

**COMPOSICIÓN Y FUENTES DEL MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO EN LA ZONA CERÁMICA DE CASTELLÓN.
IMPACTO DE LA INTRODUCCIÓN DE LAS MEJORES
TÉCNICAS DISPONIBLES**

Memoria de tesis presentada por

María Cruz Minguillón Bengochea

en el Departamento de Ingeniería Química de la Univeristat Jaume I
para optar al grado de Doctora

Castellón, junio de 2007

Directores de tesis:

Dr. Xavier Querol Carceller

Profesor de Investigación

Instituto de Ciencias de la Tierra 'Jaume Almera', Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

Dr. Eliseo Monfort Gimeno

Profesor Titular

Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaume I

Tutor doctorado:

Dr. Antonio Barba Juan

Catedrático de Universidad

Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaume I

Parte de este estudio ha sido financiado mediante un convenio de colaboración entre el Instituto de Ciencias de la Tierra 'Jaume Almera', CSIC, y la *Conselleria de Territori i Habitatge* de la *Generalitat Valenciana*.

Durante el desarrollo de esta tesis, la doctoranda ha disfrutado de una beca predoctoral otorgada por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, actualmente Ministerio de Educación y Ciencia, en el marco de la Unidad Asociada Grupo de Tecnología para la Protección Ambiental.

A mis padres, Aurelia y Julián

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría mostrar mi agradecimiento a todas las personas que, de una u otra forma, me han ayudado a lo largo de estos cuatro años de realización de este trabajo. Afortunadamente no han sido pocas.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores, el Dr. Xavier Querol y el Dr. Eliseo Monfort, el haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis doctoral. Les quiero agradecer haberme mostrado su confianza desde el principio, a pesar de que yo no sabía lo que era una partícula atmosférica, lo cual me dio la seguridad necesaria para emprender la realización de una tesis. Gracias por haberme orientado a lo largo del camino, haciéndomelo todo más fácil, por dedicarme su tiempo, por compartir conmigo su sabiduría, cuánto he aprendido, y por ayudarme siempre que lo he necesitado. A Xavi, por las mil y una veces que he subido a su despacho con mis dudas, por encontrar las respuestas, por el interés que ha mostrado siempre, por hacerme poner las pilas cuando ha hecho falta, por decirme 'muy bien, chica' cuando estaba bien y 'esto hay q cambiarlo' cuando no estaba tan bien. A Eliseo por haberme apoyado siempre, especialmente en mis momentos de duda del principio, por esforzarse en que todo salga bien, aunque haya que darle mil vueltas, por atender siempre mis dudas y buscar soluciones. Y a los dos por crear un ambiente de trabajo agradable, por su calidad como personas, así da gusto. Qué lujo de *jefes*.

Al Dr. Andrés Alastuey, por ayudarme con mis dudas con los filtros 'blancos' y con tantas otras cosas, por estar siempre disponible cuando lo he necesitado.

A la *Conselleria de Territori i Habitatge* de la *Generalitat Valenciana*, por financiar el presente estudio. Concretamente a José Vicente Miró, Miguel Poquet y Rafael Orts por su colaboración, por hacer llegar los filtros para su análisis y los resultados de gravimetría. A Carlos Felis, por el interés y la buena disposición que ha mostrado, ayudando siempre que ha sido posible.

A la *Conselleria de Sanitat* de la *Generalitat Valenciana*, por ocuparse de la gravimetría de los filtros.

A la Dra. Begoña Artíñano, por hacer posibles los análisis de carbono en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.

A la Dra. M^aJosé Sanz y al Dr. Francisco Sanz, por encargarse de parte de los análisis de iones en la Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo.

Al Dr. Antoni Roig y a Sandra Renau, por encargarse de parte de los análisis de iones en la Universitat Jaume I.

A los organismos que han hecho disponibles algunas de las herramientas utilizadas: NASA (imágenes satélite SeaWiFS), Marine Meteorology Division (Naval Research Laboratory, USA, mapas NAAPS), NOAA (Air Resources Laboratory, modelo HYSPLIT, retrotrayectorias), Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics (mapas de concentración de polvo mineral africano en superficie ICoD).

A Enrique Mantilla, por sus aportaciones sobre meteorología, por recomendarme buenas fuentes que consultar y resolver mis dudas sobre rosas de vientos.

A mis compañeros de despacho de ITC durante el primer año de tesis, Tica Sanfélix, Fabiola Rueda, Salvador Gomar, David Gual y Raúl Moliner, por las risas y los muchos momentos agradables que me hicieron pasar, y por haber mantenido el contacto cuando estaba en el otro despacho de la UJI, ¡qué falta me hacía! A Pilar Velázquez y a Alex Gimeno, por los buenos momentos en ITC, aunque no compartiéramos despacho.

A Marta Rodrigo y Tica Sanfélix, por apoyarme e interesarse siempre por cómo lo llevo. A Marta por las veces que la he molestado para que me hiciera favores en Castellón por estar yo en Barcelona. A Tica Sanfélix por las gratas conversaciones en la sala del plasma y por ayudarme siempre que se lo he pedido.

A Irina Celades, por ayudarme a preparar los impresos de la beca al principio de todo y por enseñarme tantas cosas de medio ambiente de la industria cerámica durante mi estancia en ITC.

A Estefanía Aguilar y M^aJe José, por ayudarme siempre a encontrar el libro que buscaba y recomendarme otros mejores. A Tefi por contestar mis múltiples mails a la velocidad del rayo.

A David Lores, por ayudarme siempre con los problemas informáticos.

Al Dr. Sergio Mestre, la Dra. Encarna Bou y la Dra. M^aFe Gazulla, por atender mis dudas sobre esmaltes y pigmentos.

Al Dr. Antonio Barba, por mostrar interés y agilizar las gestiones del Departamento.

A Eugenia, Isauro, Mamen, Verónica, Marian y Luz, por hacer las gestiones en ITC más fáciles y siempre con amabilidad.

Cambio de ciudad, a Barcelona.

A Jorge Pey, por ofrecerme su amistad desde el principio, por ser un excelente compañero de viaje y de trabajo, por ayudarme siempre que se lo he pedido, en el laboratorio, con la contribución de fuentes, y con lo que ha venido bien. Por darme ánimos cuando me hacían mucha falta. Por las muchas risas que nos hemos echado juntos en el despacho y fuera del despacho. Un sol.

Al Dr. Miguel Escudero, por los buenos ratos en el despacho, y por los muy buenos, esas conversaciones de descanso a mitad tarde (junto con Jorge) que te

ponen pilas para aguantar dos horas más. Por amenizarnos la hora de la comida con historietas. Por explicarme mil veces los escenarios de los episodios africanos.

Al resto de mis compañeros de despacho del Almera, Isaac Flecha, el recién Dr. Tobías Roëtting y Mapi Asta, por hacer posible trabajar mucho y pasarlo bien al mismo tiempo. Junto con Jorge y Miguel han hecho que ir a trabajar fuera un placer. Qué suerte he tenido. A los nuevos fichajes del despacho, el Dr. José Manuel López y Marco Boi, por la buena compañía.

A Silvia Rico, Sandra Toro y Patricia Ávila, el trío del laboratorio. A Silvia por introducirme en el mundo de las digestiones y los lixiviados, por todas las veces que le pregunté cuánto ácido tenía que poner, por estar siempre dispuesta a ayudar y hacerlo con una sonrisa. A Sandra y a Patri por ayudarme en tantas ocasiones, siempre que ha hecho falta. A las tres por hacer que estar en el laboratorio fuera divertido, incluso limpiando bombas.

A Silvia Martínez y Mercè Cabanes, por hacer los análisis del óptico y del masas, por atender mis dudas cuando salía algo 'raro' y revisar conmigo los resultados.

A la Dra. Sonia Castillo, por compartir conmigo sus aventuras con los filtros blancos para hacerme entender las mías, y por las risas y buenos momentos. A la Dra. Natàlia Moreno, por los muchos y buenos consejos, por tener una risa que me resulta contagiosa y por ayudarme con la mudanza. A la Dra. Mar Viana, por ayudarme al principio con los retros y por estar siempre disponible. A la Dra. Teresa Moreno, por introducirme en el mundo del microscopio y por mirar las muestras conmigo para encontrar lo que buscábamos, por ofrecerme su ayuda y prestármela cuando se lo he pedido. A Noemí Pérez por interesarse siempre por cómo va y por transmitir un poco de tranquilidad. A Fulvio Amato, por preguntar siempre qué tal. Al Dr. Marco Pandolfi por aportar otro punto de vista a la contribución de fuentes y mostrarse siempre amable. Al recién Dr. Oriol Font, por sus 'buenos' chistes, porque alguno que otro me ha hecho reír. A la Dra. María Izquierdo, el Dr. Sergi Díez y la Dra. Esther Álvarez, por ayudarme cuando se lo he pedido y por el interés mostrado. A David Pastor (aunque no sea del grupo...), por sus gratas visitas al despacho, por preguntar qué tal va eso.

En general, a todos los compañeros del Almera, por hacer agradable la hora del desayuno y de la comida, indispensable para trabajar mejor después.

Al personal de administración del Almera, Ana, Leo, Xelo y Asun, por ayudarme con los temas de beca, contrato, viajes y demás.

A Xavi, Amelia y Joana, por saludar todas las mañanas con una sonrisa.

También quiero mostrar mi agradecimiento a muchas personas que han contribuido a mejorar mi vida personal, lo cual inevitablemente influye en la profesional.

A Pablo, Alberto, Nuria, Sabina, Georgina, Tarek, Dani y Jorge, por ofrecerme su amistad, por escucharme siempre que me ha hecho falta y darme ánimos. A Pablo y Alberto, por mostrar su confianza en mis posibilidades. A Georgina y Tarek por

acogerme en su casa cuando llegué a Barcelona. A Dani por hacer la portada de esta tesis. A todos, por poder presumir de amigos, gracias.

A mis compañeros de piso, Gabi, Giuliana, Toni, Cristina y Ricardo, por hacerme la vida en casa de lo más fácil.

A Leo, por escucharme, por animarme, por ayudarme a desconectar, por entender todo el tiempo que no le he podido dedicar, por quererme tanto.

A mi hermana, Marta, por perseguirme por la casa de pequeña para enseñarme a leer, quién le iba a decir que aquella *moniata* escribiría una tesis. Por ayudarme siempre y confiar en mí. A su marido, Bruno, por interesarse siempre por cómo lo llevo.

A mis abuelos, Eliseo y Aurelia, por entender lo que hago y mostrar el orgullo que sienten por mí.

He reservado para el final a mis padres, Julián y Aurelia. No hay palabras para expresar mi agradecimiento, desde que me dieron la vida hasta el día de hoy. Por conseguir (junto con mi hermana) que tuviera una infancia maravillosa, por darme una excelente educación, por potenciar mi interés por los estudios, por mandarme a dormir la noche de antes del examen, por ayudarme cuando empecé la universidad, por apoyarme y animarme para emprender la realización de la tesis y durante la realización de la misma. Por escuchar siempre mis problemas y hacerlos suyos. Por apoyarme en mis decisiones. Por quererme y hacer posible que los quiera tanto. Esto habría sido imposible sin ellos.

Me he dejado sin poner muchas cosas por las que me siento de verdad agradecida y sin las cuales no podría haber terminado este trabajo, pero como he dicho al principio, he tenido la suerte de contar con mucha ayuda, así que para ponerlo todo necesitaría otro tomo de trescientas páginas... Aprovecho para disculparme si he olvidado nombrar a alguien que me haya prestado ayuda durante estos cuatro años.

Mi más sincero agradecimiento.

RESUMEN / ABSTRACT / RESUM

RESUMEN

La contaminación por material particulado atmosférico, como demuestran numerosos estudios, provoca un impacto sobre la salud, el clima, los ecosistemas, los materiales de construcción y recubrimientos y la visibilidad.

La legislación que regula los niveles de material particulado atmosférico ha variado en los últimos años. La entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE ha supuesto un cambio en el control de la calidad del aire, pues regula el PM₁₀, y es más estricta que la legislación anterior; además en un futuro se regulará también el PM_{2.5} (Propuesta de Directiva de Calidad de Aire y Aire Limpio para Europa de octubre de 2006). En cuanto a emisiones de material particulado, la Directiva 1996/61/CE, conocida como IPPC, supone un cambio notable con respecto a la normativa previa.

Estudios anteriores llevados a cabo en el área cerámica de Castellón pusieron de manifiesto que los niveles de material particulado eran relativamente elevados, así como los niveles de determinados elementos traza.

Por todo ello se planteó la realización de un estudio en profundidad durante el periodo 2002-2005 sobre los niveles y composición del material particulado atmosférico en la zona cerámica de Castellón, la identificación de las fuentes emisoras y la evaluación del impacto de la implantación de medidas correctoras en algunas instalaciones industriales sobre la calidad de aire. Con ello se pretende establecer metas de calidad de aire y elaborar un plan de actuación conducente a la reducción de las emisiones y consecuentemente a la mejora de la calidad del aire.

Se ha realizado una recopilación de la información relativa a la dinámica atmosférica de la zona, que regula la dispersión y transporte de contaminantes. Así, la dinámica atmosférica se caracteriza por presentar dos situaciones típicas, en invierno se rige por la circulación sinóptica adaptada a la orografía, predominando los vientos de componente NW; en verano existen circulaciones mesoescalares de periodicidad diaria (brisas de mar y de tierra, brisas de valle y de montaña), de modo que durante el día predominan los vientos de componente ESE-SSE (brisa marina), mientras que en el periodo nocturno predominan los vientos de componente NW (derrame nocturno).

Para la selección de las estaciones de muestreo para el estudio de la calidad de aire de la zona, se realizaron dos campañas intensivas de muestreo en verano de 2002 e invierno de 2002-2003. Dichas campañas consistieron en el muestreo y

análisis químico de PM_{10} en diez estaciones de la zona, tras las cuales se seleccionaron cuatro estaciones como representativas de los niveles y composición de PM_{10} para el estudio en continuo 2002-2005: L'Alcora-PM, Vila-real, Onda y Borriana-residencia. Además, se han considerado datos de PM_{10} obtenidos en dos estaciones adicionales: Almassora y Borriana-rural.

Durante el periodo 2002-2005, los niveles de PM_{10} fueron relativamente homogéneos y constantes en las estaciones seleccionadas de la zona de estudio (33-37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como media anual en estaciones urbanas y 25-29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la estación suburbana de Onda). Los niveles de Onda son inferiores a los del resto de estaciones debido a su localización en una subcuenca ligeramente aislada de la cuenca del Millars (que domina el transporte de contaminantes de la zona de mayor densidad industrial), lo que provoca que no esté tan afectada por las emisiones de la zona industrial. Los niveles registrados en Borriana-rural y Almassora (32-38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}) son similares a los de las estaciones urbanas, a pesar de tratarse de estaciones suburbanas, lo cual se debe probablemente a su localización, donde reciben los contaminantes desde la zona industrial debido a la dinámica atmosférica predominante (con brisas de componente NW principalmente durante la noche). Ello se demuestra por los mayores niveles de PM_{10} registrados en Borriana-rural y Almassora durante la noche que durante el día.

Los niveles de PM_{10} registrados en la zona de estudio se han comparado con otras estaciones similares sin elevada influencia industrial, observando un exceso de entre 3 y 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} .

En Onda, una elevada proporción (60%) de las superaciones del valor límite diario de PM_{10} fueron debidas a aportes naturales de material particulado, mientras que en L'Alcora-PM, Vila-real y Borriana-residencia, muchas de las superaciones del valor límite diario (60-70%) se debieron a episodios de contaminación local y/o condiciones meteorológicas adversas. Borriana-rural y Almassora están en una situación intermedia.

Los niveles medios de $PM_{2.5}$ durante el periodo 2003-2005 fueron de 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Onda y de 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en L'Alcora-PM y Vila-real. No obstante, el número de datos de $PM_{2.5}$ es muy inferior al de PM_{10} . El ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ es de 0.7 en todas las estaciones. Se ha determinado que esta granulometría fina se debe a la presencia en relativamente elevadas concentraciones de materia mineral en $PM_{2.5}$.

La comparación de los niveles de $PM_{2.5}$ registrados en L'Alcora-PM y Vila-real con los niveles registrados en estaciones urbanas de España sin elevada influencia industrial indica que existe un exceso de unos 3-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de $PM_{2.5}$.

El componente mayoritario tanto de PM_{10} como de $PM_{2.5}$ en el área de estudio es la materia mineral (o crustal). La materia mineral supone entre 28 y 51% de la masa total de PM_{10} y entre 29 y 42% de la masa total de $PM_{2.5}$, siendo máxima su

contribución en L'Alcora. Los niveles de materia mineral en PM_{10} registrados en la zona de estudio son entre 3 y 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ superiores a los registrados en estaciones similares españolas sin elevada influencia industrial y en $PM_{2.5}$ el exceso es de entre 3 y 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dado el exceso de masa total de PM_{10} y $PM_{2.5}$ y de materia mineral en ambas fracciones (por comparación de los niveles de la zona de estudio con los registrados en otras estaciones urbanas y suburbanas de España), y conociendo el grado de implantación de sistemas de depuración en las instalaciones industriales de la zona, se ha establecido una meta de reducción de entre 3 y 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las medias anuales de PM_{10} y de entre 2 y 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las medias anuales de $PM_{2.5}$ en las estaciones urbanas de la zona de estudio. Dicha reducción se basa fundamentalmente en la reducción de los niveles de materia mineral.

En cuanto a la variación estacional de los componentes de PM_{10} , la materia mineral no muestra ninguna tendencia definida, dado que los episodios de contaminación y los aportes naturales de este componente tienen lugar a lo largo de todo el año. El origen antrópico de este componente se confirma por el descenso de sus niveles durante los fines de semana, debido a una menor actividad industrial y de tráfico. Los niveles de OM+EC, principalmente emitido por el tráfico, muestran máximos en invierno y mínimos en verano, debido a las condiciones de menor dispersión en invierno, que favorecen la acumulación de contaminantes en las cercanías de los focos emisores. Los niveles de sulfato son superiores en verano que en invierno, como cabía esperar, dada la mayor velocidad de conversión del SO_2 en verano (ampliamente documentada) y dado el régimen de brisas predominante en verano en la zona de estudio, que facilita el transporte de las emisiones del complejo industrial costero hacia las estaciones del interior. El resto de componentes mayoritarios no muestran patrones estacionales definidos a lo largo del año. No obstante, los niveles de V, Ni y Na son superiores en verano que en invierno, debido a la brisa marina diurna que tiene lugar durante el verano, que transporta el V y Ni (emitidos por el complejo industrial costero) y el Na marino hacia el interior.

La evaluación de los niveles de elementos traza en PM_{10} ha permitido identificar As, Pb, Zn, Zr y Tl como trazadores de las emisiones cerámicas (incluyendo fabricación de fritas) en el periodo y zona de estudio. Se han identificado estos elementos por comparación de los niveles en la zona de estudio con los registrados en otras zonas sin elevada influencia industrial. Además, los elementos cuyas elevadas medias anuales se deben a episodios esporádicos e intensos (y no a niveles elevados de manera constante a lo largo del año) y aquellos con medias anuales inferiores a 3 ng/m^3 no se han considerado para la identificación de los elementos trazadores.

La estación de Borriana tiene una mayor influencia de focos industriales, como lo indican los niveles de elementos traza registrados superiores a los registrados en el resto de estaciones de la zona.

La interpretación de la variabilidad diaria de los niveles de los elementos traza, así como la revisión de la bibliografía referente a posibles perfiles químicos de emisión

ha permitido identificar las principales fuentes de los elementos traza más relevantes en la zona de estudio:

- Zr, Zn, Pb, As, Tl, Ba y Cs: uso y fabricación de componentes de esmaltes (incluyendo fabricación de fritas cerámicas).
- Se, Ce, Cd y Cr: uso y fabricación de determinados pigmentos cerámicos.
- Sb: generalmente asociado al tráfico, aunque puede proceder del uso y fabricación de determinados pigmentos cerámicos.
- Rb, Li, La, Sc y Pr: emisiones de materia mineral (principalmente generadas en la fabricación de baldosas cerámicas).
- Co: emisiones de materia mineral y uso y fabricación de determinados pigmentos cerámicos.
- Cu: tráfico.
- Mn: generalmente asociado al tráfico, aunque en la zona de estudio está asociado también con la materia mineral.
- V: central térmica y planta petroquímica.
- Ni: central térmica y planta petroquímica, aunque puede proceder también del uso y fabricación de determinados pigmentos cerámicos.

Durante el periodo de estudio (2002-2005) se ha registrado un descenso de los niveles de Li, Zn, As, Rb, Cs, Ba, La y Pb en L'Alcora, Vila-real y Onda (especialmente desde mediados de 2004), que se puede atribuir a la progresiva implantación de medidas correctoras en algunas instalaciones de la industria cerámica (principalmente en la etapa de fusión para la fabricación de fritas) para cumplir los requisitos derivados de la IPPC.

Se ha realizado un análisis de componentes principales seguido de una regresión multilínea, que permite identificar y cuantificar las fuentes de PM₁₀. Se han identificado cinco factores comunes como fuentes de PM₁₀ en el área de estudio: mineral, fondo regional, industrial 1, tráfico y aerosol marino.

El factor mineral está caracterizado por la contribución de Al₂O₃, Ca, K, Mg, Fe, Ti, Li, Rb, Sr, Y, La, Pr, Nd y Mn y la elevada correlación de estos elementos y compuestos con los niveles de PM₁₀. Este factor incluye varias fuentes: industria cerámica (principalmente las etapas emisoras de material arcilloso), transporte de materiales pulverulentos, extracción de arcillas, intrusiones de masas de aire africanas y resuspensión del suelo. El factor de fondo regional está caracterizado por la contribución de SO₄²⁻, NH₄⁺, V y Ni, y una elevada correlación de estos elementos y compuestos con los niveles de PM₁₀. Este factor incluye, además del fondo regional, la influencia del complejo industrial costero. El factor industrial 1 está caracterizado por la contribución de K, Zn, As, Rb, Cs, Tl y Pb y se atribuye al uso y fabricación de componentes de esmaltes cerámicos, principalmente la fabricación de fritas. El factor

tráfico está caracterizado por la contribución de OC+EC y NO_3^- . Finalmente, el aerosol marino está caracterizado por la contribución de Na. Además, se ha identificado un segundo factor mineral en Borriana, asociado a las emisiones del suelo y un segundo factor industrial (industrial 2) en L'Alcora, Vila-real y Borriana, caracterizado por la contribución de Zr, atribuible a un conjunto de fuentes emisoras de este elemento, entre las que se encuentra la fabricación de fritas cerámicas.

La contribución del factor mineral es similar en las cuatro estaciones, variando entre 9 y 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y se ha mantenido relativamente constante a lo largo del periodo de estudio, ya que los cambios significativos en las emisiones canalizadas de la industria cerámica (una de las principales fuentes de material mineral) tuvieron lugar antes del comienzo del presente estudio (principios de 2002). La contribución del factor industrial 1 se ha estimado en 4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Vila-real, L'Alcora y Borriana y en 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Onda. Dicha contribución se ha reducido notablemente a lo largo del periodo de estudio pasando a 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Onda y 1.2-1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en L'Alcora y Vila-real en 2005. No obstante, la contribución de dicha fuente en Borriana en 2005 fue aún relativamente importante, suponiendo 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Además, se ha realizado la contribución de fuentes a los niveles de los distintos compuestos y elementos analizados en PM_{10} . Se ha obtenido que As, Pb, Zn y Tl son emitidos principalmente por la fuente industrial 1, más del 68, 58 y 61% para As, Pb y Zn, respectivamente, no siendo la contribución tan elevada a los niveles de Tl, lo cual indica que este elemento es aportado en menor medida por otras fuentes. El Zr es aportado por distintas fuentes, la mayoría relacionadas con la industria cerámica.

Se han calculado las emisiones de PM_{10} anuales generadas por el conjunto de instalaciones industriales cerámicas (incluyendo fabricación de baldosas y de fritas) desde el año 2000 al 2006. La emisión de PM_{10} generada durante el almacenamiento y manipulación de materias primas del soporte (emisiones difusas) no ha variado significativamente a lo largo del periodo de estudio, ya que la implantación de medidas correctoras de alto rendimiento ha sido moderada. Las emisiones canalizadas de partículas procedentes de la fabricación de baldosas cerámicas disminuyeron de 2001 a 2002, permaneciendo posteriormente relativamente constantes. Las emisiones generadas en la fabricación de fritas cerámicas han disminuido un 90% en 2006 con respecto a las de 2000, siendo el descenso más pronunciado a lo largo de 2004. En julio de 2006, las emisiones de PM_{10} totales generadas por el conjunto de instalaciones cerámicas son de 5250 Tm/año, de las cuales el 34% corresponde a emisiones difusas, el 3% a las emisiones generadas en la fabricación de fritas y el 63% restante corresponde a emisiones canalizadas de la fabricación de baldosas cerámicas, entre las cuales destaca la etapa de atomización (que supone un 60% de las emisiones canalizadas). La reducción potencial en caso de que se implantaran las Mejores Técnicas Disponibles en todas las instalaciones es de unas 3200 Tm/año de PM_{10} , basada principalmente en la reducción de las emisiones difusas (52%) y de las generadas en la etapa de atomización (36%).

Se ha estudiado la correlación entre la evolución de las emisiones generadas con los niveles de determinados contaminantes en aire ambiente. Se ha observado

que la evolución de los niveles de As, Pb, Zn y Cs en aire ambiente es paralela a la evolución de la emisión de PM_{10} procedente de la fabricación de fritas, mostrando un claro descenso a lo largo del periodo 2002 a 2006. Ello confirma que los elementos traza indicados presentes en aire ambiente tienen su principal origen en las emisiones generadas en la fabricación de fritas. Por otra parte, los niveles de materia mineral en aire ambiente se han mantenido relativamente constantes a lo largo del periodo de estudio, al igual que las emisiones de PM_{10} de composición principalmente mineral (almacenamiento y manipulación de materias primas del soporte de baldosas, molienda, atomización, prensado y secado).

A partir de todos los resultados obtenidos, se han identificado unos niveles meta para determinados contaminantes, que han de interpretarse como niveles medios anuales deseables en la zona de estudio. Así, se identifican $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como niveles meta para PM_{10} y $PM_{2.5}$, respectivamente. En cuanto a los elementos traza, los niveles meta identificados son: $2 \text{ ng}/\text{m}^3$ de As, $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Cd, $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Ni, $80 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Pb, $100 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Zn, $15 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Zr y $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Tl, como medias anuales.

Teniendo en cuenta los resultados expuestos, se proponen una serie de estrategias a seguir para la reducción de los niveles de PM_{10} (principalmente medidas para la reducción de las emisiones de materia mineral procedente de la fabricación de baldosas cerámicas) y de algunos elementos traza en aire ambiente (principalmente la reducción de las emisiones procedentes de la fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos). Algunas de estas medidas son: a) realización del almacenamiento y manipulación de materias primas del soporte de baldosas en instalaciones cerradas; b) pavimentación y limpieza de los viales de circulación; c) mantenimiento de los camiones para evitar pérdidas de carga y limpieza de bajos y neumáticos a la salida de las empresas; d) instalación de filtros de mangas en los atomizadores y hornos de fusión para la fabricación de fritas; f) reducción de utilización de materias primas con metales como impurezas o como componentes.

ABSTRACT

Pollution due to atmospheric particulate matter has been shown to have a considerable impact on health, climate, ecosystems, buildings and visibility.

Legislation on the levels of atmospheric particulate matter has undergone changes in recent years. The implementation of the Directive 1999/30/CE has brought about changes in the control of air quality by regulating PM₁₀, and by establishing stricter limits. Moreover, PM_{2.5} will also be regulated (Proposal of the Directive Clean Air For Europe of October 2006). As regards emissions of particulate matter, the Directive 1996/61/CE, IPPC, has brought about significant changes to the previous legislation.

Prior studies on the ceramic producing area of Castellón showed that levels of particulate matter and some trace elements were relatively high.

A detailed study was therefore carried out in the period 2002-2005 to assess the levels and composition of particulate matter in the ceramic zone of Castellón, identify emission sources and to evaluate the impact on air quality of the implementation of corrective measures in some industrial premises. Thus, it was sought to establish goals of air quality and to devise a plan of action to reduce emissions and thereby improve air quality.

Data on atmospheric dynamics of the study area was collected given its bearing on the dispersion and transport of pollutants. Thus, atmospheric dynamics is characterised by two situations. In winter, it is dominated by the synoptic circulation adapted to the orography, with the prevalence of NW winds. In summer, there are mesoscale circulations of daily periodicity (sea and land breeze, valley and mountain breeze), so that ESE-SEE winds prevail during the day (sea breeze), while NW winds prevail during the night (nocturnal drainage).

For the selection of the monitoring sites to study the air quality of the area, two intensive campaigns were carried out in the summer 2002 and in the winter 2002-2003. These campaigns consisted in sampling and chemical analysis of PM₁₀ at ten sites in the area. Subsequently, four sites were selected as representative of the PM₁₀ levels and composition for use in the continuous study 2002-2005: L'Alcora-PM, Vila-real, Onda and Borriana-residencia. Moreover, data of PM₁₀ recorded at two additional sites (Almassora and Borriana-rural) were used.

During the period 2002-2005, the levels of PM₁₀ were relatively homogeneous and constant at the selected sites of the study area (33-37 µg/m³ as annual means at urban sites and 25-29 µg/m³ at the suburban site of Onda). The levels at Onda are lower than those at the other sites due to the location of this site in a sub-basin slightly isolated from the Millars basin (which dominates the transport of pollutants from the main industrial area) with the result that it is less influenced by industrial emissions. The levels at Borriana-rural and Almassora (32-38 µg/m³ of PM₁₀) were similar to those at the urban sites, although they are suburban sites. This is probably due to their location, which receives more pollutants from the industrial zone owing to the atmospheric dynamics (with NW breezes mainly during the night). This is demonstrated by the higher levels of PM₁₀ at Borriana-rural and Almassora during the night than during daytime.

The levels of PM₁₀ recorded in the study area were compared with those recorded in other zones of Spain without a high industrial influence, observing an excess of 3 to 6 µg/m³ of PM₁₀.

At Onda, a high proportion (60%) of the exceedances of the daily limit value of PM₁₀ were due to natural episodes, whereas at L'Alcora-PM, Vila-real and Borriana-residencia, a high number of the exceedances of the daily limit value (60-70%) were due to local pollution episodes and/or adverse meteorological conditions. Borriana-rural and Almassora were in an intermediate situation.

The mean levels of PM_{2.5} during the period 2003-2005 were 19 µg/m³ at Onda and 24 µg/m³ at L'Alcora-PM and Vila-real. Nevertheless, there were fewer PM_{2.5} than PM₁₀ data. The ratio PM_{2.5}/PM₁₀ was 0.7 at all the sites. This fine granulometry was due to the presence of high concentrations of mineral matter in PM_{2.5}.

The comparison of the PM_{2.5} levels recorded at L'Alcora-PM and Vila-real with those recorded at urban sites in Spain without a high industrial influence indicates that there was an excess of about 3-4 µg/m³ of PM_{2.5}.

The main component of both PM₁₀ and PM_{2.5} was mineral matter. Mineral matter accounted for 28-51% of the bulk PM₁₀ and for 29-42% of the bulk PM_{2.5}, with the highest contribution at L'Alcora. The levels of mineral matter in PM₁₀ in the study area were between 3 and 7 µg/m³ higher than those recorded at similar Spanish sites without a high industrial influence, and in PM_{2.5} the excess was between 3 and 5 µg/m³.

Given the excess of bulk mass of PM₁₀ and PM_{2.5} and of mineral matter in both fractions (comparing levels of the study area with those recorded at other urban and suburban sites of Spain), and given the knowledge of the degree of implementation of corrective measures in the industrial premises of the area, it is possible to establish goals of reduction between 3 and 5 µg/m³ in the annual mean of PM₁₀ and of 2-3 µg/m³ in the annual mean of PM_{2.5} at urban sites. This reduction is mainly based on the reduction of the mineral load.

As for the seasonal variation of the PM₁₀ components, the mineral matter showed no clear pattern because of the random distribution of the pollution episodes and the occurrence of natural contributions of mineral material throughout the year. The anthropogenic origin of this component was confirmed by lower levels during the

weekends given the reduction in industrial activity and traffic. The levels of OM+EC, mainly emitted by traffic, showed a maximum in winter and a minimum in summer owing to the lower dispersive conditions in winter, which favour the accumulation of pollutants in the surroundings of the emission sources. The sulphate levels were higher in summer than in winter, as expected, given the higher rate of conversion of SO₂ in summer (amply documented) and given the prevalent breeze regime in summer in the study area. This breeze regime brings about the transport of emissions of the industrial estate located on the coast to the interior. The remaining major components showed no clear pattern. Nevertheless, levels of V, Ni and Na were higher in summer than in winter because of the diurnal sea breeze in summer that transports V and Ni (emitted by the coastal industrial estate) and the marine Na to the interior.

The evaluation of the levels of trace elements in PM₁₀ allowed the identification of As, Pb, Zn, Zr and Tl as tracers of ceramic emissions (including frit manufacture) in the area of study from 2002 to 2005. These elements were identified by comparing the levels recorded in the study area with those registered in other zones without a high industrial influence. Moreover, the elements with annual mean levels lower than 3 ng/m³ and the elements with high annual mean levels due to sporadic episodes (and not due to high levels throughout the year) were not considered for the identification of the tracer elements.

The Borriana site underwent a higher influence of industrial sources as indicated by the higher levels of trace elements at this site than those recorded at the other sites in the area.

Interpretation of the daily variability of the levels of trace elements together with the review of the literature on chemical profiles of emission sources allowed the identification of the main sources of the most relevant trace elements in the area:

- Zr, Zn, Pb, As, Tl, Ba and Cs: manufacture and use of glaze components (including frit manufacture).
- Se, Ce, Cd y Cr: manufacture and use of some ceramic pigments.
- Sb: generally associated with traffic although it may be emitted by the manufacture and use of some ceramic pigments.
- Rb, Li, La, Sc y Pr: emissions of mineral matter (mainly generated in the manufacture of ceramic tiles).
- Co: emissions of mineral matter and manufacture and use of some ceramic pigments.
- Cu: traffic.
- Mn: generally associated with traffic although in the study area it is associated with mineral matter.
- V: power plant and petrochemical plant.
- Ni: power plant and petrochemical plant although it may be emitted by the manufacture and use of some ceramic pigments.

During the study period (2002-2005), a decrease in the levels of Li, Zn, As, Rb, Cs, Ba, La y Pb was recorded at L'Alcora, Vila-real and Onda (especially from mid 2004). This decrease can be attributed to the progressive implementation of corrective measures in some plants of the ceramic industry (mainly in the fusion stage for the manufacture of frits) in order to meet the requirements of the IPPC.

A principal component analysis followed by a multilinear regression, which allowed the identification and quantification of the sources of PM₁₀, was carried out. Five common factors were identified as sources of PM₁₀ in the study area: mineral, regional background, industrial 1, traffic and sea spray.

The mineral factor is characterised by the contribution of Al₂O₃, Ca, K, Mg, Fe, Ti, Li, Rb, Sr, Y, La, Pr, Nd and Mn and by the high correlation of these elements and components with the levels of PM₁₀. This factor includes sources such as: ceramic industry (mainly the stages emitting mineral matter), transport of powdery materials, clay extraction, African intrusions and soil resuspension. The regional background factor is characterised by the contribution of SO₄²⁻, NH₄⁺, V and Ni, and a high correlation of these elements and components with the levels of PM₁₀. This factor includes, in addition to the regional background, the influence of the industrial estate on the coast. The industrial 1 factor is made up of K, Zn, As, Rb, Cs, Tl and Pb and is attributed to the manufacture and use of glaze components, mainly the manufacture of ceramic frits. The traffic factor is characterised by the contribution of OC+EC and NO₃⁻. Finally, the sea spray is characterised by the contribution of Na. Moreover, a second mineral factor was identified at Borriana, associated with the soil emissions, and another industrial factor (industrial 2) was identified at L'Alcora, Vila-real and Borriana, characterised by the contribution of Zr, attributed to some sources of this element, including the manufacture of frits.

The contribution of the mineral factor was similar at the four sites, varying between 9 and 11 µg/m³, and was relatively constant over the study period given that the significant changes in the channelled emissions of the ceramic industry (one of the main sources of mineral matter) occurred prior to this study (2002). The contribution of the industrial 1 factor was estimated at 4-5 µg/m³ at Vila-real, L'Alcora and Borriana, and at 2 µg/m³ at Onda. This contribution was reduced significantly over the study period, attaining 0.3 µg/m³ at Onda and 1.2-1.4 µg/m³ at L'Alcora and Vila-real in 2005. Nevertheless, the contribution of this source at Borriana in 2005 was still relatively important (4 µg/m³).

Moreover, the source contribution to the levels of each element and compound analysed in PM₁₀ was calculated. More than 68%, 58% and 61% of As, Pb and Zn, respectively, was emitted by the source industrial 1, whereas the contribution to Tl levels was not so elevated, which indicated that this element was apportioned to a lower degree by other sources. The contribution to levels of Zr showed that this element was emitted by different sources, the majority of which were related to the ceramic industry.

The emissions of PM₁₀ generated by the ceramic plants were calculated from 2000 to 2006, including tile and frit manufacture. The emission of PM₁₀ from the storage and handling of raw materials for the tile body (fugitive emissions) did not vary significantly over the study period given that the implementation of corrective measures of high efficiency was limited. The channelled emissions of particulate matter from the manufacture of tiles dropped from 2001 to 2002, remaining relatively constant thereafter. The emissions generated in the manufacture of frits underwent a reduction of 90% in 2006 with respect to the emissions in 2000; this decrease was more marked throughout 2004. In July 2006, the amount of PM₁₀ emitted by the ceramic plants was 5250 tonnes/year, of which 34% were fugitive emissions, 3% were generated by the manufacture of frits, and the remaining 63% were channelled emissions of the manufacture of tiles, with a high contribution (60%) of the emissions from the spray drying stage. If the Best Available Techniques were implemented in all the ceramic plants, the potential reduction would be 3200 tonnes/year of PM₁₀, mainly based on the reduction of the fugitive emissions (52%) and the emissions from the spray drying stage (36%).

The correlation between the evolution of the generated emissions and the levels of some pollutants in ambient air was studied. It was observed that the evolution of levels of As, Pb, Zn and Cs in ambient air was parallel to the evolution of the emission of PM₁₀ from the manufacture of frits with a marked decrease over the period 2002 to 2006. This confirmed the view that the main source of these trace elements in ambient air was the manufacture of frits. On the other hand, the levels of mineral matter in ambient air as well as the emissions of PM₁₀ of mineral composition (emitted during storage and handling of raw materials of the tile body, milling, spray drying, pressing and drying) remained relatively constant over the study period.

Based on these results, goal levels for some components were identified, and these should be interpreted as the desirable mean annual levels in the study area. Thus, goal levels of PM₁₀ and PM_{2.5} are 30 µg/m³ and 20 µg/m³, respectively. As regards trace elements, goal levels are: 2 ng/m³ of As, 1 ng/m³ of Cd, 5 ng/m³ of Ni, 80 ng/m³ of Pb, 100 ng/m³ of Zn, 15 ng/m³ of Zr, and 1 ng/m³ of Tl, as annual means.

In the light of our findings, a number of strategies to reduce levels of PM₁₀ and some trace elements are suggested. Thus, some measures to reduce mineral matter emissions from tile manufacture (for the reduction of PM₁₀ levels) and to cut down emissions from frit, glaze and pigment manufacture (for the reduction of trace elements levels) are recommended. Some of these measures are as follows: a) storage and handling of raw materials for the tile body in closed premises; b) paving and washing of roads in the proximity of the factories; c) maintenance of lorries to avoid load loss and washing of truck wheels at the exit of industrial premises; d) implementation of bag filters in spray dryers and fusion kilns for frit manufacture; and f) reduction in the use of raw materials containing heavy metals as impurities or as main components.

RESUM

La contaminació per material particulat atmosfèric, com demostren nombrosos estudis, provoca un impacte sobre la salut, el clima, els ecosistemes, els materials de construcció i recobriments i la visibilitat.

La legislació que regula els nivells de material particulat atmosfèric ha variat durant els últims anys. L'entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE ha suposat un canvi al control de la qualitat de l'aire, ja que regula el PM_{10} , i és més estricta que la legislació anterior; a més a més en un futur es regularà també el $PM_{2.5}$ (Proposal of the Directive of Clean Air For Europe d'octubre de 2006). En quant a emissions de material particulat, la Directiva 1996/61/CE, coneguda com a IPPC, suposa un canvi notable amb relació a la normativa prèvia.

Estudis anteriors duts a terme a l'àrea ceràmica de Castelló van posar de manifest que els nivells de material particulat eren relativament elevats, així com els nivells de determinats elements traça.

Per tot això es va plantejar la realització d'un estudi en profunditat durant el període 2002-2005 sobre els nivells i composició del material particulat atmosfèric a la zona ceràmica de Castelló, la identificació de les fonts emissores i l'evaluació de l'impacte de la implantació de mesures correctores en algunes instal·lacions industrials sobre la qualitat de l'aire. Amb tot això es pretén establir metes de qualitat de l'aire i elaborar un pla d'actuació conduent a la reducció de les emissions i conseqüentment a la millora de la qualitat de l'aire.

S'ha realitzat una recopilació de la informació relativa a la dinàmica atmosfèrica de la zona, que regula la dispersió i transport de contaminants. Així, la dinàmica atmosfèrica es caracteritza per presentar dues situacions típiques, a l'hivern es regeix per la circulació sinòptica adaptada a l'orografia, predominant els vents de component NW; a l'estiu existeixen circulacions mesoescalars de periodicitat diària (brises de mar i de terra, brises de vall i de muntanya), de manera que durant el dia predominen els vents de component ESE-SSE (brisa marina), mentre que durant el període nocturn predominen els vents de component NW (retorn nocturn de la brisa).

Per la selecció de les estacions de mostreig per l'estudi de la qualitat de l'aire de la zona, es van realitzar dues campanyes intensives de mostreig a l'estiu de 2002 i a l'hivern de 2002-2003. Aquestes campanyes van consistir en el mostreig i anàlisi

químic de PM_{10} a deu estacions de la zona, després de les quals es van seleccionar quatre estacions com a representatives dels nivells i composició de PM_{10} per l'estudi en continu 2002-2005: L'Alcora-PM, Vila-real, Onda i Borriana-residència. A més a més, s'han considerat dades de PM_{10} obtingudes a dues estacions addicionals: Almassora i Borriana-rural.

Durant el període 2002-2005, els nivells de PM_{10} van ser relativament homogenis i constants a les estacions seleccionades de la zona d'estudi ($33-37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com a mitjana anual a estacions urbanes i $25-29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a l'estació suburbana d'Onda). Els nivells d'Onda són inferiors als de la resta d'estacions degut a la seua localització a una subconca lleugerament aïllada de la conca del Millars (que domina el transport de contaminants de la zona de major densitat industrial), la qual cosa provoca que no estiga tan afectada per les emissions de la zona industrial. Els nivells registrats a Borriana-rural i Almassora ($32-38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}) són similars als de les estacions urbanes, a pesar de tractar-se d'estacions suburbanes, probablement degut a la seua localització, on reben els contaminants des de la zona industrial degut a la dinàmica atmosfèrica predominant (amb brises de component NW principalment durant la nit). Això es demostra pels majors nivells de PM_{10} registrats a Borriana-rural i Almassora durant la nit que durant el dia.

Els nivells de PM_{10} registrats a la zona d'estudi s'han comparat amb altres estacions similars sense elevada influència industrial, observant un excés d'entre 3 i $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} .

A Onda, una elevada proporció (60%) de les superacions del valor límit diari de PM_{10} van ser degudes a aportacions naturals de material particulat, mentre que a L'Alcora-PM, Vila-real i Borriana-residència, moltes de les superacions del valor límit diari (60-70%) es deuen a episodis de contaminació local i/o condicions meteorològiques adverses. Borriana-rural i Almassora estan en una situació intermèdia.

Les mitjanes de nivells de $PM_{2.5}$ durant el període 2003-2005 van ser de $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a Onda i de $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a L'Alcora-PM i Vila-real. Tanmateix, el nombre de dades de $PM_{2.5}$ és molt inferior al de PM_{10} . La ràtio $PM_{2.5}/PM_{10}$ és de 0.7 a totes les estacions. S'ha determinat que aquesta granulometria fina es deu a la presència en relativament elevades concentracions de matèria mineral en $PM_{2.5}$.

La comparació dels nivells de $PM_{2.5}$ registrats a L'Alcora-PM i Vila-real amb els nivells registrats a estacions urbanes d'Espanya sense elevada influència industrial indica que existeix un excés d'uns $3-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $PM_{2.5}$.

El component majoritari tant de PM_{10} com de $PM_{2.5}$ a l'àrea d'estudi és la matèria mineral (o crustal). La matèria mineral suposa entre 28 i 51% de la massa total de PM_{10} i entre 29 i 42% de la massa total de $PM_{2.5}$, essent màxima la seua contribució a L'Alcora. Els nivells de matèria mineral en PM_{10} registrats a la zona d'estudi són

entre 3 i 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ superiors als registrats a estacions similars espanyoles sense elevada influència industrial i en $\text{PM}_{2.5}$ l'excés és d'entre 3 i 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Donat l'excés de massa total de PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$ i de matèria mineral en ambdues fraccions (per comparació dels nivells de la zona d'estudi amb els registrats a altres estacions urbanes i suburbanes d'Espanya), y coneixent el grau d'implantació de sistemes de depuració a les instal·lacions industrials de la zona, s'ha establert una meta de reducció d'entre 3 i 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a les mitjanes anuals de PM_{10} i d'entre 2 i 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a les mitjanes anuals de $\text{PM}_{2.5}$ a les estacions urbanes de la zona d'estudi, que es basa fonamentalment en la reducció dels nivells de matèria mineral.

En quant a la variació estacional dels components de PM_{10} , la matèria mineral no mostra cap tendència definida, donat que els episodis de contaminació i les aportacions naturals d'aquest component estan distribuïts de manera aleatòria al llarg de l'any. L'origen antròpic d'aquest component es confirma pel descens dels seus nivells durant els caps de setmana, degut a una menor activitat industrial i de tràfic. Els nivells d'OM+EC, principalment emès pel tràfic, mostren màxims a l'hivern i mínims a l'estiu, degut a les condicions de menor dispersió a l'hivern, que afavoreixen l'acumulació de contaminants a les rodalies dels focus emissors. Els nivells de sulfat són superiors a l'estiu que a l'hivern, com cabia esperar, donada la major velocitat de conversió del SO_2 a l'estiu (àmpliament documentada) i donat el règim de brises predominant a l'estiu a la zona d'estudi, que facilita el transport de les emissions del complex industrial coster cap a les estacions de l'interior. La resta de components majoritaris no mostren patrons estacionals definits al llarg de l'any. Tanmateix, els nivells de V, Ni i Na són superiors a l'estiu que a l'hivern, degut a la brisa marina diürna que té lloc durant l'estiu, que transporta el V i Ni (emesos pel complex industrial coster) i el Na marí cap a l'interior.

L'evaluació dels nivells d'elements traça en PM_{10} ha permès identificar As, Pb, Zn, Zr i Tl com a traçadors de les emissions ceràmiques (incloent fabricació de frites) al període i zona d'estudi. S'han identificat aquestos elements per comparació dels nivells a la zona d'estudi amb els registrats en altres zones sense elevada influència industrial. A més a més, els elements amb mitjanes anuals inferiors a 3 ng/m^3 i els elements amb elevades mitjanes anuals degudes a episodis esporàdics e intensos (i no a nivells elevats de manera constant al llarg de l'any) no s'han considerat per la identificació dels elements traçadors.

L'estació de Borriana té una major influència de focus industrials, como així ho indiquen els nivells d'elements traça registrats superiors als registrats a la resta d'estacions de la zona.

La interpretació de la variabilitat diària dels nivells dels elements traça, així com la revisió de la bibliografia referent a possibles perfils químics d'emissió ha permès identificar les principals fonts dels elements traça més rellevants a la zona d'estudi:

- Zr, Zn, Pb, As, Tl, Ba i Cs: ús i fabricació de components d'esmalts (incloent fabricació de frites ceràmiques).
- Se, Ce, Cd i Cr: ús i fabricació de determinats pigments ceràmics.

- Sb: generalment associat al tràfic, encara que pot procedir de l'ús i fabricació de determinats pigments ceràmics.
- Rb, Li, La, Sc i Pr: emissions de matèria mineral (principalment generades a la fabricació de taulells ceràmics).
- Co: emissions de matèria mineral i ús i fabricació de determinats pigments ceràmics.
- Cu: tràfic.
- Mn: generalment associat al tràfic, encara que a la zona d'estudi està associat també amb la matèria mineral.
- V: central tèrmica i planta petroquímica.
- Ni: central tèrmica i la planta petroquímica, encara que pot procedir també de l'ús i fabricació de determinats pigments ceràmics.

Durant el període d'estudi (2002-2005) s'ha registrat un descens dels nivells de Li, Zn, As, Rb, Cs, Ba, La i Pb a L'Alcora, Vila-real i Onda (especialment des de mitjans de 2004), que es pot atribuir a la progressiva implantació de mesures correctores a algunes instal·lacions de la indústria ceràmica (principalment a l'etapa de fusió per la fabricació de frites) per complir els requisits derivats de l'IPPC.

S'ha realitzat una anàlisi de components principals seguida d'una regressió multilinear, que permet identificar i quantificar les fonts de PM₁₀. S'han identificat cinc factors comuns com a fonts de PM₁₀ a l'àrea d'estudi: mineral, fons regional, industrial 1, tràfic i aerosol marí.

El factor mineral està caracteritzat per la contribució d'Al₂O₃, Ca, K, Mg, Fe, Ti, Li, Rb, Sr, Y, La, Pr, Nd i Mn i l'elevada correlació d'aquests elements i compostos amb els nivells de PM₁₀. Aquest factor inclou diverses fonts: indústria ceràmica (principalment les etapes emissores de material argilós), transport de materials pulverulents, extracció d'argiles, intrusions de masses d'aire africanes i resuspensió del sòl. El factor de fons regional està caracteritzat per la contribució de SO₄²⁻, NH₄⁺, V i Ni, i una elevada correlació d'aquests elements i compostos amb els nivells de PM₁₀. Aquest factor inclou, a més del fons regional, la influència del complex industrial coster. El factor industrial 1 està caracteritzat per la contribució de K, Zn, As, Rb, Cs, Ti i Pb i s'atribueix a l'ús i fabricació de components d'esmalts ceràmics, principalment la fabricació de frites. El factor tràfic està caracteritzat per la contribució d'OC+EC i NO₃⁻. Finalment, l'aerosol marí està caracteritzat per la contribució de Na. A més a més, s'ha identificat un segon factor mineral a Borriana, associat a les emissions del sòl i un segon factor industrial (industrial 2) a L'Alcora, Vila-real i Borriana, caracteritzat per la contribució de Zr, atribuïble a un conjunt de fonts emissores d'aquest element, entre les quals es troba la fabricació de frites ceràmiques.

La contribució del factor mineral és similar a les quatre estacions, variant entre 9 i 11 µg/m³ i s'ha mantingut relativament constant al llarg del període d'estudi, ja que

els canvis significatius a les emissions canalitzades de la indústria ceràmica (una de les principals fonts de material mineral) van tindre lloc abans de l'inici del present estudi (principis de 2002). La contribució del factor industrial 1 s'ha estimat en 4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Vila-real, L'Alcora i Borriana i en 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Onda. Aquesta contribució s'ha reduït notablement al llarg del període d'estudi passant a 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Onda i 1.2-1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a L'Alcora i Vila-real en 2005. Tanmateix, la contribució d'aquesta font a Borriana en 2005 va ser encara relativament important, suposant 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A més a més, s'ha realitzat la contribució de fonts als nivells dels diferents compostos i elements analitzats en PM_{10} . S'ha obtingut que As, Pb, Zn i Tl són emesos principalment per la font industrial 1, més del 68%, 58% i 61% per a As, Pb i Zn, respectivament, essent menys elevada la contribució als nivells de Tl, la qual cosa indica que aquest element és aportat en menor mesura per altres fonts. El Zr és aportat per diferents fonts, la majoria relacionades amb la indústria ceràmica.

S'han calculat les emissions de PM_{10} anuals generades pel conjunt d'instal·lacions industrials ceràmiques (incloent fabricació de taulells i de frites) des de l'any 2000 fins al 2006. L'emissió de PM_{10} generada durant l'emmagatzematge i manipulació de primeres matèries per al suport (emissions difuses) no ha variat significativament al llarg del període d'estudi, ja que la implantació de mesures correctores d'alt rendiment ha seguit moderada. Les emissions canalitzades de partícules procedents de la fabricació de taulells ceràmics van disminuir de 2001 a 2002, romanent posteriorment relativament constants. Les emissions generades en la fabricació de frites ceràmiques han disminuït un 90% en 2006 amb relació a les de 2000, essent el descens més pronunciat al llarg de 2004. A juliol de 2006, les emissions de PM_{10} totals generades pel conjunt d'instal·lacions ceràmiques són de 5250 Tm/any, de les quals el 34% correspon a emissions difuses, el 3% a les emissions generades a la fabricació de frites i el 63% restant correspon a emissions canalitzades de la fabricació de taulells ceràmics, entre les quals destaca l'etapa d'atomització (que suposa un 60% de les emissions canalitzades). La reducció potencial en cas que s'implantaren les Millors Tècniques Disponibles a totes les instal·lacions és d'unes 3200 Tm/any de PM_{10} , basada principalment en la reducció de les emissions difuses (52%) i de les generades a l'etapa d'atomització (36%).

S'ha estudiat la correlació entre l'evolució de les emissions generades amb els nivells de determinats contaminants en aire ambient. S'ha observat que l'evolució dels nivells d'As, Pb, Zn i Cs en aire ambient es paral·lela a l'evolució de l'emissió de PM_{10} procedent de la fabricació de frites, mostrant un clar descens al llarg del període 2002 a 2006. Això confirma que els elements traça indicats presents en aire ambient tenen el seu principal origen a les emissions generades a la fabricació de frites. Per altra banda, els nivells de matèria mineral en aire ambient van romandre relativament constants al llarg del període d'estudi, al igual que les emissions de PM_{10} de composició principalment mineral (emmagatzematge i manipulació de primeres matèries del suport de taulells, mòlta, atomització, premsatge y assecat).

A partir de tots els resultats obtinguts, s'han identificat uns nivells meta per a determinats contaminants, que han d'interpretar-se com a mitjanes anuals desitjables a la zona d'estudi. Així, s'identifiquen $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com nivells meta per a PM_{10} i $\text{PM}_{2.5}$, respectivament. En quant als elements traça, els nivells meta identificats són: $2 \text{ ng}/\text{m}^3$ d'As, $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Cd, $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Ni, $80 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Pb, $100 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Zn, $15 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Zr i $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ de Tl, com a mitjanes anuals.

Tenint en compte els resultats exposats, es proposen una sèrie d'estratègies a seguir per la reducció dels nivells de PM_{10} (principalment mesures per a la reducció de les emissions de matèria mineral procedent de la fabricació de taulells ceràmics) i d'alguns elements traça a l'aire ambient (principalment mesures per a la reducció de les emissions procedents de la fabricació de frites, esmalts i pigments ceràmics). Algunes d'aquestes mesures són: a) realització de l'emmagatzematge i manipulació de primeres matèries del suport de taulells en instal·lacions tancades; b) pavimentació i neteja dels vials de circulació; c) manteniment dels camions per evitar pèrdues de càrrega i neteja de baixos i neumàtics a la sortida de les empreses; d) instal·lació de filtres de mànegues als atomitzadors i forns de fusió per la fabricació de frites; f) reducció d'utilització de primeres matèries amb metalls com a impureses o com a components.

ÍNDICE

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN / ABSTRACT / RESUM_____i

ÍNDICE_____xix

BLOQUE I. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Material particulado atmosférico	1
1.1.1.	Granulometría	2
1.1.2.	Tiempo de residencia en la atmósfera	5
1.1.3.	Mecanismo de formación	6
1.1.4.	Composición	7
1.1.5.	Origen y fuentes	13
1.1.6.	Efectos del material particulado	17
1.2.	Área de estudio	23
1.2.1.	Ciudades y población	24
1.2.2.	Vehículos	25
1.2.3.	Actividades industriales	26
1.2.4.	Dinámica atmosférica de la cuenca mediterránea	27
1.3.	Industria cerámica en el área de estudio	31
1.3.1.	Productos fabricados	31
1.3.2.	Proceso de fabricación	33
1.3.3.	Emisiones	38
1.3.4.	Mejores técnicas disponibles	43
1.3.5.	Producción	48
1.4.	Marco normativo	50
1.4.1.	Marco normativo en calidad del aire	50
1.4.2.	Marco normativo en emisión	54

2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA	59
2.1. Antecedentes	59
2.2. Objetivos	61
2.3. Estructura	63
3. METODOLOGÍA	65
3.1. Elección de la fracción granulométrica de estudio: PM ₁₀ y PM _{2.5}	65
3.2. Estaciones de muestreo	67
3.2.1. Elección de las estaciones	67
3.2.2. Características de las estaciones	69
3.3. Equipamiento de medida y muestreo	71
3.4. Periodos de muestreo y disponibilidad de datos	74
3.4.1. Campañas intensivas de caracterización de la zona: verano-invierno	74
3.4.2. Periodo de estudio en continuo	77
3.4.3. Campañas de muestreo adicionales	78
3.5. Datos meteorológicos	79
3.6. Determinación gravimétrica de la concentración de PM	80
3.6.1. Tratamiento de los filtros y determinación de PM	80
3.6.2. Cálculo de incertidumbres	80
3.7. Caracterización química del material particulado	83
3.7.1. Tratamiento de los filtros y determinación de la composición química	83
3.7.2. Cálculo de incertidumbres	84
3.8. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido	94
3.9. Herramientas adicionales	95
3.10. Contribución de fuentes	96
3.11. Emisión sectorial	98

BLOQUE II. RESULTADOS

4.	DINÁMICA Y PROCESOS ATMOSFÉRICOS EN LA ZONA DE ESTUDIO	99
4.1.	Caracterización general de la dinámica atmosférica de la zona de estudio	99
4.2.	Descripción de la dinámica atmosférica local	104
4.3.	Influencia de la dinámica atmosférica en los niveles de material particulado en las distintas estaciones	109
5.	CAMPAÑAS INTENSIVAS DE MEDIDA	111
5.1.	Condiciones meteorológicas durante las campañas verano-invierno	111
5.1.1.	Campaña de verano	111
5.1.2.	Campaña de invierno	113
5.2.	Niveles de PM ₁₀	115
5.2.1.	Campaña de verano	115
5.2.2.	Campaña de invierno	118
5.2.3.	Comparación de niveles de PM ₁₀ en ambas campañas	122
5.3.	Composición química del PM ₁₀	125
5.3.1.	Campaña de verano	125
5.3.2.	Campaña de invierno	133
5.3.3.	Comparación de niveles de componentes mayoritarios en ambas campañas	140
5.3.4.	Comparación de niveles de elementos traza en ambas campañas	141
6.	NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}	143
6.1.	Niveles y evolución de PM ₁₀	143
6.2.	Variación estacional de PM ₁₀	147
6.3.	Variación semanal de PM ₁₀	149
6.4.	Variación horaria de PM ₁₀	150
6.5.	Principales tipos de episodios de material particulado	152
6.5.1.	Episodios regionales	152
6.5.2.	Advección de masas de aire del norte de África	155
6.5.3.	Advección de masas de aire atlánticas	157
6.5.4.	Advección de masas de aire desde Europa central y oriental	158

6.5.5.	Advección de masas de aire desde el Mediterráneo	160
6.5.6.	Episodios de PM causados por contaminación local	161
6.6.	Interpretación de la variabilidad diaria de niveles de PM ₁₀ y contribución según tipo de episodio	163
6.7.	Niveles de PM _{2.5}	170
7.	COMPOSICIÓN DE PM₁₀ Y PM_{2.5}	173
7.1.	Componentes mayoritarios en PM ₁₀	173
7.1.1.	Niveles	173
7.1.2.	Comparación con otras zonas de España	175
7.1.3.	Evolución temporal y variación estacional	179
7.1.4.	Variación semanal	183
7.2.	Elementos traza en PM ₁₀	185
7.2.1.	Consideraciones previas acerca de los datos de Borriana	185
7.2.2.	Niveles	190
7.2.3.	Comparación con otras zonas de España	193
7.2.4.	Evolución interanual y variación estacional	199
7.2.5.	Episodios esporádicos	204
7.2.6.	Muestreo adicional de PM ₁₀ en Borriana-rural y Almassora	214
7.2.7.	Origen de los elementos traza	215
7.2.8.	Metas de calidad de aire	216
7.3.	Composición de PM _{2.5}	217
7.4.	Cálculo de incertidumbres	222
8.	CONTRIBUCIÓN DE FUENTES	225
8.1.	Identificación de fuentes de PM ₁₀	225
8.2.	Cuantificación de fuentes de PM ₁₀	235
8.2.1.	Contribución de cada fuente	235
8.2.2.	Evolución de la contribución de cada fuente	236
8.2.3.	Variación estacional de la contribución de cada fuente	239
8.3.	Contribución de fuentes para cada especie química	240
8.4.	Comparación entre la contribución de fuentes y el balance de masa sencillo	245

9.	EMISIÓN SECTORIAL. RELACIÓN CON LA CALIDAD DE AIRE	251
9.1.	Estimación de la emisión sectorial	251
9.1.1.	Fabricación de baldosas cerámicas	252
9.1.2.	Fabricación de fritas cerámicas	259
9.1.3.	Emisión sectorial global	266
9.2.	Relación entre la emisión y la calidad de aire	270
9.2.1.	Niveles de materia mineral	270
9.2.2.	Niveles de elementos traza	271
10.	METAS DE CALIDAD DE AIRE Y ACCIONES CORRECTORAS	277
10.1.	Consideraciones previas	277
10.1.1.	Fabricación de baldosas cerámicas	278
10.1.2.	Fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos	278
10.2.	Medidas propuestas	280
10.2.1.	Fabricación de baldosas cerámicas	280
10.2.2.	Fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos	285
10.2.3.	Resumen de medidas propuestas en la industria cerámica, reducción de emisión prevista e inversiones pendientes	289
10.2.4.	Actividades no cerámicas	290
10.3.	Recomendaciones sobre medidas a adoptar por la administración pública	294
10.3.1.	Sobre el control de la calidad del aire	294
10.3.2.	Sobre el control de las emisiones	294
10.3.3.	Otras medidas a adoptar por la administración pública	296
10.4.	Indicadores de seguimiento	297
10.4.1.	Definición de los indicadores de seguimiento	297
10.4.2.	Acciones a adoptar en las distintas situaciones	299

BLOQUE III. CONCLUSIONES, FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN Y PUBLICACIONES

11. CONCLUSIONES	303
11.1. Niveles de material particulado atmosférico	303
11.2. Composición del material particulado atmosférico	307
11.3. Niveles de elementos traza	308
11.4. Identificación de fuentes de material particulado atmosférico	309
11.5. Cuantificación de las emisiones de material particulado generadas por la industria cerámica, evolución y relación con la calidad de aire	313
11.6. Posibles estrategias para reducir las emisiones de material particulado con impacto en la calidad de aire	315
12. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	317
13. PUBLICACIONES	319

BLOQUE IV. BIBLIOGRAFÍA Y GLOSARIO

BIBLIOGRAFÍA	323
GLOSARIO	343