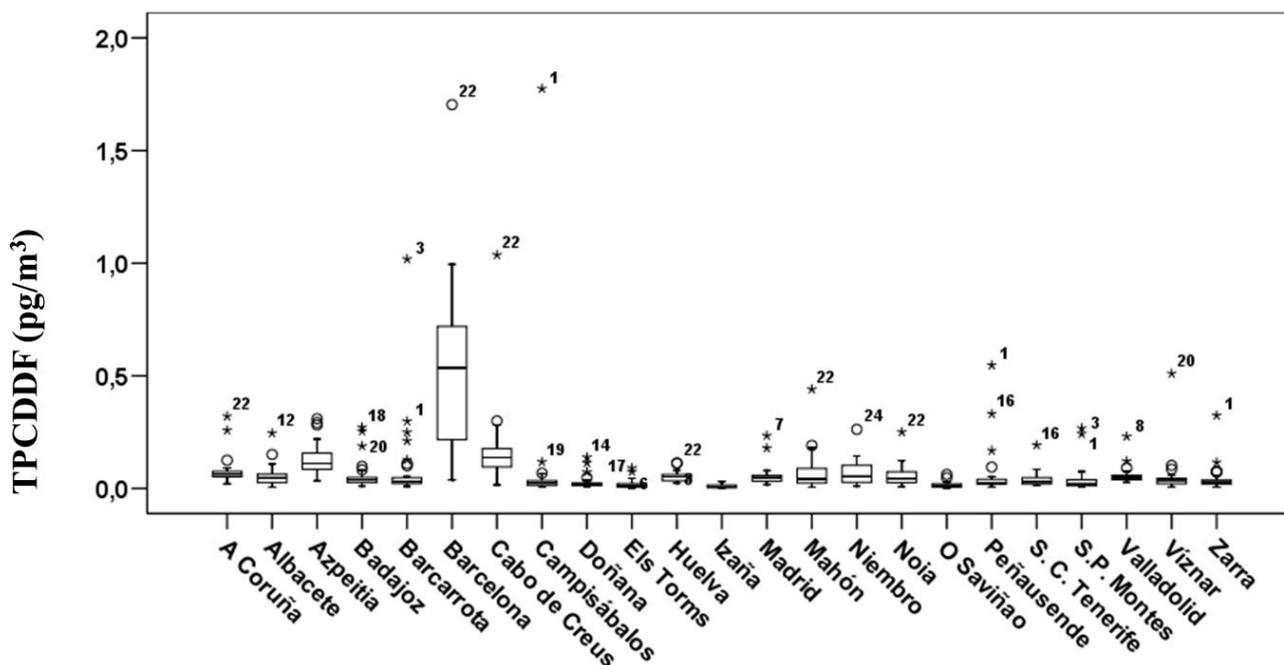


Figura 10. Diagrama de cajas y bigotes (TPCDDF: concentración total de PCDD y PCDF expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

3.2.2 *Niveles de TPCB por localidades*

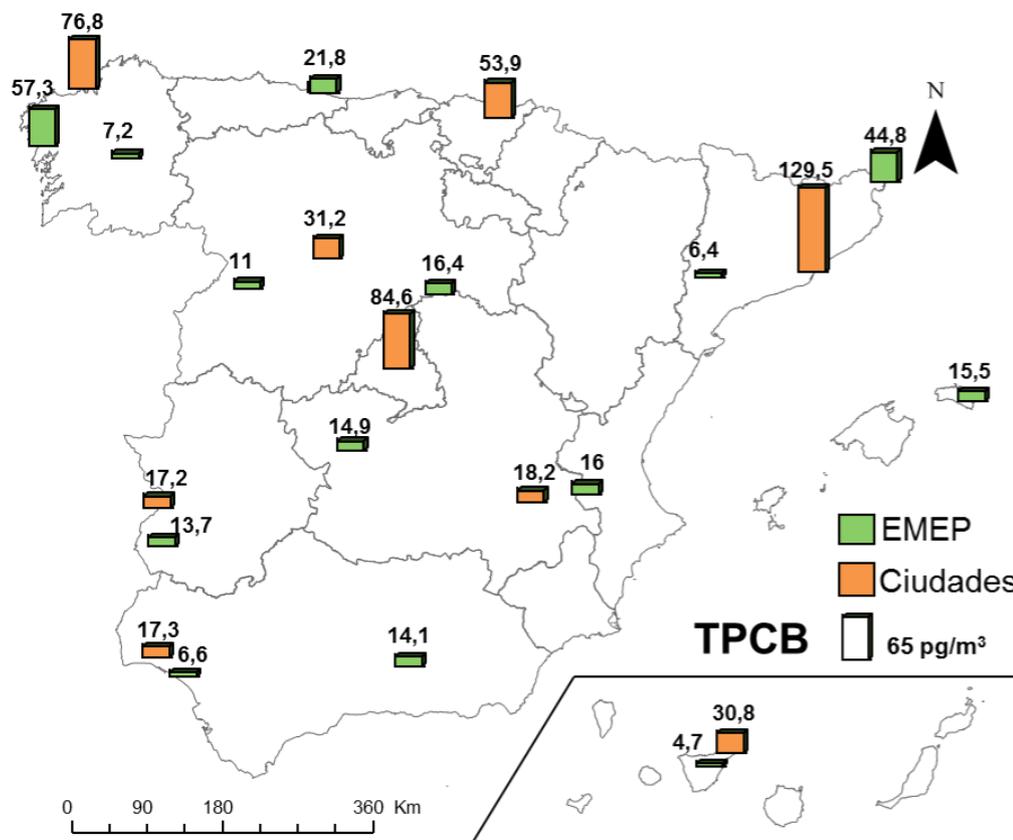


Figura 11. Medianas de concentración del total de PCB (pg/m³) obtenidas con los datos de 38 campañas experimentales (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

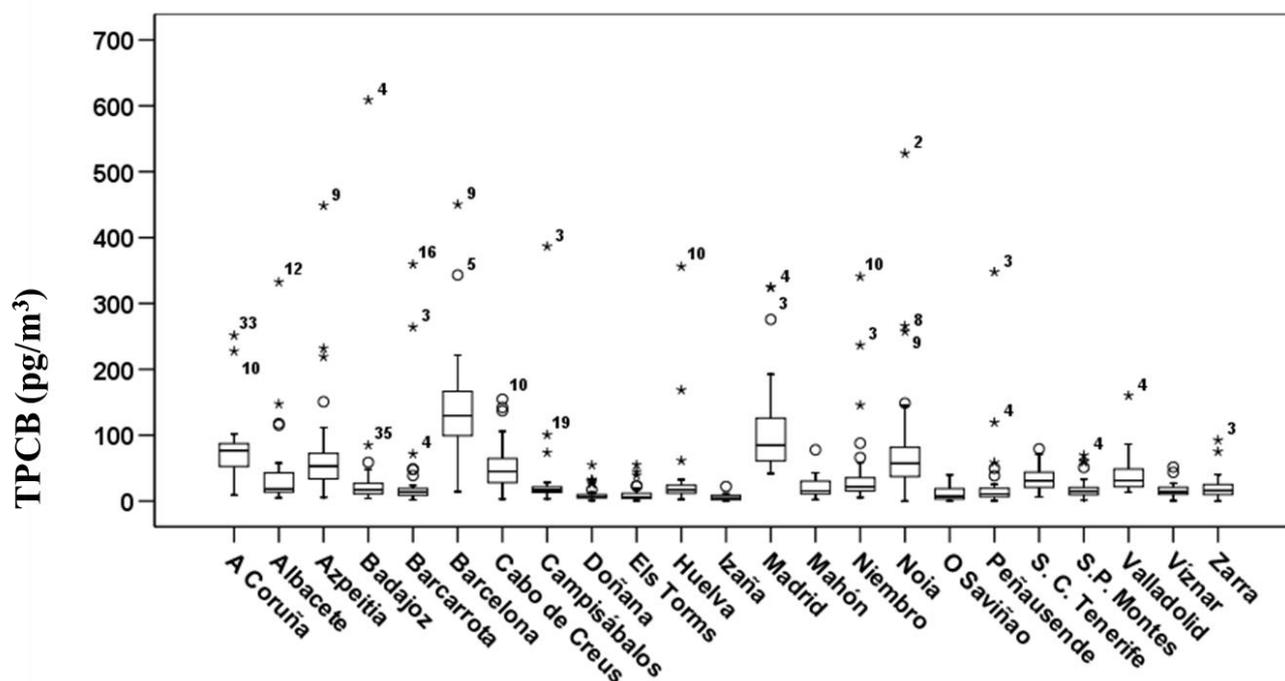


Figura 12. Diagrama de cajas y bigotes (TPCB: concentración total de PCB expresada en pg/m³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

3.2.3 *Niveles de TPBDE por localidades*

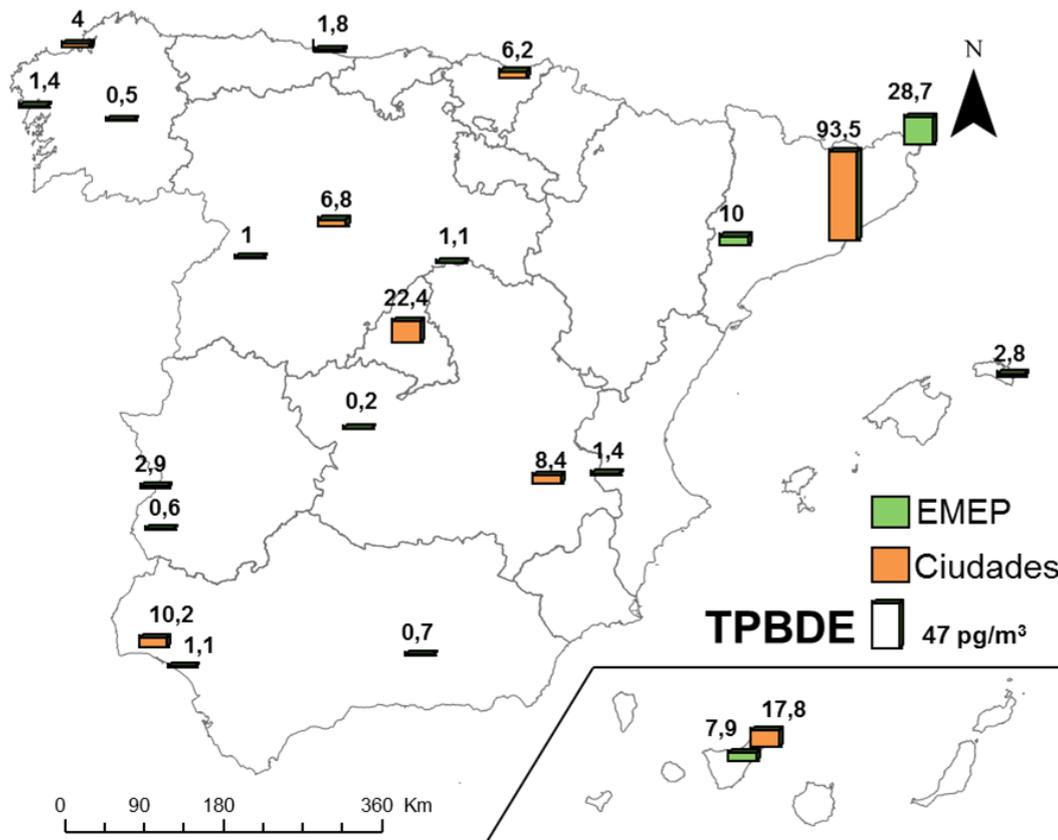


Figura 13. Medianas de concentración del total de PBDE (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

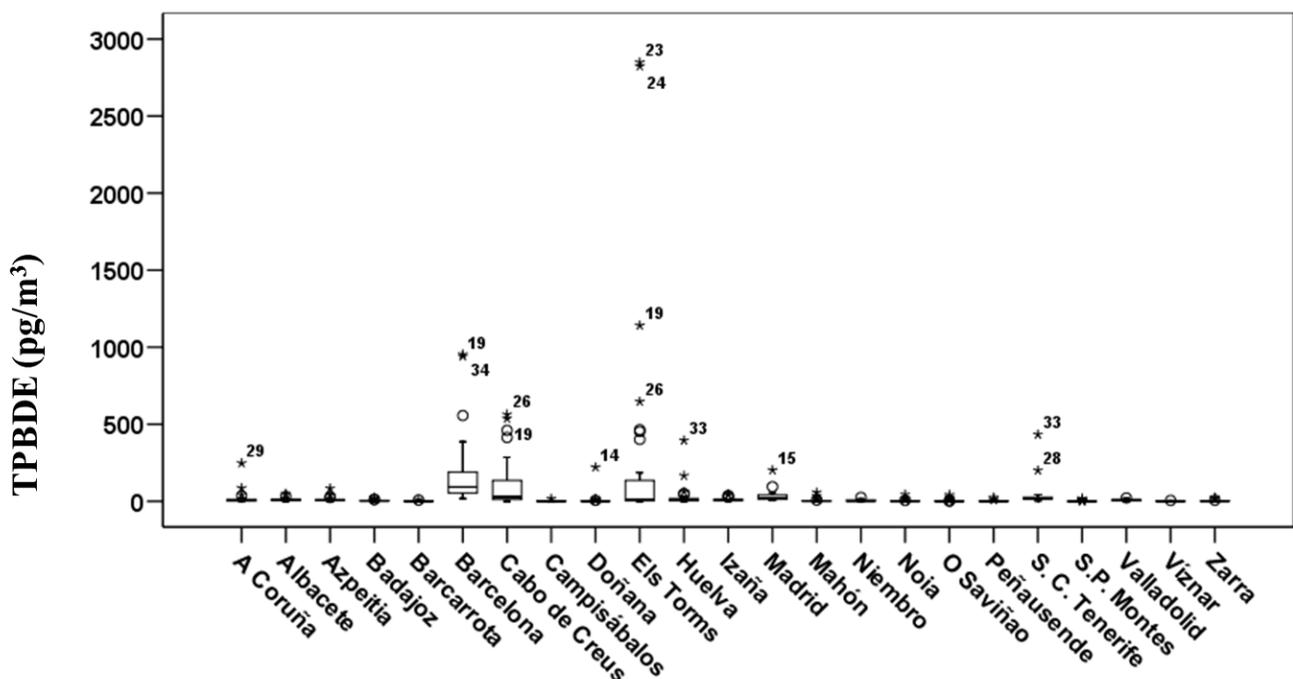


Figura 14. Diagrama de cajas y bigotes (TPBDE: concentración total de PBDE expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

3.2.4 *Niveles de THCH por localidades*

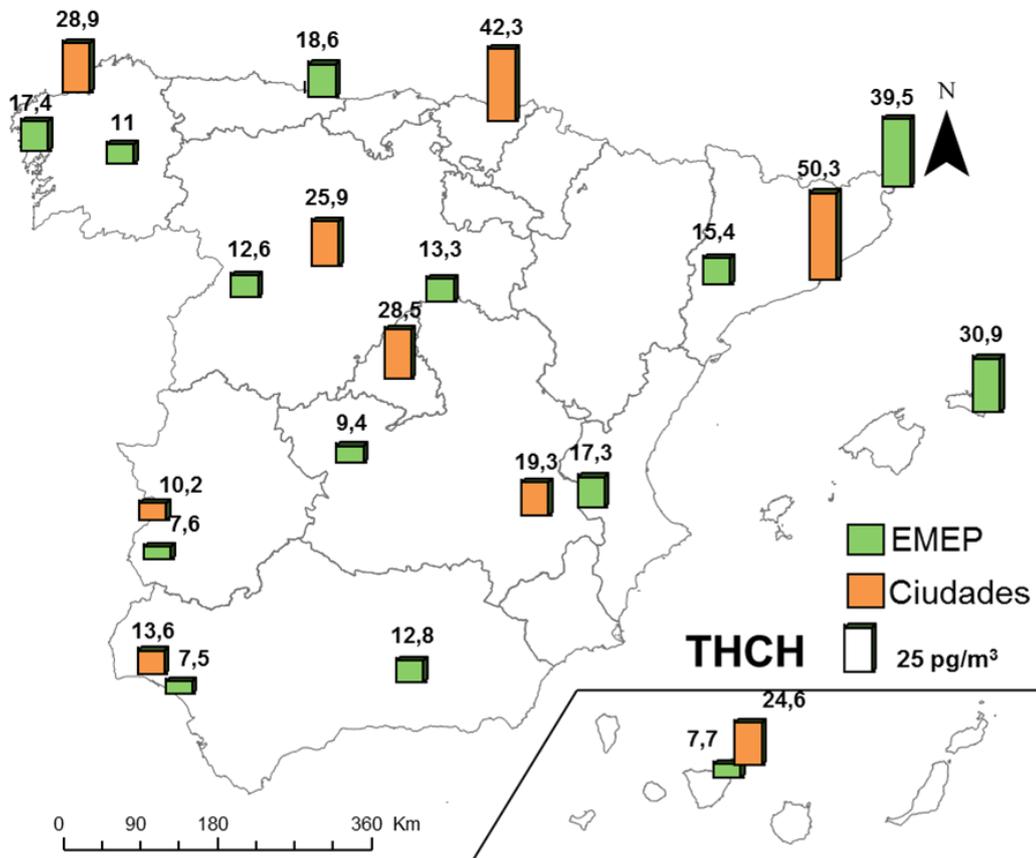


Figura 15. Medianas de concentración del total de HCH (pg/m³) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

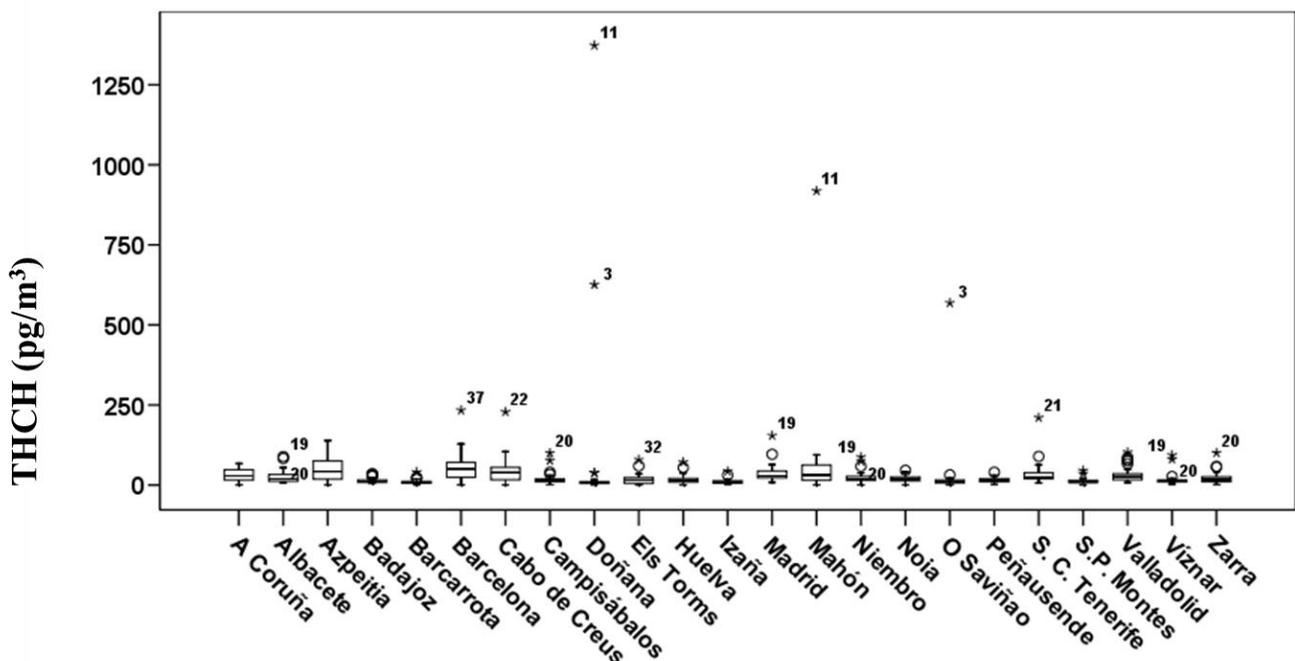


Figura 16. Diagrama de cajas y bigotes (THCH: concentración total de HCH expresada en pg/m³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

3.2.5 *Niveles de HCB por localidades*

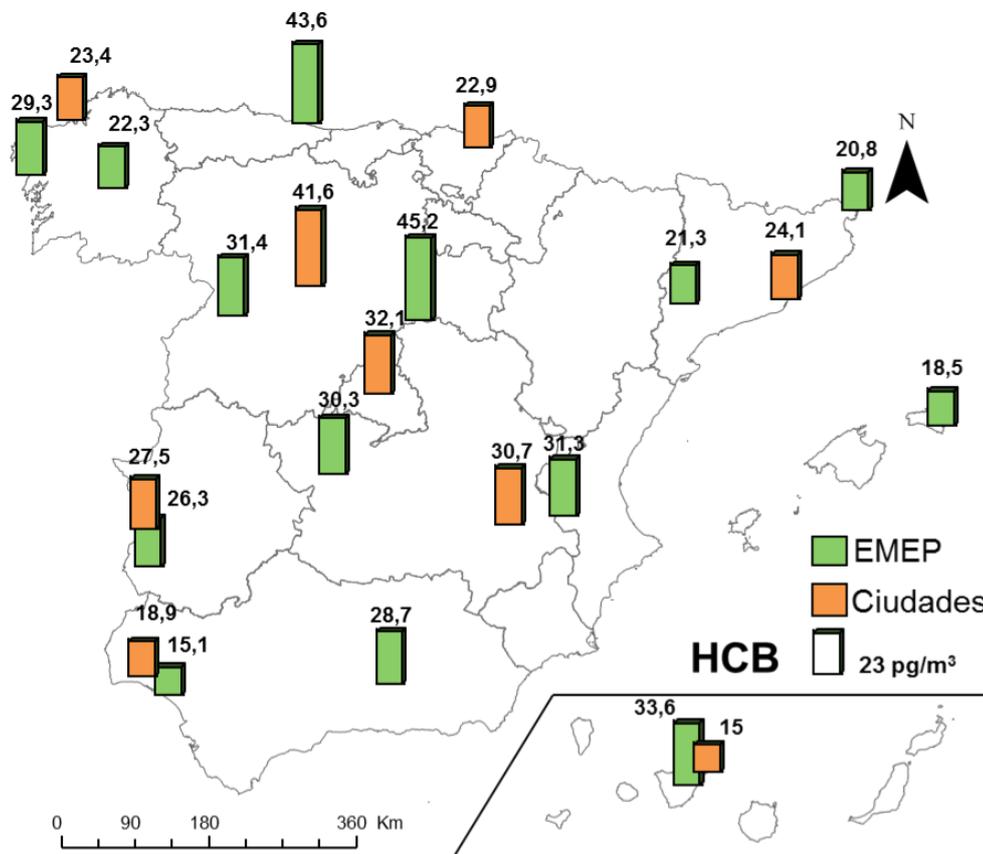


Figura 17. Medianas de concentración de HCB (pg/m³) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

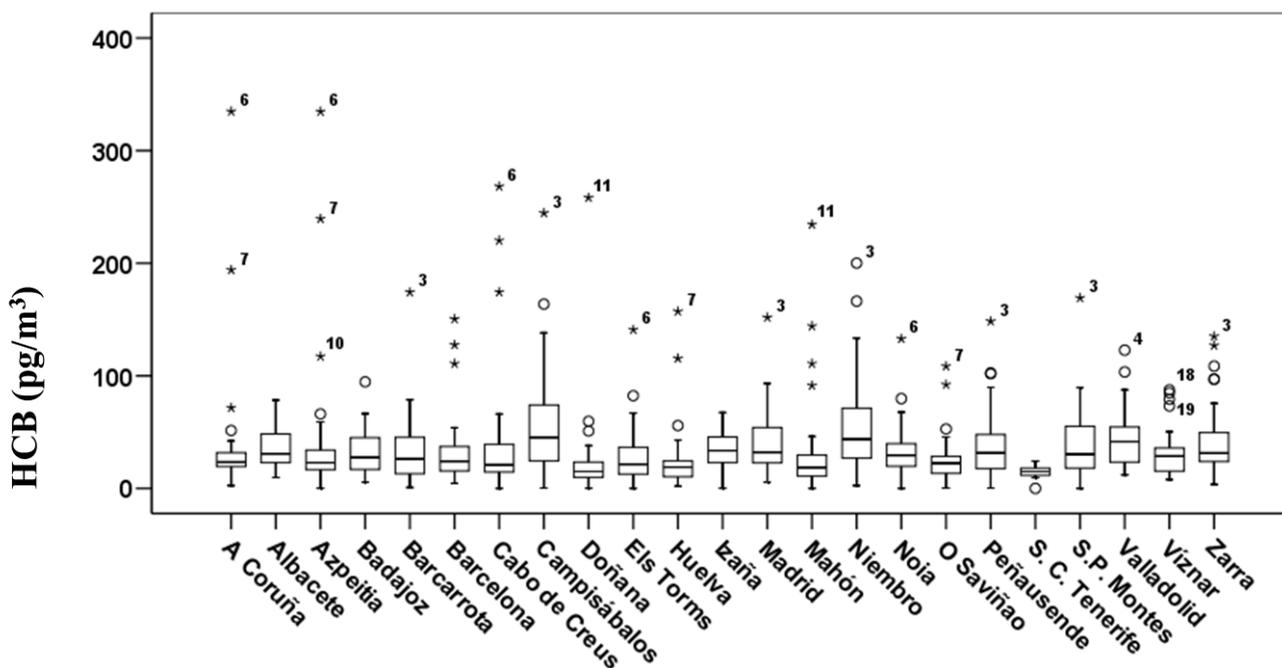


Figura 18. Diagrama de cajas y bigotes (HCB: concentración de HCB expresada en pg/m³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

3.2.6 *Niveles de TDDT por localidades*

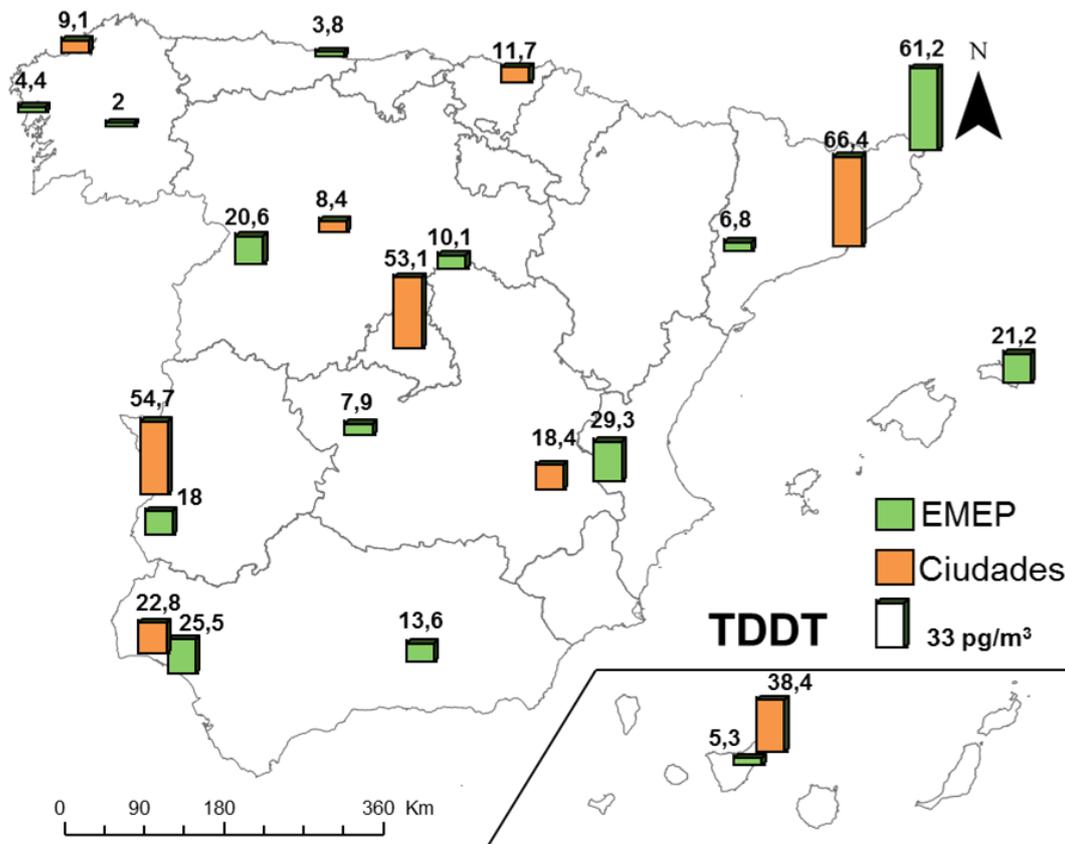


Figura 19. Medianas de concentración suma de DDD, DDE y DDT (pg/m^3) obtenidas con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

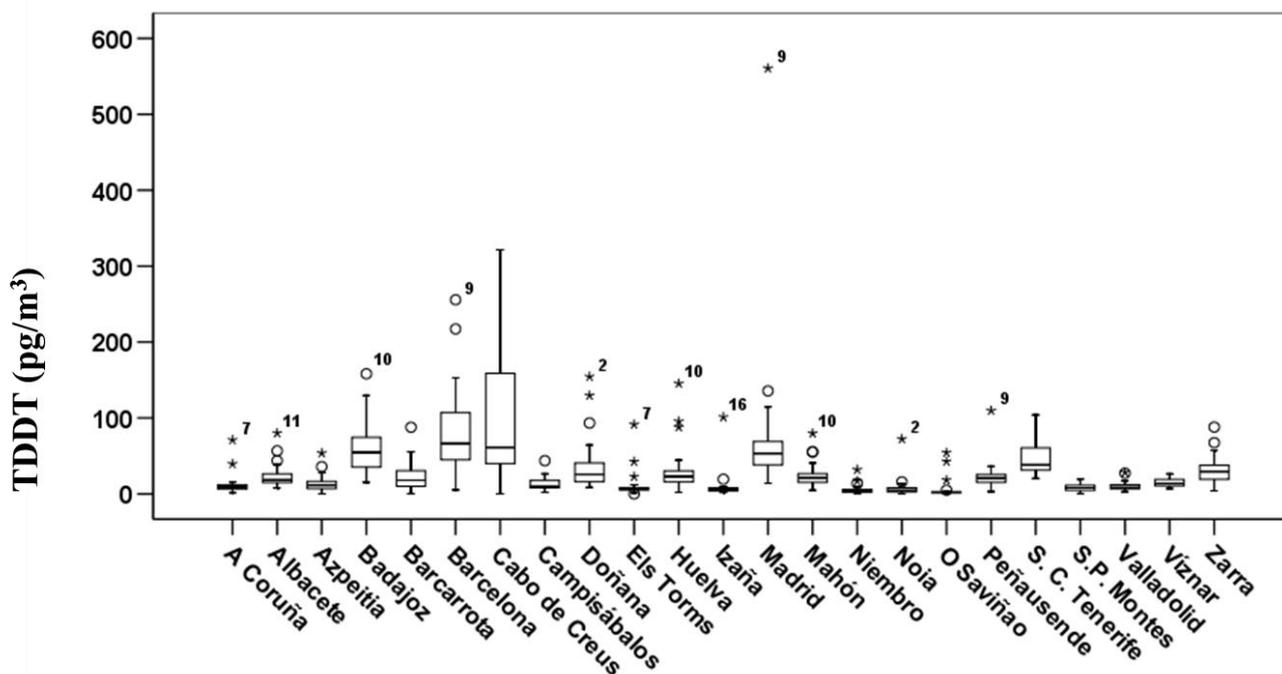


Figura 20. Diagrama de cajas y bigotes (TDDT: concentración total de DDT, DDE y DDD expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

3.2.7 *Niveles de PeCB por localidades*

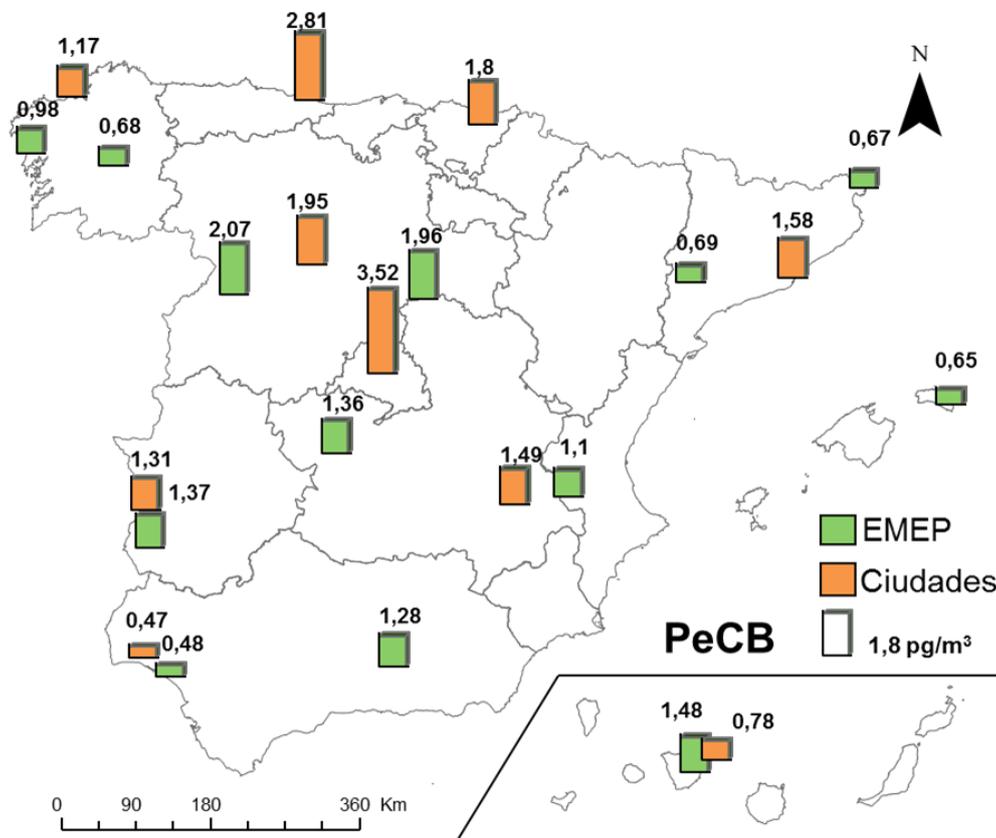


Figura 21. Medianas de concentración de PeCB (pg/m^3) obtenidas con los datos de 7 campañas (desde primavera de 2016 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

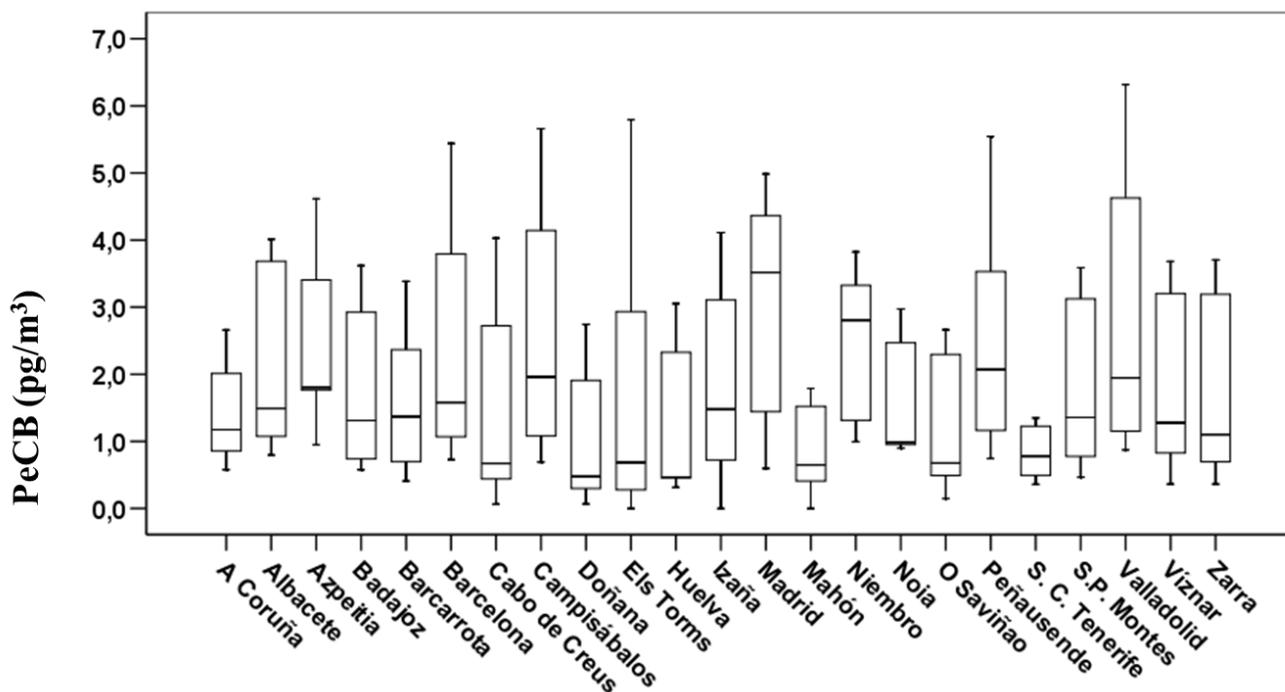


Figura 22. Diagrama de cajas y bigotes (PeCB: concentración de pentaclorobenceno expresada en pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

3.2.8 *Niveles de Endosulfán por localidades*

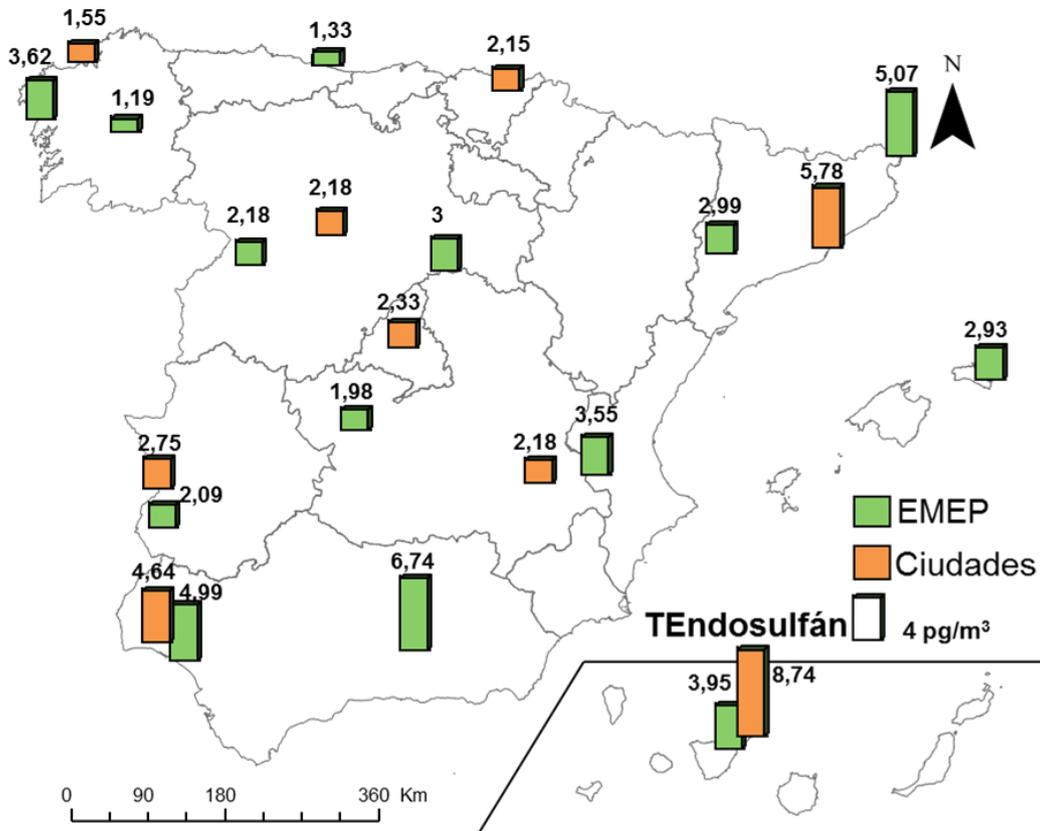


Figura 23. Medianas de concentración de TEndo (pg/m³) obtenidas con los datos de 7 campañas (desde primavera de 2016 hasta otoño de 2017). Localizaciones correspondientes a zonas urbanas en naranja y a remotas (EMEP) en verde.

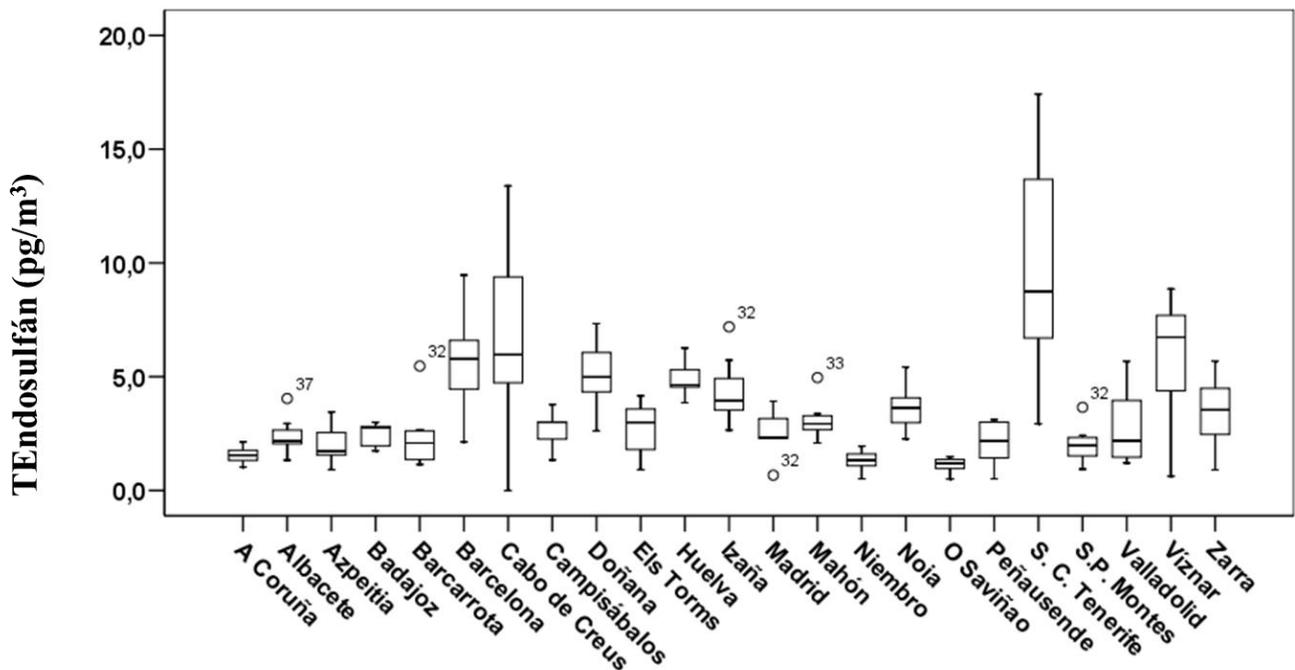


Figura 24. Diagrama de cajas y bigotes (TEndo: concentración total de endosulfán expresada en pg/m³). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la campaña a la que corresponden (ver Tabla 3).

Tabla 12. Media aritmética, desviación típica, mediana, mínimo y máximo de las concentraciones en aire (pg/m³) correspondientes a las estaciones EMEP.

	TPCDDF	TnoPCB	TmoPCB	TmPCB	TPCB	TPBDE	THCH	HCB	TDDT	PeCB	TEndosulfán
Barcarrota	0,08 ± 0,172 (0,03)	0,102 ± 0,225 (0,051)	6,847 ± 17,064 (2,64)	25,776 ± 56,712 (10,406)	32,726 ± 69,933 (13,733)	1,658 ± 2,322 (0,599)	9,883 ± 7,771 (7,569)	34,012 ± 31,296 (26,26)	22,094 ± 17,477 (17,991)	1,614 ± 1,126 (1,369)	2,38 ± 1,496 (2,09)
	0,009 - 1,018	0,005 - 1,296	0,149 - 103,702	1,864 - 256,345	2,075 - 359,262	0,018 - 10,753	0,234 - 40,396	0,759 - 174,209	0,402 - 87,778	0,41 - 3,386	1,141 - 5,468
C. de Creus	0,165 ± 0,162 (0,138)	0,281 ± 0,143 (0,248)	5,418 ± 3,801 (5,088)	45,799 ± 36,399 (37,238)	51,498 ± 37,061 (44,811)	106,875 ± 156,646 (28,73)	44,482 ± 42,445 (39,459)	40,664 ± 58,073 (20,773)	94,608 ± 78,256 (61,183)	1,584 ± 1,596 (0,671)	6,799 ± 4,784 (5,97)
	0,016 - 1,037	0,066 - 1,009	0,858 - 24,59	0 - 149,387	3,098 - 154,753	0 - 563,622	0 - 228,318	0 - 268,173	0 - 321,497	0,064 - 4,029	0 - 13,382
Campisábalo s	0,075 ± 0,288 (0,024)	0,102 ± 0,146 (0,067)	3,641 ± 4,136 (2,355)	26,042 ± 61,178 (13,86)	29,785 ± 62,81 (16,438)	2,039 ± 2,928 (1,148)	18,869 ± 19,17 (13,264)	59,033 ± 49,113 (45,156)	12,51 ± 7,894 (10,116)	2,68 ± 1,951 (1,959)	2,666 ± 0,836 (2,999)
	0,007 - 1,775	0,004 - 0,905	0,009 - 14,463	0,072 - 376,705	3,421 - 386,475	0,082 - 16,382	0,938 - 99,947	0,414 - 244,498	2,157 - 43,69	0,692 - 5,66	1,342 - 3,776
Doñana	0,026 ± 0,027 (0,017)	0,076 ± 0,04 (0,07)	0,813 ± 0,667 (0,656)	9,634 ± 11,163 (5,897)	10,524 ± 11,392 (6,637)	8,295 ± 35,701 (1,074)	60,849 ± 240,561 (7,507)	23,714 ± 40,988 (15,086)	34,807 ± 30,795 (25,495)	1,1 ± 1,074 (0,478)	5,104 ± 1,543 (4,987)
	0,008 - 0,138	0 - 0,239	0,263 - 4,425	0 - 53,262	0,759 - 54,553	0,013 - 221,263	0 - 1373,071	0,164 - 258,162	8,468 - 154,434	0,068 - 2,742	2,618 - 7,331
Els Torms	0,018 ± 0,019 (0,013)	0,132 ± 0,309 (0,068)	1,881 ± 5,26 (0,692)	8,614 ± 10,808 (5,313)	10,578 ± 12,097 (6,394)	258,295 ± 657,02 (9,975)	16,872 ± 16,243 (15,366)	27,838 ± 26,692 (21,269)	9,965 ± 15,161 (6,764)	1,843 ± 2,225 (0,686)	2,69 ± 1,197 (2,985)
	0,002 - 0,09	0,03 - 1,96	0,092 - 32,57	0 - 54,673	0,666 - 54,991	0,113 - 2848,237	0 - 79,027	0 - 140,869	0 - 91,366	0 - 5,793	0,911 - 4,165
Izaña	0,01 ± 0,008 (0,006)	0,042 ± 0,042 (0,031)	0,656 ± 0,985 (0,289)	5,182 ± 4,777 (3,853)	5,88 ± 5,157 (4,671)	12,5 ± 13,476 (7,898)	11,091 ± 9,296 (7,743)	34,406 ± 16,666 (33,595)	10,055 ± 19,735 (5,325)	1,892 ± 1,55 (1,481)	4,39 ± 1,553 (3,952)
	0,002 - 0,03	0,003 - 0,201	0 - 3,43	0,123 - 19,464	0,213 - 22,235	1,433 - 45,957	2,281 - 42,46	0,209 - 67,403	1,842 - 101,105	0 - 4,111	2,649 - 7,192
Mahón	0,067 ± 0,077 (0,042)	0,162 ± 0,09 (0,14)	2,807 ± 1,909 (2,403)	17,146 ± 13,996 (12,812)	20,114 ± 14,562 (15,533)	5,48 ± 10,461 (2,791)	62,77 ± 145,71 (30,915)	31,504 ± 44,893 (18,524)	24,494 ± 14,621 (21,178)	0,9 ± 0,699 (0,648)	3,127 ± 0,916 (2,932)
	0,006 - 0,44	0,027 - 0,486	0,121 - 8,46	0 - 74,212	2,309 - 77,797	0,236 - 57,497	0 - 918,207	0 - 234,387	4,7 - 79,651	0 - 1,789	2,085 - 4,962
Niembro	0,068 ± 0,052 (0,054)	0,152 ± 0,115 (0,109)	6,538 ± 9,955 (3,466)	37,07 ± 58,369 (17,535)	43,761 ± 66,054 (21,84)	4,641 ± 5,826 (1,808)	23,684 ± 17,446 (18,634)	54,446 ± 43,278 (43,622)	5,236 ± 5,613 (3,791)	2,416 ± 1,185 (2,806)	1,311 ± 0,483 (1,333)
	0,011 - 0,262	0,042 - 0,504	0,374 - 60,104	0,611 - 280,026	5,292 - 340,634	0,126 - 25,324	0,133 - 87,354	2,517 - 200,111	0,352 - 31,78	0,995 - 3,825	0,516 - 1,946
Noia	0,055 ± 0,045 (0,043)	0,331 ± 0,285 (0,232)	3,619 ± 2,979 (2,891)	75,098 ± 92,063 (54,691)	78,944 ± 94,622 (57,323)	3,612 ± 7,657 (1,404)	18,22 ± 11,722 (17,391)	32,934 ± 24,337 (29,294)	7,147 ± 11,433 (4,41)	1,672 ± 0,928 (0,983)	3,63 ± 1,04 (3,625)
	0,007 - 0,25	0,039 - 1,311	0,387 - 17,769	0 - 508,6	0 - 527,68	0,139 - 43,665	0 - 45,808	0 - 132,873	0 - 72,293	0,899 - 2,973	2,263 - 5,422
O Saviñao	0,015 ± 0,013 (0,012)	0,054 ± 0,063 (0,032)	0,714 ± 1,05 (0,404)	10,593 ± 9,679 (7,242)	11,062 ± 10,282 (7,177)	3,211 ± 8,391 (0,514)	25,857 ± 91,952 (10,965)	25,9 ± 21,681 (22,32)	4,999 ± 10,981 (1,962)	1,295 ± 1,079 (0,678)	1,119 ± 0,342 (1,191)
	0,001 - 0,062	0 - 0,299	0 - 6,048	0,197 - 37,347	0,197 - 39,743	0,041 - 42,052	0 - 568,574	0,309 - 108,449	0,651 - 54,291	0,147 - 2,663	0,507 - 1,482
Peñausende	0,054 ± 0,101 (0,024)	0,078 ± 0,077 (0,055)	3,335 ± 3,159 (1,924)	23,023 ± 56,778 (8,584)	26,436 ± 58,252 (10,986)	2,344 ± 4,443 (1,013)	14,944 ± 7,828 (12,637)	40,543 ± 31,343 (31,449)	22,184 ± 17,146 (20,604)	2,535 ± 1,75 (2,072)	2,094 ± 1,026 (2,18)

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP

Noviembre 2018

Página 41 de 102

	0,006 - 0,547	0,008 - 0,442	0,019 - 10,903	0,037 - 338,763	0,442 - 347,674	0,032 - 23,948	1,811 - 39,904	0,362 - 148,399	3,07 - 109,623	0,744 - 5,542	0,509 - 3,109
S.P. Montes	0,037 ± 0,056 (0,021)	0,054 ± 0,05 (0,044)	2,483 ± 2,45 (1,847)	16,43 ± 14,693 (12,766)	18,967 ± 16,376 (14,876)	1,735 ± 4,139 (0,167)	11,847 ± 8,33 (9,365)	39,85 ± 32,111 (30,292)	8,455 ± 4,525 (7,894)	1,887 ± 1,345 (1,357)	2,038 ± 0,877 (1,979)
	0,006 - 0,267	0,005 - 0,317	0,05 - 10,631	1,327 - 60,253	1,434 - 69,506	0 - 17,564	0,155 - 45,192	0,003 - 169,167	0,353 - 19,312	0,466 - 3,588	0,938 - 3,657
Viznar	0,057 ± 0,099 (0,036)	0,103 ± 0,108 (0,077)	2,309 ± 2,09 (1,712)	14,343 ± 9,438 (12,722)	16,755 ± 11,406 (14,125)	1,515 ± 1,759 (0,684)	18,499 ± 21,639 (12,814)	33,893 ± 24,556 (28,659)	14,98 ± 5,556 (13,605)	1,911 ± 1,399 (1,277)	5,767 ± 2,911 (6,738)
	0,007 - 0,51	0,012 - 0,584	0,046 - 8,439	0,579 - 43,974	0,637 - 51,646	0,022 - 5,718	3,308 - 93,159	7,882 - 87,496	6,91 - 26,456	0,362 - 3,681	0,626 - 8,862
Zarra	0,04 ± 0,053 (0,028)	0,112 ± 0,114 (0,086)	3,011 ± 3,358 (2,387)	16,933 ± 16,799 (13,492)	20,056 ± 18,165 (16,008)	3,105 ± 5,063 (1,408)	21,098 ± 18,454 (17,308)	41,714 ± 33,661 (31,319)	31,728 ± 16,34 (29,341)	1,849 ± 1,453 (1,102)	3,435 ± 1,613 (3,546)
	0,006 - 0,324	0,033 - 0,736	0,055 - 16,759	0,02 - 86,151	0,124 - 92,408	0,12 - 21,413	1,181 - 100,299	3,577 - 135,049	4,145 - 88,062	0,365 - 3,704	0,903 - 5,684
EMEP	0,056 ± 0,118 (0,027)	0,13 ± 0,175 (0,075)	3,226 ± 6,314 (1,849)	24,426 ± 46,189 (12,012)	27,712 ± 49,463 (14,361)	31,138 ± 198,437 (1,541)	26,363 ± 84,556 (13,257)	37,225 ± 37,409 (26,918)	22,02 ± 34,036 (11,578)	1,798 ± 1,427 (1,326)	3,325 ± 2,354 (2,959)
	0,001 - 1,775	0 - 1,96	0 - 103,702	0 - 508,6	0 - 527,68	0 - 2848,237	0 - 1373,071	0 - 268,173	0 - 321,497	0 - 5,793	0 - 13,382

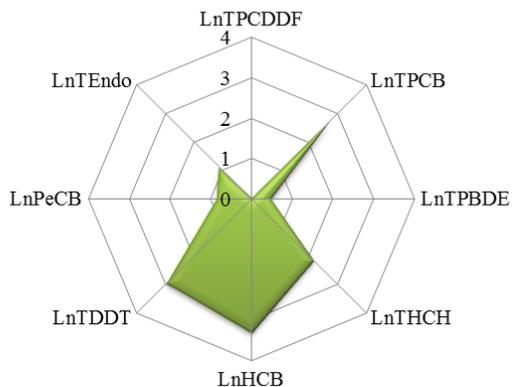
Media aritmética ± desviación típica, (mediana), mínimo – máximo

Tabla 13. Media aritmética, desviación típica, mediana, mínimo y máximo de las concentraciones en aire (pg/m³) correspondientes a las estaciones urbanas.

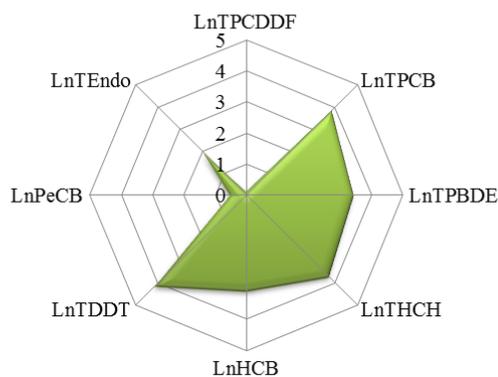
	TPCDDF	TnoPCB	TmoPCB	TmPCB	TPCB	TPBDE	THCH	HCB	TDDT	PeCB	TEndosulfán
Albacete	0,054 ± 0,045 (0,047)	0,113 ± 0,107 (0,096)	4,85 ± 6,56 (2,58)	36,8 ± 55,28 (16,56)	41,63 ± 60,47 (18,17)	11,32 ± 10,89 (8,38)	24,94 ± 19,68 (19,3)	35,01 ± 19,05 (30,72)	22,85 ± 14,16 (18,38)	2,26 ± 1,47 (1,49)	2,42 ± 0,86 (2,18)
	0,006 - 0,246	0,01 - 0,654	0,14 - 30,3	4,76 - 301,93	4,99 - 332,37	0,06 - 48,43	7,3 - 88,79	9,75 - 78,39	7,76 - 80,02	0,8 - 4,01	1,33 - 4,04
A Coruña	0,076 ± 0,058 (0,063)	0,634 ± 0,368 (0,518)	6,61 ± 4,03 (5,32)	70,06 ± 44,98 (67,16)	77,31 ± 46,88 (76,77)	16,68 ± 43,23 (4,02)	31,03 ± 21,16 (28,87)	39,92 ± 59,83 (23,4)	11,45 ± 11,96 (9,06)	1,45 ± 0,78 (1,17)	1,56 ± 0,38 (1,55)
	0,021 - 0,32	0,244 - 1,972	2,19 - 21,88	5,39 - 232,55	9,03 - 251,27	0,66 - 247,17	0 - 66,95	2,54 - 334,74	1,59 - 71,03	0,58 - 2,66	1,03 - 2,13
Azpeitia	2,828 ± 16,419 (0,112)	0,554 ± 0,321 (0,473)	5,52 ± 3,49 (4,49)	68,88 ± 78,98 (48,64)	74,96 ± 80,55 (53,87)	13,27 ± 20,8 (6,17)	50,52 ± 36,53 (42,31)	43,48 ± 64,44 (22,88)	16,2 ± 17,53 (11,7)	13,15 ± 32,6 (1,8)	12,94 ± 32,66 (2,15)
	0,034 - 100	0,09 - 1,429	0,68 - 16,44	0,91 - 438,81	5,62 - 448,31	0,84 - 100	0 - 138,51	0,09 - 334,56	0,01 - 100	0,62 - 100	0,92 - 100
Badajoz	0,055 ± 0,061 (0,038)	0,083 ± 0,08 (0,061)	4,87 ± 8,27 (2,44)	33,54 ± 93,8 (15,09)	38,35 ± 100,68 (17,24)	4,77 ± 5,31 (2,91)	13,93 ± 8,59 (10,16)	31,27 ± 20,78 (27,47)	60,96 ± 34,59 (54,67)	1,83 ± 1,32 (1,31)	2,44 ± 0,53 (2,75)
	0,011 - 0,271	0,026 - 0,446	0,07 - 42,75	3,3 - 565,73	3,89 - 608,77	0 - 23,55	5,04 - 34,86	5,56 - 94,63	15,24 - 158,15	0,58 - 3,62	1,74 - 3
Barcelona	0,52 ± 0,357 (0,535)	1,294 ± 0,703 (1,048)	19,39 ± 11,19 (17,43)	122,39 ± 76,51 (112,02)	143,07 ± 80,25 (129,48)	175,81 ± 225,71 (93,53)	54,85 ± 46,85 (50,29)	33,82 ± 32,33 (24,05)	78,77 ± 54,77 (66,38)	2,5 ± 1,83 (1,58)	5,64 ± 2,41 (5,78)
	0,038 - 1,704	0,094 - 3,147	1,06 - 58,76	2,21 - 428,49	14,21 - 450,2	17,84 - 953,11	0 - 233,32	4,43 - 150,44	5,27 - 255,65	0,73 - 5,44	2,14 - 9,47
Huelva	0,051 ± 0,022 (0,052)	0,221 ± 0,127 (0,202)	2,59 ± 1,29 (2,55)	30,08 ± 62,29 (15,29)	32,89 ± 62,5 (17,27)	28,53 ± 70,33 (10,15)	16,87 ± 14,81 (13,64)	25,57 ± 30,39 (18,91)	29,73 ± 27,49 (22,79)	1,34 ± 1,22 (0,47)	4,92 ± 0,8 (4,64)
	0,024 - 0,113	0,08 - 0,653	0,15 - 5,76	1,33 - 352,91	2,7 - 355,92	0,07 - 395,2	0 - 71,36	1,94 - 157,23	1,99 - 145,33	0,32 - 3,05	3,85 - 6,26
Madrid	0,054 ± 0,041 (0,048)	0,924 ± 1,141 (0,607)	13,82 ± 12,14 (9,92)	95,84 ± 68,27 (74,36)	110,59 ± 71,99 (84,56)	31,23 ± 34,72 (22,35)	37,82 ± 26,83 (28,48)	41,37 ± 29,66 (32,1)	68,73 ± 88,16 (53,14)	2,96 ± 1,79 (3,52)	2,55 ± 1,03 (2,33)
	0,018 - 0,234	0,153 - 6,853	0,02 - 71	34,43 - 312,46	41,86 - 325,03	5,9 - 201,97	8,52 - 154,19	5,54 - 151,76	13,99 - 560,6	0,6 - 4,99	0,67 - 3,92
S. C. de Tenerife	0,042 ± 0,039 (0,03)	0,318 ± 0,182 (0,34)	3,48 ± 1,98 (3,21)	31,67 ± 17,27 (27,32)	35,46 ± 19,03 (30,79)	44,26 ± 93,38 (17,76)	38,18 ± 42,19 (24,6)	14,88 ± 5,18 (15)	47,63 ± 23,44 (38,36)	0,85 ± 0,42 (0,78)	9,98 ± 5,19 (8,74)
	0,012 - 0,193	0,022 - 0,652	0,05 - 7,04	6,16 - 71,55	6,24 - 79,21	2,08 - 432,91	6,44 - 210,09	0 - 24,12	20,34 - 104	0,36 - 1,35	2,93 - 17,42
Valladolid	0,056 ± 0,036 (0,049)	0,198 ± 0,123 (0,167)	3,44 ± 2,36 (2,64)	36,67 ± 25,92 (28,26)	40,31 ± 27,91 (31,18)	8,21 ± 5,28 (6,84)	32,56 ± 22,96 (25,86)	43,4 ± 26,2 (41,57)	10,11 ± 5,68 (8,38)	2,96 ± 2,23 (1,95)	2,84 ± 1,96 (2,18)
	0,027 - 0,231	0,055 - 0,544	0,3 - 9,81	12,08 - 150,06	13,48 - 160,08	0,9 - 22,3	7,72 - 102,41	12,03 - 122,77	2,74 - 28,24	0,87 - 6,32	1,21 - 5,68
Ciudades	0,118 ± 0,195 (0,054)	0,489 ± 0,627 (0,304)	7,3 ± 8,74 (4,44)	59,47 ± 70,69 (40,74)	67,22 ± 76,07 (46,31)	36,66 ± 100,09 (9,87)	33,26 ± 31,08 (24,13)	34,96 ± 38,01 (24,78)	37,81 ± 46,79 (24)	2,08 ± 1,55 (1,49)	3,82 ± 3,22 (2,76)
	0,006 - 1,704	0,01 - 6,853	0,02 - 71	0,91 - 565,73	2,7 - 608,77	0 - 953,11	0 - 233,32	0 - 334,74	0,01 - 560,6	0,32 - 6,32	0,67 - 17,42

Media aritmética ± desviación típica, (mediana), mínimo – máximo

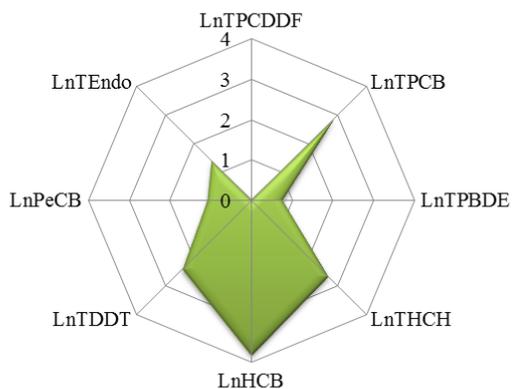
Barcarrota



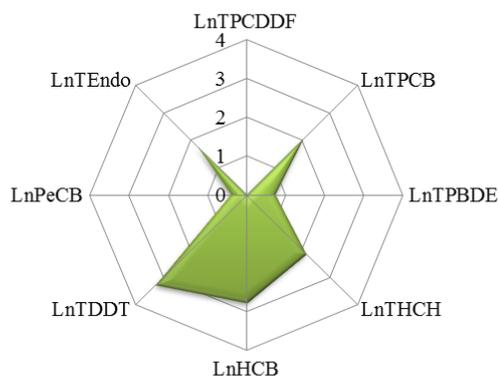
Cabo de Creus



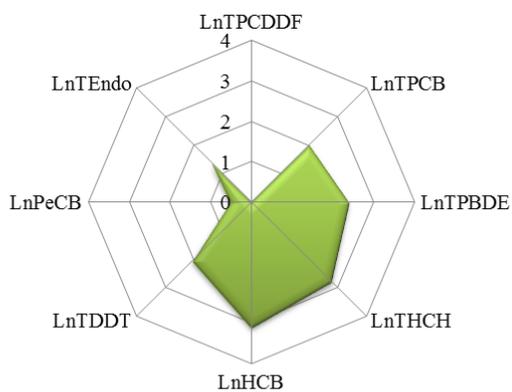
Campisábalos



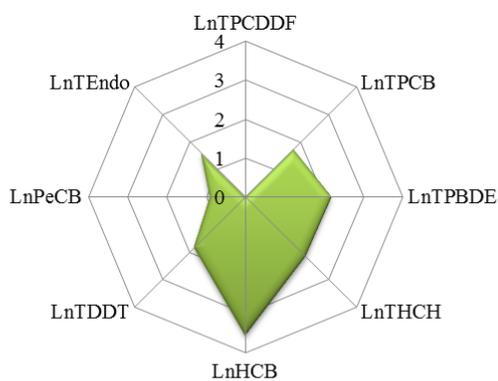
Doñana



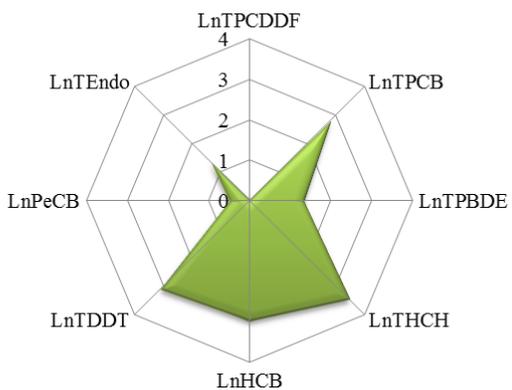
Els Torms



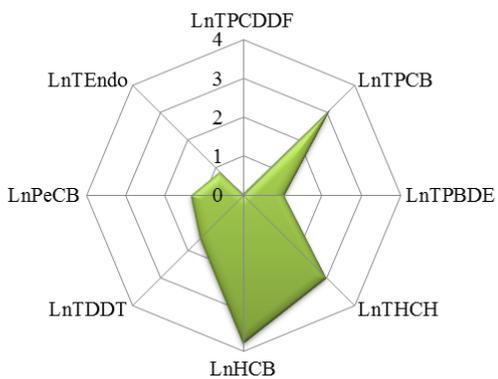
Izaña



Mahón



Niembro



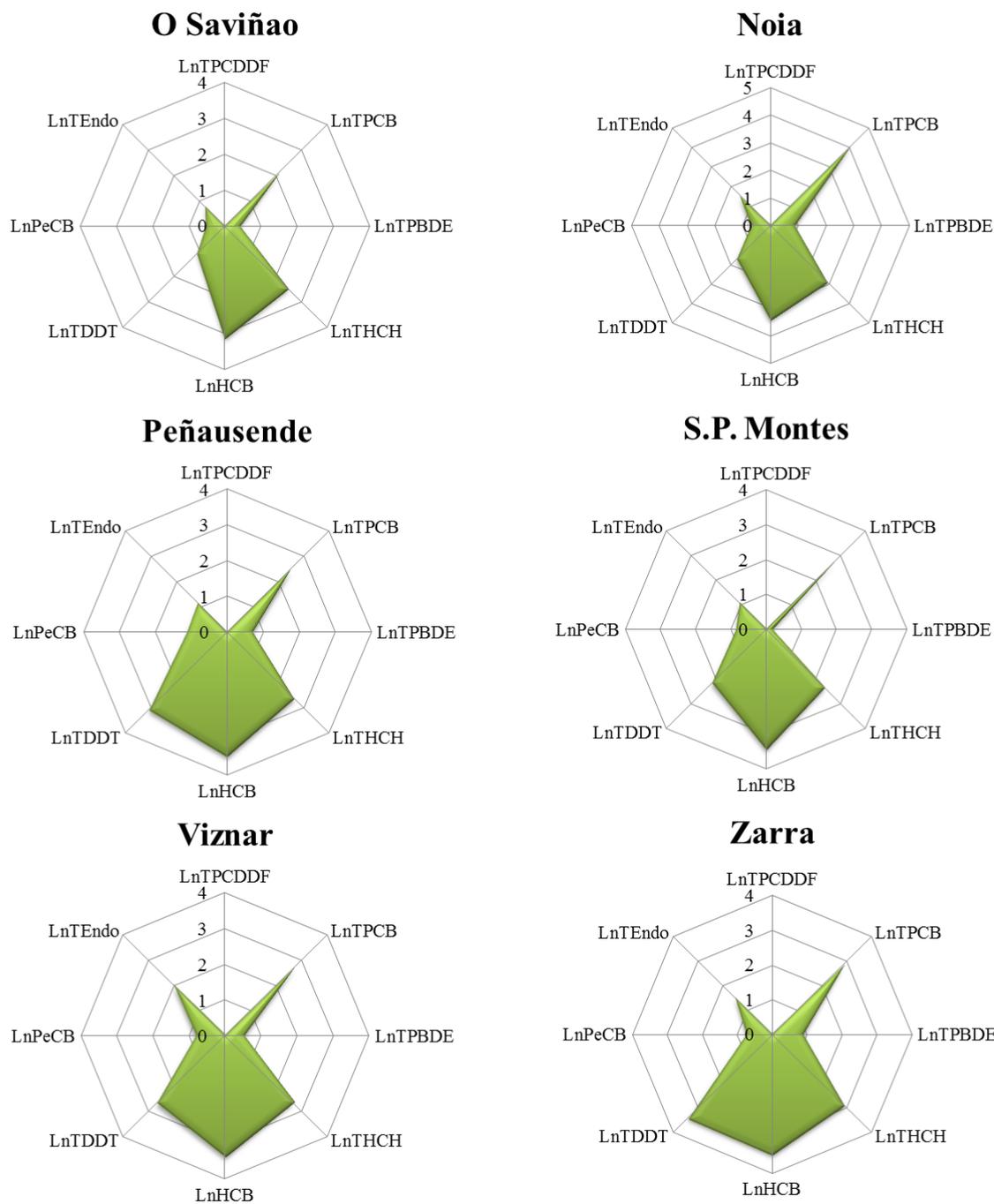
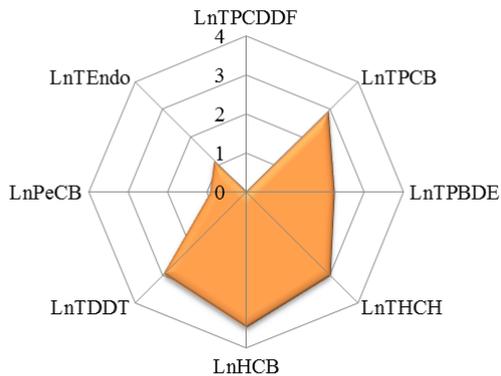
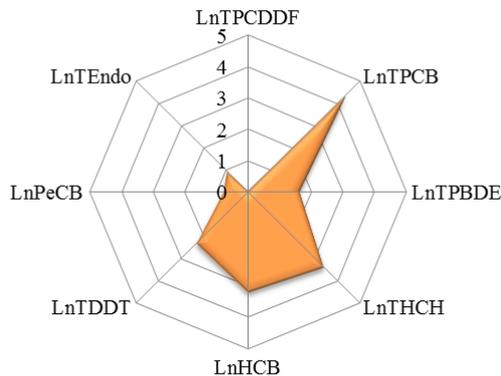


Figura 25. Representación radial de las medianas ($\text{Ln}_X = \ln(1 + X)$, donde X es la mediana de la concentración en pg/m^3), obtenidas en las localizaciones remotas (EMEP), con los datos de 38 campañas (desde verano de 2008 hasta otoño de 2017).

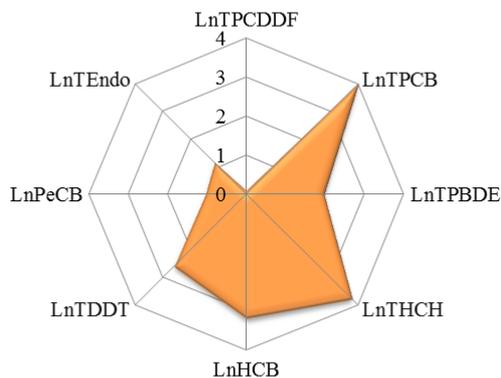
Albacete



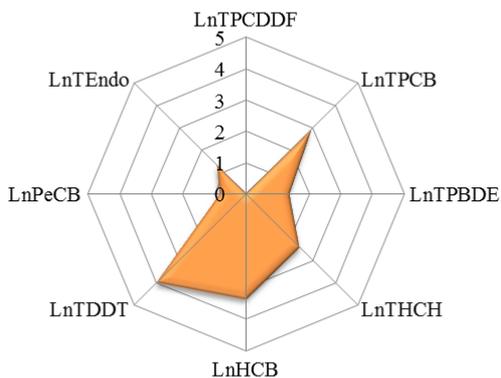
A Coruña



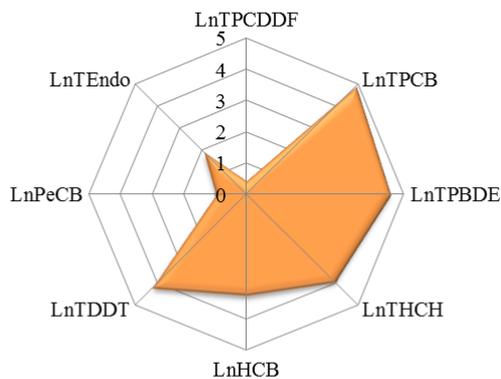
Azpeitia



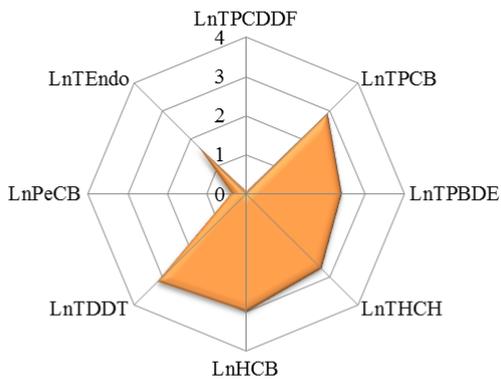
Badajoz



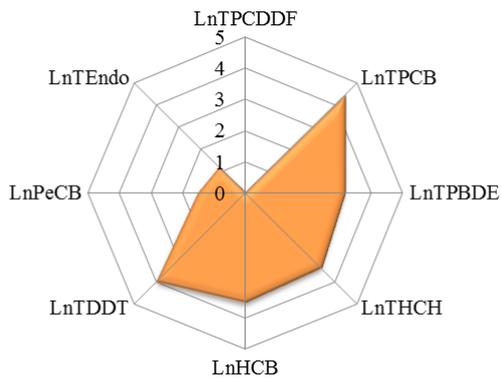
Barcelona



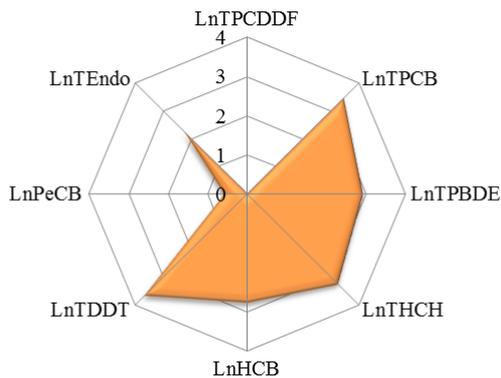
Huelva



Madrid



Santa Cruz de Tenerife



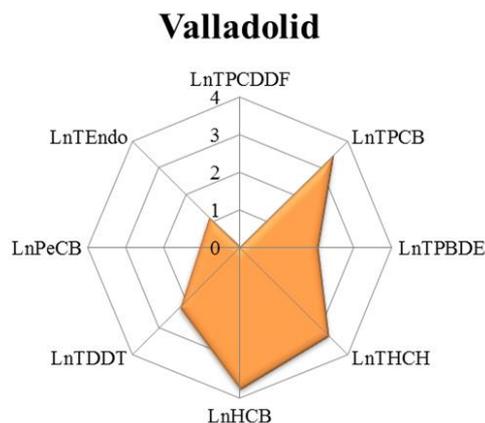


Figura 26. Representación radial de las medianas ($\ln X = \ln(1 + X)$, donde X es la mediana de la concentración en pg/m^3), obtenidas en las localizaciones urbanas, con los datos de 38 campañas (desde invierno de 2008/09 hasta otoño de 2017).

3.2.9 Evaluación de las diferencias entre localidades EMEP y ciudades

En las Figuras 27 a 31 se representan los valores de concentración agrupados por el tipo de localización.

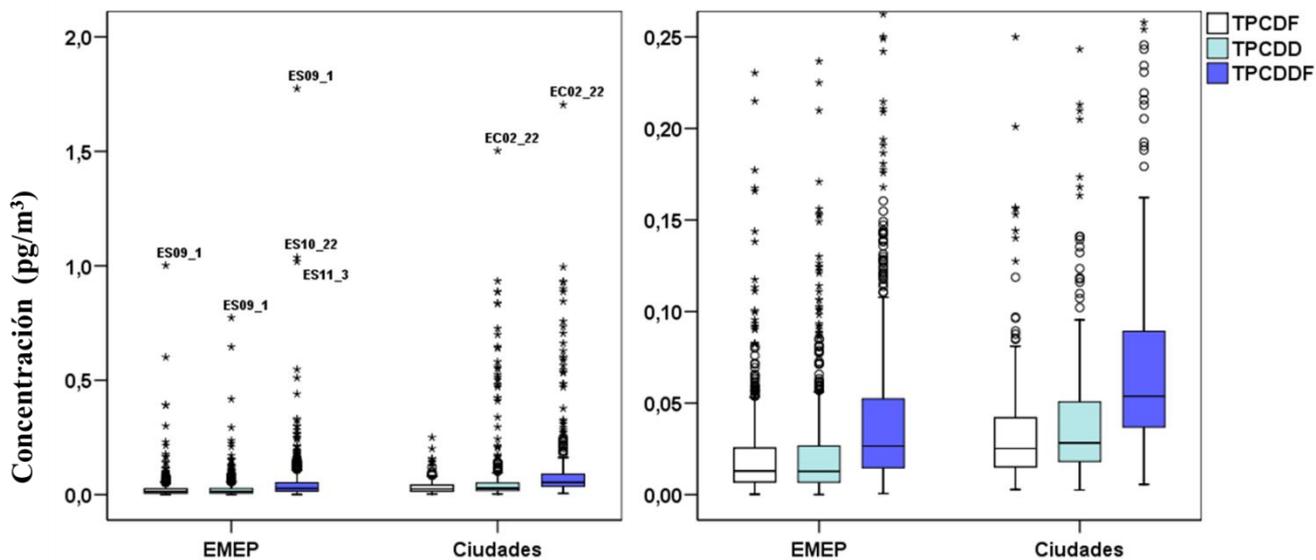


Figura 27. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de TPCDF, TPCDD y TPCDD/F; pg/m^3). Casos atípicos (●) y extremos (*) etiquetados con la localización (ver Tabla 1) y campaña de muestreo (ver Tabla 3).

estadísticamente significativas entre los dos tipos de localizaciones. En este punto es necesario señalar que los resultados obtenidos para PeCB y TEndosulfán se basan en una muestra menor (n=78 y 119; ciudades y EMEP, respectivamente) a la del resto de analitos (n ≥ 302 y 495; ciudades y EMEP).

Tabla 14. Estadísticos del contraste U de Mann-Whitney obtenidos al comparar en conjunto las localizaciones EMEP y las ciudades.

	U de Mann-Whitney	W de Wilcoxon	Z	Sig. asintót. (bilateral)
TPCDF	45986,5	168251,5	-9,203	0,000
TPCDD	39529	161794	-11,245	0,000
TPCDDF	40359	162624	-10,983	0,000
TnoPCB	30048	151819	-14,173	0,000
TmoPCB	40350	161628	-10,818	0,000
TmPCB	34972	157237	-12,686	0,000
TPCB	34905	157665	-12,735	0,000
TPBDE	33262,5	155033,5	-13,104	0,000
THCH	49192	170470	-8,060	0,000
HCB	71800,5	117553,5	-0,747	0,455
TDDT	47624,5	168902,5	-8,617	0,000
PeCB	2701	7552	-1,337	0,181
TEndosulfán	2946	7797	-0,488	0,625

Sombreado en rojo, casos que presentan concentraciones superiores en ciudades que en EMEP

3.3 Perfiles y patrones de congéneres e isómeros empleando PAS

En este punto se han evaluado las posibles variaciones en los perfiles y patrones de los compuestos analizados, entre las diferentes localidades. Para ello se han calculado los perfiles y patrones medios (38 campañas) en cada localidad considerada. Del mismo modo y para evaluar las posibles diferencias entre puntos remotos (EMEP) y ciudades, se han incluido los perfiles y patrones de las medias obtenidas para los dos tipos de localizaciones estudiadas (EMEP, n= 498 y ciudades, n= 306).

3.3.1 Patrones de congéneres de PCDF y PCDD por localidades

En todos los casos (EMEP y ciudades) se observa un patrón de congéneres común (Figura 32). La contribución al total de PCDD/F aumenta con el grado de cloración, siendo la octaclorodibenzo-p-dioxina, OCDD, el congénere mayoritario (31 ± 14%; media ± SD) seguido del 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (10 ± 4%). En el caso de los furanos las diferencias son menores, siendo los congéneres mayoritarios el 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (8 ± 3%), 2,3,7,8-TCDF (7 ± 4%), y el OCDF (6 ± 5%; media ± SD).

Las localizaciones urbanas y remotas presentaron patrones similares si bien la contribución de la OCDD en las ciudades resultó ligeramente superior a la obtenida en las zonas remotas (36 ± 17% - 28 ± 10%; urbanas - remotas).

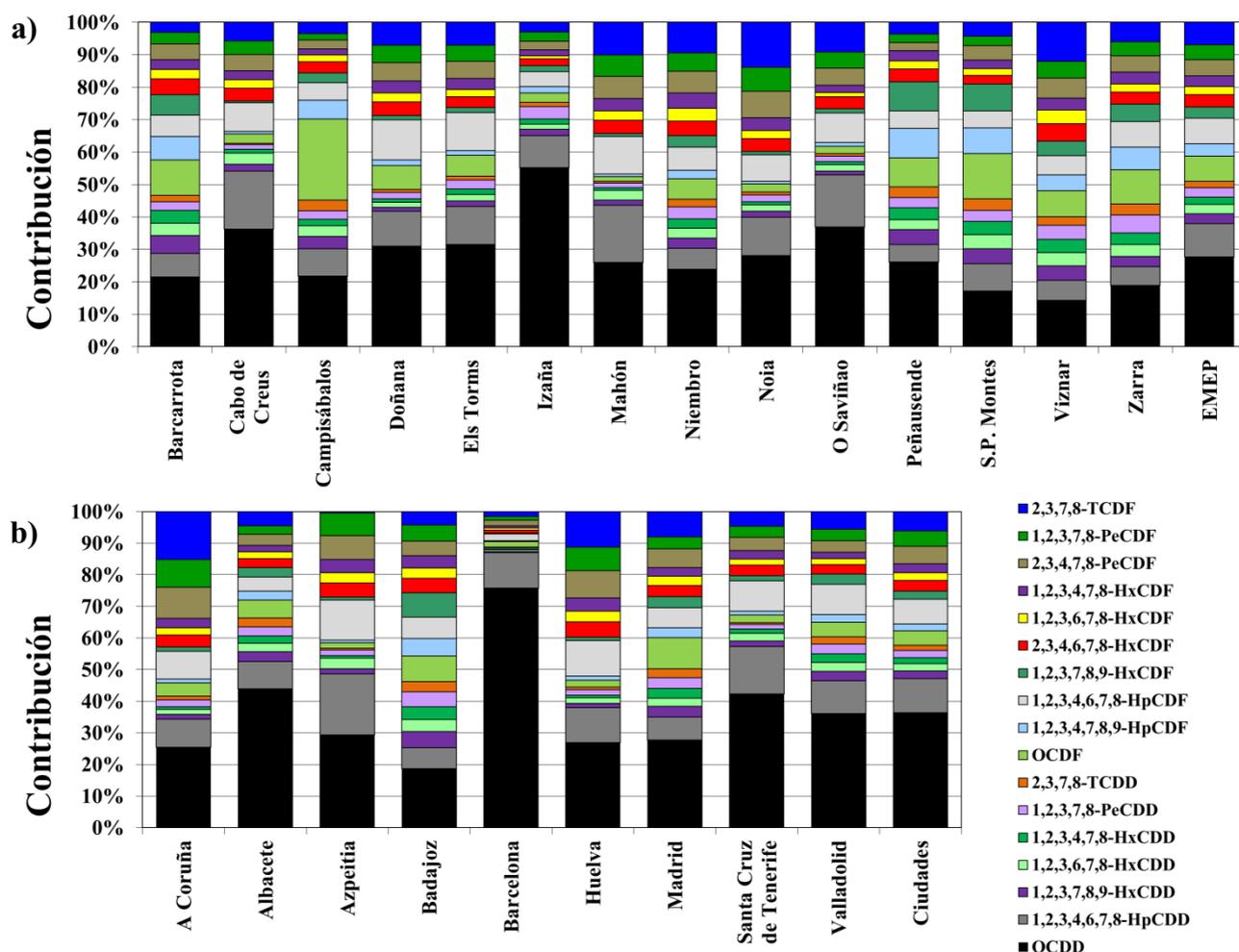


Figura 32. Patrón medio de congéneres de PCDF y PCDD obtenidos en las estaciones EMEP (a) y ciudades (b).

3.3.2 Perfil de congéneres de PCB por localidades

En el caso de los PCB se obtuvo un perfil de congéneres similar en todas las localizaciones (Figura 33). La mayor contribución al total de PCB se debe a los PCB mayoritarios (mPCB: PCB 28, 52, 101, 153, 138 y 180), $88 \pm 4\%$ (media \pm SD), seguidos de los mono-orto PCB (moPCB: PCB 123, 118, 114, 105, 167, 156, 157 y 189), $12 \pm 4\%$ (media \pm SD) y por último de los no-orto PCB (noPCB: PCB 77, 81, 126 y 169), $0,6 \pm 0,3\%$ (media \pm SD).

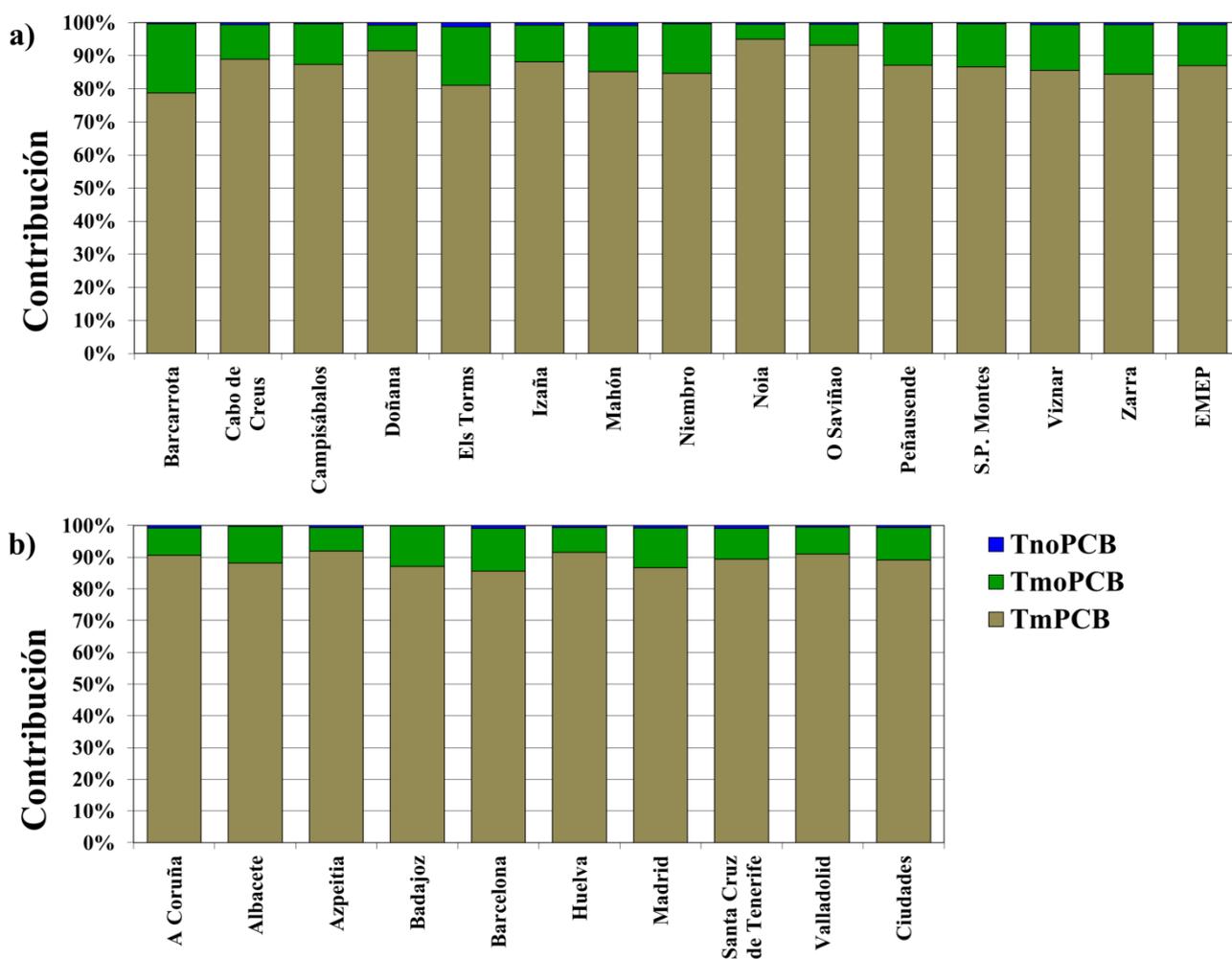


Figura 33. Perfil medio de congéneres de PCB obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas. No-orto PCB (TnoPCB), mono-orto PCB (TmoPCB) y PCB mayoritarios (TmPCB).

3.3.3 Patrón de congéneres de PBDE por localidades

Se obtuvo un patrón de congéneres de PBDE similar en todas las localizaciones (Figura 34), siendo el congénere mayoritario el decabromodifenil éter, BDE-209 ($79 \pm 14\%$; media \pm SD), seguido del BDE-47 ($9 \pm 6\%$) y BDE-99 ($3 \pm 5\%$). La contribución del BDE-209 en las ciudades ($85 \pm 9\%$) resultó ligeramente superior a la obtenida en las zonas remotas ($75 \pm 15\%$).

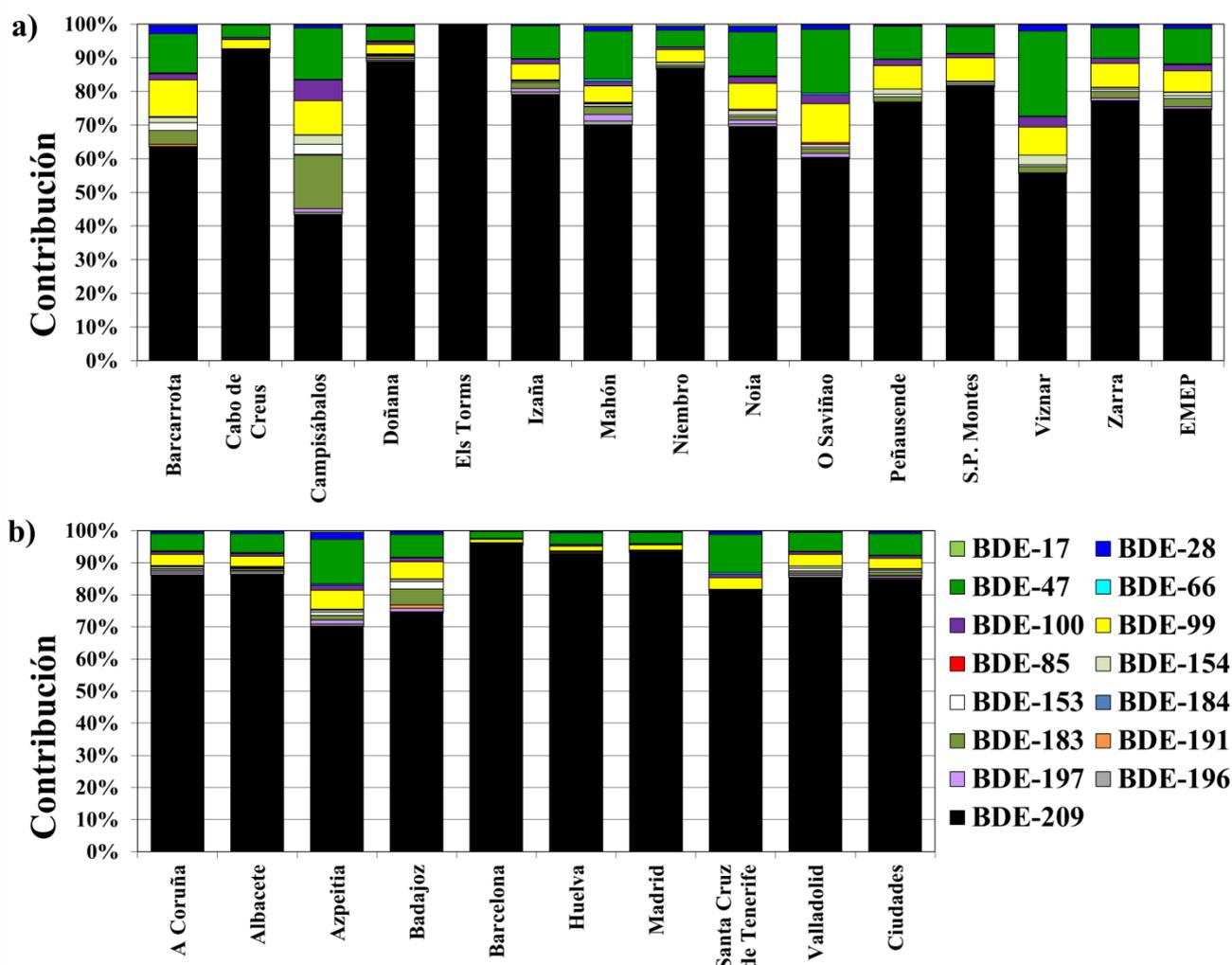


Figura 34. Patrón medio de congéneres de PBDE obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas.

3.3.4 Patrón de isómeros de HCH por localidades

Se obtuvo un patrón de isómeros de HCH similar en todas las localizaciones (Figura 35), siendo el isómero γ -HCH el mayoritario ($61 \pm 15\%$; media \pm SD), seguido del α -HCH ($34 \pm 15\%$) y finalmente del β -HCH ($5 \pm 2\%$). No se encontraron diferencias entre el tipo de localidad (EMEP y urbana). La contribución del γ -HCH en las ciudades ($68 \pm 9\%$) resultó ligeramente superior a la obtenida en las zonas remotas ($57 \pm 16\%$).

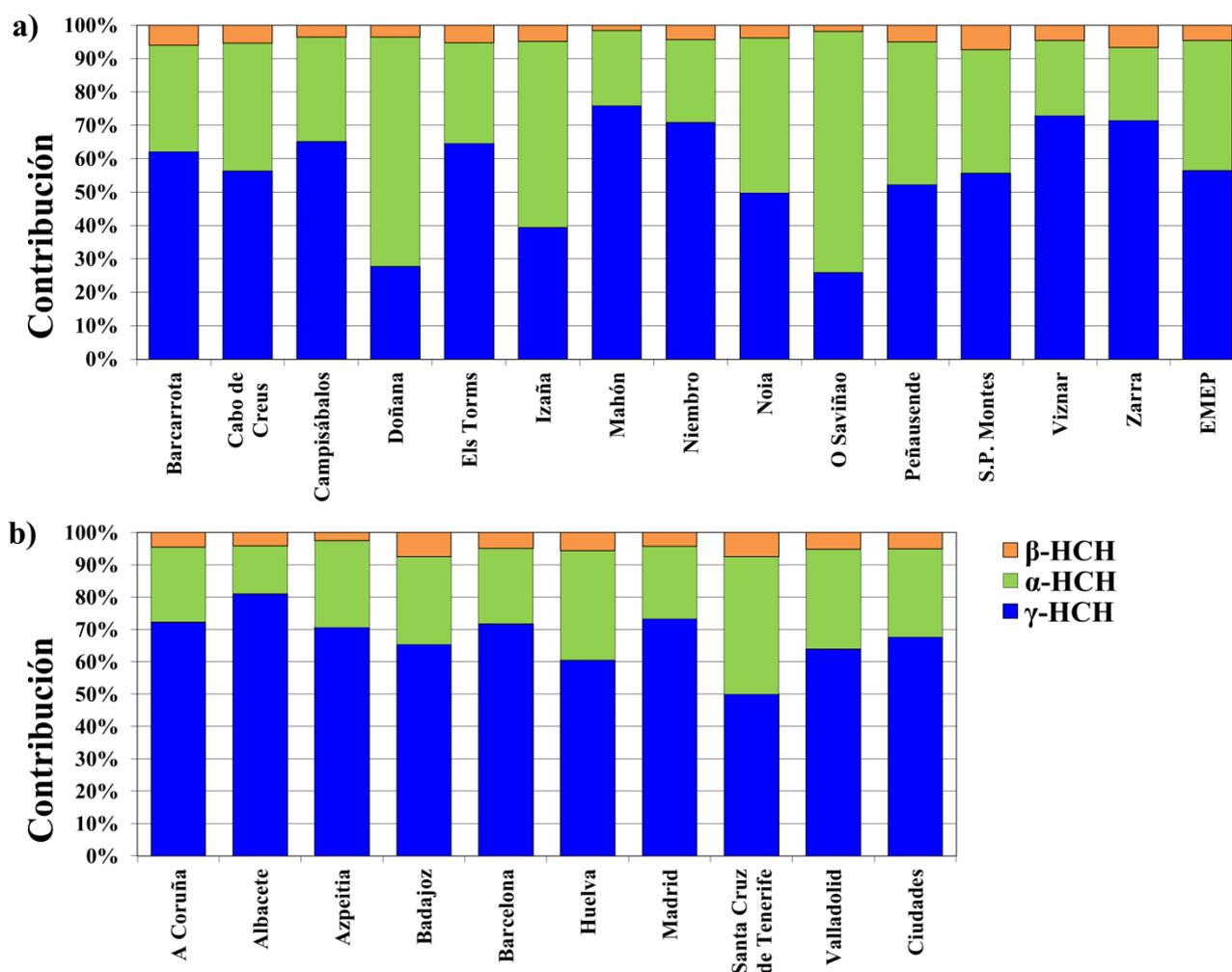


Figura 35. Patrón de isómeros de HCH obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas.

3.3.5 Patrón de isómeros de DDD, DDE y DDT por localidades

Se obtuvo el siguiente patrón de isómeros de TDDT (Figura 36): DDE ($68 \pm 14\%$; media \pm SD) seguido del DDT ($27 \pm 13\%$) y finalmente del DDD ($6 \pm 3\%$). Sin embargo, tal y como se puede observar en la Figura 34, la contribución del DDE es ligeramente superior en las estaciones EMEP ($72 \pm 13\%$; media \pm SD) frente a las urbanas ($64 \pm 13\%$; media \pm SD).

Los patrones obtenidos en las muestras de Niembro y Noia resultan de especial interés, ya que, aunque ambas son localizaciones EMEP, la contribución del DDT crece hasta porcentajes de 44 y 55% (media Niembro – Noia) en detrimento del DDE, que disminuye hasta valores de 41 y 45%, respectivamente, lo que las asemeja a los perfiles de estaciones urbanas (Figura 36).

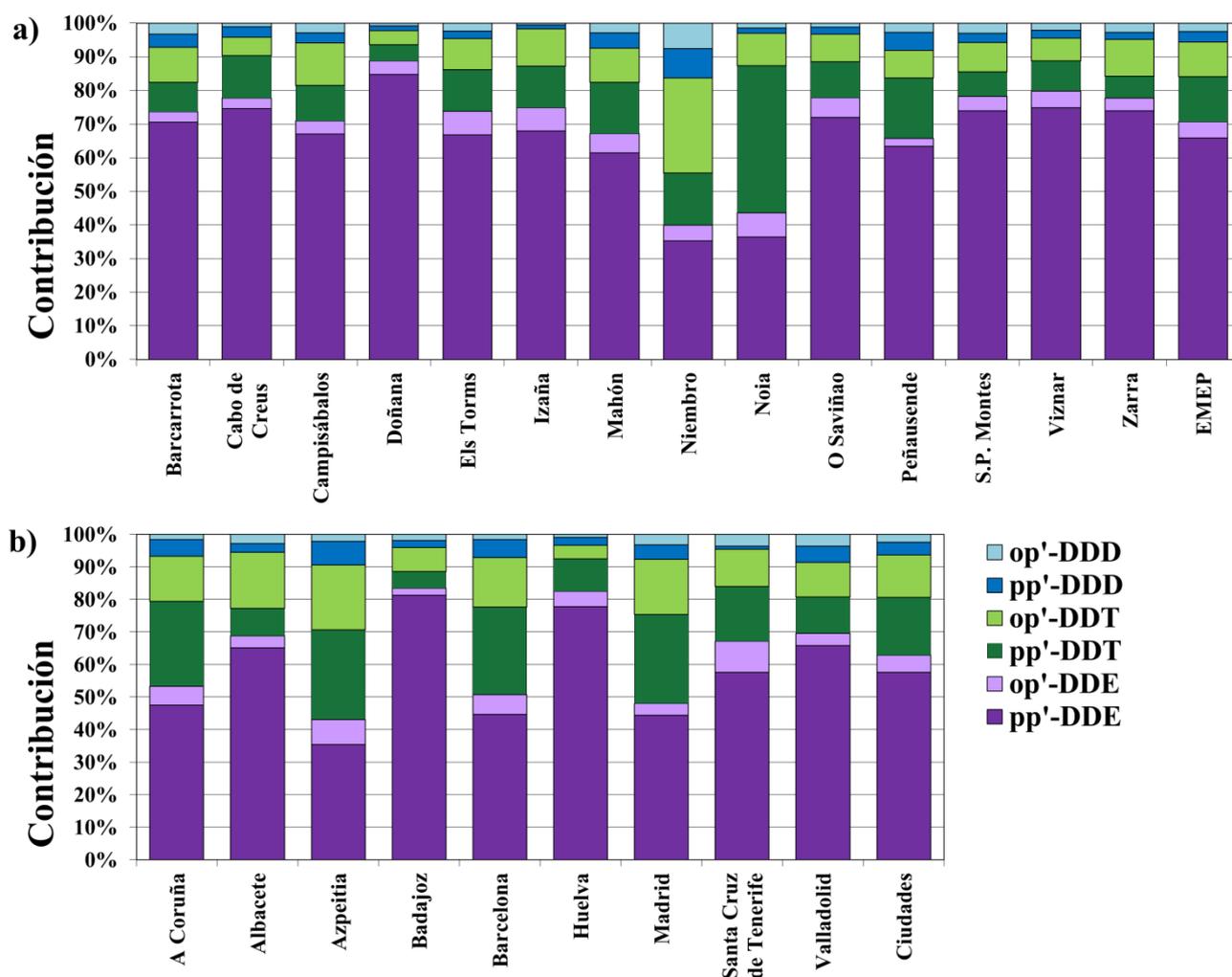


Figura 36. Patrón de isómeros de DDD, DDE y DDT obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas.

Cuando se evalúa la contribución al TDDT de los isómeros pp'- y op'-, se obtiene un resultado similar en todas las localizaciones. El pp'-DDE contribuye en mayor medida ($63 \pm 15\%$; media \pm SD) al TDDT que el isómero op'-DDE ($5 \pm 2\%$), sin embargo estas diferencias disminuyen en el caso del DDT ($16 \pm 10\%$ y $12 \pm 6\%$; media \pm SD pp'- y op'- DDT) y del DDD ($4 \pm 2\%$ y $2 \pm 1\%$; media \pm SD pp'- y op'- DDD).

3.3.6 Patrón de isómeros de Endosulfán por localidades

Se obtuvo un patrón de isómeros de endosulfán similar en todas las localizaciones (Figura 37), siendo el isómero α -Endosulfán muy mayoritario ($80 \pm 8\%$; media \pm SD) comparado con el β -Endosulfán ($20 \pm 8\%$). No se encontraron diferencias entre localizaciones EMEP y ciudades.

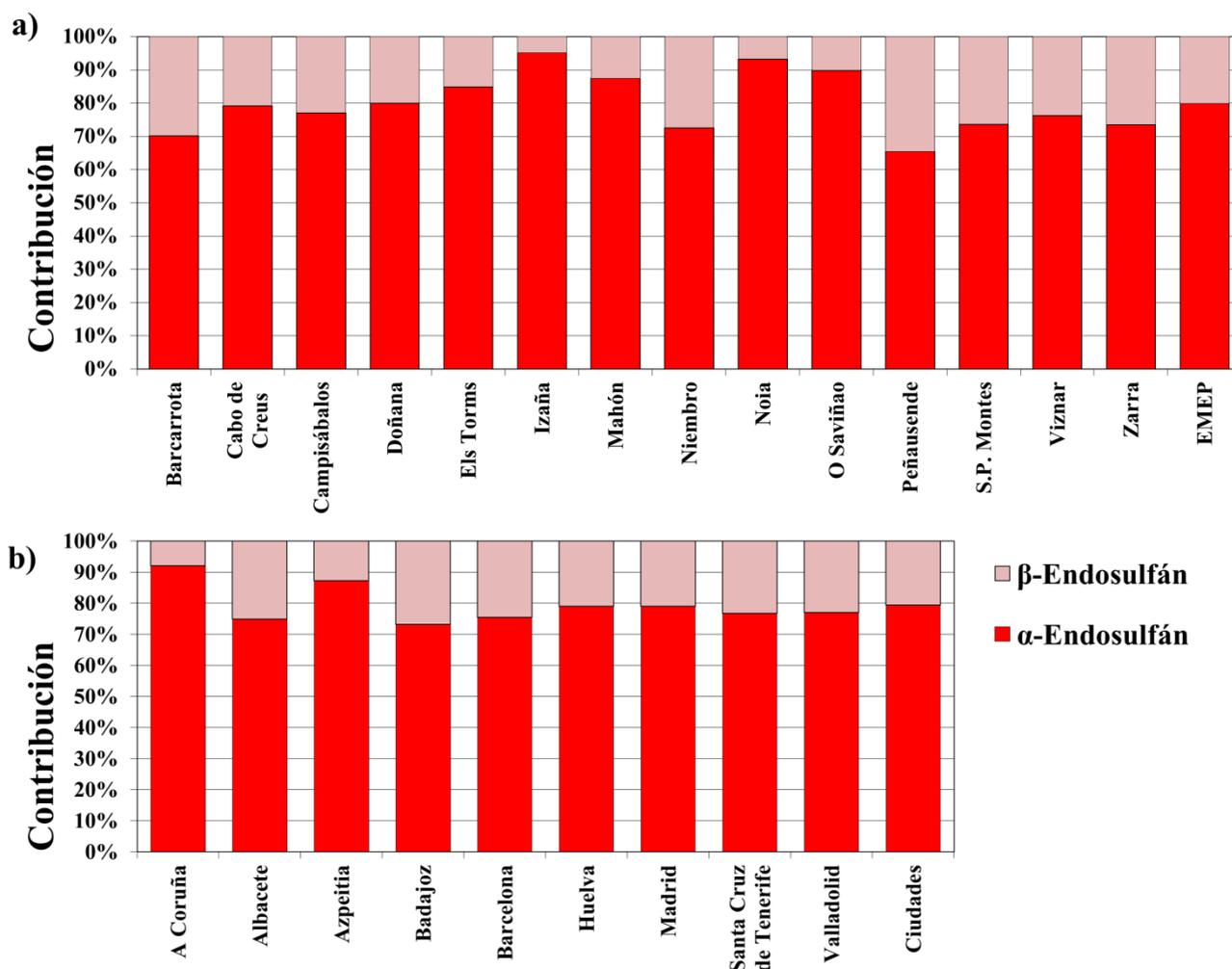


Figura 37. Patrón de isómeros de alfa y beta-Endosulfán obtenidos en las localizaciones EMEP (a) y ciudades (b) estudiadas.

3.4 Evaluación espacio-temporal de los niveles de concentración en aire

3.4.1 Tendencias espacio-temporales generales: análisis multivariante

Mediante el ACP basado en las concentraciones de COP encontradas se obtuvieron dos dimensiones, D1 y D2, que explicaron un 43,1 y un 12,8 %, respectivamente de la varianza inicial (Figura 38).

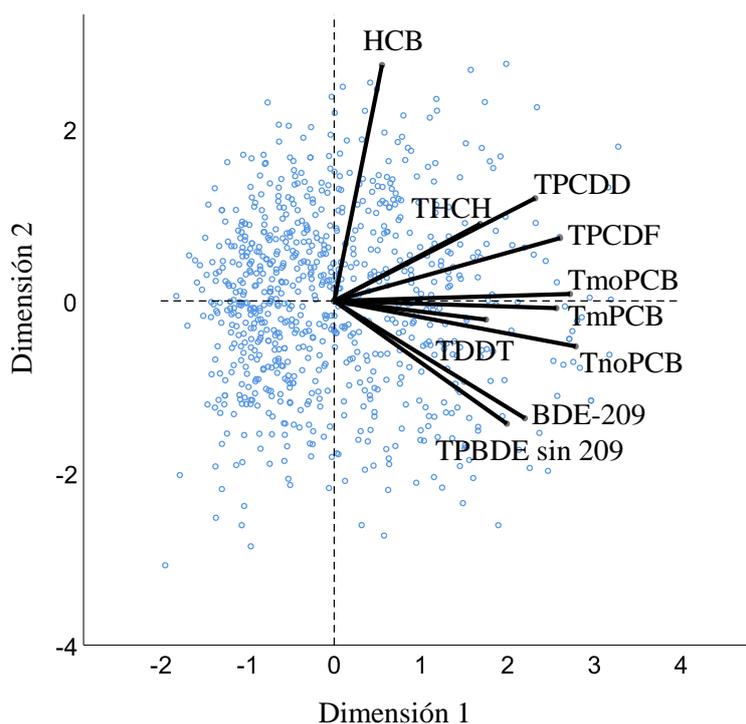


Figura 38. Resultado del ACP (las líneas corresponden a los vectores de saturación de las variables introducidas; los puntos corresponden a las puntuaciones de las muestras) basado en las concentraciones de COP encontradas en aire durante el periodo 2009-2017.

La proyección de los vectores de saturación (Figura 38) muestra que todas las variables, excepto el HCB, mostraron un alto grado de saturación en la dimensión 1, siendo más baja para THCH y TDDT que para el resto de contaminantes (correlación de Pearson con D1; r de 0,44 -THCH- a 0,81 -TnoPCB- y $p < 0,001$ excepto para el HCB $r = 0,15$, $p < 0,05$). El grado de saturación en la segunda dimensión fue mucho menor para todas las variables excepto para el HCB (correlación de Pearson con D2; HCB $r = 0,76$, $p < 0,001$). Además, en este caso algunas variables se relacionaron de forma positiva (incrementa la concentración con D2) y otras negativamente (disminuye la concentración con D2), siendo el nivel de correlación con D2 en general bajo pero significativo para TPCDF ($r = 0,32$, $p < 0,001$), TPCDD ($r = 0,09$, $p < 0,05$), TnoPCB ($r = 0,15$, $p < 0,001$), BDE-209 ($r = -0,39$, $p < 0,001$), TPBDE sin BDE-209 ($r = -0,44$, $p < 0,001$) y THCH ($r = 0,30$, $p < 0,001$).

La proyección de los centroides correspondientes a las localidades estudiadas a nivel nacional refleja una serie de patrones espaciales sobre la presencia de COP (Figura 39; consultar sección 3.1.1 para concentraciones):

- La mayor parte de las localidades urbanas se agrupan puntuando más alto en la dimensión 1 mientras que las remotas lo hacen con puntuaciones bajas. Esto refleja mayores niveles de los contaminantes en las localidades urbanas que en las remotas para los COP estudiados (ver Figuras 25-29 y Tablas 9 y 10 para concentraciones obtenidas) con la excepción del HCB (Figura 28), que no mostró un buen nivel de correlación con la D1.
- La segregación entre localidades remotas y urbanas no es muy marcada, mostrando una serie de localidades comparables entre si y no diferenciables en base a su carácter remoto o urbano:
 - El centroide del Cabo de Creus se encuentra junto al de las ciudades que muestran los niveles más altos de COP, lo que indica que a pesar de su carácter remoto se comporta como urbana en lo que a niveles de COP se refiere (ver Figuras 7-18 para comparar concentraciones).
 - Los centroides de Noia y Mahón (remotas), así como Valladolid, Badajoz y Albacete (urbanas) puntúan en una zona intermedia entre el resto de remotas y urbanas. Por tanto, se trata de

localidades que, independientemente de su carácter urbano o remoto, muestran niveles intermedios de concentraciones para los COP estudiados, no pudiéndose clasificar claramente en base a los tipos de localidad establecidos (ver Figuras 7-18 para comparar concentraciones).

- Huelva, Sta. Cruz de Tenerife, A Coruña, Madrid, Barcelona y Cabo de Creus, agrupadas en el cuadrante inferior derecho (Figura 37), se caracterizan por tender a presentar concentraciones de PBDE mayores y menores de HCB que el resto de las localidades estudiadas (ver Tablas 9 y 10 para concentraciones).
- Barcarrota, Víznar, Peñausende, Zarra, Niembro, Campisábalos, y S.P. Montes (agrupadas en cuadrante superior izquierdo, Figura 37) se caracterizan por tender a mostrar niveles más altos de HCB comparado con el resto de localidades, pero más bajos para el resto de COP estudiados excepto THCH (ver Tablas 9 y 10 para concentraciones).
- O Saviñao, Izaña, Doñana y Els Torms fueron segregadas en el cuadrante inferior izquierdo (Figura 37) indicando niveles de HCB más bajos encontrados en estas localidades comparado con el resto y más bajos para el resto COP que las localidades agrupadas en los cuadrantes derechos (ver Tablas 9 y 10 para concentraciones).

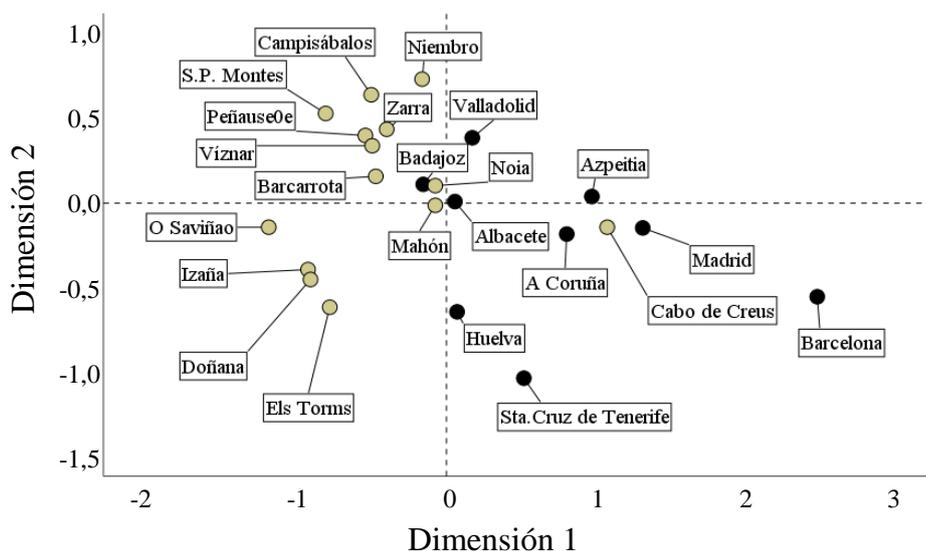


Figura 39. Centroides de las localidades estudiadas proyectados sobre la solución del ACP (Figura 38) basado en las concentraciones de COP en aire durante el periodo 2009-2017.

En el caso de la proyección de los centroides para el año de muestreo (Figura 40), se obtuvieron saturaciones muy bajas para todos los años sobre la dimensión 1 (-0,3 a 0,3) comparado con los centroides de las localidades. La saturación en la dimensión 2 fue algo mayor (-0,5 a 0,5) pero igualmente menor a la obtenida por localidad. Teniendo en cuenta las bajas puntuaciones de los centroides, especialmente en la dimensión 1 que recoge la mayor parte de la variabilidad explicada por el ACP, y que los años no muestran una estructura cronológica clara que permita agruparlos sobre ninguna de las dimensiones, estos resultados indican que:

- La variabilidad en las concentraciones de COP derivada del año de muestreo es mucho menor que la relativa a la localidad muestreo.
- De existir tendencias temporales para los COP considerados, estas varían en función de los contaminantes estudiados ya que no hay estructuración cronológica al introducir todas las variables en el ACP.

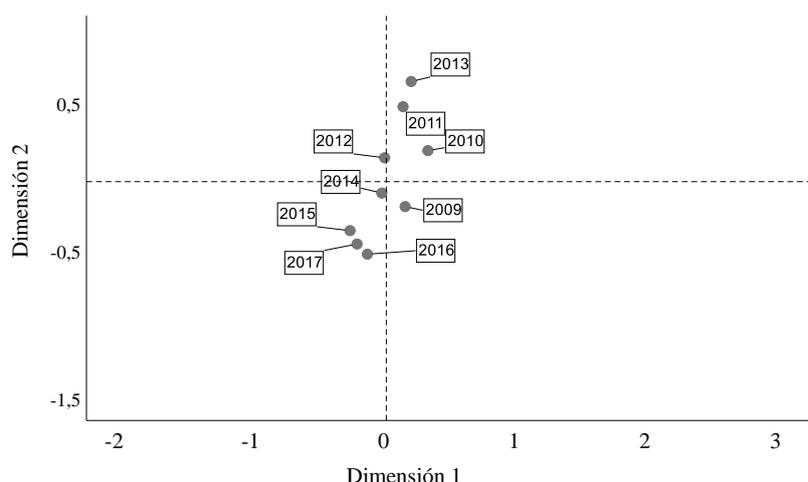


Figura 40. Centroides de los años estudiados proyectados sobre la solución del ACP (Figura 38) basado en las concentraciones de COP en aire para el periodo 2009-2017.

El análisis discriminante permitió identificar aquellas variables que mejor clasifican las observaciones en función del tipo de localidad al que pertenecen. Se obtuvo una función (M de Box = 1140, $F = 20,4$, $p < 0,001$) que, utilizando todas las variables, consiguió clasificar correctamente el 78,5% de los casos en la validación cruzada, dejando el caso clasificado fuera. Este alto índice de clasificación correcta se consiguió principalmente en base a las diferencias entre tipos de localidades para TnoPCB, TPBDE sin BDE-209 y BDE-209 (coeficiente de estructura 0,7 en los tres casos) seguido del resto de PCB (0,6 TmPCB y TmoPCB) y TDDT (0,5). El resto de contaminantes obtuvieron coeficientes menores a 0,5, indicando diferencias menores entre los grupos.

En el caso del análisis discriminante de clasificación en función del año (M de Box = 2220 $F = 4,7$, $p < 0,001$), la clasificación cruzada no fue satisfactoria ya que solo el 27% de los casos se asignaron correctamente al año de muestreo. Al igual que el ACP, esto refleja mucha menor variabilidad entre años que entre localidades para los contaminantes estudiados. En este caso, TmoPCB y TPCDD obtuvieron los coeficientes más altos (0,5), indicando que son las variables que más varían entre años, mientras que el resto de variables obtuvieron coeficientes muy bajos (0,3-0,01).

Los resultados para el ACP basado en las contribuciones relativas (%) de cada familia de COP al total de los mismos (Figura 41) fueron concordantes con los obtenidos en el ACP basado en las concentraciones absolutas. Se obtuvieron dos dimensiones, D1 y D2, que explicaron un 25,4 y un 15,1 % respectivamente de la varianza inicial, indicando una menor variación en los perfiles de contribución que en las concentraciones absolutas encontrados en las muestras.

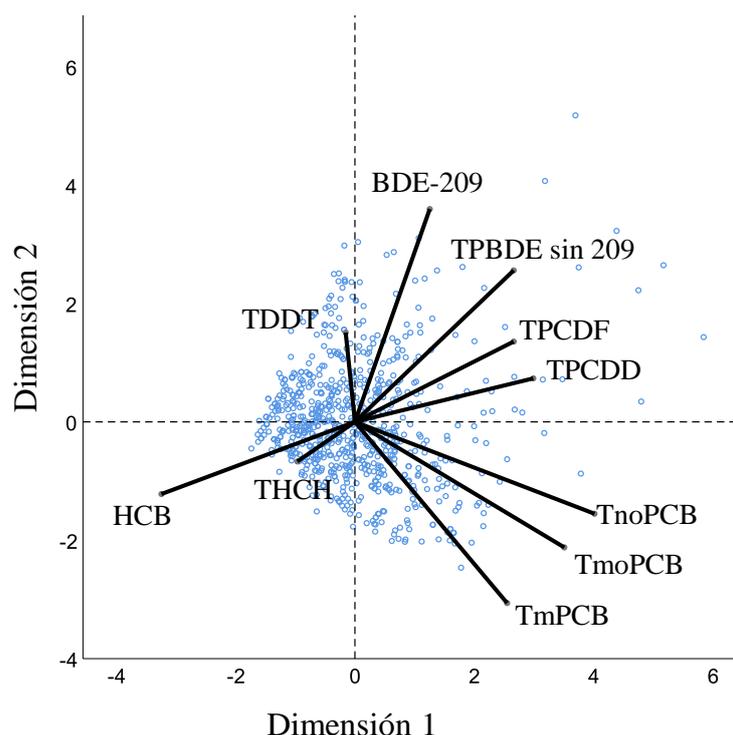


Figura 41. Resultado del ACP (las líneas representan los vectores de saturación de las variables introducidas; los puntos representan las puntuaciones de las muestras) basado en las contribuciones (%) de COP al sumatorio total encontrado en aire durante el periodo 2009-2017.

La proyección de los vectores de saturación (Figura 41) y los niveles de correlación entre las dimensiones obtenidas y las variables introducidas muestran una relación positiva y altamente significativa ($p < 0,001$) entre la D1 y las contribuciones de los contaminantes de origen industrial: PCB ($r = 0,47 - 0,57$), dioxinas y furanos ($r = 0,47$ y $0,37$, respectivamente) y PBDE ($r = 0,16$ para el BDE-209 y $0,36$ para el resto). La D1 a su vez mostró un alto nivel de correlación negativa ($p < 0,001$) con los pesticidas ($r = -0,63$ para HCB y $-0,20$ para THCH) a excepción de TDDT, que solo se correlacionó positiva y significativamente ($p < 0,001$) con la D2 ($r = 0,30$). El resto de contaminantes también se relacionaron significativamente ($p < 0,01$) con la D2 a excepción de TnoPCB ($p > 0,05$); positivamente BDE-209 ($r = 0,64$), TPBDE sin 209 ($r = 0,36$) y dioxinas y furanos ($r = 0,21$ y $0,18$ respectivamente), y negativamente TmPCB ($r = -0,60$), HCB ($r = -0,22$), TmoPCB ($r = -0,19$) y THCH ($r = -0,11$).

La proyección de los centroides correspondientes a las localidades estudiadas a nivel nacional refleja una serie de patrones espaciales sobre la presencia de COP (Figura 42) que concuerdan con los encontrados para las concentraciones, y que aportan nueva información sobre las variaciones espaciales en la presencia de COP a nivel nacional:

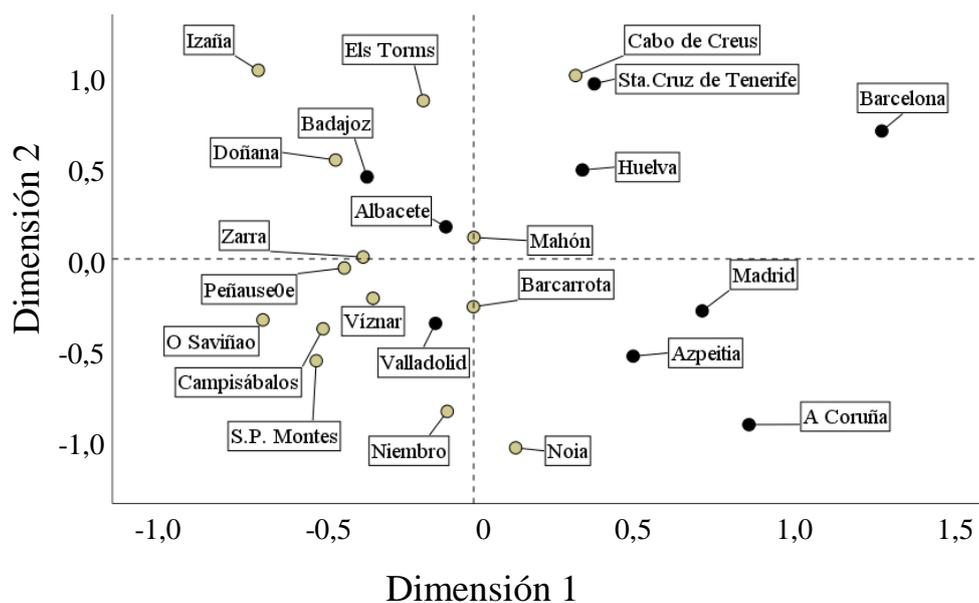


Figura 42. Centroides de las localidades estudiadas proyectados sobre la solución del ACP (Figura 41) basado en las contribuciones (%) de COP en aire durante el periodo 2009-2017.

- A lo largo de la dimensión 1 la mayoría de las localidades urbanas puntúan alto (cuadrantes derechos) y las remotas bajo (cuadrantes izquierdos). Esto se debe a que, a pesar de que con excepción del HCB las concentraciones tienden a ser mayores en zonas urbanas que en remotas, los contaminantes de origen industrial contribuyen en mayor medida a los niveles totales de COP en las primeras y los pesticidas en las segundas. Este patrón concuerda con los potenciales usos históricos de estos grupos de COP.
- Existe un buen número de localidades que no se agrupan bien de acuerdo a su clasificación urbana o remota:
 - El Cabo de Creus se agrupa con las ciudades en el cuadrante superior izquierdo debido a la mayor presencia relativa de COP de origen industrial, especialmente PBDE, en esta localidad.
 - Noia no se agrupa bien con el resto de localidades remotas debido principalmente a la alta presencia relativa de PCB en esta localidad.
 - Existen un buen número de localidades (Mahón, Barcarrota, Valladolid, Viznar, Albacete y Badajoz) con puntuaciones bajas en ambas dimensiones que no se segregan bien en base a su tipología urbana/remota.
- A lo largo de la dimensión 2:
 - Izaña, Els Torms, Doñana y el Cabo de Creus se caracterizan por presentar una mayor contribución de PBDE, PCDD/F y DDT que el resto de remotas, caracterizadas por mayores abundancias de HCH, HCB y PCB comparadas con las primeras.
 - Lo mismo ocurre entre las ciudades. Albacete, Badajoz, Sta. Cruz de Tenerife, Huelva y Barcelona se caracterizan por presentar una mayor contribución de PBDE, PCDD/F y DDT que el resto de urbanas, en las cuales las abundancias de HCH, HCB y PCB son mayores que en las primeras.

Para la proyección de los centroides para el año de muestreo (Figura 43) se obtuvieron saturaciones muy bajas para todos los años sobre ambas dimensiones (-0,3 a 0,3) comparado con los centroides de las localidades. Igual que en el caso del ACP basado en la concentración, teniendo en cuenta las bajas puntuaciones de los centroides, en ambas dimensiones, y que los años no muestran una estructura cronológica clara que permita agruparlos sobre ninguna de las dimensiones, estos resultados indican que no existen variaciones temporales reseñables en los perfiles de contribución de los COP estudiados.

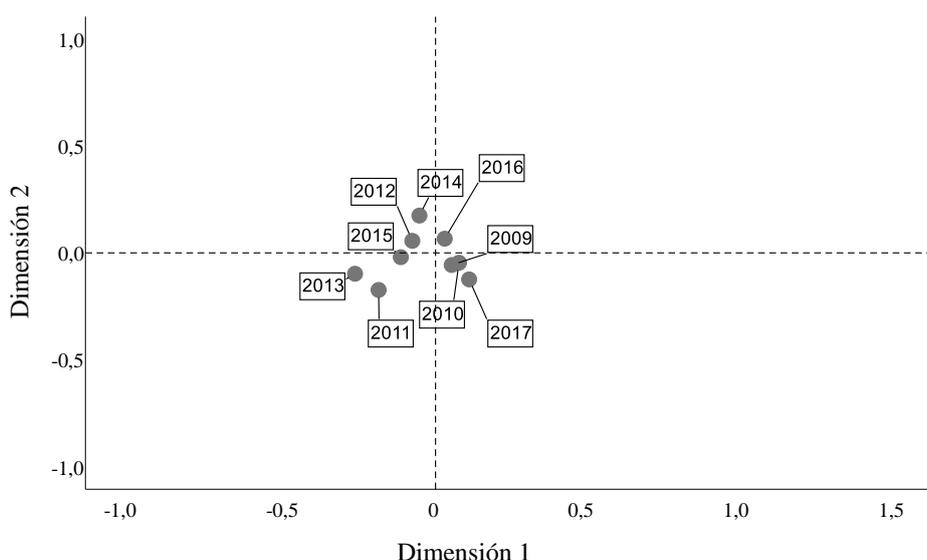


Figura 43. Centroides de los años estudiados proyectados sobre la solución del ACP (Figura 41) basado en las contribuciones (%) de COP en aire para el periodo 2009-2017.

Sinopsis Análisis Multivariante:

- Es la localidad de muestreo en sí misma y no su tipología lo que mejor explica las variaciones espaciales encontradas en los niveles de COP. No obstante, existen patrones generales claros a nivel nacional:
 - La presencia de COP es marcadamente diferente entre las zonas urbanas y remotas.
 - La tendencia general indica una mayor presencia de COP en áreas urbanas, indicando su importante papel como fuente de los mismos.
 - Existe un buen número de localidades urbanas o remotas que no se enmarcan dentro de este patrón general, mostrando niveles intermedios.
 - Los perfiles de contribución varían en función del tipo de localidad:
 - De forma general los pesticidas contribuyen en mayor proporción a la cantidad total de COP encontrada en las zonas remotas que en las urbanas, donde los COP de origen industrial tienen mayor presencia relativa.
 - Algunas localidades remotas y urbanas no responden claramente a este patrón.
- Las variaciones temporales encontradas a nivel nacional son mucho menores que las espaciales para los COP estudiados.
- De existir tendencias temporales para los grupos de COP estudiados, estas no son homogéneas entre ellos.

3.4.2 Tendencias espacio-temporales por familias de COP: cuantificación de los efectos año, tipo de localidad y estación del año mediante MLG.

3.4.2.1 *Dioxinas y Furanos*

El modelo que mostró el mejor ajuste (AICC=-1497) incluyó los efectos significativos del tipo de localidad (Wald $\text{Chi}^2 = 64,1$, $p < 0,001$) y año (Wald $\text{Chi}^2 = 22,8$, $p < 0,01$) sobre las concentraciones de PCDD/F medias (TPCDDF). El nivel de correlación entre los valores predichos por el modelo y los observados fue adecuado ($r = 0,36$, $p < 0,001$). Los coeficientes β contrastados respecto al año 2017 fueron en todos los casos positivos, excepto para al año 2016 ($\beta = -0,003$), y mostraron una reducción constante en su magnitud desde el año 2010 al 2017, lo que sugiere una disminución progresiva con el tiempo de los niveles de PCDD/F en España para el periodo estudiado. Con el objetivo de confirmar que los mismos efectos se observan para PCDD y PCDF por separado, el mismo modelo fue aplicado separadamente a las concentraciones obtenidas para cada grupo, obteniendo el mismo

resultado que para el total de PCDD/F medido y, por tanto, confirmando la viabilidad de la utilización del total como aproximación del resto de variables.

Como indicó el MLG a nivel nacional, la Figura 44 muestra una progresiva disminución de los niveles de PCDD/F en aire.

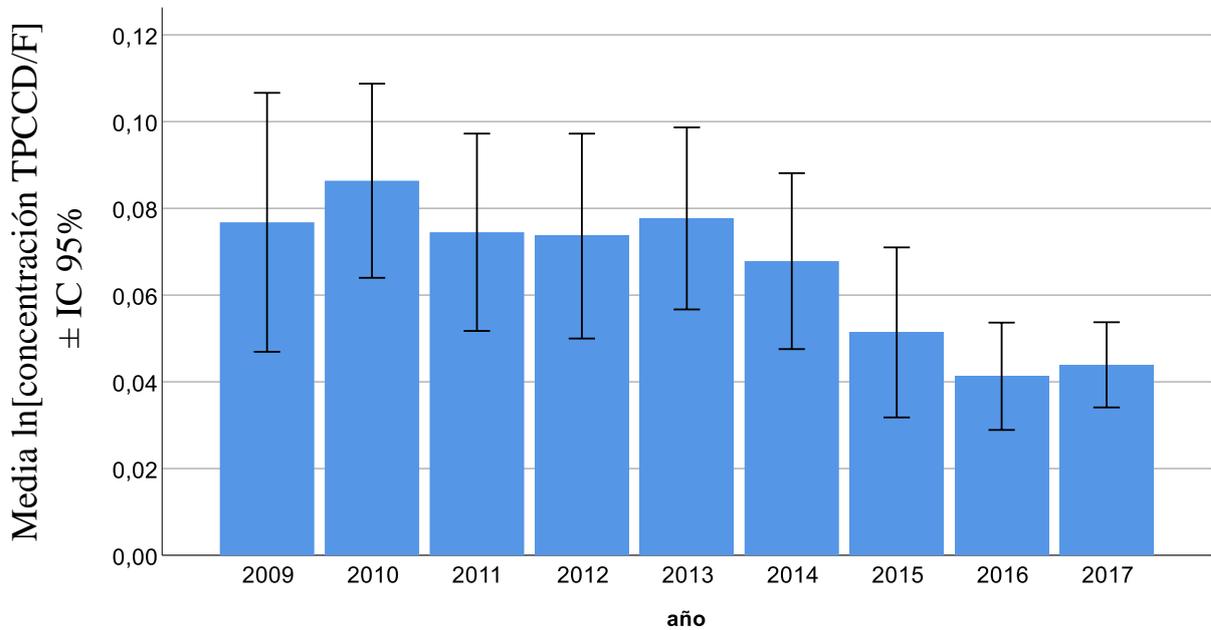


Figura 44. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCDD/F a nivel nacional en función del año de muestreo.

En concordancia con el modelo, las concentraciones de PCDD/F se correlacionaron significativa y negativamente con la secuencia temporal de muestreos tanto a nivel nacional como dentro de los dos tipos de localidades estudiados (Figura 45). La disminución en las concentraciones de PCDD/F de las zonas urbanas fue más pronunciada que en las remotas, resultando en una tendencia claramente convergente entre ambas.

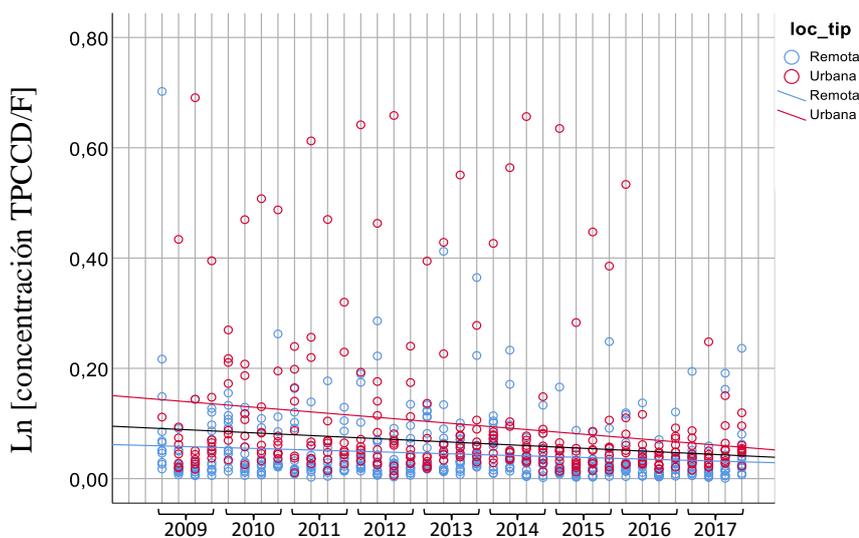


Figura 45. Tendencia temporal en las concentraciones de PCDD/F en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,15, p < 0,001; urbanas, -0,19, p < 0,001; remotas -0,14, p > 0,001).

Si bien ambos tipos de localidades mostraron una disminución de las concentraciones de PCDD/F con el tiempo (la interacción tipo de localidad*año no fue significativa), las concentraciones encontradas en las localidades urbanas superaron claramente las encontradas en las remotas para todos los años estudiados (Figura 46), explicando el efecto significativo del tipo de localidad en el modelo (consultar concentraciones en sección 3.1). Además, es notoria la mayor variabilidad encontrada en las concentraciones de las zonas urbanas comparada con las remotas. Este patrón espacial es indicativo de que las principales fuentes de PCDD/F se encuentran en las zonas urbanas, si bien, al contrario que en las zonas remotas, existe mucha variabilidad entre las ciudades estudiadas. No obstante, es patente la tendencia convergente entre las concentraciones medidas en localidades urbanas y remotas, mostrando un gran solapamiento en los últimos años (2016-2017).

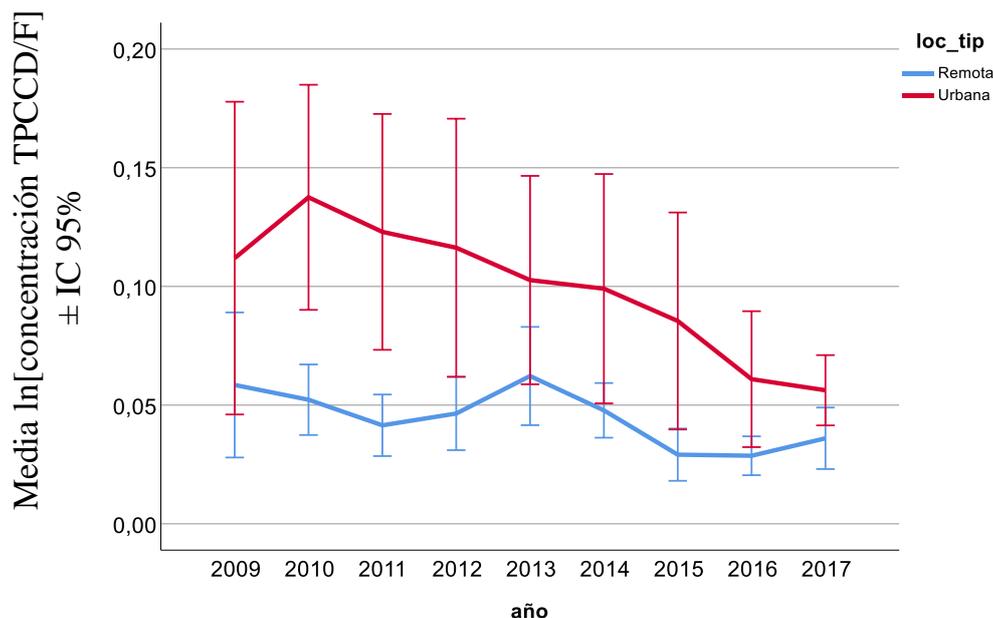


Figura 46. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCDD/F en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.

El modelo no detectó un efecto significativo de la estación del año. Esta falta de estacionalidad en el MLG se debió principalmente a la gran variabilidad encontrada en las zonas urbanas (Figura 47). Sin embargo, cabe destacar que en el caso de las localidades remotas se apreció una tendencia estacional clara marcada por las concentraciones más altas de PCDD/F encontradas en los periodos fríos (invierno y otoño). Similares tendencias estacionales han sido descritas en estudios previos (Barbas et al. 2018, Muñoz-Arnanz et al. 2018), asociando los niveles más altos en los periodos fríos a un mayor número de fuentes potenciales de PCDD/F basadas en la combustión.

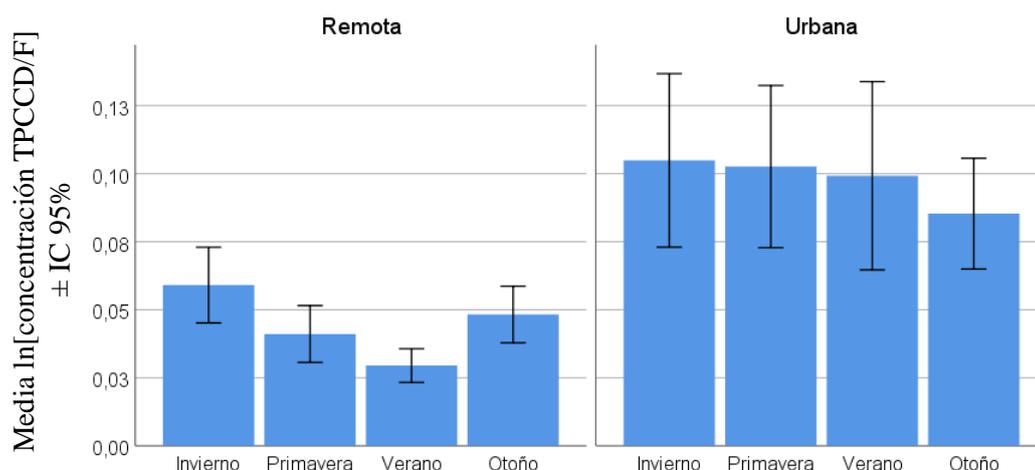


Figura 47. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCDD/F en función del tipo de localidad y la estación del año.

Sinopsis tendencias espacio-temporales en las concentraciones de PCDD/F:

- Los niveles de PCDD/F han disminuido progresivamente desde 2009 hasta 2017 a nivel nacional independientemente del tipo de localidad estudiado.
- La disminución en los niveles de PCDD/F es más marcada en las zonas urbanas que en las remotas, lo que resulta en una clara convergencia con el tiempo entre los niveles de PCDD/F encontrados en ambos tipos de localidades.
- Los resultados obtenidos indican que las zonas urbanas constituyen la principal fuente de PCDD/F.
- Los resultados obtenidos hasta el momento sugieren que las medidas adoptadas para minimizar las emisiones de PCDD/F pueden estar siendo efectivas, traduciéndose en una significativa disminución en la presencia de estos contaminantes no intencionales a nivel nacional.

3.4.2.2 PCB

El modelo que mostró el mejor ajuste incluyó (AICC=2180) los efectos significativos del tipo de localidad (Wald $\text{Chi}^2 = 223,1$, $p < 0,001$), año (Wald $\text{Chi}^2 = 41,7$, $p < 0,01$) y estación (Wald $\text{Chi}^2 = 74,1$, $p < 0,001$). El nivel de correlación entre los valores predichos por el modelo y los observados fue adecuado ($r = 0,60$, $p < 0,001$). Los coeficientes β contrastados respecto al año 2017 fueron en todos los casos positivos excepto para los años 2009 y 2011, que fue prácticamente 0 (-0,05 y -0,01 respectivamente). No obstante, la magnitud del coeficiente β no mostró una reducción constante desde el año 2010 al 2017. Esto sugiere una disminución no homogénea con el año en las concentraciones de TPCB encontradas a nivel nacional. Con el objetivo de confirmar que los mismos efectos se observan para TmPCB, TmoPCB y TnoPCB por separado, el mismo modelo fue aplicado separadamente a las concentraciones obtenidas para cada grupo, obteniendo el mismo resultado que para el total de PCB medido y, por tanto, confirmando la viabilidad de la utilización del total como aproximación del resto de variables.

De los efectos significativos encontrados para las concentraciones de PCB, el año de muestreo fue el que mostró el menor efecto, es decir, explicó menos variabilidad (Wald Chi^2) comparado con la estación o el tipo de localidad.

No obstante, en concordancia con los resultados del MLG a nivel nacional, la Figura 48 muestra diferencias en las medias obtenidas para los distintos años estudiados.

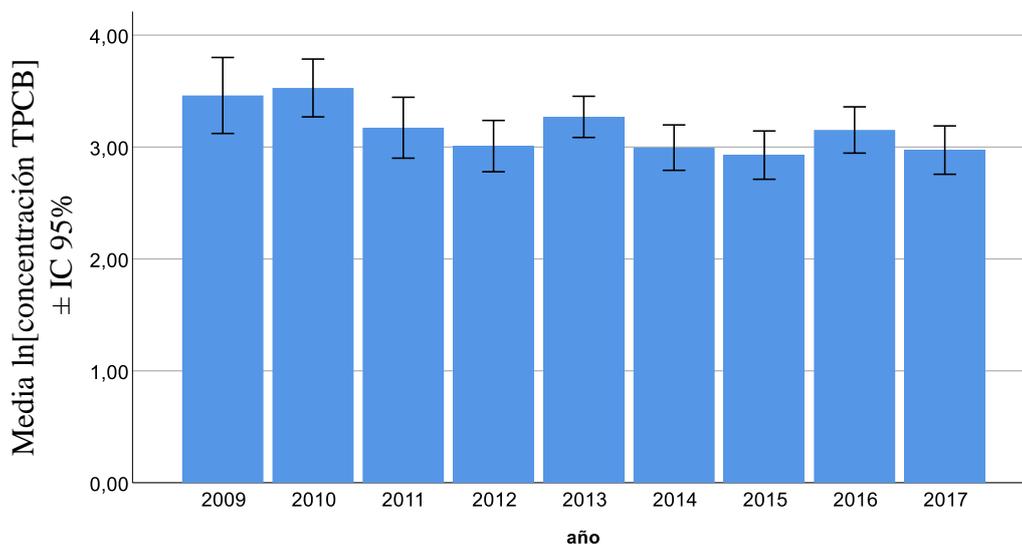


Figura 48. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TPCB a nivel nacional en función del año de muestreo.

A pesar de la ausencia de una tendencia de disminución constante con el año en los niveles de PCB encontrados, existió una relación negativa y significativa con la secuencia temporal estudiada (Figura 49). A diferencia del caso de las PCDD/F, en este caso los niveles de PCB entre urbanas y remotas no tienden a converger.

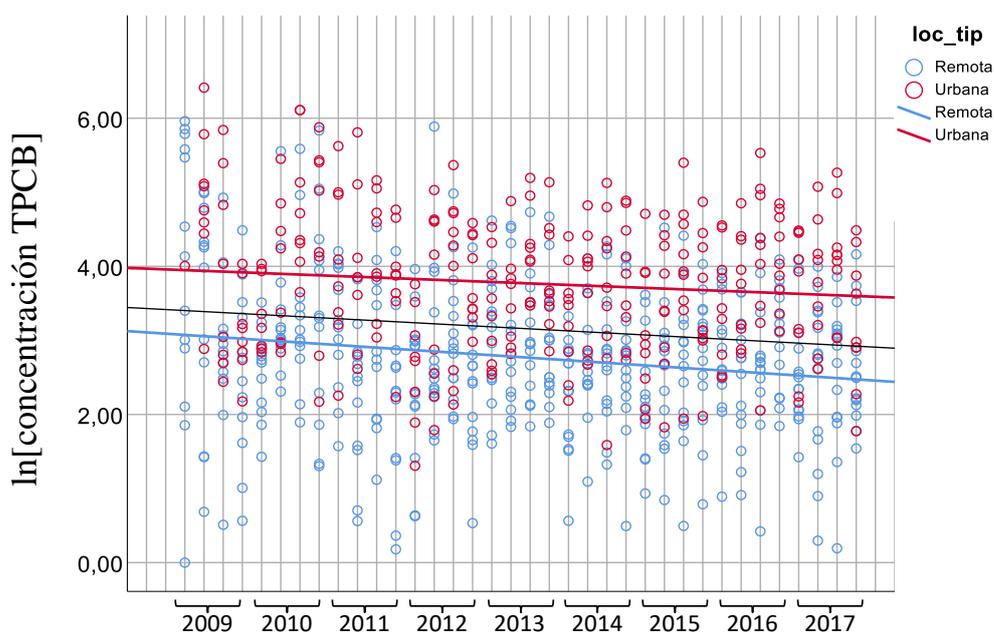


Figura 49. Tendencia temporal en las concentraciones de PCB en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,13, p < 0,001; urbanas, -0,11, p < 0,001; remotas -0,17, p > 0,001).

Disminuciones similares en las concentraciones fueron detectadas para los distintos grupos de PCB estudiados de forma independiente (Figura 50).

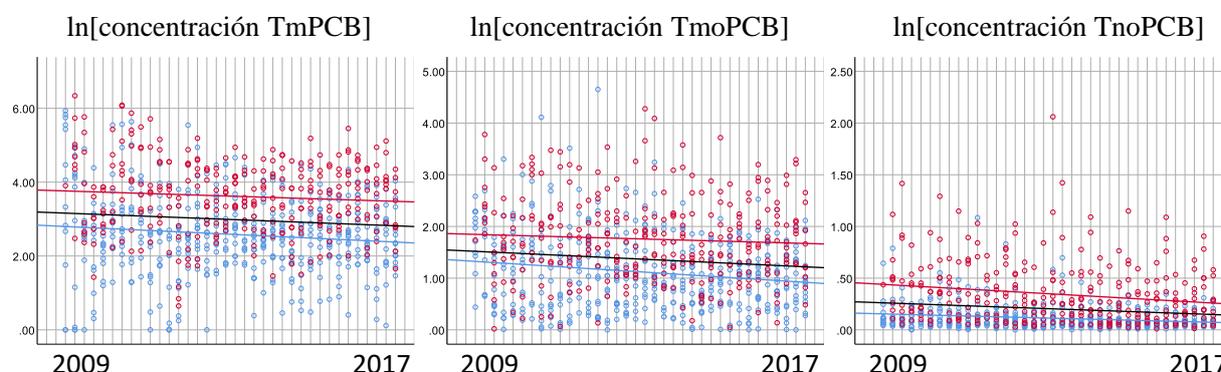


Figura 50. Tendencia temporal en las concentraciones de los distintos grupos de PCB estudiados en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado.

Las mayores diferencias en los niveles de PCB encontradas a nivel nacional se debieron al tipo de localidad estudiado. Como muestra la Figura 51, las localidades urbanas mostraron niveles significativamente más altos que las remotas para todos los años estudiados, sin apenas solapamiento entre las medias y los intervalos de confianza al 95 % encontrados (ver sección 3.1 para concentraciones). Este resultado señala claramente las zonas urbanas como principal fuente de PCB dentro de la red de vigilancia y en concordancia con publicaciones previas (Muñoz-Arnanz et al. 2016 y 2018). A diferencia del caso de PCDD/F, las diferencias entre el tipo de localidades se mantienen durante todo el periodo estudiado, indicando que el rol de las zonas urbanas como principal fuente de PCB no ha variado durante el periodo estudiado.

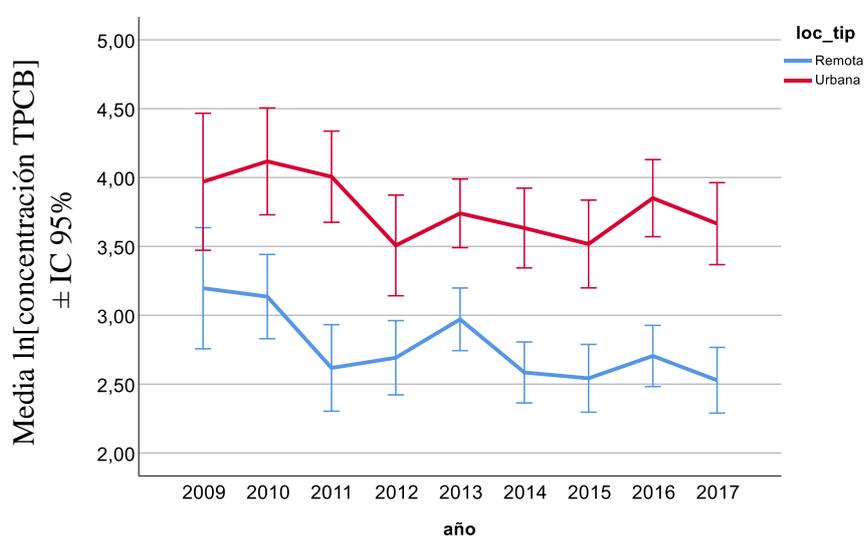


Figura 51. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCB en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.

El MLG indicó que existe una estacionalidad significativa en las concentraciones de PCB. Dicha tendencia se debe a las concentraciones más altas de PCB encontradas en verano (Figura 52) respecto al resto de estaciones, especialmente respecto a los periodos fríos (otoño, invierno). Aunque dicha tendencia se aprecia en ambos tipos de localidades (la interacción estación*tipo de localidad no fue significativa), las diferencias estacionales fueron mucho más notorias en las localidades urbanas que en las remotas. Previos estudios han encontrado variaciones estacionales similares a las aquí descritas que se han relacionado con mayores grados de volatilización de los PCB

(tanto desde reservorios potenciales como los suelos, como desde productos o materiales antiguos que los incluyen en su composición) durante los periodos cálidos (Barbas et al. 2018, Muñoz-Arnanz et al. 2018). La marcada estacionalidad encontrada en las zonas urbanas respecto a las remotas puede asociarse con un mayor número de fuentes potenciales (materiales o productos que los incluyen en su composición) en las mismas respecto a las zonas remotas.

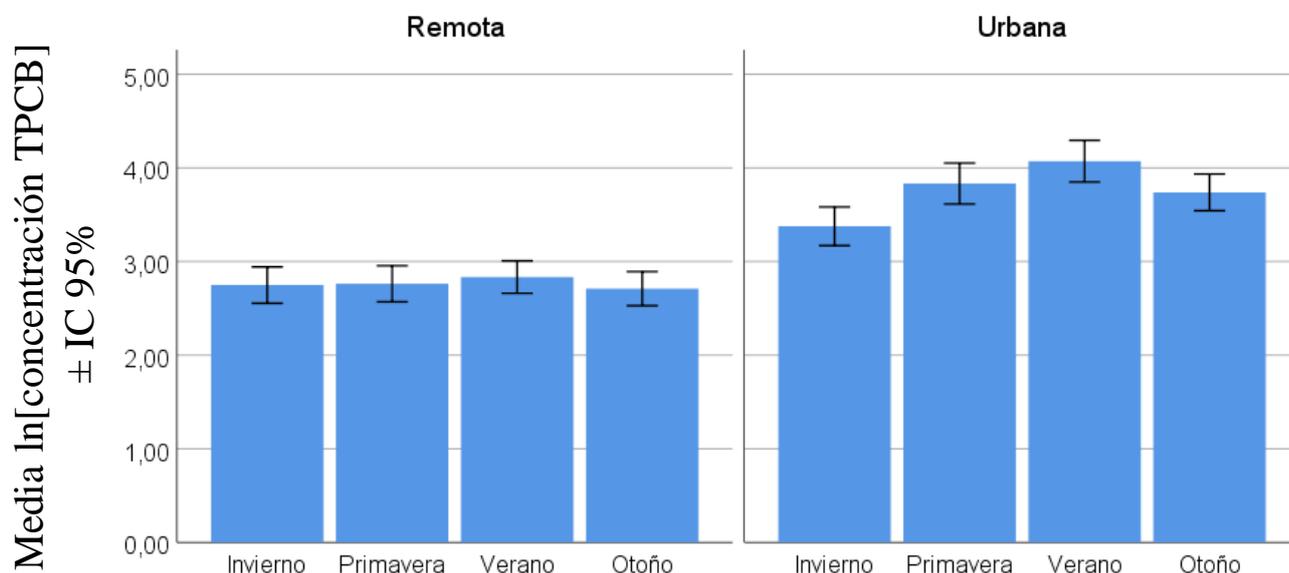


Figura 52. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de PCB en función del tipo de localidad y la estación del año durante el periodo estudiado.

Sinopsis tendencias espacio-temporales en las concentraciones de PCB:

- Los niveles de PCB muestran una tendencia leve, pero significativa, a disminuir entre 2009 y 2017, si bien las concentraciones encontradas no sugieren una disminución progresiva y constante, y es menor que la encontrada para otras familias de COP.
- Dado el amplio periodo que ha transcurrido desde el cese en la producción y uso de PCB hasta el periodo aquí estudiado, no se puede confirmar aun si la baja magnitud encontrada en la disminución de PCB puede atribuirse a que se ha alcanzado un nivel de fondo. Esta situación conlleva la necesidad de continuar con más años de monitorización para confirmar claramente si se produce una disminución en los niveles de esta familia de COP. No obstante, la presencia de una estacionalidad con marcado repunte de las concentraciones en los meses cálidos demuestra la presencia actual de fuentes desde las que se movilizan estos contaminantes que deberían ser investigadas en mayor profundidad.
- Las zonas urbanas están posiblemente actuando como principal fuente de PCB, especialmente durante los periodos cálidos.

3.4.2.3 PBDE

En el caso de los PBDE se aplicó el MLG tanto a las concentraciones totales de PBDE (TPBDE) como al total sin en el congénere BDE-209 (TPBDEsin209) y al BDE-209 por separado ya que no todos los PBDE parecen comportarse igual (ver tratamiento de datos y variables). En el caso de TPBDE (AICC=2692) tan sólo el tipo de localidad mostró un efecto significativo (Wald $\chi^2 = 142,2$, $p < 0,001$) debido a los niveles más altos encontrados en las zonas urbanas comparado con las remotas. Por tanto, los datos sugieren que no existen variaciones

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 68 de 102

temporales o estacionales significativas para el conjunto de PBDE. Por el contrario, en el caso de TPBDEsin209, el tipo de localidad (Wald $\chi^2 = 168,8$, $p < 0,001$), el año (Wald $\chi^2 = 70,9$, $p < 0,001$) y la estación (Wald $\chi^2 = 45,3$, $p < 0,001$) fueron factores significativos en el modelo (AICC=1039) que proporcionó un buen nivel de correlación entre las predicciones y los valores reales ($r = 0,47$, $p < 0,001$). En el caso del BDE-209, el modelo (AICC=2780) indicó tan sólo un efecto significativo de la localidad (Wald $\chi^2 = 118,7$, $p < 0,001$) con un nivel de correlación entre sus predicciones y los valores reales algo menor que el obtenido para el resto de PBDE ($r = 0,36$, $p < 0,001$). Puesto que el BDE-209 fue encontrado a concentraciones mucho más elevadas que el resto de congéneres (ver sección 3.3.3), el modelo basado en las concentraciones de TPBDE básicamente refleja los resultados obtenidos para el BDE-209. Por tanto, dado las discrepancias entre los distintos PBDE estudiados se evaluarán por separado las tendencias espacio-temporales encontradas para cada grupo.

La Figura 53 muestra cómo las variaciones por años encontradas para TPBDE reflejan las encontradas para el BDE-209. En ambos casos no existe un efecto significativo del año de muestreo y en ninguno de los dos casos se observa una tendencia clara en las concentraciones medias encontradas, en concordancia con estudios previos (De la Torre et al. 2018, Roscales et al. 2018;). Por el contrario, las concentraciones de TPBDEsin209 si variaron significativamente entre años. Concretamente, las comparaciones por pares mostraron que el efecto significativo se debió principalmente a las concentraciones más altas encontradas en los años 2009, 2010 y 2016 comparados con el resto de años, lo que no permite identificar una tendencia temporal clara en función del año. De hecho, los coeficientes β referidos al año 2017 variaron de signo y magnitud para los años anteriores indicando una falta de tendencia constante durante el periodo estudiado. Como en el caso de los PCB, el MLG indica que la variabilidad entre años es menor que la encontrada entre tipos de localidades, pero, en este caso, mayor que las variaciones estacionales.

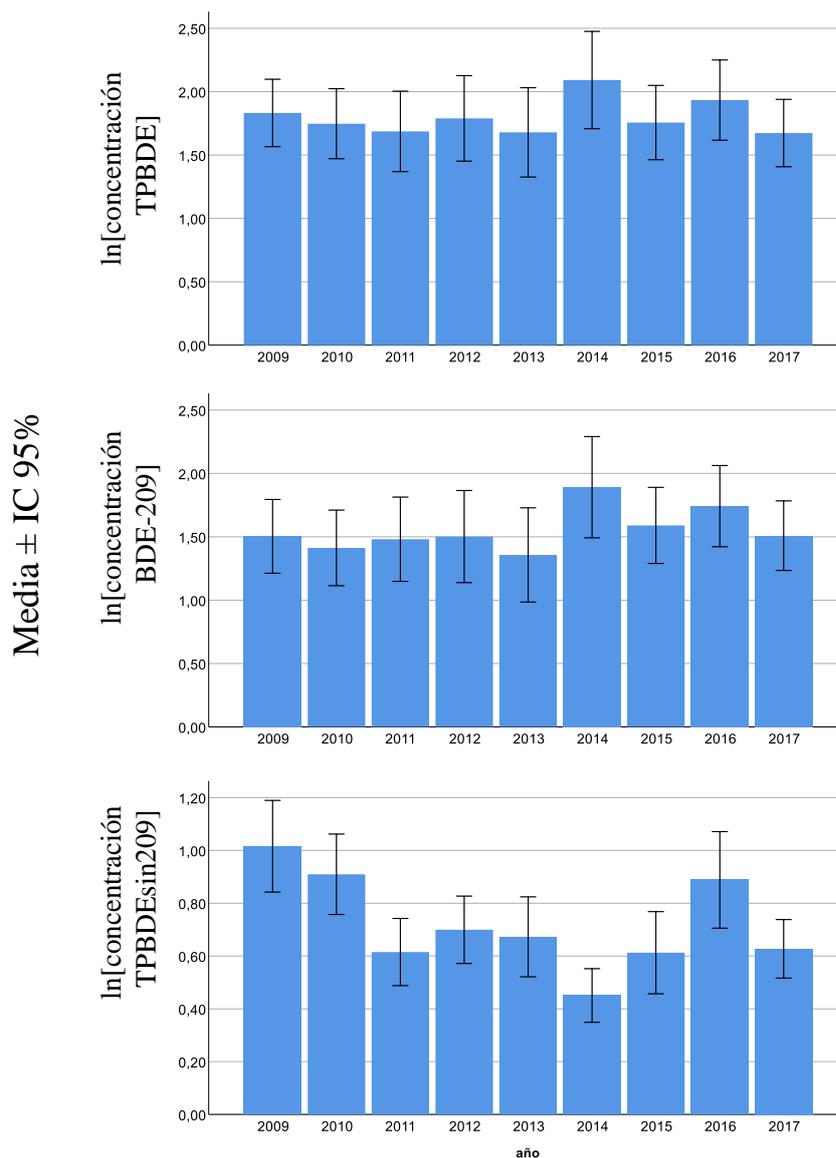


Figura 53. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TPBDE, BDE-209 y TPBDEsin209 a nivel nacional en función del año de muestreo.

Las marcadas diferencias en las variaciones interanuales encontradas para el BDE-209 y el resto de congéneres se tradujeron en tendencias temporales opuestas en las concentraciones de estos PBDE durante el periodo estudiado (Figura 54). Aunque las concentraciones de TPBDE, BDE-209 y TPBDEsin209 no mostraron relaciones significativas con el tiempo a nivel nacional ($r = -0,06$ y $-0,04$, respectivamente, $p > 0,05$), sí que emergieron relaciones significativas en función del tipo de localidad. Las concentraciones de TPBDE ($r = 0,14$) y BDE-209 ($r = 0,17$) aumentan de forma significativa en las localidades urbanas ($p < 0,001$ en ambos casos). Por el contrario, TPBDEsin209 disminuye durante el periodo de estudio en las localidades urbanas y remotas, siendo significativa la relación sólo en el caso de las segundas ($r = -0,15$, $p < 0,001$). Por tanto, las tendencias temporales de los PBDE no son homogéneas a nivel a nacional y dependen más fuertemente de la localidad estudiada que las encontradas para PCB o PCDD/F. Además, parece que mientras aquellos PBDE cuya producción y uso fueron restringidos en 2009 (asociados a las mezclas penta-PBDE y octa-PBDE) tienden a disminuir durante el periodo estudiado, especialmente en las zonas remotas, el BDE-209, recientemente incluido en la lista de COP del Convenio de Estocolmo, tiende a aumentar de forma significativa, especialmente en las zonas urbanas. Ante estas tendencias contrarias, y debido a que el peso del BDE-209 sobre el TPBDE es muy superior al resto de congéneres, el resultado es que los niveles de TPBDE no muestran tendencias temporales claras a nivel nacional.

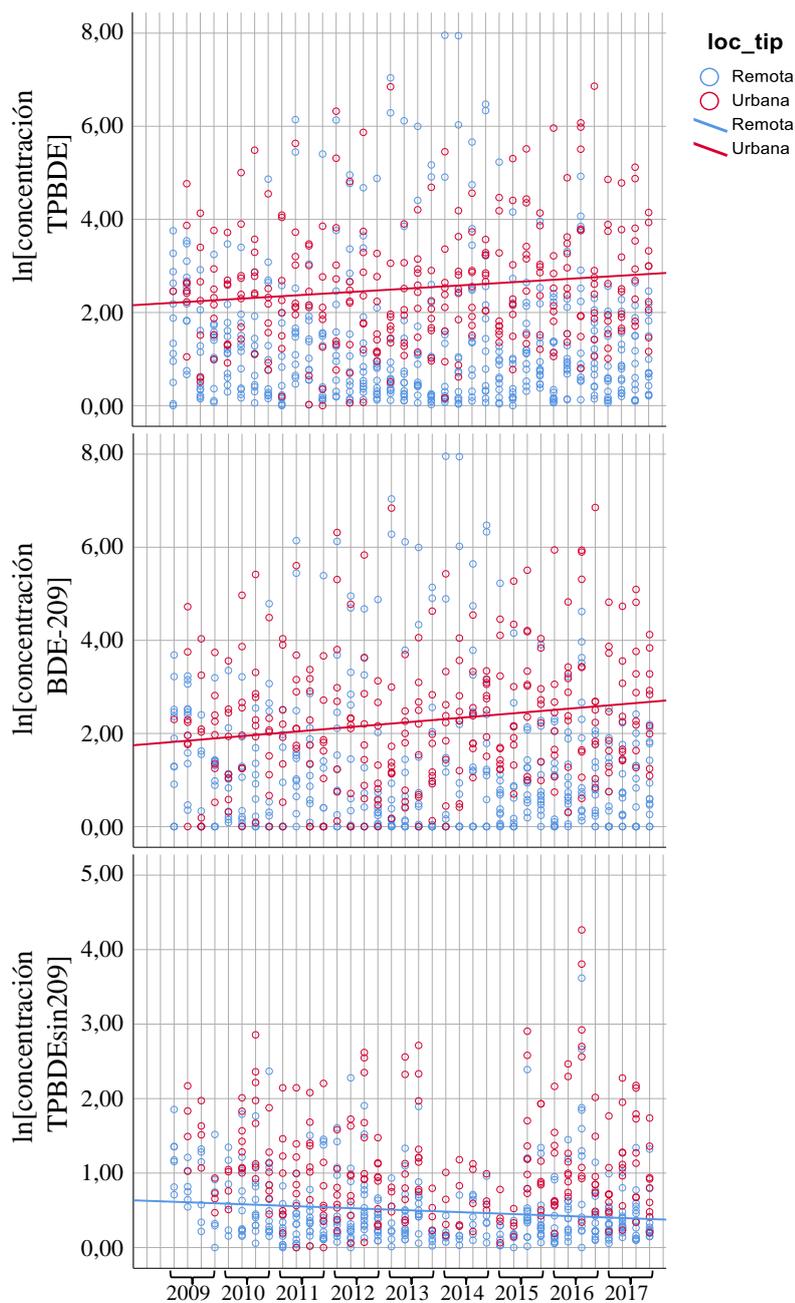


Figura 54. Tendencia temporal en las concentraciones de PBDE en función del tipo de localidad (línea roja=urbanas; línea azul=remotas). Sólo se muestran las relaciones significativas (correlación de Pearson, r , p ; TPBDE urbanas, 0,14, $p < 0,001$; BDE-209 urbanas, 0,17, $p < 0,001$; TPBDEsin209 remotas -0,15, $p > 0,001$).

Como en el caso de la mayor parte de familias de COP estudiadas (todas excepto HCB), las concentraciones de PBDE fueron claramente mayores en las zonas urbanas durante todo el periodo de estudio (Figura 55). Destacan las altas concentraciones de BDE-209 encontradas en las zonas remotas en el año 2014. Este pico en las concentraciones se debe fundamentalmente a los altos niveles encontrados en las localidades del Cabo de Creus y Els Torms durante ese año y podría relacionarse con modificaciones de equipamiento en las propias estaciones de muestreo de la red de monitorización (Roscales et al. 2018). A pesar de ello, los datos sugieren que las zonas urbanas constituyen las principales fuentes de PBDE de la red de vigilancia en todos los años estudiados.

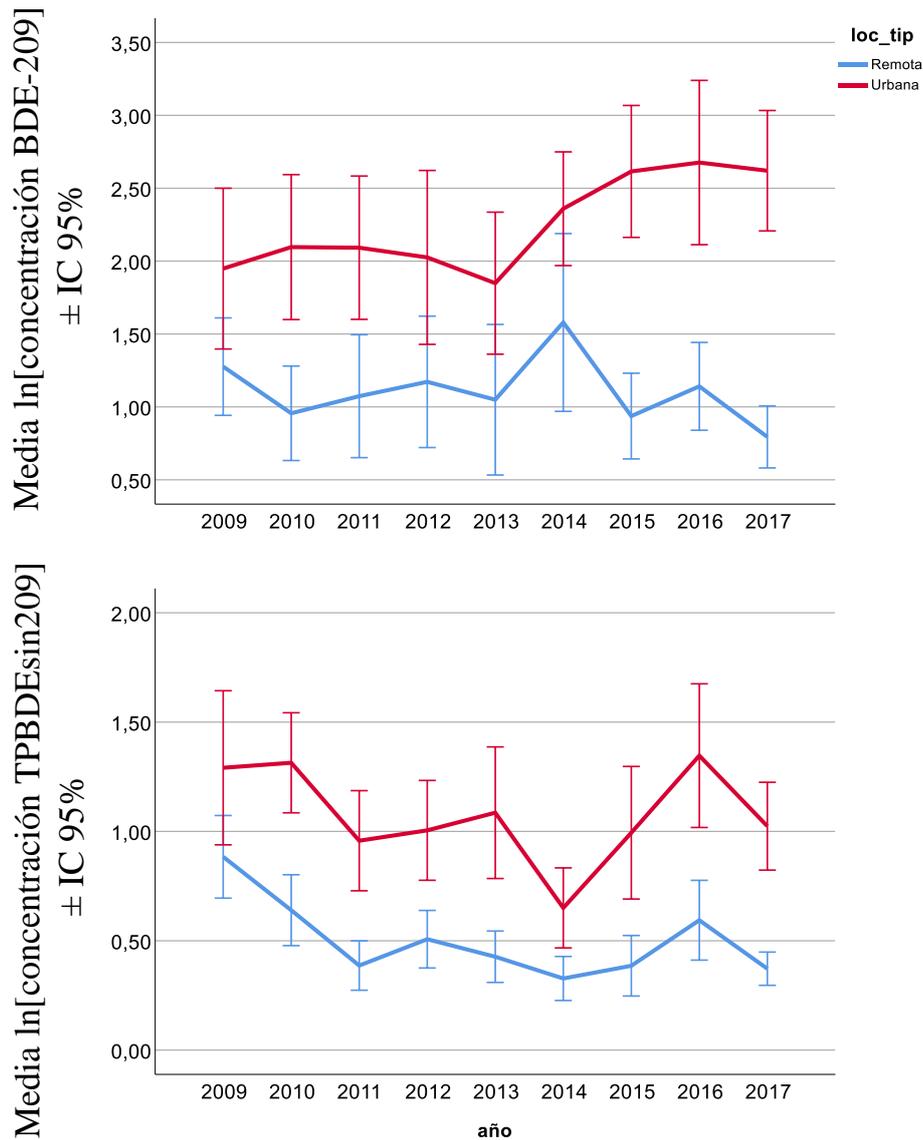


Figura 55. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de BDE-209 y TPBDEsin209 en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.

La estación del año sólo resultó significativa para las concentraciones de TPBDEsin209 (Figura 56). Como en el caso de los PCB, las mayores concentraciones se detectan en verano, especialmente comparado con las estaciones frías (invierno y otoño). Además, este patrón estacional fue mucho más marcado en las zonas urbanas que en las remotas. Los mayores niveles encontrados en verano se han relacionado en estudios previos tanto con mayores tasas de revolatilización de los PBDE desde aquellos productos o reservorios que los contienen como por las mayores tasas de ventilación de los espacios interiores (domicilios y oficinas), que albergan productos que constituyen fuentes de estos PBDE (De la Torre et al. 2018, Roscales et al. 2018). La falta de estacionalidad en el caso del BDE-209 puede deberse a que este compuesto se encuentra mayoritariamente asociado al material particulado, mientras que en el caso de otros congéneres (BDE-47) el equilibrio se desplaza a la fase gas (De la Torre et al 2018).

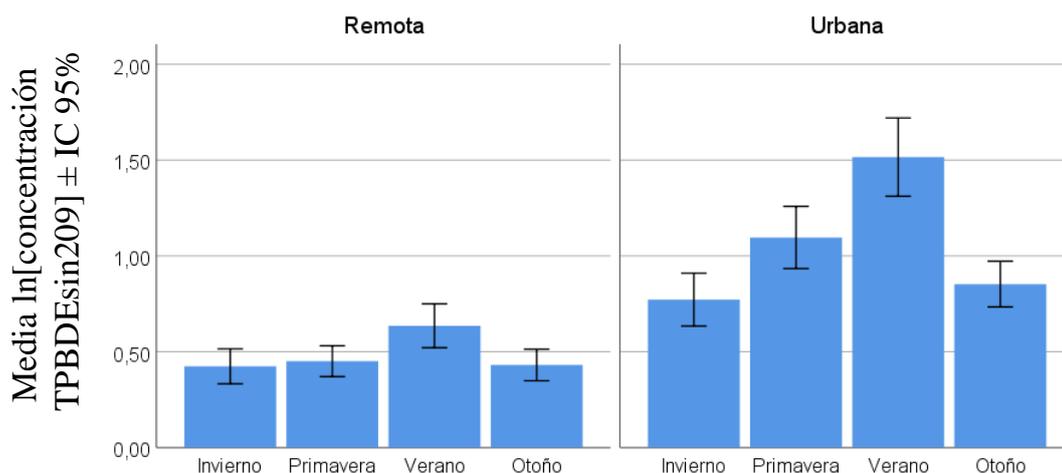


Figura 56. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TPBDEsin209 en función del tipo de localidad y la estación del año.

Sinopsis tendencias espacio-temporales en las concentraciones de PBDE:

- Las concentraciones totales de PBDE a nivel nacional no muestran tendencias temporales claras.
- Los distintos congéneres de PBDE muestran tendencias temporales relacionadas con el momento en que entró en vigor su regulación:
 - Aquellos congéneres regulados en 2009 (todos excepto el BDE-209) tienden a disminuir con el tiempo si bien esta tendencia es débil y sólo significativa en las zonas remotas.
 - Las concentraciones de BDE-209 se incrementan o se mantienen estables durante el periodo estudiado dependiendo del tipo de localidad considerado.
- Las zonas urbanas reflejan las principales fuentes de PBDE en la red nacional de vigilancia.

3.4.2.4 HCB

En el caso del HCB, el MLG (AICC=1673) mostró un efecto significativo de los factores año (Wald $\chi^2 = 163,6$, $p < 0,001$) y estación (Wald $\chi^2 = 395,6$, $p < 0,001$). Los coeficientes β contrastados contra el año 2017 fueron positivos para todos los años estudiados y su magnitud disminuyó progresivamente entre los años 2013 y 2016 (ambos incluidos), lo que indica una tendencia temporal constante durante el periodo estudiado (Figura 57). El grado de correlación entre los valores predichos por el modelo y los reales fue altamente satisfactorio ($r = 0,65$, $p < 0,001$).

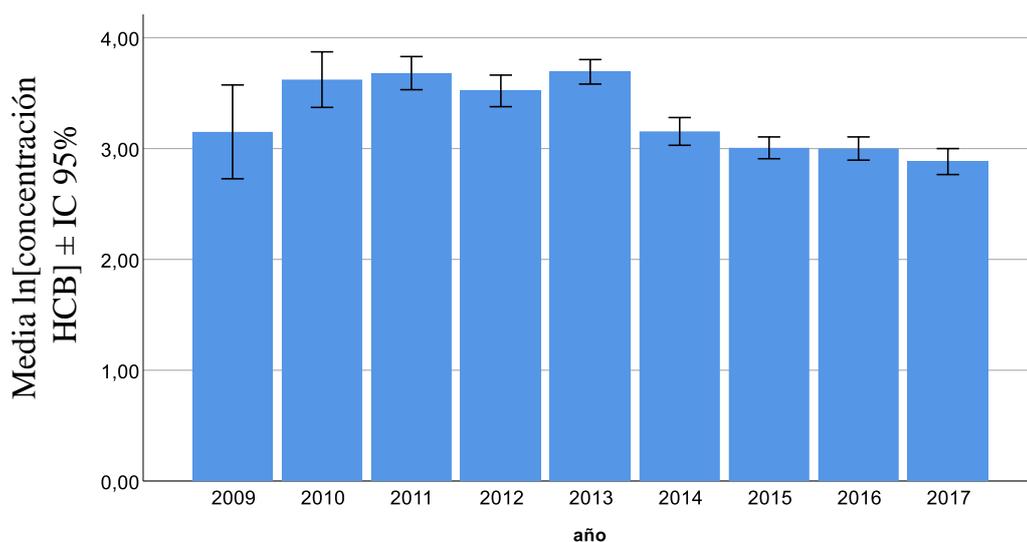


Figura 57. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de HCB a nivel nacional en función del año de muestreo.

El descenso en las concentraciones de HCB indicado en el modelo se reflejó en la relación entre sus concentraciones y el momento de muestreo, resultando en una disminución significativa tanto a nivel nacional como dentro de los tipos de localidades estudiadas (Figura 58). Además, ambos tipos de localidades mostraron tendencias muy similares y coincidentes con la tendencia a nivel nacional (ver sección 3.2.5 para concentraciones). Cabe destacar el alto grado de dispersión encontrado en las concentraciones reportadas durante el año 2009 y 2010. El mismo análisis excluyendo los años 2009 y 2010 también muestra una disminución significativa con el tiempo de HCB, pero esta es mucho más marcada que la encontrada para el periodo de estudio completo (total, $r = -0,44$, $p < 0,001$; remotas, $r = -0,46$, $p < 0,001$; urbanas $r = -0,43$ $p < 0,001$).

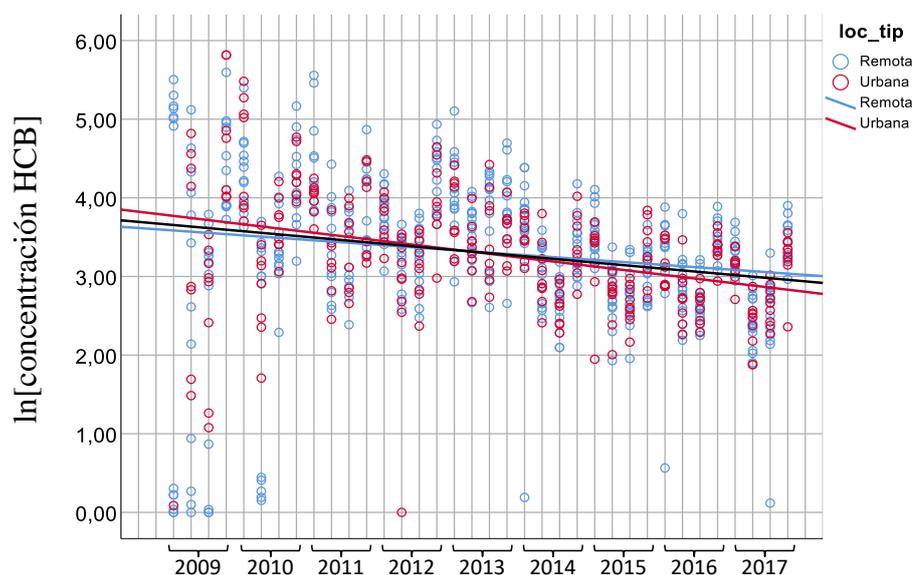


Figura 58. Tendencia temporal en las concentraciones de HCB en función del tipo de localidad (negro=nacional; roja=urbanas; azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r , p ; total, $-0,23$, $p < 0,001$; urbanas, $-0,36$, $p < 0,001$; remotas $-0,17$, $p > 0,001$).

Es notorio en el caso del HCB, especialmente si comparamos con los resultados obtenidos para el resto de COP aquí estudiados, que los niveles no difirieron significativamente entre las zonas urbanas o remotas, lo que sugiere una gran homogeneidad en su presencia a nivel nacional, sin claras variaciones espaciales. Durante el periodo

2009-2017, existió un gran solapamiento entre los valores obtenidos en los dos tipos de localidades y las concentraciones medias máximas fueron alternando entre zonas remotas y urbanas en función de los años de muestreo (Figura 59) en concordancia con lo descrito en estudios previos (Roots et al. 2010; De la Torre et al 2016, Muñoz-Arnanz et al 2016).

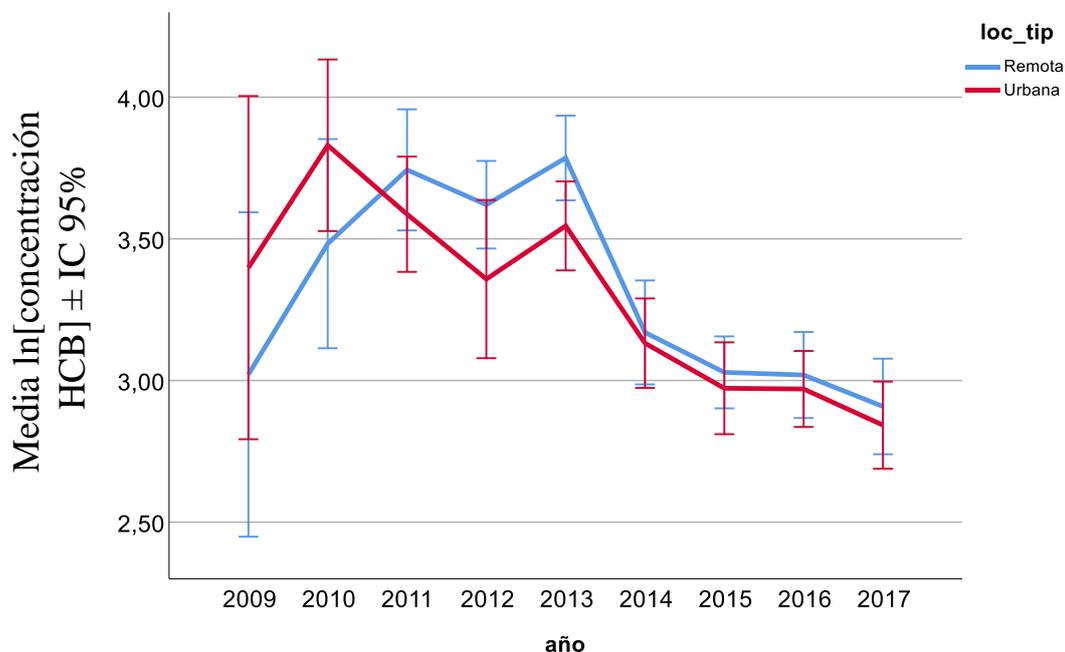


Figura 59. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de HCB en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.

A pesar de que el factor año explicó más variabilidad que la encontrada para este mismo factor en el caso de otros COP (PCB, PCDD/F o PBDE), el MLG indicó que las variaciones estacionales fueron mayores que las relacionadas con el año de muestreo. Concretamente, las concentraciones de HCB fueron significativamente mayores en los periodos fríos (otoño e invierno) comparado con los cálidos (verano y primavera) independientemente de la localidad estudiada (Figura 60). Este resultado no concuerda con las variaciones estacionales descrita en otros estudios y puede deberse a la tasa del muestreo de HCB utilizada en la red de monitorización (4 m³/día; De la Torre et al. 2016) para el cálculo de las concentraciones en aire mediante PAS (ver sección 3.6 Comparación resultados obtenidos con CAV y PAS para más información).

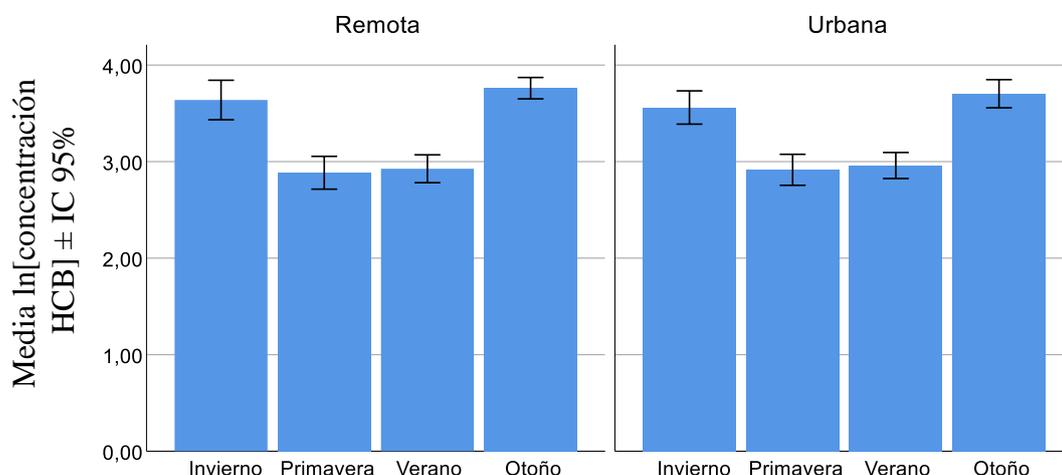


Figura 60. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de HCB en función del tipo de localidad y la estación del año.

Sinopsis tendencias espacio-temporales en las concentraciones de HCB:

- Las concentraciones de HCB a nivel nacional muestran una disminución significativa durante el periodo 2009-2017.
- La tendencia temporal detectada sería más clara y pronunciada si se eliminaran del análisis aquellos años (2009-2010) en los que se ha encontrado una elevada variabilidad en comparación con el resto del periodo estudiado (2011-2017).
- No existen variaciones espaciales significativas para el HCB, lo que posiblemente indica la ausencia de fuentes puntuales destacables en la red de monitorización.

3.4.2.5 HCH

El MLG basado en las concentraciones totales de HCH (THCH) medidas en aire (AICC=2103) mostró un efecto significativo del tipo de localidad (Wald $\chi^2 = 48,4$, $p < 0,001$) y año (Wald $\chi^2 = 30,9$, $p < 0,001$). El nivel de correlación entre los valores predichos por el modelo y lo valores reales fue adecuado ($r = 0,49$, $p < 0,001$).

En el caso de THCH los coeficientes β contrastados contra el año 2017 variaron tanto en magnitud como signo para los años estudiados, indicando una falta de tendencia constante en las variaciones detectadas entre los años (Figura 61).

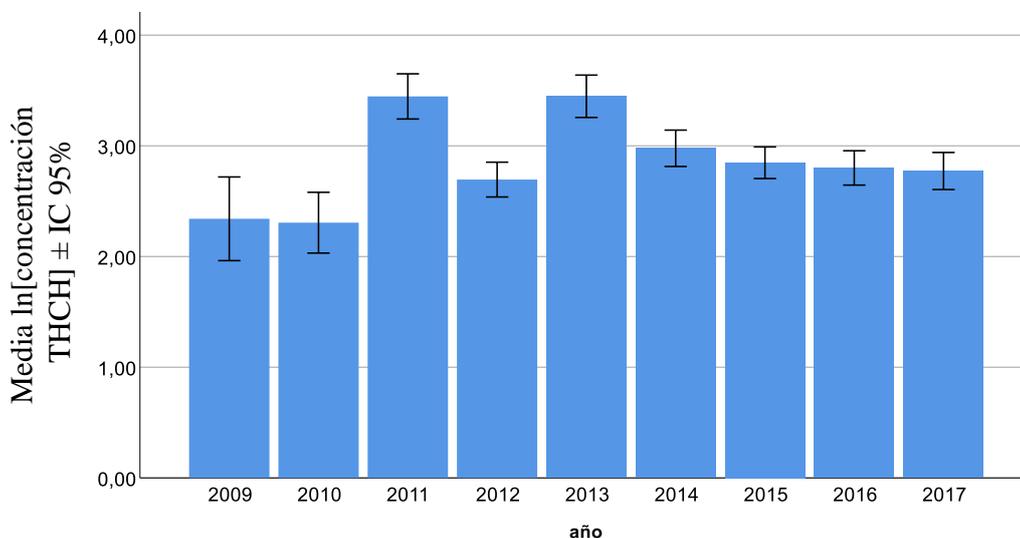


Figura 61. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de THCH a nivel nacional en función del año de muestreo.

La grandes variaciones interanuales encontradas entre 2009 y 2013 resultaron en una falta de significación en la relación entre las concentraciones de THCH y el periodo de muestreo desde 2009 hasta 2017, indicando una falta de tendencias temporales significativas a nivel nacional ($r = 0,09$, $p > 0,05$). En función del tipo de localidad tampoco se encontró una tendencia temporal significativa en las localidades remotas, pero si en el caso de la urbanas, que mostraron un ligero aumento en las concentraciones de THCH durante el periodo estudiado (Figura 62). No obstante, dado la baja pendiente obtenida en las zonas urbanas y la falta de tendencias a nivel nacional o remoto, los resultados no indican tendencias temporales claras para la presencia de HCH en España. Al igual que en el caso del HCB, cabe destacar el alto grado de dispersión encontrado en las concentraciones reportadas durante

el año 2009-2010. Por ejemplo, el mismo análisis excluyendo 2009 y 2010 muestra una disminución significativa con el tiempo de HCH a nivel global y dentro de las estaciones remotas (total, $r = -0,19$, $p < 0,001$; remotas, $r = -0,25$, $p < 0,001$; urbanas $r = -0,10$ $p > 0,05$).

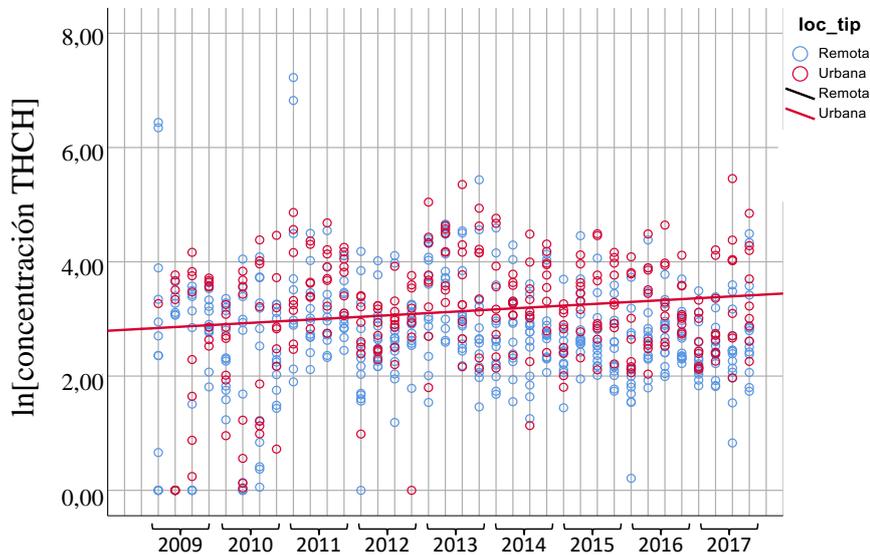


Figura 62. Tendencia temporal en las concentraciones de HCH en función del tipo de localidad (roja=urbanas). Sólo se muestran las relaciones significativas (correlación de Pearson, r , p ; THCH urbanas, $0,17$, $p < 0,05$).

A pesar de que el efecto del tipo de localidad fue significativo, las diferencias encontradas entre zonas remotas y urbanas fueron menores que las encontradas para los COP de origen industrial como los PCB, PCDD/F o PBDE. Aunque las concentraciones medias de THCH fueron mayores durante todo el periodo de estudio en las zonas urbanas en comparación con las remotas, existió un alto grado de solapamiento entre ambas durante buena parte del periodo (Figura 63). De hecho, el efecto del factor tipo de localidad fue menor que el encontrado para el año o estación, indicando que, como en el caso del HCB, las variaciones espaciales son mucho menores que las temporales para esta familia de COP.

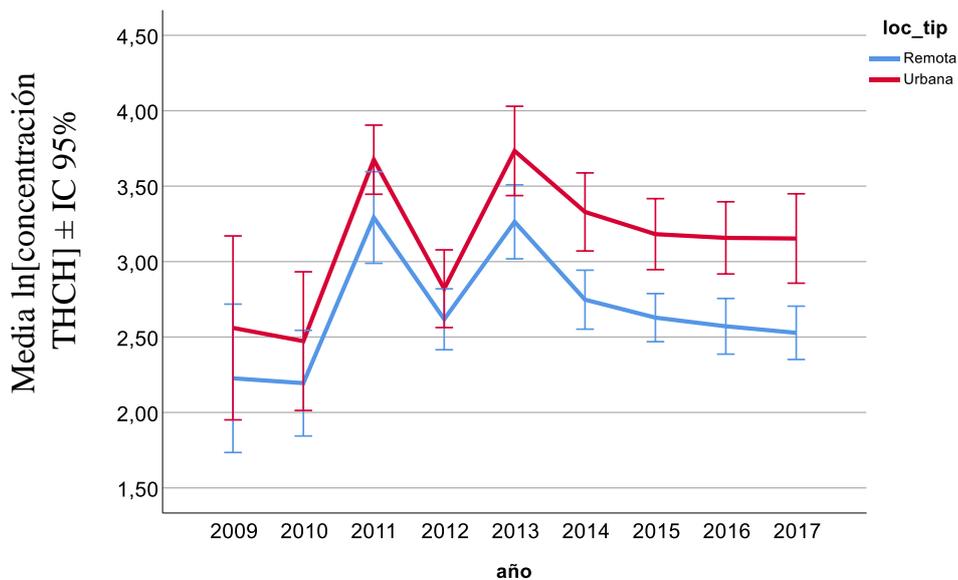


Figura 63. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de THCH en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.

Sinopsis tendencias espacio-temporales en las concentraciones de HCH:

- Las concentraciones de THCH a nivel nacional no muestran tendencias temporales significativas durante el periodo 2009-2017.
- Las tendencias temporales detectadas varían significativamente si no se consideran en el análisis aquellos años en los que se ha encontrado una elevada variabilidad (2009-2010).
- Aunque las concentraciones encontradas en las localidades urbanas fueron significativamente mayores que las detectadas en las remotas, el gran grado de solapamiento entre ellas así como el menor efecto del tipo de localidad encontrado para THCH comparado con el observado en COP de origen industrial (PCB o PBDE), no sugiere la existencia de fuentes puntuales claras de HCH en la red nacional de vigilancia ambiental de COP.

3.4.2.6 DDT

El MLG basado en las concentraciones de DDT en aire y sus principales metabolitos (TDDT) indicó (AICC=2162), como en el caso de los HCH, un efecto significativo del tipo de localidad (Wald $\chi^2 = 84,4$, $p < 0,001$) y del año (Wald $\chi^2 = 55,4$, $p < 0,001$). Como en casos anteriores, existió un ajuste adecuado entre los valores predichos por el modelo y las observaciones reales ($r = 0,40$, $p < 0,001$).

En este caso los coeficientes β contrastados contra el año 2017 fueron positivos en todos los casos y su magnitud disminuyó de forma más o menos progresiva para los años estudiados desde 2010 hasta 2016, indicando una tendencia constante en las concentraciones de TDDT (Figura 64).

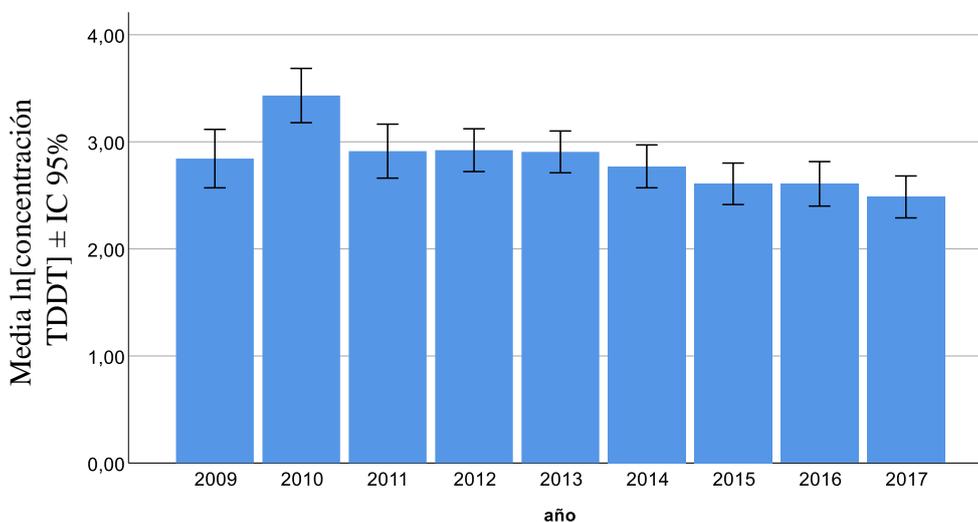


Figura 64. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TDDT a nivel nacional en función del año de muestreo.

En consonancia con el modelo, las concentraciones de TDDT se correlacionaron significativa y negativamente con la serie temporal desde 2009 hasta 2017, tanto a nivel nacional como en ambos tipos de localidades (Figura 56). Estos resultados indican que los niveles de TDDT en aire a nivel nacional han disminuido de forma progresiva durante el periodo de estudio.

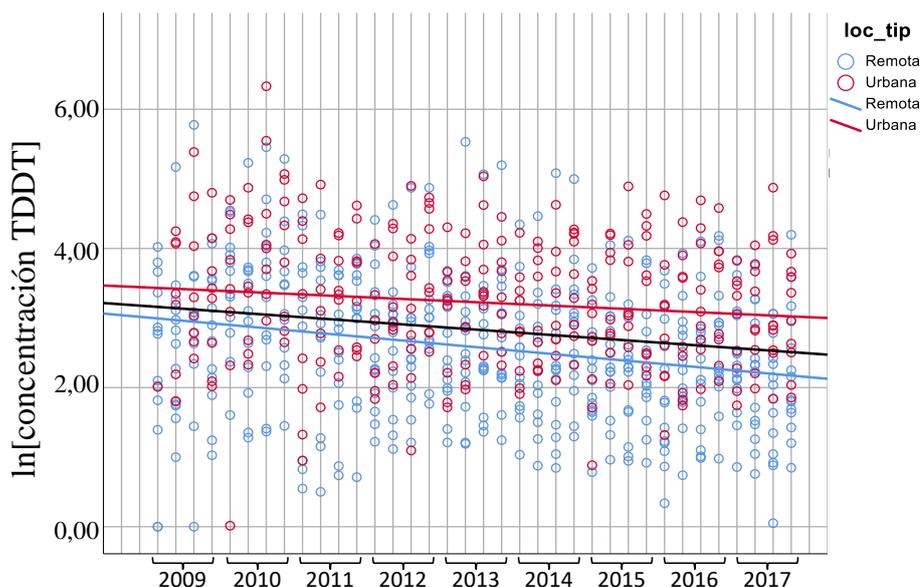


Figura 65. Tendencia temporal en las concentraciones de TDDT en función del tipo de localidad (línea negra=nacional; línea roja=urbanas; línea azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,18, p < 0,001; urbanas, -0,13, p < 0,001; remotas -0,24, p > 0,001).

Al contrario que para el resto de pesticidas estudiados, en el caso de los DDT existió un bajo grado de solapamiento entre las concentraciones medias y sus intervalos de confianza al 95% durante la mayor parte del periodo de estudio, siendo las localidades urbanas las que mostraron los niveles más altos (Figura 66).

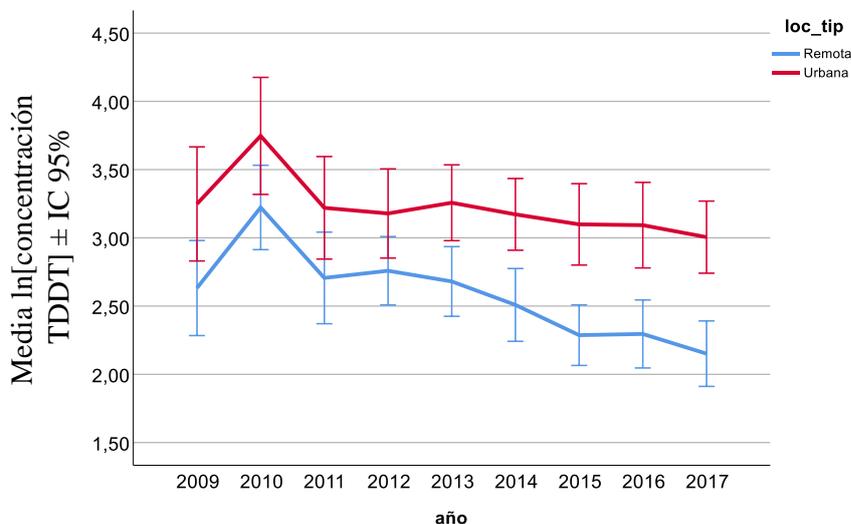


Figura 66. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TDDT en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.

Sinopsis tendencias espacio-temporales en las concentraciones de DDT:

- Las concentraciones de TDDT a nivel nacional han disminuido de forma significativa durante el periodo 2009-2017.
- Las concentraciones encontradas en las localidades urbanas fueron significativamente mayores que las detectadas en las remotas.

3.4.2.7 Cantidad total de COP

El modelo que se ha aplicado por familias se ha utilizado también para evaluar las diferencias espacio-temporales de la suma total de los COP estudiados. En este caso (AICC=1035), resultó significativo el efecto del tipo de localidad (Wald $\chi^2 = 116,7$, $p < 0,001$), año (Wald $\chi^2 = 119,0$, $p < 0,001$) y estación (Wald $\chi^2 = 56,5$, $p < 0,001$) así como las interacciones tipo localidad*año (Wald $\chi^2 = 25,7$, $p < 0,001$) y tipo de localidad*estación (Wald $\chi^2 = 16,1$, $p < 0,01$). Se obtuvo, además, un nivel de correlación muy alto entre los valores predichos y los reales ($r = 0,65$, $p < 0,001$). Cabe destacar que la significación de las interacciones indica que las variaciones temporales, así como las estacionales, no son similares entre localidades. Puesto que el sumatorio de COP recoge todas las familias de contaminantes estudiadas, el efecto de las interacciones se debe posiblemente a la combinación de contaminantes con diferentes tendencias espacio-temporales, en línea con lo descrito en los apartados anteriores y cuya presencia relativa varía entre los tipos de localidades (Figura 67), resultando en una falta de comportamiento homogéneo entre ellas ya que el peso de las familias estudiadas varía en zonas remotas y urbanas. A pesar de ello, pueden explorarse las principales tendencias espacio-temporales teniendo en cuenta que no se puede describir un patrón general sino dependiente de la localidad.

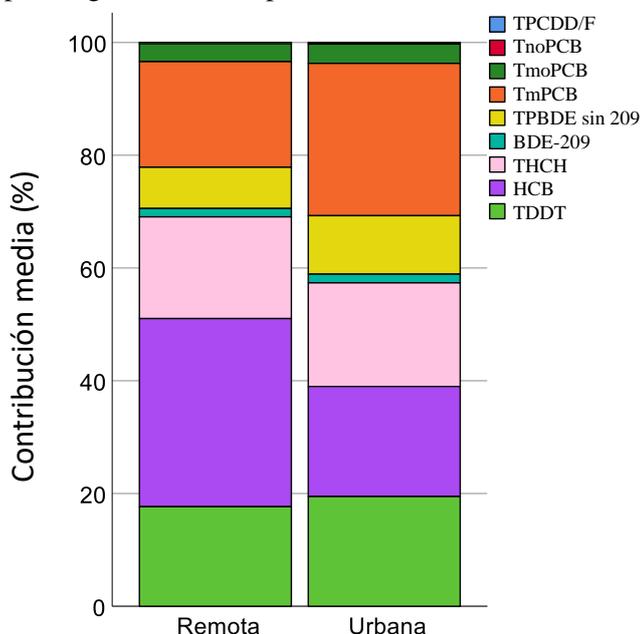


Figura 67. Contribución media de los grupos/familias de COP estudiados al total de COP encontrado en función del tipo de localidad.

Las comparaciones por pares mostraron que el efecto significativo del año se debe principalmente a las comparaciones entre los años 2009-2013, respecto a los años 2014-2017, por las mayores concentraciones encontradas en el primer periodo (Figura 68). En base a los valores medios obtenidos a nivel nacional por año se puede observar que la presencia total de COP se ha ido reduciendo progresivamente durante el periodo de estudio, si bien hay que tener en cuenta que dicha reducción no es homogénea y depende de la localidad estudiada.

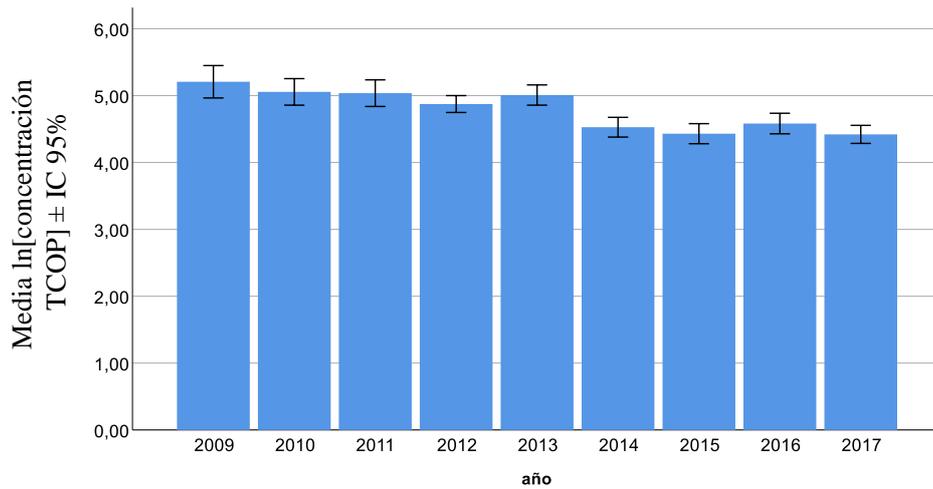


Figura 68. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TCOP a nivel nacional en función del año de muestreo.

El descenso encontrado en los niveles de COP es el reflejo del elevado número de familias o grupos de contaminantes cuyas concentraciones muestran reducciones significativas durante el periodo de estudio (ej. PCB, HCB, DDT, PCDD/F), así como su gran contribución (especialmente si los consideramos conjuntamente) al total de COP (Figura 67), resultando en una tendencia de descenso de los niveles totales.

Explorando la tendencia temporal en función de la localidad (Figura 69) podemos ver que la significación de la interacción localidad*año posiblemente es el resultado de que la disminución en las zonas remotas es marcadamente más pronunciada que la encontrada en las urbanas. A pesar de ello, los resultados sugieren que, independientemente del tipo de localidad, las concentraciones totales de COP en aire tienden a disminuir significativamente durante el periodo de estudio.

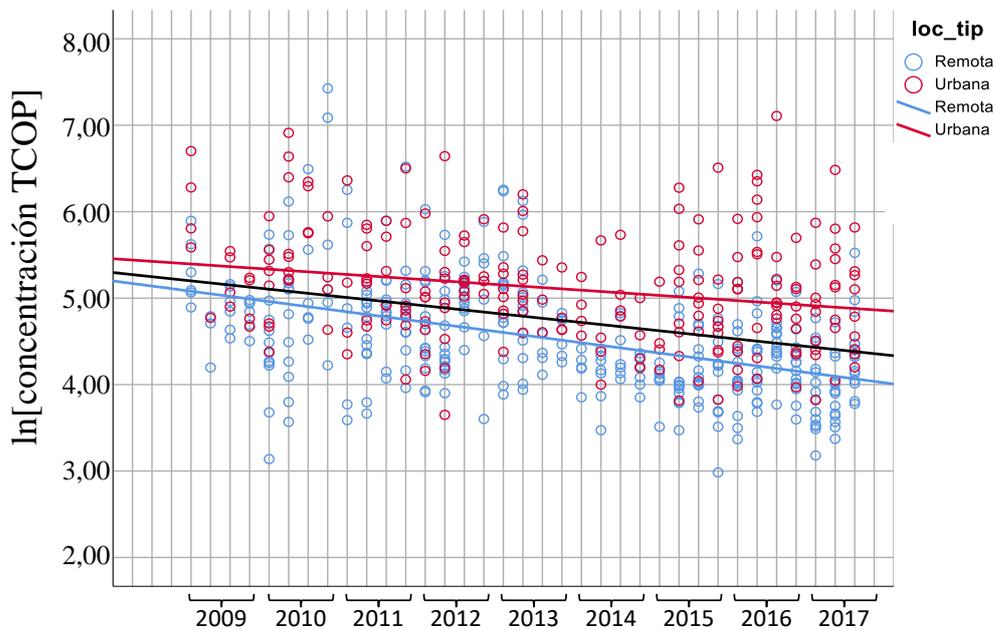


Figura 69. Tendencia temporal en las concentraciones de TCOP en función del tipo de localidad (línea negra=nacional; línea roja=urbanas; línea azul=remotas) durante el periodo estudiado (correlación de Pearson, r, p; total, -0,34, p < 0,001; urbanas, -0,23, p < 0,001; remotas -0,46, p > 0,001).

El efecto del tipo de localidad se debió a los niveles más altos de la mayor parte de COP encontrados en las zonas urbanas en comparación con las remotas, como se ha mostrado durante el presente informe. Dicha tendencia se refleja también en los niveles totales de COP con medias claramente más altas en las ciudades y con intervalos de confianza al 95% que muestran solapamiento en la mayor parte de los años estudiados (Figura 70). Cabe destacar un mayor grado de solapamiento en los valores obtenidos en remotas y urbanas durante los años 2011-2013. Dicha convergencia puede explicarse en función de las tendencias temporales descritas para los pesticidas (HCB y HCH), ya que son las familias que o bien no mostraron diferencia entre los tipos de localidades o se encontraban a niveles ligeramente superiores en las zonas remotas durante algunos años de estudio (ver sección 3.2 para concentraciones).

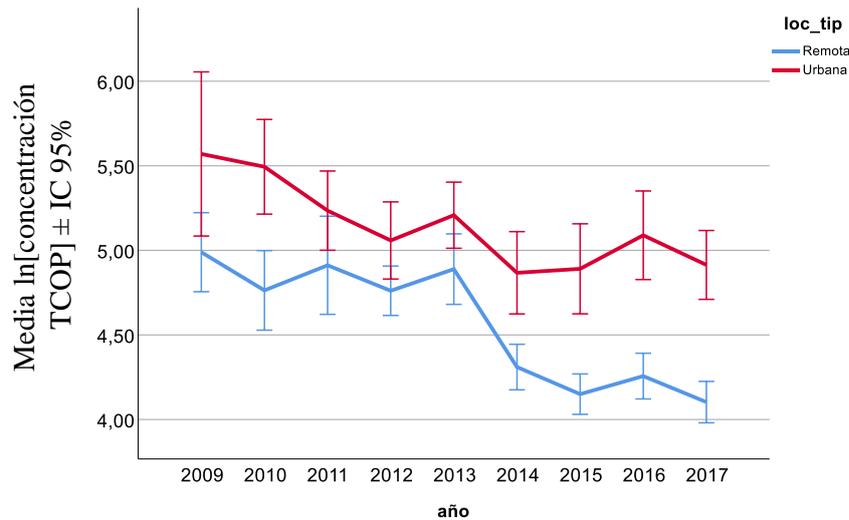


Figura 70. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TCOP en función del tipo de localidad durante el periodo estudiado.

En el caso de la estacionalidad, como indica el efecto significativo de la interacción tipo de localidad*estación, zonas remotas y urbanas mostraron tendencias diferentes (Figura 71). La estacionalidad, es altamente dependiente del tipo de fuente y de la naturaleza de los compuestos (incluso dentro de congéneres de una misma familia tipo, como se ha descrito anteriormente para BDE-209 y BDE47). Por tanto, la estacionalidad encontrada para la suma de todos los contaminantes carece de un sentido estricto, ya que no puede explicarse en base a las fuentes o propiedades de los COP como conjunto único.



Figura 71. Media e intervalo de confianza al 95 % de las concentraciones de TCOP en función del tipo de localidad y la estación del año.

Sinopsis tendencias espacio-temporales en las concentraciones de TCOP:

- Las concentraciones de TCOP a nivel nacional han disminuido de forma significativa durante el periodo 2009-2017.
- Dicha disminución ha sido significativamente más pronunciada en las zonas remotas que en las urbanas, lo cual se debe en gran medida a que las segundas son fuentes principales de la mayoría de los compuestos (TPCDD/F, PCB, PBDE y TDDT) evaluados en la red nacional de vigilancia ambiental de COP.
- Las tendencias temporales encontradas para TCOP no reflejan la de las familias de COP estudiadas por separado.

3.5 Comparación con otros estudios en aire

Se ha procedido a la comparación de los niveles de concentración de COP reportados en aire en el presente informe con aquellos procedentes de la Red Mundial de Muestreo Pasivo de COP (GAPS), los cuales quedan recogidos en el Anexo I (Aire) del Primer Informe Regional de Vigilancia de COP (UNEP 2009b). La comparación con los valores aportados por la red GAPS resulta factible ya que, igual que en el presente estudio, la Red GAPS utiliza sistemas de muestreo pasivos (matriz adsorbente PUF) y realiza campañas de muestreo trimestrales. Dichas coincidencias metodológicas confieren a los datos de la Red GAPS un carácter único para poder realizar una adecuada comparación con los datos obtenidos en la Red Nacional de Vigilancia de COP.

La Tabla 15 compara los niveles de concentración (pg/m^3) de los analitos para los que existen datos en ambos estudios (ΣPBDE (suma de BDE 47, 99 y 100), TPCB (48 congéneres sin especificar en GAPS y 22 en el presente documento), ΣHCH (suma de α - y γ - HCH), y $\Sigma\text{DDE/T}$ (suma de pp'-DDE y pp'-DDT). Como se puede observar, los niveles de ΣPBDE y ΣPCB obtenidos en la red GAPS en 2005 son mayores que los descritos en el presente estudio cuyas muestras fueron obtenidas entre 2008 y 2017. Este hecho parece reflejar una disminución de la concentración de estos contaminantes en el aire, lo cual está en línea con lo descrito por Schuster et al 2010, así como con las tendencias temporales descritas dentro de la red de vigilancia.

Los datos se han clasificado en: urbanas y no urbanas (Red GAPS), y EMEP y urbanas (España). Como se ha comentado en el punto 3.2.9 *Evaluación de las diferencias entre localidades EMEP y ciudades*, de este documento, los datos obtenidos para TPBDE, THCH, TPCB y TDDT, presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre zonas urbanas y EMEP (Tabla 14). Este hecho correlaciona bien con los datos de la Red GAPS, a partir de los cuales se pueden establecer estas mismas diferencias entre localizaciones urbanas y no urbanas para ΣPCB , ΣHCH y $\Sigma\text{DDE/T}$. Estas diferencias se deben a los niveles más altos que presentan las zonas urbanas con respecto a las localizaciones remotas o no urbanas.

Tabla 15. Comparación de los niveles de concentración (pg/m^3) de ΣPBDE (suma de BDE 47, 99 y 100), TPCB (48 congéneres sin especificar en GAPS y 22 en CIEMAT), ΣHCH (suma de α - y γ - HCH), y $\Sigma\text{DDE/T}$ (suma de $\text{pp}'\text{-DDE}$ y $\text{pp}'\text{-DDT}$) en la Red GAPS y los obtenidos en este estudio. Media \pm SD, (mediana), máximo-mínimo, n= muestras con valores $>$ LOD / muestras totales.

	Red GAPS, 4 campañas (enero- diciembre 2005)			España, 38 campañas (junio 2008- diciembre 2017)		
	TOTAL	No urbanas ^a	Urbanas	TOTAL	EMEP	Urbanas
ΣPBDE^b	5,5 \pm 6,2 (3,9) 0,02-24 n=26/96	5,9 \pm 6,7 (3,9) 0,3-24 n=20/76	4,1 \pm 3,4 (4,1) 0,02-10 n=6/20	1,6 \pm 6,5 (0,49) 0 - 160 n=795/804	1,2 \pm 7,4 (0,29) 0 - 160 n=494/499	2,4 \pm 4,6 (1,2) 0,02 - 61 n=301/305
TPCB ^c	203,8 \pm 610,2 (39) 2-4052 n=80/96	62,2 \pm 109,3 (29,5) 2-702 n=63/76	720,2 \pm 1186,9 (196) 18-4052 n=17/20	43 \pm 64 (20) 0 - 610 n=799/804	28 \pm 50 (14) 0 - 530 n=495/499	67 \pm 76 (46) 2,7 - 610 n=304/305
ΣHCH^d	53,8 \pm 110,9 (28) 1-710 n=74/96	29,7 \pm 24,7 (22) 1-119 n=58/76	140 \pm 215,9 (43,5) 12,1-710 n=16/20	29 \pm 69 (16) 0 - 1400 n=795/804	26 \pm 85 (13) 0 - 1400 n=492/499	30 \pm 31 (24) 0 - 230 n=303/305
$\Sigma\text{DDE/T}^e$	72,1 \pm 114,5 (21,2) 0,8-536 n=55/96	62,4 \pm 123,9 (11) 0,8-536 n=40/76	97,3 \pm 83,6 (60) 11-260 n=15/20	22 \pm 34 (12) 0 - 410 n=769/804	19 \pm 31 (9,1) 0 - 310 n=477/499	29 \pm 362 (19) 0 - 410 n=292/305

^a Agrupa localizaciones rurales, polares, agrícolas y de fondo. ^b ΣPBDE = suma de BDE 47, 99 y 100. ^c TPCB = 48 congéneres sin especificar en GAPS y 18 en este estudio. ^d ΣHCH = suma de α - y γ - HCH. ^e $\Sigma\text{DDE/T}$ = suma de $\text{pp}'\text{-DDE}$ y $\text{pp}'\text{-DDT}$.

En el caso del PeCB, el GMP solo proporciona datos a través del portal que permite su consulta (<http://www.pops-gmp.org/>) para 4 localizaciones urbanas (Nairobi, Montevideo, Nausori y Bamako) cuyas medias obtenidas con PAS en 2013 varían de 0,11 a 22 pg/m^3 . Con captadores de alto volumen se han reportado al GMP concentraciones medias que van de 3,9 a 23 pg/m^3 en Canadá, sin que haya datos disponibles de otros de países de interés de la zona WEOG. En el caso del Endosulfán (Endosulfán α), el GMP proporciona datos obtenidos entre 2005-2009 para distintas ciudades europeas destacando Atenas (mínimo-máximo, 56-107 pg/m^3), Barcelona (57-1188 pg/m^3) o París (25-117 pg/m^3). Los datos reportados para zonas remotas también superan en media a los encontrados a nivel nacional, con un rango de medias que va de un mínimo de 0,1 pg/m^3 en Italia a un máximo de 201 pg/m^3 en Gran Canaria en el entorno de Telde. Por tanto, de forma general, (remota o urbana) se observa que las concentraciones aquí encontradas tienden a ser menores que las reportadas por el GMP para la zona WEOG entre 2005-2009. Dado que la prohibición del Endosulfán a nivel europeo ocurrió en 2013 y los datos aquí presentados para este COP corresponden al periodo 2014-2017, estas diferencias podrían estar relacionadas con dicha prohibición.

En 2017 se publicó el Segundo Informe Global de la Red Mundial de Muestreo Pasivo de COP (UNEP 2017). Ni en este informe ni en los regionales para la región WEOG, o en los anexos publicados, se han incluido las concentraciones medidas mediante PUF-PAS ya que dichos informes se han centrado en las tendencias temporales observadas hasta 2013. En concordancia con nuestros resultados, el GAPS identifica tendencias de descenso globales claras y significativas para el HCB. Sin embargo, establece que dichas disminuciones no son observables a una escala global para PCB, DDT o PCDD/F, todas ellas familias que si muestran una tendencia a disminuir

con el tiempo a nivel nacional en España. En concordancia con nuestros resultados, el GAPS no identifica tendencias temporales significativas para los PBDE a nivel global.

En el caso de las PCDD/F, en una publicación reciente derivada de la red nacional de monitorización se recopilaron datos de PCDD/F en aire obtenidos mediante PAS (Muñoz-Arnanz et al. 2018), observándose que las concentraciones medias encontradas en España son comparables o menores que las reportadas en otras regiones europeas, y se encuentran, a su vez, entre las más bajas reportadas a nivel global.

Sinopsis comparaciones con otros estudios en aire:

- Las concentraciones de COP encontradas en España son similares o menores que las encontradas a nivel europeo y que las indicadas a través del GMP.
- Las tendencias temporales encontradas a nivel nacional son similares a las proporcionadas por el GMP.

3.6 Comparación de los resultados obtenidos con muestreadores activos (CAV) y pasivos (PAS)

Para proceder a la comparación de los resultados obtenidos mediante captadores activos en cada localización (n=9; Tabla 4) solo se han considerado los muestreos llevados a cabo mediante PAS realizados durante el mismo periodo de tiempo (8 muestreos realizados desde invierno 2016 hasta otoño 2017; muestreos 31-38, ver Tabla 3).

3.6.1 Niveles de concentración obtenidos mediante CAV y PAS

En la Tabla 16 se resumen los estadísticos descriptivos obtenidos mediante muestreos activos (CAV; n=9 Tabla 4) y pasivos (PAS: n=8, muestreos 31-38 Tabla 3). La evaluación de diferencias estadísticas entre los niveles de concentración correspondientes a los dos métodos de muestreo se ha realizado con la prueba U de Mann-Whitney, atendiendo a los pares (CAV-PAS) en cada localización (Tabla 17).

La discusión de los resultados obtenidos se ha abordado considerando dos condicionantes: la baja potencia estadística (n=9 y 8; CAV y PAS) de la muestra y la influencia del diseño experimental desarrollado. Con relación a esta última, se debe tener en cuenta no solo la distinta naturaleza de las localizaciones evaluadas (Doñana, Niembro, Barcelona y Madrid), máxime cuando los resultados descritos previamente evidencian diferencias importantes dentro de cada grupo de estaciones (EMEP y ciudades), sino también el hecho de que mientras que los PAS proporcionarán datos de concentraciones ponderadas (90 días), los CAV reflejarán medidas mucho más puntuales (1 día). Esto condicionará la comparación de los datos, aunque los experimentos se hayan diseñado para que los muestreos CAV coincidan con el despliegue y recogida de los PAS.

Las Tablas 16-17, señalan que el efecto de estos condicionantes es evidente en los resultados obtenidos. Sin embargo, resulta interesante observar cómo en el caso del HCB y PeCB existe un sesgo común en las cuatro localizaciones, donde las concentraciones obtenidas mediante CAV resultan estadísticamente superiores a las calculadas a partir de los PAS (Tabla 17 y Figuras 72 y 73). Para posibilitar la comparación directa de las concentraciones obtenidas mediante PAS con aquellas descritas en otros estudios, se decidió utilizar una tasa de muestreo de 4m³/día para todos los analitos descritos en el presente trabajo. No obstante, en el caso del HCB y PeCB la adopción de esta tasa subestima la concentración real en el aire (De la Torre et al 2016). Las tasas de muestreo calculadas para PeCB (R= 1, 0,7, 0,5 y 0,3 m³/día a 5, 10, 15 y 25°C; Harner 2017) y el HCB (R= 2,7, 2,4, 2,1 y 1,5 m³/día a 5, 10, 15 y 25°C; Harner 2017) resultan muy dependientes de la temperatura. Por tanto, a partir de este resultado y para los trabajos futuros, se propone el uso de tasas específicas para PeCB y HCB, en cada localización y periodo de muestreo.

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 85 de 102

Tabla 16. Estadísticos descriptivos (media aritmética, desviación típica, mediana, mínimo y máximo) de las concentraciones en aire (pg/m³) obtenidas con CAV y PAS.

		TPCDDF	TCB	TPBDE	THCH	HCB	TDDT	PeCB	TEndosulfán
Doñana	CAV^a	0,027 ± 0,02 (0,018)	4,467 ± 2,831 (4,32)	1,099 ± 1,169 (0,801)	16,942 ± 20,674 (9,289)	45,759 ± 30,889 (36,748)	8,877 ± 4,425 (8,953)	9,363 ± 9,89 (7,339)	3,058 ± 3,349 (1,185)
		0,006 - 0,061	0,926 - 10,592	0,074 - 3,669	6,112 - 70,923	17,151 - 120,585	3,102 - 13,92	0,076 - 32,708	0,595 - 9,81
	PAS^b	0,016 ± 0,005 (0,015)	6,058 ± 1,355 (6,541)	2,485 ± 2,521 (1,405)	8,033 ± 3,276 (7,152)	15,057 ± 6,959 (14,581)	27,931 ± 18,068 (24,731)	1,1 ± 1,074 (0,478)	5,104 ± 1,543 (4,987)
		0,011 - 0,026	3,514 - 7,382	0,824 - 8,369	5,006 - 15,367	6,567 - 24,647	10,292 - 64,396	0,068 - 2,742	2,618 - 7,331
Niembro	CAV^a	0,066 ± 0,037 (0,049)	103,518 ± 65,488 (82,796)	1,405 ± 1,496 (0,701)	37,115 ± 28,132 (32,611)	73,325 ± 22,234 (82,393)	6,483 ± 5,036 (4,923)	16,39 ± 9,056 (15,715)	1,797 ± 0,905 (1,497)
		0,032 - 0,145	36,84 - 231,835	0,011 - 3,991	5,797 - 92,115	40,079 - 111,032	2,027 - 17,813	6,955 - 37,712	0,9 - 3,617
	PAS^b	0,032 ± 0,011 (0,035)	18,185 ± 4,991 (19,815)	1,467 ± 1,576 (1,168)	14,608 ± 7,632 (13,269)	24,624 ± 9,453 (23,85)	2,619 ± 1,302 (2,084)	2,416 ± 1,185 (2,806)	1,311 ± 0,483 (1,333)
		0,011 - 0,044	11,209 - 24,16	0,126 - 4,943	5,091 - 31,296	14,798 - 43,622	1,375 - 4,982	0,995 - 3,825	0,516 - 1,946
Barcelona	CAV^a	0,069 ± 0,069 (0,034)	78,637 ± 50,299 (57,269)	8,239 ± 4,501 (6,683)	59,205 ± 46,175 (48,23)	36,471 ± 11,121 (33,128)	22,974 ± 17,23 (15,298)	8,378 ± 5,135 (8,041)	2,647 ± 3,242 (1,17)
		0,014 - 0,227	15,958 - 143,277	3,444 - 16,195	13,741 - 145,806	23,438 - 56,351	4,097 - 49,809	1,987 - 16,114	0,369 - 10,455
	PAS^b	0,158 ± 0,223 (0,088)	113,642 ± 28,969 (114,144)	268,061 ± 295,425 (131,297)	81,969 ± 67,845 (55,284)	21,356 ± 9,16 (18,909)	73,817 ± 37,687 (53,726)	2,496 ± 1,834 (1,579)	5,643 ± 2,41 (5,782)
		0,038 - 0,705	74,787 - 154,55	50,099 - 953,108	26,904 - 233,319	10,941 - 34,009	31,227 - 129,815	0,727 - 5,441	2,14 - 9,467
Madrid	CAV^a	0,116 ± 0,113 (0,086)	881,987 ± 612,477 (690,321)	15,423 ± 19,653 (5,646)	37,746 ± 13,872 (35,767)	96,075 ± 20,066 (96,74)	18,654 ± 11,201 (14,849)	24,389 ± 17,949 (18,601)	1,887 ± 1,288 (1,558)
		0,039 - 0,403	400,752 - 2277,898	2,251 - 63,303	18,431 - 60,724	52,923 - 122,189	4,826 - 38,416	5,928 - 52,099	0,524 - 4,578
	PAS^b	0,043 ± 0,018 (0,043)	102,911 ± 55,986 (91,087)	20,883 ± 15,002 (15,444)	22,89 ± 8,651 (22,894)	21,572 ± 10,557 (22,771)	44,099 ± 21,53 (43,336)	2,959 ± 1,788 (3,517)	2,547 ± 1,032 (2,328)
		0,018 - 0,08	47,178 - 192,502	5,901 - 44,117	8,515 - 34,773	5,538 - 33,97	13,992 - 78,668	0,596 - 4,986	0,674 - 3,92

Media aritmética ± desviación típica, (mediana), mínimo – máximo; ^a Descriptivos obtenidos a partir de 9 muestreos activos, ver Tabla 4; ^b Descriptivos obtenidos a partir de 8 muestreos pasivos, 31 a 38, ver Tabla 3.

Tabla 17. Estadísticos del contraste U de Mann-Whitney obtenidos al comparar los valores de concentración obtenidos con PAS y CAV en Doñana, Niembro, Barcelona y Madrid. Sombreado en azul: diferencias significativas en las cuatro localizaciones evaluadas.

Localización		U de Mann-Whitney	W de Wilcoxon	Z	Sig. asintót. (bilateral)
Doñana	TPCDDF	25	61	-1,058	0,290
	TCB	16	61	-1,925	0,054
	TPBDE	16	61	-1,925	0,054
	THCH	23	59	-1,251	0,211
	HCB	4	40	-3,079	0,002
	TDDT	7	52	-2,791	0,005
	PeCB	8	36	-2,488	0,013
	TEndosulfán	16	61	-1,641	0,101
Niembro	TPCDDF	16	52	-1,925	0,054
	TCB	0	36	-3,464	0,001
	TPBDE	35	80	-0,096	0,923
	THCH	16	52	-1,925	0,054
	HCB	1	37	-3,368	0,001
	TDDT	12	48	-2,309	0,021
	PeCB	0	28	-3,334	0,001
	TEndosulfán	24	52	-0,794	0,427
Barcelona	TPCDDF	18	63	-1,732	0,083
	TCB	22	67	-1,347	0,178
	TPBDE	0	45	-3,464	0,001
	THCH	28	73	-0,770	0,441
	HCB	12	48	-2,309	0,021
	TDDT	6	51	-2,887	0,004
	PeCB	8	36	-2,488	0,013
	TEndosulfán	10	55	-2,276	0,023
Madrid	TPCDDF	11	47	-2,406	0,016
	TCB	0	36	-3,464	0,001
	TPBDE	20	65	-1,540	0,124
	THCH	13	49	-2,213	0,027
	HCB	0	36	-3,464	0,001
	TDDT	12	57	-2,309	0,021
	PeCB	0	28	-3,334	0,001
	TEndosulfán	19	64	-1,323	0,186

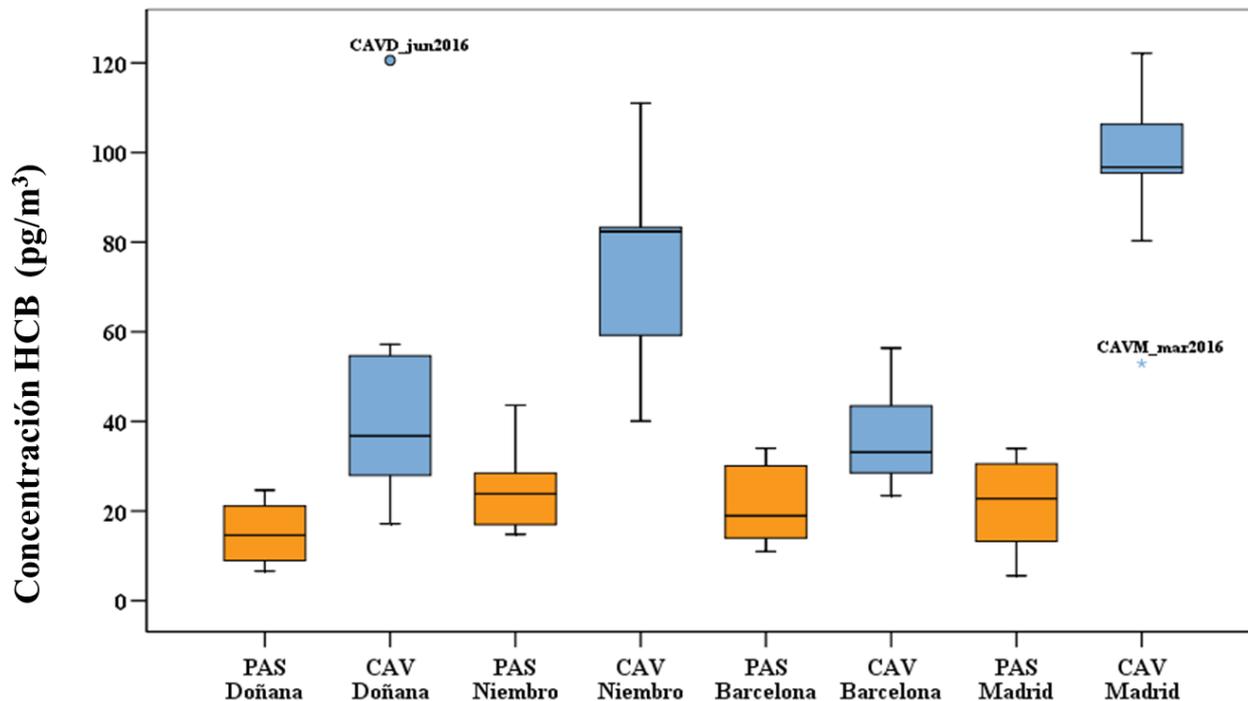


Figura 72. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de HCB; pg/m^3). Concentraciones obtenidas mediante PAS (naranja; muestreos 31 a 38, Tabla 3) y CAV (azul; Tabla 4). Casos atípicos (●) y extremos (*).

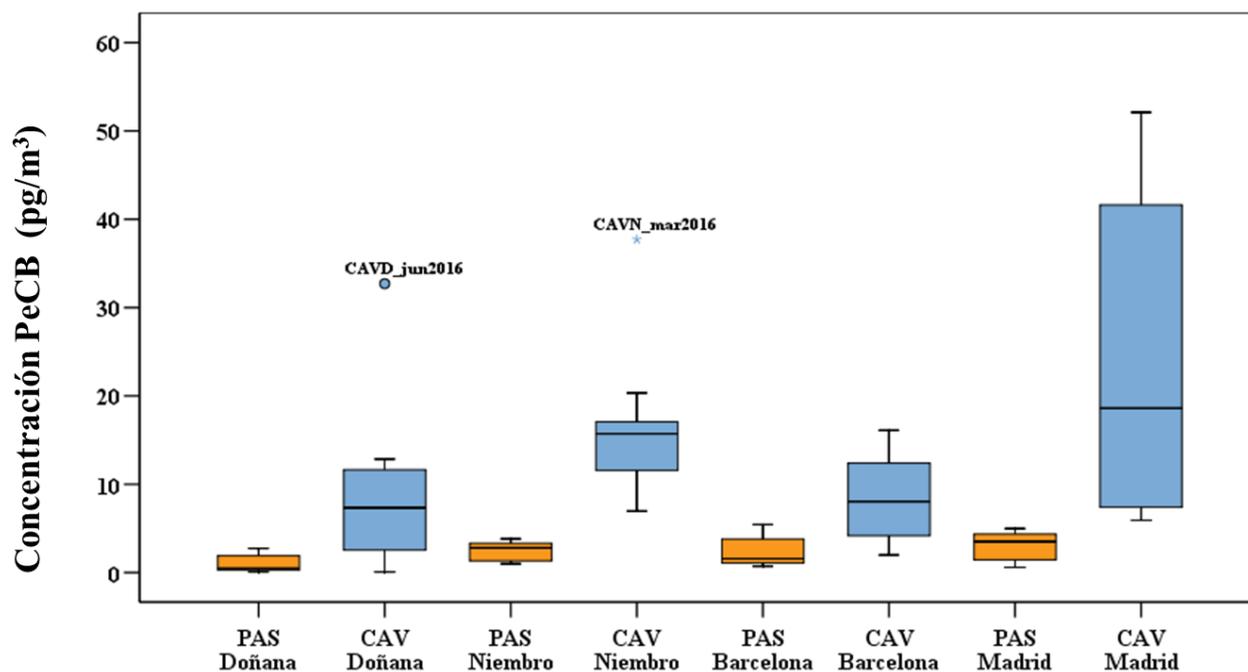


Figura 73. Diagrama de cajas y bigotes (concentración de PeCB; pg/m^3). Concentraciones obtenidas mediante PAS (naranja; muestreos 31 a 38, Tabla 3) y CAV (azul; Tabla 4). Casos atípicos (●) y extremos (*).

3.6.2 *Perfiles y patrones de congéneres e isómeros obtenidos mediante CAV y PAS*

En este punto se han evaluado las posibles variaciones en los perfiles y patrones de los compuestos analizados, calculados a partir de las concentraciones obtenidas mediante muestreos activos (CAV; n=9 Tabla 4) y pasivos (PAS: n=8, muestreos 31-38 Tabla 3) en cada localización.

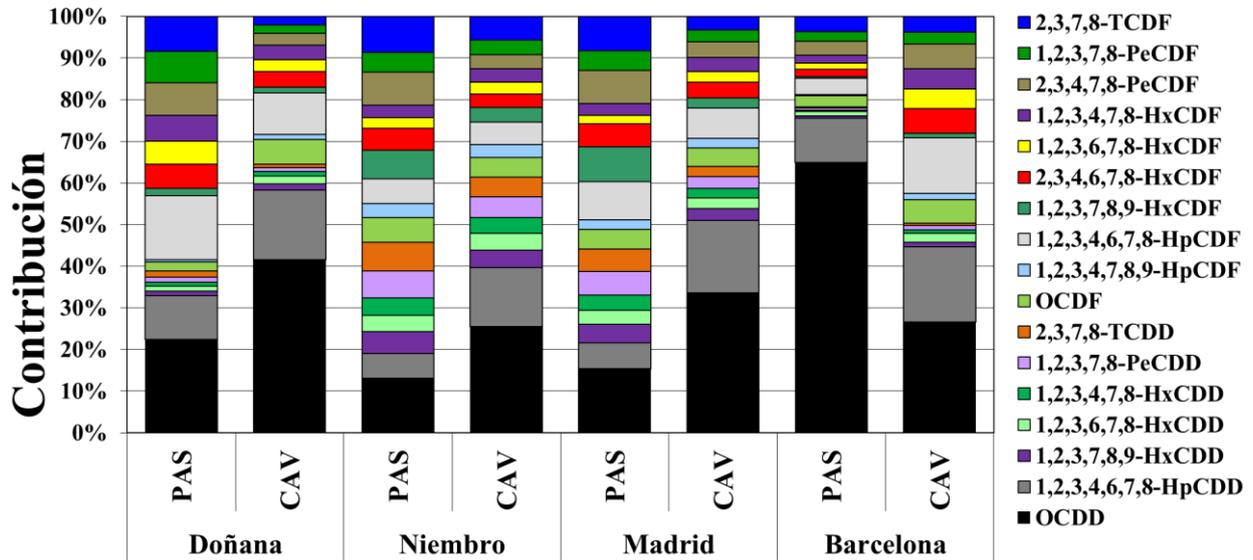


Figura 74. Patrón medio de congéneres de PCDF y PCDD obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4) en cada localización.

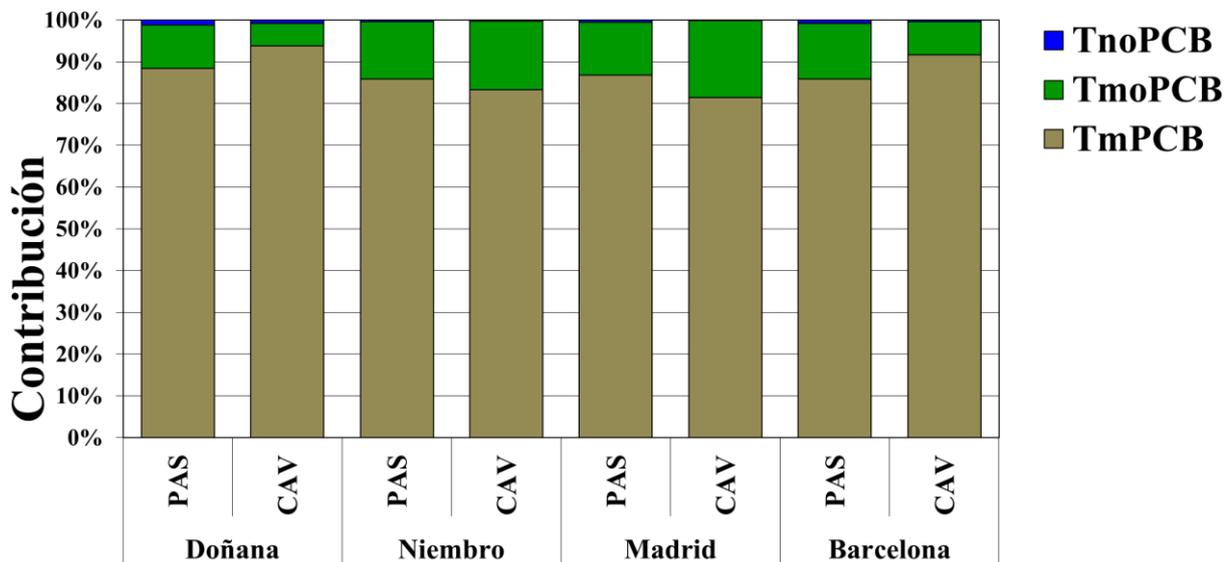


Figura 75. Perfil medio de congéneres de PCB obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4). No-orto PCB (TnoPCB), mono-orto PCB (TmoPCB) y PCB mayoritarios (TmPCB).

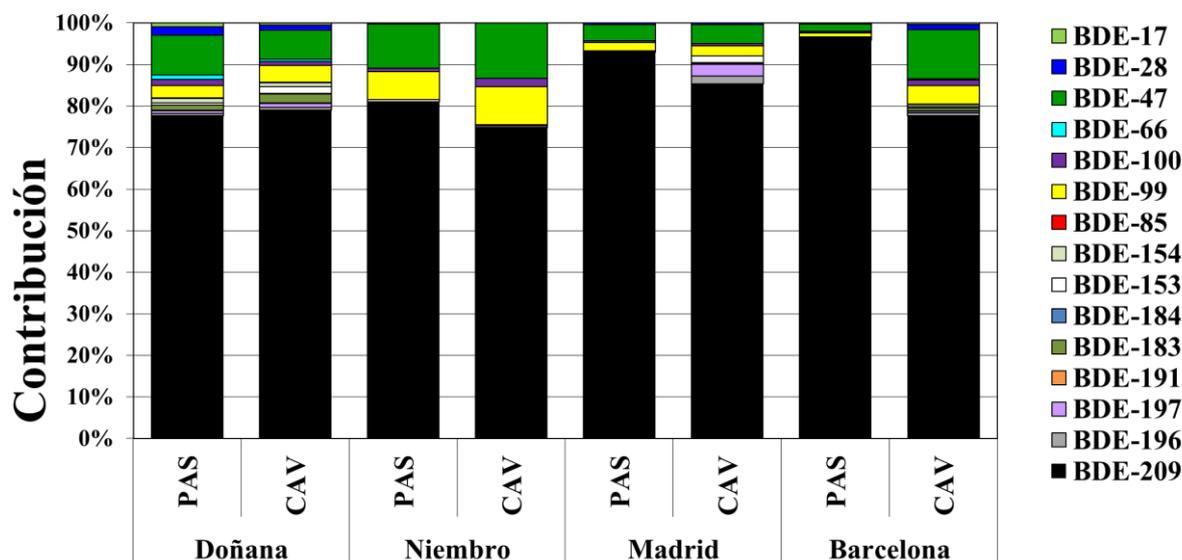


Figura 76. Patrón medio de congéneres de PBDE obtenidos con muestreos pasivos (PAS; n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).

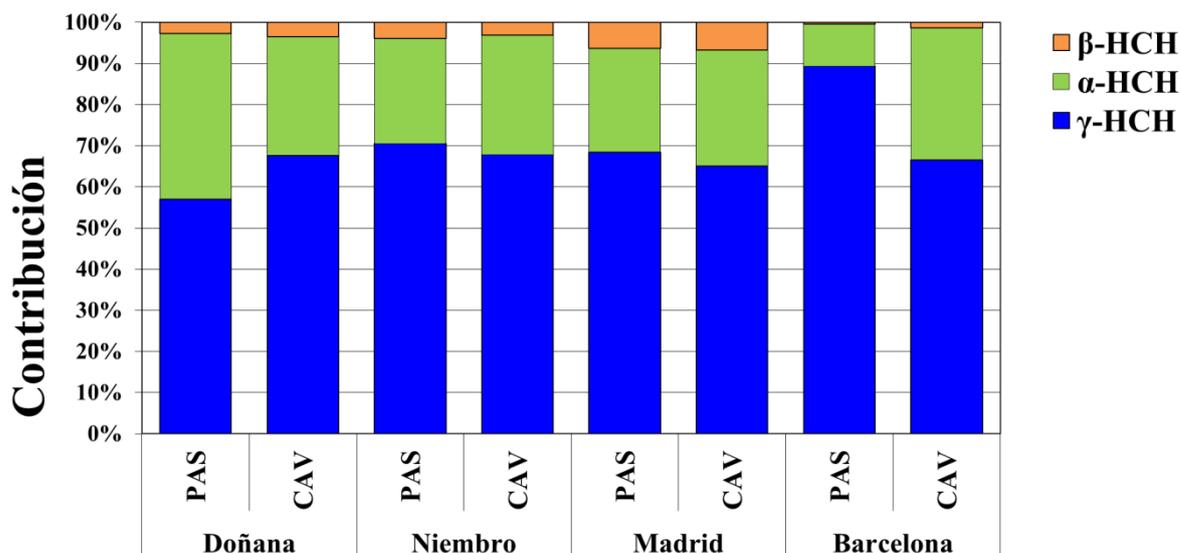


Figura 77. Patrón de isómeros de HCH obtenidos con muestreos pasivos (PAS; n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).

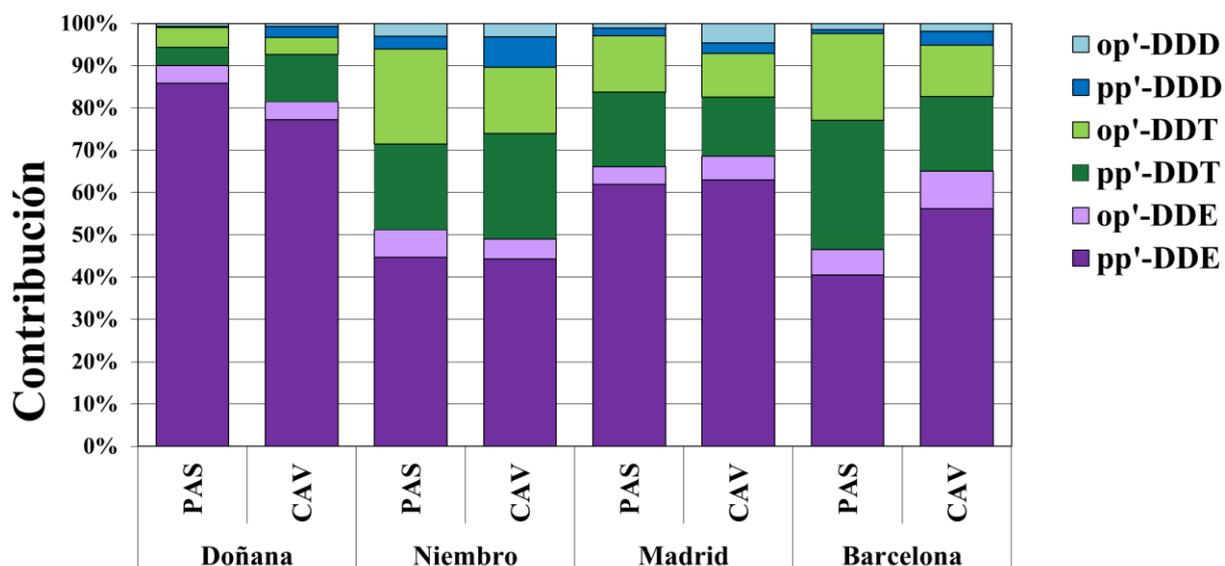


Figura 78. Patrón de isómeros de DDD, DDE y DDT obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).

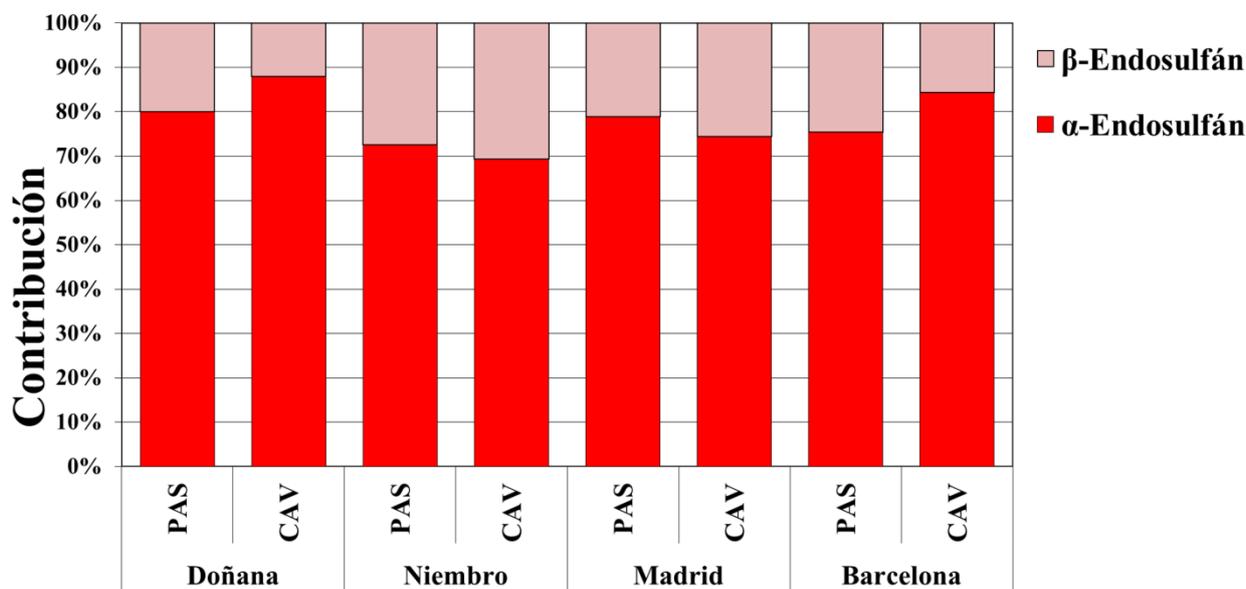


Figura 79. Patrón de isómeros de alfa y beta-Endosulfán obtenidos con muestreos pasivos (PAS: n=8 muestreos 31-38 Tabla 3) y activos (CAV; n=9 Tabla 4).

3.7 Resultados obtenidos en aguas

3.7.1 Estadística descriptiva y comparaciones con otros estudios

Las concentraciones (ng/L) obtenidas para el PFOS en los puntos de muestreo pueden consultarse en la Tabla 18.

Tabla 18. Concentración de PFOS (ng/L) para todos los muestreos llevados a cabo desde 2013 en las cuencas de los ríos Tajo y Duero, y valores de la media y medianas totales por año de estudio y cuenca.

	CUENCA DEL TAJO					CUENCA DEL DUERO					
	Cañizares CHT178	Presa del Rey CHT50	Toledo CHT92	Cedillo CHT153	MEDIA	Úzquiza A07	Simancas ICA045	Villavieja ICA116	Fregeneda ICA147	MEDIA	
2013	Invierno	1,76	20,38	12,34	0,91	8,85	0,17	0,62	0,70	1,26	0,69
	Primavera	0,00	12,26	18,21	1,87	8,09	0,02	2,62	4,84	1,17	2,16
	Verano	0,00	16,12	7,50	0,97	6,15	0,00	1,62	11,10	0,25	3,24
	Otoño	0,00	7,77	15,97	3,08	6,71	0,00	1,87	8,45	0,27	2,65
	MEDIA	0,44	14,13	13,51	1,71	7,45	0,05	1,68	6,27	0,74	2,18
	MEDIANA	0,00	14,19	14,16	1,42	7,44	0,01	1,75	6,65	0,72	2,28
2014	Invierno	0,00	3,76	4,09	1,43	2,32	0,05	0,76	3,09	0,28	1,04
	Primavera	0,00	12,56	8,60	0,00	5,29	0,01	2,31	12,90	0,61	3,96
	Verano	0,00	7,88	7,05	0,00	3,73	0,06	3,31	50,50	0,55	13,60
	Otoño	0,00	34,42	17,76	0,00	13,05	0,21	3,81	20,44	0,82	6,32
	MEDIA	0,00	14,66	9,37	0,36	6,10	0,08	2,55	21,73	0,56	6,23
	MEDIANA	0,00	10,22	7,82	0,00	4,51	0,05	2,81	16,67	0,58	5,03
2015	Invierno	0,00	4,44	5,80	1,72	2,99	0,11	0,92	4,11	0,42	1,39
	Primavera	1,62	4,97	5,33	1,59	3,38	0,01	1,29	11,57	0,40	3,32
	Verano	0,00	7,36	7,38	2,00	4,19	0,05	1,54	13,63	0,50	3,93
	Otoño	0,00	8,60	6,51	1,48	4,15	0,01	2,41	24,23	0,47	6,78
	MEDIA	0,41	6,34	6,25	1,70	3,68	0,05	1,54	13,38	0,45	3,85
	MEDIANA	0,00	6,16	6,15	1,66	3,49	0,03	1,41	12,60	0,45	3,62
2016	Invierno	0,00	5,20	5,61	0,91	2,93	0,02	0,77	2,94	0,31	1,01
	Primavera	0,00	2,53	6,87	0,00	2,35	0,01	1,17	5,91	0,23	1,83
	Verano	0,00	8,21	7,09	1,41	4,18	0,01	1,66	15,35	0,41	4,36
	Otoño	0,00	4,61	5,07	0,00	2,42	0,00	4,30	19,83	0,90	6,26
	MEDIA	0,00	5,14	6,16	0,58	2,97	0,01	1,98	11,01	0,46	3,36
	MEDIANA	0,00	4,91	6,24	0,45	2,90	0,01	1,42	10,63	0,36	3,10
2017	Invierno	0,00	2,50	3,76	0,63	1,72	0,00	8,67	12,28	0,70	5,41
	Primavera	0,00	4,33	3,91	0,00	2,06	0,03	4,10	50,79	0,86	13,95
	Verano	0,00	6,37	3,09	0,56	2,50	0,01	4,69	81,05	1,51	21,81
	Otoño	0,00	4,49	4,11	0,86	2,36	0,00	7,11	22,71	1,17	7,74
	MEDIA	0,00	4,42	3,72	0,51	2,16	0,01	6,14	41,71	1,06	12,23
	MEDIANA	0,00	4,41	3,84	0,59	2,21	0,01	5,90	36,75	1,01	10,92
TOTAL	Invierno 2018	0,00	3,37	2,71	1,38	1,86	0,01	1,86	2,45	1,28	1,40
	MEDIA	0,16	8,67	7,56	0,99	4,35	0,04	2,73	18,04	0,68	5,37
	MEDIANA	0,00	6,37	6,51	0,91	3,45	0,01	1,87	12,28	0,55	3,68

Como se puede observar en la Tabla 18, las concentraciones medias obtenidas en las dos cuencas son muy similares a lo largo del periodo de estudio (2,1 - 7,5 ng/L en el Tajo; 2,2 – 12 ng/L en el Duero) y arrojan medias globales comparables (4,35 y 5,37 para Tajo y Duero, respectivamente). Igualmente, las variaciones encontradas dentro de ambas cuencas siguen patrones similares caracterizados por concentraciones mínimas (o incluso no detectadas) en las cabeceras de las cuencas, niveles máximos en las localizaciones cercanas a grandes núcleos urbanos, y niveles intermedios en las partes más bajas de las cuencas.

El segundo informe del GMP (UNEP 2017) indicó concentraciones de PFOS en el rango 0,127 – 130 ng/L en los ríos de la región WEOG (Oeste de Europa y otros grupos). Dicho informe incluye datos detallados de los principales ríos europeos de todos los países que conforman la región occidental europea, en donde cabe destacar que la mayor parte de las concentraciones reportadas se encuentran en la franja de partes por trillón, y la mediana obtenida para la región completa es de 6,4 ng/L. La mediana de concentraciones de PFOS encontrada en la cuenca del Tajo entre 2013 y 2017 varió entre 7,4 y 2,2 ng/L y entre 2,2 y 10 en el caso de la del Duero, lo que representa valores comparables a los datos reportados en otros ríos europeos, y específicamente sitúa a dichas cuencas en la parte central del ranking de concentraciones encontrado en la región WEOG (Tabla 19). No obstante, cabe destacar que las mayores concentraciones encontradas en esta región se corresponden con otra cuenca española, concretamente con la del río Llobregat en la cuenca del Ebro (2011).

Tabla 19. Concentración de PFOS (ng/L) en algunas de las principales cuencas de la región occidental de Europa (WEOG) reportadas en el último informe global del GMP (UNEP 2015) y ordenadas de mayor a menor.

País	Río	Año	n	Media	Mínimo	Máximo
España	Llobregat	2011	6	904	<0,39	2708
España	Júcar	2011	3	42,9	<0,39	128
Holanda	Rin	2006	3	28,3	25	30
Francia	Loira	2009	5	21	4	62
Alemania	Rin	2007	8	20,5	15	32
Austria/Alemania/Hungría/Rumanía	Danubio	2007	52	19	2	8
Polonia	Radunia	2004	7	7,34	0,25	19
Francia	Sena	2009	9	6,33	2	9
Italia	Po	2006-07	11	6,1	2	12
España (este estudio)	Cuenca Tajo	2013-17	84	5,37	<0,00	81
España (este estudio)	Cuenca Duero	2013-17	84	4,35	<0,00	34
Francia	Bordeaux	2009	3	4,33	4	5
España	Ebro	2009	5	2,03	1,59	2,47
Reino Unido	Aire	2013	4	1,58	0,3	3

Es importante reseñar cómo el informe global del GMP no identifica tendencias globales significativas de aumento o descenso de las concentraciones de PFOS.

3.7.2 Evaluación de tendencias espacio-temporales de PFOS

En el caso de ambas cuencas se obtuvo un efecto significativo de todos los factores introducidos en el modelo. En el caso del Tajo (AICC = 156,4) el factor que explicó más variabilidad fue el punto de muestreo (Wald $\chi^2 = 915,3$, $p < 0,001$), seguido del año (Wald $\chi^2 = 64,0$, $p < 0,001$), la interacción año*localidad (Wald $\chi^2 = 39,5$, $p < 0,001$) y la estación del año, que resultó marginalmente significativa (Wald $\chi^2 = 26,1$, $p = 0,04$).

En el caso de la cuenca del río Duero la intensidad de los factores fue similar a la encontrada en el Tajo, localidad (Wald $\chi^2 = 690,0$, $p < 0,001$), año (Wald $\chi^2 = 49,4$, $p < 0,001$) y año*localidad (Wald $\chi^2 = 44,6$, $p < 0,001$), si bien en este caso la estación del año resultó significativa explicando más variabilidad que en el caso del Tajo (Wald $\chi^2 = 45,5$, $p < 0,001$).

En el caso de la cuenca del Tajo, el efecto del año se debió principalmente (comparaciones por pares Bonferroni secuencial) a los niveles más elevados encontrados en los años 2013-2014. Además, los coeficientes β para cada año contrastado con el 2017 indican una disminución progresiva con los años como muestra la Figura 80 (ver Tabla 18 para concentraciones). Sin embargo, el efecto significativo de la interacción año*localidad indica que esta tendencia no se da por igual en los distintos puntos estudiados en la cuenca del Tajo. En concordancia con lo indicado por el modelo, se obtuvo una relación negativa significativa entre las concentraciones de PFOS y la secuencia temporal 2013-2017 en los puntos de Presa del Rey y Toledo, mientras que en el punto más alto de la cuenca (Cañizares) y el más bajo, en la frontera con Portugal (Cedillo), no se observaron tendencias temporales significativas (Figura 81).

En el caso de la cuenca del Duero (Figura 80), el efecto año fue significativo (comparaciones por pares) principalmente debido a las concentraciones más elevadas encontradas en el año 2017. En este caso, además, los coeficientes β no indican una disminución progresiva ya que si bien los niveles medios de PFOS descendieron progresivamente entre 2014 y 2016, los máximos fueron encontrados en 2017 (Figura 80). Como en el caso del Tajo, la interacción entre año y localidad indica que las tendencias temporales dependen del punto de muestreo.

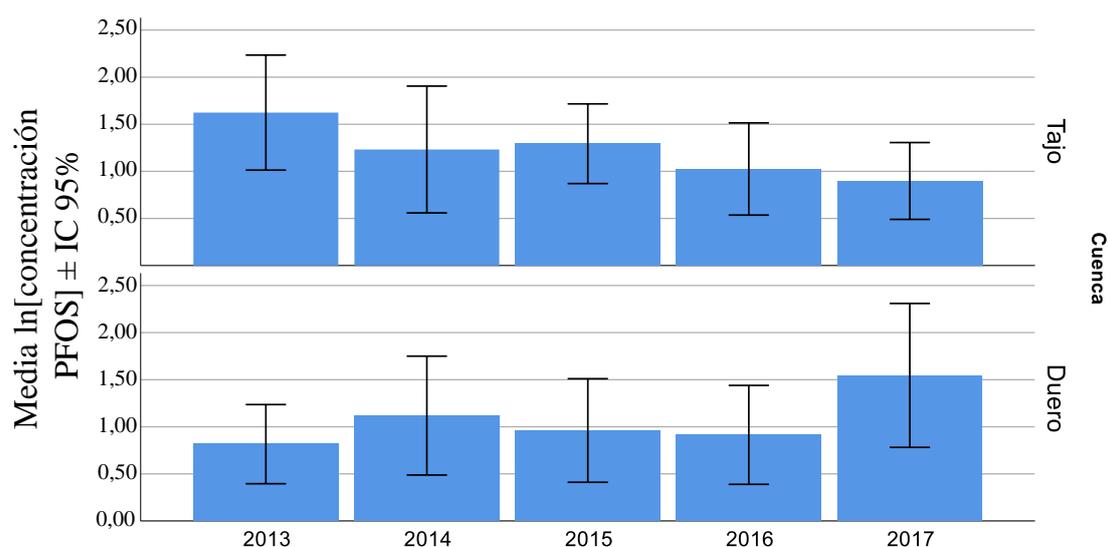


Figura 80. Concentraciones medias (ln) de PFOS e intervalos de confianza al 95% en función del año de muestreo en agua de las cuencas del Tajo y del Duero.

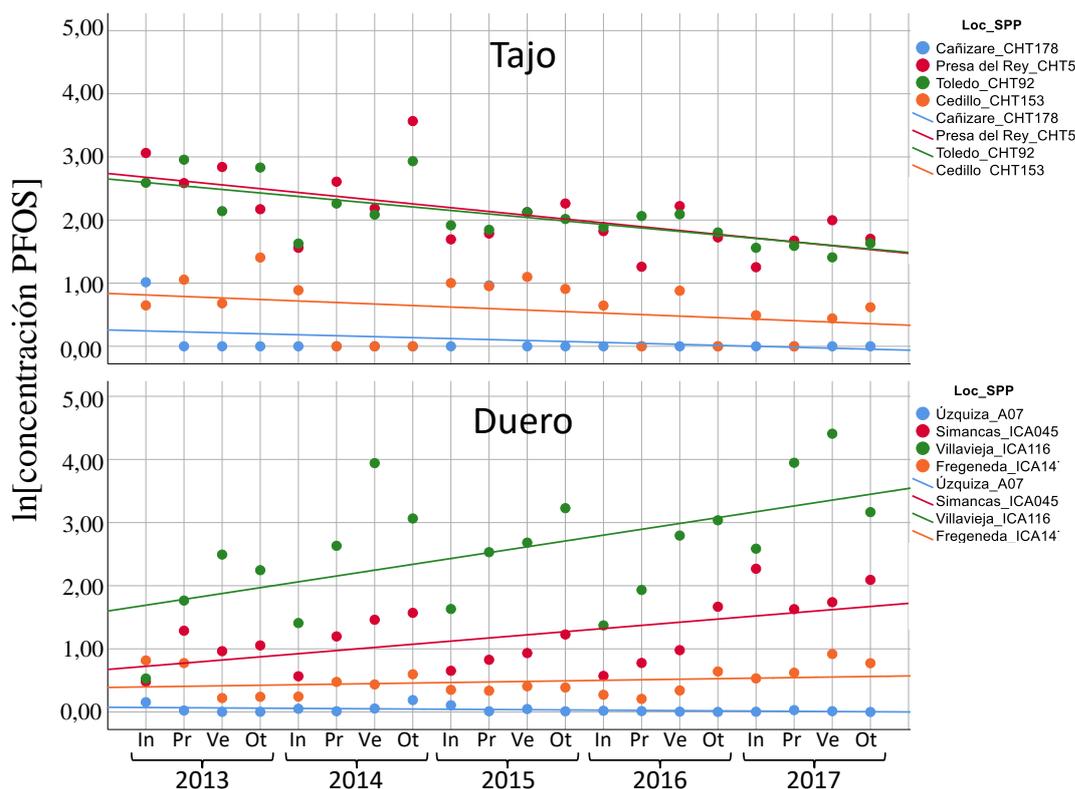


Figura 81. Concentraciones (ln) de PFOS en agua a lo largo del periodo estudiado para las cuencas del Tajo y del Duero.

Así, para la cuenca del Duero se obtuvieron resultados similares entre el punto más alto de la cuenca, Arlanzón en Úzquiza, y el más bajo junto a los Arribes del Duero (Fregeneda), en la frontera con Portugal (Figura 81). Por el contrario, los puntos intermedios mostraron una tendencia significativa positiva, indicando un aumento en la presencia de PFOS durante el periodo estudiado. Este resultado se debió principalmente a los máximos de concentración obtenidos en el 2017. Sin incluir dicho año, no existen tendencias significativas en estos puntos. Este aumento significativo de las concentraciones encontrado en 2017 podría atribuirse a un incremento agudo de concentración derivado de la intensa sequía que afectó tanto al Arlanzón como al Pisuerga ese año. Particularmente, tras el verano de 2017, según los datos de la Confederación Hidrográfica del Duero (CHD), el volumen embalsado en el Arlanzón en Burgos era el menor registrado desde hace 22 (BurgosConecta 2017, Embalses.net, 2018). Una situación similar se dio en el Pisuerga, incluyendo episodios de alta mortandad de ictiofauna derivada de la disminución significativa del caudal ese año y registros de caudales mínimos comparados con el resto de años aquí estudiados (El Norte de Castilla, 2017).

Es importante destacar cómo en ambas cuencas se observó un efecto similar del punto de muestreo, siendo significativas las diferencias por pares (Bonferroni secuencial) dentro de cada cuenca excepto para el par Presa del Rey-Toledo en el caso del Tajo. Los niveles más bajos de PFOS -no detectado en muchos casos- se observaron en los puntos más altos de las cuencas, en zonas cercanas a los nacimientos de los afluentes de Tajo y Duero estudiados (Figura 82). En cambio, los niveles más altos se registraron en aquellos puntos de muestreo situados después de núcleos urbanos y/o zonas industriales de las respectivas cuencas. En el caso del Duero, el Arlanzón en Villavieja, tras su paso por Burgos y el cinturón industrial de la misma, mostró los niveles más altos seguido por el punto ubicado en Simancas tras el paso del Pisuerga por Valladolid. En el caso del Tajo, Presa del Rey y Toledo mostraron niveles comparables entre ellos y significativamente más altos que los encontrados en el resto de la cuenca. Finalmente, los puntos de muestreo situados en la frontera con Portugal de ambas cuencas mostraron niveles más altos que los encontrados en la cabecera, pero significativamente menores que los encontrados en los puntos asociados a alta actividad antrópica. Los niveles menores en estos

puntos se pueden relacionar con un efecto dilución en estas partes de ambas cuencas donde los caudales son mucho mayores.

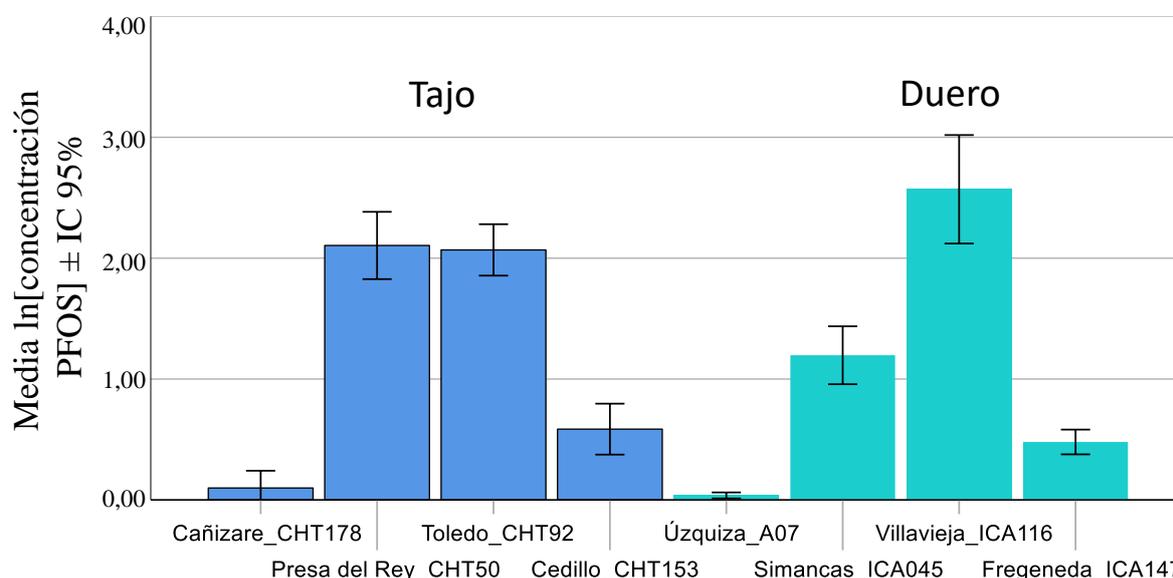


Figura 82. Concentraciones medias (ln) de PFOS e intervalos de confianza al 95% en agua función del punto de muestreo en las cuencas del Tajo y del Duero.

En relación a la estacionalidad (Figura 83), se detectó un efecto significativo fundamentalmente en el caso de la cuenca del Duero. Dicho efecto se debió principalmente a los niveles de PFOS detectados en invierno comparado con el resto de estaciones. Este efecto se puede de nuevo relacionar con un efecto dilución debido a un aumento significativo del caudal en invierno (muestras tomadas febrero-marzo) que no se da de una forma tan marcada en el resto de estaciones del año.

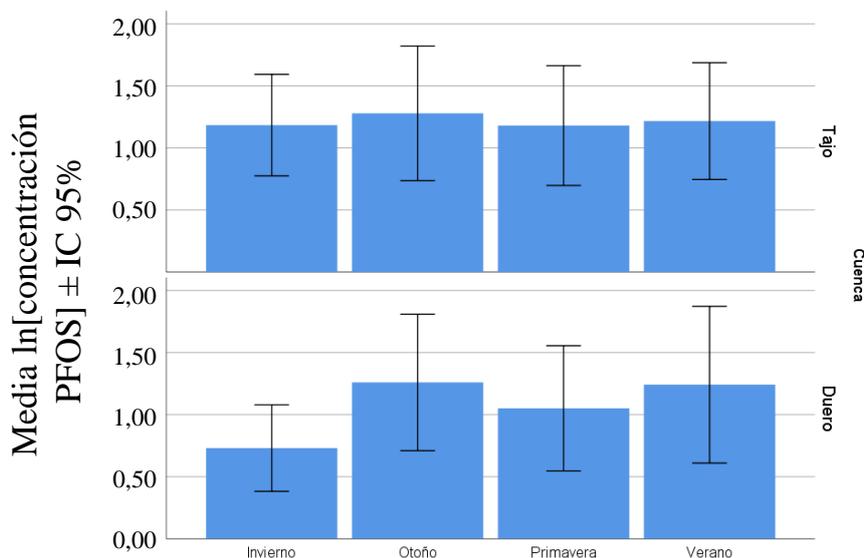


Figura 83. Concentraciones medias (ln) de PFOS e intervalos de confianza al 95% en agua función de la estación del año en las cuencas del Tajo y del Duero.

Sinopsis tendencias espacio-temporales de PFOS en agua:

- En la cuenca del Tajo los resultados indican una tendencia de disminución en la presencia de PFOS durante el periodo 2013-2017 en localizaciones bajo una alta influencia antrópica. Por el contrario, en la cuenca del Duero, las tendencias temporales no son significativas o la presencia de PFOS tiende a aumentar debido a las concentraciones máximas encontradas en 2017.
- Es necesario incrementar el número de años de estudio para poder elucidar tendencias temporales claras.
- Los niveles más altos de PFOS en 2017 en la cuenca del Duero pueden relacionarse con la aguda sequía (concentración por bajo caudal) sufrida en algunos de los puntos de muestreo ese año.
- Los niveles más altos en las cuencas estudiadas se relacionan con la presencia de núcleos urbanos e industriales, detectándose un posible efecto dilución por el aumento del caudal en las zonas más bajas de dichas cuencas.
- Existe una cierta estacionalidad que puede relacionarse de nuevo con variaciones de caudal (mínimos en invierno, máximos en verano-otoño).
- Los niveles de PFOS en las cuencas del Duero y del Tajo son, en general, menores que los recogidos por el GMP para las principales cuencas europeas y para otras cuencas españolas.

4 CONCLUSIONES

En el presente informe se han recogido y evaluado todos los resultados obtenidos desde el verano de 2008 hasta el otoño de 2017 en la Red Nacional de Vigilancia Ambiental de COP, establecido en 2007 por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, (actualmente MITECO), en el marco del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo. Se ha incluido la descripción de las campañas de muestreo, de los análisis de COP realizados, así como los resultados de concentración de PCDD, PCDF, TPCB, TPBDE, THCH, HCB, TDDT, PeCB, y TEndosulfán, correspondientes a las muestras de aire obtenidas mediante PAS en los muestreos realizados trimestralmente desde verano de 2008 hasta otoño de 2017 (38 campañas, 804 muestras). Asimismo, se ha incluido la información correspondiente a las muestras de aire obtenidas mediante captadores de alto volumen (CAV) desde la primavera 2016 hasta el invierno 2017 (9 campañas, 36 muestras). En el caso de las muestras de agua obtenidas de las cuencas del Duero y Tajo, la información se presenta para las campañas comprendidas entre los años 2013 y 2018 (21 campañas, 168 muestras).

A partir de los análisis realizados se puede observar el siguiente patrón de concentración para las medianas obtenidas con datos de aire globales (incluyendo localizaciones EMEP y urbanas): HCB > TPCB \approx THCH \approx TDDT > TPBDE \approx TEndosulfán > PeCB >> TPCDD/F. Este patrón se repite en las estaciones EMEP (n=498), sin embargo, en el caso de las zonas urbanas (n=306), las concentraciones medianas más altas se obtienen para TPCB y el resto de familias mantienen el orden descrito a nivel global.

Los perfiles obtenidos para los distintos contaminantes evaluados dentro de cada familia no mostraron diferencias marcadas entre los tipos de localidades estudiadas. De forma general puede establecerse:

- TPCDD/F: El congénere mayoritario ha sido la OCDD, seguido del OCDF y de los congéneres hepta- y hexaclorados ($H_pCDD/F > H_xCDD/F$).
- TPCB: $T_mPCB > T_{mo}PCB >> T_{no}PCB$,
- TPBDE: El BDE 209 resultó ser el congénere mayoritario, seguido del BDE 47 y del BDE 99.
- THCH: $\gamma\text{-HCH} > \alpha\text{-HCH} >> \beta\text{-HCH}$.
- TDDT: DDE fue el compuesto mayoritario seguido del DDT y DDD. La contribución al TDDT del isómero pp'-DDE fue mayor que la obtenida para el op'-DDE, mientras que para los isómeros de DDT y DDD no se pudo observar esta diferencia.

- Endosulfán: El isómero alfa es mayoritario respecto al beta.

No obstante, algunas localidades sí mostraron de forma particular variaciones sobre los perfiles generales descritos, lo que enfatiza la influencia de la localidad de muestreo *per se* por encima del tipo de localidad al que pertenece como principal fuente de variación en la presencia relativa de los compuestos estudiados.

De la evaluación espacio-temporal llevada a cabo en la red de vigilancia se observan una serie de tendencias generales que son dependientes de la familia de COP considerada, pudiendo agruparse en:

- Variaciones geográficas:
 - Con la excepción de los pesticidas HCB, Endosulfán y PeCB, los resultados indican que los niveles de los COP estudiados son mayores en las zonas urbanas que en las remotas. Sin embargo, es la localidad de muestreo en sí misma y no su tipología (remota o urbana) lo que mejor explica las variaciones espaciales encontradas en los niveles de COP:
 - No todas las localidades remotas y urbanas muestran diferencias claras en sus niveles de COP, de tal forma que la clasificación adoptada de dos tipologías de localidades no permite agrupar algunos de los puntos de muestreo.
 - Las variaciones temporales detectadas en la presencia de COP (tendencia temporal o estacionalidad) son marcadamente menores que las variaciones espaciales encontradas.
 - De forma general, los pesticidas contribuyen en mayor proporción a la cantidad total de COP encontrada en las zonas remotas que en las urbanas, donde los COP de origen industrial tienen mayor presencia relativa, lo cual, está en línea con las potenciales aplicaciones históricas de estos contaminantes.
 - Las zonas urbanas constituyen la principal fuente de los COP estudiados, especialmente para los COP de origen industrial como PCB, PBDE y PCDD/F.
 - Los niveles de PFOS encontrados en agua de las cuencas del Duero y Tajo indican que los principales núcleos urbanos y zonas de alta influencia antrópica presentan concentraciones más elevadas y actúan como principal fuente de este compuesto en las cuencas hidrográficas estudiadas.
 - Los niveles de PCDD/F, PCB, PBDE, HCH, HCB, DDT, PeCB, y TEndosulfán en aire, así como los de PFOS en agua, son comparables o, en algunos casos, inferiores a los descritos en otras zonas de la región WEOG (Europa occidental, Estados Unidos y Canadá).
- Variaciones estacionales:
 - Los resultados indican que las variaciones estacionales de COP en aire son dependientes de las posibles fuentes de los compuestos considerados así como de sus propiedades fisicoquímicas, obteniéndose patrones distintos en función de la familia de COP considerada:
 - Niveles más altos en periodos fríos para aquellos COP asociados a los procesos de combustión, particularmente PCDD/F.
 - Niveles más altos en periodos cálidos para los COP que pueden estar contenidos en artículos y materiales y cuya removilización se favorece con las altas temperaturas. Es el caso de PCB y PBDE.
 - Falta de estacionalidad para el DDT o HCH.
 - Los niveles de concentración de PFOS en agua en algunos puntos de muestreo podrían estar condicionados por la estacionalidad de los caudales.
- Tendencias temporales:
 - Las concentraciones totales de COP en aire a nivel nacional han disminuido de forma significativa durante el periodo 2009-2017:
 - El descenso encontrado en los niveles de COP es el reflejo del elevado número de familias o grupos de contaminantes cuyas concentraciones muestran reducciones significativas durante el periodo de estudio (PCB, HCB, DDT, PCDD/F) así como de su importante contribución al total de COP.

- En el caso de PCDD/F, los niveles en las zonas urbanas han disminuido de una forma más acentuada, tendiendo a confluir con las concentraciones correspondientes en zonas remotas.
 - No se han detectado tendencias temporales claras para los PBDE, principalmente por la alta presencia del BDE-209, cuya incorporación a la lista de COP del Convenio de Estocolmo es muy reciente.
 - En el caso del HCH (y de forma menos aguda para el HCB), las tendencias temporales encontradas no son concluyentes y se recomienda una nueva evaluación con más años de monitorización.
 - Actualmente la red nacional de vigilancia ambiental de COP proporciona datos indicativos de algunas tendencias globales para los COP estudiados. Sin embargo, aún no hay potencia estadística suficiente para evaluar dichas tendencias en las distintas localidades estudiadas. Cada una de estas localidades representan un elemento clave como principal fuente de variación en la presencia de COP a nivel nacional, ya que las tendencias observadas no son homogéneas en toda la red, indicando la existencia de fuentes potenciales o reservorios de carácter local que deben investigarse y evaluarse en mayor profundidad.
- Las concentraciones de PFOS en agua muestran distintas tendencias temporales en función de los puntos de muestreo, lo que no permite elucidar aun tendencias generales dado el corto periodo de estudio que debería ampliarse.

La comparación realizada entre las concentraciones de COP determinadas en aire empleando muestreadores pasivos y captadores de alto volumen, indica que no existen diferencias significativas para PCDD/F, PCB, PBDE HCH, DDT, y Endosulfán. Los resultados señalan que la aproximación empleada utilizando PAS utilizada en la red de vigilancia es adecuada para el estudio de estas familias de COP. Sin embargo, la escasa potencia estadística asociada a la comparación CAV-PAS (n = 8) sugiere la necesidad de incrementar el número de campañas de muestreo para poder obtener resultados más concluyentes.

5 PROPUESTA DE PLAN DE FUTURO PARA LA RED DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP.

Las principales conclusiones derivadas de la evaluación de los datos generados por la red nacional de vigilancia ambiental de COP entre 2008 y 2017 ofrecen un marco idóneo para la identificación de las fortalezas, mejoras y necesidades de futuro de la misma, con objeto de poder abordar una correcta evaluación de la eficacia de las medidas adoptadas para la reducción de la presencia de COP a nivel nacional:

- El esfuerzo realizado durante los últimos años (2007-2018) ha permitido identificar por primera vez tendencias temporales generales en la presencia de COP a nivel nacional.
- Los resultados sugieren que las medidas adoptadas para reducir la presencia de COP podrían estar traduciéndose en un descenso en la presencia de algunos COP, particularmente, PCDD/F, PCB, DDT y HCB.
- El periodo de estudio resulta aún insuficiente para la detección de tendencias temporales generales para diversos COP, particularmente, HCH, PBDE y PFOS.
- Dada la gran heterogeneidad (uso del suelo, población, desarrollo industrial, condiciones climatológicas, características de las estaciones de muestreo) de los puntos en los que se basa la red de vigilancia, existe una gran variabilidad asociada a la localidad *per se*. Esta circunstancia implica que son necesarios más años de monitorización para poder evaluar de forma precisa las tendencias temporales particulares encontradas en cada localidad de muestreo, y poder integrar y relacionar dicha variabilidad con las tendencias generales detectadas.
- En base a lo descrito en el punto anterior, es necesario tener en cuenta que la clasificación binomial urbano/remoto utilizada tiene un carácter general y no debe perderse de vista la singularidad asociada a cada punto de muestreo considerado.

- El análisis de los datos de concentración de COP obtenidos mediante captadores activos y pasivos señala que la aproximación PAS utilizada en la red de vigilancia ($4 \text{ m}^3/\text{día}$) es adecuada para PCDD/F, PCB, PBDE, DDT, HCH y Endosulfán. No obstante, en el caso del HCB y PeCB se propone el uso de tasas específicas de muestreo en cada localización y periodo. Se recomienda la continuidad en la utilización de ambas técnicas como forma de calibración y verificación interna de la propia red.
- En el caso del PFOS en agua de las cuencas del Duero y del Tajo, es recomendable implementar la utilización de datos de caudal para evaluar las de forma más precisa las tendencias estacionales y temporales en las cuencas estudiadas.

A pesar de la detección de tendencias temporales generales, existe un gran número de factores (estacionalidad, variaciones geográficas, variables ambientales) que afectan a las concentraciones encontradas en la red nacional de vigilancia ambiental de COP. Dichos factores podrían constituir fuentes de variación mayores que las variaciones temporales detectadas y, en algunos casos, contribuir a enmascararlas, resultando en un elevado nivel de incertidumbre. Continuar con las estrategias de monitorización e implementar las mejoras aquí sugeridas constituirá la forma más adecuada de consolidar el estudio de las tendencias espacio-temporales encontradas y de evaluar de una forma más precisa la eficacia de las medidas adoptadas para la reducción de COP.

Los resultados que ha proporcionado la red nacional de vigilancia ambiental de COP durante su primera década de andadura, ponen de manifiesto la importancia de este tipo de medidas promovidas por el Convenio de Estocolmo e implementadas en nuestro país de cara a la obtención de información relevante sobre ciertas familias de COP de especial interés dentro de la lista del Convenio.

Cabe destacar el encomiable esfuerzo llevado a cabo dado el gran número de analitos considerado en la red de vigilancia, hecho que redundará muy beneficiosamente en la obtención de una valiosa información a nivel nacional y que raramente es proporcionada por redes de vigilancia de otros países. La información generada por la Red de Vigilancia Ambiental de COP en España se considera excepcional, ya que existen muy pocas mediciones de COP en aire en latitudes templadas, sobre un plazo relativamente largo, y en más de 20 estaciones (remotas y urbanas). Particularmente, es relevante mencionar el esfuerzo realizado en la obtención de datos de PCDD y PCDF durante una década, lo que ha permitido obtener información muy positiva en términos de la reducción de unas de las familias de COP más tóxicas conocidas.

Los positivos resultados detectados respecto a la reducción de algunos COP, particularmente, PCDD/F, PCB, DDT y HCB, deben consolidarse con la continuidad de las actividades de vigilancia de la red nacional que, a su vez, debe seguir creciendo en términos de tener la mejor caracterización posible de las diferentes localidades de estudio e implementar actividades futuras de monitorización aquellos nuevos COP que va incorporando el Convenio y que, por las características singulares de nuestro país, puedan requerir su vigilancia ambiental.

Los datos obtenidos para estas actividades se almacenan en la base de datos de Calidad del Aire del MITECO y se remiten regularmente al “Programa concertado de seguimiento y evaluación del transporte a gran distancia de los contaminantes atmosféricos en Europa” (EMEP) del Convenio de Ginebra. Además, los resultados se presentan en el Grupo Técnico de COP y también se reportan a la Comisión UE y a la Secretaría del Convenio de Estocolmo.

6 REFERENCIAS

- Barbas, B., De la Torre, A., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B., Martínez, M.A., 2018. Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air. *Science of the Total Environment*. 624, 170–179. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.114
- BurgosConecta, 2017. <https://www.burgosconecta.es/provincia/cuenca-arlanzon-presenta-20171124195829-nt.html> (consultado el 11.26.18).
- De la Torre, A., Sanz, P., Navarro, I., Martínez, M.A., 2016. Time trends of persistent organic pollutants in Spanish air. *Environmental Pollution*. 26–32. doi:10.1016/j.envpol.2016.01.040.

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 101 de 102

- De la Torre, A., Barbas, B., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B., Martínez, M.A., 2018. Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: Gas-particle partitioning, size distribution and health implications. *Science of the Total Environment*. 630, 154–163. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.199
- Global Monitoring Plan Data Warehouse: online tool to store and visualize data on levels of POPs in core matrices. Consulta realizada el 22 de Noviembre de 2018
- El Norte de Castilla, 2017. <https://www.elnortedecastilla.es/valladolid/bajo-caudal-pisuerga-20170822122853-nt.html> (consultado el 11.26.18).
- Embalses.net, 2018. <https://www.embalses.net/cuenca-2-duero.html> (consultado el 11.26.18).
- Harner et al 2017. 2017_v1_5_Template for calculating Effective Air Sample Volumes for PUF and SIP Disk Samplers_Sept_15. Accessed at: https://www.researchgate.net/publication/319764519_2017_v1_5_Template_for_calculating_Effective_Air_Sample_Volumes_for_PUF_and_SIP_Disk_Samplers_Sept_15
- MITECO, Ministerio para la Transición Ecológica., 2018a. Plan Nacional de Aplicación. Red Nacional de Vigilancia Ambiental de COP. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/plan_nacional.aspx (consultado el 11.26.18).
- MITECO, Ministerio para la Transición Ecológica, 2018b. Otros instrumentos jurídicos relacionados con COP. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/otros_instrumentos.aspx (consultado el 11.26.18).
- Muñoz-Arnanz, J., Roscales, J.L., Vicente, A., Ros, M., Barrios, L., Morales, L., Abad, E., Jiménez, B., 2018. Assessment of POPs in air from Spain using passive sampling from 2008 to 2015. Part II: Spatial and temporal observations of PCDD/Fs and dl-PCBs. *Science of the Total Environment*. 634, 1669–1679. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.164
- Muñoz-Arnanz, J., Roscales, J.L., Ros, M., Vicente, A., Jiménez, B., 2016. Towards the implementation of the Stockholm Convention in Spain: Five-year monitoring (2008–2013) of POPs in air based on passive sampling. *Environmental Pollution*. 1–7. doi:10.1016/j.envpol.2016.01.052
- Schuster, J.K., Gioia, R., Breivik, K., Steinnes, E., Scheringer, M., Jones, K.C., 2010. Trends in European background air reflect reductions in primary emissions of PCBs and PBDEs. *Environmental Science & Technology*. 44, 6760–6766. doi:10.1021/es101009x
- Roots, O., Roose, A., Kull, A., Holoubek, I., Cupr, P., Klanova, J., 2010. Distribution pattern of PCBs, HCB and PeCB using passive air and soil sampling in Estonia. *Environmental Science and Pollution Research*. 17, 740–749. doi:10.1007/s11356-009-0147-z
- Roscales, J.L., Muñoz-Arnanz, J., Vicente, A., Ros, M., Barrios, L., Morales, L., Abad, E., Jiménez, B., 2018. Assessment of POPs in air from Spain using passive sampling from 2008 to 2015. Part II: Spatial and temporal observations of PCDD/Fs and dl-PCBs. *Science of the Total Environment*. 634, 1669–1679. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.164
- UNEP United Nations Environment Programme, 2009a. Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- UNEP United Nations Environment Programme, 2009b. First Regional Monitoring Report, Annex 1 (Air). Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants, under the Stockholm Convention. Article 16 on effectiveness evaluation. April 16, 2009.
- UNEP United Nations Environment Programme, 2015. Global monitoring plan for POP under the Stockholm Convention article 16 on effective evaluation. 2nd regional monitoring report western Europe and others group (WEOG) region.
- UNEP United Nations Environment Programme, 2017. UNEP/POPS/COP.8/INF/38. Second global monitoring report: Global monitoring plan for persistent organic pollutants 1–125. doi:10.5771/2192-4007-2016-3-241
- UNEP United Nations Environment Programme, 2018. Global Monitoring Plan, 2018. Monitoring Reports <http://chm.pops.int/Implementation/GlobalMonitoringPlan/MonitoringReports/tabid/525/Default.aspx>

7 PARTICIPANTES

En los trabajos reflejados en el presente informe han participado:

INFORME ESTRATÉGICO DE LA RED NACIONAL DE VIGILANCIA AMBIENTAL DE COP	Noviembre 2018
	Página 102 de 102

MITECO – Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial:

Dirección y Coordinación: Ana García González

CIEMAT - Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes del Departamento de Medio Ambiente:

Dirección y Coordinación: María de los Ángeles Martínez Calvo

Paloma Sanz Chichón
Adrián de la Torre Haro
Irene Navarro Martín
María Esther Gutiérrez Hernando
María Beatriz Horcajuelo Herrero

CSIC – Instituto de Química Orgánica General (IQOG-CSIC):

Dirección y Coordinación: Begoña Jiménez Luque

Juan Muñoz Arnanz
Jose Luis Roscales García
María Begoña Ros Rodríguez
Alba Vicente Guillén

8 AGRADECIMIENTOS

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias a la eficaz e inestimable ayuda de los responsables de la Agencia Estatal de Meteorología, cuyas estaciones de muestreo han sido facilitadas para la colocación de los muestreadores de aire utilizados para la determinación de COP. Los autores quieren también agradecer a las empresas AFC Ingenieros SA e Ingenieros Asesores SA su diligencia y buena disposición para la concertación de las fechas de los muestreos de aire.

Nuestro agradecimiento a todos los que desde las distintas administraciones e instituciones han prestado su valiosa colaboración para facilitar la realización de estos trabajos en todas sus fases.

Los trabajos reflejados en este informe han sido financiados por el Ministerio para la Transición Ecológica (anteriormente denominado Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente) del Gobierno de España y se han desarrollado mediante Acuerdos de encomienda de gestión entre la Dirección General de Biodiversidad y Calidad Ambiental (MITECO), anteriormente denominada Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).