



**Trabajo Fin de Máster**

**Ingeniería de Caminos Canales y Puertos**

**Estudio de afección de suelos por contaminantes  
orgánicos e inorgánicos en la industrializada  
parroquia de Trubia (Oviedo, Asturias)**

**Autor: Francisco Javier Bravo García**

**Tutor: José Luis Rodríguez Gallego**

**Cotutor: Carlos Boente López**

Oviedo, septiembre de 2020



## Agradecimientos

Dentro de la larga carrera de estudios, la cual considero que en carreras técnicas no se acaba al término la universidad, he de agradecer en gran medida a ciertas personas que me han ayudado y apoyado en el camino.

Primeramente, no me puedo olvidar de mis padres y abuelos, los primeros sufridores para lo bueno y para lo malo y que han seguido día a día los cambios que han ido ocurriendo.

He de agradecer de igual manera al profesor José Luis Rodríguez Gallego, el cual me dio la oportunidad el primer año de máster de trabajar en su departamento, experimentando el trabajo referido al estudio de la descontaminación de suelos el cual ni conocía ni asimilaba con la carrera cursada. De igual modo fue una grata experiencia y descubrimiento realizado que me llevo junto con los compañeros de trabajo que en aquel entonces me ayudaron y de igual manera me dio la oportunidad de participar en el estudio en el que este trabajo se centra, ayudando a la realización del mismo con su gran experiencia en el campo.

Por último y sin olvidarme, a mi cotutor Carlos Boente López, el cual me ha ayudado junto con mi tutor a la realización de este trabajo, en este distinto verano de pandemia, dejando de lado tiempo libre de su agenda para las explicaciones y correcciones y lo cual agradezco enormemente.

No me olvido de amigos y pareja, que igualmente han sufrido y celebrado el paso de las asignaturas y que han servido de gran apoyo tanto en momentos de éxito como de fracaso.



## Contenido

Índice de figuras .....	5
Índice de tablas .....	6
Índice de ecuaciones .....	7
Índice de acrónimos .....	8
1. Introducción .....	10
2. Objetivos .....	13
3. Área de estudio .....	14
3.1. Demografía de Trubia.....	14
3.2. Contexto geológico .....	15
3.3. Contexto hidrológico.....	16
4. La industria pesada en la zona de estudio .....	19
4.1. Fábrica de armas de Trubia .....	19
4.2. Industria de carbón de coque .....	20
4.3. Industria química de Trubia .....	21
5. Materiales y métodos .....	23
5.1. Legislación utilizada para la determinación del nivel de contaminación en el suelo .	23
5.2. Diseño y ejecución del muestreo .....	27
5.3. Preparación de las muestras, ensayos edafológicos y análisis químicos .....	31
5.3.1. Preparación de las muestras .....	31
5.3.2. Ensayo de pH y conductividad .....	31
5.3.3. Protocolo para la determinación de la materia orgánica y carbono orgánico ...	34
5.3.4. Análisis químicos .....	35
5.4. Estadística univariante y multivariante.....	35
5.4.1. Media aritmética .....	36
5.4.2. Mediana .....	36
5.4.3. Curtosis.....	38
5.4.4. Desviación típica.....	38
5.4.5. Coeficiente de variación.....	39
5.4.6. Estadística multivariante .....	39
5.4.6.1. Estudio bivariado.....	39
5.5. Estimación geoestadística .....	40
6. Resultados y discusión .....	42
6.1. Estadística univariante .....	42
6.2. Estadística multivariante .....	46



6.2.1.	Resultados bivariados .....	46
6.2.2.	Análisis factorial .....	49
6.2.3.	Análisis clúster.....	52
6.3.	Resultados de pH, conductividad y materia orgánica.....	56
6.4.	Geoestadística .....	57
6.4.1.	Estimación geoestadística .....	57
7.	Conclusiones.....	62
8.	Referencias bibliográficas .....	64

## Índice de figuras

FIGURA 3.1: SITUACIÓN DE LA LOCALIDAD DE TRUBIA EN EL MUNICIPIO DE OVIEDO, ASTURIAS, ESPAÑA. FUENTE: TEMÁTICO.ASTURIAS .....	14
FIGURA 3.2: ORTOFOTO DE LA LOCALIDAD DE TRUBIA, OVIEDO. FUENTE: CENTRO DE DESCARGAS DEL IGN .....	14
FIGURA 3.3: MAPA GEOLÓGICO DIGITAL CONTINUO DEL PRINCIPADO DE ASTURIAS. <sup>[15]</sup> .....	16
FIGURA 3.4: HIDROGRAFÍA DE LA LOCALIDAD DE TRUBIA. FUENTE: CENTRO DE DESCARGAS DEL IGN ....	17
FIGURA 3.5: HIDROLOGÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO T=100. FUENTE: CENTRO DE DESCARGAS DEL IGN..	17
FIGURA 3.6: ZONA INUNDABLE T=500. FUENTE: CENTRO DE DESCARGAS DEL IGN .....	18
FIGURA 4.1: DISPOSICIÓN DE LAS ÁREAS INDUSTRIALES EN LA LOCALIDAD DE TRUBIA. FUENTE PROPIA	19
FIGURA 4.2: FÁBRICA DE ARMAS DE TRUBIA. <sup>[16]</sup> .....	20
FIGURA 5.1: LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO Y PRINCIPALES INDUSTRIAS DE ACUERDO A LA DISTRIBUCIÓN CATASTRAL. FUENTE PROPIA.....	27
FIGURA 5.2: USOS DE SUELO DEL MUESTREO REALIZADO. FUENTE PROPIA.....	27
FIGURA 5.3: SECUENCIA DE MUESTREO .....	28
FIGURA 5.4: TOMA DE MUESTRA. FUENTE PROPIA .....	28
FIGURA 5.5: EJEMPLO DE MUESTRA DEBIDAMENTE TOMADA Y ETIQUETADA. FUENTE PROPIA .....	29
FIGURA 5.6: BOTES CON MUESTRA DE SUELO. FUENTE PROPIA .....	31
FIGURA 5.7: MEDICIÓN DEL PH Y CONDUCTIVIDAD. FUENTE PROPIA.....	32
FIGURA 5.8: TUBO FALCON Y FRASCO LAVADOR .....	33
FIGURA 5.9: ESCALA DE PH. <sup>[5]</sup> .....	33
FIGURA 5.10: SECADO Y ELIMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA DE LAS MUESTRAS. FUENTE PROPIA ....	34
FIGURA 5.11: DESCRIPCIÓN DE POBLACIÓN Y MUESTRA.....	36
FIGURA 5.12: SERIES SIMÉTRICAS Y ASIMÉTRICAS. <sup>[39]</sup> .....	37
FIGURA 5.13: TIPOS DE CURTOSIS. <sup>[38]</sup> .....	38
FIGURA 6.1: DENDROGRAMA COMBINACIÓN DE CLÚSTER METALES POTENCIALMENTE TÓXICOS. FUENTE PROPIA .....	53
FIGURA 6.2: REPRESENTACIÓN DE LOS CLÚSTERES EXTRAÍDOS DEL ANÁLISIS. FUENTE PROPIA .....	54
FIGURA 6.3: DENDROGRAMA ANÁLISIS CLÚSTER DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS. FUENTE PROPIA .....	55
FIGURA 6.4: REPRESENTACIÓN DE LOS CLÚSTERES EXTRAÍDOS DEL ANÁLISIS HAPS. FUENTE PROPIA.....	56
FIGURA 6.5: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES-AS. FUENTE PROPIA .....	58
FIGURA 6.6: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES-CD. FUENTE PROPIA .....	58
FIGURA 6.7: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES-CO. FUENTE PROPIA .....	59
FIGURA 6.8: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES-HG. FUENTE PROPIA .....	59
FIGURA 6.9: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES-PB. FUENTE PROPIA .....	60
FIGURA 6.10: REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CONTAMINANTES-SUMA PAHS. FUENTE PROPIA .....	60



## Índice de tablas

TABLA 5.1: NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA PARA CONTAMINANTES, HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO .....	25
TABLA 5.2: NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA PARA CONTAMINANTES, HIDROCARBUROS MONOAROMÁTICOS.....	25
TABLA 5.3: NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA PARA CONTAMINANTES, HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS .....	26
TABLA 5.4: NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA PARA METALES PESADOS, ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS PARA LA SALUD HUMANA EN EL PRINCIPADO DE ASTURIAS .....	26
TABLA 6.1: ESTADÍSTICOS DE HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO .....	42
TABLA 6.2: ESTADÍSTICOS DE HIDROCARBUROS MONOAROMÁTICOS.....	43
TABLA 6.3: ESTADÍSTICOS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS .....	44
TABLA 6.4: ESTADÍSTICOS DE RESULTADOS DE METALES, ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	45
TABLA 6.5: CORRELACIONES ENTRE METALES, ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	47
TABLA 6.6: CORRELACIONES ENTRE BTEX, HAPS Y METALES, ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS .	48
TABLA 6.7: AUTOVALORES DE CORRELACIONES Y PORCENTAJE DE VARIANZA EXPLICADA .....	49
TABLA 6.8: TABLA DE LA VARIANZA TOTAL EXPLICADA .....	50
TABLA 6.9: MATRIZ DE COMPONENTES ROTADA .....	51
TABLA 6.10: RESULTADOS DEL PH Y CONDUCTIVIDAD DE LAS MUESTRAS.....	57



## Índice de ecuaciones

ECUACIÓN 5.1: PORCENTAJE DE MATERIA ORGÁNICA .....	34
ECUACIÓN 5.2: PORCENTAJE DE CARBONO ORGÁNICO A PARTIR DE LA MATERIA ORGÁNICA .....	35
ECUACIÓN 5.3: MEDIA ARITMÉTICA.....	36
ECUACIÓN 5.4: ECUACIÓN DE LA CURTOSIS .....	38
ECUACIÓN 5.5: DESVIACIÓN TÍPICA .....	38



## Índice de acrónimos

Sb	Antimonio
As	Arsénico
Ba	Bario
Be	Berilio
Cd	Cadmio
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Cr	Cromo
Sn	Estaño
Mn	Manganeso
Hg	Mercurio
Mo	Molibdeno
Ni	Níque
Ag	Plata
Pb	Plomo
Se	Selenio
Tl	Talio
V	Vanadio
Zn	Zinc
Ac	Acenafteno
Aci	Acenaftileno
Ace	Antraceno
Bac	Benzo(a)antraceno
BaPi	Benzo(a)pireno
BpFla	Benzo(b)fluoranteno
BghiPi	Benzo(ghi)perileno
BkFla	Benzo(k)fluoranteno
Cri	Criseno
Dahan	Dibenzo(ah)antraceno
Fne	Fenantreno





Fla	Fluoranteno
Fu	Fluoreno
In123Pi	Indeno(123cd)pireno
Naf	Naftaleno
Pi	Pireno
Bnc	Benceno
EBnc	Etilbenceno
To	Tolueno
MpXi	M,p-Xileno
oXi	o-Xileno
HAP(PAHs):	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
BTEX:	Benceno tolueno etilbenceno y xileno, compuestos orgánicos volátiles derivados del petróleo
COV:	Compuestos orgánicos volátiles
TPHs:	Hidrocarburos totales de petróleo
g:	gramos
ml:	mililitros
mg:	miligramos
kg:	kilogramos
ms:	materia seca
ICP-MS	espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, inductively coupled plasma mass spectrometry
ACP	Análisis de componentes principales
Cond	Conductividad
MO	Materia orgánica
NGR	Niveles genéricos de referencia



## 1. Introducción

Desde los inicios de la actividad humana se han generado desechos más o menos perjudiciales para el medioambiente. Inicialmente los desechos se limitaban a materia procedente de la comida que los propios habitantes cazaban o materiales naturales restantes de la construcción de sus asentamientos.

Con el tiempo se ha ido innovando hacia nuevos materiales más duraderos, resistentes o con mejores prestaciones para las actividades demandadas, desde el uso de recursos renovables y no contaminantes como el agua para diversas utilidades al uso de materiales fósiles como el carbón con grandes reservas, barato y eficiente, aunque nocivo medioambientalmente hablando.

No solo los recursos naturales utilizados han sido fuentes de contaminación en la historia, productos derivados como pueden ser los combustibles o elementos utilizados en industrias de todo tipo han sido durante años desechados al medio natural sin ningún tipo de restricción ni control, lo que ha llevado a zonas altamente contaminadas que se ha precisado de una descontaminación o directamente de la movilización de la población del lugar debido a la peligrosidad para la salud que suponía los elevados niveles de contaminación.

Dentro de las zonas más contaminadas tenemos el ejemplo del lago Karachay <sup>[3]</sup>, Rusia. Situado en la cordillera de los Urales se encuentra este lago que ha sido lugar de almacenamiento de residuos nucleares. Actualmente la energía nuclear sigue una serie de protocolos y medidas de seguridad muy estrictas para su funcionamiento y para el almacenamiento de sus residuos, pero por desgracia esto no era así hace unos años.

Cerca del lago Karachay, durante los años 1945-1948 la Unión Soviética construyó la planta nuclear de Mayak, en su carrera con Estados Unidos hacia el control de esta energía como símbolo de potencia mundial. La planta se encontraba a 150 kilómetros de una población de 1.5 millones de habitantes llamada Ekaterimburgo. La planta de Mayak sufrió un accidente en su sistema de refrigeración que provocó la liberación de toneladas de desechos nucleares afectando a unos 14.000 kilómetros cuadrados teniendo que desalojar a un total de 260.000 personas debido a la contaminación del terreno y de las aguas.

Se tiene casos de contaminación más actuales y que aún siguen en activo, en este caso tenemos por ejemplo El Riachuelo <sup>[2]</sup>, Argentina. La contaminación del río afecta a unos 5 millones de habitantes debido al vertido industrial de aguas al mismo. Es un ejemplo actual de como dependen las normativas medioambientales en función de los países aun sabiendo la problemática de la contaminación para la salud de todos los seres vivos de la zona.

La contaminación provocada por actividades humanas como los establecimientos industriales está siendo una de las mayores preocupaciones a nivel mundial por la problemática medioambiental y salud humana. Zonas históricamente conocidas por su producción industrial están viendo modificado su modelo de negocio como medida de adaptación a las nuevas normativas y regulaciones a la emisión de contaminantes, siendo imperativa la descontaminación de terrenos antiguamente ocupados para su reconversión.

Dentro de los proyectos de descontaminación en España se encuentran muchas antiguas áreas industriales, con actividad a día de hoy o no, las cuales es necesario de labores de descontaminación en mayor o menor medida. Como paso previo a las labores de descontaminación, a menudo se realizan meros proyectos de caracterización de suelo con el fin



de conocer el estado de los mismos. El presente estudio se trata de un trabajo de caracterización de suelos que engloba Trubia: una localidad con industria armamentística, de carbón de coque e industria química las cuales a día de realización de este estudio siguen operativas.

La industria armamentística de Trubia fue el catalizador del asentamiento empresarial en la zona. La cercanía de materiales necesarios para la realización de los productos, tanto vehículos como partes de ellos o munición supuso que la localidad de Trubia fuese la ubicación idónea para esta empresa. La industria precisaba de materiales como acero y hierro, de los cuales precisaban de carbón de coque para su fabricación, es por eso que se asentó en las cercanías de la fábrica y gracias también a la proximidad de las minas de carbón, explicadas posteriormente, dicha industria entre otros elementos, los principales emitidos son los metales pesados, partículas en suspensión causantes de un aumento de toxicidad tanto en los suelos como en el agua.

La industria de carbón de coque es muy importante en la fabricación de hierro y acero, siendo esta suministradora de la fábrica armamentística de Trubia. La generación del coque genera unos gases y líquidos como subproductos que incluso pueden llegar a ser más beneficioso para la empresa que el propio carbón de coque. La emisión producida por la fabricación del carbón de coque proviene de los propios hornos donde se calienta el carbón. Las emisiones producidas por estos hornos contienen polvos, vapores y gases que normalmente contienen sustancias como cadmio o arsénico entre otras, siendo sustancias altamente tóxicas.

Por último, tenemos la industria química, dedicada a pesticidas químicos e industria médica. Este tipo de fabricantes tienen como productos sustancias empleadas en la industria agrícola para la protección de los cultivos y sustancias médicas. Estas industrias emiten en su mayoría lo que se conoce como hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se forma por la combustión incompleta de cualquier tipo de materia orgánica. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son utilizados para la fabricación de pinturas y pesticidas con las consiguientes emisiones. No muy lejos, en Sabiñanigo, Aragón, estaba ubicada una fábrica de lindano, utilizado como pesticida que posteriormente fue prohibido por su toxicidad, que tuvo que ser cerrada y está en proceso de desmantelamiento, tanto la propia fábrica como los vertederos que durante su periodo de actividad estuvieron activos. <sup>[29, 33]</sup>

La zona de estudio de este proyecto no se engloba dentro de áreas de alta contaminación, pero si ha sido el lugar de asentamiento de importantes industrias para la región durante años y que se pretende estudiar el impacto que las mismas han producido a la zona, en este caso la población de Trubia, ubicada en el concejo de Oviedo, Asturias.

Dentro de los contaminantes posibles nos vamos a centrar en los más probables en función de las industrias asentadas, una fábrica de armas, una fábrica de carbón de coque y una industria química. Si bien es cierto que en la literatura no existen referencias científicas que detallen el grado de contaminación de los suelos de la zona de Trubia, dado el tipo de industria descrita, es esperable que exista una afección de los mismos tal y cómo se ha visto en otros estudios. Se tiene el precedente citado anteriormente de la fábrica de lindano ubicada en Sabiñanigo, Aragón, la cual fue desmantelada y está en proceso de descontaminación, la propia empresa Arcelor Mittal ha realizado diversos estudios sobre la contaminación producida en la industria del coque, por último, se tiene el antecedente de descontaminación y desmantelamiento de la Fábrica Nacional de Valladolid, mediante la gestión de los residuos explosivos así como la contaminación de la zona por metales pesados. <sup>[30]</sup>



Entre los principales contaminantes que se pueden dar, destacan los, contaminantes inorgánicos, que son aquellos producidos por productos disueltos en el agua procedente de vertidos domésticos, industriales o de la propia erosión del terreno, los principales son cloruros, sulfatos nitratos o carbonatos, por ejemplo.

El primer grupo de contaminantes a describir son los hidrocarburos derivados del petróleo, TPHs. Se tendrán los siguientes compuestos en función del número de átomos de carbono (C): C10-C12, C12-C16, C16-C21, C21-C30, C30-C35, C35-C40, C10-C40. Se dividen en fracciones las cuales tienen la siguiente clasificación, ligeros o volátiles C5-C10, mediana C10-C28 y por último pesada >C18. <sup>[25]</sup>

Por otro lado, tendremos o hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP, o en su acrónimo en inglés, PAH), los cuales son subproductos de la combustión incompleta del carbón, petróleo, gas u otras sustancias orgánicas, dentro de ellos en este caso tendremos el estudio de los siguientes elementos, acenafteno (Ac), acenaftileno (Aci), antraceno (Ace), benzo(a)antraceno (Bac), benzo(a)pireno (BaPi), benzo(b)fluoranteno (BbFla), benzo(ghi)perileno (BghiPi), benzo(k)fluoranteno (BkFla), criseno (Cri), dibenzo(ah)antraceno (Dahan), fenantreno (Fne), fluoranteno (Fla), fluoreno (Fu), indeno(123cd)pireno (In123Pi), naftaleno (Naf) y pireno (Pi). Dentro de los HAPs existen 4 grupos en función de la capacidad cancerígena del mismo, desde el primero grupo, el cual engloba las sustancias o exposiciones cancerígenas para el ser humano, hasta el cuarto grupo en el cual se encuentran las sustancias que probablemente no son cancerígenas para los seres humanos. <sup>[34, 31]</sup>

Otro grupo de contaminantes ligados a estas prácticas industriales son los metales, elementos potencialmente tóxicos de entre los que tendremos los siguientes, antimonio (Sb), arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), cadmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), estaño (Sn), manganeso (Mn), mercurio (Hg), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plata (Ag), plomo (Pb), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (V) y zinc (Zn). Estos son bioacumulados en el organismo y pueden llegar a producir afecciones en los órganos vitales dependiendo del tipo de elemento y el grado de exposición, así como llegar a causar cáncer.

Tendremos de igual manera los hidrocarburos monoaromáticos, benceno (Bnc), etilbenceno (eBnc), tolueno (To) y xileno (Xi). Son compuestos orgánicos volátiles (COV) que se encuentran en los derivados del petróleo como la gasolina.



## 2. Objetivos

El estudio de investigación nace con el objetivo de caracterizar la posible contaminación en los suelos de la población de Trubia, perteneciente al concejo de Oviedo, por contaminantes orgánicos e inorgánicos. Se estudia esta población por tener una alta densidad de suelo dedicada a la industria pesada, y aunque en los últimos años haya mermado su producción, aún tiene arraigada una fuerte economía alrededor de la producción química, de coque y de armas.

El proyecto se ha gestado con una elección inicial de zonas dentro de la población y alrededores donde poder realizar el muestreo de suelo, pudiendo tomar muestras in-situ para posteriormente ser preparadas y analizadas en laboratorio y poder investigar los posibles contaminantes. Para el cumplimiento de los objetivos se han llevado a cabo las siguientes fases:

- Planificación de los puntos de muestreo en la población y alrededores.
- Toma de muestras in-situ y registro de las mismas, preparación y envío de muestras al laboratorio especializado para la caracterización de contaminantes
- Determinación de variables geoquímicas: pH, conductividad, materia orgánica y contenido en elementos químicos potencialmente tóxicos, HAPs, BTEX y TPHs e identificación de principales contaminantes y principales áreas afectadas.
- Evaluación global de la contaminación de suelos mediante análisis estadísticos univariantes y multivariantes para comprender el comportamiento de los contaminantes de forma independiente y establecer posibles correlaciones con otros elementos y/o compuestos.

### 3. Área de estudio

#### 3.1. Demografía de Trubia

La realización del proyecto se ha llevado a cabo dentro de la población de Trubia, perteneciente al concejo de Oviedo, Asturias (figura 3.1). Cuenta con una población de 2494 habitantes. En el siglo XIX se asienta en la localidad la Real Fábrica de Armas de Trubia, hecho que supuso un alto crecimiento de la población debido al incremento del trabajo. La localidad se encuentra situada en el valle que da nombre a la propia ciudad, Valle de Trubia, con extensa vegetación a sus lados y atravesado por el río Trubia. (figura 3.2)

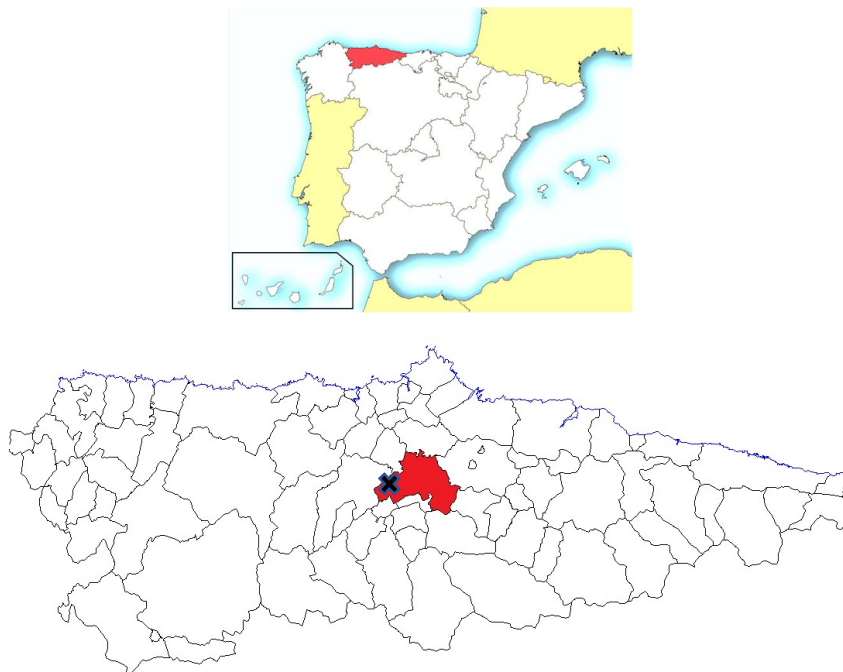


Figura 3.1: Situación de la localidad de Trubia en el municipio de Oviedo, Asturias, España. Fuente: temático.Asturias

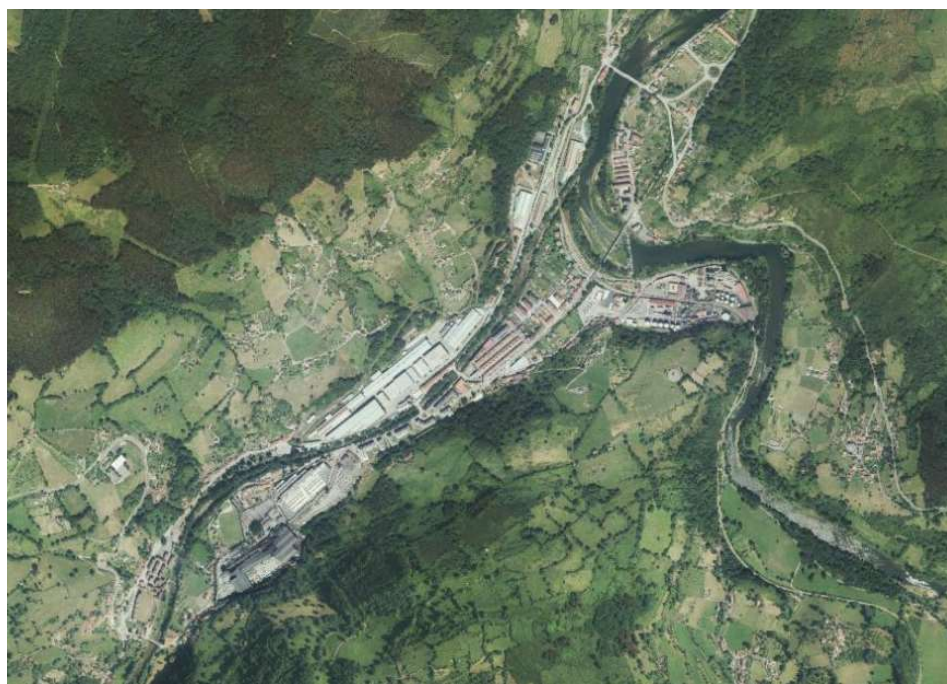


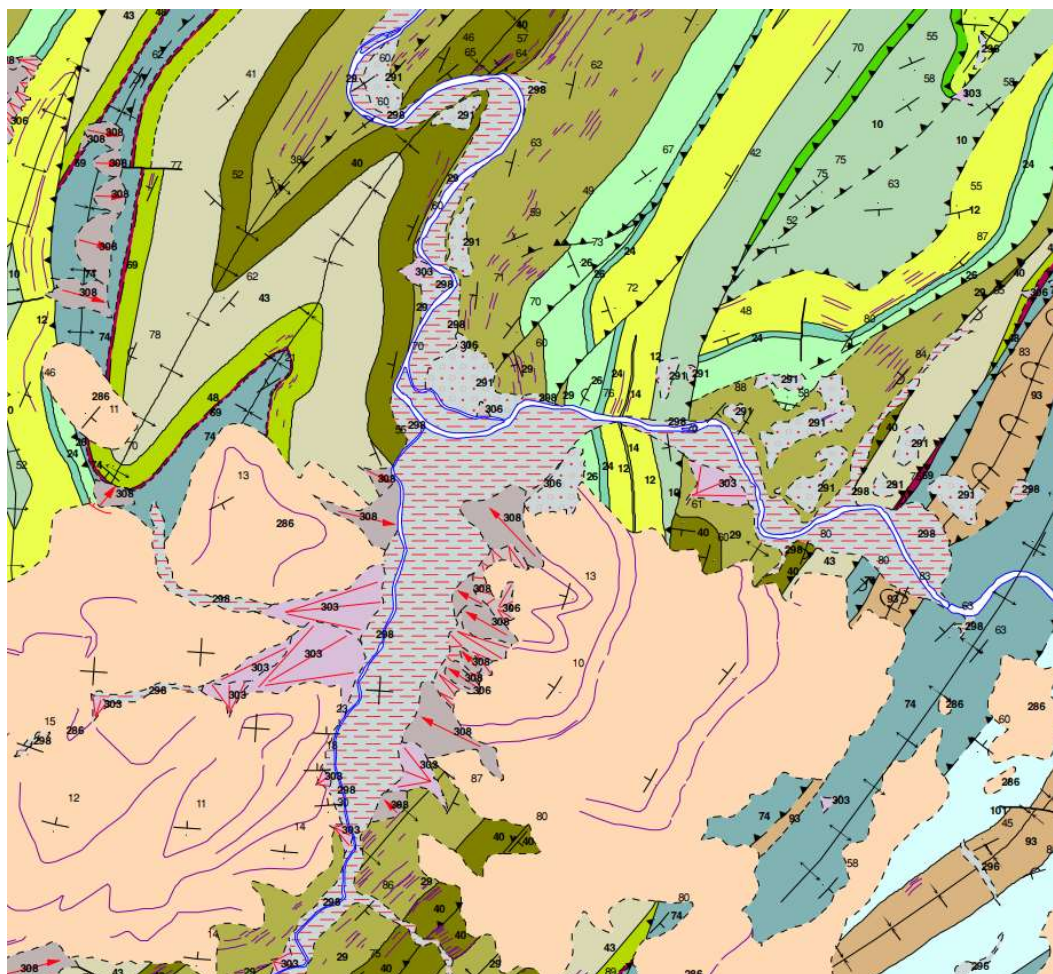
Figura 3.2: Ortofoto de la localidad de Trubia, Oviedo. Fuente: Centro de descargas del IGN

Trubia se encuentra a 12 kilómetros de la capital Oviedo y constituye la puerta de acceso al llamado Valle del Oso, con inicio en Tuñón, Santo Adriano <sup>[13]</sup>. Actualmente consta de 3 grandes industrias, industria de fábrica de armas, industria química e industria de carbón. Las tres empresas mantienen activa su producción en 2020, si bien la fábrica de armas tiene actualmente reducida su operación a la espera de nuevos contratos. En los siguientes apartados se proporcionará una descripción más exhaustiva de las mismas.

### 3.2. Contexto geológico

Nos encontramos en un fondo de valle con una geología perteneciente al Periodo Cuaternario, de la Era Cenozoica, en la época del Holoceno. La mayor parte del muestreo se lleva a cabo en este material, dentro de la llanura de inundación del valle, con una edad aproximada de 10.000 años. El lado oriental del valle está formado por deslizamientos del terreno seguido de pizarras y areniscas glauconíticas y cuarcitas (figura 3.3), también se encuentran afloraciones de lutitas grises y conglomerados. <sup>[15]</sup>

A la margen occidental del valle nos encontramos con abanicos aluviales, formado por corrientes de agua a gran velocidad que en su parte inferior forma una zona tendida donde la reducción de velocidad crea un remanso. También se encuentran deslizamientos.



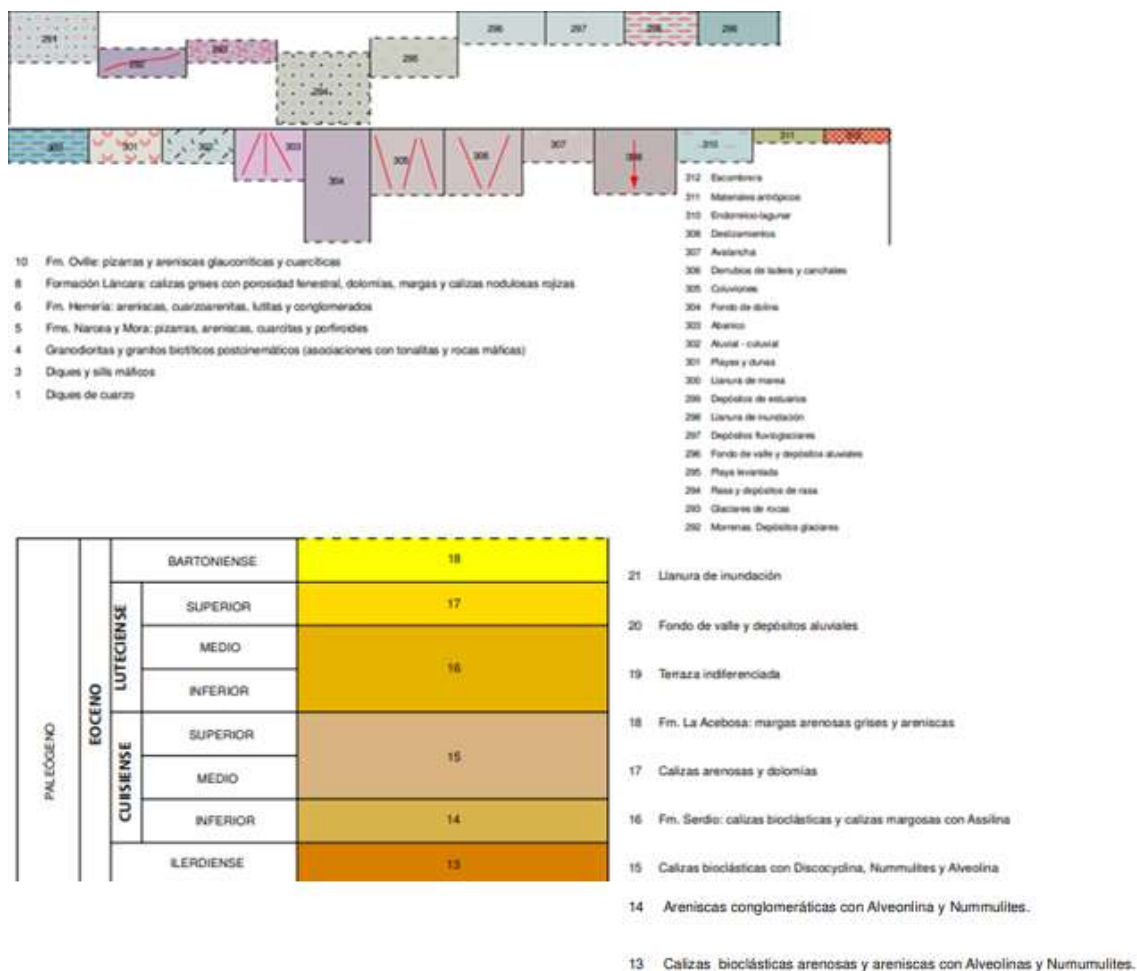


Figura 3.3: Mapa Geológico Digital Continuo del Principado de Asturias. [15]

### 3.3. Contexto hidrológico

La localidad de Trubia se encuentra ubicada en el fondo del Valle de Trubia, donde se encuentran los ríos Trubia y Nalón, figura 3.4, siendo el primero afluente del segundo, el más largo y caudaloso del Principado. Este contexto da lugar a una villa con niveles de humedad relativa por encima de la media regional, y donde se genera una gran cantidad de niebla durante casi todo el año.

La población se encuentra, en su mayoría, en zona inundable, si se considera un periodo de retorno de 500 años (figura 3.6). A su vez, está rodeado por pequeños cursos de agua estacionales apreciables en la figura 3.4.





Figura 3.4: Hidrografía de la localidad de Trubia. Fuente: Centro de descargas del IGN

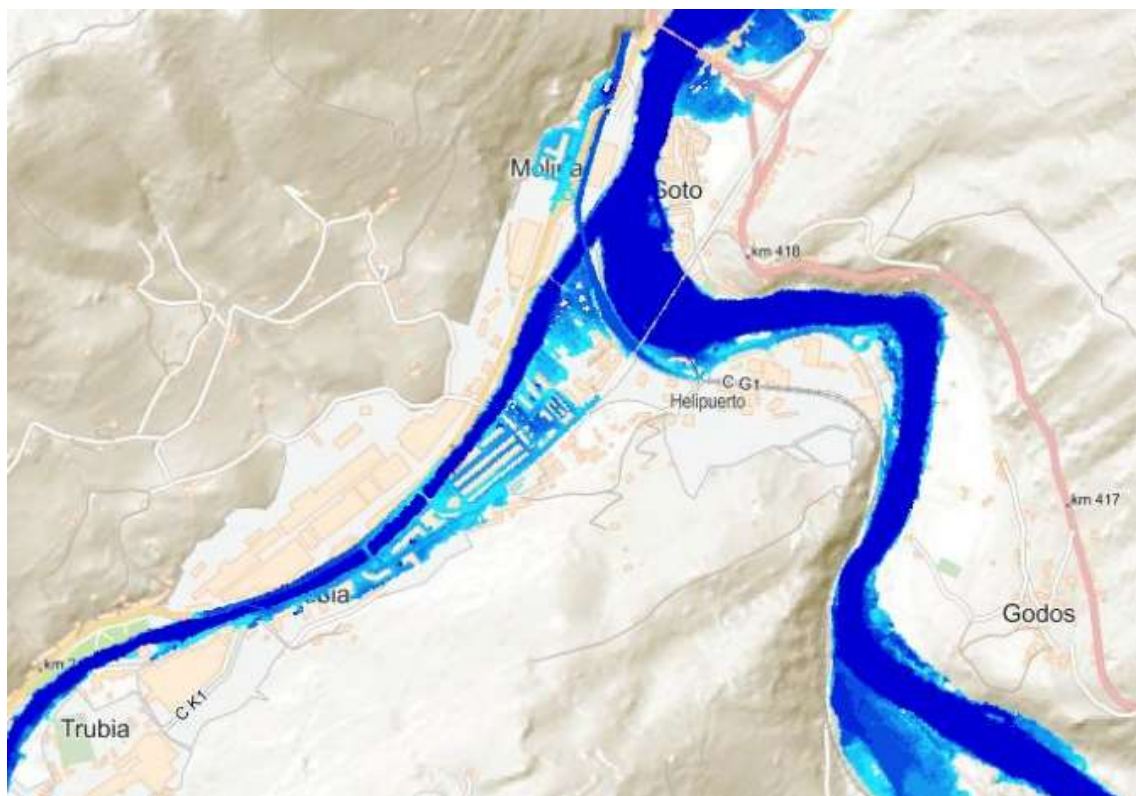


Figura 3.5: Hidrología de la zona de estudio T=100. Fuente: Centro de descargas del IGN

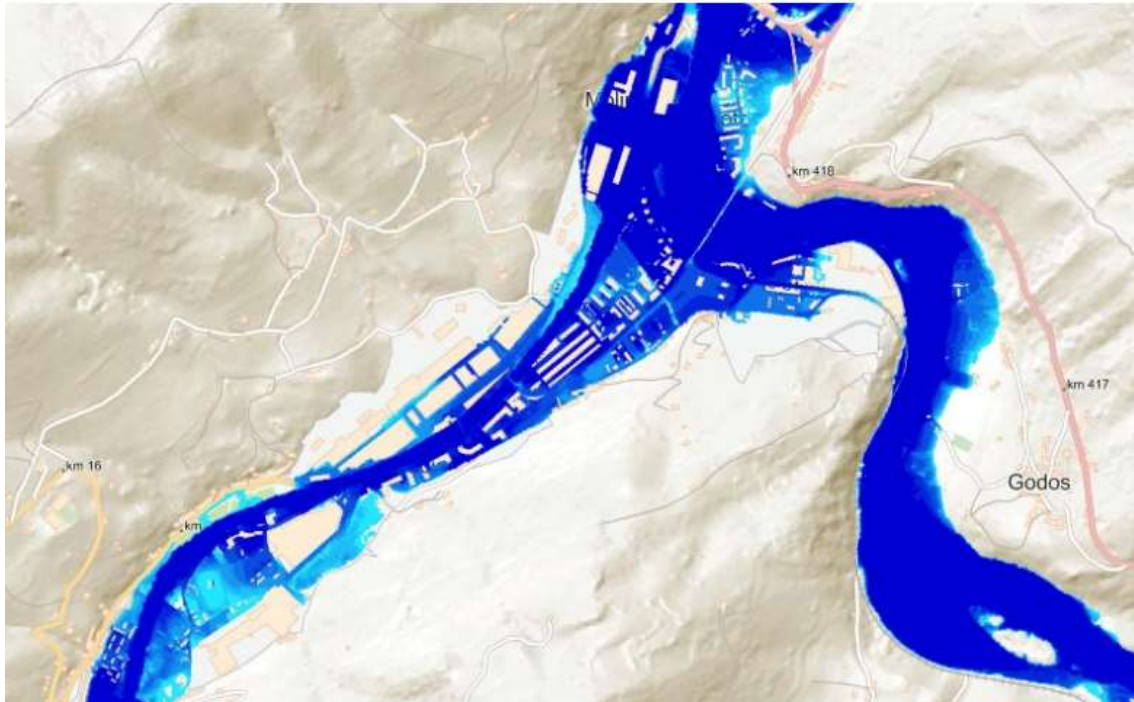


Figura 3.6: Zona inundable T=500. Fuente: Centro de descargas del IGN

En la figura 3.6 se especifica la hidrografía de la localidad de Trubia. Esta indica los ríos principales en color azul y los ríos de menor envergadura o secundarios mediante líneas discontinuas de color azul.

Los mapas hidrogeológicos disponen lo que sería el curso del río de no ubicarse una población en el valle. Indica la posibilidad en un periodo de retorno de 100-500 años de la posibilidad de que la zona indicada en color azul sea cubierta por agua en tormentas.

El color azul indica la zona inundable de la localidad. El color más oscuro indica la zona predominante de inundación, aquella que se encuentra a un nivel más bajo y que será la primera en sufrir la avenida. De igual manera se indica con el color más claro aquellas zonas que, aunque igualmente se verán sobrepasadas por el agua de la tormenta no llegarán a unos niveles tan altos como las zonas más bajas.

Con todo esto, la alta presencia de agua y la verticalidad del terreno, invitan a pensar que la persistencia de los contaminantes más superficiales en el suelo no debiera ser muy elevada en las laderas, y sí en el fondo de valle, donde tenderían a acumularse más los contaminantes en la llanura de inundación cuaternaria.

## 4. La industria pesada en la zona de estudio

A continuación, se procede a realizar una breve reseña histórica de la producción de las tres principales industrias del área, la localización de las mismas se detalla en la figura 4.1.

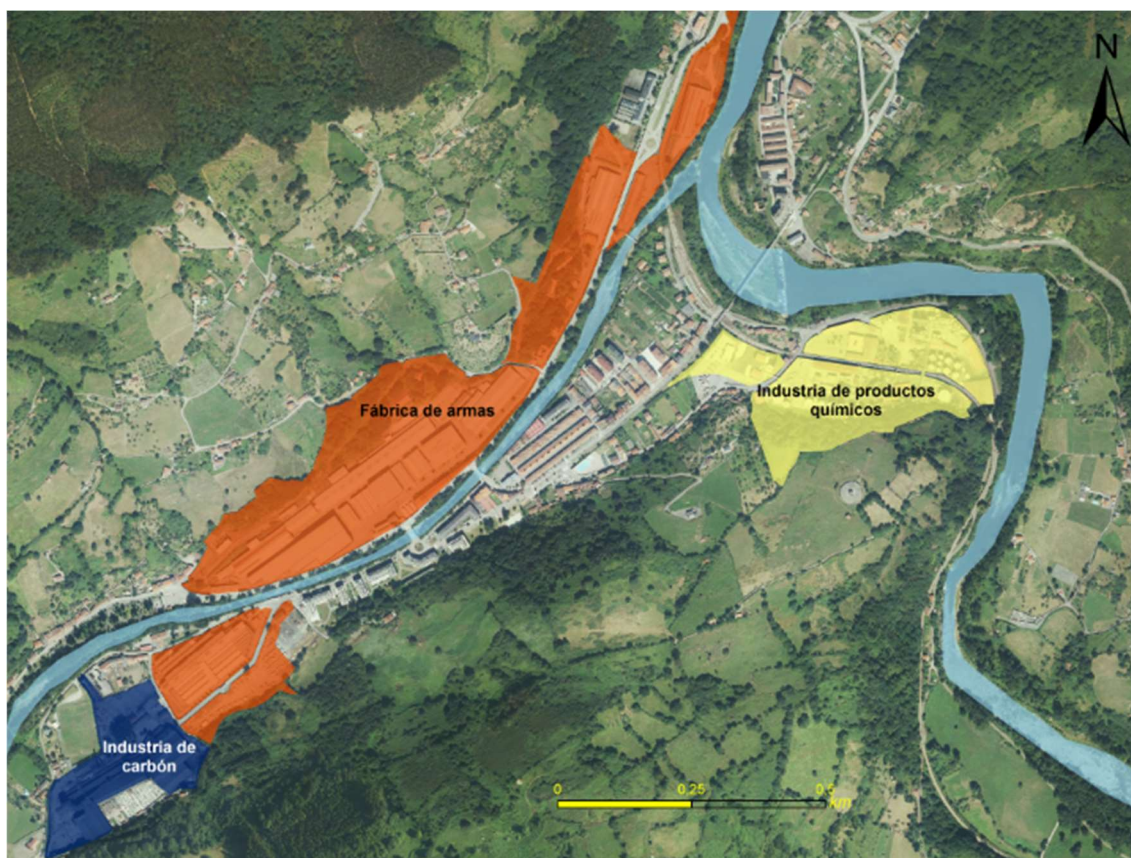


Figura 4.1: Disposición de las áreas industriales en la localidad de Trubia. Fuente propia

### 4.1. Fábrica de armas de Trubia

Inicia su producción en 1784, fue entonces cuando el estado decidió realizar un cambio en la situación de las fábricas de armas de entonces situadas cerca de la frontera francesa, ante el miedo a un conflicto bélico que pudiese inutilizar la producción. El ingeniero Fernando Casado de Torres, jefe de la marina de entonces, fue el encargado de buscar un emplazamiento propicio para la nueva fábrica de armas (figura 4.2) <sup>[16,35]</sup>.

Trubia se convirtió en el sitio elegido debido a su ubicación estratégica emplazada en un valle y con el abastecimiento ininterrumpido de agua para la producción proveniente del río Trubia que transcurre por el mismo valle.

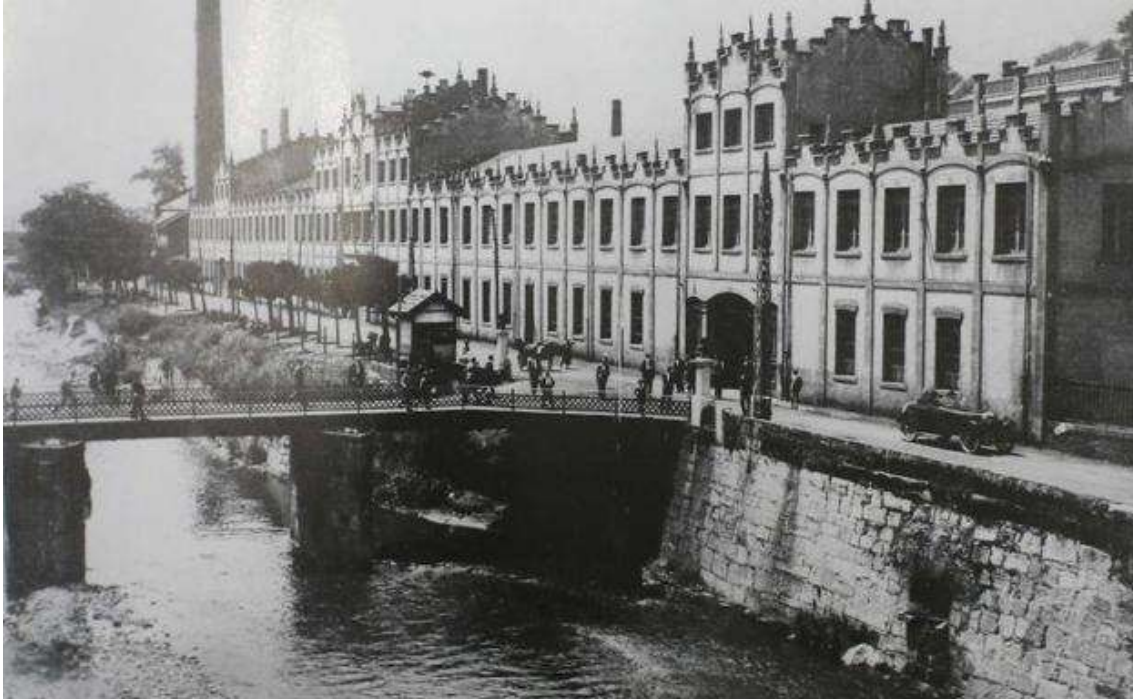


Figura 4.2: Fábrica de armas de Trubia. <sup>[16]</sup>

La elección del valle también vino influenciada por la cantidad de materia prima que de aquella se extraía en la zona, como el carbón, hierro, fluorita, plomo y cobre. Estos metales pesados constituirían la mayor amenaza de la fábrica al medioambiente.

La mina de hierro La Parva, situada en San Andrés, Asturias, era una de las encargadas de suministrar el hierro a la fábrica de armas junto a otras minas como la de Berció (León), Bascones y Udrión. Aunque la fábrica constaba de cantidad de mineral suficiente para la producción fue en 1844 cuando el abastecimiento de hierro necesitó de ser combinado con mineral de otras minas debido a la baja calidad de este.

Es entonces cuando en 1844 la mina de La Parva pasó a ser propiedad del Estado bajo el control del Cuerpo de Artillería. Fueron perforados tres pozos con una estimación de 70 millones de toneladas de hierro rico en sílice para abastecimiento.

#### 4.2. Industria de carbón de coque

La industria de carbón de coque inicia su producción en 1948 para el abastecimiento de las baterías de coque. <sup>[36]</sup> Este material se obtiene de la destilación del carbón bituminoso calentado a altas temperaturas, 500-1100 °C, en ausencia de aire. El carbón se limpia de alquitrán, gases y agua. Existen 4 tipos distintos de calidad de coque:

- Coque de petróleo de combustión
- Coque de petróleo regular
- Coque de petróleo de aguja
- Coque de petróleo de recarburación

El coque es utilizado como combustible en la industria cementera y en cerámica, así como en la fabricación de hierro y acero, también cada vez más es utilizado por las empresas eléctricas como combustible para la generación de energía. El uso del coque como combustible en la



generación de energía fluctúa en función de los precios de mercado del resto de combustibles usados en la industria.

Durante la revolución industrial el coque fue el sustitutivo del carbón vegetal, con un poder calorífico mucho mayor.

El coque es generado en una batería de coque que se trata de una serie de hornos en batería. Se introduce el carbón en el horno y se deja calentando y quemando, un proceso que recibe el nombre de “coquizado” durante un tiempo estimado de entre 10 a 24 horas dependiendo del volumen de trabajo del horno utilizado. <sup>[20, 21]</sup>

Durante este proceso se producen una serie de gases y líquidos los cuales se llaman subproductos del coque e igualmente son utilizados en procesos industriales. Durante la carga del carbón al horno, una máquina llamada “deshornadora” se encarga de alisar el carbón que se va introduciendo en el horno para evitar el amontonamiento en el interior del mismo.

Debido al contenido de azufre presente en el coque la principal preocupación serán los niveles de SO<sub>2</sub> emitidos por el material, pues este contaminante es producido por la quema del coque.

### 4.3. Industria química de Trubia

Dentro de la industria química del Nalón se producen aceites, brea, naftalina y coque.

La brea es un residuo del pirólisis de un material orgánico o de la destilación de alquitranes, siendo un material líquido a temperatura ambiente. Está compuesto por una mezcla de hidrocarburos aromáticos policíclicos, oligoarilos y oligoarilmentanos, compuestos policíclicos heteroaromáticos. Según su origen existen distintos tipos de brea: <sup>[37]</sup>

- La brea de alquitrán de hulla es un residuo de la destilación del alquitrán de hulla.
- La brea de petróleo proviene del tratamiento térmico y destilación de distintas fracciones del petróleo, con abundantes hidrocarburos aromáticos y grupos nafténicos.
- La brea vegetal o de biomasa se obtiene de alquitranes de origen vegetal con un proceso similar a los anteriores tipos de brea mencionados.
- La brea sintética se obtiene mediante la polimerización de compuestos aromáticos como el naftaleno o mediante pirólisis de polímeros. La polimerización es un proceso mediante el cual moléculas más simples llamadas monómeros, se unen para formar una molécula más grande, llamada polímero.
- Por último, la brea de mesofase tiene las características de un cristal líquido, formada por unas unidades básicas con una estructura similar a la del grafito, que se obtiene mediante tratamientos térmicos partiendo de la propia brea que se consigue separar la fracción rica en mesofase.

La naftalina es un producto obtenido a partir del alquitrán de hulla descubierto en el año 1820. <sup>[38]</sup> Otro producto utilizado para la obtención de naftalina es el petróleo, aunque ha ido bajando su utilización en favor del alquitrán de hulla. De la destilación del alquitrán de hulla se obtiene un aceite con un porcentaje aproximado del 50% de naftaleno, junto con distintas variedades de hidrocarburos aromáticos. Este aceite, posteriormente es lavado con hidróxido de sodio acuoso para eliminar los componentes ácidos, y con ácido sulfúrico para la eliminación de componentes básicos. El naftaleno resultante de estos procesos contiene alrededor de un 95%



en peso de naftaleno. El naftaleno proveniente del petróleo es más puro que el procedente del alquitrán de hulla.

Dentro de los aceites producidos por la industria tenemos el aceite carbólico, producido mediante la destilación del alquitrán de hulla a una temperatura de entre 140 y 210 °C, el aceite pesado, proveniente también del alquitrán de hulla y destilado a una temperatura de entre 230 y 290°C y el aceite antraceno, también con el alquitrán de hulla como material primario y destilado a una temperatura de entre 300 y 395 °C.

## 5. Materiales y métodos

### 5.1. Legislación utilizada para la determinación del nivel de contaminación en el suelo

El nivel de contaminación de un suelo se determina mediante unos umbrales marcados por los gobiernos de cada país, en este caso al encontrarnos en España los datos son regidos mediante los niveles genéricos de referencia recogidos en las disposiciones de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente.

En el caso de los contaminantes orgánicos (HAP, BTEX y TPH), estos umbrales vienen definidos de acuerdo a lo establecido, el “REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados” <sup>[18]</sup> y son aplicables en todo el territorio nacional. Sin embargo, los contaminantes inorgánicos están intrínsecamente ligados a la geología, que puede ser muy cambiante entre regiones. Por ello, el Gobierno Nacional ha otorgado competencia a cada comunidad autónoma para definir sus propios niveles genéricos de referencia. En el caso de Asturias, los NGR para los contaminantes inorgánicos vienen definidos en el BOPA 2014, “Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se establecen los Niveles Genéricos de Referencia para metales pesados en Suelos del Principado de Asturias” <sup>[6]</sup>.

La definición exacta de los NGR atiende a factores geológicos de la zona, toxicológicos (asociado al contaminante) y, por supuesto, al riesgo que supone para la población. Por ello, indistintamente del contaminante, en España se definen 4 tipos de usos de suelo, uso residencial o urbano, uso recreativo, uso industrial y otros usos, de igual manera se menciona debido a que forma parte de las directivas en referencia a los contaminantes. <sup>[18]</sup>

- El uso industrial engloba aquel propósito de servir al desarrollo de actividades productivas de carácter industrial, comercial o terciario. El acceso a estas es restringido por lo que se supone que el individuo más expuesto es un adulto con trabajo en la zona, mientras que el resto de población están sometidos a una menor exposición. Es el más flexible y, por tanto, aquel que tiene un NGR generalmente más alto.
- El uso residencial o urbano es aquel que tiene por propósito principal el alojamiento permanente de personas mediante la construcción de viviendas en cualquiera de sus modalidades, también son incluidos en este uso aquellas que tiene propósito de servir para actividades de servicios colectivos de la comunidad a excepción de recreativas y deportivas al aire libre.
- En referencia al uso recreativo tiene el propósito del desarrollo de actividades de ocio, recreativas y deportivas, principalmente en instalaciones al aire libre y con contacto directo al suelo.
- Dentro de la categoría de otros usos se encuentran aquellas que no se dispongan dentro de las categorías anteriores, pueden soportar actividades de uso agrícola, ganadero o forestal.

Dentro de la posibilidad de que la muestra de suelo supere los valores de referencia especificados por la normativa y expuestos en las tablas, 5.1 5.2, 5.3 y 5.4 y en función de los



usos del suelo, la autoridad competente dispone de unos criterios para la consideración de que un suelo está contaminado, Anexo III del REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

Un suelo se declara contaminado cuando se determinen riesgos inaceptables para la protección de la salud humana o de los ecosistemas, debido a la presencia de las sustancias contaminantes recogidas en los anexos V y VI del propio RD o de cualquier contaminante químico. El anexo V hace referencia al listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana en función del uso de suelo, mientras que el anexo VI hace referencia al listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de los ecosistemas. En el caso de que no se disponga de una correspondiente valoración de riesgos los órganos competentes de las comunidades autónomas podrán asumir el carácter de inaceptable y declarar el suelo como contaminado en el caso de que se cumplan alguna de las siguientes condiciones:

- La concentración de alguno de los contaminantes existentes en el suelo y recogidos en el anexo V exceda en 100 o más veces los valores genéricos de referencia establecidos de acuerdo con su uso.
- La concentración de alguno de los contaminantes químicos no recogido en el anexo V y que se encuentre en el suelo supere en 100 o más veces el nivel genérico de referencia calculado con los criterios expuestos en el anexo VII.

El anexo VII trata los criterios de cálculo de los niveles genéricos de referencia, en función de la salud humana y de los usos de suelo.

Por otro lado, existen criterios para aquellos suelos los cuales no cumplan las condiciones de suelo contaminado indicado anteriormente, pero superen en alguno de los contaminantes encontrados los niveles genéricos de referencia establecidos. En ese caso el anexo IV del propio RD expone los criterios para la identificación de suelos que requieren valoración de riesgos, los cuales tienen que cumplir alguna de las siguientes condiciones <sup>[17]</sup>:

- Deben presentar concentraciones de hidrocarburos totales del petróleo superiores a su nivel genérico de referencia el cual está fijado en 50 mg/kg.
- Deben existir evidencias de que la concentración de alguno de los elementos encontrados en el suelo recogido en el anexo V supere los valores genéricos de referencia para su uso de suelo actual o futuro.
- Deben existir evidencias analíticas de que cualquier contaminante químico no recogido en el anexo V encontrado en las muestras de suelo es superior a los niveles genéricos de referencia expuestos en el anexo VII.



En aquellos casos en que se considere prioritaria la protección del ecosistema se considerarán incluidos en el anexo IV, donde se describen los criterios para la identificación de suelos que requieren valoración de riesgos, aquellos casos en los que se cumpla alguna de las siguientes condiciones:

- La concentración de alguna de las sustancias recogidas en el anexo IV excede los niveles genéricos de referencia para él o para los grupos de organismos que se deban proteger, organismos acuáticos, vertebrados terrestres u organismos de suelo.
- Deben existir evidencias analíticas de que cualquier contaminante químico no recogido en el anexo VI para ese suelo supera los niveles genéricos de referencia establecidos en el anexo VII.
- Que se compruebe la toxicidad en los bioensayos mencionados en el anexo III.2, con suelo o con lixiviado, en muestras no diluidas.

Se disponen a continuación las tablas de dichos anexos relativas a los Niveles Genéricos de Referencia:

Hidrocarburos del petróleo				
Elemento	NºCAS	Uso Industrial	Uso Urbano	Otros Usos
		(mg/kg peso seco)		
TPH >C10-C12	-	50	50	50
TPH >C10-C40	-	50	50	50
TPH >C12-C16	-	50	50	50
TPH >C16-C21	-	50	50	50
TPH >C21-C30	-	50	50	50
TPH >C30-C35	-	50	50	50
TPH >C35-C40	-	50	50	50

Tabla 5.1: Niveles genéricos de referencia para contaminantes, hidrocarburos del petróleo

Hidrocarburos monoaromáticos				
Elemento	NºCAS	Uso Industrial	Uso Urbano	Otros Usos
		(mg/kg peso seco)		
Benceno	71-43-2	10	1	0,1
Etilbenceno	100-41-4	100	20	2
Tolueno	108-88-3	100	30	3
Xilenos (sum)	1330-20-7	100	100	35

Tabla 5.2: Niveles genéricos de referencia para contaminantes, hidrocarburos monoaromáticos



Hidrocarburos aromáticos policíclicos				
Elemento	NºCAS	Uso Industrial	Uso Urbano	Otros Usos
		(mg/kg peso seco)		
Acenafteno	83-32-9	100	60	6
Acenaftileno	208-96-8	-	-	-
Antraceno	120-12-7	100	100	45
Benzo(a)antraceno	56-55-3	20	2	0,2
Benzo(a)pireno	50-32-8	2	0,2	0,02
Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	20	2	0,2
Benzo(ghi)perileno	191-24-2	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	100	20	2
Criseno	218-01-9	100	100	20
Dibenzo(ah)antraceno	53-70-3	3	0,3	0,03
Fenantreno	85-01-8	-	-	-
Fluoranteno	206-44-0	100	80	8
Fluoreno	86-73-7	100	50	5
Indeno(123cd)pireno	193-39-5	30	3	0,3
Naftaleno	91-20-3	10	8	1
Pireno	129-00-0	100	60	6

Tabla 5.3: Niveles genéricos de referencia para contaminantes, hidrocarburos aromáticos policíclicos

Metales, elementos potencialmente tóxicos					
Elemento	NºCAS	Uso Industrial	Uso Urbano	Otros Usos	Uso Recreativo
		(mg/kg peso seco)			
Antimonio (Sb)	7440-36-0	295	25	5	120
Arsénico (As)	7440-38-2	200	40	40	40
Bario (Ba)	7440-39-3	10000	10000	1540	10000
Berilio (Be)	7440-41-7	205	30	20	140
Cadmio (Cd)	7440-43-9	200	20	2	20
Cobalto (Co)	7440-48-44	300	25	25	105
Cobre (Cu)	7440-50-8	4000	400	55	400
Cromo (Cr)	16065-83-1	10000	10000	10000	10000
Estaño (Sn)	7440-31-5	10000	10000	4360	10000
Manganeso (Mn)	7439-96-5	9635	2135	2135	4970
Mercurio (Hg)	7439-97-6	100	10	1	10
Molibdeno (Mo)	7439-98-7	600	60	6	60
Níquel (Ni)	7440-02-0	6500	650	65	4150
Plata (Ag)	7440-22-4	200	20	2	20
Plomo (Pb)	7439-92-1	800	400	70	400
Selenio (Se)	7782-49-2	2500	250	25	1740
Talio (Tl)	7440-28-0	10	1	1	3
Vanadio (V)	7440-62-2	1505	190	50	845
Zinc (Zn)	7440-66-6	10000	4550	455	4550

Tabla 5.4: Niveles genéricos de referencia para metales pesados, elementos potencialmente tóxicos para la salud humana en el Principado de Asturias

## 5.2. Diseño y ejecución del muestreo

Para evaluar el grado de afección del suelo por contaminantes orgánicos e inorgánicos en la localidad de Trubia, se tomaron un total de 15 muestras de suelo (figura 5.1), las cuales se corresponden con zonas residenciales, de pasto y parques (figura 5.2). Su ubicación es aleatoria, pero buscando siempre rodear las tres principales industrias para así conocer su afección a los suelos de los alrededores y tratar de determinar los orígenes de los mismos.

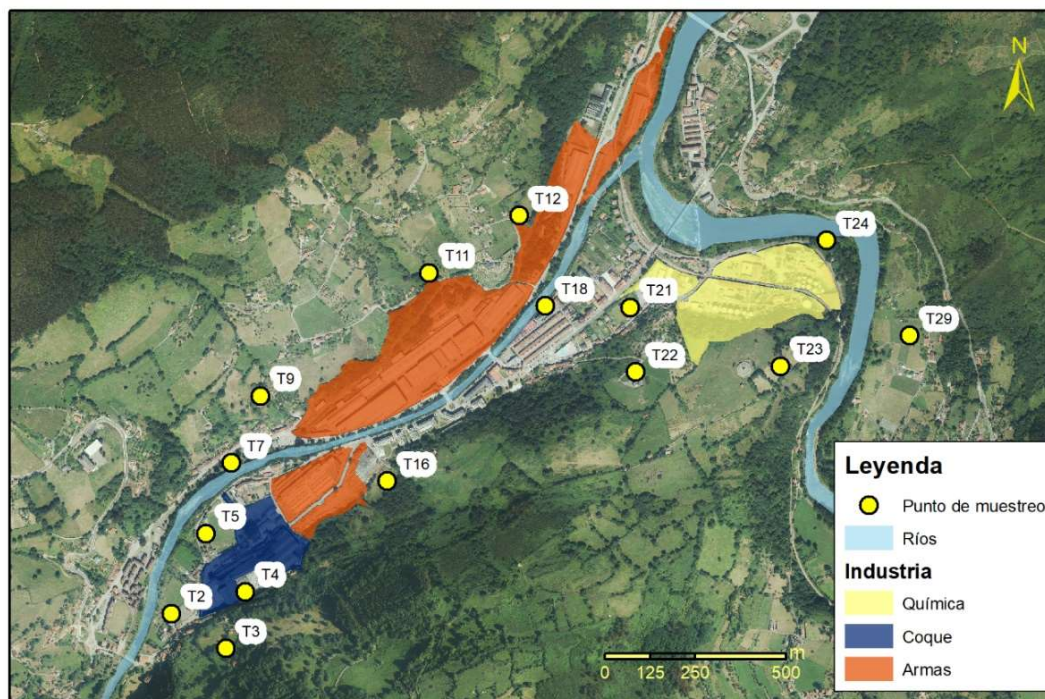


Figura 5.1: Localización de los puntos de muestreo y principales industrias de acuerdo a la distribución catastral. Fuente propia

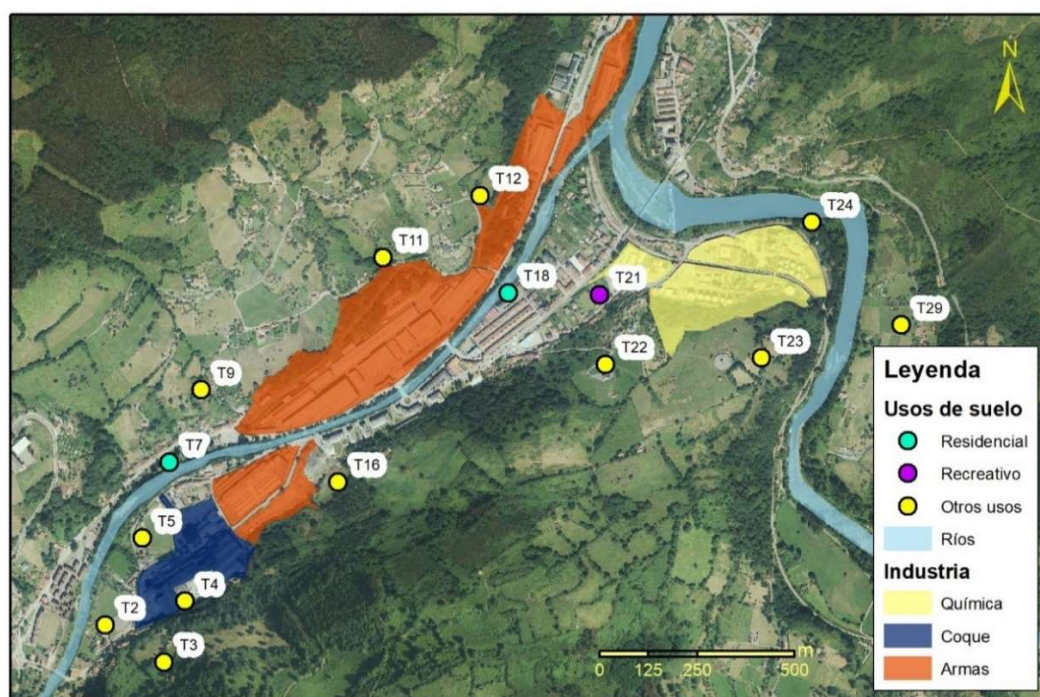


Figura 5.2: Usos de suelo del muestreo realizado. Fuente propia

Tras la elección de los puntos de muestreo, se procede a la campaña de toma de muestras en los mismos, para ello se ha necesitado de los siguientes materiales:

- Pala
- Bolsas transparentes
- Guantes de nitrilo
- Rotulador permanente
- GPS de campo.

Las muestras de suelo son tomadas por debajo de la capa vegetal sin ser profundas. Siempre a una profundidad inferior a 5 centímetros hasta los 15 centímetros, en el horizonte edafológico más superficial. De esta manera, se consigue información acerca de la contaminación más reciente: principalmente deposición atmosférica y/o vertidos recientes. Esta muestra se obtiene mediante una pala, figura 5.4, realizando una pequeña cavidad en el terreno y poder acceder el suelo. Cada muestra está compuesta de 5 submuestras o incrementos, de tal forma que formen una figura similar a la indicada, figura 5.3., evitando problemas de contaminación puntual.

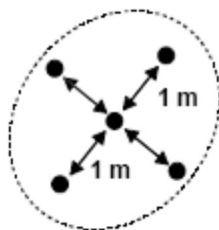


Figura 5.3: Secuencia de muestreo



Figura 5.4: Toma de muestra. Fuente propia

Una vez aflora el terreno por debajo de la capa vegetal se extrae muestra suficiente para los posteriores ensayos, figura 5.5, esta muestra se introduce en una bolsa transparente con un código de identificación del lugar de extracción de la muestra.



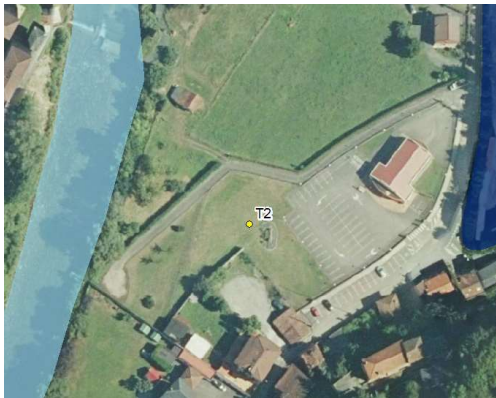
*Figura 5.5: Ejemplo de muestra debidamente tomada y etiquetada. Fuente propia*

Asimismo, se debe tomar información relativa a la muestra en una ficha de inventario o estadillo de campo. Así, se anota información acerca de ciertos parámetros del terreno, desde referencias geográficas mediante coordenadas tomadas por GPS de mano, hasta parámetros visuales detectados en el terreno, textura, granulometría de suelo, etc. También se incluyen otros datos como código de la muestra, tipo y uso de suelo, zona de obtención, presencia de rellenos, vertidos, etc. De igual manera esta información será incluida con una imagen de la zona de toma, tanto del terreno como de la propia muestra en la bolsa. Todo esto ayudará a comprender mejor la zona de estudio en el caso de que se detecte una anomalía.

El estadillo de toma de datos sirve de elemento recopilatorio de datos a pie de campo en un primer momento, teniendo que ser posteriormente completado mediante por ejemplo fotografías o coordenadas. Parte del estadillo es completado durante la toma de la muestra, ubicación de la misma, uso del suelo, si se observa la presencia de ganado o de construcción cercana que pueda ayudar a comprender los resultados posteriores, así como cobertura del suelo o coloración del mismo. Dicho estadillo, el cual se muestra como ejemplo del tomado en la muestra 2 del estudio, es posteriormente completado con datos como coordenadas, imágenes tomadas del terreno, así como observaciones pasadas por alto a la hora de la toma de la muestra.



LOCALIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA		
País: España Provincia: Asturias Municipio: Oviedo Localidad: Trubia	Nº de muestra: 2 Código de muestra: T2 Fecha de toma: 10 diciembre 2019	
Coordenadas geográficas (Datum WGS84)		
Latitud: 43º 20' 18" N	Longitud: 5º 58' 58" W	
Información visual de la muestra		
Muestra color marrón pardo con cobertura vegetal herbácea.		
CARACTERÍSTICAS DEL TERRENO		
RELIEVE		
Tierras a nivel X	Tierras con pendiente	Tierras escarpadas
LITOLOGÍA		
Orgánico X	Antropogénico	No específico
COVERTURA SUPERFICIAL		
Afloramientos rocosos	Gravas/rellenos	Restos orgánicos
Cobertura vegetal X	Suelo desnudo	Suelo con ganado
TEXTURA		
Arena X	Limo	Arcilla
COLORACIÓN		
Suelo color marrón pardo		

PRESENCIA/AUSENCIA (SI/NO)	
¿Presencia de rellenos?	
No se observa la presencia de material de relleno ajeno al terreno natural.	
OBSERVACIONES	
Muestra tomada al Sur de la localidad de Trubia, ubicada en zona de cultivo de manzanos y avellanos. Zona no habitada dedicada al uso de un tanatorio.	
UBICACIÓN DE LA MUESTRA SOBRE ORTOFOTO	FOTOGRAFÍA DE CAMPO
	

### 5.3. Preparación de las muestras, ensayos edafológicos y análisis químicos

#### 5.3.1. Preparación de las muestras

Una vez se ha almacenado la muestra de terreno en la bolsa con su correspondiente código se tamiza la muestra a tamaño  $< 2$  mm, correspondiente a la fracción del suelo, y se cuartea con separador de canales Jones con el objetivo de homogeneizarla, separándose en distintos lotes representativos para los distintos análisis a realizar. Uno de los lotes se introduce en botes para su transporte a laboratorio externo para la determinación de las concentraciones de elementos, PAHs, BTEX y TPHs. Estos botes cuentan con un código diferente entre ellos que permite controlar la muestra que hay en su interior, de esta forma, cuando llegan los resultados y vienen nombrados como los códigos de envío pueden ser reconocidos y ubicado en la zona de muestreo, figura 5.6.



Figura 5.6: Botes con muestra de suelo. Fuente propia

#### 5.3.2. Ensayo de pH y conductividad

Dentro de los análisis realizados a las muestras se encuentran el de pH y conductividad. Para ello se ha seguido un protocolo estandarizado que se explicará posteriormente. Es necesario la utilización de tubos falcon, figura 5.8, los cuales introduciremos parte de la muestra con agua destilada en concentraciones especificadas en el propio método de ensayo, tanto el peso de la muestra como la cantidad de agua destilada, para su posterior ensayo en el pH-metro, en el cual se medirá tanto el pH como la conductividad, figura 5.7.



Figura 5.7: Medición del pH y conductividad. Fuente propia

Para la obtención del pH de una muestra se seguirán los siguientes pasos:

- Se toma una muestra de 20 g de suelo en un tubo falcon
- Se añade a la muestra 50 ml de agua destilada
- Se agita la muestra durante 5 minutos
- Se dejan reposar las muestras durante 15 minutos tras haber sido agitada
- Se introduce el tubo falcón en el pH-metro para la obtención de los resultados

Este ensayo fue llevado a cabo por mí mismo en el laboratorio de la Universidad de Oviedo en el Campus de Mieres.

Con este ensayo obtenemos el pH de la muestra, de la misma manera podemos obtener la conductividad debido a que el instrumento utilizado, figura 5.7, consta de las dos sondas de medida. Estas sondas eran limpiadas del terreno que se pudiera adherir a la misma mediante agua destilada, una vez lavada la sonda se secaba y se insertaba en el tubo falcon el medidor de conductividad, de esta forma se obtenían ambas medidas. Con la medida del pH se obtiene la acidez o alcalinidad de una solución (figura 5.9) <sup>[5]</sup>, teniendo un rango de valores de 1 a 14, siendo el primero el valor más ácido y el último el valor más alcalino, con un valor neutro de 7, y con la de conductividad mediremos la presencia de sustancias, sales, los cuales son capaces de transmitir la energía eléctrica. Se tendrán elementos conductores, de los cuales el mayor exponente conocido hasta ahora es el grafeno hasta líquidos, como el agua desmineralizada que sería el entorno más aislante posible.





Figura 5.8: Tubo falcon y frasco lavador

Tras la medición del pH y la conductividad, la sonda medidora del pH-metro debía de ser limpiada con agua destilada mediante un frasco lavador, figura 5.8, posteriormente, los tubos falcon, figura 5.8, eran agrupados por número y código de muestra.

Los tubos falcon eran codificados por números y letras en la tapa del mismo, dicho proceso tenía la finalidad de, tras la realización del ensayo de obtención del pH y la conductividad, los datos obtenidos eran registrados con el mismo código que el tubo falcon, de esta manera se sabía los resultados de que tubo provenían y a que muestra pertenecían, por consiguiente, se sabía gracias a los mapas, figura 5.2, la localización de la muestra en el terreno.

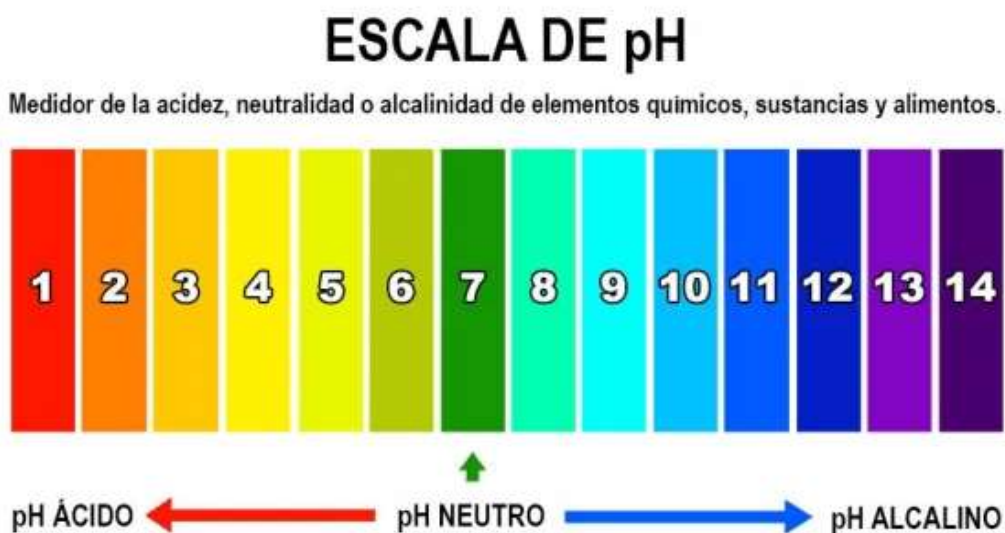


Figura 5.9: Escala de pH. <sup>[5]</sup>

### 5.3.3. Protocolo para la determinación de la materia orgánica y carbono orgánico

Para la realización del secado de muestras se hace uso de la mufla, figura 5.10. Se trata de una mufla que llega a temperaturas de hasta 1200 °C, necesitando de material refractario para su uso. En este caso fue necesario la utilización de crisoles de porcelana para realizar el secado de las muestras y eliminación de materia orgánica.



Figura 5.10: Secado y eliminación de materia orgánica de las muestras. Fuente propia

Para la determinación de la materia orgánica y del carbono orgánico se utiliza el método de ignición cuyo protocolo se indica a continuación, dispuesto por el siguiente manual: protocolo para la determinación de carbono orgánico y materia orgánica en suelos. (Método de ignición). Grupo de biotecnología y geoquímica ambiental.

- Primeramente, se secarán los crisoles de ensayo a 110° C en una estufa con circulación forzada de aire.
- Al día siguiente se sacan a un decantador de vidrio (mediante la utilización de pinzas) hasta que recuperen la temperatura ambiente.
- Una vez alcanzada la temperatura ambiente de los crisoles se pesan en ellos 10 g de suelo en una balanza de precisión y se introducen de nuevo en la estufa a 110° C durante 24 horas.
- Pasadas 24 horas se sacan de la estufa, se ponen en un desecador y una vez frías se pesan.
- Tal y como están se meten en la mufla a 450° C durante 12 horas.
- Finalmente se sacan de la mufla y se pesan los crisoles para determinar la cantidad de masa perdida durante el proceso.

$$\%M.O. = 100 \times \frac{(P2 - P3)}{P1}$$

Ecuación 5.1: Porcentaje de materia orgánica



Donde las variables corresponden a lo siguiente:

- P1: 10g de suelo pesado.
- P2: Peso del suelo una vez secado en la estufa y enfriado posteriormente.
- P3: Peso del suelo tras desecarlo en la mufla.

El porcentaje de carbono orgánico se puede determinar a partir de la materia orgánica mediante la siguiente expresión:

$$\%C.O. = \frac{\%M.O.}{1,724}$$

*Ecuación 5.2: Porcentaje de carbono orgánico a partir de la materia orgánica*

#### 5.3.4. Análisis químicos

Una vez realizada la preparación de las muestras en el laboratorio especializado, en este caso se ha elegido un laboratorio externo acreditado por la norma ISO 9002 (Eurofins Analytico Berneveld). Se ha empaquetado una cantidad de unos 100 gramos en los recipientes especificados en la figura 5.6, con su respectiva descripción y código, para posteriormente una vez recibidos los resultados estos puedan ser asignados al número de muestra correcto.

El objetivo del envío a un laboratorio externo acreditado es el determinar las concentraciones de los siguientes elementos y/o compuestos, mediante ICP-MS, para las 15 muestras:

- Metales, elementos potencialmente tóxicos: Sb, As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Sn, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Pb, Se, Tl, V, Zn
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs): Ac, Aci, Ace, Bac, BaPi, BbFla, BghiPi, BkFla, Cri, Dahan, Fne, Fla, Fu, In123Pi, Naf, Pi

Para las muestras con concentraciones elevadas de HAPs (9 de ellas), se ha pedido al laboratorio de Eurofins Analytico Berneveld una orden de análisis adicional de los siguientes compuestos orgánicos:

- Hidrocarburos monoaromáticos (BTEX): Bnc, Ebnc, To, MpXi/oXi
- Hidrocarburos del petróleo (TPHs C10-C40), totales y fraccionados.

#### 5.4. Estadística univariante y multivariante

Una vez recibidos los análisis de las muestras enviadas a laboratorio se debe realizar una interpretación de los resultados que nos permitirá evaluar el grado de contaminación. En primer lugar, será necesario estudiarlos estadísticamente, para ello utilizaremos en función de las variables requeridas la estadística univariada y multivariada.<sup>[7]</sup>

La estadística univariada hace alusión a aquellas técnicas que solo precisan de una sola variable, mientras que la multivariada se utilizan tres o más variables.

Dentro de la estadística univariada tenemos las medidas de tendencia central. Se caracterizan por ser valores típicos o representativos de un conjunto de datos. La totalidad de los datos reciben el nombre de población, no todos esos datos son estudiados, por eso se escogen de

entre la población una muestra, también llamada estadísticos, de los cuales se van a realizar los ensayos y pertinentes cálculos.

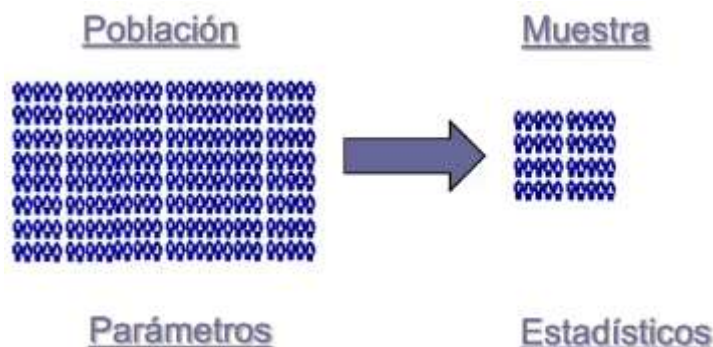


Figura 5.11: Descripción de población y muestra. Estadística univariante. [39]

## MEDIDAS DE TENDENCIA CENTRAL

Las medidas de tendencia central son medidas estadísticas que pretenden resumir en un solo valor a un conjunto de valores. Representan un centro en torno al cual se encuentran ubicados los conjuntos de datos.

### 5.4.1. Media aritmética

También llamada promedio o media es una de las tres medidas de tendencia central, supone el valor característico de una muestra de datos cuantitativos, se obtiene de la suma de todos sus valores dividida entre el total de datos.

$$X = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Ecuación 5.3: Media aritmética

Dentro de la ecuación nos encontramos con las variables siguientes. Tendremos “n” siendo el número de datos que tendremos, donde  $x_1, x_2, \dots, x_n$  serán los datos obtenidos.

Esta medida de tendencia central es muy sensible a los valores extremos, por lo que se deberán filtrar los resultados para desechar los mismos. Fácil de calcular mediante un único paso y no puede ser utilizada en variables de escala nominal. Las variables de escala nominal son aquellas cuyos números sirven como etiquetas, únicamente para identificar o clasificar un objeto, normalmente se trata de variables no numéricas.

### 5.4.2. Mediana

La mediana describe un punto de distribución en el cual deja por debajo al 50% de los datos y por encima al 50% de los datos restantes, no se puede tratar de porcentaje ya que se refiere a una puntuación directa.

Se trata de una medida de tendencia central que al igual que la media no puede ser usada en variables de escala nominal, cuenta con menor precisión que la media y tiene en cuenta todos los valores de la serie, no se ve afectada por valores extremos y puede ser utilizada en series asimétricas y simétricas, figura 5.12. Una serie es simétrica si al ser doblada su gráfica por el eje de simetría esta se superpone. El resultado de la mediana puede llegar a ser un valor que no se encuentre en la propia serie y puede ser calculado, aunque los datos estén incompletos.

En el caso de que la mediana y la media tengan valores parecidos esto podría ser un primer indicio de que la variable sigue una distribución normal, o campana de Gauss.

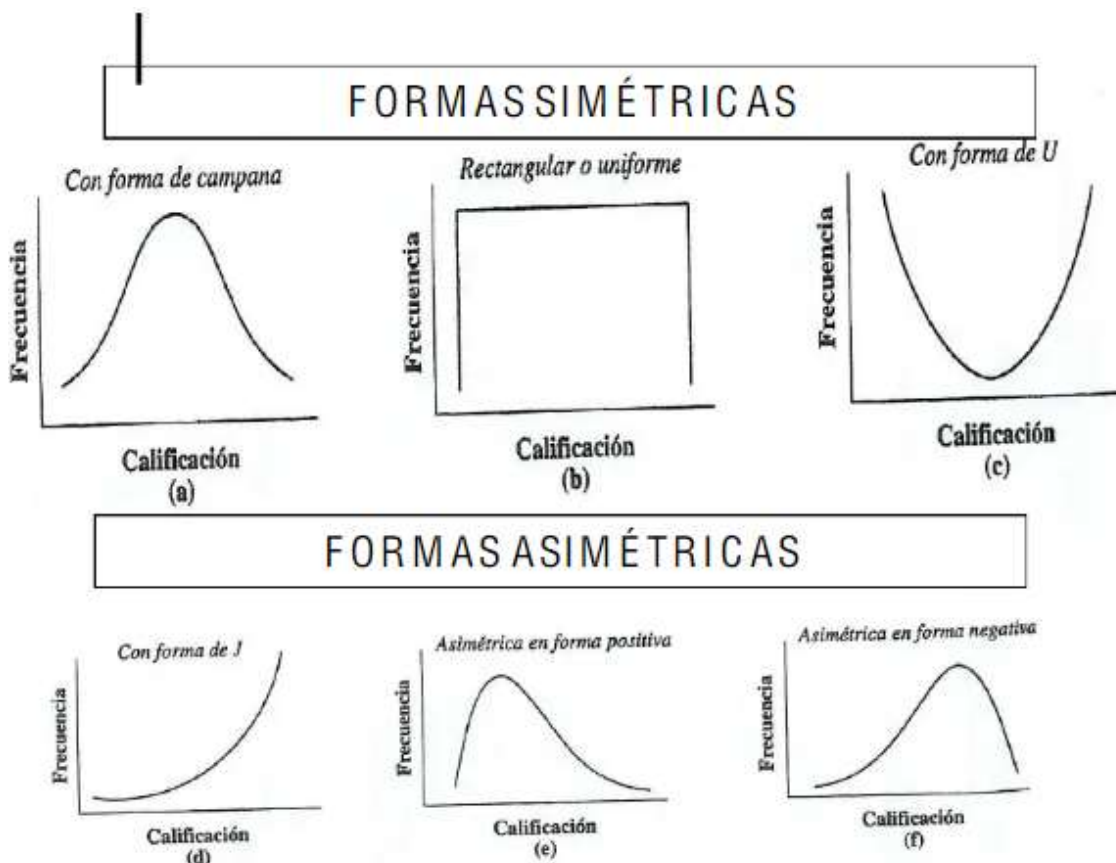


Figura 5.12: Series simétricas y asimétricas. [39]

### MEDIDAS DE DISPERSIÓN

Las medidas de dispersión son parámetros estadísticos que indican como se alejan los datos respecto de la media aritmética, nos sirven como medidas de indicar de variabilidad de los datos.

### 5.4.3. Curtosis

La curtosis o apuntamiento nos indica la disposición aplanada o escarpada de la curva o distribución. Indica la cantidad de datos que tenemos cercanos a la media. <sup>[1]</sup>

Las curvas se pueden clasificar en tres grupos según el signo de su curtosis, figura 5.13:

- Leptocúrtica: Cuando la curtosis es mayor que cero, los valores están muy concentrados en la media, siendo la curva muy apuntada.
- Mesocúrtica: Cuando la curtosis tiene un valor de cero, siguiendo una distribución normal.
- Platicúrtica: Cuando la curtosis tiene un valor menor que cero, los valores no se concentran en la media y presenta una distribución aplanada.

$$Curtosis = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^4}{n \times S_x^4} - 3$$

Ecuación 5.4: Ecuación de la curtosis

Siendo “x” la media y  $S_x$  la desviación típica, ecuación 5.4.

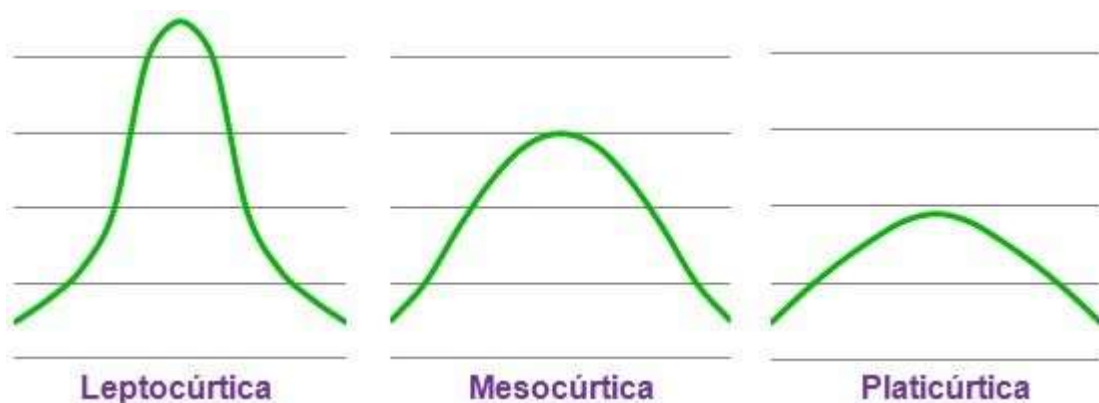


Figura 5.13: Tipos de curtosis. <sup>[38]</sup>

### 5.4.4. Desviación típica

La desviación típica mide la dispersión de los valores respecto de la media, mantiene la misma unidad que los valores de estudio.

$$S = \sqrt{\frac{\sum Xi^2}{n} - X^2}$$

Ecuación 5.5: Desviación típica

Siendo el producto a restar “X” dentro de la ecuación la media y los valores de estudio siendo  $X_i$ , teniendo en cuenta el número de datos representados por la variable n.

#### 5.4.5. Coeficiente de variación

El coeficiente de variación se define como el cociente entre la desviación típica y la media. Cuando el coeficiente está próximo a 0 significa que la desviación típica es muy pequeña, por lo que existe poca variabilidad en los datos, de forma contraria si el valor es cercano o superior a 1 significa que la serie de datos es muy dispersa (variable) y, por tanto, no sigue una distribución normal.

#### 5.4.6. Estadística multivariante

Las medidas de tendencia central no son suficientes para la descripción de un conjunto de datos, es por ello por lo que se utiliza la estadística multivariante.

##### 5.4.6.1. Estudio bivariado

En este apartado se estudiarán las posibles relaciones entre los contaminantes. Inicialmente se empleará una matriz de correlaciones bivariadas entre las distintas muestras, en ella se mostrará el coeficiente de correlación de Pearson entre las posibles parejas de elementos.

Se considerará una buena correlación aquellos pares de elementos que tengan un valor de correlación de Pearson superior a 0,8. El coeficiente de correlación de Pearson relaciona la presencia de dos elementos en el mismo terreno <sup>[19]</sup>, con coeficientes de correlación altos, mayor de 0,8, significa que si uno de los elementos está presente en el suelo con una determinada concentración es muy probable que el otro elemento también aparezca tras el estudio del suelo. Un valor de correlación de 0 significa que no hay relación entre ambos elementos, no se puede sacar una conclusión de que ambos contaminantes se relacionen en su presencia o ausencia mientras que valores negativos significa que cuando la concentración de un elemento aumenta, la de su comparativa disminuye.

La matriz usada en la estadística multivariante es conocida como matriz de correlaciones, la cual muestra el coeficiente de correlación de todas las parejas en el estudio.

##### 5.4.6.2. Análisis factorial

El análisis de componentes principales, ACP, pertenece al grupo de la estadística multivariante, desarrollado por Benzecri en 1980 y utilizado sobre todo para el tratamiento de grandes cantidades de datos.

Se ha empleado el método de análisis factorial cuyo objetivo radica en la concentración de la información obtenida en las variables originales en una serie más pequeña de valores llamados factores <sup>[12]</sup>. Los factores se ordenan en función del porcentaje de la variable explicada. Debido a esto, el primer factor será el más importante ya que es el que explica el mayor porcentaje de la varianza de los datos. Queda a criterio del propio autor la consideración de tantos factores como prefiera.

En estudios geoquímicos, para una interpretación de los datos más precisa se suele someter la matriz de datos a un proceso de rotación por el método de Varimax. La rotación de Varimax trata de que los factores tengan unas pocas saturaciones altas y muchas casi nulas en las variables, esto provoca que tengamos correlaciones altas con un número pequeño de variables. Esta es la que se ha utilizado en el trabajo.



Los resultados del análisis factorial son buenos si la matriz de correlaciones bivariadas muestra niveles de correlación altos.

Es deseable que para la obtención de un análisis de componentes principales fiable se cumplan las siguientes condiciones <sup>[22]</sup>:

- Continuidad en la variable.
- El número de elementos deberá ser mayor que el número de variables.

Posteriormente se debe de calcular el número de factores que se desea utilizar para el análisis. Se trata de girar los ejes de referencia de los factores en el origen hasta que se consiga que se redistribuya la varianza de los primeros factores a los últimos, de esta manera una variable que tenga elevado peso en uno de los factores no tendrá una alta influencia en el resto.

#### 5.4.6.3. *Análisis cluster*

El análisis cluster es un conjunto de técnicas multivariantes utilizado para la clasificación de un grupo de datos homogéneo.

En el análisis cluster los grupos son desconocidos en un primer momento y son los que se quieren determinar con el análisis. Dado un conjunto de individuos, de “N” elementos caracterizados por la información de “n” variables, se pretende clasificarlos de manera que los individuos que pertenecen a un grupo, cluster, sean lo más similares posibles entre ellos.

Para la formación de estos grupos se utilizan distintos métodos:

- El método jerárquico otorga, como su nombre indica, jerarquía a las divisiones. Esta división jerárquica es representada mediante los dendrogramas, dentro de los cuales es posible la distinción de subgrupos unidos en función de sus similitudes. Es la que se ha utilizado en este trabajo al ser la más utilizada en los estudios geoquímicos.
- El método no jerárquico define un número “k” de grupos en los que van a ser divididos los objetos.

### 5.5. Estimación geoestadística

El análisis espacial de los datos nos aporta gran cantidad de información a los estudios medioambientales. Se busca la creación de mapas temáticos que representen de una manera más visual la distribución de las variables de estudio. <sup>[4]</sup>

Por un lado, tendremos la toma de datos, parte del estudio que conoceremos, y por otro lado nos encontramos con los métodos de análisis numéricos empleados, dentro de los cuales nos encontraremos entre los más conocidos el krigado y la interpolación IDW (Inverse Distance Weighting, o Inverso de la Distancia Ponderado), siendo el primero el más habitual y la segunda la utilizada para este estudio.

El krigado es el método de estimación geoestadística que proporciona el valor más probable de una variable espacial en un punto, se trata de un estimador lineal insesgado y óptimo.

En este caso no es posible la realización del krigado debido al bajo número de muestras de las que se dispone para realizar la estimación, no recomendable para el krigado, y a la ausencia de





normalidad en los mismos debido a la presencia de valores extremos. Como sustitución se realizará la interpolación IDW.

La interpolación IDW estima valores desconocidos al especificar la distancia de búsqueda, en este caso la distancia de buffer será de 5 metros para los mapas.

La interpolación funciona de la siguiente manera. La estimación comienza con los valores conocidos, en este caso los valores extraídos de las muestras analizadas y posteriormente estima el resto de los valores mediante interpolación. Esto se consigue gracias a una compleja formulación matemática en la que el método asume que los valores cercanos están más relacionados que los lejanos. Funciona mejor con bajo número de muestras y tiene dos principales diferencias respecto al krigeado: La primera, que este método no requiere de normalidad en la muestra. Y la segunda, que fuerza a la interpolación a mantener el dato en los puntos conocidos.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Estadística univariante

Dentro de este apartado se expondrán los resultados estadísticos de las muestras tras las realizaciones de los estudios indicados anteriormente. De igual manera, en las tablas siguientes se destacan en rojo los valores máximos de cada elemento que superan los niveles genéricos de referencia para su uso de suelo, dicho valores han sido descritos en las tablas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4. Los valores se han marcado considerando el uso de suelo en el que se encuentra la muestra, especificado en la figura 5.2.

Tal y como se comentó en la sección 5.3.4, tanto para los hidrocarburos del petróleo como para los hidrocarburos monoaromáticos se han analizado un total de 9 muestras en vez de las 15 realizadas en el proyecto. Esto es debido a que se han elegido las 9 muestras con mayores opciones de encontrar estos elementos en las muestras de acuerdo a los resultados de HAPs, con el fin de focalizar el estudio de estos contaminantes en un número menor de muestras y abaratar costes.

En primer lugar, en la tabla 6.1 se muestran los valores relativos a los hidrocarburos totales del petróleo (TPH). Los niveles genéricos de referencia son 50 mg/kg independientemente del uso de suelo, y se puede apreciar que se superan en la suma total de TPH (C10-C40). Si bien esto sólo ha ocurrido en la muestra 23. Atendiendo a los resultados por fraccionamiento, vemos que las altas concentraciones se encuentran entre las fracciones de hidrocarburos más pesados de la fracción del diésel (los llamados DRO, C16-C35), correspondientes a los más persistentes en el medioambiente, al tener cadenas de carbono más largas.

Estadísticos Hidrocarburos del petróleo							
	C10-C12	C12-C16	C16-C21	C21-C30	C30-C35	C35-C40	C10-C40
Media	4,330	7,844	25,560	61,440	26,611	8,890	126,440
Mediana	3,000	5,000	12,000	35,000	15,000	6,000	69,000
Desv. Desviación	2,646	5,037	35,854	86,354	31,735	5,754	160,425
Asimetría	1,620	1,605	2,862	2,914	2,838	1,653	2,887
C. Variación	0,611	0,642	1,403	1,406	1,193	0,647	1,269
Curtosis	0,735	1,111	8,382	8,620	8,258	0,955	8,498
Mínimo	3,000	5,000	6,000	16,000	9,500	6,000	38,000
Máximo	9,000	18,000	120,000	290,000	110,000	20,000	550,000

Tabla 6.1: Estadísticos de hidrocarburos del petróleo

Se puede observar en los hidrocarburos derivados del petróleo los elementos C10-C12, C12-C16 y C35-C40 tienen unos valores de media y mediana semejantes en comparación con el resto, esto significa que tenemos en esos contaminantes una distribución normal. Esto se puede observar de igual manera con la curtosis, la cual en estos contaminantes ronda el valor 0, lo que

significa que sigue una distribución normal, un poco apuntada alrededor de la media debido a los valores positivos de la curtosis.

La presencia de TPHs en la muestra 23 puede deberse a diversas fuentes, entre las que nos encontramos los propios combustibles. Dentro del ámbito de estudio de la zona nos encontramos con una industria química, la cual también puede ser emisora de TPHs como por ejemplo en la fabricación de plaguicidas que contienen TPHs como solventes, fungicidas, herbicidas, detergentes, jabones, tintes o aceites, siendo estos últimos unos de los productos fabricados en la industria local.<sup>[41]</sup>

En el caso de los hidrocarburos monoaromáticos (BTEX, Tabla 6.2), observamos niveles muy bajos tanto en mínimos como en máximos. Algunos compuestos, como benceno, etilbenceno u o-xileno, encontramos todas las muestras por debajo del límite de detección. De aquí se puede concluir directamente que no existe afección por BTEX en los suelos de la parroquia de Trubia, tabla 6.2.

Estadísticos Hidrocarburos monoaromáticos					
	Benceno	Etilbenceno	Tolueno	m,p-Xileno	o-Xileno
Media	0,05	0,05	0,066	0,071	0,05
Mediana	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Desv. Desviación	0	0	0,05	0,063	0
C. Variación	0	0	0,758	0,887	0
Mínimo	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Máximo	0,05	0,05	0,2	0,24	0,05
Asimetría	-	-	3	3	-
Curtosis	-	-	9	9	-

Tabla 6.2: Estadísticos de hidrocarburos monoaromáticos

Dentro de los hidrocarburos monoaromáticos, tenemos unas medias y medianas similares para todos ellos, lo que significa que tendremos una distribución normal, de igual manera el coeficiente de variación nos describe la poca variabilidad de los datos atendiendo a sus valores iguales a 0 o cercanos al mismo.

Como resultados en los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs, Tabla 6.3), tendremos unas medias y medianas similares en la mayoría de los contaminantes, en este caso atendiendo a la curtosis tendremos distribuciones muy apuntadas entorno a la media, debido a los valores altos de la misma. De igual manera se encuentran coeficientes de variación superiores a 1 en todos los contaminantes, lo que supone una gran variabilidad de los datos y que estos no siguen una distribución normal, siendo el elemento más destacado en este ámbito el acenafteno con una curtosis de 11,306 y un coeficiente de variación de 1,6.

Los mayores valores del coeficiente de variación, y por tanto mayor variabilidad en los datos, se obtienen para benzo(a)pireno y benzo(b)fluoranteno, algo lógico siendo estos dos los únicos compuestos que superan alguna vez el NGR.



Estadísticos Hidrocarburos aromáticos policíclicos HAP								
	Media	Mediana	Desv. Desviación	Asimetría	C. Variación	Curtosis	Mínimo	Máximo
Acenafteno	0,145	0,060	0,232	3,228	1,600	11,306	0,014	0,940
Acenaftileno	0,069	0,048	0,064	1,383	0,928	1,309	0,010	0,220
Antraceno	0,282	0,150	0,306	2,084	1,085	5,273	0,033	1,200
Benzo(a)antraceno	2,180	1,100	2,728	2,693	1,251	8,361	0,170	11,000
Benzo(a)pireno	2,092	0,930	2,985	2,943	1,427	9,652	0,170	12,000
Benzo(b)fluoranteno	3,700	1,700	4,960	2,841	1,341	9,140	0,290	20,000
Benzo(ghi)perileno	1,340	0,620	1,788	2,705	1,334	8,203	0,130	7,100
Benzo(k)fluoranteno	1,166	0,530	1,610	2,918	1,381	9,554	0,094	6,500
Criseno	2,634	1,300	3,207	2,683	1,218	8,345	0,190	13,000
Dibenzo(ah)antraceno	0,403	0,200	0,496	2,653	1,231	8,116	0,035	2,000
Fenantreno	1,714	1,000	2,102	2,786	1,226	9,005	0,140	8,600
Fluoranteno	3,374	2,000	4,172	2,770	1,237	8,842	0,230	17,000
Fluoreno	0,147	0,084	0,206	3,041	1,401	10,345	0,014	0,840
Indeno(123cd)pireno	1,198	0,580	1,578	2,721	1,317	8,344	0,110	6,300
Naftaleno	0,240	0,130	0,303	2,197	1,263	4,454	0,017	1,100
Pireno	2,726	1,500	3,448	2,786	1,265	8,893	0,200	14,000

Tabla 6.3: Estadísticos de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Dentro de los elementos potencialmente tóxicos analizados tenemos resultados variados (Tabla 6.4). Primeramente, se muestra en rojo las concentraciones de distintos elementos que superan los NGR, en función de los valores genéricos de referencia para cada uso de suelo. En el caso del arsénico, el plomo, y el mercurio, vemos un coeficiente de variación muy elevado, lo que supondría ausencia de normalidad. Se ha comprobado que al menos una vez As, Pb y Hg superan las 10 veces el valor genérico de referencia correspondiente, siendo todos estos valores pertenecientes a la muestra 7, ubicada en el parque de Cataluña (uso recreativo). Se puede concluir que se trata de un único dato anómalo (valor extremo), cuya explicación podría venir a que el parque artificial ha sido construido utilizando suelo no local, previsiblemente con residuos o escombros. En este punto, sería interesante observar al microscopio dicha muestra para ver si se aprecian restos de metales.

Por otro lado, en cada una de las muestras recogidas se han encontrado metales que superan los NGR, pero nunca de manera tan agravante como la anterior muestra 7. Tenemos como ejemplo la muestra 4, la cual supera los valores genéricos de referencia en arsénico, berilio y vanadio para un uso de "otros usos". Como otro ejemplo se tiene la muestra 9 con un uso de suelo de "otros usos" con cobalto, manganeso y vanadio superior a los niveles de referencia. Por parte de los metales los elementos que superan el nivel de referencia en alguna de las muestras en función del uso de suelo de las mismas son los siguientes: arsénico, berilio, cobalto, plomo y vanadio.

En relación a los estadísticos se tienen unas medias parecidas en las medianas como por ejemplo en el selenio en comparación con otras muy dispares como el arsénico. Esto nos indica en el caso de la primera una distribución normal del contaminante mientras que en la segunda tendremos distribuciones fuera de la normalidad.

Tendremos elementos como el cromo con curtosis negativas, esto significa una distribución aplanada del contaminante, mientras que por ejemplo el molibdeno nos encontramos con una curtosis de 15, lo que nos indica un apuntamiento muy elevado entorno a la media.

Estadísticos metales, elementos potencialmente tóxicos								
	Media	Mediana	Desviación estándar	Asimetría	C. Variación	Curtosis	Mínimo	Máximo
Sb	4,353	2,000	9,031	3,872	2,075	14,998	2,000	37,000
As	87,533	33,000	208,495	3,851	2,382	14,882	15,000	840,000
Ba	96,266	96,000	38,549	1,945	0,400	5,126	52,000	210,000
Be	1,553	1,500	0,542	0,837	0,349	0,104	1,000	2,700
Cd	0,857	0,430	1,535	3,858	1,791	14,919	0,400	6,400
Co	16,313	16,000	7,721	0,781	0,473	0,726	5,000	34,000
Cu	29,266	24,000	13,864	0,625	0,474	-0,883	10,000	53,000
Cr	25,200	24,000	9,267	0,120	0,368	-1,515	12,000	39,000
Sn	5,786	5,000	1,933	2,400	0,334	4,546	5,000	11,000
Mn	1058,000	1000,000	504,680	0,547	0,477	0,634	310,000	2200,000
Hg	1,766	0,240	5,875	3,870	3,327	14,985	0,100	23,000
Mo	1,540	1,500	0,154	3,873	0,100	15,000	1,500	2,100
Ni	26,353	27,000	8,869	-0,755	0,337	0,205	6,300	37,000
Pb	215,800	52,000	578,062	3,839	2,679	14,810	21,000	2300,000
Se	2,053	2,000	0,206	3,873	0,100	15,000	2,000	2,800
V	44,600	42,000	19,156	0,337	0,430	-1,034	15,000	79,000
Zn	152,666	150,000	71,265	0,810	0,467	0,469	53,000	310,000

Tabla 6.4: Estadísticos de resultados de metales, elementos potencialmente tóxicos

Con todo ello, se puede decir que los mayores contaminantes en la zona de estudio son los PAHs, con distribuciones más suaves y regulares, y los metales pesados, con concentraciones más puntuales. Será en estos dos tipos de contaminantes en los que se centrará el estudio:



## 6.2. Estadística multivariante

Una vez realizados los estudios se exponen los resultados del estudio multivariante, el cual nos permitirá explorar los orígenes de los contaminantes, así como sus asociaciones.

### 6.2.1. Resultados bivariados

En este apartado se expondrán los datos de las correlaciones entre los distintos elementos con el fin de explicar la relación entre los mismos. Se han realizado dos análisis:

En la tabla 6.5 se ve la correlación entre los metales, elementos potencialmente tóxicos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos de las 15 muestras recogidas en campo.

En la siguiente tabla, 6.6, se puede observar la relación entre los BTEX, HAPs y metales, elementos potencialmente tóxicos. Este análisis se ha realizado únicamente de las 9 muestras analizadas por hidrocarburos monoaromáticos.



Correlaciones entre metales, elementos potencialmente tóxicos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos																		
	Sb	As	Ba	Be	Cd	Co	Cu	Cr	Sn	Mn	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	V	Zn	SUM_PAHs
Sb	1																	
As	0,998	1																
Ba	0,020	0,016	1															
Be	-0,030	0,010	-0,132	1														
Cd	0,999	0,998	0,043	-0,022	1													
Co	0,023	0,075	-0,106	,733	0,025	1												
Cu	0,474	0,469	0,701	-0,276	0,495	-0,184	1											
Cr	0,260	0,297	-0,065	0,821	0,281	0,644	-0,050	1										
Sn	0,605	0,596	0,669	-0,231	0,617	-0,116	0,690	0,023	1									
Mn	0,240	0,284	-0,046	0,753	0,239	0,936	-0,028	0,700	0,031	1								
Hg	1,000	0,998	0,029	-0,034	0,999	0,025	0,480	0,258	0,612	0,242	1							
Mo	-0,072	-0,046	0,099	0,024	-0,045	0,168	0,134	0,054	-0,113	-0,032	-0,071	1						
Ni	0,050	0,096	0,046	0,828	0,072	0,720	0,013	0,849	-0,046	0,675	0,052	0,270	1					
Pb	0,997	0,997	0,085	-0,028	0,999	0,030	0,517	0,271	0,650	0,246	0,998	-0,051	0,069	1				
Se	1,000	0,998	0,020	-0,027	0,999	0,025	0,474	0,263	0,603	0,242	1,000	-0,071	0,051	0,997	1			
V	0,017	0,058	-0,141	0,884	0,030	0,785	-0,241	0,925	-0,146	0,812	0,015	-0,038	0,791	0,024	0,020	1		
Zn	0,610	0,626	0,485	0,149	0,640	0,158	0,784	0,397	0,575	0,263	0,613	0,455	0,428	0,650	0,611	0,149	1	
SUM_PAHs	0,091	0,105	-0,012	-0,192	0,087	0,375	-0,046	0,022	0,155	0,318	0,102	0,061	0,037	0,099	0,091	0,095	-0,029	1

Tabla 6.5: Correlaciones entre metales, elementos potencialmente tóxicos e hidrocarburos aromáticos policíclicos



Estudio de afección de suelos por contaminantes orgánicos e inorgánicos en la industrializada parroquia de Trubia (Oviedo, Asturias)



Correlaciones entre BTEX, HAPs y metales, elementos potencialmente tóxicos																																																		
	Sb	As	Ba	Be	Cd	Co	Cu	Cr	Sn	Mn	Hg	Mo	Ni	Ag	Pb	Se	Ti	V	Zn	Ac	Aci	Ace	Bac	BaPI	BpFla	BghiPI	BkFla	Cri	Dahan	Fne	Fla	Fu	In123PI	Naf	PI	Bnc	Ebnc	To	XISum	MpXI	oXI									
Sb	1																																																	
As	0,999	1																																																
Ba	-0,001	-0,008	1																																															
Be	0,124	0,149	-0,273	1																																														
Cd	0,999	0,999	0,024	0,141	1																																													
Co	0,060	0,094	-0,231	0,585	0,065	1																																												
Cu	0,600	0,600	0,731	0,001	0,626	-0,174	1																																											
Cr	0,422	0,443	-0,079	0,775	0,445	0,490	0,279	1																																										
Sn	0,577	0,569	0,754	-0,231	0,590	-0,158	0,899	0,111	1																																									
Mn	0,433	0,457	-0,148	0,572	0,435	0,888	0,075	0,630	0,146	1																																								
Hg	1	0,999	0,005	0,121	0,999	0,063	0,604	0,421	0,584	0,437	1																																							
Mo	-0,126	-0,098	0,088	0,243	-0,099	0,296	0,127	0,124	-0,205	0,009	-0,127	1																																						
Ni	0,091	0,125	-0,100	0,865	0,121	0,571	0,192	0,774	-0,101	0,475	0,091	0,515	1																																					
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Pb	0,998	0,997	0,063	0,123	0,999	0,061	0,649	0,434	0,623	0,435	0,998	-0,108	0,106	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Se	1	0,999	-0,002	0,128	0,999	0,063	0,599	0,425	0,576	0,436	1	-0,125	0,094	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
V	0,132	0,157	-0,146	0,767	0,150	0,695	-0,007	0,909	-0,067	0,734	0,133	0,045	0,728	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Zn	0,631	0,646	0,426	0,452	0,662	0,181	0,834	0,596	0,575	0,341	0,631	0,455	0,588	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ac	-0,101	-0,085	-0,249	-0,078	-0,115	0,665	-0,413	0,061	-0,133	0,598	-0,094	-0,168	-0,044	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Aci	0,674	0,671	-0,088	-0,409	0,667	-0,258	0,393	-0,093	0,377	-0,098	0,673	0,073	-0,191	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ace	0,086	0,101	-0,256	-0,228	0,070	0,565	-0,280	-0,025	-0,016	0,533	0,093	-0,109	-0,112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Bac	0,030	0,049	-0,090	-0,022	0,023	0,743	-0,224	0,167	0,018	0,710	0,037	-0,040	0,032	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
BaPI	-0,040	-0,022	-0,115	-0,010	-0,048	0,734	-0,288	0,150	-0,032	0,691	-0,033	-0,092	0,021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
BpFla	-0,017	0,002	-0,085	-0,010	-0,024	0,744	-0,250	0,165	-0,002	0,702	-0,009	-0,060	0,033	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
BghiPI	-0,076	-0,060	-0,025	-0,040	-0,084	0,71	-0,245	0,115	0,024	0,667	-0,068	-0,111	-0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
BkFla	-0,031	-0,013	-0,104	-0,008	-0,039	0,742	-0,272	0,160	-0,022	0,696	-0,024	-0,069	0,031	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Cri	0,011	0,030	-0,094	-0,003	0,005	0,759	-0,238	0,179	-0,011	0,71	0,018	0,002	0,051	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Dahan	0,013	0,031	-0,076	-0,010	0,006	0,741	-0,232	0,171	0,015	0,714	0,020	-0,064	0,025	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Fne	-0,042	-0,025	-0,165	-0,097	-0,053	0,694	-0,313	0,072	-0,057	0,625	-0,035	-0,057	-0,020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Fla	-0,010	0,009	-0,113	-0,036	-0,017	0,740	-0,256	0,143	-0,018	0,682	-0,003	-0,017	0,036	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Fu	-0,085	-0,070	-0,286	-0,133	-0,101	0,632	-0,425	0,014	-0,147	0,555	-0,079	-0,148	-0,078	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
In123PI	-0,062	-0,046	-0,041	-0,033	-0,069	0,717	-0,249	0,125	0,017	0,676	-0,054	-0,102	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Naf	-0,018	-0,009	-0,446	-0,316	-0,041	0,356	-0,431	-0,164	-0,171	0,287	-0,014	-0,214	-0,189	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
PI	-0,025	-0,006	-0,110	-0,027	-0,032	0,744	-0,264	0,144	-0,027	0,682	-0,018	-0,015	0,042	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Bnc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ebnc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
To	-0,120	-0,127	-0,387	-0,448	-0,138	-0,443	-0,235	-0,521	-0,205	-0,539	-0,121	-0,125	-0,268	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
XISum	-0,120	-0,127	-0,387	-0,448	-0,138	-0,443	-0,235	-0,521	-0,205	-0,539	-0,121	-0,125	-0,268	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
MpXI	-0,120	-0,127	-0,387	-0,448	-0,138	-0,443	-0,235	-0,521	-0,205	-0,539	-0,121	-0,125	-0,268	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
oXI	-0,120	-0,127	-0,387	-0,448	-0,138	-0,443	-0,235	-0,521	-0,205	-0,539	-0,121	-0,125	-0,268	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 6.6: Correlaciones entre BTEX,



Los valores en las tablas representados con un guion se tratan de valores que no pueden ser calculados debido a que por lo menos una de las dos variables es constante. Los valores indicados en rojo son aquellos datos con buenas correlaciones entre ellos, como se indicó anteriormente, valores superiores a 0,8.

Se puede observar cómo los HAPs tienen muy buena correlación entre ellos, lo que significa que si en un suelo tenemos uno de ellos es muy probable que se encuentren los restantes.

De igual manera tenemos algunos metales, elementos potencialmente tóxicos que se relacionan, como puede ser el cadmio con el antimonio y el arsénico o el plomo con el antimonio. La química de Sb y As está muy ligada al tratarse ambos de metaloides de similares características. Por otro lado, la unión de estos elementos con el plomo suele ser común en zonas con fábricas debido a los procesos industriales <sup>[40]</sup>

Por otro lado, tenemos los HAPs los cuales no correlacionan con los metales, elementos potencialmente tóxicos. Esto da una primera evidencia del cierto grado de independencia entre los HAPs y los elementos potencialmente tóxicos.

### 6.2.2. Análisis factorial

Antes de realizar el análisis factorial es necesario fijarse en la relación entre las variables. Como se había mencionado anteriormente, valores de correlación de Pearson mayores de 0,8 se consideran como elementos con buena correlación, siendo el valor 1 el más alto.

Varianza total explicada									
Componente	Autovalores iniciales			cargas al cuadrado			cargas al cuadrado		
	Total	% de varianza	% acumulado	Total	% de varianza	% acumulado	Total	% de varianza	% acumulado
1	7,504	41,687	41,687	7,504	41,687	41,687	6,770	37,613	37,613
2	4,993	27,737	69,424	4,993	27,737	69,424	5,026	27,924	65,537
3	2,117	11,762	81,186	2,117	11,762	81,186	2,568	14,264	79,801
4	1,291	7,172	88,358	1,291	7,172	88,358	1,356	7,531	87,332
5	1,143	6,353	94,711	1,143	6,353	94,711	1,328	7,378	94,711

Tabla 6.7: Autovalores de correlaciones y porcentaje de varianza explicada

Se puede observar como con 5 factores se consigue explicar un 94,711% de la varianza, mientras que los restantes componentes explican un porcentaje muy reducido de la misma, hasta llegar a la componente 13 donde se alcanza el 100% de la varianza explicada.

Componente	Autovalores iniciales		
	Total	% de varianza	% acumulado
1	7,504	41,687	41,687
2	4,993	27,737	69,424
3	2,117	11,762	81,186
4	1,291	7,172	88,358
5	1,143	6,353	94,711
6	0,386	2,142	96,853
7	0,269	1,497	98,350
8	0,151	0,837	99,187
9	0,085	0,474	99,661
10	0,042	0,234	99,895
11	0,018	0,099	99,994
12	0,001	0,005	99,999
13	9,574E-05	0,001	100,000
14	3,731E-05	0,000	100,000
15	2,996E-16	1,664E-15	100,000
16	1,640E-16	9,113E-16	100,000
17	-1,561E-16	-8,674E-16	100,000
18	-6,860E-16	-3,811E-15	100,000

Tabla 6.8: Tabla de la varianza total explicada

Así, los resultados del análisis de componentes principales se muestran en la tabla 6.9.

En cuanto a los parámetros de calidad del análisis, en primer lugar, tenemos una comunalidad superior al 95% para la mayoría de las variables. Lo que significa que estamos utilizando el total de la información disponible para cada elemento<sup>[8]</sup>. Lo que certifica un análisis fiable. No ha sido posible obtener un estadístico KMO debido a los pocos datos de los que dispone la matriz. Se trata de un estadístico que nos indica si se pueden factorizar las variables de forma eficiente y, por tanto, obtener un mejor análisis.



Matriz de componente rotado						
	Componente					Comunalidad
	1	2	3	4	5	
Antimonio (Sb)	<b>0,993</b>	0,043	0,097	-0,014	0,023	0,999
Selenio (Se)	<b>0,993</b>	0,046	0,097	-0,013	0,023	0,998
Mercurio (Hg)	<b>0,992</b>	0,043	0,106	-0,013	0,034	0,947
Cadmio (Cd)	<b>0,990</b>	0,056	0,122	0,012	0,013	0,958
Arsénico (As)	<b>0,990</b>	0,089	0,095	0,009	0,038	0,999
Plomo (Pb)	<b>0,984</b>	0,055	0,162	0,000	0,030	0,913
Vanadio (V)	-0,012	<b>0,960</b>	-0,098	-0,092	0,027	0,872
Berilio (Be)	-0,058	<b>0,942</b>	-0,125	-0,022	-0,225	0,887
Cromo (Cr)	0,231	<b>0,906</b>	-0,010	0,036	-0,109	0,882
Níquel (Ni)	0,008	<b>0,895</b>	0,103	0,264	-0,062	0,904
Manganeso (Mn)	0,191	<b>0,865</b>	0,005	-0,078	0,336	0,999
Cobalto (Co)	-0,018	<b>0,851</b>	-0,079	0,102	0,415	0,962
Bario (Ba)	-0,080	-0,041	<b>0,969</b>	0,019	-0,001	0,885
Cobre (Cu)	<b>0,414</b>	-0,141	<b>0,799</b>	0,190	-0,073	0,999
Estaño (Sn)	<b>0,537</b>	-0,099	<b>0,734</b>	-0,162	0,136	0,999
Zinc (Zn)	<b>0,560</b>	0,261	<b>0,571</b>	0,495	-0,115	0,940
Molibdeno (Mo)	-0,070	0,047	0,051	<b>0,975</b>	0,053	0,966
SUMA_PAHs	0,070	0,050	0,002	0,031	<b>0,965</b>	0,940
<b>Var. Explicada Acumulad (%)</b>	41,687	69,424	81,186	88,358	94,711	

Tabla 6.9: Matriz de componentes rotada

- Factor 1: Formado por Sb, Se, Hg, Cd, As, Pb. Este factor explica un 41,687% de la varianza teniendo el mayor peso entre todas. Esto es especialmente grave al tratarse de los elementos más contaminantes<sup>[24]</sup> que hemos descrito en apartados anteriores, al no estar vinculado a ninguno de los elementos con concentraciones más normales, como Cr o Mn, se desvela el carácter antropogénico de los mismos. Existe también una parte de otros elementos tóxicos, como Cu o Zn, asociada a este factor, si bien la mayor parte está explicada en el factor 3.
- Factor 2: Formado por V, Be, Cr, Ni y Mn. Este factor explica el 27,737% de la varianza. Todos estos elementos aparecen generalmente con concentraciones bajas y no suponen un riesgo para la salud o el medioambiente en Trubia<sup>[11]</sup>. De ellos podemos decir que el vanadio, aunque se encuentra en la corteza terrestre en un 0,2% también puede tener origen antropogénico derivado de industria del acero, por otro lado, el berilio se considera peligroso debido a su absorción por vías respiratorias y la piel pudiendo producir cáncer. El cromo es un elemento muy abundante en la corteza terrestre pero también usado en industrias metalúrgicas. El níquel por su parte también es usado en la industria metalúrgica aleado con hierro para proporcionar resistencia a la corrosión, puede provocar cáncer. El manganeso se utiliza como prevención de la corrosión, puede provocar intoxicación.

- Factor 3: Formado por Ba, Cu, Sn, Zn. Este factor explica el 11,762% de la varianza. Ba y Sn también aparecen en concentraciones comunes, revelando un factor de génesis distinta al anterior pero igualmente natural. El bario se encuentra en la corteza terrestre en aproximadamente un 0,04%, se utiliza en gran medida para la fabricación de aleaciones para piezas de níquel-bario del sistema de encendido de automóviles y en la fabricación de vidrio y cerámica entre otros. El cobre se utiliza en mayor medida en la industria eléctrica, para ser más exactos un 75% de su uso recae en el sector eléctrico. El estaño se utiliza en la industria farmacéutica y cosmética por su resistencia a la corrosión para el recubrimiento protector de otros metales, es una sustancia irritante y puede provocar insuficiencia pulmonar mediante inhalación. Por último, el zinc se encuentra en la naturaleza en un 0,02%, utilizado para el recubrimiento de otros metales debido a su resistencia a la corrosión. Puede provocar intoxicación por inhalación <sup>[10]</sup>.
- Factor 4: Formado únicamente por el molibdeno y que explica el 7,172% de la varianza. Utilizado en aplicaciones de alta presión y a alta temperatura como pigmentos y catalizadores.
- Factor 5: Formado por los hidrocarburos aromáticos policíclicos y que explica el 6,353% de la varianza. Lo más interesante de este factor radica en que no se relaciona con ninguno de los otros grupos, ni el de los metales contaminantes (Factor 1), ni los elementos más naturales (Factor 2, 3) lo cual revela que los HAPs tienen un origen distinto al de los metales pesados.

Como conclusión se puede extraer la existencia de 4 grandes grupos de elementos, sin tener en cuenta el factor 4 que consta de un solo elemento, que explica el 87,539% de la varianza.

### 6.2.3. Análisis clúster

Recapitulando, hemos visto que existe contaminación tanto por elementos potencialmente tóxicos como por HAPs. Sin embargo, el análisis estadístico nos ha revelado una total independencia entre estos dos tipos de contaminantes. La consecuencia directa de esto es que probablemente cada tipo de contaminante tenga un origen diferente.

Dentro de este apartado se ha realizado un agrupamiento jerárquico de las muestras utilizando el algoritmo de Ward <sup>[9]</sup>, lo que nos permite ver no ya el grado de similitud entre elementos, como el ACP, sino entre las muestras. De este modo, se puede introducir la componente geográfica de las mismas como variable de estudio adicional y ver si existen similitud entre muestras por proximidad, geología, geomorfología, altitud u otros factores.

Para confirmar esta hipótesis, se ha realizado dos análisis clúster jerárquicos aglomerativos de las muestras de suelo (casos), de acuerdo al método de Ward, tomando las distancias euclídeas al cuadrado como medida de asociación o similitud entre los grupos formados. Dichos análisis son:

- Análisis 1: El primer análisis se ha realizado para las concentraciones de metales
- Análisis 2: El segundo análisis se realizó para los hidrocarburos aromáticos policíclicos una vez observada su independencia de los metales, con el fin de ubicar con mayor precisión los mismos.

Con los dendrogramas podemos observar la agrupación de las muestras y la relación entre ellas en función de los contaminantes encontrados en las mismas. Se organizan los datos en subcategorías que se van dividiendo hasta llegar al nivel de detalle deseado.

En el caso del clúster del análisis 1, relativo a los metales (Figure 6.1), se pueden observar 3 grupos principales de muestras al realizar un corte a una distancia re-escalada de 10.

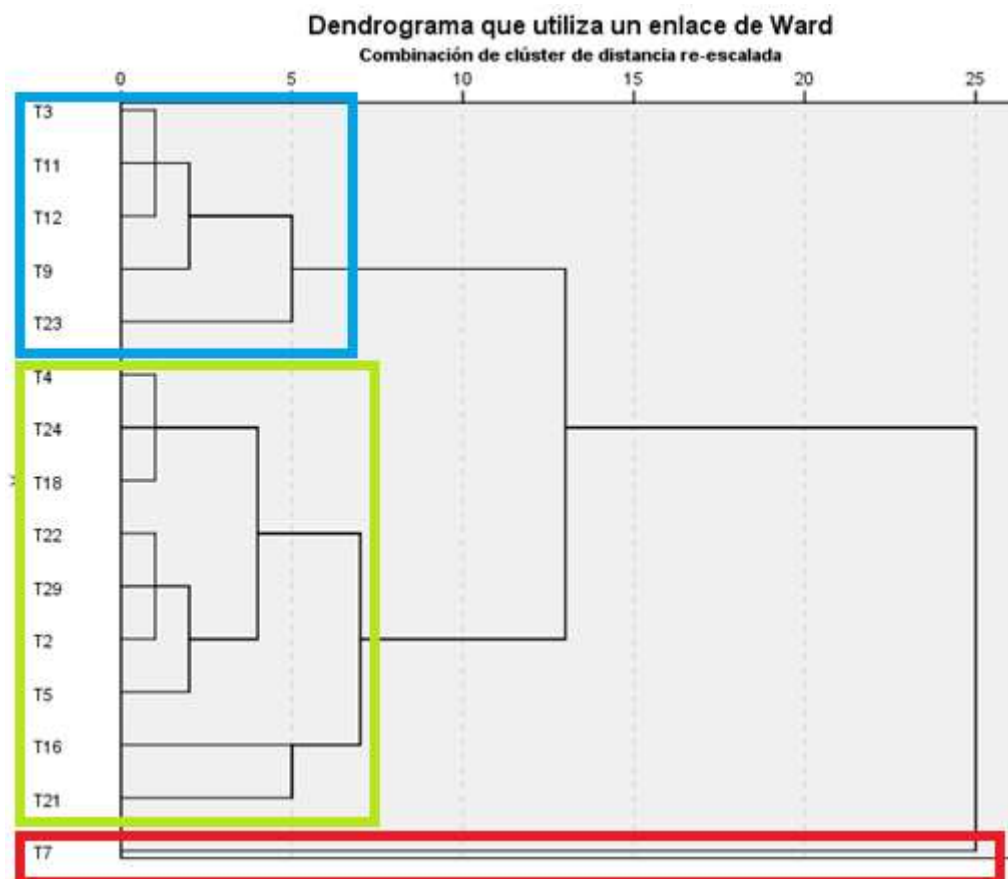


Figura 6.1: Dendrograma combinación de clúster metales potencialmente tóxicos. Fuente propia

Para una mejor representación espacial, se han representado dichos clústeres sobre un mapa, como se puede observar en la figura 6.2. El dendrograma agrupa las muestras obtenidas en campo en función de su afinidad con los contaminantes encontrados en las mismas.

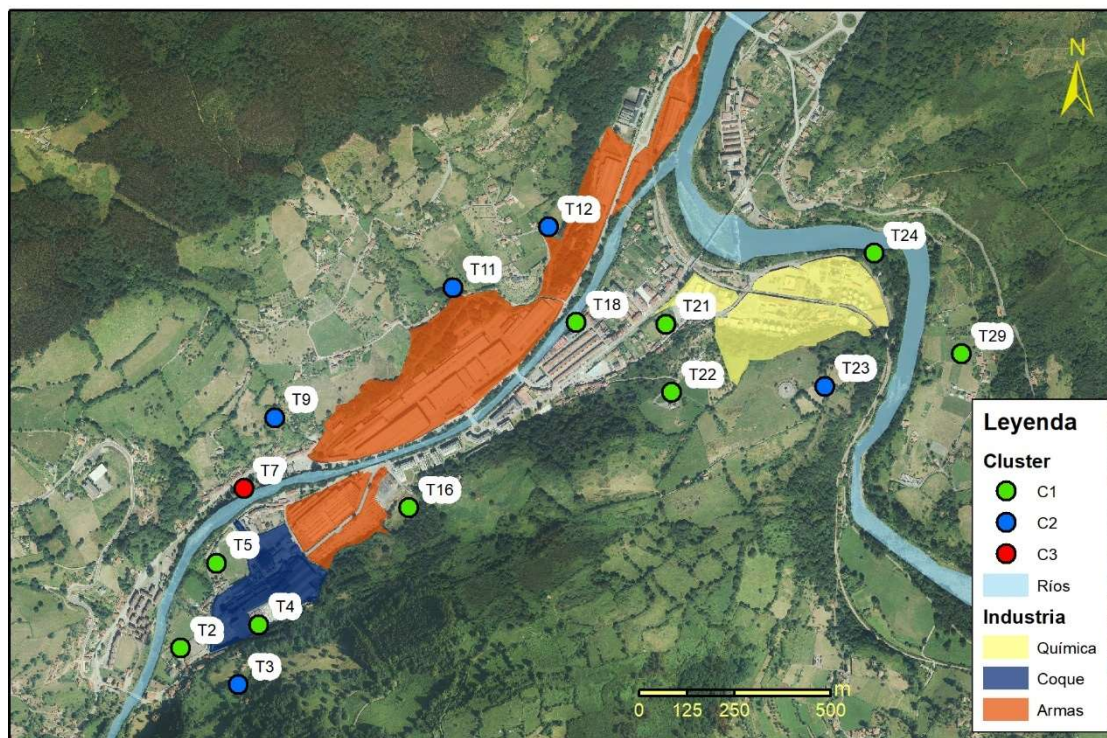


Figura 6.2: Representación de los clústeres extraídos del análisis. Fuente propia

Primeramente y lo que más va a llamar la atención se centra en la muestra 7, descrita en las anteriores secciones, que forma un grupo ella sola (C3) muy alejada de los demás. Esto es debido a que se trata de un vertido puntual. La muestra se ubica tal y como se mencionó anteriormente en el parque de Cataluña. Y se corresponde a un vertido no controlado en las obras de relleno del parque, debido a que este se encuentra en la ribera del río y fue necesario de relleno en el terreno para su realización. Cabría realizar un estudio mineralógico para ahondar en los orígenes de dicha muestra.

Además, se puede observar cómo los elementos del primer clúster (C1) se concentran cercanos al núcleo urbano y a la industria de coque y química mientras que los elementos del segundo clúster (C2) se encuentran en zonas elevadas, en la periferia del núcleo urbano. Se ha recogido en los estadillos de campo que estas muestras en zonas más elevadas (C2), pese a que tienen concentraciones de inorgánicos parecidas, como se verá en los mapas geoestadísticos más adelante, cuentan con un suelo más natural y menos removido que las áreas urbanas, por lo que se ha comprobado que la matriz natural del suelo (elementos como V, Ni, Sn, correspondientes a las componentes principales 2 y 3) está más presentes en ellas y de ahí el agrupamiento. Esto vendría a reflejar la deposición atmosférica de los elementos inorgánicos: Los contaminantes se encuentran igualmente distribuidos en suelos naturales o urbanos.

El segundo análisis se refiere a la contaminación por HAPs. Se puede observar la distribución y agrupación de las muestras con estos contaminantes en las figuras 6.3 y 6.4. Lo más destacable se observa en una agrupación de muestras con altas concentraciones de HAPs en el entorno de la industria química (C2), con un punto extremo en la muestra número 23 (C3), del mismo modo a lo visto con la muestra 7 para los metales. Sin embargo, en este caso, dado la ubicación de la muestra, en una ladera orientada hacia las chimeneas de la industria, se estima que las

concentraciones anómalas se HAPs podrían deberse a una acumulación a lo largo del tiempo de los compuestos, y no a un vertido puntual <sup>[28]</sup>. Por último, cabe destacar que el grupo mayoritario de muestras, relativas al C1, presentan concentraciones bajas de todos los PAHs y en su mayoría se encuentran alejados de la industria química.

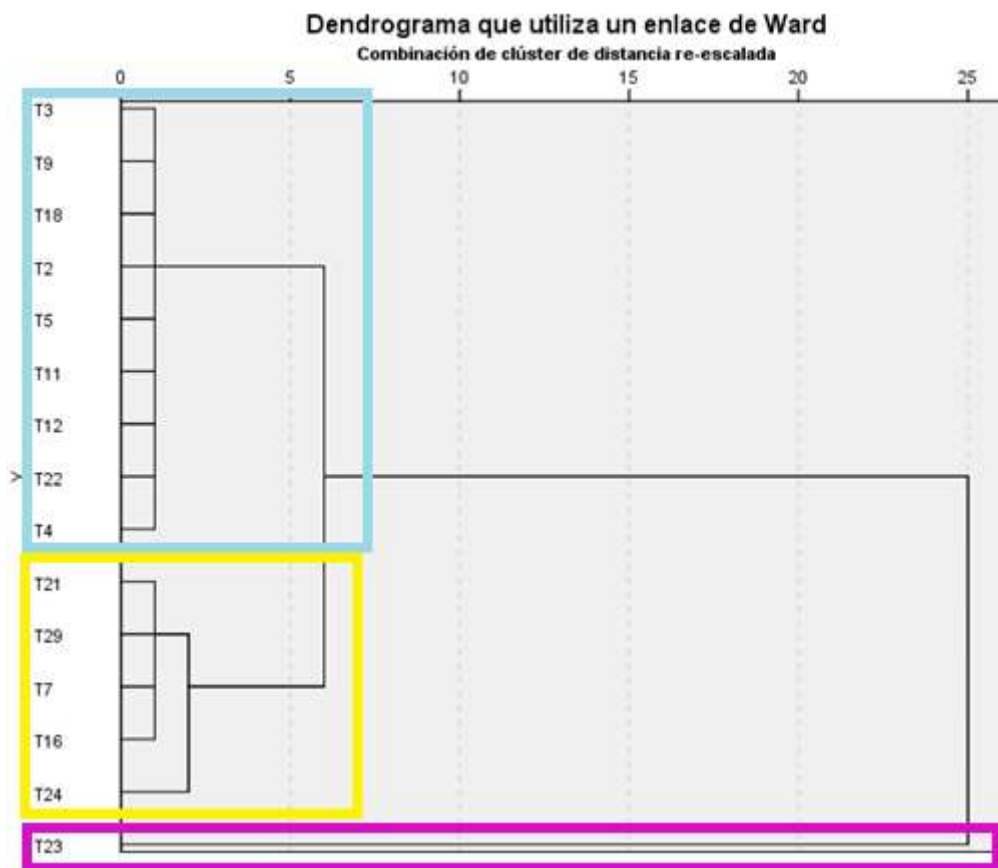


Figura 6.3: Dendrograma análisis clúster de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Fuente propia

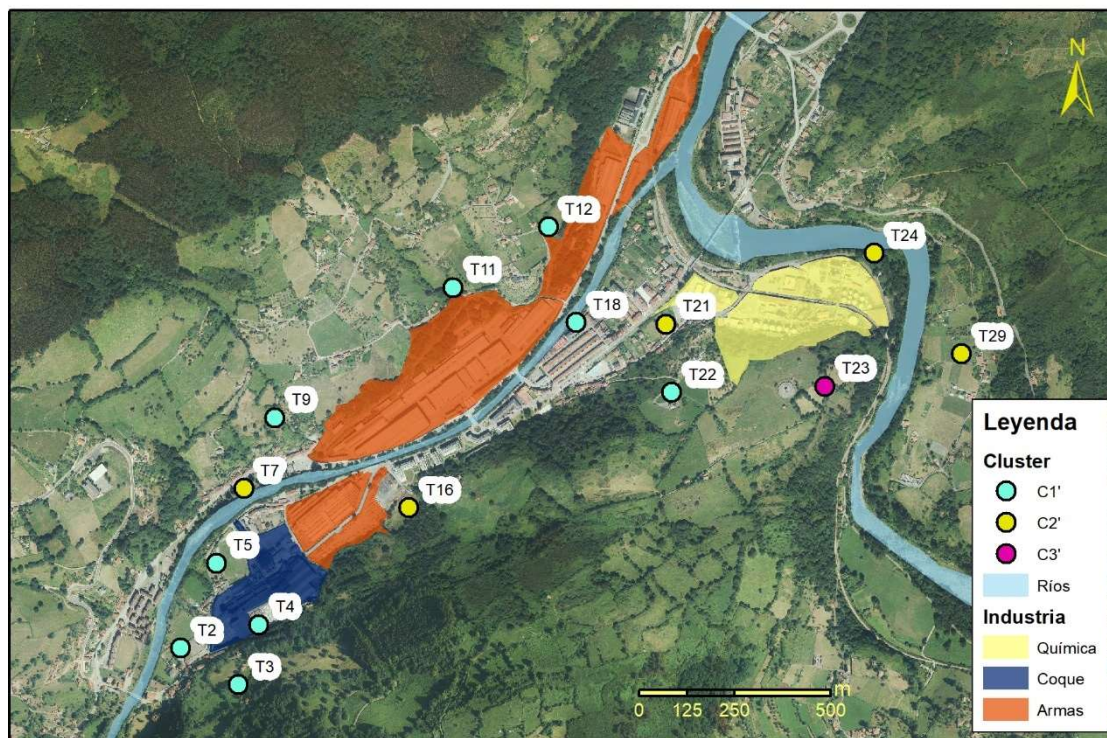


Figura 6.4: Representación de los clústeres extraídos del análisis HAPs. Fuente propia

### 6.3. Resultados de pH, conductividad y materia orgánica

Dentro de los ensayos realizados a las 15 muestras del estudio se ha realizado el análisis del pH y conductividad de las muestras. El pH nos indica la acidez o alcalinidad de una solución, siendo un valor de 7 un pH neutro. El rango óptimo por el cual se realiza un crecimiento normal de la vegetación se sitúa en pHs de entre 5,5-6,8.

Por otro lado, se tiene la conductividad, la cual nos da una idea de las sales solubles en la muestra.

En la tabla 6.10 se pueden observar los resultados relativos a los ensayos edafológicos. En general, se observan rangos de pH más tirando a ácidos que a alcalinos. Especialmente preocupante resulta la muestra T23, relativa a la muestra anómala por PAHs. Además, con excepción de la muestra T24, los resultados revelan mayor acidez en las muestras próximas a la química que en el resto de las industrias. Esto puede deberse al uso de productos ácidos, que se utilizan en los procesos industriales dentro de la misma, como se ha observado en otros estudios sobre hidrocarburos totales del petróleo. Si bien, éstos bajos pH no parecen afectar a la materia orgánica, pues mantiene unos valores muy estables entorno al 6-14% de contenido para todas las muestras. En casos extremos, el pH ácido de un suelo se podría corregir mediante la aplicación de enmiendas, aportando productos carbonatados como calcio o magnesio.

La muestra anómala relativa a metales pesados, T7, sí que parece mostrar valores normales. Al igual que el resto de los metales, lo que revelaría que éstos, pese a las altas concentraciones, no están amenazando la salud edafológica del suelo.



Muestra	pH	Cond ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	%MO	%OC
T2	7,77	130,8	9,41	5,46
T3	7,06	319,8	10,94	6,34
T4	7,63	767	10,77	6,24
T5	6,92	220,7	6,72	3,90
T7	6,84	360,8	12,56	7,28
T9	4,97	184,1	9,51	5,52
T11	5,89	359,9	12,94	7,51
T12	6,36	246,6	10,10	5,86
T16	6,67	518,1	13,25	7,69
T18	6,38	279,5	3,42	1,98
T21	6,16	294	8,89	5,16
T22	6,9	204,9	7,08	4,11
T23	4,89	205	13,90	8,06
T24	8,09	165	6,08	3,53
T29	5,92	169,7	7,94	4,61

Tabla 6.10: Resultados del pH y conductividad de las muestras

Atendiendo a máximos alcanzados, tenemos muestras con alta conductividad como la muestra número 4. Esto es debido a los elementos que encontramos en ella. La muestra 4 se ubica en un uso de suelo de “otros usos”, con los consiguientes niveles de referencia indicados en las tablas descritas en puntos anteriores. En esta muestra tendremos unos altos niveles muy por encima de los niveles de referencia para el berilio, en menor medida estará sobrepasado el nivel del arsénico y del vanadio y como valor límite estaría la plata la cual nos encontramos que tiene una concentración igual al nivel genérico de referencia. La existencia de dichos elementos hace que la conductividad de la muestra sea elevada. <sup>[23]</sup>

## 6.4. Geoestadística

### 6.4.1. Estimación geoestadística

Mediante la estimación geoestadística realizaremos un análisis de la distribución de los contaminantes, mediante la creación de mapas cartográficos que representen de la forma más fiable la distribución de los contaminantes en la zona de estudio.

En los siguientes mapas, se ha decidido representar la distribución espacial para la suma de HAPs y también para los metales con más altas concentraciones del factor 1 descritos en el ACP: As, Cd, Hg, Pb, y también Co, que, aunque no pertenece al factor sí que se observaron varias veces concentraciones sobre el NGR.

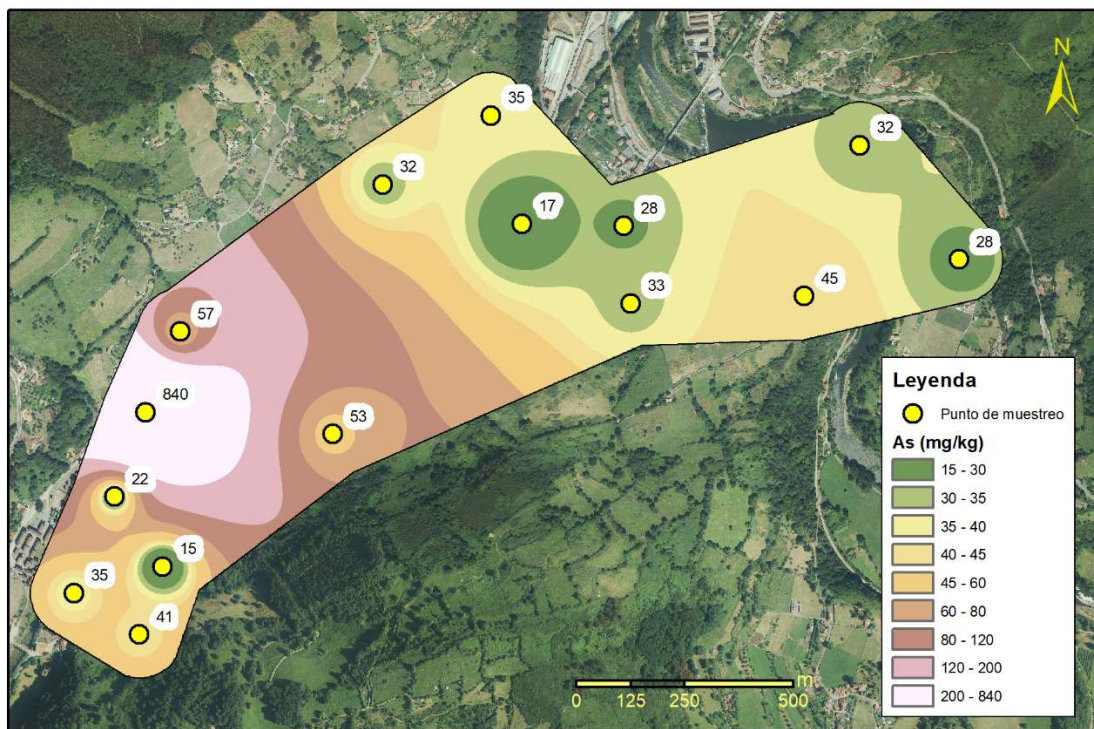


Figura 6.5: Representación gráfica de la distribución de contaminantes-As. Fuente propia

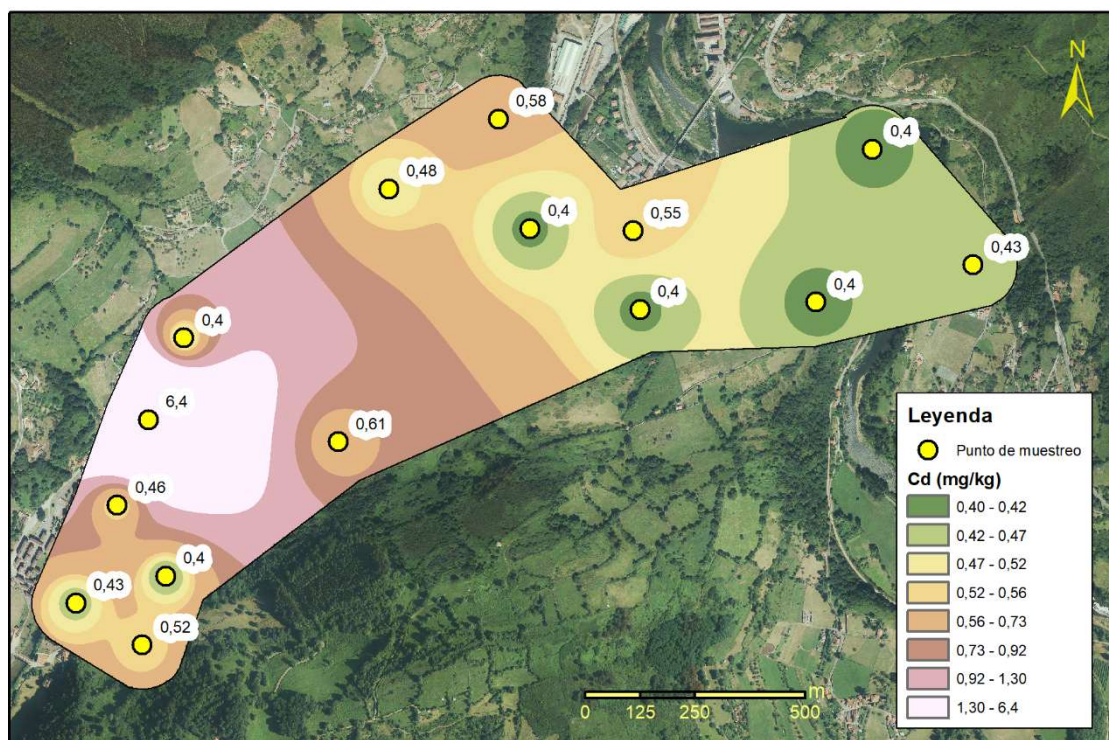


Figura 6.6: Representación gráfica de la distribución de contaminantes-Cd. Fuente propia

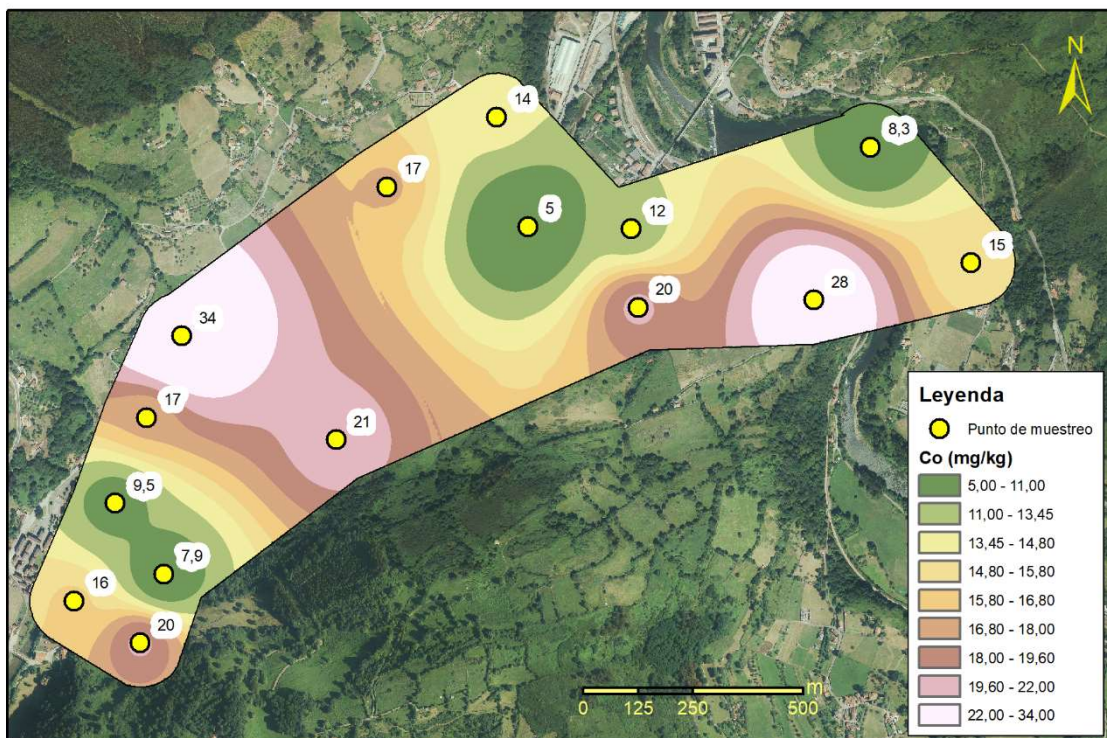


Figura 6.7: Representación gráfica de la distribución de contaminantes-Co. Fuente propia

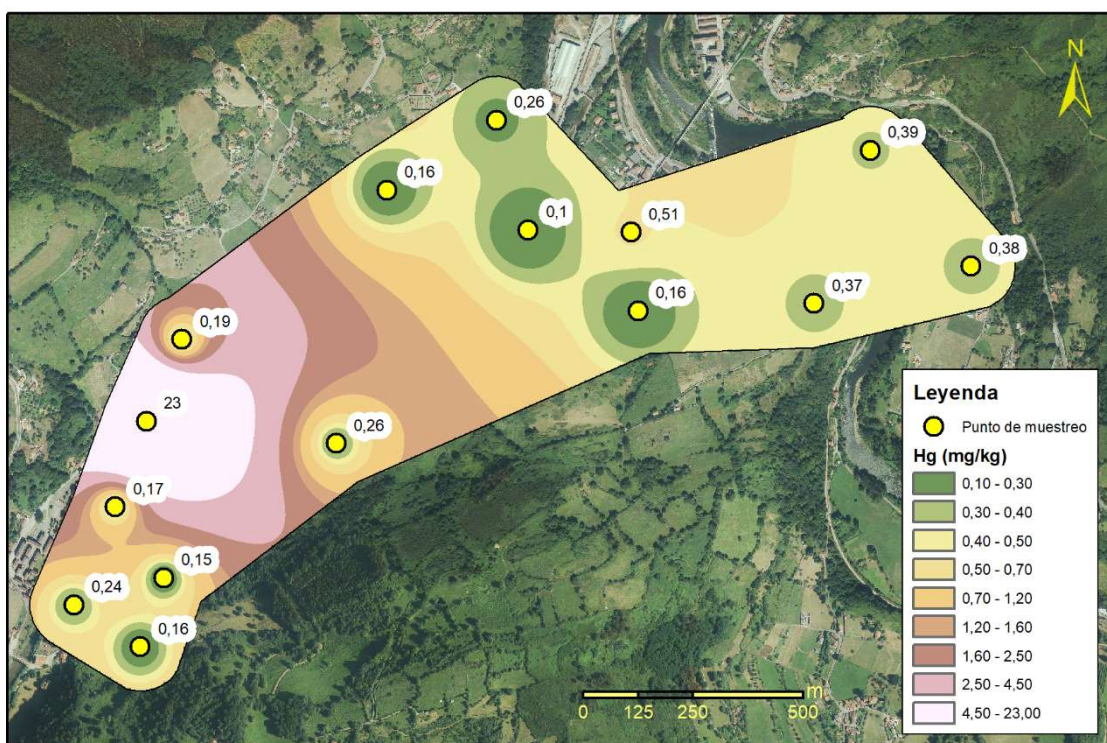


Figura 6.8: Representación gráfica de la distribución de contaminantes-Hg. Fuente propia

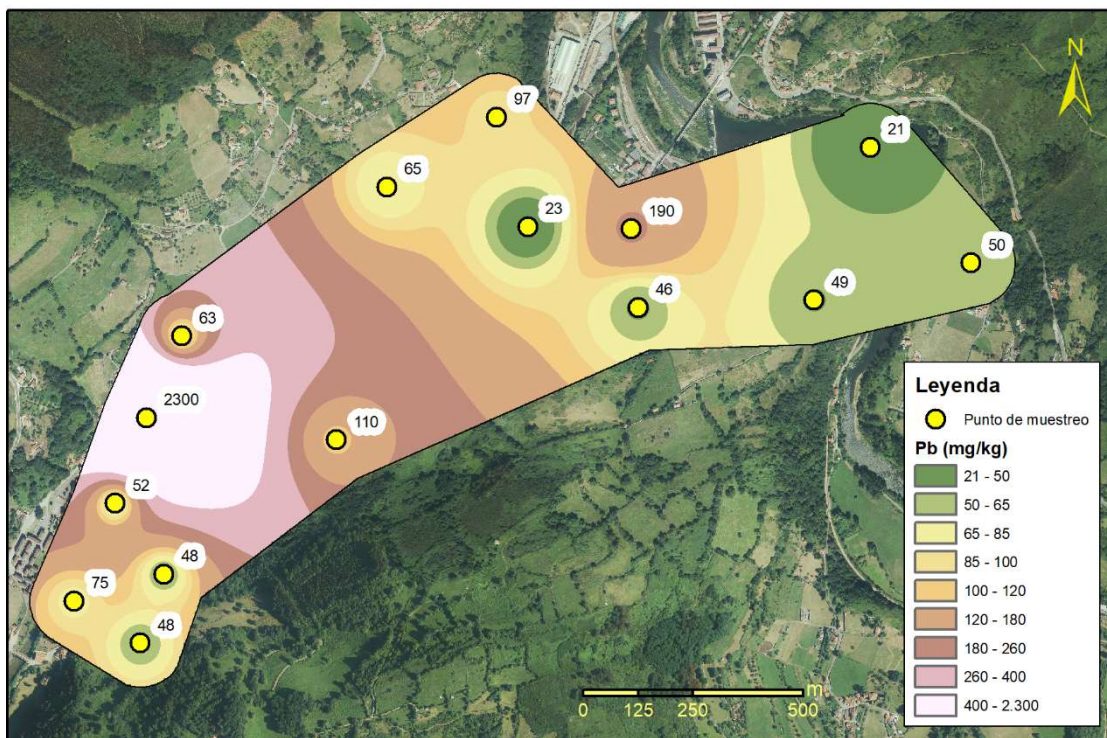


Figura 6.9: Representación gráfica de la distribución de contaminantes-Pb. Fuente propia

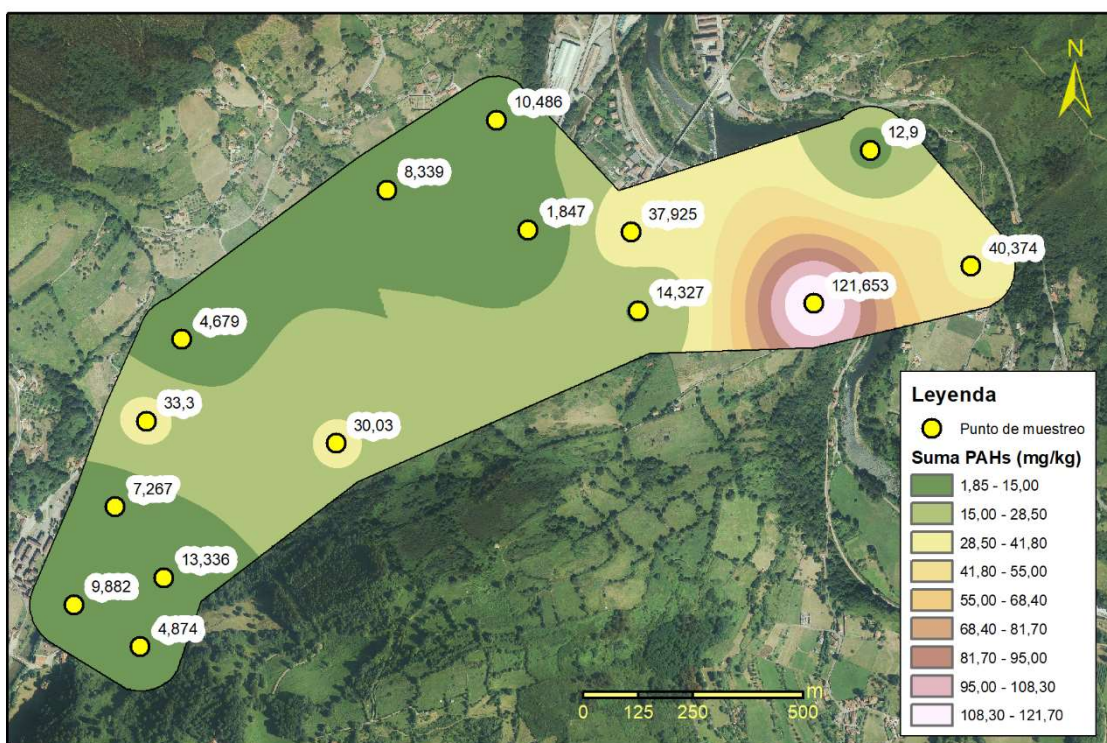


Figura 6.10: Representación gráfica de la distribución de contaminantes-Suma PAHs. Fuente propia



Dentro de los mapas de metales, se observa que, excepto Co, todos ellos tienen una distribución muy similar. La mayor concentración corresponde a la muestra 7, muestra la cual se estima de un vertido local no comparable al resto de muestras obtenidas.

Como se esperaba las concentraciones de metales son más acuciadas en el entorno de las industrias de armas y de carbón de coque, así como los hidrocarburos aromáticos policíclicos se concentran en mayor medida en la zona de la industria química.

## 7. Conclusiones

Este estudio busca estudiar contaminantes PAHs y elementos inorgánicos en los suelos de la localidad de Trubia, un lugar que cuenta con tres industrias activas, industria de armas, industria de carbón de coque e industria química. Dichas industrias se encuentran en la periferia de la población rodeando a la misma, lo que supone un aliciente de estudio de posibles contaminantes emitidos por las mismas y que hayan podido influir a la parroquia de Trubia desde los inicios de la producción.

Los resultados de las 15 muestras de suelo tomadas arrojan concentraciones elevadas de hidrocarburos aromáticos policíclicos, así como de metales, con concentraciones puntuales elevadas de hidrocarburos totales del petróleo.

Las principales conclusiones de las concentraciones de los elementos que superan los niveles genéricos de referencia, siendo metales: arsénico, berilio vanadio, plomo, mercurio, manganeso y cobalto, hidrocarburos totales del petróleo los siguientes: C16-C21, C21-C30, C30-C35, C10-C40, siendo las cadenas más largas y persistentes en el medioambiente e hidrocarburos aromáticos policíclicos siendo estos: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(ah)antraceno, indeno(123cd)pireno y naftaleno.

Teniendo en cuenta los resultados se concluye que los BTEX encontrados no suponen un peligro para la salud humana y que los hidrocarburos totales del petróleo se superan puntualmente, lo que ha supuesto la posibilidad de centrar el estudio en los metales y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Una vez sabido donde centrar el estudio se han realizado tanto las correlaciones bivariadas como los análisis de componentes principales. Dentro de las correlaciones bivariadas se concluye la buena correlación entre ciertos metales como el mercurio y el arsénico, así como la total independencia de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, de igual manera se puede observar la independencia de los BTEX del resto de elementos.

Por otro lado, el análisis factorial nos ha señalado el grupo de elementos más contaminantes y más naturales, y ha revelado el distanciamiento nuevamente entre metales y PAHs, siendo estos últimos explicados en el último factor sin correlación alguna con los anteriores. Esto nos lleva a la realización del análisis cluster, con el fin de visualizar de mejor manera la distribución de los contaminantes y poder distinguir su origen.

Se ha observado en los dendrogramas la afinidad de ciertas muestras en relación a sus contaminantes y como las altas concentraciones de metales se encuentran en un vertido puntual, y luego distribuidos de manera aproximadamente uniforme en el resto de la localidad. Mientras que las muestras con elevadas concentraciones por PAHs se encuentran en el núcleo urbano. Dados estos resultados se decide de la realización de un segundo cluster donde se evidencia el foco de emisión de los PAHs en el entorno de la industria química.

Por último, los niveles de pH se observan más ácidos en la cercanía de la industria química, lo que supone un resultado esperado debido a que elementos de fabricación de la industria química como puedan ser los aceites, son sustancias con pH ácido, <7. Por otro lado, los niveles de conductividad más altos son debidos a muestras con altas concentraciones de metales, relacionada con muestras de la periferia.

En cuanto a las recomendaciones, si bien la huella por deposición de EPTs y PAHs no presenta una verdadera amenaza para los suelos, sí se ha constatado que llega a ellos por deposición



atmosférica. Por lo que se recomienda realizar un estudio de calidad en el aire en la zona para ver si éste puede ser nocivo para el ser humano. También se recomienda la monitorización anual de las muestras a lo largo del tiempo, teniendo en cuenta que actualmente no revierte peligrosidad para la salud humana. De igual manera, y teniendo en cuenta que cada vez los niveles están siendo más estrictos se debería de realizar campañas de estudio temporales con el fin de evitar posibles vertidos o emisiones descontroladas.

## 8. Referencias bibliográficas

1. Universo fórmulas. [sede Web]. Estadística descriptiva: curtosis. [acceso julio 2020]. Disponible en: <https://www.universoformulas.com/estadistica/descriptiva/curtosis/>.
2. Muchnik, D. El Riachuelo, la contaminación imparables y más de 5 millones de personas en riesgo. Infobae. [Diario digital] 2019. [acceso julio 2019]. Disponible en: <https://www.infobae.com/opinion/2019/02/07/el-riachuelo-la-contaminacion-imparable-y-mas-de-5-millones-de-personas-en-riesgo/>.
3. Durán Ramírez, X. Karachay, el lago más contaminado y nocivo del mundo. Iagua. [sede Web]. 2018. [acceso julio 2020]. Disponible en: <https://www.iagua.es/blogs/xavi-duran-ramirez/karachay-lago-mas-contaminado-y-nocivo-mundo>.
4. Chica-Olmo, M. La geoestadística como herramienta de análisis de datos de inventario forestal. Actas de la I reunión de inventario y teledetección forestal. 2005. [sede web] [acceso julio 2020]. Cuad. Soc. Esp. Cienc. For. 19: 47-55. Disponible en: <https://documat.unirioja.es/descarga/articulo/2981942.pdf>.
5. Mantenimiento de Instrumentación Industrial Bizakaia. [sede Web]. Medidas con analizadores de proceso: sonda pH. 2010. [acceso junio 2020]. Disponible en: <https://miiblog.wordpress.com/2018/03/27/medidas-con-analizadores-de-proceso-sonda-ph/>.
6. Gobierno del Principado de Asturias. [sede electrónica]. Asturias: Consejería de fomento, ordenación del territorio y medio ambiente; 2014 BOPA: Boletín Nº 91 del lunes 21 de abril de 2014. Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se establecen los Niveles Genéricos de Referencia para metales pesados en Suelos del Principado de Asturias. [sede web] [acceso junio de 2020]. Disponible en: <https://sede.asturias.es/portal/site/Asturias/menuitem.1003733838db7342ebc4e191100000f7/?vgnnextoid=d7d79d16b61ee010VgnVCM1000000100007fRCRD&fecha=21/04/2014&refArticulo=2014-06617&i18n.http.lang=es>.
7. Prof. Chiner, E. Introducción a la estadística descriptiva. Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante. [sede Web] [acceso junio 2020]. Disponible en: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/19380/3/Tema%203-Estad%C3%ADstica.pdf>
8. Francesc Carmona. Un ejemplo de ACP paso a paso. Universitat de Barcelona. [sede Web]. Enero 2014. [acceso agosto 2020]. Disponible en: <http://www.ub.edu/stat/docencia/Mates/ejemploACP.PDF>





9. Román D, Bryan A. Descripción metodológica del análisis Clúster utilizando el algoritmo de Ward. Repositorio Institucional de la Universidad Nacional Agraria La Molina [sede Web] 2017. [acceso agosto 2020] Disponible en: <http://repositorio.lamolina.edu.pe/handle/UNALM/3384#:~:text=El%20algoritmo%20de%20Ward%20es,proximidad%20entre%20cl%C3%BAsteres%20durante%20el>.
10. Nordberg G. Enciclopedia de la salud y seguridad en el trabajo. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. [sede Web]. Volumen II. Parte IX: Productos químicos. Capítulo 63: Metales: propiedades químicas y toxicidad. [acceso agosto 2020] Disponible en: <https://www.insst.es/documents/94886/162520/Cap%C3%ADtulo+63.+Metales+propiedades+qu%C3%ADmicas+y+toxicidad>.
11. Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible de la Junta de Andalucía. [sede Web] Técnicas de Prevención de la Generación de suelos contaminados. Tomo I. Capítulo 3: Sustancias que Confieren a los Residuos el Carácter de Peligrosos. [acceso agosto 2020] Disponible en: [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/consolidado/publicacionesdigitales/40-542\\_TECNICAS\\_DE\\_PREVENCIÓN\\_DE\\_LA\\_GENERACIÓN\\_DE\\_SUELOS\\_CONTAMINADOS\\_TOMO\\_I/40-542/3\\_SUSTANCIAS\\_QUE\\_CONFIEREN\\_A\\_LOS\\_RESIDUOS.PDF](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/consolidado/publicacionesdigitales/40-542_TECNICAS_DE_PREVENCIÓN_DE_LA_GENERACIÓN_DE_SUELOS_CONTAMINADOS_TOMO_I/40-542/3_SUSTANCIAS_QUE_CONFIEREN_A_LOS_RESIDUOS.PDF)
12. De la Fuente Fernández, S. Análisis Factorial. Facultad Ciencias Económicas y Empresariales, Universidad Autónoma de Madrid. 2011. [sede web] [acceso agosto 2020]. Disponible en: <http://www.fuenterrebollo.com/Economicas/ECONOMETRIA/MULTIVARIANTE/FACTORIAL/analisis-factorial.pdf>.
13. Asociación cultural de Trubia. [sede Web] Historia de Trubia. 2006 [acceso agosto 2020] Disponible en: <http://www.trubia.es/trubia/historia.htm>
14. Agudo A. Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) Acercamiento a su problemática como riesgo laboral. UGT Comisión Ejecutiva Confederal. Madrid, 2010 [sede web] [acceso en agosto 2020] Disponible en: <https://www.ugt-fica.org/images/proyectos/sl/directa/2010/metal/Los%20Hidrocarburos%20Arom%C3%A1ticos%20Polic%C3%ADclicos%20HAP.pdf>
15. Instituto Geológico y Minero de España. Mapa Geológico Digital Continuo del Principado de Asturias (GEODE). Ministerio de ciencia e innovación. [sede web] [acceso junio 2020] Disponible en: [http://sitpa.cartografia.asturias.es/geode/Asturias\\_Geode.pdf](http://sitpa.cartografia.asturias.es/geode/Asturias_Geode.pdf)
16. Agudín R. La fábrica de armas, 235 años de historia. El Comercio. [Diario digital] 2019 [acceso julio 2020] Disponible en: <https://www.elcomercio.es/oviedo/fabrica-armas-trubia-oviedo-20190127022415-nt.html>

17. Rosado A, Rodríguez M, Sánchez P, Bausa J. Criterios para la identificación de suelos que requieren valoración de riesgos. Problemática en los hidrocarburos totales del petróleo. ResearchGate. 2011. [sede web] [acceso julio 2020]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/250000686\\_RD\\_92005\\_CRITERIOS\\_PARA\\_LA\\_IDENTIFICACION\\_DE\\_SUELOS\\_QUE\\_REQUIEREN\\_VALORACION\\_DE\\_RIESGOS\\_PROBLEMATICA\\_EN\\_LOS\\_HIDROCARBUROS\\_TOTALES\\_DEL\\_PETROLEO](https://www.researchgate.net/publication/250000686_RD_92005_CRITERIOS_PARA_LA_IDENTIFICACION_DE_SUELOS_QUE_REQUIEREN_VALORACION_DE_RIESGOS_PROBLEMATICA_EN_LOS_HIDROCARBUROS_TOTALES_DEL_PETROLEO)
18. Gobierno de España. Agencia estatal. Boletín Oficial del Estado. (BOE-A-2005-895). Real Decreto 9/2005 del 14 de enero por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios estándares para la declaración de suelos contaminados. 2005. [sede web] [acceso julio 2020] Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2005-895>
19. Camacho Martínez C. Coeficiente de correlación de Pearson. [sede web] [acceso julio 2020]. Disponible en: <https://personal.us.es/vararey/adatos2/correlacion.pdf>
20. Sistema Español de Inventario de Emisiones. Metodologías de estimación de emisiones. Apertura y extinción de los hornos de coque. Actualización Julio 2018. [sede web] [acceso julio 2020]. Disponible en: [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040201-fugitivashornoscoque\\_tcm30-456065.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040201-fugitivashornoscoque_tcm30-456065.pdf)
21. J. Saiz. Ingeniería Siderúrgica, proceso de las baterías de cok. Universidad de Oviedo. 2015. [sede web] [acceso julio 2020] Disponible en: <https://www.unioviedo.es/sid-met-mat/TECNOLOGIASIDEROMETALURGICA/Practicas%20ArcelorMittal/Proceso%20baterias%20de%20cok.pdf>
22. González P, Díaz de Pascual A, Torres E, Garnica E. Una aplicación del análisis de componentes principales en el área educativa. Revista Economía No. 9. [sede web] [acceso junio 2020] Disponible en: [https://web.archive.org/web/20150528144509/http://iies.faces.ula.ve/revista/articulos/revista\\_09/pdf/rev09gonzalez\\_diaz.pdf](https://web.archive.org/web/20150528144509/http://iies.faces.ula.ve/revista/articulos/revista_09/pdf/rev09gonzalez_diaz.pdf)
23. Lorena A. Barbaro, Monica A. Karlanian, Diego A. Mata. Importancia del pH y la conductividad eléctrica en los sustratos para plantas. Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca. Instituto de la Floricultura. [sede web] [acceso junio 2020] Disponible en: [https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-inta\\_-\\_importancia\\_del\\_ph\\_y\\_la\\_conductividad\\_elctrica.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-inta_-_importancia_del_ph_y_la_conductividad_elctrica.pdf)
24. Reyes Y.C, Vergara I, Torres O.E., Díaz-Lagos M., González E.E. Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo. 2016 [sede web] [acceso julio 2020], 16 (2), pp. 66-77. Disponible en: <https://institutobritanianivelsecundaria.files.wordpress.com/2017/11/contaminacion-por-metales-pesados.pdf>



25. Castellanos M.L, Isaza R.J., Torres J.M. Evaluación de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) sobre suelos urbanos en Maicao, Colombia. Rev. Colomb. Quim. 2015 [sede web] [acceso junio 2020], 44 (3), 11-17. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v44n3.55605>
26. Matheron G, Alfaro M. Los Cuadernos del Centro de Morfología Matemática de Fointainebleau. Fascículo 2: Curso de Geoestadística. 2005. [sede web] [acceso julio 2020] Disponible en: [http://www.cg.ensmp.fr/bibliotheque/public/MATHERON\\_Ouvrage\\_00537.pdf](http://www.cg.ensmp.fr/bibliotheque/public/MATHERON_Ouvrage_00537.pdf)
27. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. Hidrocarburos totales de petróleo (Total Petroleum Hydrocarbons). [sede web] [acceso junio 2020] Disponible en: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts123.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts123.html)
28. González-Fernández B, Rodríguez-Valdés E, Boente C, Menéndez-Casares E, Fernández-Braña A, Gallego J.R. Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the environmental compartments of a former mining-metallurgy área. 2017. [sede web] [acceso julio 2020] Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.135>
29. Fernandez J, Arjol M.A., Cacho C, Regol Y. HCH CONTAMINATION IN THE SABIÑANIGOS'S ENVIRONMENT (SPAIN) 2011. [sede web] [acceso julio 2020]. Disponible en: [http://www.ihpa.info/docs/library/forumbooks/11th/11thHCH\\_FORUM\\_BOOK\\_part2.pdf](http://www.ihpa.info/docs/library/forumbooks/11th/11thHCH_FORUM_BOOK_part2.pdf)
30. Infodefensa. EXPAL realiza la descontaminación de los terrenos de la antigua Fábrica Nacional de Valladolid. 2011. [sede web] [acceso julio 2020] Disponible en: <https://www.infodefensa.com/es/2011/02/16/noticia-expal-realiza-la-descontaminacion-de-los-terrenos-de-la-antigua-fabrica-nacional-de-valladolid.html>
31. Gobierno de España. Ministerio de Consumo, Gestión de Riesgos, Seguridad Química, Contaminantes. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). 2017. [sede web] [acceso julio 2020] Disponible en: [http://www.aecosan.mssi.gob.es/AECOSAN/web/seguridad\\_alimentaria/subdetalle/haps.htm](http://www.aecosan.mssi.gob.es/AECOSAN/web/seguridad_alimentaria/subdetalle/haps.htm)
32. United States Environmental Protection Agency. Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants. [sede web] [acceso junio 2020] Disponible en: <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>
33. Gobierno de Aragón. Discovered. Proyecto demostrativo cofinanciado por la Unión Europea para remediar suelos contaminados por pesticidas mediante la oxidación química de éstos en la zona de Sabiñánigo (Huesca). 2014. [sede web] [acceso julio 2020]. Disponible en: <http://www.lifediscovered.es/cuando.html>



34. Canella y Secades F. El libro de Oviedo: guía de la ciudad y su concejo. Oviedo, 1887. [sede web] [acceso junio 2020]. Disponible en: <https://bibliotecavirtual.asturias.es/i18n/consulta/registro.cmd?id=2702>
35. Álvarez Quintana C, Toral Alonso E. El arte en Asturias a través de sus obras: "Arquitectura Industrial (1794-1936)". Oviedo, 1996. [sede web] [acceso junio 2020]. Disponible en: [http://el.tesorodeoviedo.es/index.php?title=F%C3%A1brica\\_de\\_Armas\\_de\\_Trubia](http://el.tesorodeoviedo.es/index.php?title=F%C3%A1brica_de_Armas_de_Trubia)
36. Grupo Rocés. [sitio Web]. Industrias Doy Manuel Morate S.L, especialistas en cok de fundición y subproductos. [sede web] [acceso en agosto 2020]. Disponible en: <http://www.industriasdoy.com/>
37. Química del Nalón. 2010. [sede Web] [acceso junio 2020] Disponible en: <http://www.nalonchem.com/es/portal.do;jsessionid=EBC87F9CBBCF99743EB2272A170EEDFF>
38. Lide, David R., ed. (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th edición). Boca Raton, Florida: CRC Press. [sede web] [acceso en agosto 2020]. Disponible en: <http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/isolda/libros/handbook.pdf>
39. Marta Sanjuan. Estadística descriptiva univariada y bivariada. Academia.edu. [sede web] [acceso en agosto 2020]. Disponible en: [https://www.academia.edu/30221686/ESTAD%C3%8DSTICA\\_DESCRIPTIVA\\_UNIVARIADA\\_Y\\_BIVARIADA](https://www.academia.edu/30221686/ESTAD%C3%8DSTICA_DESCRIPTIVA_UNIVARIADA_Y_BIVARIADA)
40. J. R. Gallego, E. Rodríguez-Valdés, N. Esquinas, A. Fernández-Braña, E. Afif. Insights into a 20-ha multi-contaminated brownfield megasite: An environmental forensics approach. (2015) Science of The Total Environment. [sede web] [acceso en agosto 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.153>
41. Méndez, María Rennola, Leonardo Peña, Mariano y Rodríguez, Pedro. (2011). Determinación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) usando CG-FID en suelos de un patio de tanques en desuso situado en Catia La Mar–Venezuela. Ciencia e Ingeniería. [sede web] [acceso en agosto 2020]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/5075/507550791006.pdf>