
BLOQUE II

RESULTADOS

Capítulo 4

DINÁMICA Y PROCESOS ATMOSFÉRICOS EN LA ZONA DE ESTUDIO

4. DINÁMICA Y PROCESOS ATMOSFÉRICOS EN LA ZONA DE ESTUDIO

Dado que en la cuenca mediterránea predominan las circulaciones de carácter regional (mesoescales) y/o local durante gran parte del año (brisas de mar y de tierra y brisas de valle y de montaña o de ladera), se ha realizado el estudio estacional del régimen de vientos en la zona de estudio. Se han incluido también las estaciones de referencia de fondo regional.

Se han tomado como base trabajos de J. L. Palau (Palau, 2003) y M. M. Millán (Millán, 2002; Millán et al., 1992, 1997 y 2000) y los datos meteorológicos disponibles en algunas de las estaciones de medida.

4.1. Caracterización general de la dinámica atmosférica de la zona de estudio

El régimen de vientos predominante en una estación determinada depende, entre otros factores, de la distancia a la costa. Así, en las estaciones del interior, alejadas de la costa, el régimen de vientos es similar durante casi todo el año, observándose un régimen de brisas tierra-mar sólo durante los meses de junio a agosto. Sin embargo, en las estaciones más cercanas a la costa, el régimen de brisas se aprecia durante casi todo el año, excepto en los meses de noviembre a enero.

Así, en general, en otoño e invierno, las circulaciones de brisa se limitan a una estrecha franja costera, mientras en el resto del territorio predominan circulaciones en la escala sinóptica. Además, la menor intensidad de la radiación solar reduce la actividad convectiva y por tanto la altura de la capa de mezcla. En los meses de primavera y verano predominan las circulaciones locales, debido al predominio de las situaciones anticiclónicas con escaso gradiente barométrico y los mayores niveles de insolación, que favorecen el desarrollo de los sistemas de brisa junto con los de ladera.

En la Figura 4.1 se presentan las rosas de viento (frecuencia direccional y velocidad media) calculadas a partir de los datos horarios de dirección y velocidad de viento durante los meses de enero, noviembre y diciembre de 2003 y 2004 en la estación de Borriana, durante los meses de noviembre y diciembre de 2002 en la estación de L'Alcora y durante los meses de enero, noviembre y diciembre de 2001 y 2002 en el resto de estaciones. Se observa un predominio de los vientos de componente NW, oscilando de WNW a NNW, en función de la estación concreta. Se

alcanzan mayores velocidades de viento en Morella, Coratxar y Sant Jordi, donde se registran valores medios de hasta 10 m/s y valores horarios de hasta 15 m/s. En el resto de estaciones las velocidades son notablemente menores, en Onda, L'Alcora y Grau las velocidades medias registradas son del orden de 2.5 m/s, superando raramente los 6 m/s en valores horarios. En Borriana se alcanzan casi los 5 m/s de velocidad media. La estación del Grau no presenta una dirección de viento predominante tan clara como en el resto de estaciones, además tiene un porcentaje de calmas muy elevado.

En la Figura 4.2 se presentan las rosas de viento (frecuencia direccional y velocidad media) calculadas a partir de los datos horarios de dirección y velocidad de viento diurnos (de las 9h a las 19h) durante los meses de junio, julio y agosto de 2003 y 2004 en la estación de Borriana, durante los meses de junio, julio y agosto de 2002 en la estación de L'Alcora y durante los meses de junio, julio y agosto de 2001 y 2002 en el resto de estaciones. En la Figura 4.3 se presentan las rosas de viento (frecuencia direccional y velocidad media) de los mismos periodos calculadas a partir de datos horarios nocturnos (de las 21h a las 7h). Esta separación se ha realizado al observar que se distinguen claramente dos direcciones predominantes según la hora del día. Así, se observa predominio de los vientos del segundo cuadrante (entre ESE y SSE) durante el periodo diurno (brisa marina), mientras que en el periodo nocturno predominan los vientos del cuarto cuadrante en la mayoría de estaciones (derrame nocturno, brisa de tierra). No obstante, la dirección exacta y duración de los ciclos de brisa dependen de cada estación, su orografía más cercana y el mes concreto. Así, en el Grau hay vientos del primer cuadrante durante el día, a diferencia del resto de estaciones, ya que debido a su situación geográfica la brisa marina entra desde el ENE hasta el SSE. En L'Alcora, la brisa marina tiene como dirección predominante SSE, por su proximidad al río Lucena, que canaliza la brisa en esta dirección.

En las estaciones más septentrionales, las velocidades mayores se registran durante la noche, pues su relativo alejamiento de la costa provoca que la brisa marina no sea tan intensa en el periodo diurno. En las más meridionales, las velocidades son claramente superiores durante el día, siendo mucho más débil el derrame nocturno.

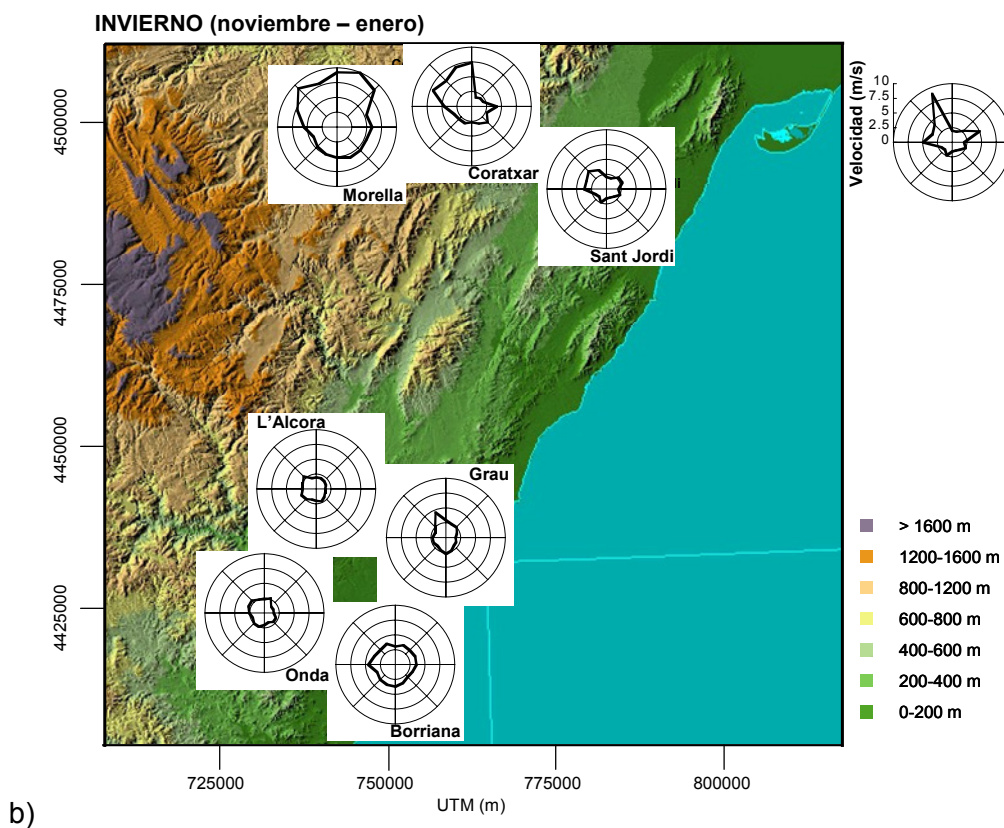
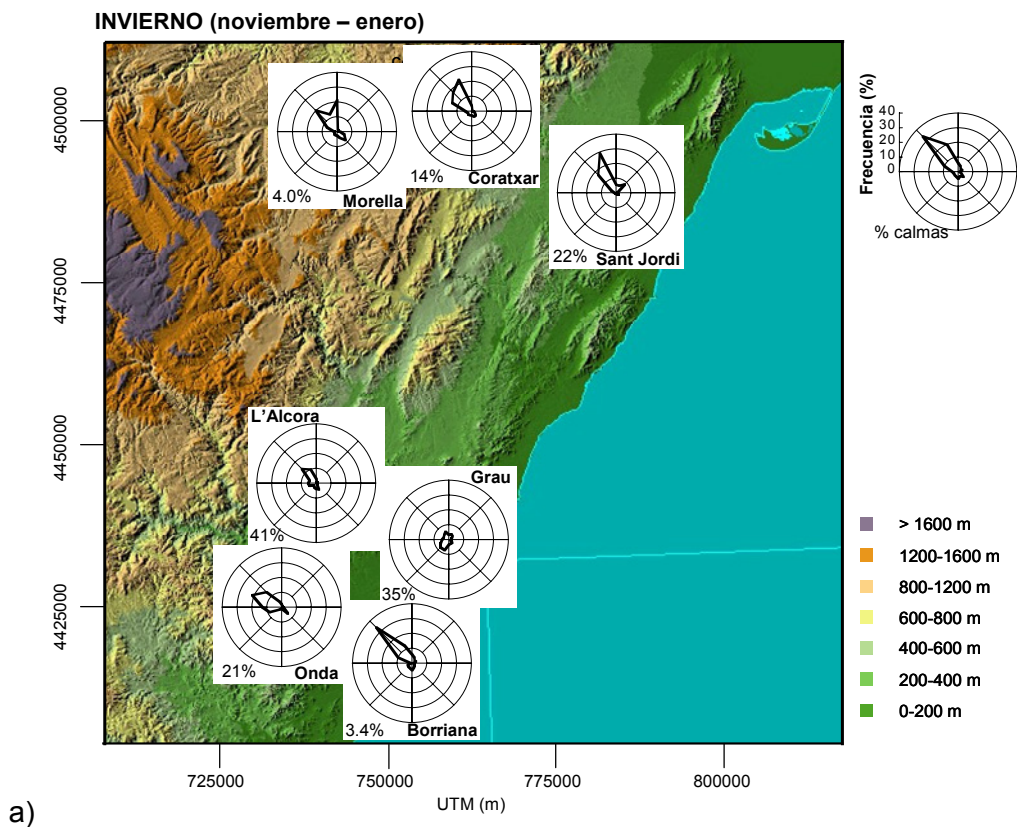


Figura 4.1. Frecuencias direccionales (a) y rosas de velocidades medias (b) (calculadas a partir de datos horarios) en invierno (noviembre-enero) de 2001 y 2002 en Morella, Coratxar, Sant Jordi, L'Alcora (sólo 2002), Onda, Grau y Borriana (2003 y 2004).

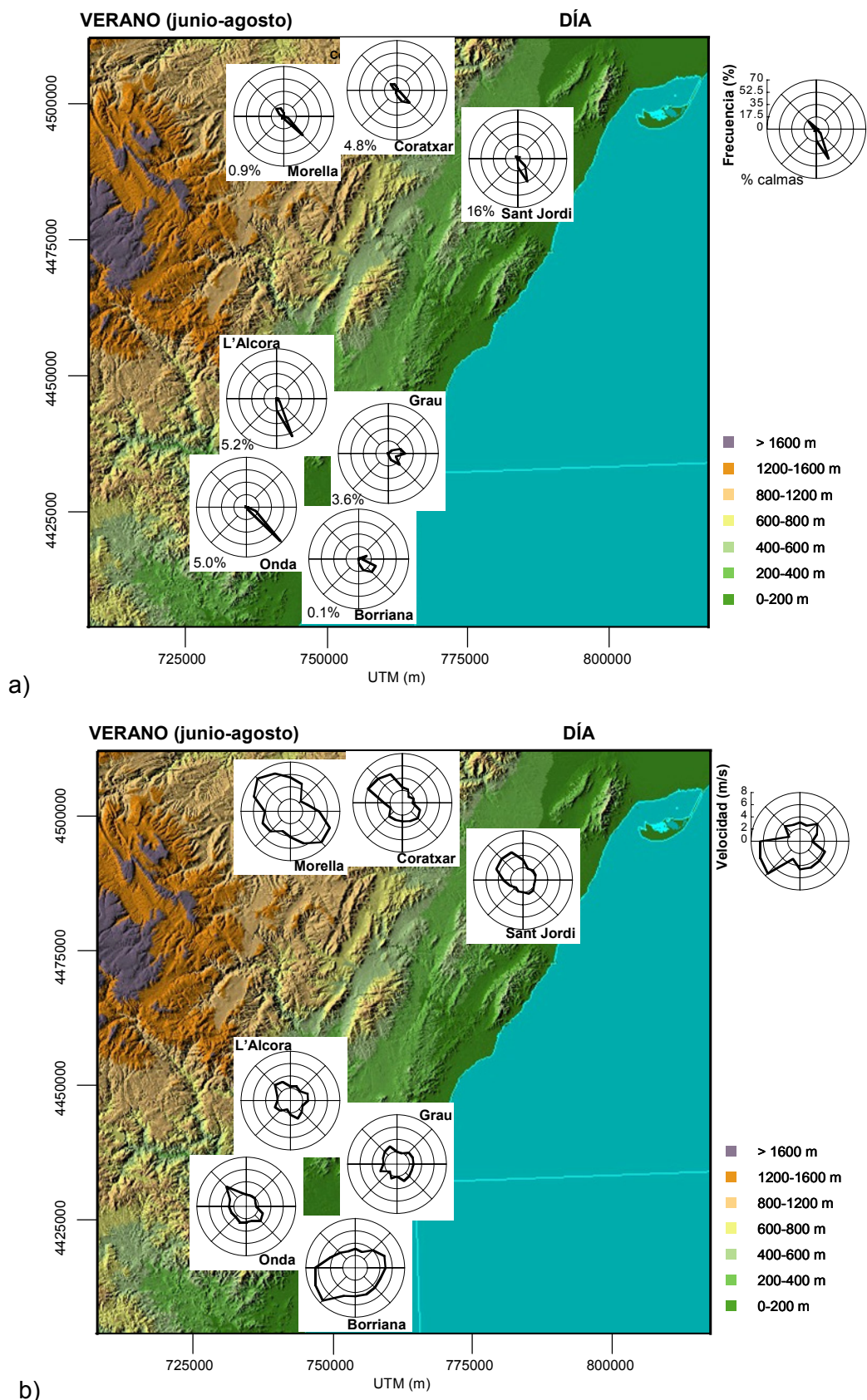
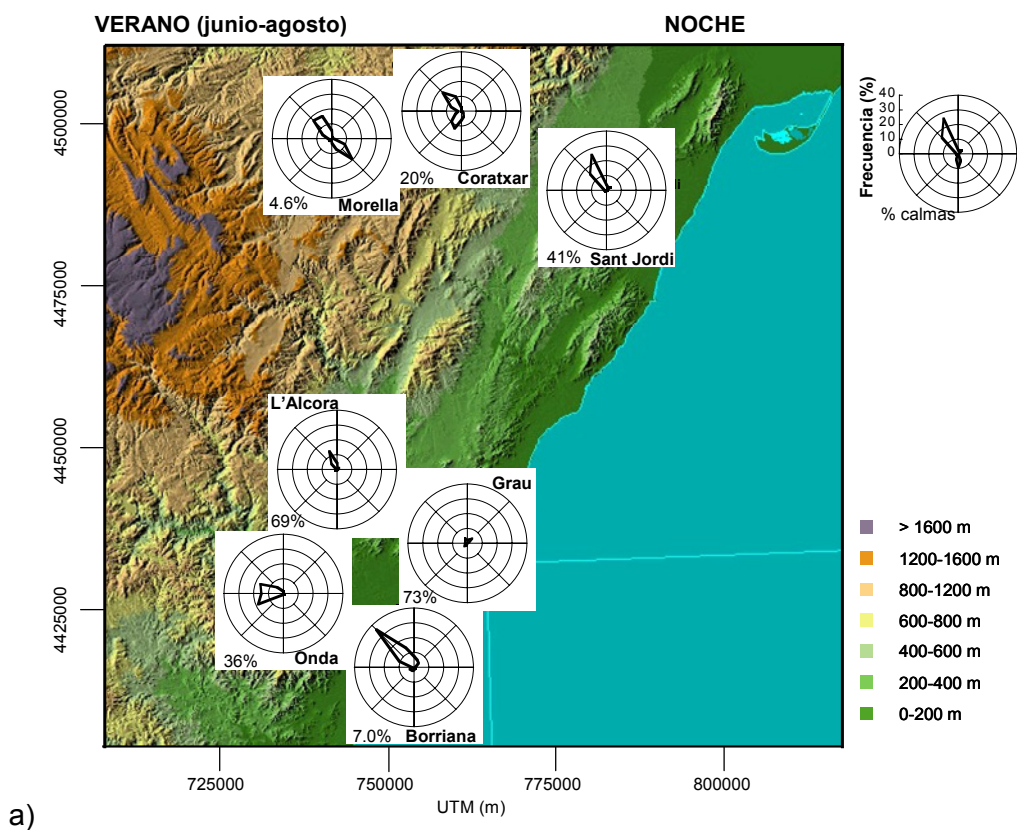
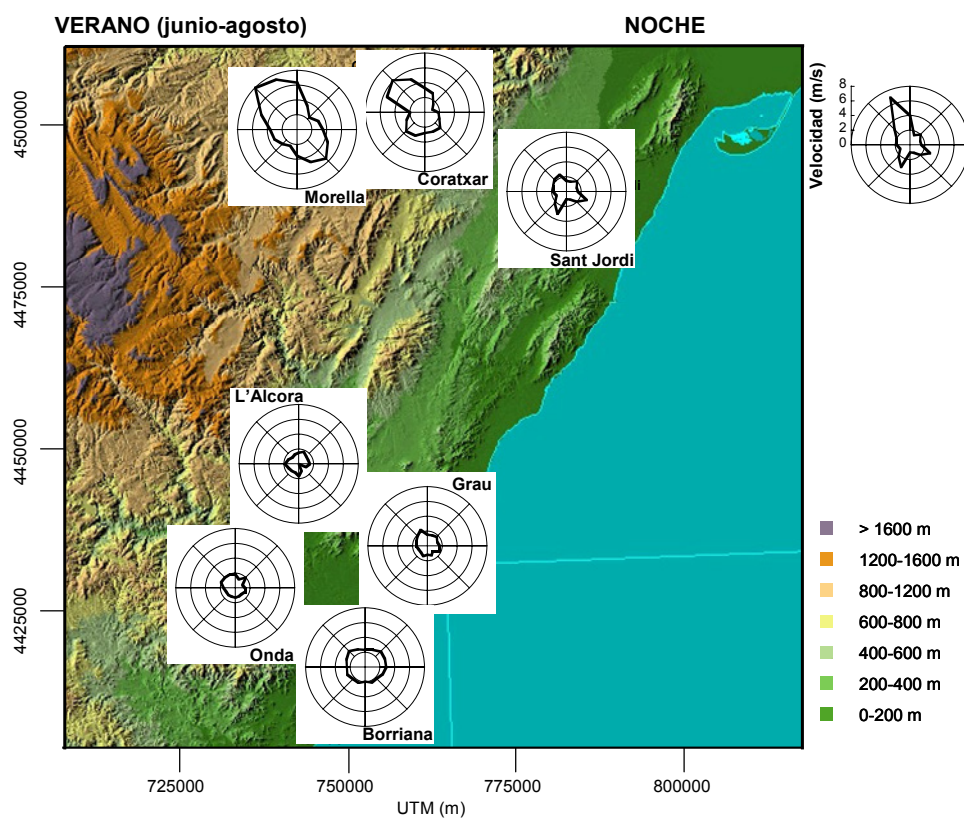


Figura 4.2. Frecuencias direccionales (a) y rosas de velocidades medias (b) (calculadas a partir de datos horarios) durante el día en verano (junio-agosto) de 2001 y 2002 en Morella, Coratxar, Sant Jordi, L'Alcora (sólo 2002), Onda, Grau y Borriana (2003 y 2004).



a)



b)

Figura 4.3. Frecuencias direccionales (a) y rosas de velocidades medias (b) (calculadas a partir de datos horarios) durante la noche en verano (junio-agosto) de 2001 y 2002 en Morella, Coratxar, Sant Jordi, L'Alcora (sólo 2002), Onda, Grau y Borriana (2003 y 2004).

4.2. Descripción de la dinámica atmosférica local

- **Morella y Coratxar**

Las estaciones meteorológicas están situadas junto a las cabinas de control de la calidad del aire, ambas pertenecientes a la *Generalitat Valenciana*.

Las poblaciones de Morella y Coratxar están situadas a 1150 m y 1200 m de altura y a 55 km y 50 km de la costa, respectivamente. Debido a su ubicación, las circulaciones atmosféricas en las que se encuentran oscilan entre las de origen fundamentalmente sinóptico en invierno y las de origen mesoescalar en verano; como consecuencia, existen dos situaciones típicas:

- vientos de alta velocidad de componente NW durante todo el día entre septiembre y abril
- brisa mar-tierra durante el día y tierra-mar durante la noche entre mayo y agosto.

En la Figura 4.4 se representa a modo de ejemplo la dirección y velocidad del viento para 2000 en Morella y para 1999 en Coratxar. Se ha representado el día promedio (de 0h a 24h) para cada mes. En Morella, marzo y septiembre presentan una forma irregular debido a que algunos días las circulaciones atmosféricas siguen el régimen sinóptico y otros días están regidas por el régimen mesoescalar.

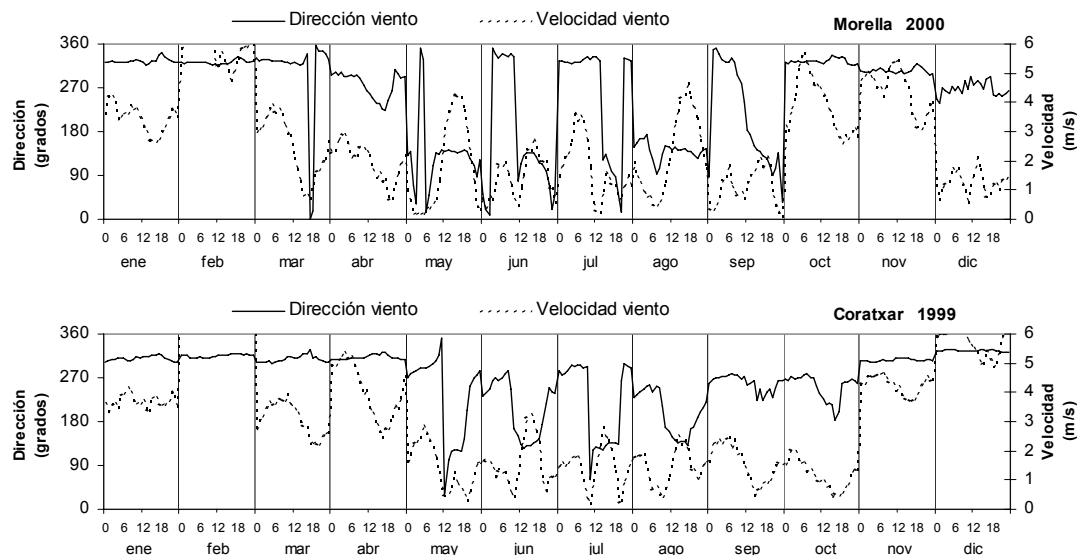


Figura 4.4. Dirección y velocidad de viento en la estación de Morella en 2000 y en la estación de Coratxar en 1999.

- **Sant Jordi**

La estación meteorológica está situada junto a la cabina de control de la calidad de aire, ambas pertenecientes a la *Generalitat Valenciana*.

La población de Sant Jordi está situada a 180 m de altura, a 15 km de la costa. El régimen de vientos es similar al descrito en Morella y Coratxar, aunque debido a su mayor proximidad a la costa, el régimen de brisas en los meses de verano es más acusado (mayor frecuencia y duración de la brisa marina). Cabe destacar la dirección predominante de la brisa marina, que debido a razones orográficas es SSE. En la Figura 4.5 se representa a modo de ejemplo la dirección y velocidad del viento para 2002.

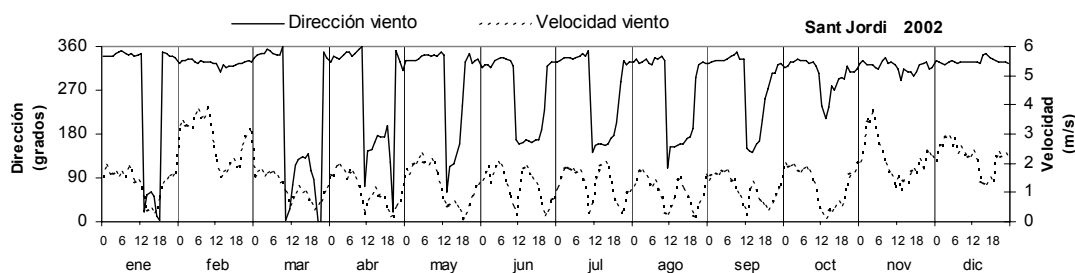


Figura 4.5. Dirección y velocidad de viento en la estación de Sant Jordi en 2002.

- **L'Alcora**

La estación de medida de material particulado en suspensión de L'Alcora no está dotada de estación meteorológica, no obstante, entre abril y diciembre de 2002 estuvo instalada en dicha localidad una estación móvil de la Generalitat Valenciana, lo que proporciona datos de dirección y velocidad del viento para este periodo en el municipio de L'Alcora.

Su relativa proximidad al mar (L'Alcora está situada a 22 km de la costa, a una altura de 262 msnm) hace que el régimen de brisas sea significativo durante la mayor parte del año; así, en 2002 predominó el régimen de brisas desde abril hasta septiembre (Figura 4.6), con mayores velocidades de viento durante la brisa marina. De octubre a diciembre predominó el viento de componente NW durante la mayor parte del día.

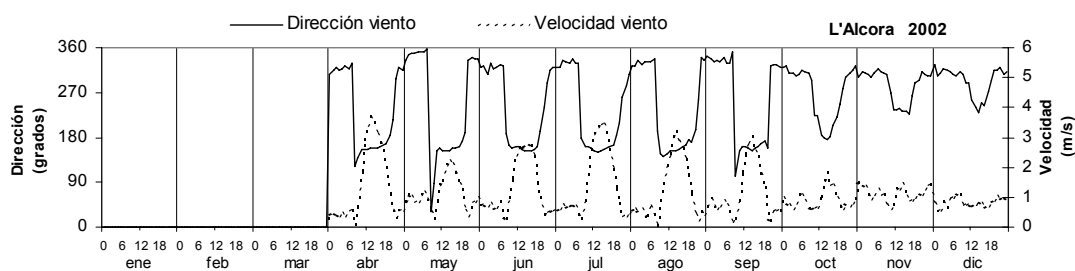


Figura 4.6. Dirección y velocidad de viento en la estación de L'Alcora móvil en 2002.

- **Onda**

La estación meteorológica está situada junto a la cabina de control de la calidad de aire, ambas pertenecientes a la Generalitat Valenciana.

La estación de Onda se sitúa a 20 km de la costa y 159 msnm, y está sometida a efectos topográficos de cierta importancia, relativamente aislada de la influencia del valle del Millars y más afectada por el régimen de brisas inducido por la cuenca del Riu Sec.

Se distinguen dos situaciones típicas (Figura 4.7):

- Predominio de vientos de componente NW durante todo el día y velocidades que no suelen superar los 2 m/s, en los meses de invierno (noviembre, diciembre y enero), siendo un ejemplo claro enero de 2001.
- Brisa marina de dirección predominante SE durante el día y brisa de tierra (derrame nocturno) durante la noche. La duración diaria y velocidad de la brisa marina varía dependiendo de la época del año. Generalmente es de corta duración en febrero y octubre (ejemplo: febrero de 2001), de duración media en marzo, abril y septiembre (ejemplo: septiembre de 1999) y de larga duración, alcanzando las 13 horas diarias, y con velocidades de viento elevadas, alrededor de los 4 m/s, entre mayo y agosto (ejemplo: julio de 1999).

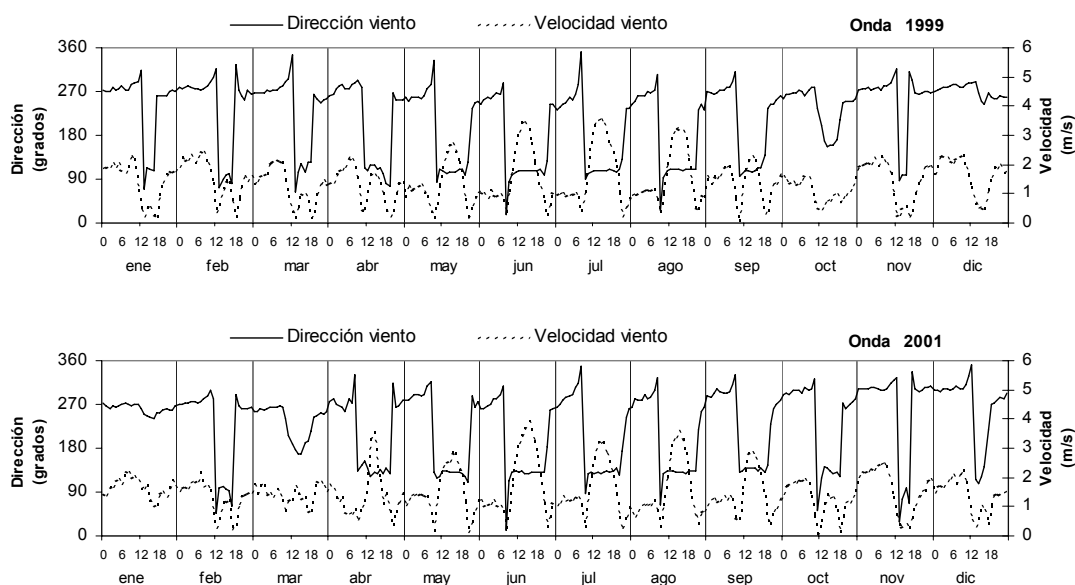


Figura 4.7. Dirección y velocidad de viento en la estación de Onda en 1999 y 2001.

- **Borriana**

La estación meteorológica está situada junto a la cabina de control de la calidad de aire de Borriana-rural, ambas pertenecientes a la *Generalitat Valenciana*.

La población de Borriana se encuentra a 3 km de la costa, a 15 msnm y es atravesada por el Riu Sec o Anna, que nace en la Sierra de Espadà.

Se distinguen dos situaciones típicas:

- Predominio de vientos de componente NW durante todo el día, en los meses de invierno.

- b) Brisa marina de dirección predominante SE durante el día y brisa de tierra (derrame nocturno) durante la noche.

Entre octubre y enero las circulaciones atmosféricas no son homogéneas, de modo que parte de los días siguen el régimen sinóptico y otros días están regidas por el régimen mesoescalar, de ahí la forma irregular de las gráficas (Figura 4.8). De marzo a septiembre se da regularmente la situación "b", aunque la duración diaria y velocidad de la brisa marina varían dependiendo de la época del año, siendo de mayor duración y alcanzando mayores velocidades de viento entre junio y agosto.

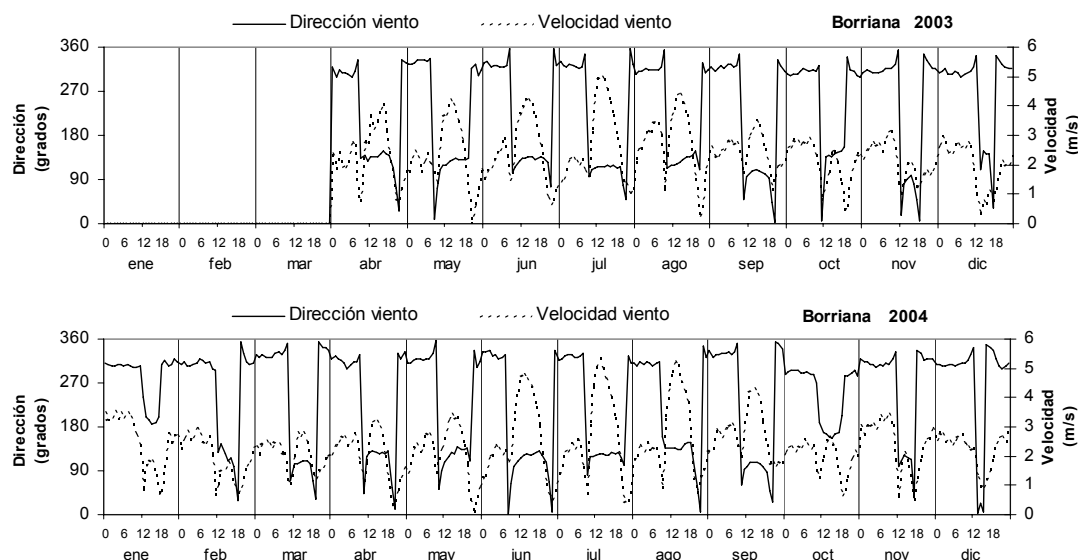


Figura 4.8. Dirección y velocidad de viento en la estación de Borriana en 2003 y 2004.

- **Grau**

La estación meteorológica está situada junto a la cabina de control de la calidad de aire, ambas pertenecientes a la *Generalitat Valenciana*.

La estación de muestreo del Grau está situada relativamente cerca del núcleo urbano de Castellón, a unos 500 m de la costa, al norte de la desembocadura del Millars, lo cual implica que el régimen de brisas sea bastante acusado durante gran parte del año (Figura 4.9).

De acuerdo con Palau (2003), la rosa de direcciones anual del Grau no es tan marcadamente bipolar como la de otras estaciones, por encontrarse en una zona esencialmente llana, relativamente alejada de la influencia directa de algún valle. No obstante, se observan dos situaciones típicas:

- Predominio de vientos de componente NW durante todo el día y velocidades que no suelen superar los 2 m/s, entre noviembre y enero (ejemplo: enero de 2001).
- Brisa marina de dirección predominante ESE durante el día y brisa de tierra de dirección NW (derrame nocturno) durante la noche, entre marzo y septiembre. La brisa marina alcanza la mayor duración y máximas

velocidades de viento entre junio y agosto (ejemplo: julio de 1999). No obstante, cabe destacar las bajas velocidades de viento registradas, con máximos de 3 m/s cuando el viento es de componente ESE y del orden de 0.5 m/s cuando es de componente NW.

En febrero y octubre se alterna el predominio de la circulación sinóptica con las circulaciones locales.

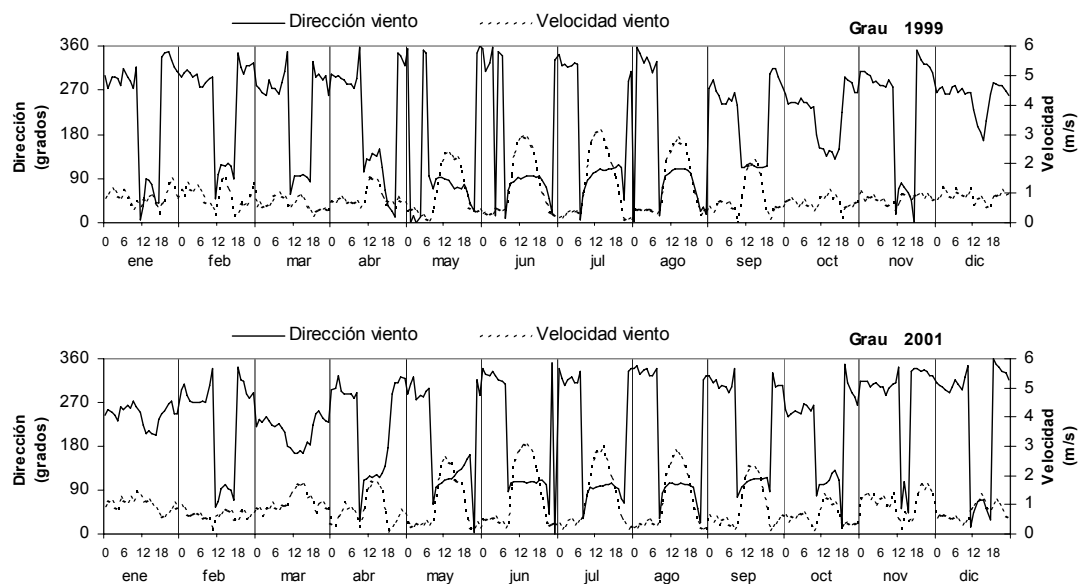


Figura 4.9. Dirección y velocidad de viento en la estación de Grau en 1999 y 2001.

4.3. Influencia de la dinámica atmosférica en los niveles de material particulado en las distintas estaciones

A la vista de la meteorología característica de la zona de estudio y situando los focos emisores de más capacidad en el triángulo L'Alcora – Vila-real – Onda, se puede predecir dónde y cuándo tendrán más impacto dichas emisiones.

En verano, con el predominio del régimen de brisas, L'Alcora y Onda se verán más afectadas por las emisiones durante el día ya que la brisa marina, de dirección SE, arrastra los contaminantes de la zona de mayor concentración industrial hacia el interior. Por el contrario, Borriana, Vila-real y Almassora se verán más afectadas durante el derrame nocturno, que arrastra los contaminantes hacia la costa.

En invierno, el predominio de vientos de componente NW hace que L'Alcora y Onda se vean menos afectadas por las emisiones de la zona y Borriana, Vila-real y Almassora reciban más contaminantes.

Además, teniendo en cuenta el espesor de la capa de mezcla, la situación variará según el tipo de estación. Cabe esperar que en las estaciones urbanas-industriales haya mayor concentración de contaminantes en los meses fríos, en que la capa de mezcla es baja favoreciendo la acumulación de los contaminantes en las cercanías de los focos emisores, mientras que en verano las condiciones atmosféricas permiten mayor dispersión de contaminantes, descendiendo así los niveles. En las estaciones de fondo urbano y de fondo regional, alejadas de los principales focos emisores, la variación estacional será contraria a la descrita (aumento de niveles en verano y descenso en invierno).

Como resultado, en las estaciones urbanas no habrá una tendencia estacional definida, mientras que se espera que sí la haya en estaciones de fondo.

En cuanto a la homogeneidad de los niveles registrados, se espera que sean similares en todas las estaciones de la zona de estudio. Sin embargo, sería razonable que Onda registrara niveles ligeramente inferiores, pues ninguno de los vientos predominantes (NW o SE) favorece el transporte de contaminantes desde la zona industrial, situada al NE de Onda.

Capítulo 5

CAMPAÑAS INTENSIVAS DE MEDIDA

5. CAMPAÑAS INTENSIVAS DE MEDIDA

Las campañas intensivas de medida se realizaron en verano de 2002 e invierno de 2002-2003 con el fin de determinar la idoneidad de las estaciones de muestreo permanentes en cuanto a representatividad de los niveles de calidad de aire de la zona de estudio. Para ello se ubicaron 10 estaciones de muestreo de PM₁₀, tres de las cuales formaban parte de la red fija de vigilancia y control de la *Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana* antes de la realización de las campañas. Con el objetivo de analizar la homogeneidad de los niveles de calidad del aire de manera general, se realizaron dos campañas en situaciones meteorológicas opuestas, así, como se ha indicado, se diseñó la campaña de verano y la campaña de invierno.

5.1. Condiciones meteorológicas durante las campañas verano-invierno

5.1.1. Campaña de verano

El periodo de estudio fue relativamente atípico para el mes de julio, de manera que predominaron condiciones atmosféricas que no favorecieron la acumulación de contaminantes atmosféricos.

La campaña comenzó con una atmósfera limpia (bajos niveles de contaminantes) y buena visibilidad (de más de 50 km), debido a la fuerte advección de masas de aire atlántico (ver retrotrayectoria del 14 de julio de 2002 en Figura 5.1) que causó fuertes vientos de componente NW y precipitaciones en el sector norte de la Península.

Con la debilitación de la advección atlántica se generalizó un flujo sinóptico muy débil de masas de aire desde el centro de Europa (ver retrotrayectoria del 18 de julio de 2002 en Figura 5.1). Este gradiente débil permitió la instauración progresiva (a lo largo de la primera semana) de condiciones atmosféricas típicamente estivales, con predominio del régimen de brisas de mar y de ladera y la consecuente acumulación de contaminantes. La poca renovación de aire (Figura 5.1) permitió el desarrollo de un episodio regional.

Sobre este contexto general caracterizado por recirculaciones de masas de aire y acumulación de contaminantes a escala regional, del 20 al 23 de julio se registró un episodio de aporte de masas de aire africano con altos contenidos en partículas en suspensión (ver retrotrayectorias del 21 y 22 de julio en Figura 5.1 y mapas NAAPs e imágenes satélite Seawifs del periodo de intrusión africana en Figura 5.2).

Durante los últimos días de campaña (24-28 de julio de 2002) se instauró un flujo poco intenso en altura procedente del Atlántico Oeste (ver retrotrayectoria del 25 de julio en Figura 5.1) que no llegó a impedir el predominio del régimen de brisas y la consecuente acumulación de contaminantes en la atmósfera a escala regional.

Cabe destacar que los distintos tipos de episodios de material particulado que aquí se nombran se describen con detalle en el capítulo 6.

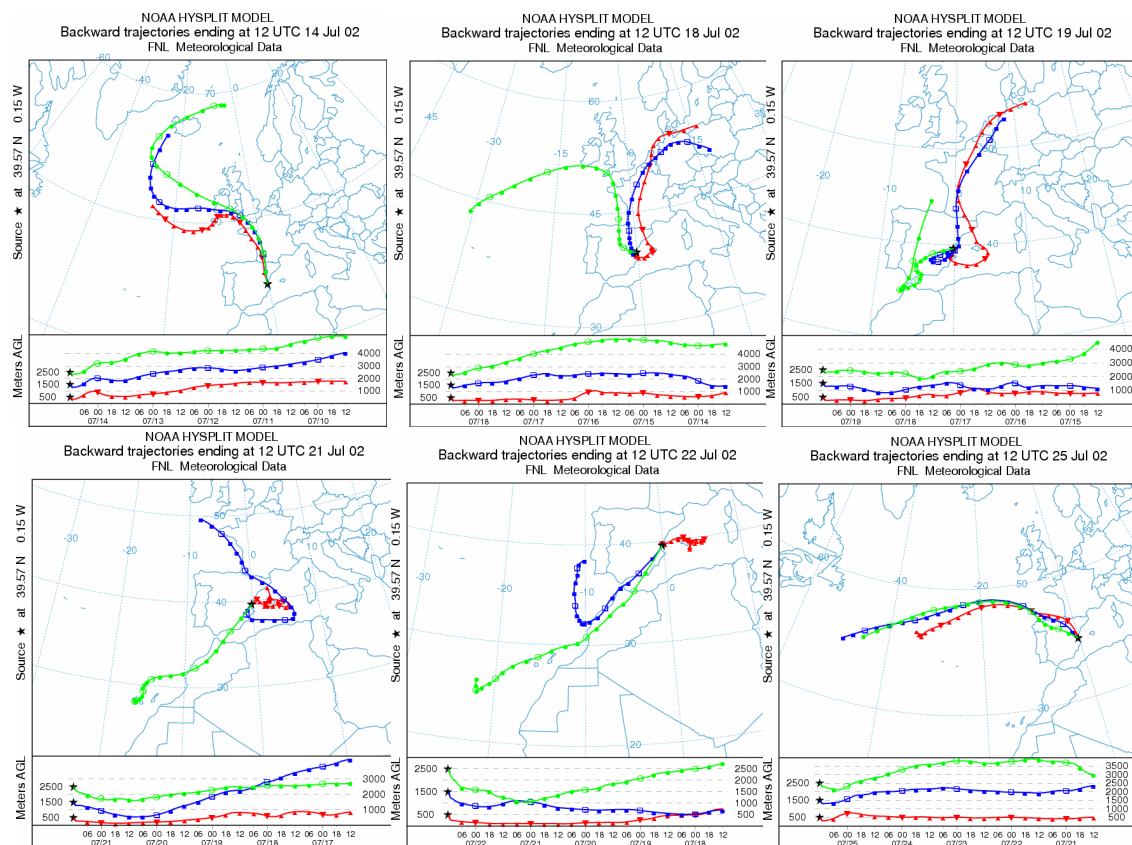


Figura 5.1. Retrotrayectorias obtenidas para los días 14, 18, 19, 21, 22 y 25 de julio de 2002. Cálculos realizados a 500, 1500 y 2500 msnm, para la localidad de Onda, con 120 horas de recorrido (calculadas con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL Website).

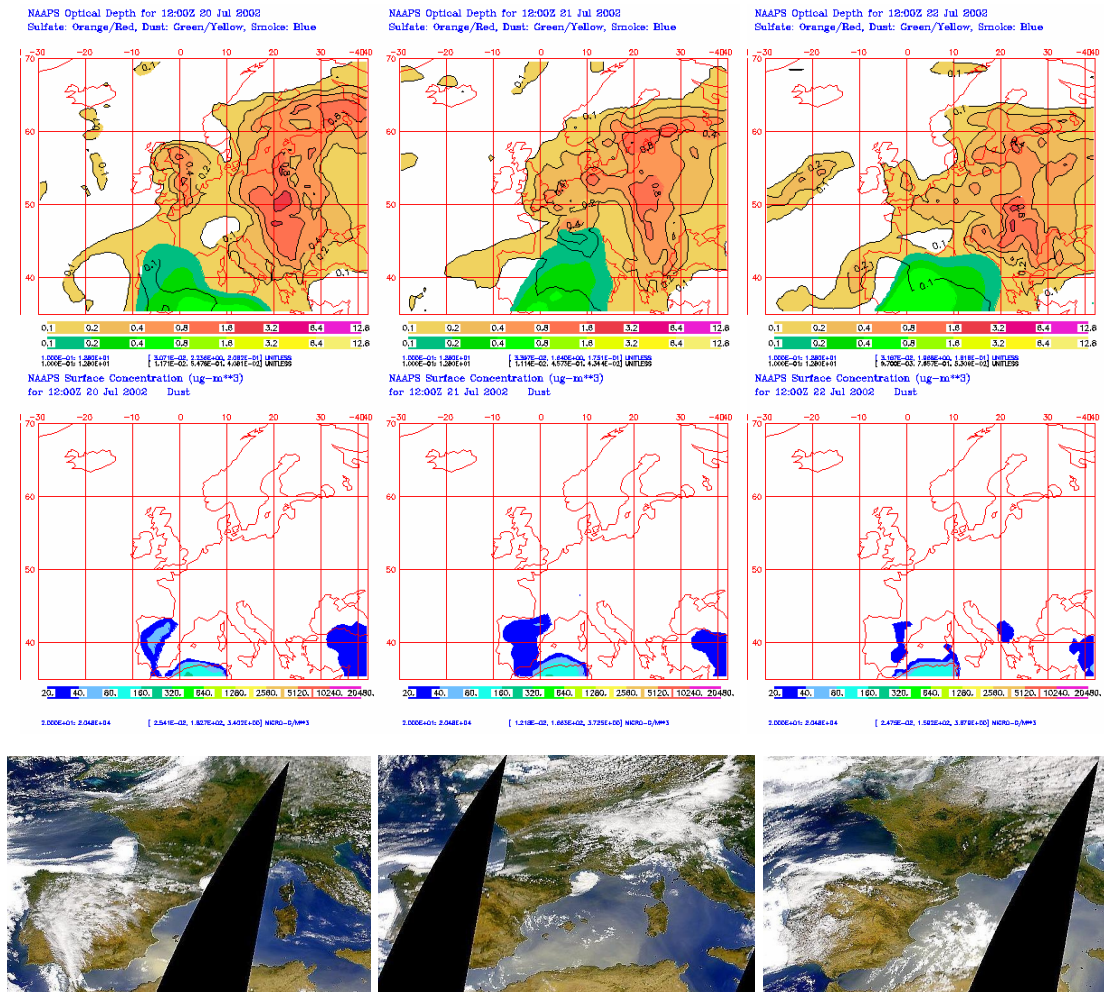


Figura 5.2. Episodio de aporte de masas de aire africano con altos niveles de partículas en suspensión documentado con mapas de espesor óptico de aerosoles y concentración de polvo en superficie NAAPS (imágenes superiores) e imágenes satélite SeaWiFS-NASA (imágenes inferiores) para los días 20 a 22 de julio de 2002.

5.1.2. Campaña de invierno

La campaña se realizó en dos periodos típicamente invernales (primer periodo: 10-16 diciembre 2002 y segundo periodo: 8 de enero a 7 de febrero de 2003), durante los cuales se registraron episodios de advección de masas de aire atlántico (ver retrotrayectoria del 29 de enero de 2003 en Figura 5.3) y europeo (ver retrotrayectoria del 14 de enero de 2003 en Figura 5.3). Entre éstos predominaron los escenarios de advección de masas de aire atlántico inducidos por dominio anticiclónico, lo cual favoreció la estratificación atmosférica y por tanto la acumulación de contaminantes a escala local.

El primer periodo comenzó con un débil episodio de advección de masa de aire desde el centro de Europa acompañado de lluvias poco intensas y seguido de otro episodio de advección de masas de aire atlánticas. Sobre este contexto general caracterizado por aporte de masas de aire atlántico y la acumulación de contaminantes a escala local, el 14 de diciembre se registró un episodio de aporte de masas de aire africano sin gran incidencia en los niveles de partículas en suspensión.

Durante el segundo periodo predominó la advección atlántica, interrumpida sólo por un episodio europeo que duró del 10 al 16 de enero de 2003.

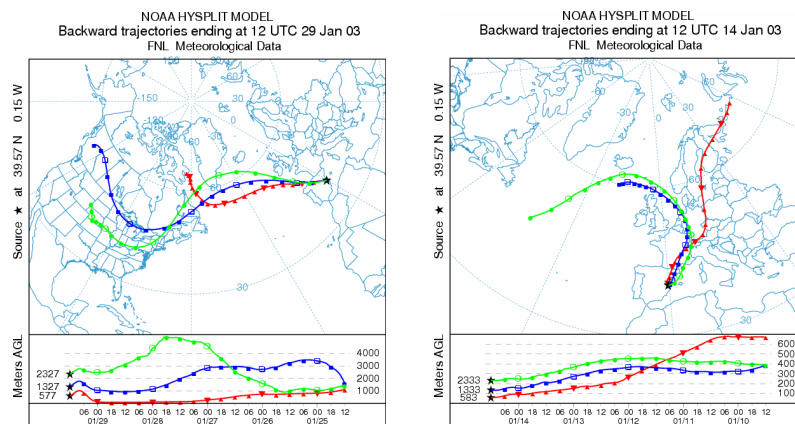


Figura 5.3. Retro trayectorias obtenidas para los días 29 (izquierda) y 14 (derecha) de enero de 2003. Cálculos realizados a 500, 1500 y 2500 msnm, para la localidad de Onda, con 120 horas de recorrido (calculadas con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL Website).

5.2. Niveles de PM₁₀

5.2.1. Campaña de verano

En la Figura 5.4 y Tabla 5.1 se presentan los niveles medios diarios de PM₁₀ obtenidos en la campaña de verano 2002. Se observa cierta homogeneidad en los niveles, registrando incrementos y descensos simultáneos en todas las estaciones.

Con el fin de comprobar la representatividad de la situación estival de los niveles medios de PM₁₀ obtenidos en el periodo de campaña (Figura 5.5), se llevó a cabo una comparación con los niveles de todo el mes de julio de 2002 registrados en las estaciones de la zona cerámica de la red de control de la Generalitat Valenciana (Tabla 5.2). La media de PM₁₀ correspondiente al periodo de campaña y la correspondiente al mes de julio completo no difiere en más de 3 µg/m³ (11%) en ninguna de las tres estaciones, de modo que los niveles de PM₁₀ registrados en el periodo de estudio pueden considerarse representativos de la situación estival.

Los niveles de PM₁₀ registrados en las estaciones del área cerámica varían en un rango relativamente estrecho, oscilando entre 27 µg/m³ (Onda-ciudad, estación urbana) y 39 µg/m³ (L'Alcora-PM, estación urbana-industrial). El resto de estaciones se pueden ordenar de mayor a menor: Borriana-ayuntamiento, Ribesalbes, Nules, Borriana-pozo (37-36 µg/m³); Vila-real, Sant Joan de Moró (34-33 µg/m³); Vilafamés, Onda (30-28 µg/m³). La baja diferencia entre los niveles obtenidos en las distintas estaciones es debida al predominio del régimen de brisas, que favorece el transporte y la dispersión de los contaminantes, homogeneizando los niveles a lo largo de los valles de los ríos Millars y Sec.

Los niveles registrados se encuentran dentro del rango habitual de niveles medios anuales en estaciones urbanas (y de fondo urbano) de España (30-46 µg/m³ de PM₁₀, según Querol et al., 2007a), sin embargo, al tratarse de ciudades de pequeño tamaño (menos de 45000 habitantes), cabría esperar niveles en el límite inferior de este rango (30 µg/m³) o incluso inferiores. Por tanto, los niveles registrados indican la influencia de la industria en la calidad del aire de la zona de estudio.

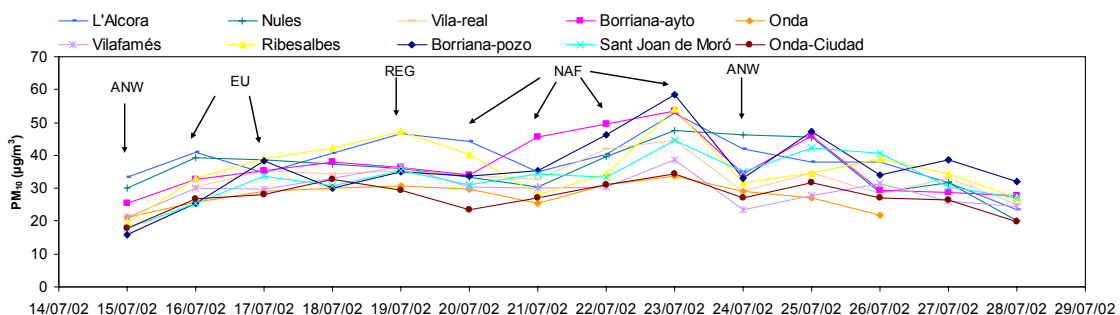


Figura 5.4. Niveles medios diarios de PM₁₀ (µg/m³) durante la campaña de verano en julio de 2002 con indicación de tipos de episodios: ANW: atlántico noroeste, EU: europeo, REG: regional, NAF: norteafricano.

Tabla 5.1. Niveles diarios de PM₁₀ (µg/m³) en las estaciones de estudio en la campaña de verano de julio de 2002. MNV: muestra no válida.

Fecha	Borriana-ayto	Borriana-pozo	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	Sant Joan de Moró	Vilafamés	Vila-real
14-15/07/02	25.3	16.0	33.2	29.9	17.7	21.1	19.5	17.7	21.1	MNV
15-16/07/02	32.7	25.5	41.1	39.3	26.8	25.7	33.1	25.3	30.1	30.5
16-17/07/02	35.2	38.2	34.7	38.7	28.2	29.2	38.9	33.5	29.6	35.2
17-18/07/02	37.8	30.0	40.5	37.2	32.7	30.0	42.3	30.9	33.1	34.5
18-19/07/02	36.3	34.9	46.7	36.0	29.4	30.7	47.3	35.3	36.6	35.4
19-20/07/02	33.9	33.7	44.4	33.3	23.6	29.6	40.3	31.0	30.4	34.1
20-21/07/02	45.4	35.4	35.0	30.2	27.2	25.3	28.2	34.4	29.9	32.6
21-22/07/02	49.4	46.2	40.4	39.6	31.0	31.0	34.5	33.2	30.4	42.0
22-23/07/02	53.6	58.4	52.7	47.7	34.3	33.7	54.1	44.6	38.6	44.5
23-24/07/02	34.3	33.0	41.9	46.2	27.2	29.1	31.7	34.9	23.5	29.0
24-25/07/02	46.0	47.2	38.0	45.7	31.8	27.1	34.7	42.2	27.6	34.8
25-26/07/02	29.4	33.8	38.1	28.6	27.2	21.7	39.0	40.6	31.3	28.3
26-27/07/02	28.8	38.6	31.8	31.8	26.3	MNV	34.2	30.5	26.1	33.0
27-28/07/02	27.8	32.0	23.4	20.3	19.8	MNV	27.1	27.0	24.4	25.1
Media	36.9	35.9	38.7	36.0	27.4	27.9	36.1	32.9	29.5	33.8
n	14	14	14	14	14	12	14	14	14	13

Tabla 5.2. Niveles diarios de PM₁₀ (µg/m³) en las estaciones de la red de control de la Conselleria durante el mes de julio de 2002. MNV: muestra no válida.

Fecha	L'Alcora-PM	Vila-real	Onda
01/07/02	31.9	MNV	30.2
02/07/02	48.5	40.0	35.4
03/07/02	59.2	64.6	56.2
04/07/02	36.6	49.2	39.9
05/07/02	43.8	39.4	33.7
06/07/02	32.8	30.8	31.5
07/07/02	29.6	23.8	26.8
08/07/02	41.5	33.3	32.2
09/07/02	44.0	46.2	39.9
10/07/02	49.5	34.4	23.2
11/07/02	30.1	33.4	31.9
12/07/02	40.9	38.8	42.2
13/07/02	33.7	33.7	35.2
14/07/02	10.9	12.1	12.0
15/07/02	33.2	MNV	21.1
16/07/02	41.1	30.5	25.7
17/07/02	34.7	35.2	29.2
18/07/02	40.5	34.5	30.0
19/07/02	46.7	35.4	30.7
20/07/02	44.4	34.1	29.6
21/07/02	35.0	32.6	25.3
22/07/02	40.4	42.0	31.0
23/07/02	52.7	44.5	33.7
24/07/02	41.9	29.0	29.1
25/07/02	38.0	34.8	27.1
26/07/02	38.1	28.3	21.7
27/07/02	31.8	33.0	MNV
28/07/02	23.4	25.1	MNV
29/07/02	38.5	MNV	MNV
30/07/02	53.0	MNV	MNV
31/07/02	30.3	MNV	MNV
n (julio)	31	26	26
Media (julio)	38.6	35.3	30.9
n (campaña)	14	13	12
Media (campaña)	38.7	33.8	27.9
Diferencia campaña-julio	0.1 (0.3%)	-1.6 (5%)	-3.1 (11%)

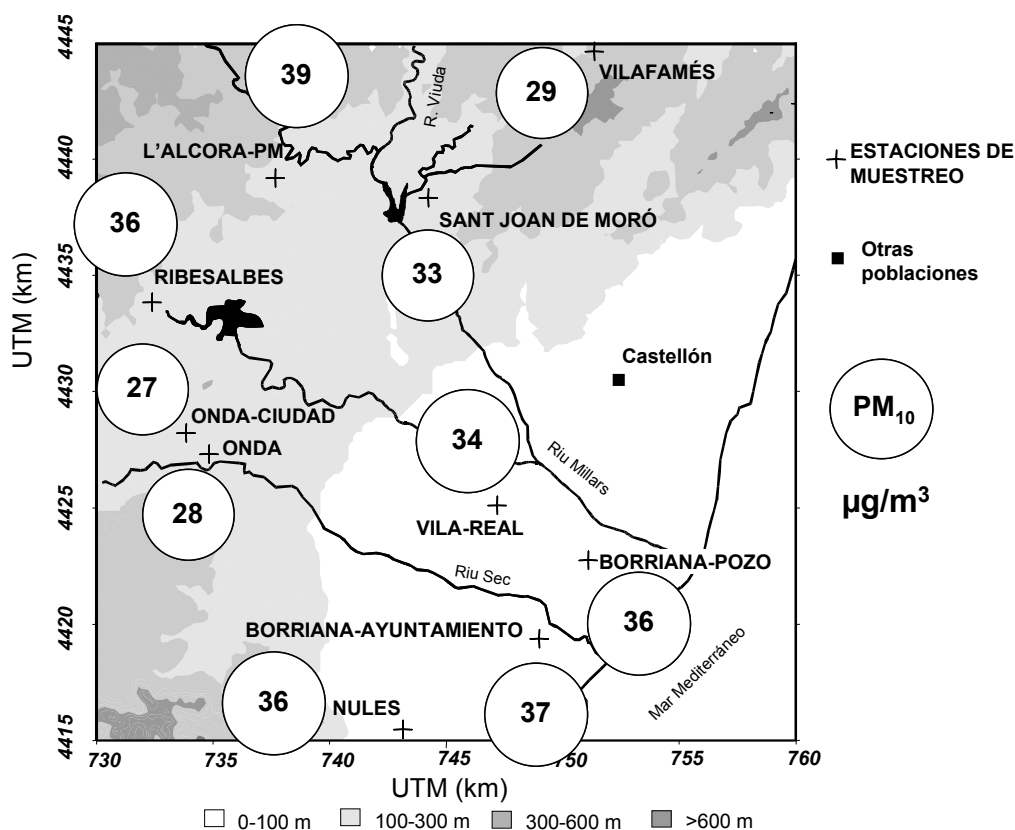


Figura 5.5. Niveles medios de PM_{10} ($\mu g/m^3$) durante la campaña de verano en julio de 2002.

5.2.2. Campaña de invierno

En la Figura 5.6 y Tabla 5.3 se presentan los niveles medios diarios de PM_{10} registrados durante la campaña de invierno. Al igual que en la campaña de verano, se observan variaciones similares en las distintas estaciones, aunque existen mayores diferencias entre los niveles registrados.

El muestreo no se realizó de manera continua, sino que se realizó en dos periodos y en días no consecutivos, aunque se ha realizado la media de todos los niveles diarios obtenidos para cada estación en ambos periodos, obteniendo así los niveles medios de PM_{10} para la campaña de invierno (Figura 5.7).

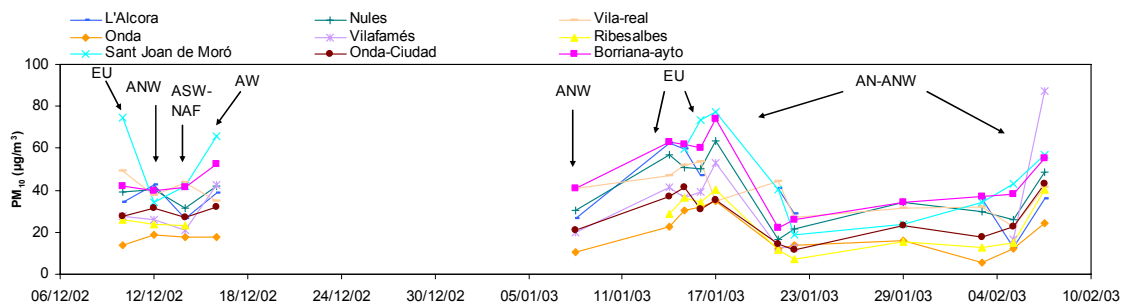


Figura 5.6. Niveles medios diarios de PM_{10} ($\mu g/m^3$) durante la campaña de invierno 2002-2003.

Tabla 5.3. Niveles diarios de PM₁₀ (µg/m³) en las estaciones de estudio en la campaña de invierno 2002-2003. MNV: muestra no válida.

Fecha	Borriana-ayto	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	Sant Joan de Moró	Vilafamés	Vila-real
10-11/12/02	41.9	34.1	39.0	27.9	13.7	26.1	74.7	27.4	49.4
12-13/12/02	39.5	42.7	40.1	31.5	18.6	23.9	34.0	26.0	37.8
14-15/12/02	41.3	26.7	31.3	27.0	17.7	23.1	42.2	20.8	43.6
16-17/12/02	52.5	38.6	41.8	32.3	17.6	MNV	65.6	42.7	35.1
08-09/01/03	40.7	26.4	30.3	21.2	10.7	MNV	MNV	19.7	41.1
14-15/01/03	62.9	62.4	57.0	36.8	22.7	28.7	MNV	41.2	47.0
15-16/01/03	61.9	59.8	50.9	41.5	30.6	36.6	59.6	36.5	52.2
16-17/01/03	60.0	46.7	50.1	30.9	32.2	34.2	73.7	39.5	53.4
17-18/01/03	73.9	MNV	63.6	35.4	35.0	40.5	77.2	53.2	35.0
21-22/01/03	22.2	40.9	16.5	14.5	12.2	11.6	40.4	12.7	44.1
22-23/01/03	26.2	29.0	21.7	11.4	14.0	7.0	18.9	12.8	26.9
29-30/01/03	34.3	MNV	34.3	23.2	15.9	15.6	23.8	MNV	31.2
03-04/02/03	36.9	36.0	29.7	17.5	5.5	12.6	34.2	MNV	32.2
05-06/02/03	38.0	13.0	26.0	22.5	12.0	14.9	43.1	16.8	22.5
07-08/02/03	55.0	35.8	48.6	43.2	24.4	40.1	56.9	87.3	41.5
Media 1er periodo	43.8	35.5	38.0	29.7	16.9	24.4	54.1	29.2	41.4
n	4	4	4	4	4	3	4	4	4
Media 2º periodo	46.5	38.9	39.0	27.1	19.6	24.2	47.5	35.5	38.8
n	11	9	11	11	11	10	9	9	11
Media campaña	45.8	37.9	38.7	27.8	18.8	24.2	49.6	33.6	39.5
n	15	13	15	15	15	13	13	13	15

Para comprobar la representatividad de la situación invernal de los niveles medios de PM_{10} obtenidos, se compararon las medias de PM_{10} del primer y segundo periodo para cada estación, comprobando así que la media de PM_{10} en el primer y segundo periodos para cada estación son similares (Tabla 5.3). Además, se compararon los niveles medios obtenidos a partir de los días de campaña solamente y los niveles medios obtenidos a partir de todos los datos diarios de PM_{10} disponibles en los dos periodos de campaña en las estaciones de la zona cerámica de la red de control de la Conselleria de Territori i Habitatge (Tabla 5.4). La media de cada estación realizada sólo con los días de campaña y la media realizada con todos los días del periodo difiere un 1, 8 y 15 % (0.3 , 3 y $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}) en Onda, Vila-real y L'Alcora-PM, respectivamente. La diferencia es mayor en L'Alcora-PM debido probablemente a la menor disponibilidad de datos. Así pues, los niveles de PM_{10} registrados en el periodo de estudio se pueden considerar representativos de la situación invernal.

Como se ha indicado, al contrario de lo que sucedía en la campaña de verano, se registran niveles muy diferentes en las distintas estaciones (Figura 5.7), dado que las condiciones meteorológicas no favorecen la dispersión y los contaminantes atmosféricos se acumulan alrededor de los focos de emisión. La mayor concentración media se ha obtenido en Sant Joan de Moró ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}), estación influenciada por emisiones de las actividades de minería y transporte de materias primas, y la mínima en Onda ($19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}), estación suburbana-rural con influencia industrial. El resto de las estaciones se pueden ordenar de mayor a menor: Borriana-ayuntamiento ($46 \mu\text{g}/\text{m}^3$); Vila-real, Nules, L'Alcora-PM, Vilafamés (40 - $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$); Onda-ciudad, Ribesalbes (28 - $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

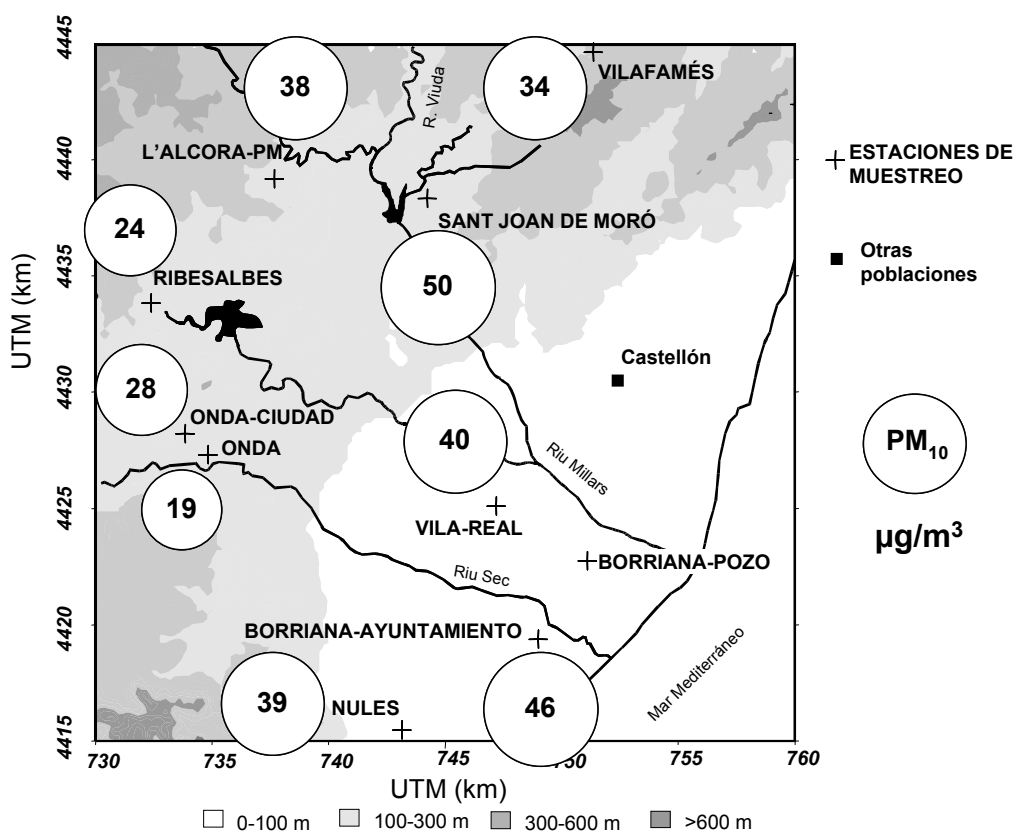


Figura 5.7. Niveles medios de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durante la campaña de invierno 2002-2003.

Tabla 5.4. Niveles diarios de PM₁₀ (µg/m³) en las estaciones de la red de control de la Conselleria durante la campaña de invierno 2002-2003, incluyendo todos los días. MNV: muestra no válida.

Fecha	L'Alcora-PM	Vila-real	Onda
09/12/02	28.8	34.9	19.9
10/12/02	34.1	49.4	13.7
11/12/02	39.1	52.8	13.9
12/12/02	42.7	37.8	18.6
13/12/02	36.5	32.2	15.1
14/12/02	26.7	43.6	17.7
15/12/02	17.6	26.5	9.7
16/12/02	38.6	35.1	17.6
17/12/02	92.6	88.5	46.1
08/01/03	26.4	41.1	10.7
09/01/03	21.8	31.7	11.2
10/01/03	10.1	12.7	12.4
11/01/03	20.5	20.4	13.4
12/01/03	26.1	21.2	16.6
13/01/03	49.7	35.7	22.1
14/01/03	62.4	47.0	22.7
15/01/03	59.8	52.2	30.6
16/01/03	46.7	53.4	32.2
17/01/03	MNV	35.0	35.0
18/01/03	MNV	73.6	37.0
19/01/03	MNV	45.7	35.5
20/01/03	MNV	61.0	20.1
21/01/03	40.9	44.1	12.2
22/01/03	29.0	26.9	14.0
23/01/03	7.4	19.4	16.0
24/01/03	MNV	24.6	16.7
25/01/03	MNV	32.1	17.0
26/01/03	MNV	24.3	5.8
27/01/03	MNV	54.3	26.4
28/01/03	MNV	28.8	17.7
29/01/03	MNV	31.2	15.9
30/01/03	MNV	22.2	8.0
31/01/03	8.0	15.7	13.2
01/02/03	17.1	29.7	16.0
02/02/03	14.4	17.2	12.0
03/02/03	36.0	32.2	5.5
04/02/03	20.5	17.5	5.8
05/02/03	13.0	22.5	12.0
06/02/03	27.0	33.0	22.0
07/02/03	35.8	41.5	24.4
08/02/03	35.1	46.2	29.3
Media 1 ^{er} periodo (n)	39.6 (9)	44.5 (9)	19.1 (9)
Media 2 ^o periodo (n)	28.9 (21)	34.2 (32)	18.4 (32)
Media total (n)	32.1 (30)	36.5 (41)	18.6 (41)
Media días campaña (n)	37.9 (13)	39.5 (15)	18.8 (15)
Diferencia campaña-total	5.7 (15%)	3.1 (8%)	0.3 (1%)

Los niveles registrados en Sant Joan de Moró y Borriana-ayuntamiento en la campaña de invierno se encuentran por encima del rango habitual de niveles medios anuales en estaciones urbanas o de fondo urbano de España (30-46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} , según Querol et al., 2007a). En el resto de estaciones se registraron niveles medios de PM_{10} dentro de dicho rango o incluso inferiores. Sin embargo, dado que se trata de ciudades de pequeño tamaño, cabría esperar niveles cercanos al límite inferior de dicho rango, así, se considera que Sant Joan de Moró, Borriana-ayuntamiento, Vila-real, Nules, L'Alcora-PM y Vilafamés presentan niveles relativamente elevados, indicando la existencia cercana de fuentes antropogénicas.

5.2.3. Comparación de niveles de PM_{10} en ambas campañas

Comparando los niveles de PM_{10} obtenidos en las distintas estaciones en las campañas de verano e invierno se identifican las estaciones con influencia cercana de focos emisores y las estaciones de fondo, pudiendo comprobar si la clasificación hecha en la elección de las estaciones es la correcta. Así, durante el verano cabe esperar registros relativamente homogéneos de niveles de PM_{10} dentro y alrededor de la zona cerámica, mientras que en invierno el impacto de las emisiones antrópicas será mayor alrededor de los focos de emisión, debido a las condiciones de baja dispersión. Por tanto, en estaciones con influencia cercana de focos de emisión, los niveles serán más elevados en invierno, debido a la poca dispersión y menos elevados en verano; sin embargo en estaciones de fondo, los niveles serán bajos en invierno y relativamente más altos en verano.

En la Tabla 5.5 se presentan las diferencias en niveles de PM_{10} en las distintas estaciones y el tipo de estación atendiendo a los criterios descritos anteriormente. Se observa una mayor homogeneidad en los valores registrados en verano, debido a la mayor dispersión de contaminantes, mientras que en invierno la diferencia entre estaciones industriales y estaciones de fondo es bastante significativa.

A continuación se resumen brevemente los resultados obtenidos de la comparación de las campañas:

- Las estaciones de **Sant Joan de Moró** y **Vila-real** tienen clara influencia de la industria colindante, con niveles de PM_{10} más elevados durante el invierno.
- **Vilafamés**, **Borriana-ayuntamiento** y **Onda-ciudad** se clasifican como urbanas, aunque la diferencia de niveles entre invierno y verano es casi despreciable en Onda-ciudad. En Vilafamés la diferencia es significativa, lo cual indica que puede tener además influencia de la industria cercana. La alta diferencia de niveles de PM_{10} entre invierno y verano en Borriana-ayuntamiento puede ser debida a la intensificación de los aportes de contaminantes provocados por el derrame invernal de las masas de aire del interior (canalizadas por los valles) hacia la costa.
- **Ribesalbes** y **Onda** se pueden considerar estaciones de fondo a la vista de los resultados obtenidos. A pesar de que esta última está muy cercana a la zona de alta densidad industrial, se ve poco afectada debido a su

localización específica, pues tal como se explica con más detalle en el capítulo 6, está situada en una subcuenca ligeramente aislada de la cuenca del Millars, que domina el transporte de contaminantes desde la zona de mayor densidad industrial. Aunque no se dispone de datos para la campaña de invierno en la estación de **Borriana-pozo**, esta estación se considera también estación de fondo debido a su localización.

- **Nules** tiene baja influencia urbana e industrial, por estar situada en las afueras de la ciudad y porque la zona industrial está relativamente alejada de la población. Además, Nules se ve poco afectada por los vientos dominantes. Estos hechos justifican que las diferencias de niveles de PM₁₀ observadas entre las campañas de invierno y verano no sean muy elevadas.
- La estación de **L'Alcora-PM** se clasifica como urbana-industrial por su localización, a pesar de ello no presenta un valor de la media de invierno superior a la de verano. Los niveles obtenidos, contrarios a lo esperado para una estación urbana, se pueden explicar por el régimen de vientos predominante, así, en verano la brisa marina transporta contaminantes de la zona de alta densidad industrial, situada al E-SE de la ciudad, hacia L'Alcora, compensando la dilución típica estival por la mayor altura de la capa de mezcla. Por el contrario, durante el invierno la acción del viento predominante del NW reduce los niveles de PM₁₀ en este emplazamiento, pues la densidad de instalaciones industriales al NW de la localidad es reducida.

Tabla 5.5. Diferencias en niveles de PM₁₀ (µg/m³) registrados en las campañas de verano e invierno en las distintas estaciones.

Estación	Verano	Invierno	Invierno-Verano	Tipo de estación
Borriana-ayuntamiento	36.9	45.8	8.9	Urbana
Borriana-pozo	35.9	-	-	Rural
L'Alcora-PM	38.7	37.9	-0.9	Urbana-industrial
Nules	36.0	38.7	2.7	Suburbana-industrial
Onda-Ciudad	27.4	27.8	0.4	Urbana
Onda	27.9	18.8	-9.0	Suburbana-rural
Ribesalbes	36.1	24.2	-11.8	Suburbana-rural
Sant Joan de Moró	32.9	49.6	16.6	Urbana-industrial
Vilafamés	29.5	33.6	4.1	Urbana
Vila-real	33.8	39.5	5.8	Urbana-industrial
Media todas las estaciones	33.5	35.1		
Máxima diferencia entre estaciones	11.3	30.7		

A la vista de los resultados obtenidos, se consideran adecuadas, en cuanto a representatividad de los niveles de PM_{10} en la zona de estudio, las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana: **Onda** como estación suburbana-rural (de fondo) con influencia industrial y **Vila-real** y **L'Alcora-PM** como estaciones urbanas-industriales. No obstante, con el fin de cubrir todo el rango de concentraciones registrado en las campañas realizadas, es necesaria la inclusión de una estación adicional situada en la localidad de Borriana. De este modo se podrá también estudiar el impacto de las emisiones de los focos industriales situados en el interior sobre las poblaciones de la costa. Así, en junio de 2004 se instaló una estación en la localidad de Borriana: **Borriana-residencia**, que pasó a formar parte de la red de control de calidad de aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana. Estas cuatro estaciones (Onda, Vila-real, L'Alcora-PM y Borriana-residencia) son las utilizadas para el posterior estudio en continuo (2002-2005).

Asimismo, se añadieron tres estaciones más a la red de control de la calidad del aire en enero de 2004, equipadas con equipos automáticos que proporcionan datos horarios: Almassora, Borriana-rural y L'Alcora-polideportivo (en adelante L'Alcora).

5.3. Composición química del PM₁₀

5.3.1. Campaña de verano

Los niveles medios de componentes mayoritarios de PM₁₀ obtenidos en la campaña de julio de 2002 se presentan en la Tabla 5.6. Hay que resaltar que, como se ha explicado en el apartado de metodología, en las estaciones de L'Alcora-PM, Onda y Vila-real se han seleccionado las muestras correspondientes a todo el mes de julio para realizar el análisis químico. Además, el muestreo en estas estaciones (de 0 a 24h) no coincide exactamente con el resto de estaciones (de 18 a 18h). La media de PM₁₀ que se muestra en la tabla corresponde a los días para los que se ha realizado el análisis químico.

En la Tabla 5.7 se presentan los niveles medios de componentes de PM₁₀. La materia mineral se calcula como la suma de CO₃²⁻, SiO₂, Al₂O₃, Ca, K, Mg, Fe, Ti y P. La materia orgánica + carbono elemental (OM + EC) se calcula a partir de la cantidad de carbono total y el carbono contenido en los carbonatos, tal como se explica en el capítulo 3 de descripción de la metodología. Los compuestos inorgánicos secundarios (CIS) son la suma de SO₄²⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺. El aerosol marino se calcula como la suma de Na y Cl⁻. Los elementos traza engloban el resto de elementos estudiados.

La **materia mineral** es el principal componente del PM₁₀ en la mayoría de las estaciones. Los niveles más elevados se registraron en L'Alcora-PM, Borriana-ayuntamiento y Sant Joan de Moró (17, 16 y 14 µg/m³, respectivamente), suponiendo más de un 40% de la masa de PM₁₀. En Ribesalbes, se registraron 13 µg/m³ de materia mineral pero sólo supone un 33% de la masa total de PM₁₀. En Onda-ciudad 11 µg/m³ del PM₁₀ fueron de composición mineral, lo cual supone el 40% de la masa total de PM₁₀, mientras que en Borriana-pozo y Vila-real la misma concentración de materia mineral supone menos del 30% de la masa de PM₁₀. Los niveles más bajos se registraron en Onda, Vilafamés y Nules, suponiendo alrededor de un 30% de la masa total de PM₁₀ (Figura 5.8 y Figura 5.9).

En cuanto a la **materia orgánica + carbono elemental**, los niveles más elevados se registraron en Borriana-pozo, con una media de 7 µg/m³ (17% del PM₁₀). Esto puede ser debido a actividades de quema de biomasa en las cercanías de la estación de medida, ya que está rodeada de campos de cultivo de naranjos. En Vila-real y Nules se registraron 6 µg/m³ (18 y un 16 % del PM₁₀, respectivamente). Los niveles más bajos se registraron en Vilafamés (3 µg/m³). En el resto de estaciones, la media de OM+EC registrada se encuentra entre 4-5 µg/m³ (Figura 5.8 y Figura 5.9).

Los niveles de **aerosol marino** variaron entre 0.5 y 1.5 µg/m³, con un gradiente que depende en general de la proximidad a la costa. En L'Alcora-PM, Onda y Vila-real se registraron niveles anormalmente altos de Cl⁻ desde el 3 al 10 de julio de 2002, especialmente el 4 de julio, lo que puede indicar la existencia de aportes de Cl⁻ distintos al marino. No obstante, si se realiza la media de los niveles de aerosol marino sin tener en cuenta esos días, resulta similar a la registrada en el resto de estaciones (0.8-1.0 µg/m³). En la Figura 5.8 se han representado las medias calculadas excluyendo los días de Cl⁻ muy elevado.

Tabla 5.6. Niveles medios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de componentes mayoritarios en PM_{10} obtenidos en la campaña de julio de 2002 en las estaciones adicionales y en el mes de julio en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real.

	Borriana-ayto	Borriana-pozo	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	Sant Joan de Moró	Vilafamés	Vila-real
n	7	7	10	7	7	7	7	5	7	8
PM_{10}	38.7	38.4	41.8	37.1	27.4	31.8	38.6	33.1	29.9	40.2
OM+EC	5.3	6.7	4.9	6.1	4.0	4.1	4.5	4.6	3.4	6.1
CO_3^{2-}	3.0	2.3	3.5	2.3	2.9	2.2	2.8	3.0	2.2	2.8
SiO_2	7.2	4.2	7.4	4.1	4.0	2.7	5.3	5.8	3.3	3.8
Al_2O_3	2.4	1.4	2.5	1.4	1.3	0.9	1.8	1.9	1.1	1.3
Ca	1.4	1.1	1.9	1.2	1.5	1.1	1.5	1.7	1.0	1.5
K	1.1	0.9	0.9	0.7	0.5	0.4	0.9	0.8	0.5	0.7
Na	1.1	1.1	0.8	0.8	0.6	1.2	0.7	0.8	0.5	1.2
Mg	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
Fe	0.5	0.5	0.7	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.5
Ti	0.05	0.03	0.06	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04
P	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
SO_4^{2-}	6.2	7.5	6.3	7.5	5.3	6.8	6.5	7.4	6.0	7.3
NO_3^-	2.3	1.2	1.9	1.3	1.2	2.0	1.5	1.5	0.8	2.7
Cl ⁻	0.4	0.2	1.0	0.1	0.05	2.0	0.2	0.1	0.04	2.6
NH_4^+	0.6	0.7	1.1	1.8	1.2	1.6	0.9	1.6	1.4	1.7

Tabla 5.7. Niveles medios de componentes de PM₁₀ (materia mineral, OM+EC: materia orgánica + carbono elemental, CIS: compuestos inorgánicos secundarios, aerosol marino) (µg/m³ y %) en la campaña de julio de 2002 en las estaciones adicionales y en el mes de julio en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real.

	Borrjana-ayto	Borrjana-pozo	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	Sant Joan de Moró	Vila-famés	Vila-real
n	7	7	10	7	7	7	7	5	7	8
µg/m ³										
Materia mineral	16.0	10.7	17.2	10.3	10.9	7.8	12.9	13.8	8.7	10.7
OM+EC	5.3	6.7	4.9	6.1	4.0	4.1	4.5	4.6	3.4	6.1
CIS	9.2	9.5	9.2	10.6	7.7	10.4	8.9	10.5	8.2	11.7
Aerosol marino*	1.5	1.3	1.8	0.9	0.6	3.1	0.9	0.9	0.5	3.8
Elementos traza	1.0	0.7	0.8	0.7	0.5	0.5	0.8	1.0	0.5	0.6
Indeterminado	5.7	9.5	7.9	8.7	3.7	5.8	10.6	2.4	8.7	7.3
Materia mineral (%)	41	28	41	28	40	25	33	42	29	27
OM+EC (%)	14	17	12	16	15	13	12	14	11	15
CIS (%)	24	25	22	28	28	33	23	32	27	29
Aerosol marino* (%)	4	3	4	2	2	10	2	3	2	9
Elementos traza (%)	3	2	2	2	2	1	2	3	2	2
Indeterminado (%)	15	25	19	23	13	18	28	7	29	18

*calculado como Cl⁻ + Na, aunque posiblemente no todo es aerosol marino, sobre todo en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real (ver explicación en el texto)

Los niveles de **compuestos inorgánicos secundarios** variaron entre 8 y 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20-30 % de la masa total de PM_{10} en la mayoría de estaciones), de los cuales entre 5 y 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ son de SO_4^{2-} , mientras que los NO_3^- oscilaron entre 1 y 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y el NH_4^+ entre 1 y 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los niveles más elevados se registran en Vila-real, Nules, Sant Joan de Moró y Onda, y los niveles más bajos en Onda-ciudad (Figura 5.8).

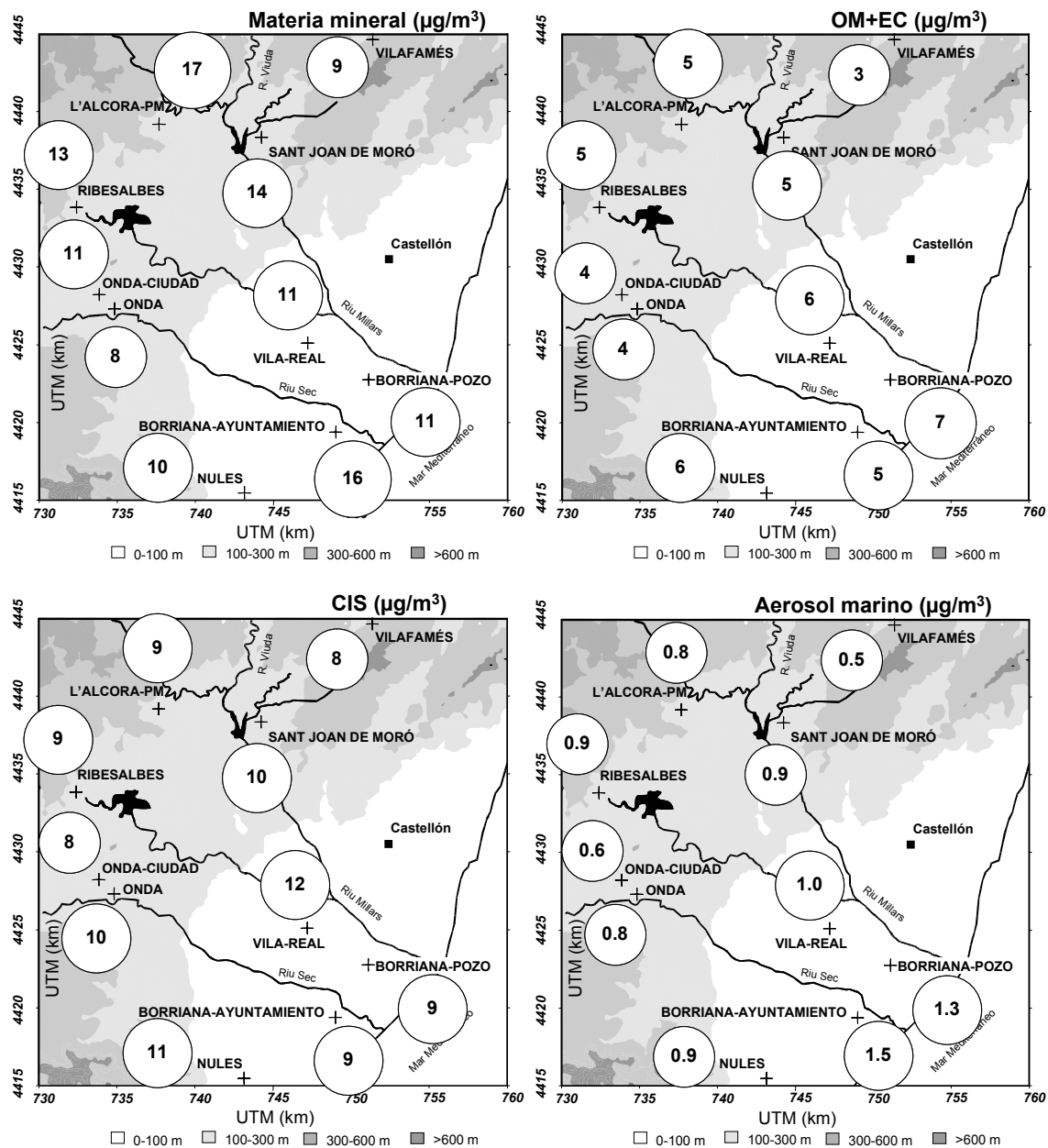


Figura 5.8. Niveles medios de materia mineral, materia orgánica + carbono elemental (OM+EC), aerosol marino y compuestos inorgánicos secundarios (CIS: $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la campaña de julio de 2002 en las estaciones adicionales y en el mes de julio en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real (excepto el aerosol marino).

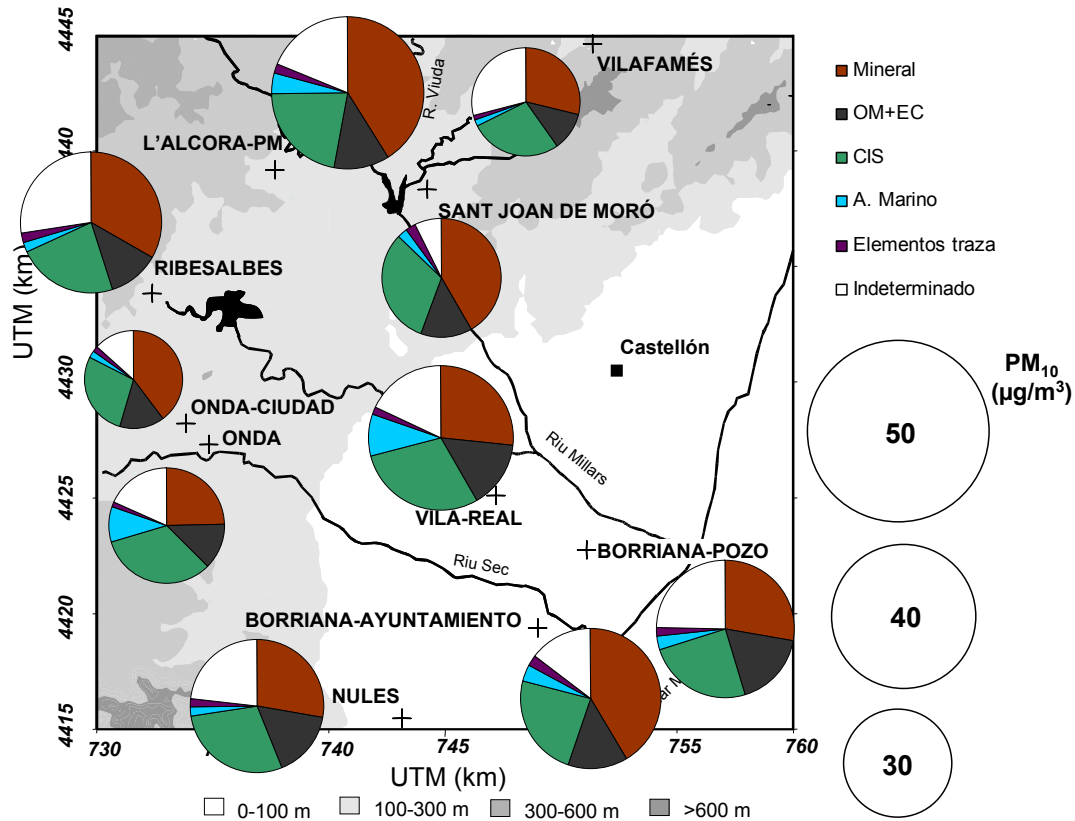


Figura 5.9. Componentes mayoritarios de PM₁₀ en la campaña de julio de 2002 en las estaciones adicionales y en el mes de julio en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real.

En la Tabla 5.8 se presentan los niveles medios de elementos traza en la campaña de julio de 2002 en las estaciones adicionales y en el mes de julio de 2002 en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real.

A continuación se comentan los niveles de los elementos regulados por las Directivas 2004/107/CE y 1999/30/CE (As, Cd, Ni y Pb). Hay que remarcar que los resultados de esta campaña se han obtenido a partir de alrededor de 15 días de muestreo solamente, mientras que los niveles límite u objetivo de la legislación se refieren a medias anuales. En la campaña de verano se registraron niveles relativamente elevados de As, Cd y Pb, comparando con los niveles medios anuales habituales en zonas de España sin elevada influencia industrial según Querol et al. (2007a):

- Los niveles más elevados de **As** se registraron en Borriana-ayuntamiento y Ribesalbes (13 ng/m³), seguidos de Nules, L'Alcora-PM y Borriana-pozo (entre 10 y 12 ng/m³) y de Sant Joan de Moró y Vila-real (8 ng/m³). Los niveles más reducidos, inferiores o iguales al nivel objetivo anual fijado por la legislación (6 ng/m³), se registraron en Onda, Onda-ciudad y Vilafamés (5-6 ng/m³). Los niveles de As variaron simultáneamente en todas las estaciones, lo cual indica que la fuente de As afecta a toda la zona de estudio (Figura 5.10). Así, se registraron altos niveles el 21 y 25 de julio de 2002 en todas las estaciones excepto en Vilafamés, Nules (el día 21) y Ribesalbes (el día 25). A pesar de que el día 21 de julio de 2002 tuvo lugar un episodio africano, predominaron las

circulaciones de brisa a baja altura (Figura 5.1), provocando que las fuentes emisoras de As afectaran a toda la cuenca.

- Los niveles más elevados de **Cd** se registraron en Vila-real (2.7 ng/m^3), le siguen Sant Joan de Moró y Vilafamés (2.2 y 2.0 ng/m^3 , respectivamente). En el resto de estaciones se registraron niveles medios inferiores a 2 ng/m^3 , destacando Onda-ciudad, donde el nivel de Cd está por debajo del límite de detección. Todas las medias registradas son inferiores al valor objetivo anual fijado por la legislación (5 ng/m^3). Al igual que para el As, los niveles de Cd variaron de forma similar en muchas de las estaciones (Figura 5.10). Se observa una clara correlación entre las estaciones de Vilafamés, Ribesalbes y Sant Joan de Moró, en las que se registró un incremento significativo de los niveles de Cd el día 19 de julio de 2002, coincidiendo con un episodio regional (Figura 5.1), así como un incremento menos marcado el día 23 de julio de 2002.
- Los niveles más elevados de **Ni** se registraron en Borriana-pozo y Vila-real (5 ng/m^3), seguidos de Sant Joan de Moró, Borriana-ayuntamiento y Ribesalbes (4 ng/m^3). En el resto de estaciones se registraron niveles entre 2 y 3 ng/m^3 . En todos los casos, el nivel medio registrado es muy inferior al valor objetivo anual fijado por la legislación (20 ng/m^3). De nuevo los niveles de Ni variaron de forma similar en las distintas estaciones (Figura 5.10), lo cual indica que las fuentes emisoras de Ni afectan a toda la cuenca. Así, se observa un incremento en los niveles de Ni el 23 de julio de 2002 en todas las estaciones, y niveles relativamente elevados el 3 de julio de 2002 en L'Alcora-PM y Vila-real (únicas estaciones con datos disponibles para ese día), con la misma tendencia en los días siguientes.
- Los niveles más elevados de **Pb** se registraron en L'Alcora-PM (215 ng/m^3), seguidos de los registrados en Sant Joan de Moró, Ribesalbes, Borriana-ayuntamiento, Vila-real y Borriana-pozo (120 - 150 ng/m^3). En el resto de estaciones se registraron niveles medios inferiores a 90 ng/m^3 , destacando Onda-ciudad, con la media más reducida (55 ng/m^3). Todos los niveles medios registrados se encuentran por debajo del valor límite anual fijado por la legislación (500 ng/m^3). También para el Pb se observa una variación similar en algunas estaciones (Figura 5.10), se registró un incremento de los niveles de Pb el 19 de julio de 2002 en Sant Joan de Moró, Ribesalbes y Vilafamés, coincidiendo con el incremento de niveles de Cd registrado en estas mismas estaciones en la misma fecha. Se observa también una apreciable correlación entre los niveles de Vila-real, L'Alcora-PM y Onda.

Tabla 5.8. Niveles medios de elementos traza (ng/m³) en PM₁₀ en la campaña de julio de 2002 en las estaciones adicionales y en el mes de julio en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real.

	Borriana-ayto	Borriana-pozo	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	S.Joan de Moró	Vilafamés	Vila-real
n	7	7	10	7	7	7	7	5	7	8
Li	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
V	6	9	5	5	4	4	5	7	5	9
Cr	4	4	6	2	2	3	4	3	3	4
Co	0.8	1.9	1.0	0.4	0.5	0.6	0.5	0.9	0.8	1.1
Ni	4	5	3	3	2	3	4	4	3	5
Cu	9	41	11	18	26	6	15	28	42	10
Zn	540	415	458	405	146	240	559	527	304	366
As	13	10	11	12	6	6	13	8	5	8
Se	2	2	3	1	1	1	1	2	1	2
Rb	4	3	4	3	2	2	4	3	2	3
Sr	5	3	4	4	4	3	4	5	2	3
Y	0.4	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1
Zr	20	11	32	25	8	8	13	14	5	11
Cd	1.5	1.6	1.8	1.6	<0.1	1.3	1.7	2.2	2.0	2.7
Sn	1.2	1.2	0.6	1.6	0.9	0.3	1.4	1.3	0.9	0.8
Cs	0.6	0.5	0.8	0.4	0.3	0.3	0.6	0.5	0.3	0.4
Ba	259	82	64	138	257	104	60	190	6	71
La	0.6	0.4	0.8	0.5	0.4	0.4	0.6	0.7	0.5	0.7
Ce	1.3	0.8	2.1	0.8	0.8	0.9	1.0	1.0	0.6	0.9
Pr	0.3	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.4
Nd	0.5	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2	0.3
Hf	0.6	0.3	0.8	0.7	0.2	0.2	0.3	0.4	0.1	0.3
Tl	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1
Pb	134	126	215	80	55	84	144	150	83	129
Bi	0.2	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Th	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
U	0.1	0.1	0.2	0.1	<0.05	0.1	0.1	0.1	<0.05	0.1

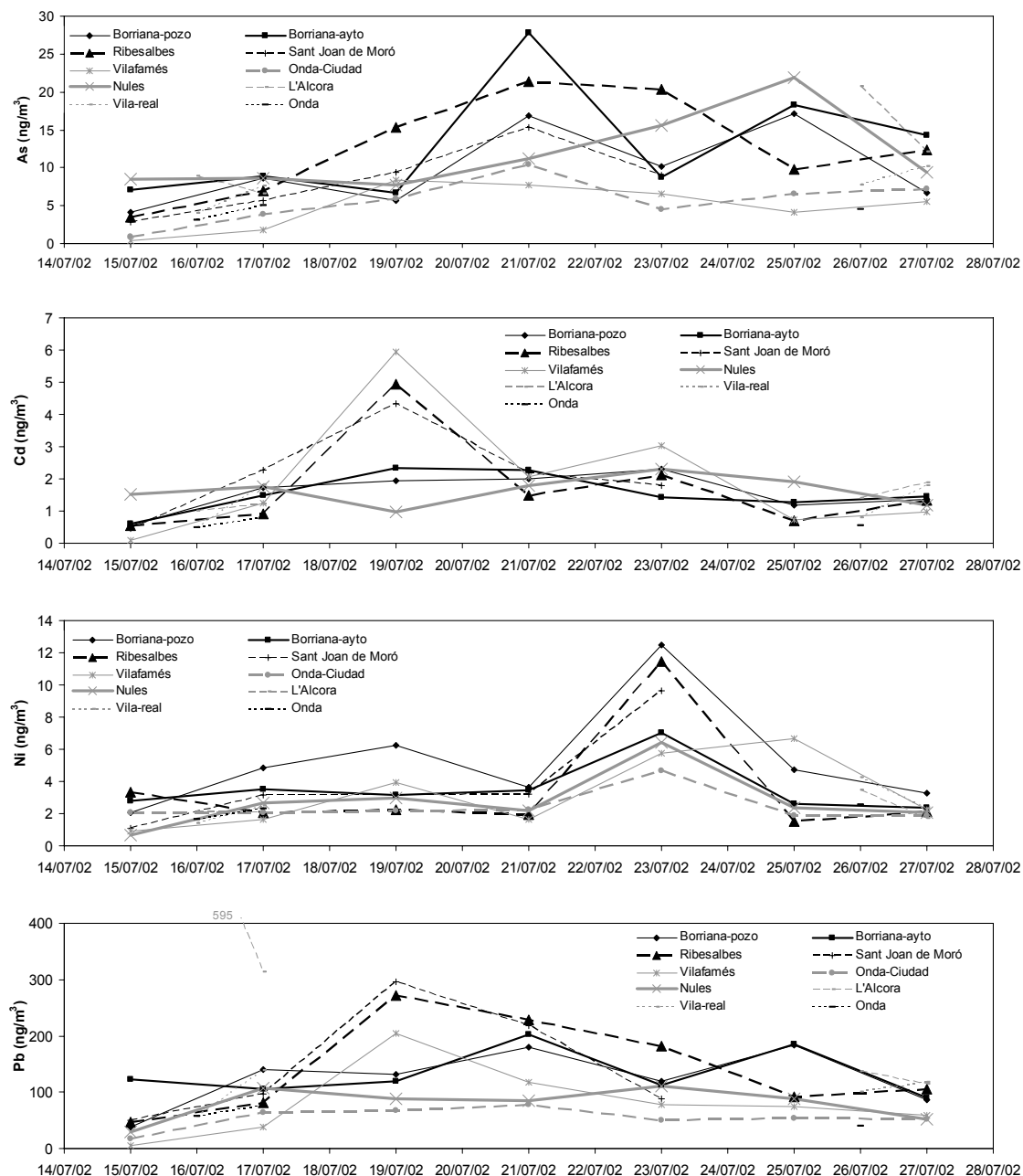


Figura 5.10. Niveles medios diarios de As, Cd, Ni y Pb en las estaciones de muestreo durante la campaña de verano de 2002.

Comparando los niveles medios de los elementos traza analizados registrados durante la campaña de verano con los niveles registrados en zonas de España sin elevada influencia industrial (Querol et al., 2007a), destacan los niveles de Li, Zn, As, Se, Rb, Zr, Cd, Cs, Ba, Pr, Hf, Tl y Pb y en menor medida los niveles de Co. Esto indica que dichos elementos pueden ser emitidos por actividades ubicadas en la zona de estudio, afectando en mayor o menor medida a todas las estaciones de muestreo. No obstante, el estudio de los niveles de elementos traza durante el periodo 2002-2005 permite identificar las posibles fuentes, como se explica en los capítulos 7 y 8.

5.3.2. Campaña de invierno

Los niveles medios de componentes mayoritarios en la campaña de diciembre 2002-febrero 2003 se presentan en la Tabla 5.9. Hay que destacar que, como se ha explicado en el apartado de metodología, en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real se han tomado para el análisis químico de PM_{10} las muestras del 9 al 17 de diciembre de 2002 y del 8 de enero al 8 de febrero de 2003. Además, el muestreo en estas estaciones (de 0 a 24h) no coincide exactamente con el resto de estaciones (de 10 a 10h). La media de PM_{10} que se muestra en la tabla corresponde a los días para los que se ha realizado el análisis.

En la Tabla 5.10 se presentan los niveles medios de componentes de PM_{10} . Los cálculos se han realizado igual que para la campaña de verano.

Al igual que en la campaña de verano, la **materia mineral** es el principal componente del PM_{10} en la mayoría de las estaciones. Los niveles más elevados se registraron en L'Alcora-PM, Vila-real, Sant Joan de Moró y Borriana-ayuntamiento (17-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual supone entre un 36% (Sant Joan de Moró) y un 59% (L'Alcora-PM) de la masa de PM_{10} . Los niveles más bajos se registraron en Vilafamés, donde la materia mineral es sólo un 18% del total de PM_{10} (Figura 5.11).

En cuanto a la **materia orgánica + carbono elemental**, los niveles más elevados se registraron en las estaciones de Sant Joan de Moró y Nules (11-12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). En Vila-real y Borriana-ayuntamiento se registraron niveles de 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El OM+EC supone entre 17-29% del total de PM_{10} en todas las estaciones. Los niveles más bajos se registraron en Ribesalbes, estación de fondo, que no recibe influencia directa del tráfico, principal fuente de OM+EC (Figura 5.11).

Los niveles de **aerosol marino** variaron entre 0.7 y 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 5.11). Como se ha explicado previamente, los niveles de aerosol marino se han calculado sumando las concentraciones de Cl^- y Na , de modo que, dado que puede haber otras fuentes de estos elementos distintas a la marina, es posible que esté ligeramente sobrestimado. Se observa cierta correlación entre los niveles de aerosol marino y de material cristal, lo cual induce a pensar que parte del Cl^- y Na procede de las arcillas.

Los niveles de **compuestos inorgánicos secundarios** variaron entre 3-9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los niveles más elevados se registraron en Sant Joan de Moró, Borriana-ayuntamiento, Vilafamés y Nules y los niveles más bajos en L'Alcora-PM y Onda (Figura 5.11). En la mayoría de estaciones los compuestos inorgánicos secundarios suponen entre un 10 y un 20 % de la masa total de PM_{10} . Los SO_4^{2-} contribuyeron con 2-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, los NO_3^- con 1-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y el NH_4^+ entre 0.2-1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabla 5.9. Niveles medios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de componentes mayoritarios en PM_{10} en la campaña de invierno 2002-2003.

	Borriana-ayto	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	Sant Joan de Moró	Vilafamés	Vila-real
n	10	12	10	10	14	9	9	9	14
PM_{10}	42.0	33.2	37.9	28.6	19.0	23.8	50.4	28.4	36.1
OM+EC	8.9	7.5	11.0	5.0	5.6	4.2	11.7	8.1	9.3
CO_3^-	3.0	3.4	3.2	2.1	1.7	1.4	4.3	1.4	4.1
SiO_2	7.7	9.5	4.9	2.6	3.7	2.7	7.0	1.8	8.5
Al_2O_3	2.6	3.2	1.6	0.9	1.2	0.9	2.3	0.6	2.8
Ca	1.6	1.8	1.7	1.1	0.9	0.7	2.5	0.7	2.2
K	1.4	1.0	0.9	0.4	0.6	0.7	1.0	0.4	1.2
Na	0.7	0.6	0.4	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	1.0
Mg	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3
Fe	0.6	0.8	0.6	0.2	0.2	0.2	0.6	0.1	0.7
Ti	0.07	0.1	0.05	0.02	0.0	0.02	0.06	0.01	0.1
P	0.04	0.0	0.03	0.01	0.0	0.02	0.02	0.01	0.0
SO_4^{2-}	3.2	2.1	2.7	1.8	1.9	2.3	3.8	2.3	2.4
NO_3^-	2.5	0.8	2.7	1.8	1.5	2.1	3.5	3.1	2.2
Cl^-	2.0	1.7	0.8	0.3	0.6	0.7	1.1	0.4	2.5
NH_4^+	1.1	0.3	0.8	0.4	0.2	0.8	1.6	1.0	0.2

Tabla 5.10. Niveles medios de componentes de PM₁₀ (materia mineral, OM+EC: materia orgánica + carbono elemental, CIS: compuestos inorgánicos secundarios, aerosol marino) (µg/m³ y %) en la campaña de invierno 2002-2003.

	Borriana-ayto	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	Sant Joan de Moró	Vilafamés	Vila-real
n	10	12	10	10	14	9	9	9	14
µg/m ³									
Materia mineral	17.1	20.0	13.2	7.6	8.5	6.8	18.1	5.2	19.9
OM+EC	8.9	7.5	11.0	5.0	5.6	4.2	11.7	8.1	9.3
CIS	6.7	3.2	6.2	4.0	3.7	5.2	8.9	6.3	4.8
Aerosol marino*	2.8	2.3	1.1	0.7	1.3	1.1	1.6	0.8	3.4
Elementos traza	1.2	0.8	0.5	0.3	0.4	0.5	0.7	0.3	1.0
Indeterminado	5.4	-	5.8	11.1	-	6.0	9.5	7.8	-
Materia mineral (%)	41	59	35	27	44	28	36	18	52
OM+EC (%)	21	23	29	17	29	17	23	28	26
CIS (%)	16	10	16	14	19	22	18	22	13
Aerosol marino* (%)	7	7	3	3	7	5	3	3	9
Elementos traza (%)	3	2	1	1	2	2	1	1	3
Indeterminado (%)	13	-	15	39	-	25	19	27	-

*calculado como Cl⁻ + Na, aunque posiblemente no todo es aerosol marino (ver explicación en el texto)

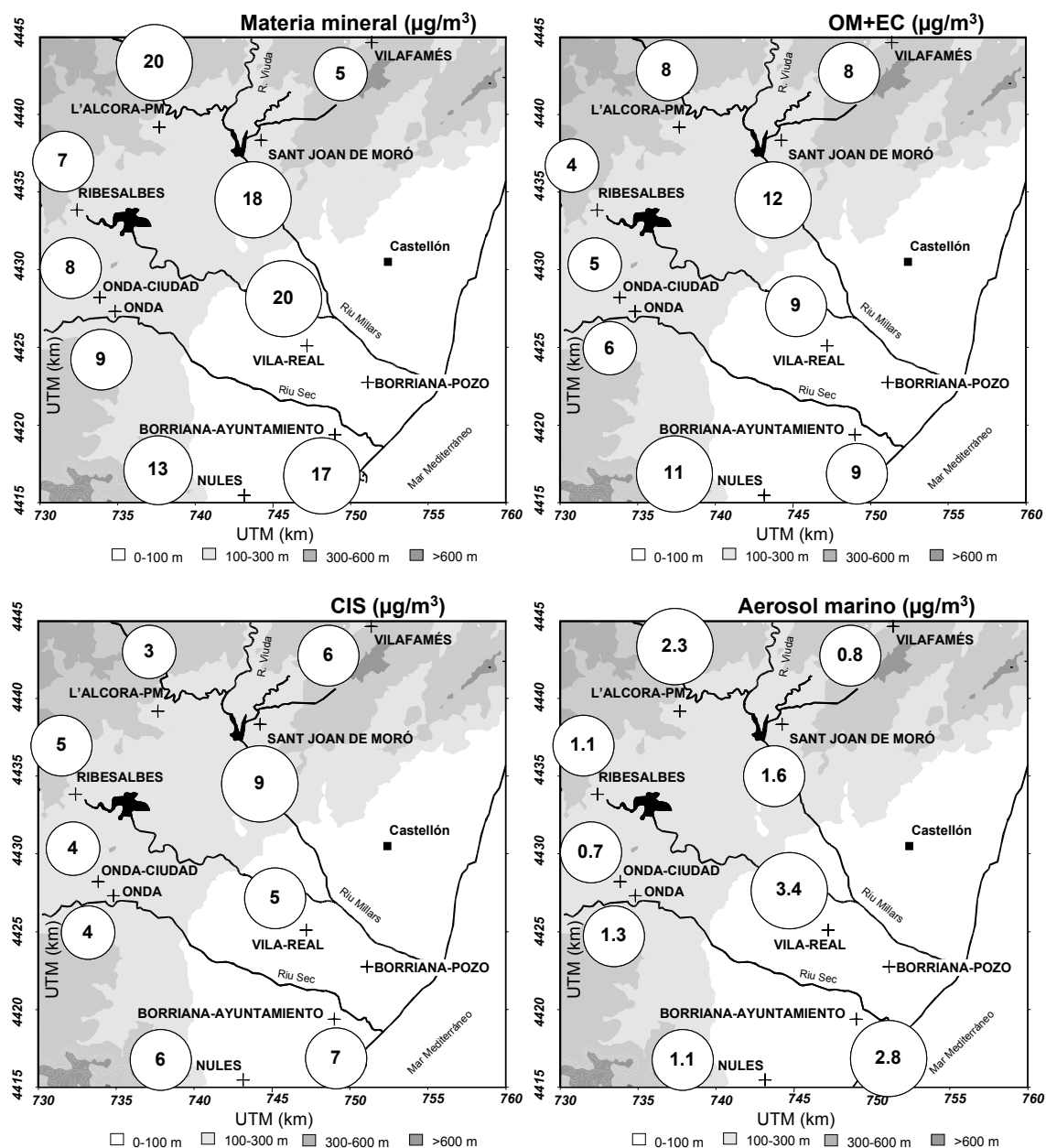


Figura 5.11. Niveles medios de materia mineral, materia orgánica + carbono elemental (OM+EC), aerosol marino y compuestos inorgánicos secundarios (CIS: $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en la campaña de invierno 2002-2003.

En la Tabla 5.11 se presentan los niveles medios de elementos traza en la campaña de invierno 2002-2003.

A continuación se comentan los niveles de los elementos regulados por las Directivas 2004/107/CE y 1999/30/CE (As, Cd, Ni y Pb). Al igual que en la campaña de verano, hay que remarcar que los resultados de esta campaña se han obtenido a partir de alrededor de 15 días de muestreo solamente, mientras que los niveles límite u objetivo de la legislación se refieren a niveles medios anuales. En la campaña de invierno se registraron niveles relativamente elevados de As, Cd y Pb, comparando con los niveles habituales en zonas de España sin elevada influencia industrial según Querol et al. (2007a):

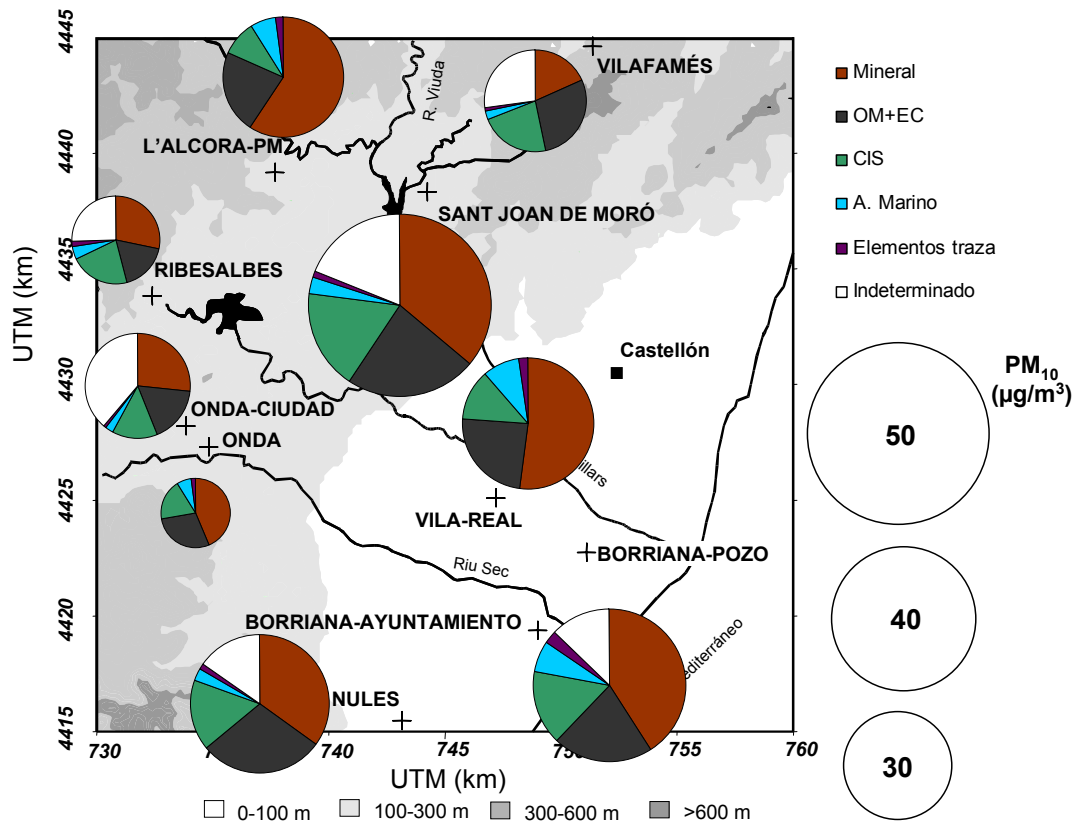


Figura 5.12. Componentes mayoritarios de PM₁₀ en la campaña de invierno 2002-2003.

- Los niveles más elevados de **As** se registraron en Ribesalbes y Borriana-ayuntamiento (25 y 21 ng/m³, respectivamente), al igual que en la campaña de verano. En Vila-real y Nules se registraron 15 y 12 ng/m³, respectivamente y en Sant Joan de Moró y L'Alcora-PM, 8 y 7 ng/m³, respectivamente. Los niveles menos elevados se registraron en Onda, Onda-ciudad y Vilafamés (3-6 ng/m³), de nuevo coincidiendo con la campaña de verano, siendo las únicas estaciones en las que se registraron niveles iguales o inferiores al valor objetivo anual fijado por la legislación (6 ng/m³). La variación de niveles no es simultánea en todas las estaciones, no obstante se aprecia que en el primer periodo y entre el 8 y el 22 de enero de 2003 los niveles son más elevados que al final del segundo periodo (del 22 de enero al 8 de febrero de 2003), y algunos incrementos en los niveles coinciden en algunas de las estaciones. La mayor heterogeneidad en los niveles de As en la campaña de invierno (con respecto a la campaña de verano) puede ser debida a las condiciones de baja dispersión de contaminantes, que favorecen su acumulación en las cercanías de los focos emisores y al viento predominante de componente NW, que transporta los contaminantes hacia la costa (Figura 5.13).
- Los niveles más elevados de **Cd** se registraron en Borriana-ayuntamiento (3.5 ng/m³), seguidos de Vila-real y Nules (1.7 y 1.3 ng/m³, respectivamente); en el resto de estaciones se registraron niveles medios entre 0.4 y 1.0 ng/m³. Todas las medias registradas son inferiores al valor objetivo fijado por la legislación (5

ng/m³). La variación de niveles es similar a la del As, no se observa clara simultaneidad en todas las estaciones pero se registraron niveles superiores en el primer periodo y entre el 8 y el 22 de enero de 2003 (Figura 5.13).

- Los niveles más elevados de **Ni** se registraron en Sant Joan de Moró (4 ng/m³), seguidos de Vilafamés, L'Alcora-PM y Vila-real (3 ng/m³). En el resto de estaciones se registraron medias de 1-2 ng/m³. En este caso se observa una mayor homogeneidad de niveles entre estaciones y mayor simultaneidad en la variación diaria, aumentando claramente entre el 14 y el 17 de enero de 2003 en todas las estaciones y descendiendo a partir del 21 de enero de 2003 (Figura 5.13). Ello puede indicar que la principal fuente de Ni está situada de manera que afecta a todas las estaciones cuando las condiciones meteorológicas lo favorecen, lo cual se explica con detalle en los capítulos 7 y 8. Las medias registradas en todas las estaciones son claramente inferiores al valor objetivo fijado por la legislación (20 ng/m³).
- Los niveles más elevados de **Pb** se registraron en Borriana-ayuntamiento y Vila-real (396 y 339 ng/m³, respectivamente) y los más bajos en Vilafamés y Onda-ciudad (54 y 82 ng/m³, respectivamente). En todos los casos los niveles medios se encuentran por debajo del valor límite anual fijado por la legislación (500 ng/m³). Se observa una variación similar en algunas estaciones (Figura 5.13), registrándose niveles relativamente elevados entre el 14 y el 20 de enero de 2003 en la mayoría de estaciones, y mayoritariamente bajos del 22 de enero de 2003 en adelante, aunque en algunas estaciones parece haber una tendencia a aumentar al final de la campaña.

Comparando los niveles medios de los elementos traza analizados registrados durante la campaña de invierno con los niveles registrados en zonas de España sin elevada influencia industrial (Querol et al., 2007a), destacan los niveles de Li, Zn, As, Se, Rb, Zr, Cd, Cs, Ba, Pr, Nd, Hf, Tl y Pb y en menor medida los niveles de Cr y Co. Dichos elementos coinciden (la mayor parte) con los resaltados en la campaña de verano, lo cual indica de nuevo que pueden ser emitidos por actividades ubicadas en la zona de estudio. No obstante, como ya se ha indicado, el estudio de los niveles de elementos traza durante el periodo 2002-2005 permite identificar las posibles fuentes, como se explica en los capítulos 7 y 8.

Tabla 5.11. Niveles medios de elementos traza (ng/m³) en PM₁₀ en la campaña de invierno 2002-2003.

	Borriana-ayto	L'Alcora-PM	Nules	Onda-ciudad	Onda	Ribesalbes	S.Joan de Moró	Vilafamés	Vila-real
n	10	12	10	10	14	9	9	9	14
Li	3	2	2	1	1	1	2	1	2
V	5	5	4	2	3	3	8	4	6
Cr	7	6	4	3	3	5	5	2	7
Co	1.3	1.0	0.5	0.9	0.2	1.3	0.9	0.8	0.7
Ni	2	3	2	1	1	2	4	3	3
Cu	11	6	22	20	3	13	17	16	8
Zn	638	295	189	123	155	239	308	175	379
As	21	7	12	5	6	25	8	3	15
Se	3	3	1	1	1	1	2	1	3
Rb	5	5	3	1	2	2	3	1	5
Sr	5	5	5	2	3	3	5	2	7
Y	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3
Zr	22	33	27	11	8	11	15	5	17
Cd	3.5	0.9	1.3	0.4	0.8	0.7	1.0	0.5	1.7
Sn	2.2	2.1	2.1	0.9	4.0	1.2	1.2	0.4	4.6
Cs	0.7	0.8	0.5	0.2	0.4	0.6	0.6	0.2	0.7
Ba	17	83	14	16	47	14	20	16	78
La	0.5	0.9	0.4	0.2	0.3	0.2	0.6	0.3	0.7
Ce	1.2	2.4	0.9	0.6	0.5	0.5	1.3	0.4	1.5
Pr	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3
Nd	0.4	0.7	0.3	0.1	0.2	0.2	0.5	0.1	0.5
Hf	0.7	0.7	0.8	0.4	0.2	0.3	0.6	0.3	0.4
Tl	2	4	1	1	2	1	2	1	2
Pb	396	231	187	82	157	154	217	54	339
Bi	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Th	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2
U	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2

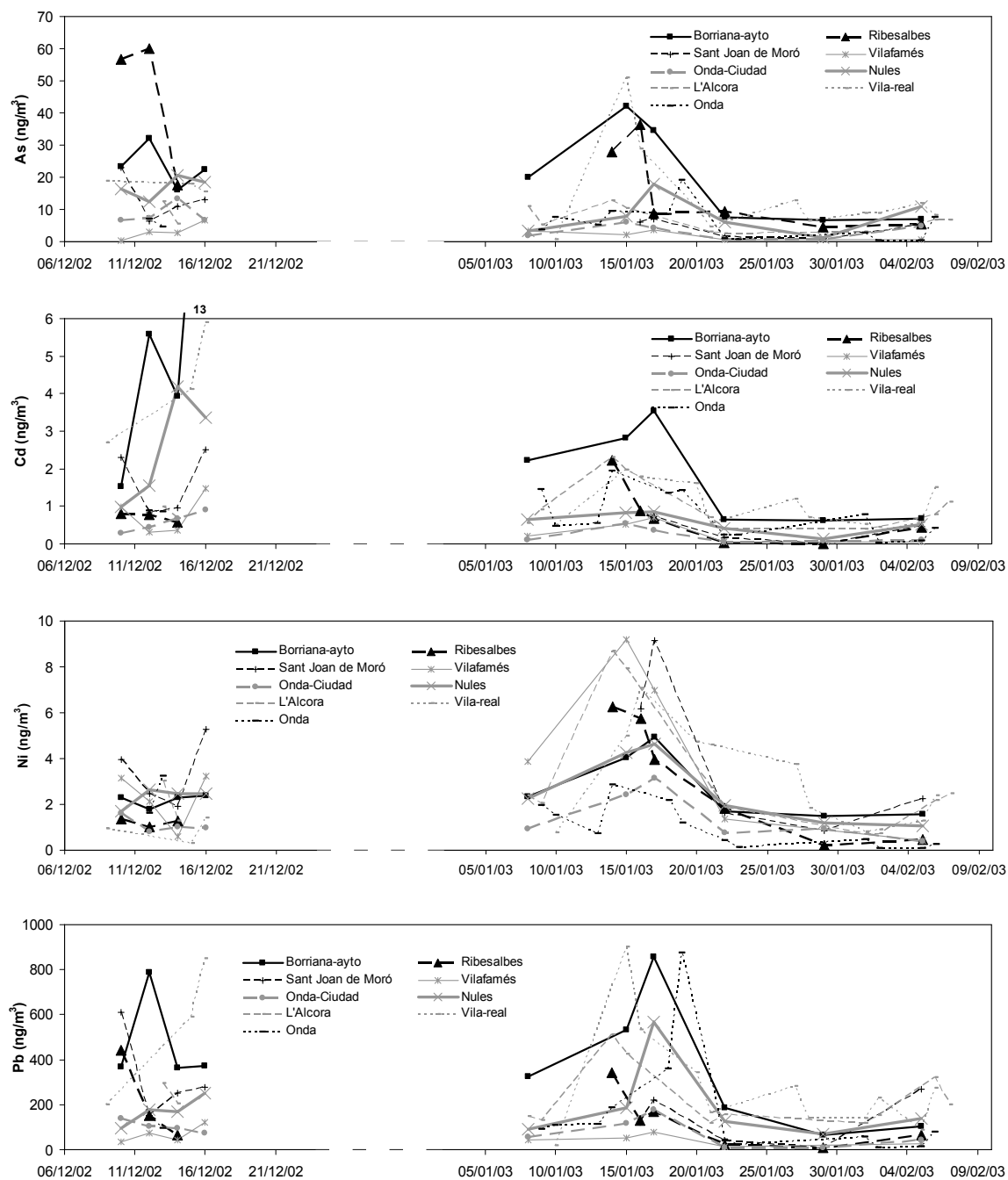


Figura 5.13. Niveles medios diarios de concentración de As, Cd, Ni y Pb en las estaciones de muestreo durante la campaña de invierno 2002-2003.

5.3.3. Comparación de niveles de componentes mayoritarios en ambas campañas

Las diferencias en los niveles de PM_{10} registrados en verano y en invierno se pueden explicar a partir de las diferencias en los componentes mayoritarios.

En Borriana-ayuntamiento, Sant Joan de Moró y Vila-real, se registraron mayores niveles de materia mineral y de OM+EC en la campaña de invierno que en la de verano, lo cual explica los mayores niveles de PM_{10} en invierno en estas

estaciones. Esto confirma que los elevados niveles de Borriana se deben a aportes cerámicos (materia mineral en su mayoría).

En Vilafamés, donde también se registraron niveles de PM_{10} más elevados en la campaña de invierno que en la de verano, esta diferencia se da sólo en los niveles de OM+EC, confirmando así la clasificación asignada a esta estación como estación urbana.

En Nules, los niveles de materia mineral y de OM+EC fueron más elevados en la campaña de invierno que en la de verano, lo cual no queda reflejado en la misma magnitud en los niveles de PM_{10} , pues esta diferencia se compensa con la variación registrada en los niveles de compuestos inorgánicos secundarios, más elevados en verano. En L'Alcora-PM se observa una variación similar, aunque en este caso no se ve reflejado en absoluto en los niveles de PM_{10} .

En Ribesalbes, al tratarse de una estación de fondo, se registraron niveles de PM_{10} más elevados en la campaña de verano. Dicha diferencia se registró también en los niveles de materia mineral y en menor medida en los niveles de OM+EC.

En cuanto a los compuestos inorgánicos secundarios, éstos se registraron en concentraciones más elevadas en la campaña de verano que en la de invierno en todas las estaciones, debido principalmente al SO_4^{2-} , con niveles más elevados en verano que en invierno en todas las estaciones (diferencias verano-invierno de 3-5 $\mu g/m^3$). Esta diferencia se debe a que en verano el transporte de SO_2 desde las instalaciones industriales de la costa hacia el interior se ve favorecido por el régimen de brisas, y a la mayor velocidad de oxidación del SO_2 a SO_4^{2-} en la estación estival (Hidy, 1994; Querol et al., 1999). Dicha variación se observó también el periodo de estudio en continuo 2002-2005, como se explica en el capítulo 7. El NO_3^- , por el contrario, se registra en niveles más elevados en invierno que en verano en la mayoría de las estaciones, aunque las diferencias no superan los 1.5 $\mu g/m^3$. Esta variación se debe a la poca estabilidad del compuesto NH_4NO_3 a elevadas temperaturas (Warneck, 1988; EPA, 1996; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999), que hace que en verano se volatilice dando lugar a ácido nítrico gaseoso.

Los niveles de aerosol marino fueron más elevados en la campaña invierno que en la de verano en todas las estaciones, excepto en Onda y Vila-real. Esta diferencia se debe a que el Cl^- del aerosol marino se volatiliza en verano mediante la interacción entre $NaCl$ y HNO_3 , formando $NaNO_3$ (s) y HCl (g), mientras que en invierno permanece estable como partícula (Hidy, 1994). Además en invierno puede haber también emisiones industriales de HCl que afecten a los niveles de forma local.

5.3.4. Comparación de niveles de elementos traza en ambas campañas

- No se han registrado diferencias claras entre los niveles de elementos traza correspondientes a la campaña de verano y la de invierno. Tanto en la campaña de verano como en la de invierno, los niveles de Li, Zn, As, Se, Rb, Zr, Cd, Cs, Ba, Pr, Hf, Tl y Pb registrados en todas (o prácticamente todas) las estaciones son superiores a los registrados en zonas de España sin elevada influencia industrial (Querol et al., 2007a). Por tanto, estos elementos pueden

ser emitidos en la zona de estudio. No obstante, para conocer el origen de los distintos elementos traza es necesario interpretar las series temporales del periodo de estudio 2002-2005, cuyos resultados se explican en los capítulos 7 y 8.

Capítulo 6

NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

6. NIVELES DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

6.1. Niveles y evolución de PM₁₀

Los niveles medios anuales de PM₁₀ registrados en las estaciones de estudio para el periodo 2002-2005 son inferiores al límite anual (40 µg/m³ de PM₁₀) para 2005 fijado por la Directiva 1999/30/CE (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Medias anuales (a partir de medias mensuales) de niveles de PM₁₀ registrados en L'Alcora-PM, Onda, Vila-real, Borriana-rural, Borriana-residencia y Almassora.

PM ₁₀ (µg/m ³)	L'Alcora- PM	Onda	Vila-real	Borriana- rural	Borriana- residencia	Almassora
2002	36	25	36	-	-	-
2003	33	27	36	-	-	-
2004	33	29	37	32	35	38
2005	33	27	36	37	36	36

Con el fin de evaluar los niveles registrados en la zona de estudio en 2005, éstos se han comparado con niveles de PM₁₀ medidos en otras estaciones de España en zonas sin elevada influencia industrial (Querol et al., 2007a). En estaciones suburbanas, el rango de niveles registrado es de 28-30 µg/m³. No obstante, este rango no es directamente comparable con los niveles registrados en las estaciones suburbanas de la zona de estudio, ya que el tamaño de las aglomeraciones urbanas utilizadas para el estudio de Querol et al. (2007a) es superior al de las ciudades de la zona de estudio. Así, se puede afirmar que el rango esperable en estaciones suburbanas ubicadas en zonas con ciudades de menor tamaño es de unos 3-4 µg/m³ inferior, lo cual sería entre 24-27 µg/m³. Siguiendo este criterio, la estación de Onda registra niveles en el límite superior del rango habitual, mostrando así un margen de reducción posible. En Borriana-rural y Almassora los niveles registrados son superiores al rango habitual, con un exceso de entre 9 y 13 µg/m³ en la media anual de PM₁₀. En cuanto a las estaciones urbanas, en las de la zona de estudio (L'Alcora-PM, Vila-real y Borriana-residencia) se registraron niveles de PM₁₀ en 2005 de 33 a 36 µg/m³, valores en el rango habitual registrado en estaciones urbanas de España sin elevada influencia industrial (30-46 µg/m³). Sin embargo, dado el tamaño relativamente pequeño de estas ciudades (<45000 habitantes) los niveles anuales se tendrían que comparar con el valor inferior del rango, por lo que hay un exceso de entre 3 y 6 µg/m³.

Los niveles de PM₁₀ en Borriana-residencia y Borriana-rural (estaciones costeras) son similares o superiores a los de la zona cerámica, debido al transporte de contaminantes en dirección NW desde la zona de alta densidad industrial por los valles del Millars y del Riu Sec. El origen industrial de los altos niveles de PM₁₀ registrados en estas estaciones se confirma por la evolución diaria de los niveles de Borriana-rural (explicada posteriormente), con mínimos diurnos (por el predominio de la brisa marina con masas de aire relativamente limpias) y máximos nocturnos (debido a que el flujo de derrame o retorno de la brisa transporta los contaminantes desde la zona industrial hacia la costa).

Los niveles de PM₁₀ registrados en Onda son considerablemente inferiores a los registrados en Vila-real y L'Alcora-PM (estaciones urbanas), a pesar de que la estación de Onda está situada relativamente cerca de la zona industrial, probablemente debido a dos causas:

- Onda es una estación suburbana, mientras que las estaciones de Vila-real y L'Alcora-PM están localizadas dentro de la población, y por tanto tiene menor influencia de las emisiones urbanas.
- Onda está situada en una subcuenca relativamente fuera de la influencia del régimen del valle del Millars, que domina en el resto de la zona, y a través del cual se transporta gran parte de las emisiones de contaminantes atmosféricos de la zona cerámica. Esta subcuenca tiene dirección W-WSW, por lo que transporta masas de aire relativamente limpias desde fuera de la zona industrial hacia Onda (en el capítulo 4 se ha explicado con más detalle la dinámica atmosférica de la zona de estudio).

Esto último hace que los niveles de PM₁₀ sean inferiores a los del resto de la zona cerámica no sólo en la estación suburbana de Onda sino dentro de la ciudad del mismo nombre, como se observó en las campañas de verano e invierno (capítulo 5).

En cuanto a las medias diarias, si se evalúan según el requisito de la Directiva 1999/30/CE para 2005, que establece que no pueden superar el valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀ en más de 35 ocasiones al año, se obtienen los resultados expuestos en la Tabla 6.2. Se observa que el límite de 35 superaciones anuales se excede en varias ocasiones, no obstante, la legislación reconoce que dicho límite puede superarse durante intrusiones de masas de aire africano, con lo que el número de superaciones de origen exclusivamente antropogénico se ve reducido significativamente (se explica posteriormente). Hay que tener en cuenta que para evaluar las medias diarias, si la disponibilidad de datos no es muy elevada, se disminuye artificialmente la posibilidad de sobrepasar el valor límite diario más de 35 veces por año. Por ello, en los casos de baja disponibilidad de datos, es más indicado utilizar el valor del percentil 90.4 y compararlo con el valor límite de 50 µg/m³. Así pues, exigir que el percentil 90.4 de los niveles diarios de PM₁₀ durante el año no supere 50 µg/m³ es equivalente a exigir que no se supere en más de 35 días al año el valor límite diario de 50 µg/m³ de PM₁₀. Es decir, si se ordenan de mayor a menor los datos de medias diarias de PM₁₀ de un año completo, el valor de la muestra número 36 sería el correspondiente al percentil 90.4. En la Tabla 6.2 se observa que el percentil 90.4 registrado en las estaciones y periodo de estudio supera el valor de 50

µg/m³ en 2002-2004 en L'Alcora-PM, en 2003-2005 en Vila-real, en 2005 en Borriana-rural y Borriana-residencia, y en 2004-2005 en Almassora. Cabe destacar que en algunos de estos años el número de superaciones de 50 µg/m³ es inferior a 35 a pesar de que el percentil 90.4 es superior a 50 µg/m³ debido a la baja disponibilidad de datos, lo cual confirma la necesidad de utilizar el valor del percentil 90.4 para evaluar los datos diarios. Cabe recordar que este límite aplica legalmente a partir de 2005, mientras que los años anteriores tienen límites más permisivos (como se ha explicado en el apartado de marco normativo), no obstante se utiliza el límite de 2005 para evaluar todo el periodo de estudio ya que el objetivo del presente trabajo no es determinar el cumplimiento de la legislación, sino evaluar la calidad de aire, por lo que se ha de tomar un mismo referente para todo el periodo de estudio, con el fin de poder comparar los resultados de los distintos años y su evolución.

Tabla 6.2. Número de superaciones del valor límite diario para 2005 (50 µg/m³ de PM₁₀) y valor para el percentil 90.4, registrados en L'Alcora-PM, Onda, Vila-real, Borriana-rural, Borriana-residencia y Almassora.

	L'Alcora-PM	Onda	Vila-real	Borriana-rural	Borriana-residencia	Almassora
<i>n</i> _{superaciones} / <i>n</i> _{disponibles}						
2002	43/265	7/257	19/205	-	-	-
2003	33/313	17/305	40/341	-	-	-
2004	39/283	16/191	46/283	24/359	11/123	61/353
2005	24/254	9/191	28/236	49/354	32/309	36/334
percentil 90.4 (µg/m ³ de PM ₁₀)						
2002	53.7	39.2	49.8	-	-	-
2003	51.2	42.7	53.0	-	-	-
2004	56.0	47.1	59.9	45.2	49.3	56.8
2005	49.7	42.8	52.0	53.2	51.4	50.5

En la Tabla 6.1 y la Figura 6.1 se puede apreciar la evolución de los niveles de PM₁₀ registrados. En cuanto a las medias anuales, no se observa una tendencia definida para todas las estaciones, sino que varían de forma distinta en cada una de ellas. Mientras que en L'Alcora-PM la media de 2002 es superior a las medias de los años siguientes, en Onda sucede lo contrario, siendo la media anual de 2002 inferior a la de los años posteriores. Observando la evolución de las medias mensuales, no se aprecia una tendencia clara en ninguna estación. Sin embargo, los niveles de PM₁₀ obtenidos en este estudio son 5-8 µg/m³ inferiores a los registrados en 1999 (Alastuey et al., 2000; Querol et al., 2001a; Rodríguez, 2002), debido probablemente a la implantación progresiva de técnicas de depuración de emisiones de PM en un número significativo de instalaciones cerámicas, con mayor impacto en los niveles de PM a principios de 2002 según muestra la evolución de niveles de PST y PM₁₀ desde 1996 en Onda (la evolución de la implantación de medidas correctoras en las instalaciones cerámicas se explica con detalle en el capítulo 9). En la Figura 6.2 se muestra el

descenso de los niveles de PST en la estación de Onda a partir de principios de 2002, aunque no se aprecia una evolución clara en los niveles de PM₁₀. En esta figura, para completar la serie de datos cuando el PM₁₀ no está disponible, éste se ha estimado a partir del PST, tomando el ratio PM₁₀/PST (0.59) calculado cuando las dos medidas están disponibles simultáneamente.

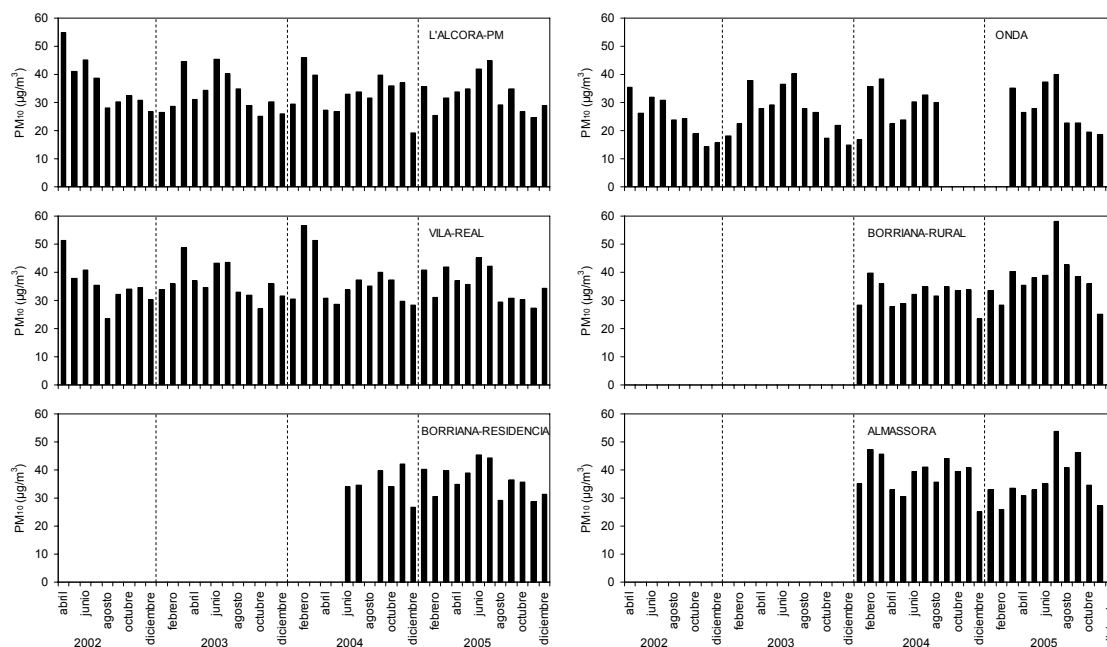


Figura 6.1. Medias mensuales de PM₁₀ en L'Alcòria-PM, Vila-real, Onda (abril 2002-diciembre 2005), Borriana-residencia (junio 2004-diciembre 2005), Borriana-rural y Almassora (enero 2004-diciembre 2005).

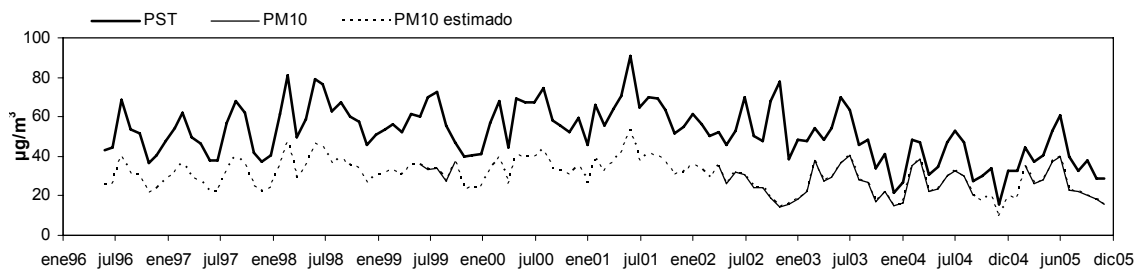


Figura 6.2. Medias mensuales de PST (junio 1996 a diciembre 2005) y PM₁₀ (abril 2002 a diciembre 2005 con interrupción entre septiembre 2004 y febrero 2005) en Onda. PM₁₀ estimado a partir de PST y ratio PM₁₀/PST cuando ambos parámetros están disponibles.

6.2. Variación estacional de PM₁₀

Con respecto a la variación estacional, se observan máximos niveles en verano y mínimos en invierno en Onda (Figura 6.1), debido a las mayores condiciones dispersivas que favorecen el transporte de contaminantes de zonas urbanas o industriales hacia zonas rurales. En Borriana-rural y Almassora se observa el mismo patrón típico de estaciones de fondo rural-regional, aunque más suavizado. En L'Alcora-PM, los niveles de PM₁₀ aumentan también en verano debido al transporte de emisiones por la brisa marina desde la zona industrial, aguas arriba del valle del Millars. En Vila-real y Borriana-residencia no se observan patrones estacionales definidos sino que se aprecia una variación en los niveles a lo largo del año controlada por tres factores principales: a) la localización de las estaciones, b) las condiciones meteorológicas de la zona y su variación anual, y c) registro de episodios de contaminación antropogénica distribuidos aleatoriamente a lo largo del año.

Haciendo un análisis de la variación estacional con que se dan las superaciones del valor límite diario, se observa que el máximo número de superaciones se registra frecuentemente entre febrero y abril (Figura 6.3). Así, en este periodo del año se debe prestar especial atención al control de las emisiones para cumplir los requisitos de la UE referentes a PM₁₀.

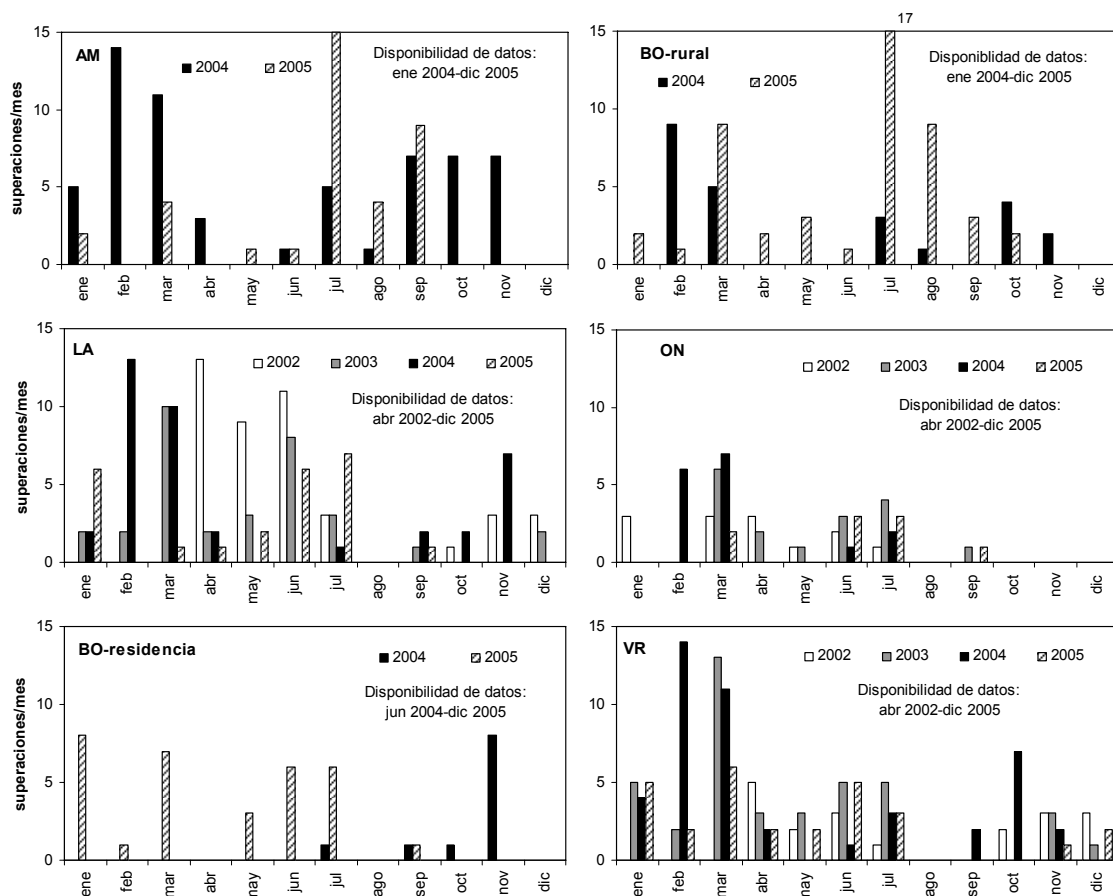


Figura 6.3. Número de superaciones mensuales en Almassora (AM), Borriana-rural (BO-rural), L'Alcora-PM (LA), Onda (ON), Borriana-residencia (BO-residencia) y Vila-real (VR).

En la Figura 6.3 destaca también el mes de julio de 2005, con un elevado número de superaciones en la mayoría de las estaciones consideradas. Ello se debe a la frecuencia de episodios regionales que tuvieron lugar en esas fechas, lo cual provocó la recirculación y no renovación de las masas de aire, con la consecuente acumulación de contaminantes. El impacto de dichos episodios regionales se ve también reflejado en las medias mensuales correspondientes al mes de julio de 2005, como se observa en la Figura 6.1.

6.3. Variación semanal de PM₁₀

En la Figura 6.4 se representa la variación semanal de los niveles de PM₁₀. Se observa un ligero descenso los fines de semana. Los motivos son dos principalmente:

- Descenso de tráfico general y el generado por la industria (camiones de transporte de materias primas, productos intermedios y producto acabado).
- Reducción de las operaciones de manipulación de material particulado al aire libre (sobre todo en atomizadoras y minería).

Por tanto, el descenso de las emisiones debidas al tráfico y las emisiones difusas industriales se refleja en los niveles de calidad de aire, registrándose medias de PM₁₀ ligeramente inferiores los fines de semana con respecto al resto de días.

No obstante, el estudio de la composición de PM₁₀ realizado posteriormente es necesario para confirmar las causas de este descenso en los niveles los fines de semana.

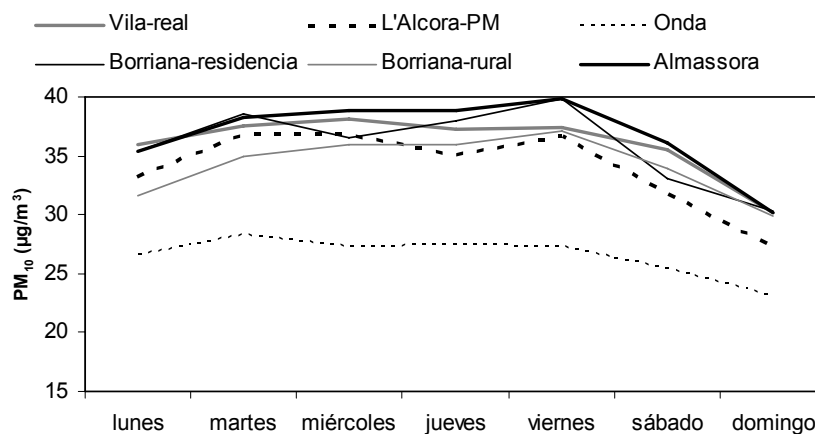


Figura 6.4. Variación semanal de los niveles de PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora-PM, Onda, Borriana-residencia, Borriana-rural y Almassora.

6.4. Variación horaria de PM₁₀

En algunas estaciones se observa un patrón diario claro que se repite. Los niveles de PM₁₀ aumentan en torno a las 8h, para descender posteriormente y aumentar de nuevo a las 19h aproximadamente (Figura 6.5). Esta variación se debe probablemente a dos causas que se solapan:

- Situación de calma por cambio en la dirección de la brisa a las horas indicadas, con la consiguiente acumulación temporal de contaminantes (Figura 6.5).
- Mayor intensidad de tráfico a las horas indicadas.

Así, los contaminantes se acumulan a las 8h (Soriano et al., 1998), posteriormente la brisa comienza a soplar del mar al interior y la capa de mezcla aumenta, de forma que los contaminantes reducen su concentración (Allegrini et al., 1994; Toll y Baldasano, 2000). Los niveles de los principales contaminantes gaseosos emitidos por el tráfico (CO y NO_x) tienen una variación similar al PM₁₀ (Figura 6.5), confirmando así la contribución del tráfico a los altos niveles de material particulado en horas “punta”.

En Borriana-rural y Almassora se registra claramente la evolución diaria descrita previamente, pero además se registran niveles mayores de PM₁₀ durante la noche que durante el día. Ello se debe posiblemente a la brisa nocturna predominante, de dirección NW (Figura 6.5), que transporta los contaminantes de la zona de mayor concentración industrial hacia la costa.

En L'Alcora la variación diaria descrita anteriormente, y atribuida a la influencia del tráfico, se registra claramente entre noviembre y enero, mientras que en verano los niveles de PM₁₀ se mantienen relativamente constantes a lo largo del día, o presentan un aumento en las primeras horas de la mañana. Además, no se registran diferencias significativas entre los niveles de PM₁₀ diurnos y nocturnos.

En Onda no se dispone de datos horarios de PM₁₀, sino de PST, que es peor trazador del tráfico. Esto unido a que se trata de una estación suburbana, con poca influencia del tráfico, hace que los niveles registrados no sigan la variación descrita anteriormente. Se registran niveles mayores de material particulado sobre las 10h, aunque no todos los meses, ni siempre acompañados de altos niveles de NO (indicador del tráfico).

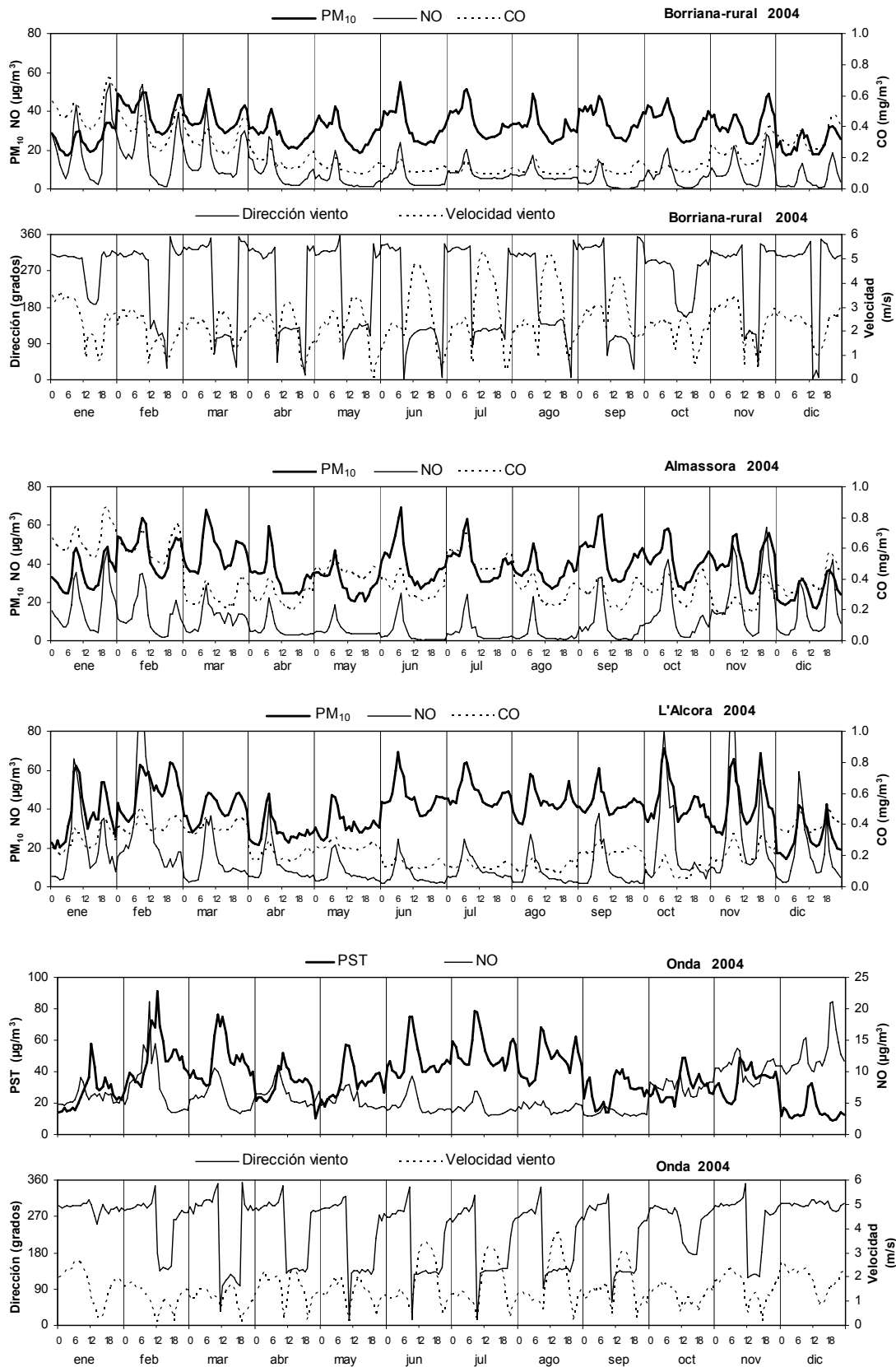


Figura 6.5. Variación horaria en cada mes de los niveles de PM₁₀, NO y CO en Almassora, Borriana-rural, L'Alcora y Onda (PST en lugar de PM₁₀, CO no disponible) en 2004. Variación horaria en cada mes de la dirección y velocidad de viento en Onda y Borriana-rural en 2004 (datos en el resto de estaciones no disponibles).

6.5. Principales tipos de episodios de material particulado

Los niveles de material particulado en suspensión varían en función de muchos parámetros, registrándose altos o bajos valores en las distintas estaciones de muestreo. La emisión de contaminantes y las situaciones meteorológicas determinadas dan lugar a unos niveles altos o bajos de material particulado en suspensión durante un tiempo continuado que se denomina episodio.

Estudios previos (Rodríguez, 2002; Viana, 2003 y Escudero et al., 2005) identificaron los principales tipos de episodios de material particulado en suspensión. A continuación se explican cuáles son estos episodios registrados en las estaciones de estudio, así como los escenarios meteorológicos que los favorecen y la repercusión sobre los niveles de material particulado atmosférico. Se han incluido datos de estaciones de fondo regional próximas al área de estudio: Coratxar, Morella y Sant Jordi, pues su comparación con los niveles de las estaciones de la zona de estudio es necesaria para la clasificación de los distintos tipos de episodios.

En la Figura 6.6 se presentan las zonas de origen de masas de aire que llegan al área de estudio, según el tipo de episodio:

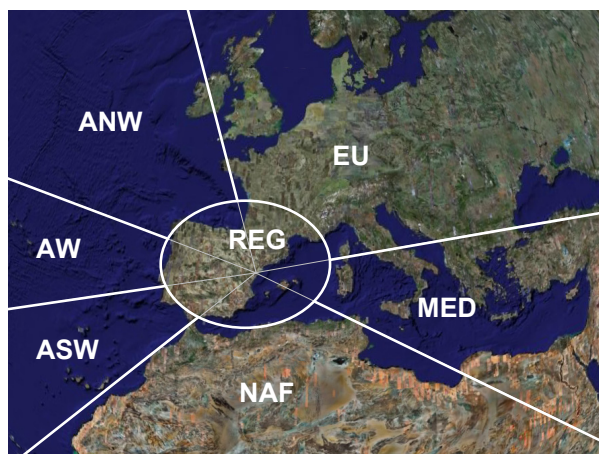


Figura 6.6. Zonas de origen de masas de aire según el tipo de episodio. ANW: Atlántico Noroeste, AW: Atlántico Oeste, ASW: Atlántico Suroeste, NAF: Norte de África, MED: Mediterráneo, EU: Europa, REG: regional.

6.5.1. Episodios regionales

Durante este tipo de episodios se registra un incremento en los niveles de PM tanto en estaciones de fondo regional (Coratxar, Morella y Sant Jordi) como en las estaciones urbanas e industriales (L'Alcora-PM, Vila-real y Onda). La Figura 6.7 muestra un ejemplo de este tipo de episodios.

Las condiciones meteorológicas propias de este tipo de episodios son la existencia de un gradiente de presiones muy débil en el Este de la Península Ibérica y Oeste del Mediterráneo, frecuentemente acompañado de la baja térmica ibérica, ausencia de advección de masas de aire, retro trayectorias de las masas de aire cortas y régimen de brisas local acusado (Rodríguez et al., 2002; Figura 6.7). El ciclo diario

de brisas en la zona de estudio se debe a la proximidad al mar, la abrupta orografía y la alta insolación. Según Salvador et al. (1999), debido a la orografía y a que el movimiento de las masas de aire está influenciado por el calentamiento de la superficie orográfica, los modelos meteorológicos necesitan una resolución de al menos 2x2km; Gangoiti et al. (2001) ha demostrado la existencia de recirculaciones de masas de aire contaminadas en el Oeste Mediterráneo; Soriano et al. (2001), mediante medidas de retrodispersión Lidar (*back-scattering Lidar*), ha documentado el transporte de aerosoles por vientos de ladera; por tanto, las retrotrayectorias obtenidas con el modelo HYSPLIT (de muy baja resolución) durante los episodios regionales (ver ejemplo de la Figura 6.7) probablemente no representan el movimiento exacto de las masas de aire, pero en todos los casos muestran que las masas de aire no se renuevan.

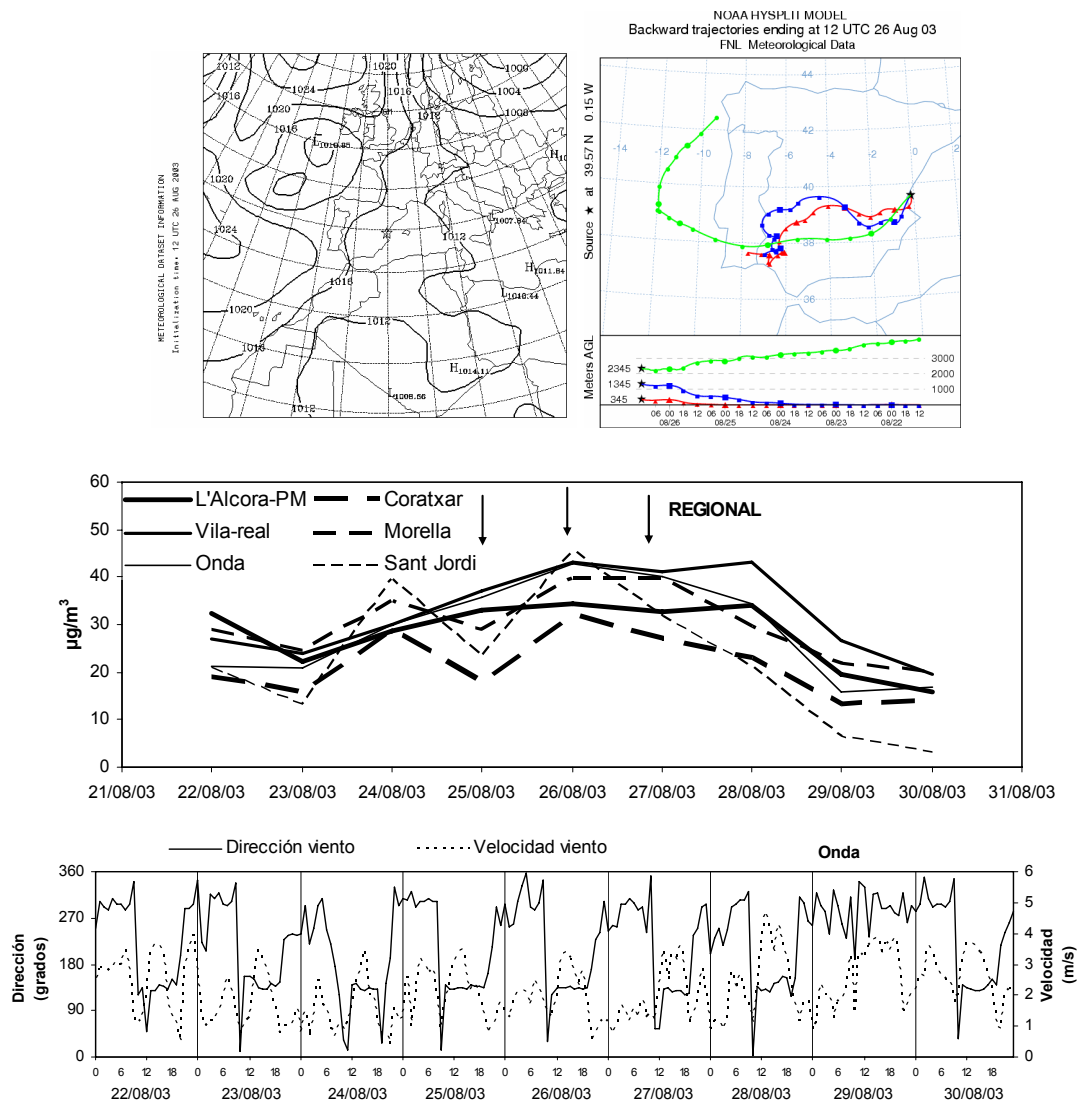


Figura 6.7. Ejemplo de episodio regional. Mapa de presiones en superficie (NOAA Air Resources Laboratory's web site) y retrotrayectoria de masas de aire (calculada con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL) del 26 de agosto de 2003 a las 12UTC; niveles medios diarios de PM₁₀ (PST para Coratxar) en estaciones suburbanas y urbanas-industriales (línea continua) y en estaciones de fondo rural-regional (línea discontinua) para el periodo 22/agosto/2003 a 30/agosto/2003; velocidad y dirección del viento (datos horarios) en Onda para el periodo 22/agosto/2003 a 30/agosto/2003.

Según Millán et al. (1992, 1997, 2000), las masas de aire sufren recirculaciones verticales sobre el Este de la Península Ibérica, debido a la combinación de varios fenómenos, teniendo como consecuencia la acumulación de contaminantes. Así, la combinación de la brisa mar-tierra con brisa de ladera da lugar a un efecto chimenea que inyecta aire de niveles bajos a niveles desde cientos de metros hasta 2 ó 3 km. Una vez allí, la masa de aire se mueve en altura hacia el mar donde, simultáneamente, se da el fenómeno de subsidencia compensatoria, acumulándose distintas capas de aire (separadas entre ellas térmicamente), que volverán a entrar en la Península Ibérica como consecuencia de la brisa mar-tierra en un plazo de 2 a 3 días (Figura 6.8). Además, tiene lugar otra recirculación a mayor escala, pues la formación de la baja térmica ibérica en verano hace que haya una convergencia de vientos en superficie desde la costa hacia el centro de la Península Ibérica. Dicha convergencia unida a la actividad térmica de la meseta provoca la inyección de masas de aire en la troposfera media (3 ó 4 km de altura) sobre la meseta en condiciones secas. Una vez en la troposfera media, parte de los contaminantes que habían sido transportados son inyectados en los flujos de retorno hacia el mar en capas estratificadas, que posteriormente se hunden, de manera que las capas más bajas vuelven a entrar en el proceso de recirculación hacia el centro de la península (Figura 6.8).

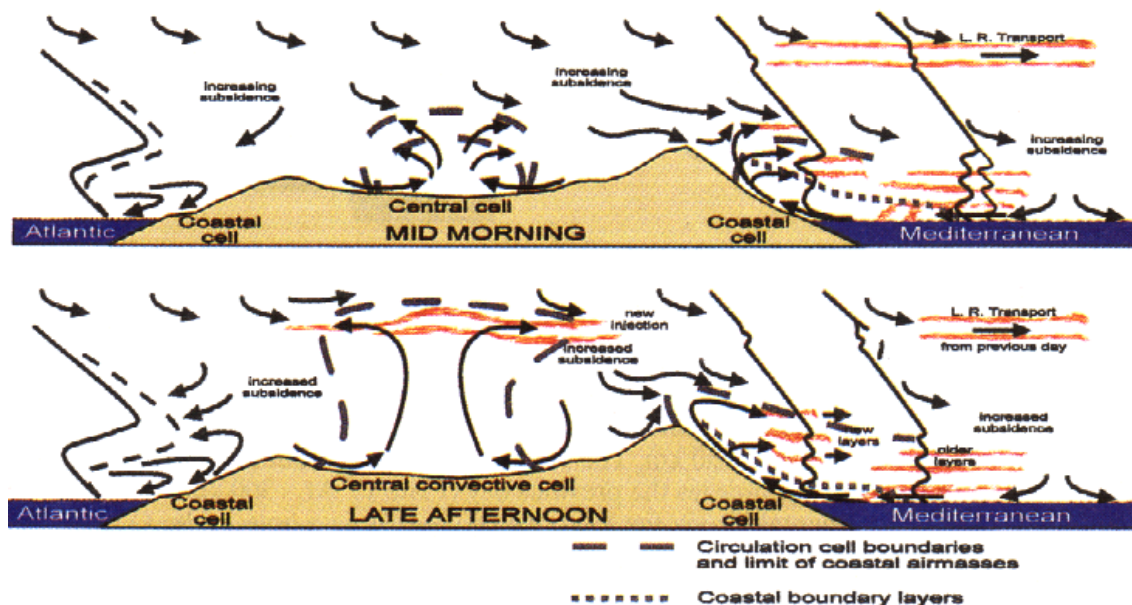


Figura 6.8. Recirculaciones de masas de aire en la Península Ibérica. De Millán et al. (1997).

Un indicador de este tipo de episodios es el aumento simultáneo de la temperatura y los niveles de ozono, pues los altos niveles de ozono pueden ser debidos a procesos de recirculación de masas de aire en el Este de la Península Ibérica, que favorecen la formación de contaminantes secundarios (Millán et al., 1997, 2000; Rodríguez et al., 2002). Este aumento es más acusado en estaciones de fondo, dado que en estaciones urbanas-industriales, el ozono es consumido por los NO_x (Figura 6.9).

Los episodios regionales en el área de estudio tienen lugar alrededor de 12 veces al año, con una duración media de 4 a 6 días (Rodríguez, 2002). Se dan principalmente en el periodo de marzo a octubre, y los más acusados suceden en los meses de verano, bajo las condiciones meteorológicas típicas (anticiclón al Oeste de Europa y bajo gradiente de presiones en el Oeste mediterráneo, asociado con la baja térmica sobre la Península Ibérica). En el periodo (2002-2005) y área de estudio, los episodios regionales predominaron el 14% de los días.

En la Figura 6.7 se muestra cómo debido al envejecimiento y recirculación de las masas de aire, los niveles de PM₁₀ registrados en estaciones de fondo regional y en áreas urbanas e industriales durante estos episodios son muy similares.

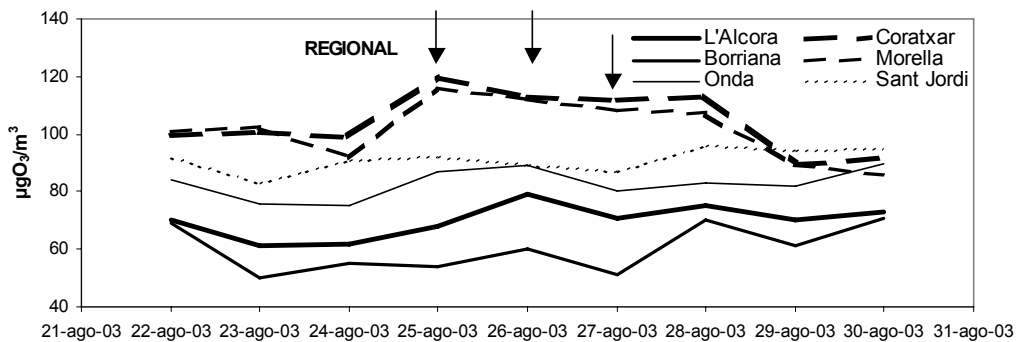


Figura 6.9. Ejemplo de episodio regional. Niveles medios diarios de O₃ en estaciones suburbanas y urbanas-industriales (línea continua) y en estaciones de fondo rural-regional (línea discontinua) para el periodo 22/agosto/2003 a 30/agosto/2003.

6.5.2. Advección de masas de aire del norte de África

Durante este tipo de episodios se registra un incremento simultáneo en los niveles de PM en todos los tipos de estaciones (Figura 6.10). Como referencia, Rodríguez (2002) considera episodio africano el periodo durante el que los niveles de concentración de partículas en suspensión en estaciones rurales son mayores del 50% de los niveles en estaciones industriales o urbanas.

El material particulado de naturaleza mineral con origen en el norte de África puede ser transportado a muy largas distancias (hasta 3000-4000 km) (Carlson y Prospero, 1972; Prospero, 1999; Rodríguez et al., 2001). Los escenarios meteorológicos que causan el transporte de masas de aire de origen africano sobre la Península Ibérica son (Escudero et al., 2005):

- Presencia de una depresión situada en el Oeste o Sudoeste de Portugal.
- Presencia de una depresión al Norte de África o sobre el Mediterráneo occidental.
- Presencia de un anticiclón a niveles superficiales de la atmósfera situado sobre la Península Ibérica o el norte de África.
- Presencia de un anticiclón a niveles medios o elevados de la troposfera sobre el norte de África (>1500m) (Figura 6.10).

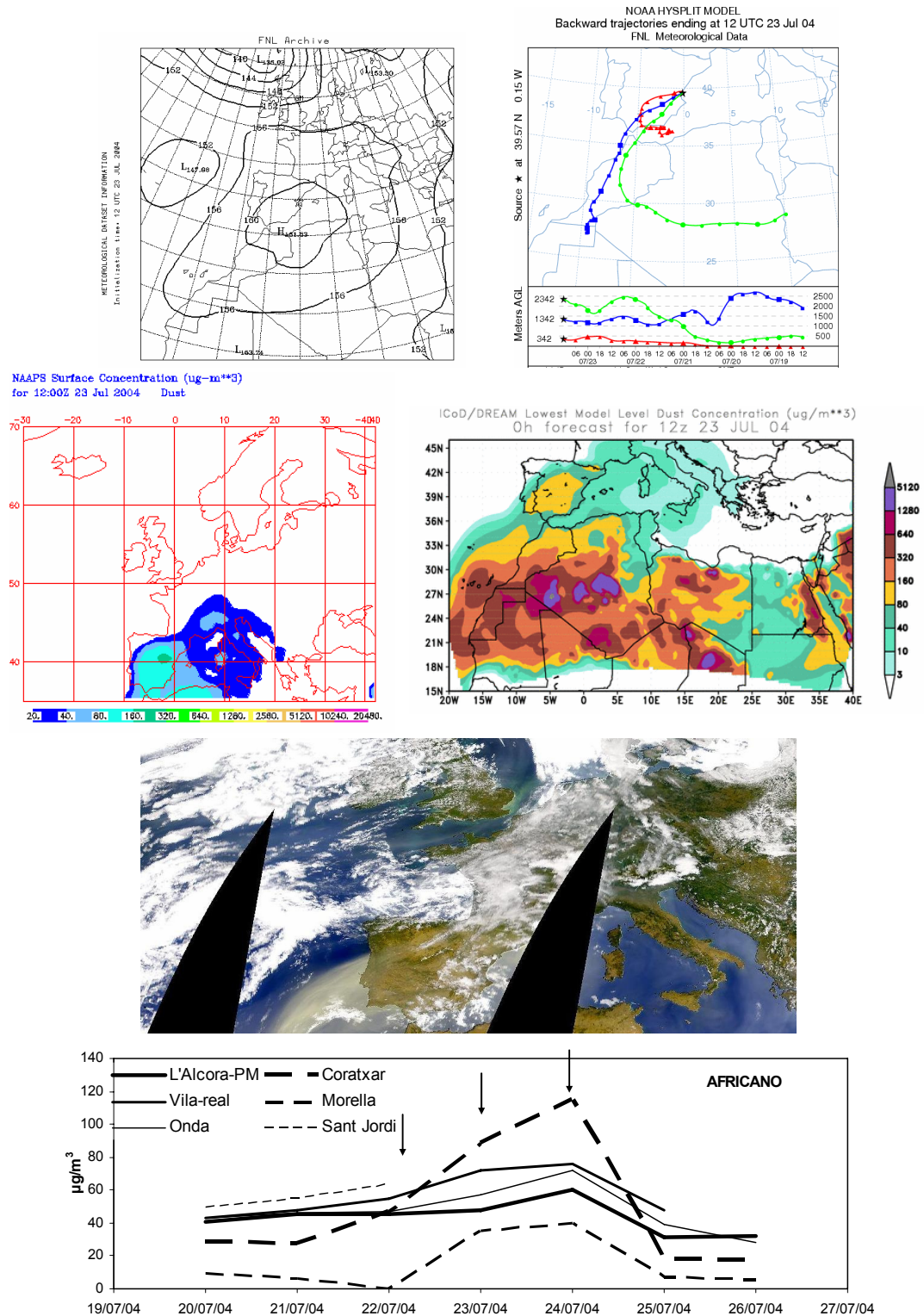


Figura 6.10. Ejemplo de episodio africano. Mapa de altura geopotencial a 850 hPa (NOAA Air Resources Laboratory's web site), retrotrayectoria de masas de aire (calculada con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL), concentración de polvo en superficie (NAAPS from Naval Research Laboratory Website y Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics Website) e imagen satélite SeaWiFs-NASA del 23 de julio de 2004 a las 12 UTC; niveles medios diarios de PM₁₀ (PST para Coratxar) en estaciones suburbanas y urbanas-industriales (línea continua) y en estaciones de fondo rural-regional (línea discontinua) para el periodo 20/julio/2004 a 26/julio/2004.

Los dos primeros tipos de escenarios van frecuentemente asociados a episodios de deposición húmeda de material particulado de origen africano, las llamadas *lluvias de fango* (Ávila, 1996; Ávila y Alarcón, 1999), lo cual reduce el impacto que tienen dichos episodios africanos sobre los niveles de material particulado en suspensión. Se dan principalmente en invierno, primavera y otoño (Escudero et al., 2005).

El tercer tipo de episodio ocurre casi exclusivamente entre enero y marzo y generalmente no va acompañado de precipitación, lo que aumenta su impacto en los niveles de PM, siendo éste mayor en el flanco Oeste de la Península Ibérica que en el Este.

El cuarto tipo de episodio ocurre exclusivamente entre mayo y octubre y generalmente no va asociado a episodios de *lluvias de fango*. En este tipo de episodios se combinan dos efectos: situaciones típicas de episodios regionales en superficie y transporte de masas de aire africano en altura. Esto se puede apreciar en la Figura 6.10, en la que la retrotrayectoria de masas de aire a baja altura muestra un origen regional, mientras que a media y elevada altura el origen es africano.

Dado que estos episodios suelen transportar las masas de aire cargadas de polvo africano a una cierta altura, en ocasiones (tal como se muestra en la Figura 6.10), los niveles de PM₁₀ registrados en estaciones de fondo regional localizadas a una determinada altura pueden ser superiores a los registrados en zonas de llanura con aglomeraciones urbanas e industriales.

Al contrario de lo que sucede durante los episodios regionales, los incrementos de PM durante los episodios africanos no son simultáneos con incrementos en los niveles de ozono; no obstante, en los episodios de verano (cuarto tipo), los niveles de ozono pueden aumentar debido a la situación de episodio regional que tiene lugar a nivel de superficie.

Los episodios africanos en el Este de la Península Ibérica tienen lugar alrededor de 16 veces al año, con una duración media de 3 días (datos correspondientes al periodo 1996-2002 según Escudero et al., 2005). En el periodo (2002-2005) y área de estudio, los episodios africanos predominaron el 20% de los días.

6.5.3. Advección de masas de aire atlánticas

Durante este tipo de episodios se registran bajos niveles de PM debido a que en muchas ocasiones estos episodios suponen la renovación de masas de aire contaminadas por otras de origen oceánico con relativa baja carga de PM, y frecuentemente van acompañadas de precipitaciones.

Se pueden dar bajo distintos escenarios meteorológicos, como son la existencia de un anticiclón sobre el Atlántico, al Oeste o Noroeste de la Península Ibérica, que induce entradas de masas de aire procedentes del Atlántico Norte o Noroeste (Figura 6.11); o una depresión al Norte u Oeste de la Península Ibérica, que induce entradas de masas de aire procedentes del Atlántico Oeste o Suroeste (Rodríguez, 2002). La mayoría de episodios atlánticos están asociados con frentes

fríos que cruzan la Península Ibérica y con lluvia (Rodríguez, 2002). Debido a la orografía de la península, los frentes que llevan lluvias asociadas descargan frecuentemente en la Cordillera Cantábrica, de modo que a su llegada a la costa mediterránea la reducción de niveles de partículas suele ser debida más a la renovación de masas de aire que al lavado atmosférico (Viana, 2003).

Debido a la baja carga de PM que aportan las masas de aire oceánicas, los episodios de PM registrados bajo escenarios de advección atlántica tienen un origen local o regional, y por tanto los niveles registrados en estaciones urbanas e industriales son superiores a las del fondo regional (ver ejemplo en Figura 6.11)

El transporte atlántico, incluyendo desde atlántico norte hasta atlántico suroeste, predomina el 54% de los días, según estudios realizados en el periodo 1996-2000 (Viana, 2003). En el periodo (2002-2005) y área de estudio, los episodios atlánticos predominaron el 56% de los días.

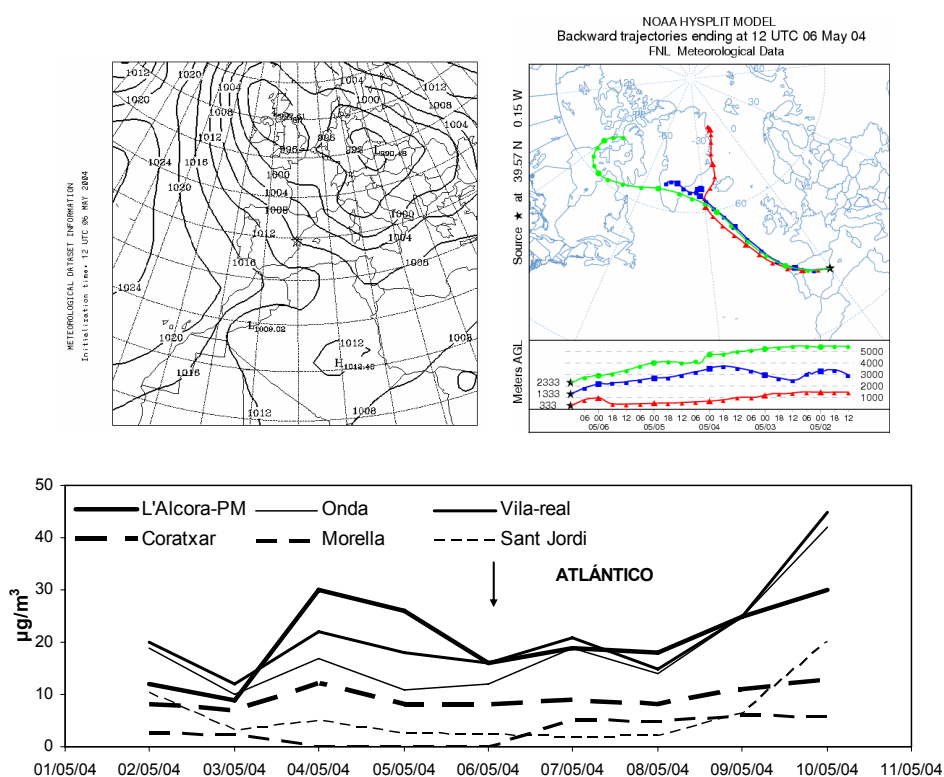


Figura 6.11. Ejemplo de episodio de advección de masas de aire atlánticas. Mapa de presiones en superficie (NOAA Air Resources Laboratory's web site) y retrotrayectoria de masas de aire (calculada con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL) del 6 de mayo de 2004 a las 12UTC; niveles medios diarios de PM₁₀ (PST para Coratxar) en estaciones suburbanas y urbanas-industriales (línea continua) y en estaciones de fondo rural-regional (línea discontinua) para el periodo 2/mayo/2004 a 10/mayo/2004.

6.5.4. Advección de masas de aire desde Europa central y oriental

Durante este tipo de transporte a larga distancia, los niveles de PM registrados no son muy elevados, pues a pesar de que puede llevar asociado un aporte considerable de partículas desde el centro de Europa, según Rodríguez (2002), suele ir acompañado de fuertes vientos y/o lluvia, que diluyen los contaminantes y limpian la

atmósfera, respectivamente. Sin embargo los niveles de sulfatos pueden ser elevados durante este tipo de episodio, y dado que se encuentran principalmente en la fracción fina, como se ha explicado en el capítulo de introducción, se puede registrar un incremento en los niveles de material particulado de la fracción fina (PM₁). En la Figura 6.12 se muestra un ejemplo de episodio europeo. Se muestran también los datos de PM₁ y PM_{2.5} registrados en la estación de Onda medidos con un espectrómetro láser, a pesar de no formar parte del muestreo propio del presente trabajo.

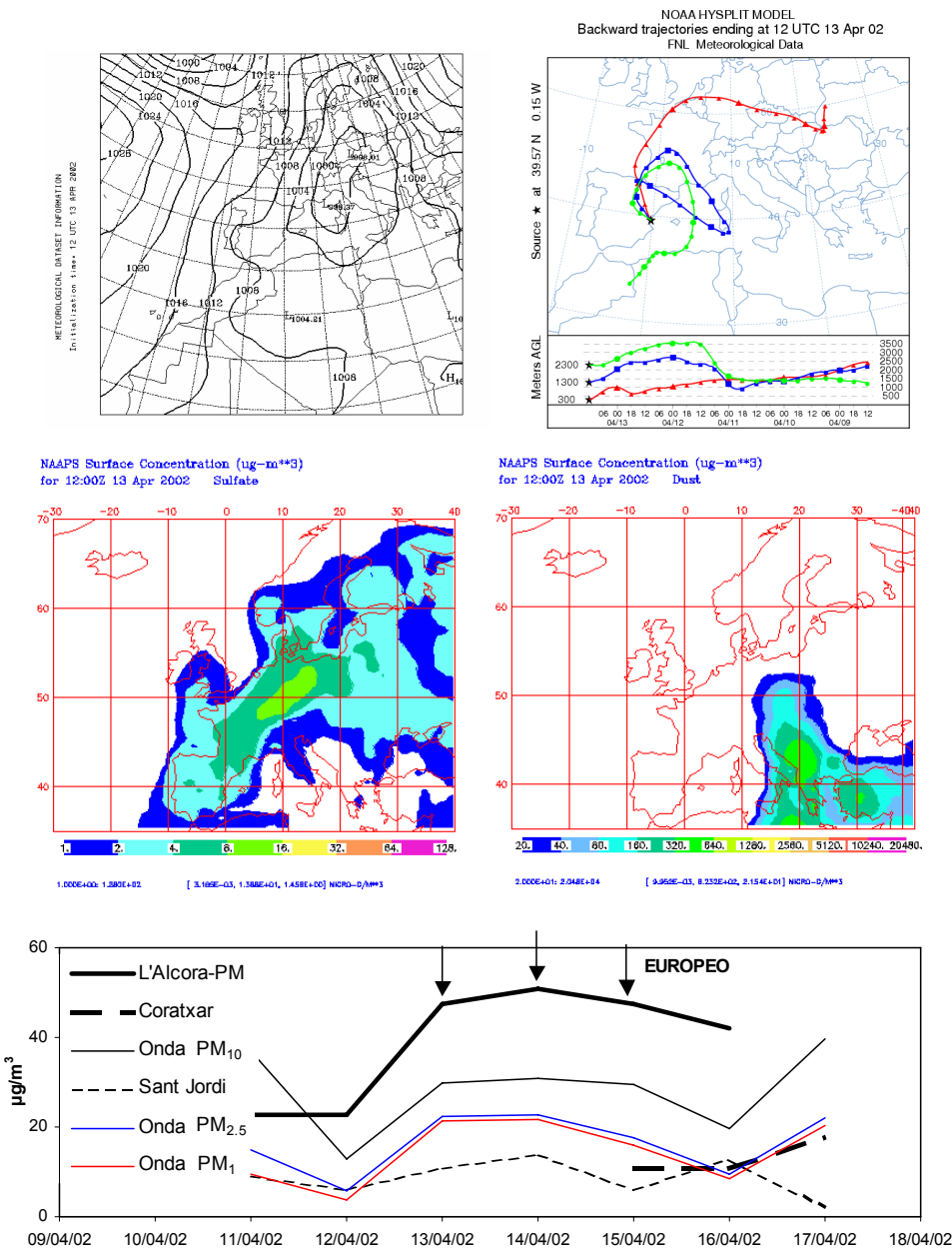


Figura 6.12. Ejemplo de episodio europeo. Mapa de presiones en superficie (NOAA Air Resources Laboratory's web site) y retrotrayectoria de masas de aire (calculada con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL) del 13 de abril de 2002 a las 12UTC; concentración de sulfatos y de polvo en superficie (NAAPS from Naval Research Laboratory Website); niveles medios diarios de PM₁₀ (PST para Coratxar) en estaciones suburbanas y urbanas-industriales (línea continua) y en estaciones de fondo rural-regional (línea discontinua) y niveles de PM_{2.5} y PM₁ en Onda para el periodo 11/abril/2002 a 17/abril/2002.

Los escenarios meteorológicos que favorecen dicho tipo de episodios son:

- Depresión sobre Italia o el centro de Europa, que favorece el transporte de masas de aire del centro de Europa al Este peninsular, acompañados de lluvia (Figura 6.12).
- Anticiclón situado sobre el centro de Europa, que tiene como resultado condiciones de tiempo seco y transporte de masas de aire del Este europeo y Norte de Italia al Este peninsular (Rodríguez, 2002).

En el periodo (2002-2005) y área de estudio, los episodios europeos predominaron el 7% de los días.

6.5.5. Advección de masas de aire desde el Mediterráneo

Durante este tipo de episodios los niveles de PM no son muy elevados, debido probablemente a la alta frecuencia de precipitación asociada con este escenario de transporte atmosférico (Figura 6.13).

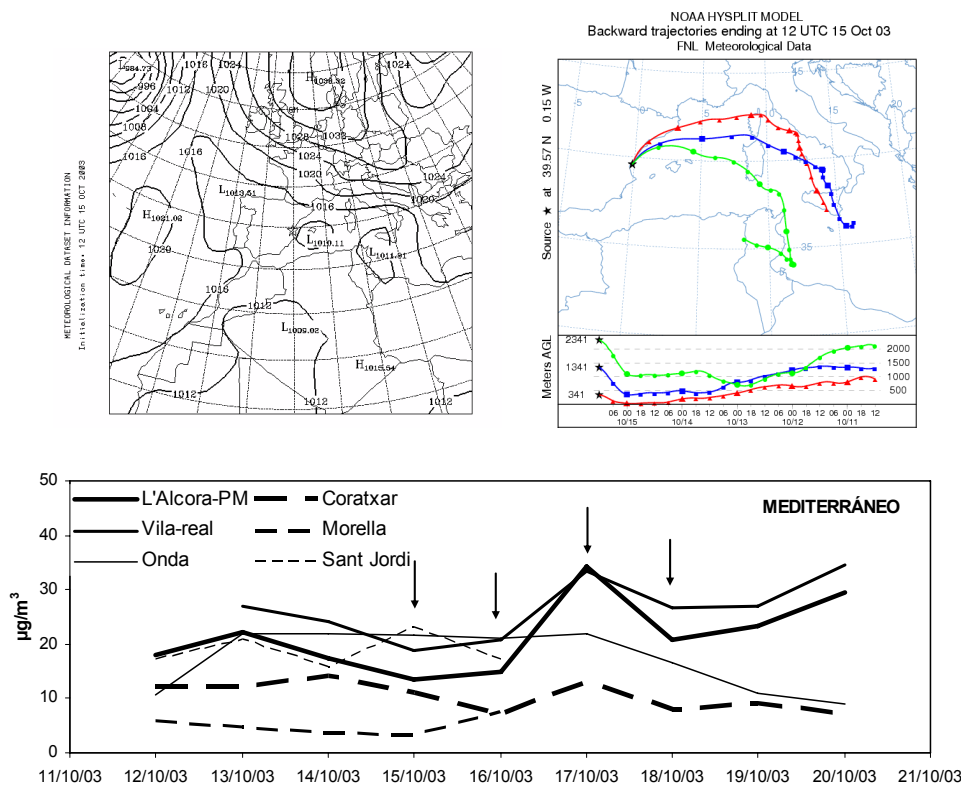


Figura 6.13. Ejemplo de episodio mediterráneo. Mapa de presiones en superficie (NOAA Air Resources Laboratory's web site) y retrotrayectoria de masas de aire (calculada con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL) del 15 de octubre de 2003 a las 12UTC; niveles medios diarios de PM₁₀ (PST para Coratxar) en estaciones suburbanas y urbanas-industriales (línea continua) y en estaciones de fondo rural-regional (línea discontinua) para el periodo 12/octubre/2003 a 20/octubre/2003.

Los escenarios meteorológicos que favorecen dicho tipo de episodios son (Escudero et al., 2005):

- Depresión sobre el norte de África o el Mediterráneo (similar a una situación que favorece los episodios africanos descritos anteriormente pero con la depresión desplazada ligeramente hacia el norte)
- Anticiclón sobre el continente europeo o sobre el Mediterráneo (similar a una situación que favorece los episodios africanos descritos anteriormente pero con el anticiclón ligeramente desplazado hacia el norte)

En el periodo (2002-2005) y área de estudio, los episodios mediterráneos predominaron el 3% de los días.

6.5.6. Episodios de PM causados por contaminación local

Durante este tipo de episodios se registra un incremento en los niveles de PM en estaciones urbanas e industriales, mientras que los niveles de PM en estaciones de fondo regional-rural permanecen bajos (Figura 6.14).

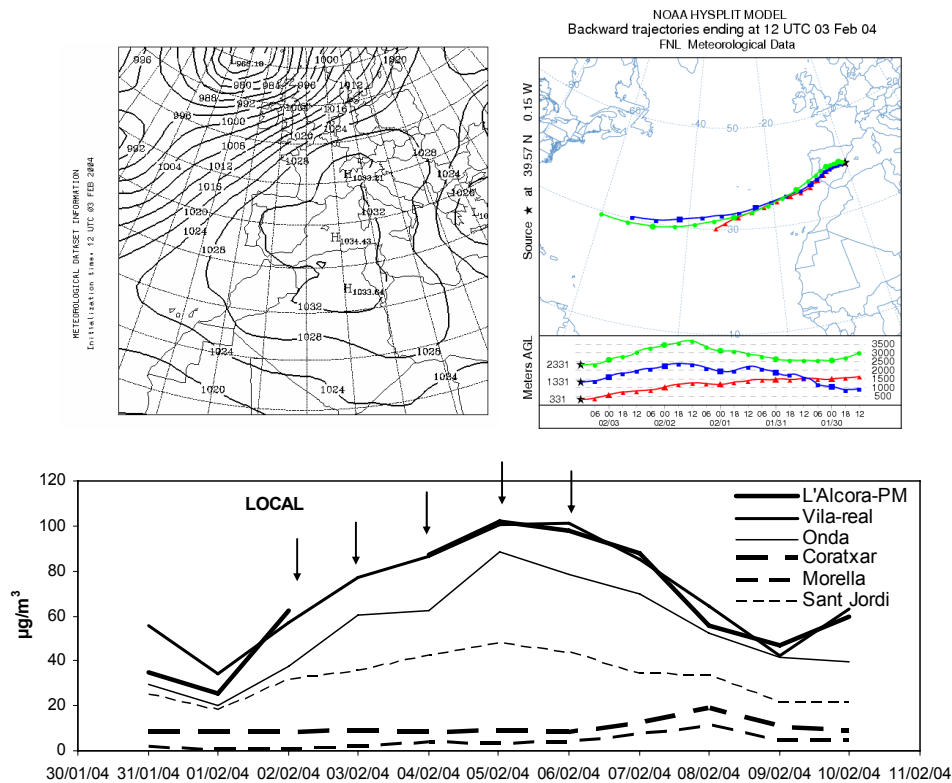


Figura 6.14. Ejemplo de episodio de contaminación local. Mapa de presiones en superficie (NOAA Air Resources Laboratory's web site) y retrotrayectoria (calculada con HYSPLIT en la hoja web de NOAA ARL Website) del 3 de febrero de 2004 a las 12UTC; niveles medios diarios de PM₁₀ (PST para Coratxar) en estaciones suburbanas y urbanas-industriales (línea continua) y en estaciones de fondo rural-regional (línea discontinua) para el periodo 31/enero/2004 a 10/febrero/2004.

La diferencia en los niveles de PM en los distintos tipos de estaciones se debe a las condiciones de poca dispersión durante determinados periodos (sobre todo invernales y otoñales). En estas épocas del año la capa de mezcla tiene un espesor reducido, favoreciendo la concentración de contaminantes en zonas urbanas e

industriales, pues el poco calentamiento de la tierra y la inversión térmica que se desarrolla a veces a alturas considerablemente bajas impide la dilución vertical de contaminantes. Así, muchas estaciones de fondo regional están por encima de la capa de mezcla y no registran un aumento en la concentración de contaminantes durante estos episodios.

Las condiciones meteorológicas propias de este tipo de episodios son la existencia de un anticiclón sobre la Península Ibérica, aunque también pueden darse en condiciones de bajo gradiente de presiones sobre el Este peninsular y el Oeste mediterráneo (Rodríguez, 2002; Figura 6.14).

De entre los episodios locales que han tenido lugar en el área y periodo de estudio, destacan los sucedidos en abril de 2002, marzo de 2003 y febrero de 2004, durante los que se registraron niveles elevados de PM₁₀ simultáneamente en las estaciones de muestreo, atribuibles a escenarios anticiclónicos con inversiones térmicas, acompañadas de una alta insolación y elevado grado de humedad a primera hora de la mañana, dando lugar a la acumulación de contaminantes emitidos localmente y a altos niveles de PM secundario debido a una fotoquímica intensa.

6.6. Interpretación de la variabilidad diaria de niveles de PM₁₀ y contribución según tipo de episodio

Una vez identificados los tipos de episodios que tienen lugar en el área de estudio, se pueden interpretar las series temporales de niveles diarios de PM₁₀. Como ejemplo se ha interpretado con detalle las series de datos diarios de PM₁₀ de Onda y de Vila-real para el año 2003 (Figura 6.15).

Onda es una estación suburbana, aunque su localización específica (en ocasiones fuera de la influencia del valle del Millars, que domina la zona de estudio) hace que se comporte de manera similar a una estación de fondo en cuanto a niveles de contaminantes. Así, los niveles de PM₁₀ muestran un fondo, que es superior en verano que en invierno.

Los niveles en verano son más elevados debido a:

- menor precipitación
- mayor frecuencia de episodios africanos
- mayor actividad fotoquímica
- mayor dinámica convectiva y por tanto mayor resuspensión
- mayor número de episodios regionales sin renovación de masas de aire

En invierno, sin embargo, los niveles son menos elevados debido a:

- mayor número de situaciones anticiclónicas
- menor influencia de emisiones regionales por estancamiento atmosférico
- mayor precipitación

En las estaciones urbanas existe esta misma variación del fondo de niveles de PM₁₀, aunque no se observa una variación estacional definida (como se ha explicado previamente), debido a una mayor influencia de la contaminación local en invierno, cuando hay menor dispersión.

En el ejemplo de Onda se puede apreciar el fondo más elevado en verano que en invierno. Además, se observa que la mayoría de los días en los que se registran niveles elevados de PM₁₀ coinciden con episodios africanos, principalmente en febrero-marzo y en verano. También se aprecia la mayor frecuencia de episodios regionales en verano, mientras que en invierno abundan los días con predominio de masas de aire atlánticas (Figura 6.15).

En el ejemplo de Vila-real (estación urbana), por el contrario, no se aprecia ninguna tendencia estacional, sino que los niveles varían aleatoriamente a lo largo del año. No obstante, dicha variación se puede interpretar de la siguiente manera: existe un fondo de niveles de PM₁₀ con la variación descrita anteriormente. No obstante, en invierno son frecuentes los episodios de contaminación local y en febrero-marzo se registran episodios africanos. Ello provoca un incremento en los niveles de PM₁₀ en

invierno con respecto al fondo, de manera que los niveles registrados en invierno son similares a los registrados en verano aunque las causas sean distintas (Figura 6.15).

Comparando las medias móviles de PM₁₀ para ambas estaciones, se observa cómo en verano los niveles de Onda y Vila-real son similares, debido a las condiciones atmosféricas que favorecen la mezcla de masas de aire a nivel regional, mientras que en invierno la diferencia entre los niveles de Onda y Vila-real es superior, debido a las condiciones atmosféricas que favorecen el estancamiento de masas de aire. En Onda los niveles de PM₁₀ registrados en invierno son inferiores a los de verano y a su vez inferiores a los registrados en Vila-real, mientras que en esta última estación los niveles de PM₁₀ registrados en invierno son similares a los de verano debido a las causas explicadas anteriormente.

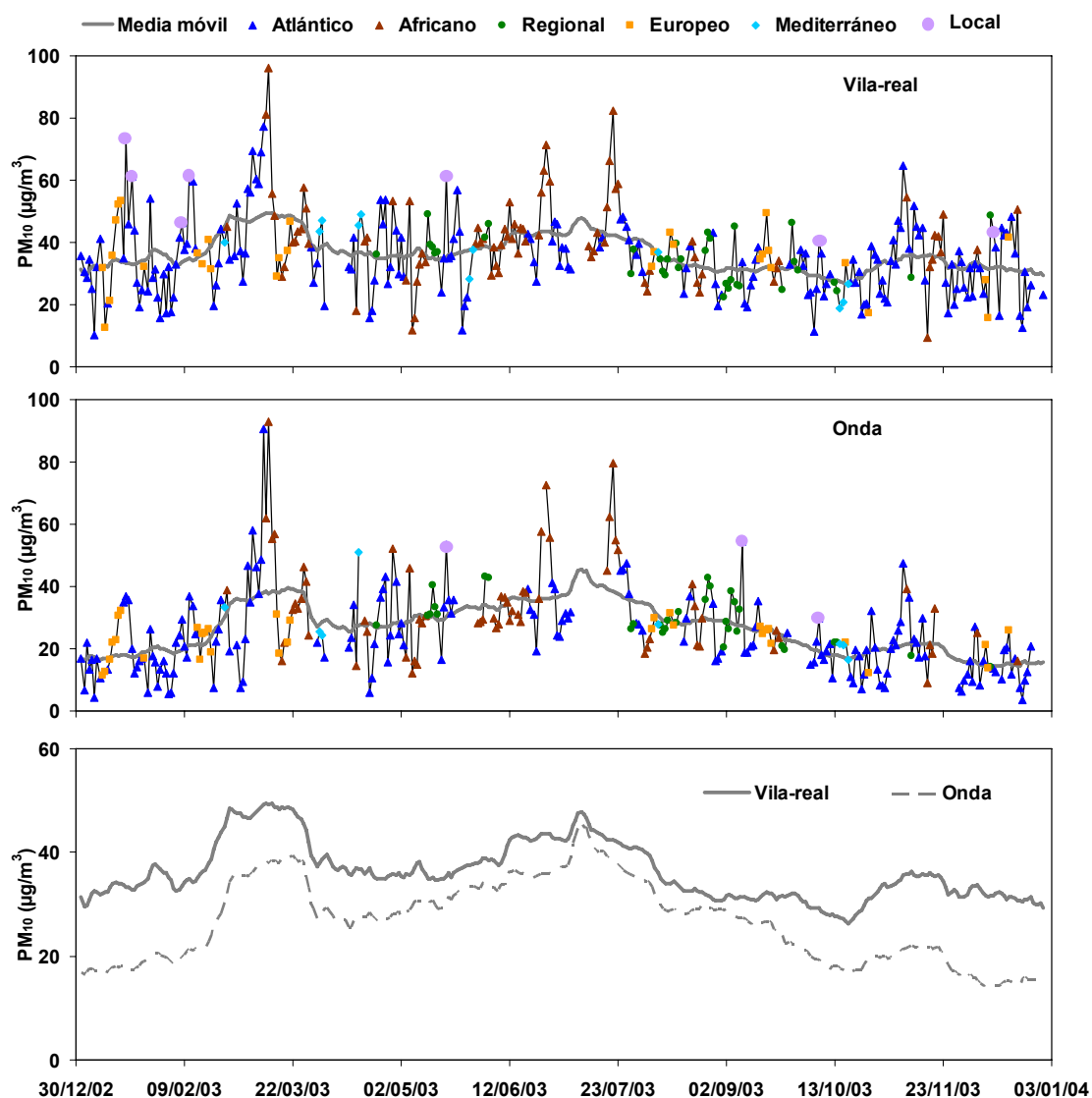


Figura 6.15. Interpretación de niveles medios diarios de PM₁₀ en Onda y en Vila-real en 2003 con indicación de los tipos de episodios. Comparación de la media móvil de PM₁₀ en Onda y Vila-real.

Además, se ha cuantificado la contribución de cada tipo de episodio, siguiendo la metodología de Escudero et al. (2005). Así, cada día del periodo 2002-2005 se ha clasificado según el escenario de transporte de masas de aire determinado mediante retrotrayectorias. Así, los escenarios son: Advección Atlántica (ATL), Norte-africana (NAF), Mediterránea (MED) y Europea (EU) o sin advección dominante (REG). Los porcentajes de contribución a la media anual de PM₁₀ (**Índice de Impacto**) se han calculado para cada escenario y cada año según la siguiente ecuación:

$$I_i = 100 * (X_i * n_i / n_a) / X_a$$

donde

I_i es el índice de impacto en % de contribución a la media anual de PM₁₀ del escenario 'i'

X_i es la media de PM₁₀ para los días en que dominó el escenario 'i'

n_i es el número de días en que dominó el escenario 'i'

n_a es el número de días con dato de PM₁₀ disponible

X_a es la media anual de PM₁₀.

Como muestra la Tabla 6.3, los días de advección ATL contribuyeron de 41 a 69% a la media anual de PM₁₀. Como se ha indicado, bajo este escenario, el transporte a larga distancia de PM es considerablemente bajo debido al origen atlántico de las masas de aire, así que la mayor parte de la carga de material particulado del episodio tiene un origen local o regional. Durante los escenarios REG, el aporte de PM es también local o regional, en este caso por falta de renovación de masas de aire a nivel de cuenca. Estos escenarios contribuyen de 5 a 36% a la masa total de PM₁₀. Sin embargo, bajo los escenarios MED, EU y NAF, una gran proporción del PM se puede atribuir a contribuciones externas. Los escenarios EU contribuyen hasta un 10%, los escenarios MED hasta un 7% y los escenarios NAF de 14 a 34% a la media anual de PM₁₀.

No obstante, del porcentaje calculado para los escenarios NAF, sólo una parte es atribuible al aporte exclusivamente africano, así, para calcular la contribución real de las intrusiones de masas de aire africanas se ha calculado la diferencia de la media de PM₁₀ registrada bajo escenarios africanos y la media de PM₁₀ registrada bajo escenarios de advección atlántica, lo cual se puede considerar como el aporte de polvo mineral africano a los niveles de PM₁₀. Realizando los cálculos de esta manera, resulta una **contribución real de los episodios africanos a la media anual de PM₁₀** de entre 2 y 10% (Tabla 6.4), lo cual equivale a una contribución de entre 1 y 3 µg/m³.

La contribución relativa de los episodios africanos es más significativa en Onda que en el resto de estaciones (debido a que en esta estación se registraron niveles de PM₁₀ inferiores al los registrados en el resto de estaciones de la zona), alcanzando hasta un 10% de la media anual de PM₁₀. No obstante, en valor absoluto (µg/m³) la contribución es similar en todas las estaciones como cabía esperar.

Tabla 6.3. Medias anuales de PM₁₀ registradas en Vila-real, L'Alcora-PM y Onda de abril 2002 a diciembre 2005, en Borriana-residencia de junio 2004 a diciembre 2005 y en Borriana-rural y Almassora de enero 2004 a diciembre 2005; número de días de medida por año (n); índice de impacto para días con advección atlántica (ATL), norte-africana (NAF), mediterránea (MED), europea (EU) o sin advección dominante (REG).

		PM ₁₀ medio (µg/m ³)	n	Contribución (%) a la media anual				
				ATL	NAF	MED	EU	REG
Vila-real	2002	35.6	205	69	17	2	7	5
	2003	36.4	341	52	27	3	8	10
	2004	36.7	283	50	30	1	8	11
	2005	35.5	236	49	15	1	3	32
L'Alcora- PM	2002	36.4	265	62	20	5	7	6
	2003	32.9	313	49	27	3	10	11
	2004	33.3	283	52	27	1	7	13
	2005	32.7	254	49	15	1	3	32
Onda	2002	24.6	257	60	22	4	8	7
	2003	26.7	305	47	29	3	9	12
	2004	28.7	191	43	34	<1	10	13
	2005	26.6	191	41	22	<1	<1	36
Borriana- residencia	2004	35.1	123	54	21	7	3	14
	2005	36.3	309	52	14	1	4	29
Borriana- rural	2004	32.1	359	49	28	3	7	13
	2005	36.7	354	49	17	<1	4	29
Almassora	2004	38.1	353	51	27	2	7	13
	2005	35.6	334	52	15	<1	4	29

La evaluación de los niveles diarios de PM₁₀ teniendo en consideración los días en que se detecta intrusión de masas de aire africanas (Figura 6.16) muestra que en Onda muchas superaciones del valor límite diario para 2005 (50 µg/m³ de PM₁₀) son registradas durante episodios naturales de material particulado (intrusiones de masas de aire africanas), concretamente el 60% de las superaciones registradas en Onda son coincidentes con episodios africanos. Sin embargo, en L'Alcora-PM, Vila-real y Borriana-residencia, hay muchas superaciones que no coinciden con aportes de polvo africano, sino que son debidas a otras causas (episodios de contaminación local y/o condiciones meteorológicas adversas), de modo que sólo el 30-40% de las superaciones registradas en estas estaciones coinciden con episodios africanos. Borriana-rural y Almassora están en una situación intermedia, con una cantidad significativa de las superaciones atribuibles a aportes de polvo africano.

Tabla 6.4. Contribución de los episodios africanos a la media anual de PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora-PM y Onda de abril 2002 a diciembre 2005, en Borriana-residencia de junio 2004 a diciembre 2005 y en Borriana-rural y Almassora de enero 2004 a diciembre 2005.

	Vila-real	L'Alcora-PM	Onda	Borriana-residencia	Borriana-rural	Almassora
Contribución real de los episodios africanos (%) a la media anual						
2002	3	4	6	-	-	-
2003	5	7	10	-	-	-
2004	6	4	10	3	5	5
2005	4	3	9	2	5	3
Contribución real de los episodios africanos (µg/m ³) a la media anual						
2002	1.1	1.6	1.6	-	-	-
2003	1.7	2.3	2.5	-	-	-
2004	2.3	1.3	2.9	1.0	1.6	1.7
2005	1.2	1.1	2.3	0.9	1.8	1.1

La influencia que tienen los aportes de polvo africano sobre la media anual de PM₁₀ se ha evaluado también por otro método. Asimismo, se ha evaluado la influencia que tienen sobre el número de superaciones del valor límite diario de 50 µg/m³ y sobre el percentil 90.4 (equivalente a un número de superaciones diarias a 35 veces/año). Para ello, se han calculado estos parámetros sin tener en cuenta los datos correspondientes a superaciones coincidentes con intrusión de masas de aire africanas. Se ha observado que las medias anuales de PM₁₀ obtenidas mediante este cálculo se reducen en un máximo de 2 µg/m³ (Tabla 6.1 y Tabla 6.5), con respecto a las medias calculadas con todos los datos disponibles, de modo que la contribución de polvo mineral africano a la media anual de PM₁₀ se puede estimar en 2 µg/m³ según este método. Sin embargo, la influencia es mayor en el percentil 90.4 y en el número de superaciones (Tabla 6.2 y Tabla 6.6), de modo que en algunos casos se pasa de no cumplir la legislación a cumplirla. El número de superaciones se reduce hasta en 23 (Almassora en 2004) y el percentil 90.4 se reduce hasta en 8 µg/m³ (14%, Vila-real en 2004).

Comparando los resultados obtenidos por ambos métodos (índice de impacto modificado y medias anuales sin tener en cuenta los días con intrusión africana), se observa que la influencia de los episodios africanos sobre la media anual de PM₁₀ calculada es similar para ambos métodos (entre 1 y 3 µg/m³).

Además, se han estudiado algunos episodios africanos muy intensos, durante los cuales, la influencia en los niveles de PM₁₀ es más marcada. Así, la media de PM₁₀ de junio y julio de 2003 realizada excluyendo los días con intrusión de masas de aire africanas se reduce hasta en un 18%, pues durante estos meses se detectaron numerosas intrusiones de masas de aire africano (21 días en junio y 13 días en julio de 2003).

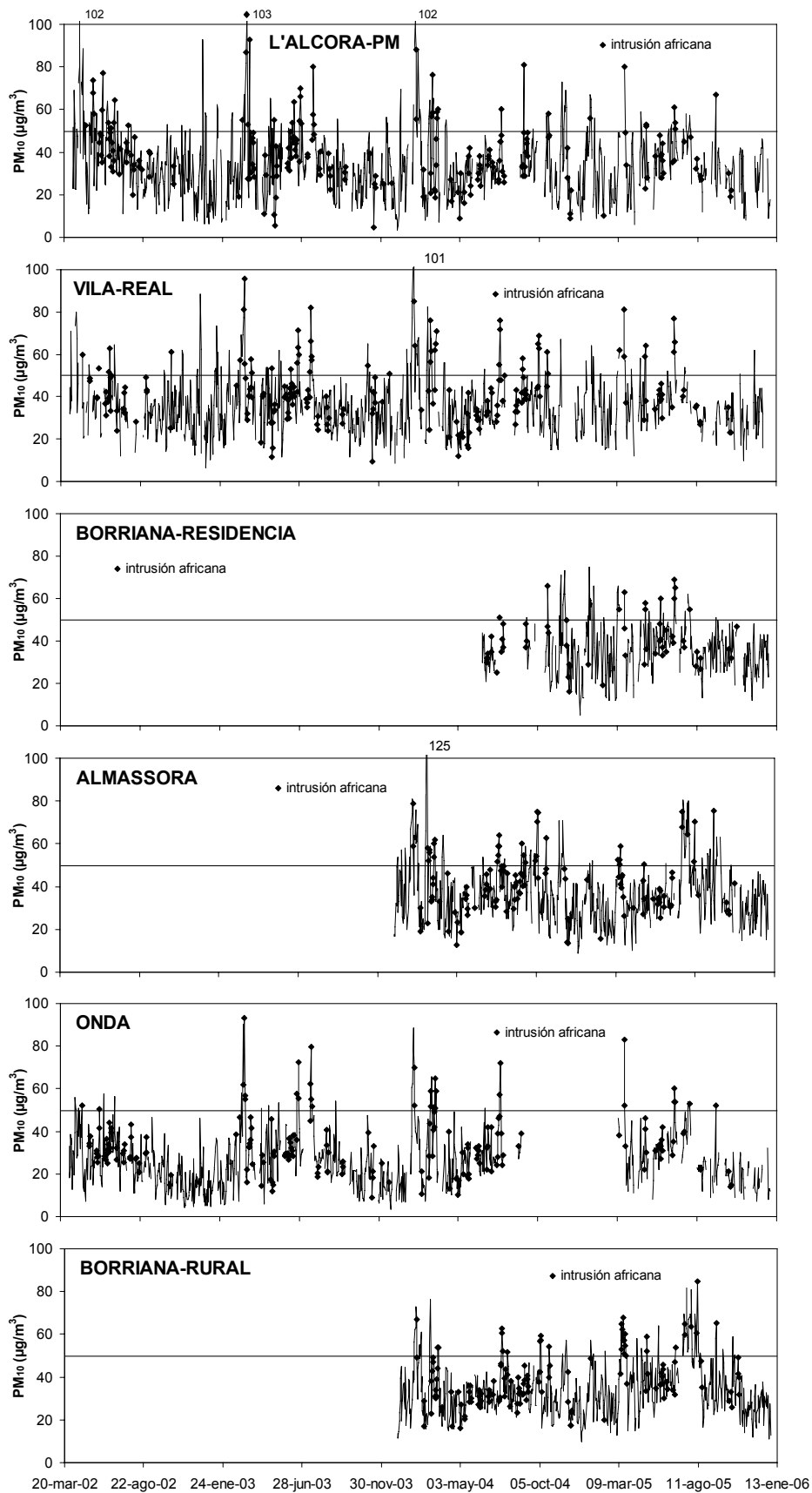


Figura 6.16. Niveles medios diarios con indicación de intrusiones de masas de aire africanas en L'Alcora-PM, Onda, Vila-real, Borriana-rural, Borriana-residencia y Almassora.

Tabla 6.5. Medias anuales de niveles de PM₁₀ registrados en L'Alcora-PM, Onda, Vila-real, Borriana-rural, Borriana-residencia y Almassora, obtenidas sin incluir los días en que se supere el límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ y se detecte intrusión de masas de aire africanas. Entre paréntesis: número de datos no tenidos en cuenta para el cálculo/número de datos disponibles.

PM ₁₀ (µg/m ³)	L'Alcora- PM	Onda	Vila-real	Borriana- rural	Borriana- residencia	Almassora
2002	35.5 (12/265)	24.5 (2/257)	35.0 (5/205)	-	-	-
2003	31.7 (15/313)	25.5 (11/305)	35.2 (19/341)	-	-	-
2004	32.3 (11/283)	28.4 (10/191)	35.2 (18/283)	31.3 (11/359)	34.7 (2/123)	36.8 (23/353)
2005	31.9 (8/254)	25.5 (7/191)	34.5 (8/236)	35.6 (18/354)	35.7 (10/309)	34.9 (11/334)

Tabla 6.6. Número de superaciones del valor límite diario para 2005 (50 µg/m³ de PM₁₀) y valor para el percentil 90.4, registrados en L'Alcora-PM, Onda, Vila-real, Borriana-rural, Borriana-residencia y Almassora, obtenidos sin tener en cuenta los datos de los días en que se supere el límite diario de 50 µgPM₁₀/m³ y se detecte intrusión de masas de aire africanas simultáneamente.

	L'Alcora- PM	Onda	Vila-real	Borriana- rural	Borriana- residencia	Almassora
n _{superaciones} /n _{disponibles}						
2002	31/265	5/257	14/205	-	-	-
2003	18/313	6/305	21/341	-	-	-
2004	28/283	6/191	28/283	13/359	9/123	38/353
2005	16/254	2/191	20/236	31/354	22/309	25/334
percentil 90.4 (µg/m ³ de PM ₁₀)						
2002	52.5	38.7	49.2	-	-	-
2003	46.7	39.2	47.0	-	-	-
2004	51.0	42.7	51.7	43.8	48.0	52.1
2005	48.0	40.0	48.0	49.7	49.0	47.9

6.7. Niveles de PM_{2.5}

Dada la limitada disponibilidad de datos de niveles de PM_{2.5} en las estaciones de muestreo mediante captadores de alto volumen y posterior determinación gravimétrica (L'Alcora-PM, Vila-real y Onda), no se han calculado las medias anuales sino las del periodo de estudio (Tabla 6.7). No obstante, las estaciones de Borriana-rural y Almassora sí que disponen de medidas diarias determinadas mediante equipos de atenuación beta, por lo que para estas estaciones sí que se han calculado las medias anuales (Tabla 6.8). Los niveles medios de PM_{2.5} registrados en el periodo 2003-2005 fueron de 19 µg/m³ en Onda (114 datos disponibles) y de 24 µg/m³ en L'Alcora-PM (129 datos disponibles) y Vila-real (70 datos disponibles), siendo estos últimos muy próximos al valor objetivo anual fijado por la propuesta de Directiva de Calidad del Aire y Aire Limpio para Europa (de octubre de 2006) de la CE (25 µg/m³) e incluso superiores al valor propuesto en las enmiendas del Parlamento Europeo a dicha directiva (20 µg/m³). En Borriana-rural las medias anuales oscilaron entre 16-17 µg/m³, mientras que en Almassora fueron de 22 µg/m³.

Los niveles medios de PM_{2.5} medidos en estaciones suburbanas en España por Querol et al. (2007a) alcanzaron 20-22 µg/m³. Al igual que en PM₁₀, dichos niveles corresponden a estaciones ubicadas en ciudades de mayor tamaño que las aglomeraciones urbanas de la zona de estudio, por lo que en la zona de estudio cabría esperar niveles inferiores a éstos. Según este criterio, los niveles de PM_{2.5} registrados en Onda y en Almassora son superiores a lo esperable en estaciones suburbanas correspondientes a ciudades de pequeño tamaño. Sin embargo, Borriana-rural registra niveles dentro del rango que cabría esperar en estaciones suburbanas. En cuanto a L'Alcora-PM y Vila-real, las medias del periodo analizado se encuentran dentro del rango de los niveles registrados habitualmente en estaciones urbanas de España (20 a 30 µg/m³). Sin embargo, dado el pequeño tamaño de estas ciudades los niveles anuales se tendrían que comparar con el valor inferior del rango, por lo que hay un exceso de unos 3-4 µg/m³.

Tabla 6.7. Niveles de PM_{2.5} y ratio PM_{2.5}/PM₁₀ en L'Alcora-PM, Onda y Vila-real para el periodo 2003-2005.

Estación	L'Alcora-PM	Onda	Vila-real
n	129	114	70
Media PM _{2.5} (µg/m ³)	24	19	24
Ratio PM _{2.5} /PM ₁₀	0.7	0.7	0.7

En cuanto al ratio PM_{2.5}/PM₁₀, éste coincide en las estaciones estudiadas en las que se han determinado las concentraciones mediante el método gravimétrico (L'Alcora-PM, Onda y Vila-real), siendo de aproximadamente 0.7. Se ha determinado que esta granulometría fina se debe a la presencia en relativamente elevadas concentraciones de materia mineral en PM_{2.5}, como se explica más adelante en el capítulo 7.

Por otra parte, en las estaciones de medida automática (por atenuación beta) el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ es inferior. Así, en Almassora es de 0.6 y en Borriana-rural es de 0.5. La diferencia en el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ se puede deber a la corrección de los datos obtenidos mediante los equipos de atenuación beta. Así, los datos de PM₁₀ se corrigen en función de los resultados de intercomparación de los equipos beta con equipos gravimétricos de referencia, aplicando el factor correspondiente. En el caso de PM_{2.5}, los datos también se corrigen en función de los resultados de intercomparación de los equipos beta con equipos gravimétricos de referencia, no obstante, dichas intercomparaciones se han realizado con menor frecuencia y la correlación entre los datos del equipo beta y del equipo gravimétrico no fue tan buena como en PM₁₀. Por tanto, es posible que las correcciones realizadas en la fracción PM_{2.5} conlleven infravaloraciones de la concentración de PM_{2.5}, que explicarían el bajo ratio PM_{2.5}/PM₁₀ y los relativamente bajos niveles de PM_{2.5} registrados en Borriana-rural en comparación con los registrados en las otras estaciones suburbanas de la zona de estudio.

Tabla 6.8. Niveles de PM_{2.5} y ratio PM_{2.5}/PM₁₀ en Borriana-rural y Almassora en 2004 y 2005.

Estación	Borriana-rural		Almassora		
	Año	2004	2005	2004	2005
n		356	344	360	320
Media PM _{2.5} (µg/m ³)		16	17	22	22
Ratio PM _{2.5} /PM ₁₀		0.5	0.5	0.6	0.6

Capítulo 7

COMPOSICIÓN DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

7. COMPOSICIÓN DE PM₁₀ Y PM_{2.5}

7.1. Componentes mayoritarios en PM₁₀

7.1.1. Niveles

Las **medias anuales** de las concentraciones de los componentes mayoritarios de PM₁₀ en las estaciones de L'Alcora-PM (en adelante en este capítulo L'Alcora), Vila-real, Borriana-residencia (en adelante en este capítulo Borriana) y Onda durante el periodo de estudio se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Medias anuales de los componentes mayoritarios de PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana. OC+EC: carbono orgánico y elemental.

	Vila-real				L'Alcora				Onda				Borriana	
	2002	2003	2004	2005	2002	2003	2004	2005	2002	2003	2004	2005	2004	2005
n	73	80	89	76	85	72	88	82	77	72	58	62	45	102
µg/m ³														
PM ₁₀ *	37	40	37	36	39	34	34	34	26	28	29	27	36	37
OC+EC	5.5	5.3	4.8	5.3	4.4	3.9	4.2	3.9	4.3	3.5	3.8	3.9	4.1	4.5
CO ₃ ²⁻	3.3	3.5	2.9	3.3	3.6	3.1	2.8	3.3	2.0	2.2	1.8	2.3	2.3	2.3
SiO ₂	5.8	6.8	4.9	5.3	9.0	6.9	6.6	6.7	3.3	4.9	3.4	3.8	6.4	6.5
Al ₂ O ₃	1.9	2.3	1.6	1.8	3.0	2.3	2.2	2.2	1.1	1.6	1.1	1.3	2.1	2.2
Ca	1.8	1.9	1.6	1.8	2.0	1.7	1.5	1.8	1.0	1.1	0.9	1.2	1.1	1.2
K	0.8	0.9	0.6	0.5	1.0	0.8	0.7	0.6	0.5	0.6	0.4	0.4	0.7	0.6
Na	0.9	1.0	0.7	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	0.7	0.8	0.6	0.5	0.8	0.8
Mg	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Fe	0.5	0.6	0.5	0.5	0.8	0.6	0.6	0.6	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
Ti	0.05	0.06	0.05	0.05	0.07	0.05	0.06	0.06	0.03	0.04	0.03	0.03	0.06	0.06
P	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02
SO ₄ ²⁻	4.8	5.0	4.7	4.2	4.5	3.9	4.1	4.1	4.5	4.2	4.3	4.1	4.9	4.4
NO ₃ ⁻	2.8	1.3	1.1	2.0	1.7	1.0	0.9	1.5	1.7	0.7	0.7	1.4	1.1	1.7
Cl ⁻	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
NH ₄ ⁺	1.0	0.5	0.6	0.8	0.9	0.5	0.6	0.9	1.0	0.5	0.6	0.9	0.8	0.9

* media de PM₁₀ de los días en los que se ha realizado análisis químico de las muestras

Los distintos componentes se han asociado en cinco grupos: **mineral** (suma de CO₃²⁻, SiO₂, Al₂O₃, Ca, K, Mg, Fe, Ti y P), **materia orgánica y carbono elemental** (OM+EC, calculado a partir de los niveles de OC+EC), **compuestos inorgánicos secundarios** (CIS: SO₄²⁻ + NO₃⁻ + NH₄⁺), **aerosol marino** y **elementos traza** (Tabla 7.2 y Figura 7.1). Debido a la relevancia de los elementos que componen este último grupo, éste se trata con más detalle en el siguiente apartado.

Las concentraciones relativas de estos cinco grupos indican que el componente mayoritario de PM₁₀ en el área de estudio es la materia mineral (o cristal), aunque existen diferencias significativas entre las estaciones. Destaca L'Alcora, donde la materia mineral supone entre 43 y 51 % de la media anual de PM₁₀ (15-20 µg/m³); le siguen Vila-real, con valores de entre 34 y 41 % (13-16 µg/m³) y Borriana, con un 37% (13-14 µg/m³). Por último, en Onda se registraron los niveles más bajos de materia mineral, alcanzando entre 8 y 11 µg/m³, lo cual supone entre 28 y 39% de la masa total de PM₁₀.

Los niveles de compuestos inorgánicos secundarios apenas varían de una estación a otra, registrándose medias anuales de 5-9 µg/m³, lo cual supone entre 16 y 28% de la masa total de PM₁₀. No obstante, se ha observado una ligera variación de los niveles de sulfato registrados en estaciones interiores (entre 3.9 y 4.5 µg/m³ en L'Alcora y Onda) con respecto a las estaciones costeras (entre 4.2 y 5.0 µg/m³ en Vila-real y Borriana), mostrando una tendencia a incrementar hacia la costa, aunque en 2005 esta variación no es tan acusada (Tabla 7.1).

Tabla 7.2. Medias anuales (µg/m³) y porcentaje de los grupos de componentes mayoritarios en PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana. Indet.: indeterminado.

	Vila-real				L'Alcora				Onda				Borriana	
	2002	2003	2004	2005	2002	2003	2004	2005	2002	2003	2004	2005	2004	2005
µg/m³														
Crystal	14.6	16.4	12.5	13.5	19.7	15.7	14.8	15.6	8.4	11.1	8.1	9.5	13.4	13.6
OM+EC	6.6	6.3	5.8	6.4	5.3	4.7	5.0	4.7	5.1	4.2	4.6	4.7	4.9	5.4
CIS	8.6	6.8	6.5	7.0	7.2	5.4	5.6	6.5	7.3	5.5	5.6	6.4	6.9	7.0
Marino	1.2	1.4	0.9	0.8	0.9	0.9	0.6	0.6	0.8	1.0	0.7	0.5	1.0	1.0
E.Traza	0.8	0.8	0.4	0.3	0.9	0.7	0.6	0.3	0.4	0.6	0.3	0.2	0.6	0.4
Indet.	5.4	8.4	10.4	8.0	4.8	6.5	7.4	6.1	4.2	6.1	9.8	6.1	9.6	9.6
%														
Crystal	39	41	34	38	51	46	43	46	32	39	28	35	37	37
OM+EC	18	16	16	18	14	14	15	14	20	15	16	17	13	15
CIS	23	17	18	19	19	16	16	19	28	19	19	23	19	19
Marino	3	3	2	2	2	3	2	2	3	4	2	2	3	3
E.Traza	2	2	1	1	2	2	2	1	2	2	1	1	2	1
Indet.	14	21	28	22	12	19	22	18	16	21	34	22	26	26

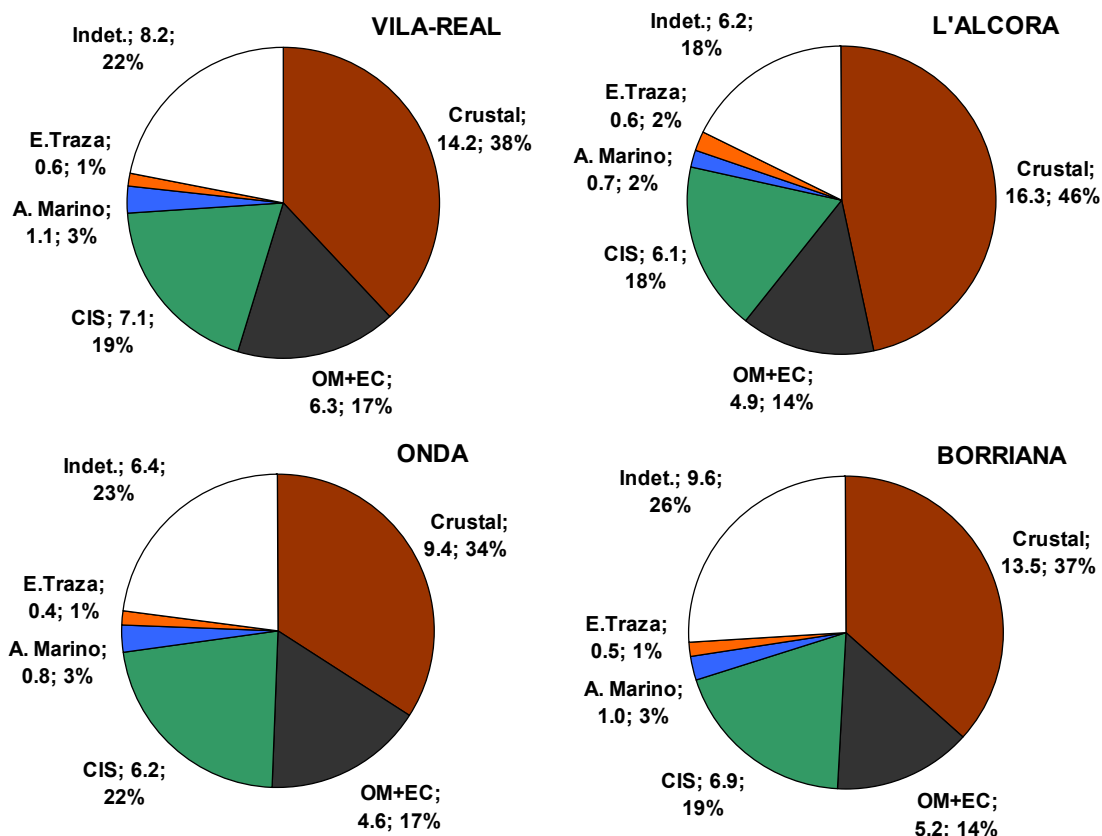


Figura 7.1. Componentes mayoritarios en PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora y Onda (2002-2005) y Borriana (2004-2005).

Los niveles de OM+EC son ligeramente superiores en Vila-real (6-7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 16-18% del PM₁₀) que en el resto de estaciones, probablemente debido a la mayor influencia del tráfico, dado el mayor tamaño de esta población con respecto a las poblaciones donde están ubicadas el resto de estaciones. Así, en L'Alcora, Borriana y Onda, el OM+EC alcanza niveles de entre 4 y 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, suponiendo entre 13 y 20% de la masa total de PM₁₀.

El aerosol marino alcanza niveles de alrededor de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en todas las estaciones, representando sólo el 2-4% de la masa de PM₁₀.

Finalmente, la suma de todos los elementos traza supone sólo un 1-2% de la masa de PM₁₀, no obstante, como se ha indicado anteriormente, debido a su naturaleza, las concentraciones de algunos de estos elementos se consideran significativas y por tanto se tratan con más detalle en apartados posteriores.

7.1.2. Comparación con otras zonas de España

Se ha llevado a cabo una comparación de los niveles de los componentes mayoritarios de PM₁₀ con los rangos habituales en estaciones comparables de España sin elevada influencia industrial según Querol et al. (2007a). Con el fin de evaluar la situación actual, se ha realizado dicha comparación utilizando las medias anuales de

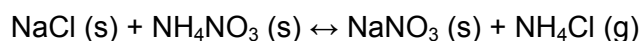
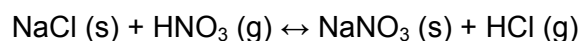
2005 de las estaciones de estudio. Asimismo, se ha calculado el “exceso” de carga de los componentes considerando el límite inferior del rango habitual, dado el tamaño de las poblaciones en que se sitúan las estaciones de muestreo utilizadas (Tabla 7.3 y Figura 7.2).

Tabla 7.3. Comparación de niveles de componentes mayoritarios en la zona de estudio en 2005 con los rangos habituales en otras estaciones de España sin elevada influencia industrial, según Querol et al. (2007b). * modificado de Querol et al. (2007a).

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Crustal	OM+EC	CIS	Marino	PM ₁₀
Niveles registrados					
Onda	9.5	4.7	6.4	0.5	27
Estaciones suburbanas	6-8	5-9	6-8	1-4	24-27*
L'Alcora	15.6	4.7	6.5	0.6	33
Vila-real	13.5	6.4	7.0	0.8	36
Borriana	13.6	5.4	7.0	1.0	36
Estaciones urbanas	9-12	6-13	5-13	1-4	30-46
Exceso					
Onda	3.5	-	-	-	2-3
L'Alcora	6.6	-	-	-	3
Vila-real	4.5	-	-	-	6
Borriana	4.6	-	-	-	6

Así, la carga mineral de la estación de Onda en 2005 ($9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ superior a la habitual en estaciones suburbanas en España con baja influencia industrial. En L'Alcora, Vila-real y Borriana el exceso de materia mineral es de 6.6, 4.5 y $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente

Sin embargo, los niveles de OM+EC registrados en el área de estudio son inferiores o similares al límite inferior de los rangos registrados en otras estaciones urbanas o suburbanas con baja influencia industrial. Asimismo, los niveles de CIS registrados en las estaciones de estudio están dentro del rango de niveles en otras estaciones con baja influencia industrial. Finalmente, los niveles de aerosol marino se encuentran en el límite inferior del rango habitual, ya que los niveles del límite superior de este rango corresponden a zonas atlánticas costeras, mientras que en las zonas mediterráneas de la Península Ibérica los niveles de aerosol marino son más bajos. Además, en zonas como el área de estudio en las que existen emisiones de NO_x, con posible formación de HNO₃, pueden tener lugar las siguientes reacciones (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996):



Estas reacciones pueden provocar la volatilización parcial de cloro, y por tanto una reducción de los niveles de aerosol marino (calculado como la suma de Na y Cl) en el material particulado atmosférico.

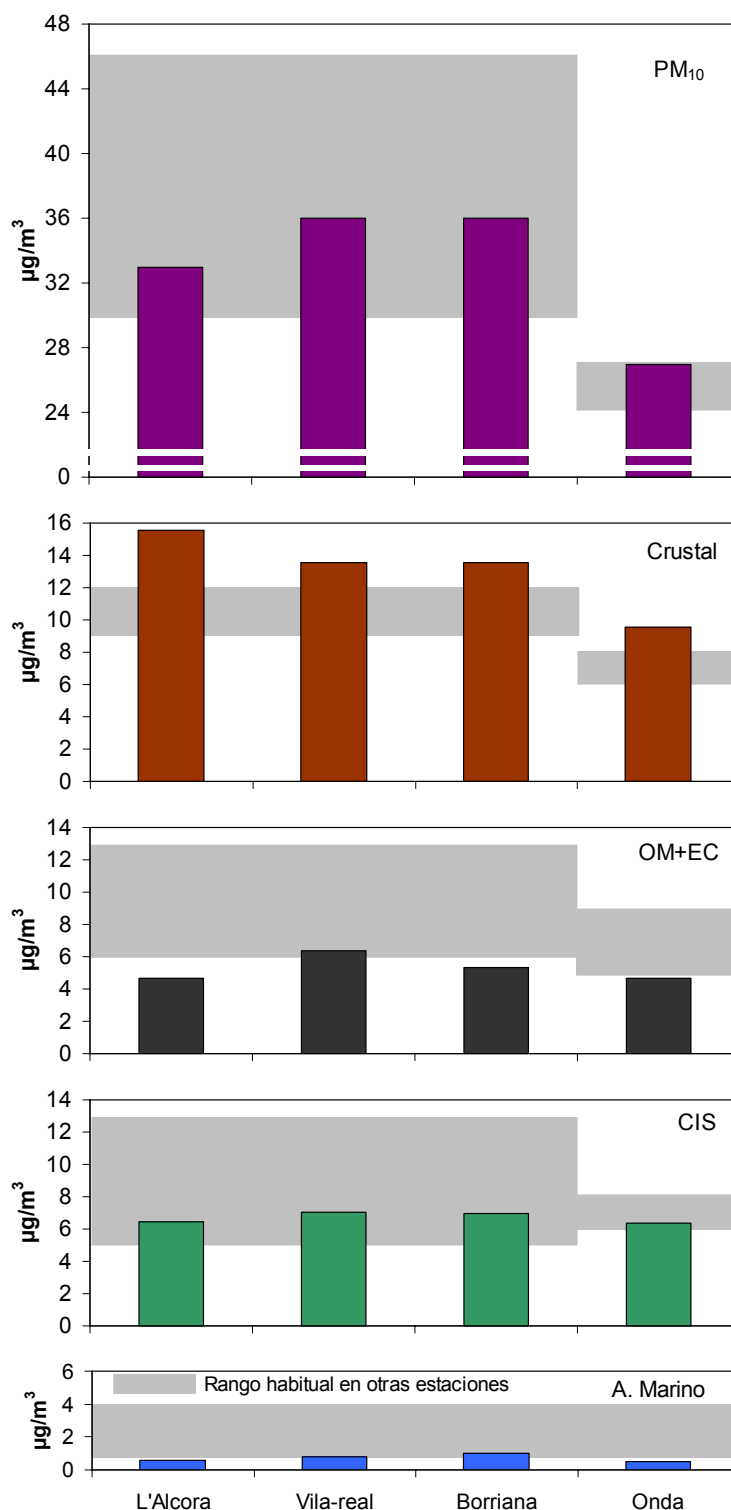


Figura 7.2. Comparación de niveles de PM₁₀, materia crustal, OM+EC, CIS y aerosol marino registrados en 2005 en L'Alcora, Vila-real, Borriana y Onda con los rangos habituales en otras estaciones sin elevada influencia industrial, según Querol et al. (2007a).

Si se compara el exceso de materia mineral con el exceso del total de PM₁₀ (calculado en el capítulo anterior), se observa que ambos son muy similares en el caso de Vila-real y Borriana. En la estación de L'Alcora el exceso de materia mineral es superior al exceso del total de PM₁₀, esto se explica porque el resto de componentes (sobre todo el OM+EC) se registran en niveles bajos en comparación con los registrados en otras estaciones sin influencia industrial. Los bajos niveles de OM+EC se pueden deber al pequeño tamaño de la población, lo cual implica un tráfico reducido. Por último, en Onda el exceso de materia mineral es ligeramente superior al exceso del total de PM₁₀. Al igual que en L'Alcora, esta diferencia se debe a que el resto de componentes se registran en niveles relativamente bajos, si se comparan con los registrados en otras estaciones sin elevada influencia industrial.

A la vista de estos resultados es posible concluir que el **incremento** de los **niveles de PM₁₀** en las estaciones seleccionadas con respecto a los niveles habituales en estaciones similares de España está relacionado con la **fracción mineral**.

El origen de dicha materia mineral en aire ambiente se puede atribuir principalmente a la industria cerámica de la zona. En concreto, las actividades relacionadas con esta industria que emiten materia mineral son: secado por atomización, almacenamientos al aire libre, transporte por carretera y minería, entre otras. Dicho origen se confirma por la similitud entre la composición de la materia mineral en aire ambiente y la composición de las arcillas más utilizadas en la industria cerámica de la zona (Barba et al., 2002). En la Tabla 7.4 se presentan las composiciones de algunas de las arcillas más utilizadas en la fabricación de baldosas de pasta roja en la industria cerámica de la zona y la composición de la materia mineral en aire ambiente en la fracción PM₁₀ en las distintas estaciones de muestreo. Cabe destacar que el porcentaje de Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ y CaO en la masa de material mineral en aire ambiente es superior a su porcentaje en las arcillas utilizadas, lo cual se debe a que estos componentes de PM en aire ambiente presentan contribuciones de varias fuentes. Así, el Na procede también del aerosol marino; el K de la combustión de biomasa y de la fabricación de fritas, como se indica más adelante en el capítulo 8; el Fe del tráfico rodado, por abrasión de frenos y otras partes mecánicas; y el Ca procede de la erosión del firme de rodadura provocada por el tráfico y de la resuspensión del suelo. Además, algunas de las diferencias encontradas entre la composición de las arcillas más utilizadas y la composición de la materia mineral en aire ambiente pueden ser debidas a que la composición de las arcillas corresponde a todos los tamaños de partícula, mientras que la materia mineral en aire ambiente corresponde a la fracción PM₁₀.

Basándose en las conclusiones previas y en el margen potencial de reducción de emisiones de materia mineral generadas en las actividades llevadas a cabo en el área de estudio (detallado en el capítulo 9), se puede fijar un objetivo de reducción a medio plazo de entre 3 y 5 µg/m³ en la media anual de PM₁₀ de las estaciones urbanas (actualmente con niveles de 33-36 µgPM₁₀/m³).

Tabla 7.4. Composición química (%) de algunas de las arcillas más utilizadas en la fabricación de baldosas de pasta roja (Barba et al., 2002) y del material mineral en aire ambiente en la fracción PM₁₀ en las estaciones de muestreo.

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Tipos de arcillas para pasta roja								
Moró	60.2	19.2	7.69	1.79	0.84	0.35	4.95	0.85
Villar	57.5	21.9	7.66	0.62	1.44	0.44	3.55	1.09
Galve	59.4	23	5.98	1.24	1.19	0.24	3.41	0.62
Chulilla	54.7	20.1	6.41	2.41	2.88	0.14	4.65	0.94
Mas Vell	43.7	15	4.84	13.2	2.5	0.26	4.48	0.56
Sichar	31.1	13.4	4.39	23.6	1.36	0.2	3.67	0.26
Araya	31.1	14.3	4.24	22.8	1.72	0.16	3.83	0.62
Composición de la materia mineral en aire ambiente								
L'Alcora	44.4	14.8	11.1	14.9	2.4	9.6	11.4	0.6
Vila-real	40.1	13.4	10.9	17.4	2.8	15.2	12.1	0.6
Onda	41.5	13.8	10.3	15.7	3.4	18.4	12.7	0.6
Borriana	47.9	16.0	9.3	12.1	2.8	15.6	11.6	0.7

7.1.3. Evolución temporal y variación estacional

Los niveles de los componentes analizados no muestran una tendencia clara de aumento ni de descenso a lo largo del periodo de estudio, con la excepción de la materia mineral en algunas estaciones. Así, en L'Alcora se registró un descenso de 2002 a 2003 y posteriormente los niveles de materia mineral se han mantenido constantes. En Vila-real se registró un aumento en los niveles de materia mineral de 2002 a 2003, sin embargo se ha observado un descenso progresivo de 2003 a 2005 (Figura 7.3). En el caso de L'Alcora, el descenso de los niveles de materia mineral de 2002 a 2003 puede deberse a la implantación de técnicas de depuración de emisiones de PM en algunas de las instalaciones cerámicas cercanas que procesan materiales minerales (principalmente arcillas) a principios de 2002. En Onda y Borriana los niveles de materia mineral oscilan a lo largo del periodo de estudio.

En cuanto a la variación estacional, la **materia mineral** no muestra un patrón definido (Figura 7.3) debido a que los niveles en aire ambiente se ven afectados por varias fuentes de emisión: las emisiones primarias de la industria cerámica, transporte de materiales pulverulentos a granel, resuspensión de material depositado en el suelo y episodios africanos esporádicos. Esta amplia variedad de fuentes hace que se registren incrementos en los niveles de materia mineral aleatoriamente distribuidos a lo largo del año. Además, cabe destacar la dificultad de diferenciar el perfil químico de la materia mineral procedente de emisiones del área cerámica y la procedente de África. Esta última consta principalmente de illita y/o caolinita, con proporciones variables de cuarzo, calcita, feldespato, óxidos de hierro y otros minerales arcillosos como clorita,

esmectita y paligorskita dependiendo del área fuente (Sarnthein et al., 1982; Paquet et al., 1984; Chiapello et al., 1997). Algunas de las materias primas mayoritarias utilizadas en la industria cerámica (arcillas y feldespatos, entre otras) tienen composición similar. No obstante, se puede hacer un análisis de los incrementos de niveles de materia mineral, así, en la estación de fondo industrial de Onda, una gran parte de estos incrementos coinciden con episodios africanos (MMA 2002, 2003, 2004 y 2005) (Figura 7.4), mientras que en las estaciones industriales (L'Alcora y Vila-real), la mayoría de los incrementos en los niveles de materia mineral se pueden atribuir a contaminación local o regional. En Borriana también hay incrementos de niveles de materia mineral correspondientes a episodios de contaminación local, aunque otra parte se puede atribuir a intrusiones de masas de aire africanas. En la Figura 7.4 se muestra la evolución de las medias diarias de materia mineral con indicación de los días en que se detectó intrusión de masas de aire africanas.

Los niveles de compuestos inorgánicos secundarios (suma de sulfato, nitrato y amonio) son superiores en verano, no obstante, se han analizado por separado los niveles de sulfato y nitrato para distinguir los patrones estacionales de cada uno de ellos.

Así, los niveles de **nitrato** muestran máximos relativos en invierno, aunque la diferencia no es muy acusada (Figura 7.5). Los máximos invernales de NO₃⁻ tienen su causa en la inestabilidad termodinámica del NH₄NO₃ (principal componente nitrado en PM). El NH₄NO₃ se volatiliza a temperaturas superiores a 20-25°C dando lugar a NH₃ y HNO₃ (Warneck, 1988; EPA, 1996; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999). Como se ha indicado en la introducción, dicha volatilización puede tener lugar tanto en la atmósfera como en el filtro donde se muestrea el material particulado. Así, en la época estival, los compuestos de nitrógeno dominantes son NH₃ y HNO₃ (ambos en fase gas) y por tanto la cantidad de nitrógeno en la fase sólida es menor; mientras que en invierno predomina el NH₄NO₃ (sólido) (Stelson et al., 1979, Mészáros y Horváth, 1984, Willison et al., 1985, Seidl et al., 1996; Querol et al., 1998a, 1998b y 2001a).

En cuanto a los niveles de **sulfato**, éstos varían simultáneamente en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana, con máximos en verano y mínimos en invierno (Figura 7.5) debido a la mayor velocidad de oxidación del SO₂ a SO₄²⁻ en verano (Hidy, 1994). Querol et al. (1999) determinaron que la velocidad de conversión de SO₂ a H₂SO₄ en la zona de estudio es de un 6% de SO₂ por hora en el periodo diurno de verano, mientras que en el de invierno es inferior al 1%. En el caso de Vila-real, L'Alcora y Onda, esta variación se debe también a que la brisa marina en verano transporta los contaminantes emitidos por la central térmica desde la costa hacia las estaciones de muestreo. Esta explicación se ve apoyada por el patrón similar observado para los niveles de Na⁺, con máximos en verano (Figura 7.5).

En lo que respecta a los niveles de Cl⁻ (componente del **aerosol marino** junto con el Na⁺), éstos no muestran el mismo patrón que el descrito para el Na⁺. Esta diferencia se debe a la reacción del ácido nítrico (liberado por la inestabilidad térmica del nitrato de amonio en verano) con el cloruro de sodio, que resulta en la formación de NaNO₃ (partícula) y HCl (gas) (Harrison y Pio, 1983; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996).

Los niveles de **OM+EC** son mayores en invierno que en verano, probablemente a causa de la acumulación de contaminantes debido a las condiciones invernales de menor dispersión. Esta variación es más acusada en Vila-real que en Onda, ya que la primera es una estación urbana, mientras que la segunda es una estación suburbana y por tanto con menor influencia del tráfico (una de las principales fuentes de OM+EC, Figura 7.3).

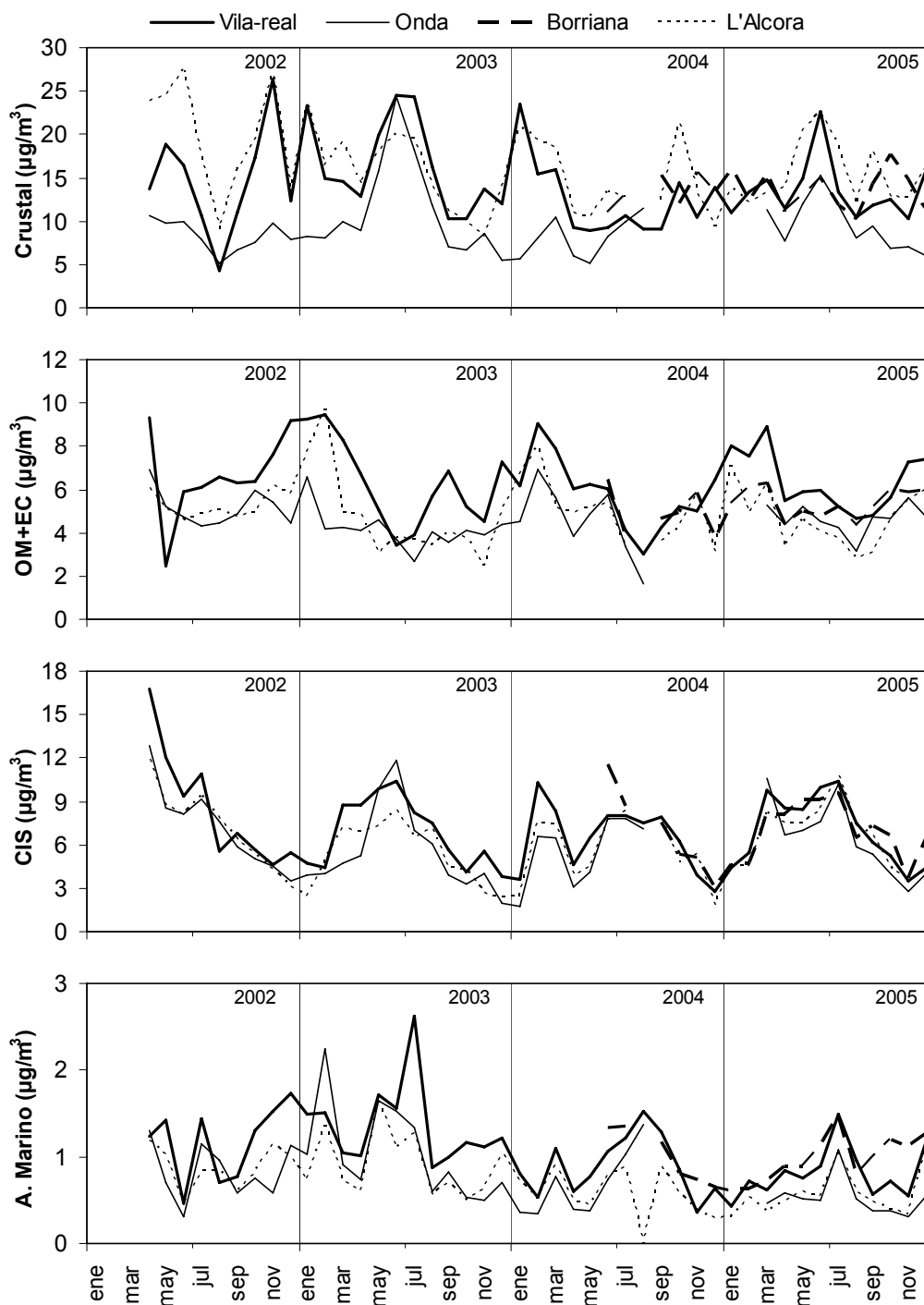


Figura 7.3. Medias mensuales de materia mineral, OM+EC, CIS y aerosol marino en PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana.

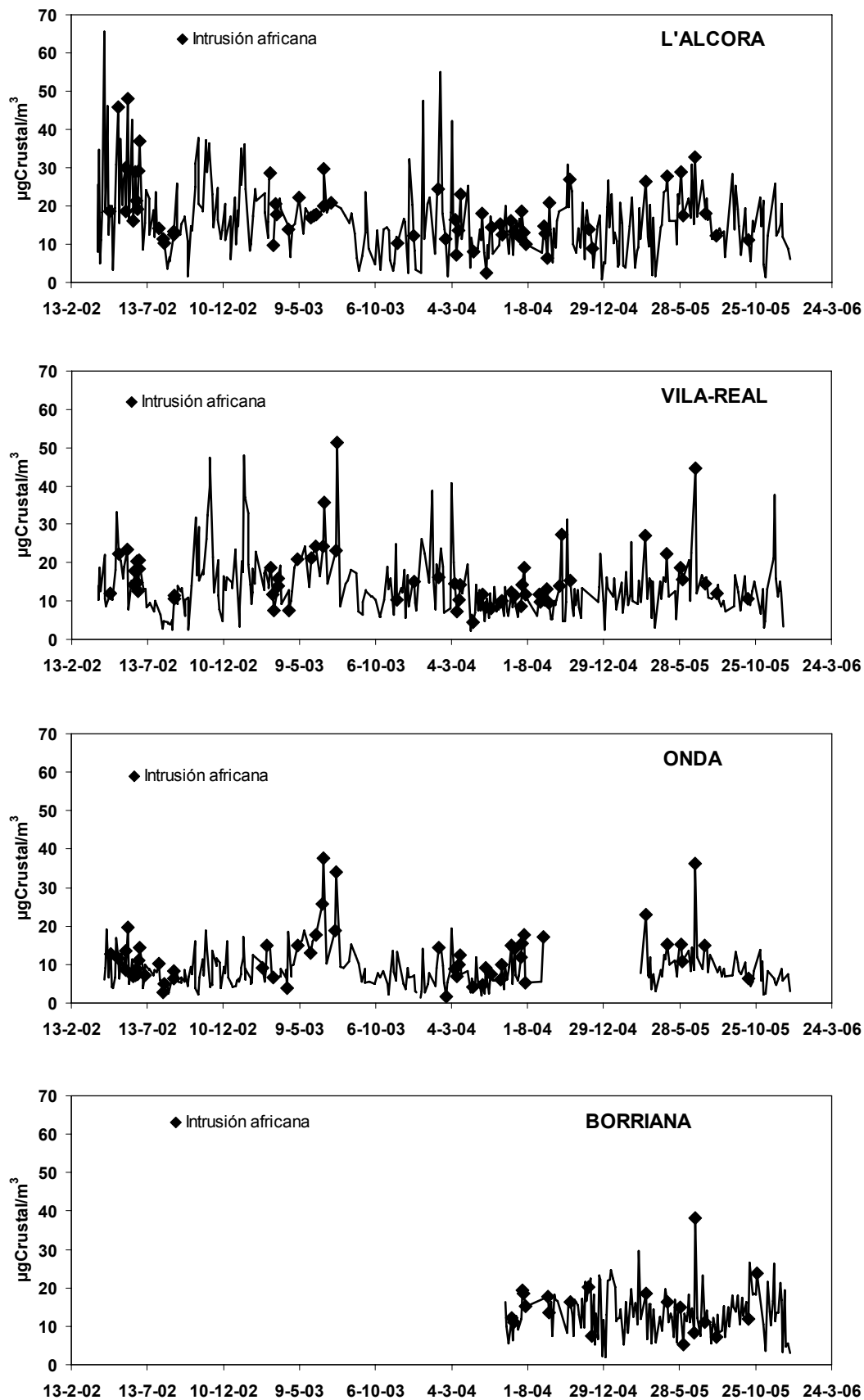


Figura 7.4. Medias diarias de materia crustal en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana con indicación de los episodios de intrusión africana.

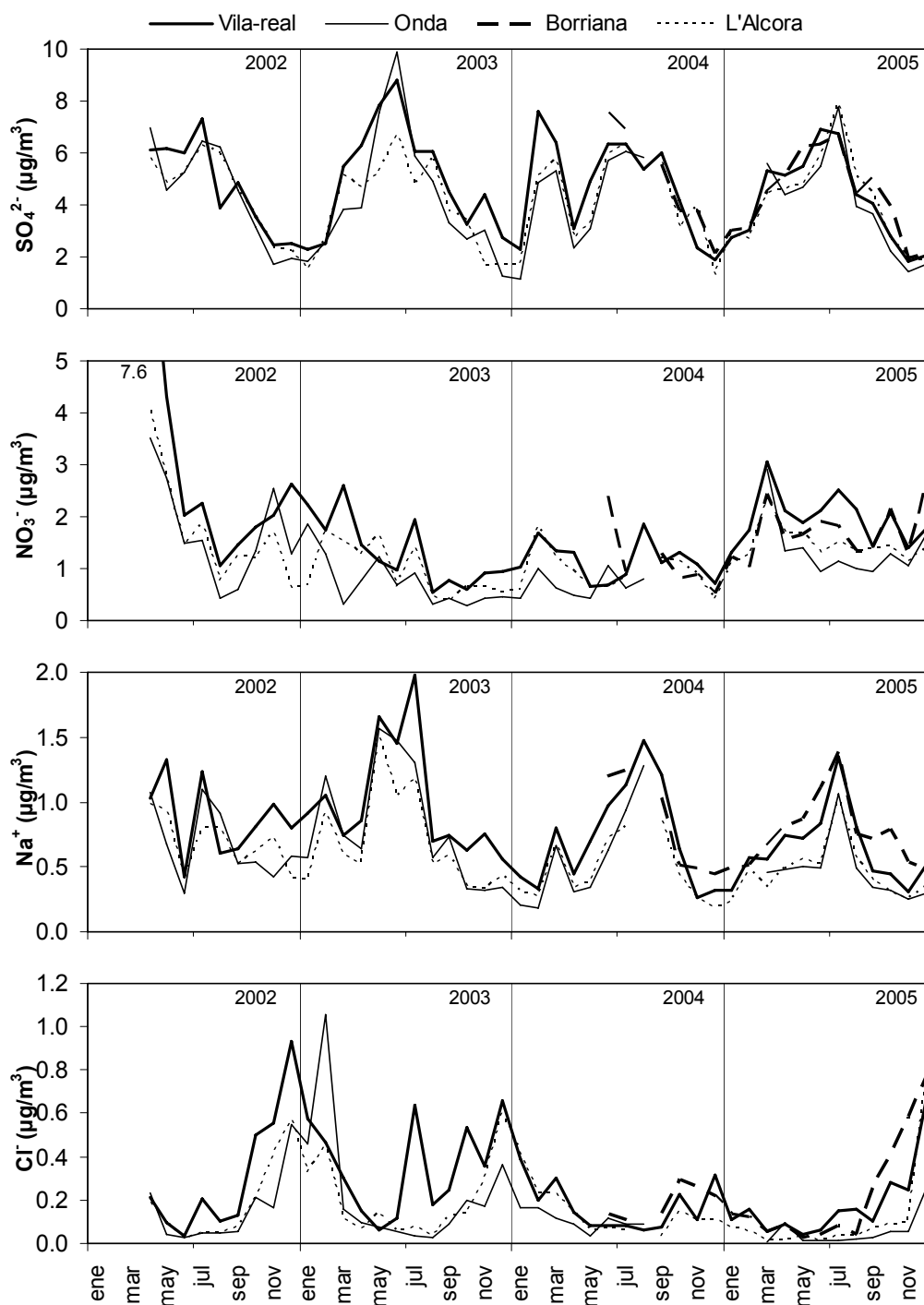


Figura 7.5. Medias mensuales de sulfato, nitrato, Na⁺ y cloruro en PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana.

7.1.4. Variación semanal

En cuanto a la variación semanal de los niveles de materia mineral, al igual que sucedía con los niveles de la masa total de PM₁₀, se observa que los fines de semana los niveles de materia mineral son ligeramente inferiores en L'Alcora, Vila-real y Borriana, aunque esta variación no es tan evidente en Onda. Esta variación se puede atribuir a una menor actividad industrial los fines de semana, sobre todo en lo referente

al transporte de material pulverulento, actividad emisora de partículas primarias de composición mineral tanto por pérdida de carga como por resuspensión de material depositado en el firme. Además, el transporte de material implica actividades de manipulación al aire libre, generadoras de emisiones difusas de partículas de naturaleza mineral.

Los niveles de OM+EC son inferiores los fines de semana en L'Alcora, probablemente debido a la menor intensidad de tráfico, mientras que en Vila-real, Onda y Borriana esta variación no es tan clara (Figura 7.6).

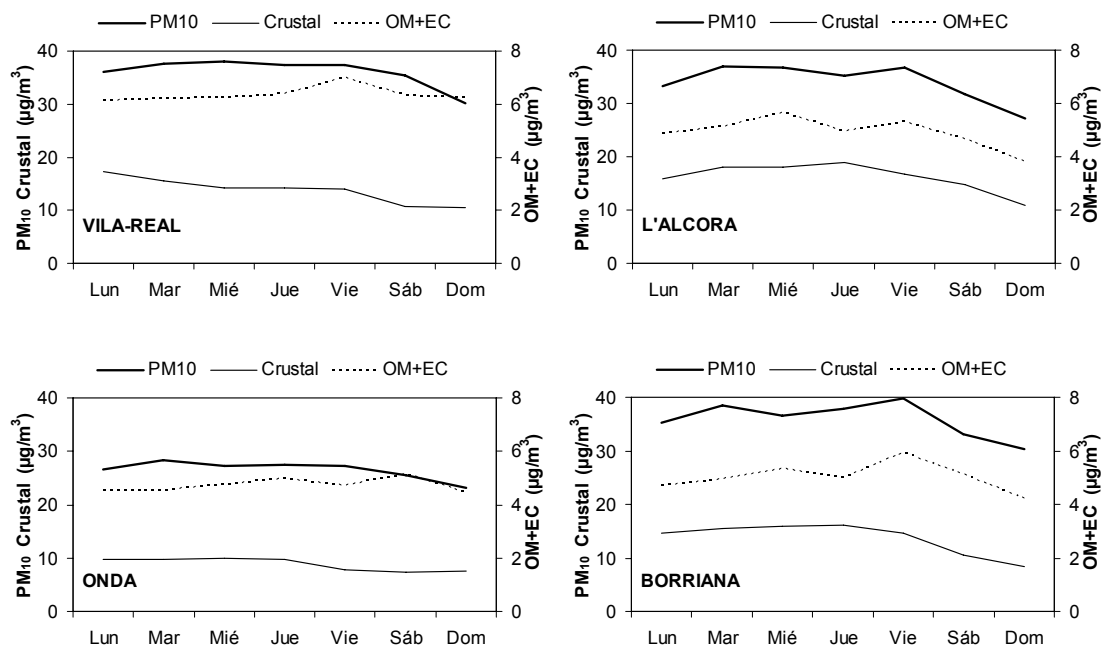


Figura 7.6. Variación semanal de PM₁₀, materia crustal y OM+EC en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana.

7.2. Elementos traza en PM₁₀

7.2.1. Consideraciones previas acerca de los datos de Borriana

Como se ha indicado en el capítulo 3 de descripción de la metodología, en la localidad de Borriana se efectuó un muestreo de PM₁₀ desde febrero de 2003 hasta julio de 2004 en una estación situada en el Ayuntamiento de dicha localidad. Dado que los niveles de PM₁₀ registrados en esta estación fueron superiores a las estaciones del resto de la zona, se realizó una intercomparación para comprobar la validez de los datos obtenidos en esta estación. Dicha intercomparación consistió en el muestreo simultáneo de PM₁₀, incluyendo análisis químico de las muestras, en dos ubicaciones distintas en la ciudad de Borriana (Ayuntamiento y Residencia). No obstante, no coinciden todos los días en los que se realizaron análisis químicos de las muestras en las dos estaciones. Por ello, y dado que algunos elementos presentan concentraciones muy variables de un día a otro, para evaluar los resultados se ha realizado la media para cada estación de los días de análisis simultáneos en ambas estaciones (Tabla 7.5 y Tabla 7.6), aunque para la representación gráfica se han tomado todos los datos disponibles.

Tabla 7.5. Concentración media de las especies químicas mayoritarias tomando únicamente los días con muestreo simultáneo en las estaciones del Ayuntamiento y de la Residencia de Borriana.

	Residencia	Ayuntamiento	% de diferencia entre ambas estaciones
n	5	5	
µg/m ³			
PM ₁₀	39	62	60
OM+EC	5.0	7.4	50
CO ₃ ²⁻	2.4	2.8	20
SiO ₂	5.6	7.2	28
Al ₂ O ₃	1.9	2.4	28
Ca	1.1	1.3	18
K	0.6	0.7	12
Na	1.3	1.6	21
Mg	0.3	0.3	27
Fe	0.4	0.4	22
Ti	0.05	0.06	25
P	0.02	0.03	90
SO ₄ ²⁻	6.5	6.9	6
NO ₃ ⁻	1.8	3.3	79
Cl ⁻	0.2	1.2	512
NH ₄ ⁺	1.1	2.5	133

Tabla 7.6. Concentración media de los elementos traza tomando únicamente los días con muestreo simultáneo en las estaciones del Ayuntamiento y de la Residencia de Borriana.

	Residencia	Ayuntamiento	% de diferencia entre ambas estaciones
n	5	5	
ng/m ³			
Li	0.9	0.9	-2
Ti	51	63	25
V	9	11	18
Cr	4	10	143
Co	0.8	1.3	69
Ni	4	6	26
Cu	3	17	424
Zn	224	335	49
As	7	7	5
Se	2.5	3.3	34
Rb	2.3	3.5	51
Sr	4.1	7.0	69
Y	0.1	0.5	923
Zr	9	33	274
Cd	1.3	1.4	4
Sn	1.9	2.0	6
Cs	0.3	0.5	42
Ba	9	21	135
La	0.4	0.9	98
Ce	0.8	1.6	106
Pr	0.2	0.3	70
Nd	0.3	0.7	187
Hf	0.1	0.4	509
Tl	1.0	1.6	48
Pb	147	205	40
Bi	0.1	0.2	75
Th	0.04	0.20	376
U	0.01	0.26	3471
Mn	6	7	8
Sc	0.1	0.3	184

Los niveles de algunas especies son similares en ambas estaciones, mientras que otras especies se encuentran en concentraciones superiores en la estación del Ayuntamiento. Así, los niveles de sulfato, V, Ni y Na (cuyo origen es regional, con

influencia de la central térmica y la refinería en los primeros casos y del aerosol marino en el último caso) son similares en ambas estaciones; (Figura 7.7 y Tabla 7.6). Los niveles de As y Cd también son similares en ambas estaciones (Figura 7.7 y Tabla 7.6).

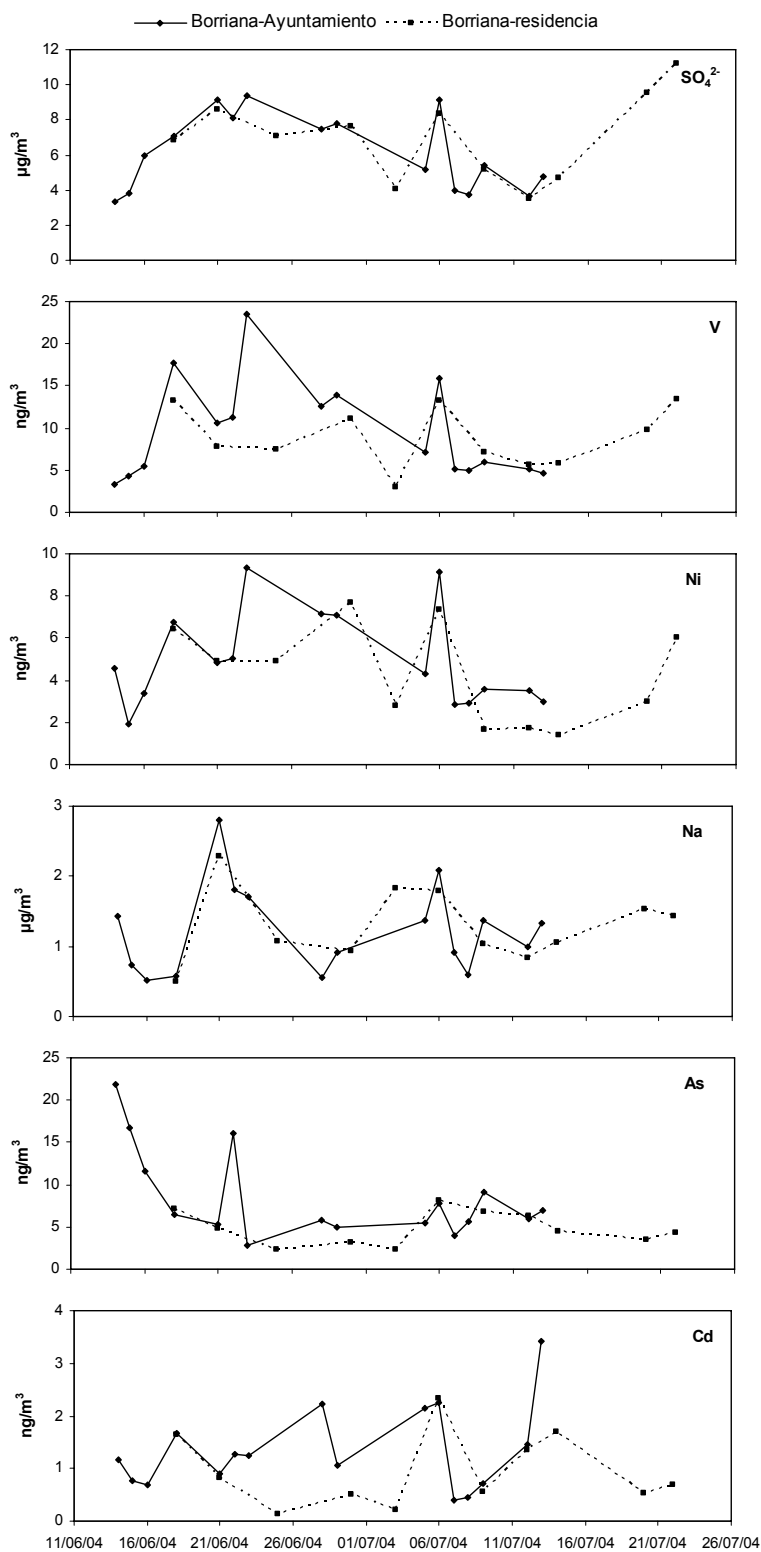


Figura 7.7. Niveles diarios de SO_4^{2-} , V, Ni y Na en Borriana-Residencia y Borriana-Ayuntamiento en el periodo de intercomparación.

Sin embargo, los niveles de OM+EC (atribuible principalmente al tráfico) son superiores en la estación del Ayuntamiento (Figura 7.8 y Tabla 7.5). Además, los niveles de otras especies, como Al₂O₃, Ca, K, Fe, Zn, Pb, Sr, Tl, Cs son ligeramente superiores en la estación del Ayuntamiento (entre un 20 y un 70%; Figura 7.9, Figura 7.10, Tabla 7.5 y Tabla 7.6); y otras especies se registraron en niveles mucho más elevados en el Ayuntamiento con respecto a los registrados en la estación de la Residencia, como Cl⁻, NH₄⁺, Cr, Cu, Zr, Ba, Sc (Figura 7.11, Tabla 7.5 y Tabla 7.6).

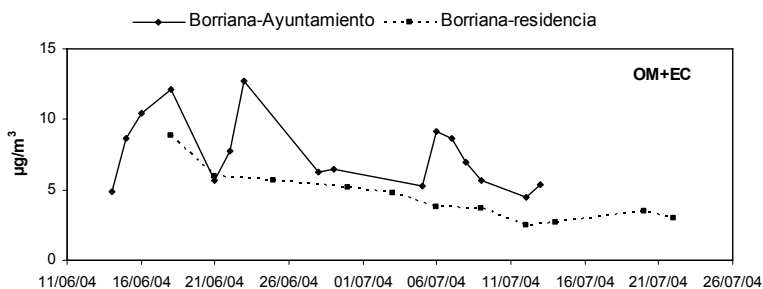


Figura 7.8. Niveles diarios de OM+EC en Borriana-Residencia y Borriana-Ayuntamiento en el periodo de intercomparación.

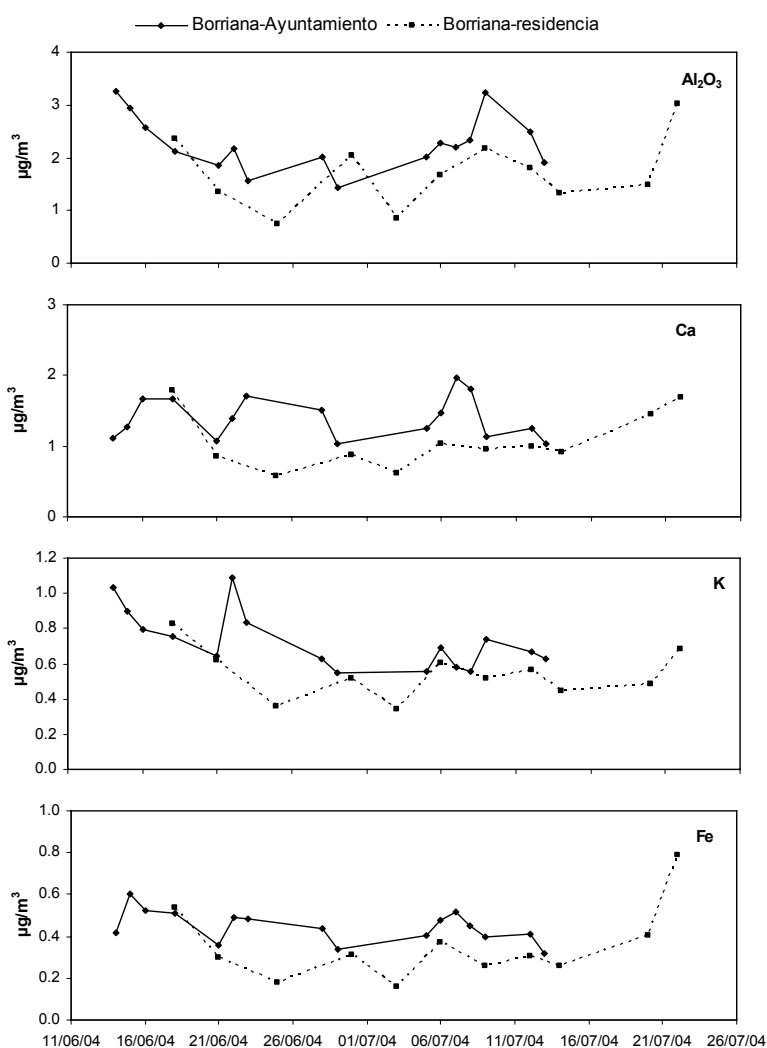


Figura 7.9. Niveles diarios de Al₂O₃, Ca, K y Fe en Borriana-Residencia y Borriana-Ayuntamiento en el periodo de intercomparación.

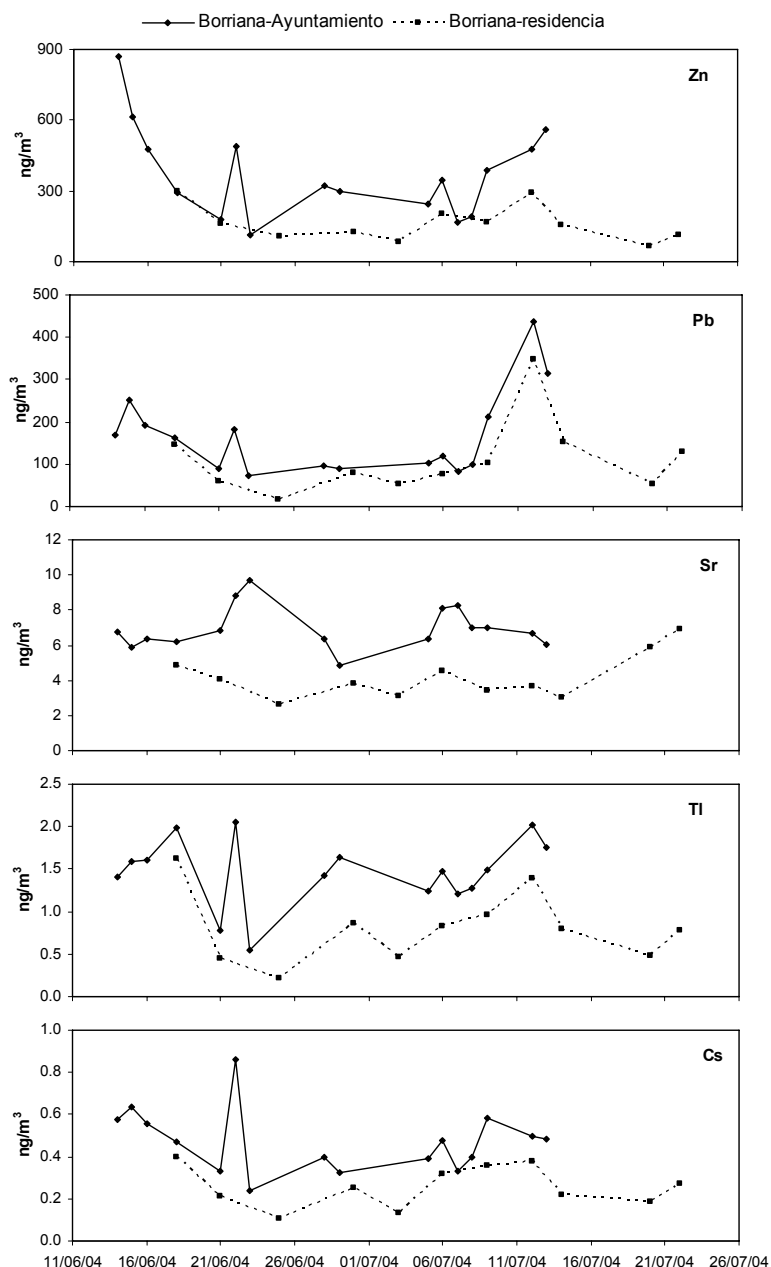


Figura 7.10. Niveles diarios de Zn, Pb, Sr, Tl y Cs en Borriana-Residencia y Borriana-Ayuntamiento en el periodo de intercomparación.

Los resultados obtenidos indican que el muestreo de PM₁₀ se realizó correctamente, pues si se tratara de un error en el muestreo, todas las especies se registrarían en concentraciones distintas en ambas estaciones, y sin embargo las especies de origen regional se registran en concentraciones similares en ambas estaciones, estando la diferencia en los niveles de otras especies.

Por tanto, como resultado de esta intercomparación, se concluye que la estación del Ayuntamiento tiene una mayor influencia del tráfico, como así lo indican los niveles de OM+EC, lo cual se debe a que está situada en un punto más céntrico de la ciudad. Además, tiene una mayor influencia de focos industriales que afectan en

menor medida a los niveles de la estación de la Residencia, como lo indican los niveles de Zn, Zr, Ba, Pb y Tl, entre otros.

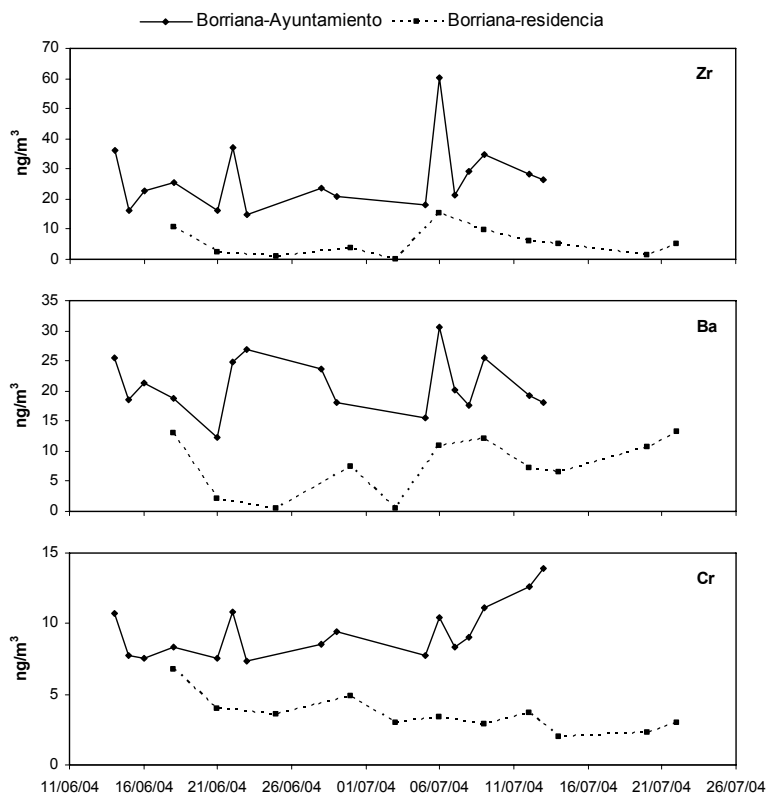


Figura 7.11. Niveles diarios de Zr, Ba, Cr en Borriana-Residencia y Borriana-Ayuntamiento en el periodo de intercomparación.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se han utilizado los datos de niveles de elementos traza de la estación de Borriana-Ayuntamiento, dada la relevancia de muchos de estos elementos en el área de estudio y con la finalidad de disponer de una serie de datos relativamente amplia. Así, se construye la serie de datos para la localidad de Borriana con los datos de la estación del Ayuntamiento entre febrero de 2003 y julio de 2004 y los datos de la estación de la residencia entre junio de 2004 y diciembre de 2006. Dicha serie permite observar la evolución de los niveles de los elementos traza, aun asumiendo un error relativo en los niveles de Borriana-Ayuntamiento.

7.2.2. Niveles

A pesar de que el periodo de muestreo establecido en el presente trabajo comprende desde abril de 2002 hasta diciembre de 2005 (durante el cual se llevó a cabo un análisis químico completo de las muestras), durante el desarrollo del presente trabajo se puso de manifiesto la relevancia de los niveles de elementos traza en la zona estudiada, por lo que se continuó con el muestreo de PM₁₀ y análisis de los compuestos mayoritarios y elementos traza hasta la fecha de redacción de la presente

memoria y por tanto se dispone de estos datos hasta diciembre de 2006. Así, como excepción en este apartado, el periodo de estudio se prolonga hasta diciembre de 2006.

Los niveles medios anuales de elementos traza en PM₁₀ registrados en Onda, Vila-real, Borriana y L'Alcora se presentan en la Tabla 7.7. En función de su concentración en las estaciones y el periodo de estudio, estos elementos se han clasificado en seis grupos: a) < 1 ng/m³: Sc, Co, Y, Cs, REEs, Hf, Bi, Th y U; b) de 1 a 4 ng/m³: Li, Ni, Se, Rb, Cd, Sn y Tl; c) de 4 a 11 ng/m³: V, Cr, Mn, Cu, As y Sr; d) de 11 a 50 ng/m³: Zr y Ba; e) de 50 a 100 ng/m³: Ti; y f) de 100 a 400 ng/m³: Zn y Pb.

Cabe destacar que dada la localización de la estación de Onda, ésta registra los niveles de elementos traza más bajos de las estaciones ubicadas en la zona cerámica de Castellón. Ello se debe a que Onda está relativamente aislada de la influencia del valle del Millars, que domina el transporte de contaminantes en la zona de estudio, tal como se ha explicado anteriormente. Por el contrario, algunos de los elementos estudiados, como el Zn y el As, se registraron en niveles superiores en Borriana con respecto al resto de estaciones. Ello se debe probablemente a la localización de dicha estación, situada de manera que el viento predominante en la zona (en invierno, primavera y otoño y en las noches de verano) transporta los contaminantes desde la zona industrial hacia dicha localización, tal como se ha explicado en el capítulo 6; además, esta estación puede estar influida por algunas fuentes cercanas a la ciudad.

Con respecto a los elementos con valores límite u objetivo establecidos en la legislación, los niveles medios anuales de **Ni**, **Cd** y **Pb** registrados en L'Alcora, Onda, Vila-real y Borriana (sólo los correspondientes a la estación situada en la residencia) cumplen los requisitos europeos para 2013 (Ni y Cd; 2004/107/CE) y 2005 (Pb; 1999/30/CE), variando de 2 a 6, 0.3 a 3, y 30 a 226 ng/m³ de Ni, Cd y Pb, respectivamente, mientras que los valores establecidos son: 20, 5 y 500 ng/m³. En el caso de **As**, los niveles medios anuales varían entre 2 y 12 ng/m³, superando el valor objetivo de 6 ng/m³ en 2002 y 2003 en L'Alcora y Vila-real, en 2003 en Onda y en 2004 en Borriana. Los máximos niveles de As y Pb registrados son similares a los obtenidos en 1999 por Alastuey et al. (2000) y Querol et al. (2001a), que registraron niveles de 8-11 ng/m³ de As y 285-346 ng/m³ de Pb en Onda y Vila-real. A partir de 2004 en L'Alcora, Vila-real y Onda y a partir de 2005 en Borriana, las medias anuales de As son inferiores al valor objetivo fijado para 2013 de 6 ng/m³ de As.

Los niveles de otros elementos incluidos en las directrices de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2000 y 2002), como **Mn** y **V**, son inferiores a los valores guía (5 a 11 ng/m³ de Mn como media anual y 26 a 39 ng/m³ de V como niveles máximos diarios, comparados con 150 ng/m³ de Mn en base anual, y 1000 ng/m³ de V en base diaria).

Tabla 7.7. Niveles medios anuales, calculados a partir de niveles medios mensuales, de concentración de elementos traza (ng/m³) en PM₁₀ registrados en 2002, 2003, 2004, 2005 y 2006. Muestreo 2004 en Borriana-Ayto de enero a julio. Muestreo 2004 en Borriana-residencia de junio a diciembre.

	L'Alcora					Onda					Vila-real					Borriana Ayto					Borriana Residencia				
	2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2005	2006	2002	2003	2004	2004	2005	2006	2003	2004	2004	2005
n	85	72	88	82	72	78	72	58	62	68	73	80	89	76	38	53	82	45	102	64					
Li	1.9	1.5	1.5	1.3	1.2	0.8	0.9	0.7	0.6	0.6	1.6	1.5	1.0	1.0	1.1	1.5	1.5	1.0	1.1	1.3					
Sc	0.9	0.7	0.1	0.5	0.2	0.4	0.4	0.1	0.3	0.2	0.7	0.4	0.1	0.3	0.4	0.2	0.2	0.1	0.4	0.3					
Ti	69	52	56	57	56	28	39	29	33	34	48	59	49	49	59	75	67	56	56	63					
V	6	5	4	4	6	4	5	4	4	5	7	8	6	5	11	7	6	6	5	7					
Cr	7	5	6	8	5	3	3	3	3	4	4	5	5	7	6	6	8	6	6	5					
Mn	8	7	6	7	7	6	7	5	6	6	8	11	8	8	8	9	8	7	7	7					
Co	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6	0.4	0.6	0.5	0.4	0.5	0.6	1.1	0.8	0.7	0.9	2.8	1.2	0.7	0.6	0.7					
Ni	3	3	3	4	3	3	2	3	3	3	4	4	4	4	6	4	4	4	4	3.4					
Cu	7	6	5	6	6	5	4	5	4	5	8	9	9	8	12	15	16	7	10	10					
Zn	412	336	237	90	75	187	282	125	45	48	358	361	178	85	87	628	380	299	183	196					
As	11	10	6	3	2	6	9	3	2	2	12	11	4	3	2	16	9	8	5	5					
Se	3	3	3	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	4	5	3	2	3					
Rb	5	3	3	2	2	2	2	1	1	1	3	3	2	2	2	4	3	3	2	3					
Sr	6	5	4	5	5	4	4	3	3	4	5	5	4	4	9	6	6	4	4	5					
Y	0.4	0.3	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.3	0.1	0.2	0.5	0.5	0.3	0.1	0.3	0.6					
Zr	35	28	24	19	38	10	10	7	10	11	15	15	10	13	15	24	24	12	17	19					
Cd	1.4	1.3	1.8	0.8	0.3	1.0	1.0	1.2	0.6	0.3	1.7	1.3	2.9	0.7	0.7	2.0	13.4	1.0	1.5	1.2					
Sn	1.3	2.3	1.8	1.0	1.2	1.1	2.4	2.3	1.0	1.1	1.7	2.6	2.7	1.3	1.6	2.4	1.5	1.2	1.5	1.8					
Sb	4	2	5	5	4	1	2	1	1	1	8	2	5	6	5		5	3	8						
Cs	0.9	0.6	0.5	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2	0.1	0.2	0.6	0.5	0.3	0.2	0.3	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4					
Ba	99	65	26	13	16	70	60	21	14	18	120	73	32	12	20	29	27	26	16	18					
La	1.0	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.7	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7	0.5	0.5	0.7					
Ce	5.1	1.8	2.1	1.9	1.4	0.9	1.0	0.6	0.7	0.9	1.2	1.2	0.9	1.1	1.3	1.4	1.8	1.1	1.6	1.6					
Pr	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					
Nd	0.8	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6					
Hf	0.8	0.6	0.5	0.4	0.7	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.6	0.6	0.3	0.4	0.4					
Tl	3.6	2.8	3.1	2.8	2.8	1.5	1.0	0.7	0.5	0.6	1.7	1.4	1.3	1.2	1.1	1.6	1.6	1.4	1.1	1.3					
Pb	198	208	181	92	133	114	138	88	35	35	226	183	107	69	59	226	185	147	103	100					
Bi	0.3	0.1	0.2	0.8	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.3	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.2	0.2	1.5	0.2					
Th	0.5	0.2	0.1	0.2	0.2	0.6	0.1	<0.05	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2					
U	0.9	0.1	0.1	0.2	0.1	1.0	0.1	0.1	<0.05	0.1	0.7	0.1	0.05	0.1	<0.05	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1					

Las medias anuales de niveles de As, Cd y Ni en 2002 en L'Alcora y Vila-real son similares a los resultados obtenidos en otros estudios realizados en la zona en ese periodo (Pallarés et al., 2007). Así, Pallarés et al. (2007) determinaron concentraciones de 14-16 ng/m³ de As, 2.3-2.4 ng/m³ de Cd y 5.7-7.5 ng/m³ de Ni en L'Alcora y Vila-real, lo cual es sólo ligeramente superior a los registrados en el presente estudio en las mismas poblaciones: 11-12 ng/m³ de As, 1.4-1.7 ng/m³ de Cd y 3-4 ng/m³ de Ni. Cabe destacar que las estaciones de muestreo no están exactamente en la misma localización y los días concretos de muestreo no son los mismos, lo cual puede explicar las pequeñas diferencias de resultados.

7.2.3. Comparación con otras zonas de España

Se ha llevado a cabo una comparación con los rangos de concentración registrados en otras estaciones de España con baja influencia industrial (Querol et al., 2007a). Dicha comparación permite evaluar los niveles de elementos traza registrados en la zona de estudio, identificando cuáles de estos elementos se encuentran en concentraciones superiores a lo habitual en otras zonas urbanas, por lo que el exceso de concentración se puede atribuir a las actividades específicas del área de estudio que la diferencian de las zonas con las que se ha comparado. Dado que los niveles de algunos elementos traza han disminuido a lo largo del periodo de estudio (como se explica con detalle más adelante), se ha realizado la comparación utilizando los datos del periodo 2002-2004 y los datos de 2005 (Figura 7.12).

Se ha observado que los niveles medios del periodo 2002-2004 de Zn, Pb, Ba, Zr, Rb, As, Ce, Se, Li, Cd, La, Co, Tl, Sc, Pr, Cs y Be son superiores al rango habitual de concentración en áreas urbanas (Figura 7.12). En 2005, los elementos que se registran en concentraciones superiores al rango habitual son los mismos que en 2002-2004 a excepción de Ba, La y Be. Por el contrario, en 2005 la concentración de Bi es más elevada que en 2002-2004.

Para la selección de los elementos trazadores de las emisiones procedentes de la industria cerámicas y afines, se han seguido los siguientes criterios:

- Se consideran los elementos con concentraciones superiores a las registradas en otras zonas de España sin elevada influencia industrial.
- Se consideran los elementos con baja dispersión de los datos diarios, es decir, no se consideran los elementos cuyas elevadas concentraciones se deban a episodios esporádicos en estaciones concretas, sin registrar niveles elevados de manera relativamente constante en todas las estaciones.
- Se consideran los elementos cuyas medias anuales sean superiores a 3 ng/m³ o bien aquellos elementos cuya concentración sea inferior a 3 ng/m³ pero su diferencia con los niveles de otras estaciones sin elevada influencia industrial sea muy elevada.

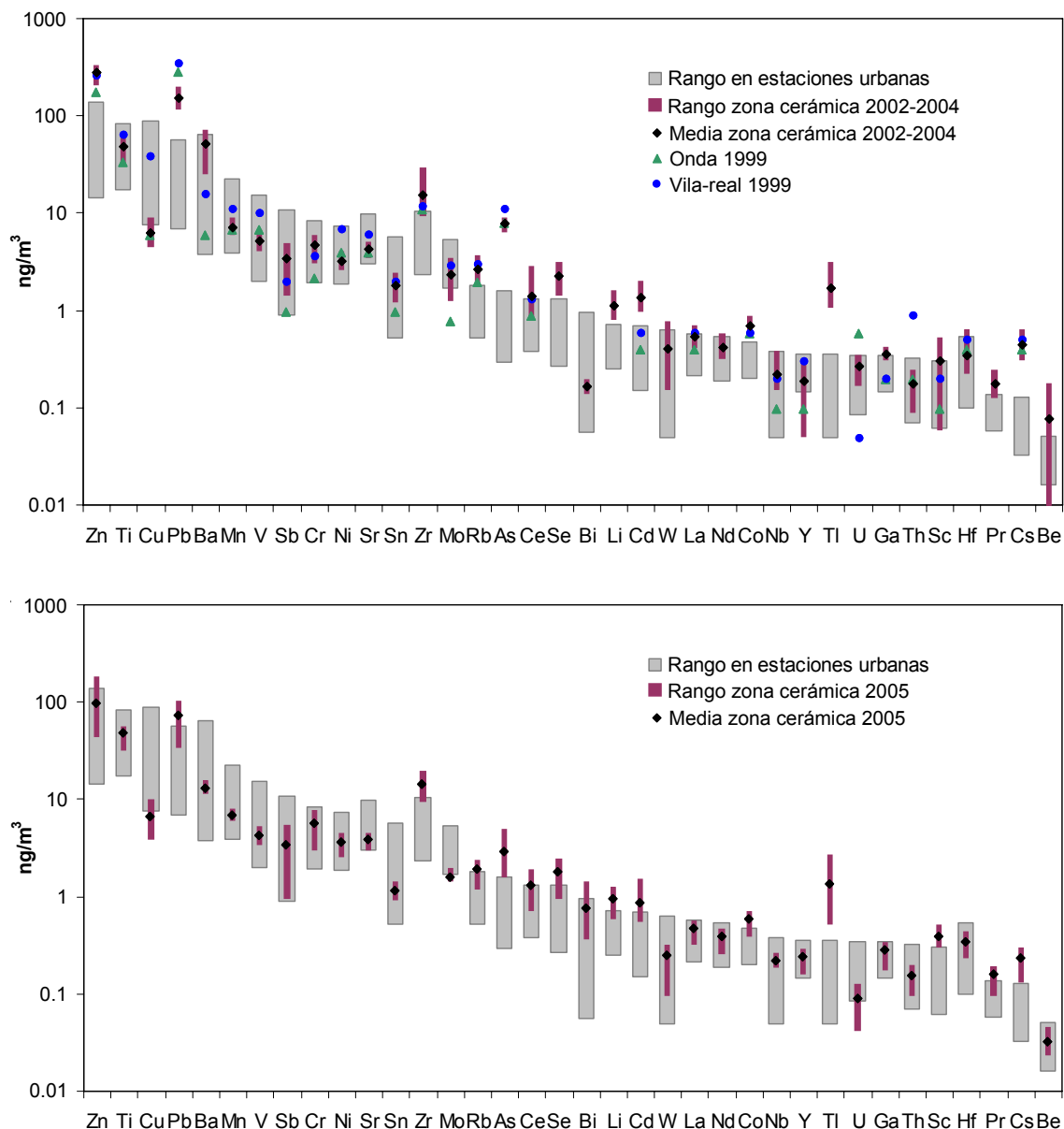


Figura 7.12. Comparación de los niveles de elementos traza registrados en estaciones urbanas de España con baja influencia industrial con los niveles registrados en: (gráfico superior) 2002-2004 en la zona cerámica (rango zona cerámica: Vila-real, L'Alcora y Onda 2002-2004 y Borriana segunda mitad de 2004) y en 1999 en Onda y Vila-real (Alastuey et al., 2000; Querol et al., 2001); y (gráfico inferior) en 2005 en la zona cerámica (rango zona cerámica: Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana 2005).

Así, siguiendo los criterios indicados, se consideran trazadores de las emisiones cerámicas para esta área y este periodo el **Zr**, **Zn**, **Pb**, **As** y **Tl**. Además, estos elementos se encuentran presentes en la composición de las fritas cerámicas (Matthes, 1990; Taylor y Bull, 1986). No obstante, cabe destacar que el As y el Tl no se requieren en la composición de los productos cerámicos, sino que están presentes como impureza en algunas de las materias primas utilizadas. Por ejemplo, algunas colemanitas utilizadas como materia prima ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\text{-H}_2\text{O}$) contienen As como impureza en concentraciones significativas (Arslan et al., 1999; Karagölge et al., 2002).

El Tl se encuentra como impureza en algunos feldespatos potásicos (Goldschmidt, 1954) y en la galena (PbS), mineral de sulfuro de plomo que es la principal fuente de este elemento (Goldschmidt, 1954). Tanto los feldespatos potásicos como algunos óxidos de plomo como minio (Pb₃O₄) y litargirio (PbO) (procedentes de la galena) pueden ser utilizados como materia prima para la fabricación de esmaltes cerámicos (Matthes, 1990, Emsley, 2003).

El resto de elementos registrados en concentraciones superiores a las habituales en otras zonas urbanas de España sin elevada influencia industrial no se han considerado trazadores de las emisiones cerámicas para esta área y este periodo por no cumplir las otras dos condiciones consideradas.

Así, los elevados niveles de Se, Ce y Cd se deben a episodios esporádicos en estaciones concretas, sin observarse niveles relativamente constantes, como se explica más adelante.

Los relativamente elevados niveles de Rb, Li, La, Sc y Pr se pueden atribuir a su presencia en arcillas y feldespatos (Goldschmidt, 1954), principales materias primas utilizadas en la industria cerámica. Además, el Rb se encuentra asociado al Cs en la naturaleza, que a su vez está presente como impureza en algunas materias primas para la fabricación de fritas, como se indica a continuación. No obstante, dado que la concentración en la que se encuentran estos elementos es inferior a 3 ng/m³, no se han considerado como trazadores.

El Ba y el Be tampoco se han considerado a pesar de que en 2002-2004 se registraron en concentraciones superiores a las habituales, dado que en 2005 los niveles registrados se encontraron ya dentro del rango habitual.

En cuanto al Cs, éste se ha atribuido a la fabricación de fritas cerámicas, lo cual se confirma más adelante en el capítulo de contribución de fuentes; no obstante no se ha considerado entre los elementos trazadores de la industria cerámica dado que sus concentraciones son inferiores a 3 ng/m³. El cesio se puede utilizar como componente de las fritas cerámicas, aunque no es frecuente (Emsley, 2003); pero se encuentra como impureza en la lepidolita [K(Li,Al)₃(Si,Al)₄O₁₀(F,OH)₂] (Emsley, 2003), mica litinífera que se utiliza como materia prima para la fabricación de fritas para aportar litio (Matthes, 1990), lo cual explica que los niveles de cesio sean más elevados en la zona de estudio que en otras estaciones urbanas de España. Finalmente, el Co procede varias fuentes, pues puede estar presente como impureza en las arcillas y como componente principal en algunos pigmentos cerámicos (DCMA, 1991; Matthes, 1990).

Los niveles registrados en la zona de estudio se han comparado con los niveles registrados en otras zonas industriales de España (Querol et al., 2007b; Tabla 7.8).

Tabla 7.8. Niveles de elementos traza en PM₁₀ en estaciones rurales y urbanas de España sin influencia industrial y en zonas con distintos tipos de industria. De Querol et al. (2007b). ND: no disponible.

Ng/m ³	Fondo rural		Fondo urbano		Acero	Acero inoxidable	Metalurgia cobre	Metalurgia Zinc	Petroquímica		Ladrillos
	mín	máx	mín	máx	media	media	media	media	mín	máx	media
Li	0.1	0.2	0.2	0.7	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	1.1	2.0
Be	0.03	0.02	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.06	0.07
Sc	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3	0.3
Ti	7	19	18	83	25	52	71	35	22	66	99
V	2	5	2	15	8	25	6	12	8	21	138
Cr	1	1	2	8	25	35	2	3	3	5	3
Mn	5	5	4	23	87	25	15	13	8	12	23
Co	0.1	0.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.3	0.4	0.2	0.8	0.6
Ni	2	3	2	7	33	24	4	7	4	9	24
Cu	2	8	7	88	33	15	67	17	20	28	66
Zn	12	26	14	140	420	103	41	492	31	56	21
Ga	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	1.2
Ge	0.1	0.3	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.04	0.14	0.22	0.1
As	0.3	0.4	0.3	1.6	1.8	1.2	4.9	1.0	0.5	2.1	1.6
Se	0.3	0.5	0.3	1.3	2.8	0.7	1.3	0.6	0.5	0.7	2.2
Rb	0.5	0.6	0.5	1.8	1.1	1.0	1.5	1.0	0.7	1.6	5.6
Sr	1	5	3	10	3	7	4	8	4.7	4.8	11
Y	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.4
Zr	3	4	2	10	2	5	2	2	2	7	4
Nb	0.05	0.1	0.05	0.4	0.1	0.23	0.2	0.14	0.1	0.3	0.36
Mo	3	4	2	5	16	20	4	2	2	8	4
Cd	0.2	0.2	0.1	0.7	1.2	0.3	0.6	0.7	0.1	0.3	0.3
Sn	1	1	1	6	38	2	2	2	1.7	2.3	ND
Sb	0.6	0.6	1	11	2	1.6	2	3.2	1	4	ND
Cs	0.04	0.04	0.03	0.13	0.10	0.07	0.09	0.07	0.03	0.23	0.47
Ba	5	8	4	65	14	17	18	16	8	13	16
La	0.1	0.2	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.3	0.9	1.2
Ce	0.2	0.4	0.4	1.3	0.4	0.9	0.9	0.7	0.5	1.2	2.0
Pr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3
Hf	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	ND
W	0.02	0.04	0.05	0.64	0.67	0.21	0.11	0.05	0.03	0.16	0.15
Tl	0.1	0.1	0.05	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	2.2
Pb	5	9	7	57	103	19	25	20	8	25	28
Bi	0.1	0.1	0.1	1.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2	0.2
Th	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3
U	0.1	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.1

De la comparación con estos niveles, se han extraído las siguientes conclusiones:

- Las concentraciones de Co y Cs registradas en la zona de estudio son similares o incluso más elevadas en algunas estaciones que las registradas en zonas con influencia de industria petroquímica.
- Las concentraciones de As registradas en la zona de estudio son más elevadas que las registradas en zonas con influencia de industria metalúrgica del cobre (foco típicamente emisor de As a la atmósfera).
- Las concentraciones de Se, Rb, Cs y Tl registradas en la zona de estudio son similares a las registradas en zonas con fuerte influencia de industria de fabricación de ladrillos.
- Las concentraciones de Pb y Se registradas en la zona de estudio son similares a las registradas en zonas con influencia de industria del acero.
- Las concentraciones de Cs registradas en la zona de estudio son similares a las registradas en zonas con influencia de industria del acero.

Además, algunas de las muestras recogidas se han analizado mediante **microscopía electrónica de barrido** con el fin de conocer en qué forma se encuentran los elementos que se han identificado como trazadores de las emisiones cerámicas. Como ejemplo se muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido y el análisis de una partícula con Zr, Ba y Zn en su composición, identificada como frita de acuerdo con la composición típica de tal material (Taylor y Bull, 1986; Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990), recogida en el filtro del 24/02/2003 en Borriana-Ayuntamiento (Figura 7.13). Otro ejemplo de identificación de partículas de frita se muestra en el filtro del 17/03/2003 de Vila-real, donde la partícula B (Figura 7.14), caracterizada por la presencia de As, Zn y Ba en su composición, se ha identificado como frita. Del mismo modo, en la muestra del 29/01/2004 de Borriana-Ayuntamiento, se ha identificado como frita la partícula C de la Figura 7.15, cuya composición consta de As, Zr y Zn y la partícula D de la Figura 7.15, en cuya composición hay Pb, Zn y Ba. Así, se observa que los elementos considerados trazadores de las emisiones de la industria cerámica en la zona y periodo de estudio se encuentran asociados en aire ambiente, formando parte de las mismas partículas. Esto indica que probablemente son emitidos por una misma fuente (siempre que se trate de partículas primarias) y no por varias y por tanto dicha fuente se puede asociar a las emisiones de la industria cerámica.

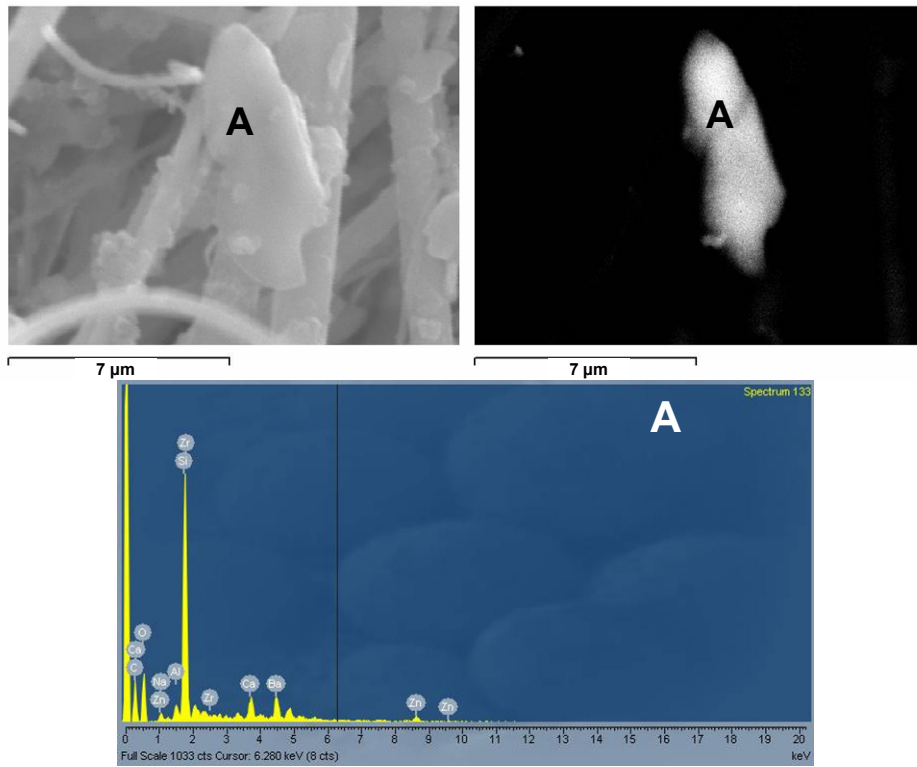


Figura 7.13. Imagen del microscopio electrónico de barrido, imagen back-scattered del microscopio electrónico de barrido y análisis químico SEM-EDS de la partícula A de la muestra del 24/02/2003 de Borriana.

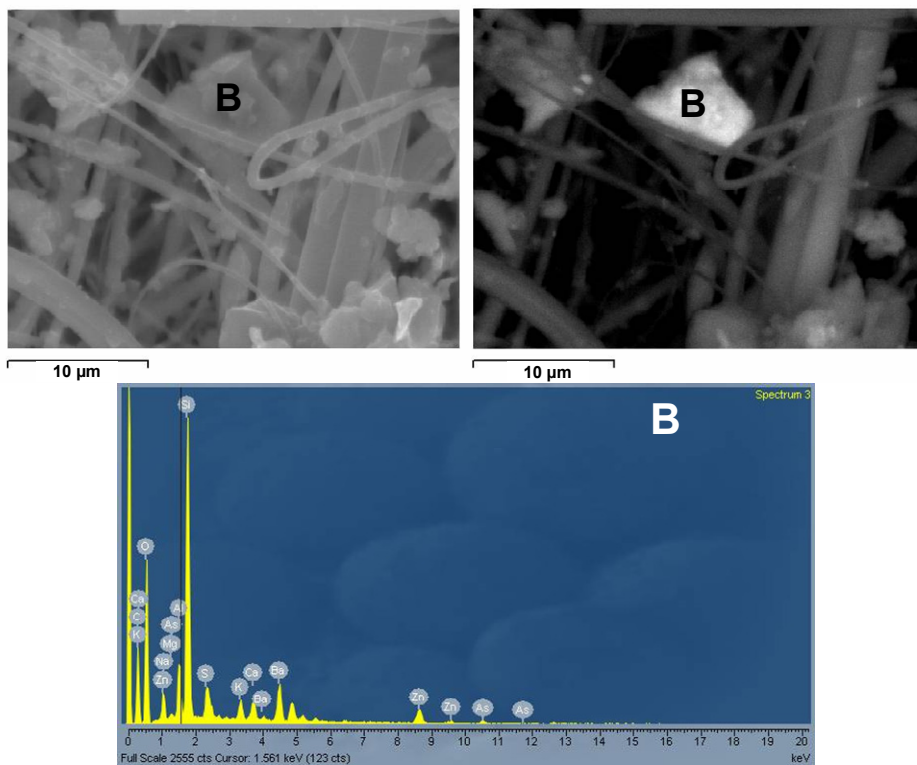


Figura 7.14. Imagen del microscopio electrónico de barrido, imagen back-scattered del microscopio electrónico de barrido y análisis químico SEM-EDS de la partícula B de la muestra del 17/03/2003 de Vila-real.

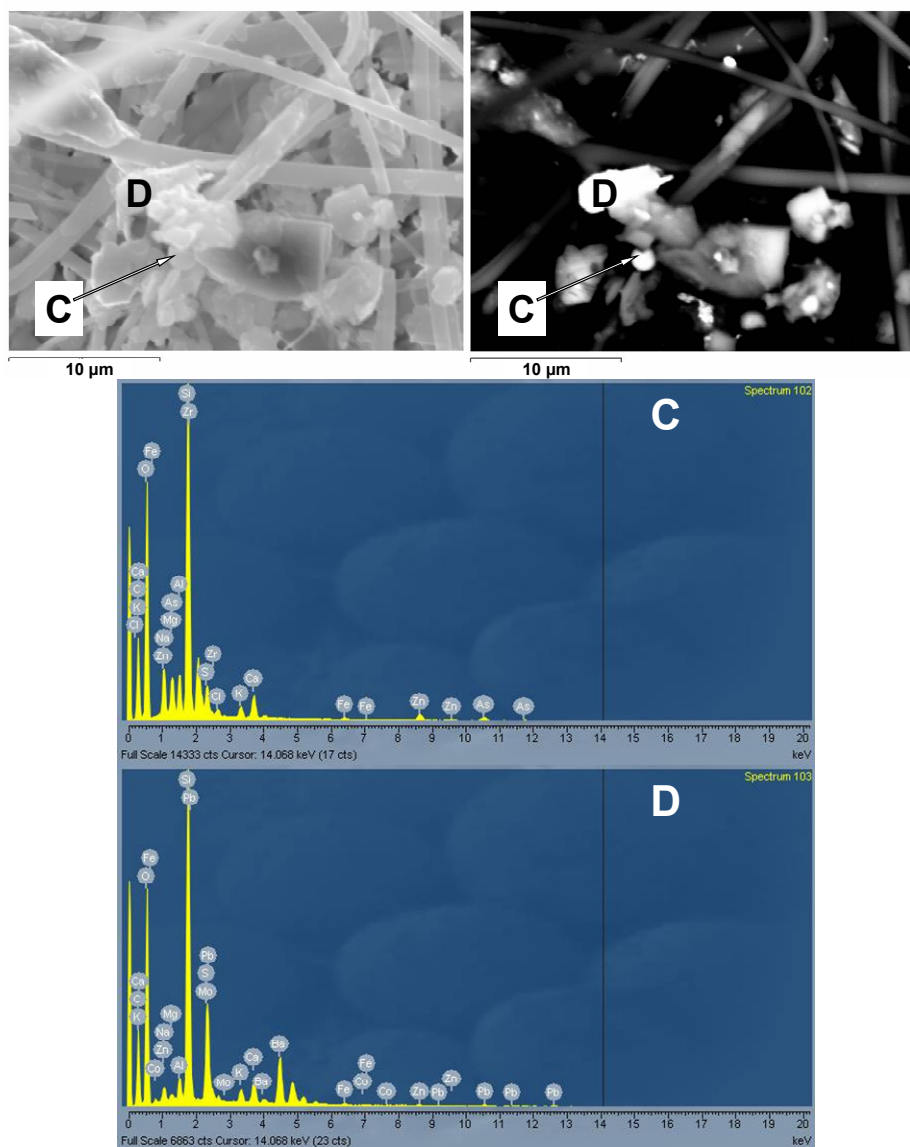


Figura 7.15. Imagen del microscopio electrónico de barrido, imagen back-scattered del microscopio electrónico de barrido y análisis químico SEM-EDS de las partículas C y D de la muestra del 29/01/2004 de Borriana-Ayuntamiento.

7.2.4. Evolución interanual y variación estacional

Se ha observado una tendencia decreciente en los niveles de algunos de los elementos traza analizados desde finales de 2003. Así, en Vila-real se ha observado un descenso en los niveles de Li, Sc, Zn, As, Rb, Cd, Cs, Ba, La, Tl y Pb, aunque en unos elementos este descenso es más acusado que en otros. En L'Alcora, los niveles de Li, Ti, Zn, As, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Tl y Pb también muestran un descenso a lo largo del periodo de estudio. En Onda, los niveles de Li, Zn, As, Rb, Cs, Ba, La, Pr, Tl y Pb han disminuido a lo largo del periodo de estudio. Finalmente, en Borriana, no se observa ninguna tendencia clara en los niveles de elementos traza si sólo se consideran los niveles de la estación de la residencia, tan sólo los niveles de As, Pb y Zn muestran un ligero descenso; sin embargo, si se evalúa la serie de datos completa (incluyendo los niveles registrados en la estación del Ayuntamiento), se aprecia un

descenso de los niveles de muchos de los elementos traza analizados. El descenso de los niveles de muchos de estos elementos traza se puede atribuir a la progresiva implantación de sistemas de depuración en algunas instalaciones de la industria cerámica, principalmente en la etapa de fusión para la fabricación de fritas, para cumplir los requisitos de la Directiva IPPC. Esta relación se explica con más detalle en el capítulo 9. La Figura 7.16 muestra como ejemplo el progresivo descenso de las medias mensuales de As, Pb, Zn y, en menor medida, TI, en todas las estaciones.

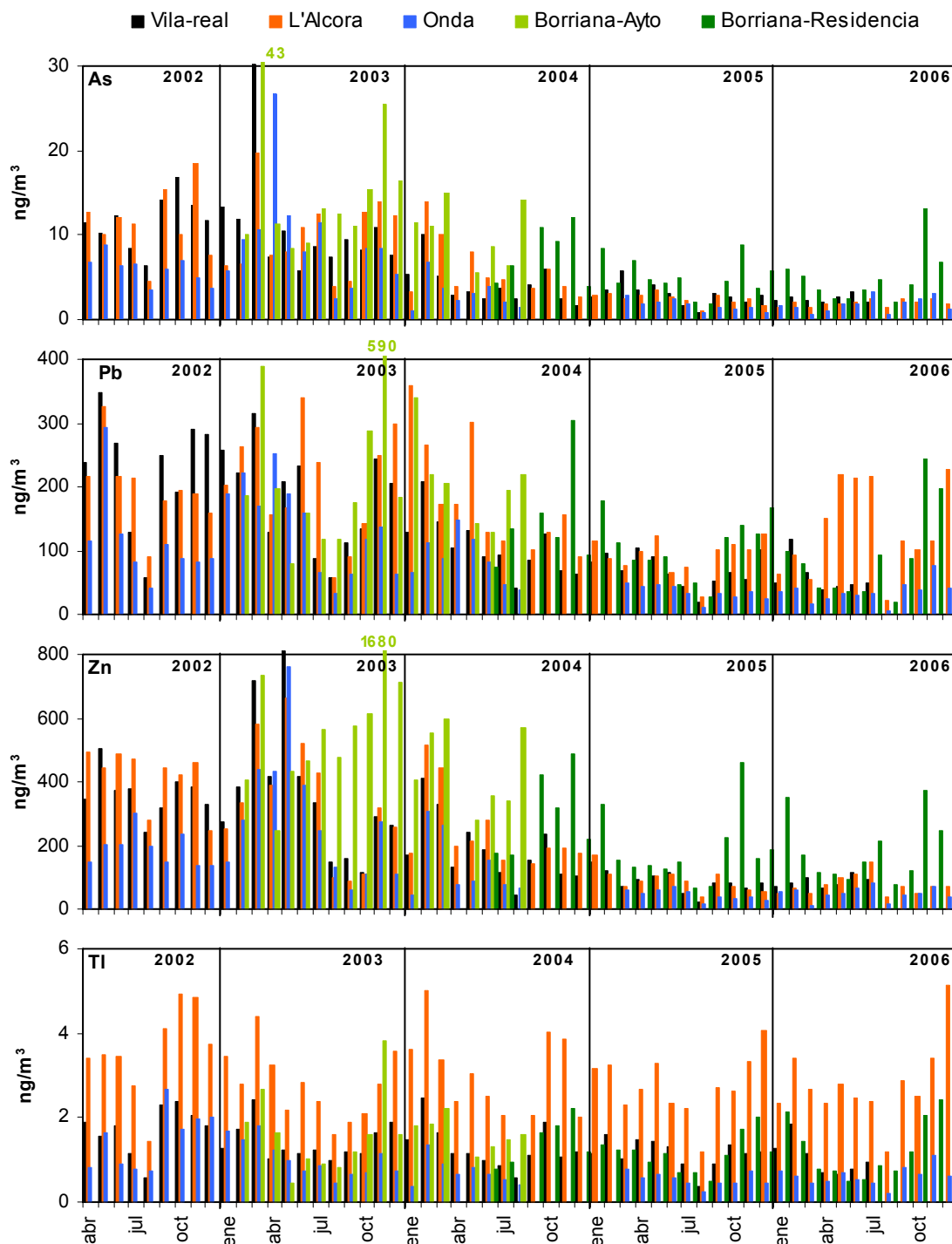


Figura 7.16. Medias mensuales de As, Pb, Zn y TI en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana a lo largo del periodo de estudio, mostrando el descenso de sus niveles en aire ambiente.

Como se puede apreciar, el descenso más acusado en los niveles de estos elementos comenzó a finales de 2003. No obstante, cabe destacar que los niveles de As, Pb, Zn y Ti en Borriana han incrementado en los últimos meses de 2006. Además, se han registrado incrementos en los niveles de Pb en L'Alcora en mayo-julio y en septiembre-diciembre de 2006, que no van acompañados de incrementos en los niveles de As ni de Zn, lo cual puede indicar que los incrementos en los niveles de Pb no se deben a emisiones procedentes de la fabricación y uso de fritas cerámicas sino a otras fuentes que emiten principalmente Pb. Por tanto, es necesaria la continuación del control de los niveles de elementos traza en aire ambiente para la identificación de posibles fuentes adicionales o identificación de alteraciones en las fuentes ya conocidas.

Con respecto a los niveles de Al, Fe, Ti y otros elementos característicos de la materia mineral (como Ca, Li, Rb, Sc, Y y tierras raras en arcillas y feldespatos, Goldschmidt, 1954), no se observa una tendencia clara a lo largo del periodo de estudio, al igual que sucede con los niveles de materia mineral, como se indicó en el apartado anterior (Figura 7.17).

En cuanto a los niveles de Cu y Mn (asociados al tráfico junto con el Fe y Sb por la abrasión de frenos y neumáticos; Pakkanen et al., 2001b; Wåhlin et al., 2006) éstos no muestran una tendencia definida a lo largo del periodo de estudio, sino que se mantienen relativamente constantes, lo cual indica que la fuente de la que proceden no ha variado significativamente a lo largo del periodo de estudio. Cabe destacar que el Mn está asociado a la materia mineral según muestran los resultados del capítulo siguiente de contribución de fuentes, no obstante, como se ha indicado, los niveles de materia mineral no han variado significativamente a lo largo del periodo de estudio, de modo que tampoco se ha registrado variación en los niveles de Mn. Los niveles de Sb, sin embargo, varían significativamente en L'Alcora y Vila-real, donde la media anual de 2003 es más baja que el resto de los años. Esta variación en los niveles se puede deber a episodios esporádicos de elevados niveles de Sb, causados por emisión de este elemento por otras fuentes distintas al tráfico, como se explica en el apartado siguiente. Así, dado que este elemento es emitido por otras fuentes de manera esporádica pero muy intensa en el área de estudio, no se puede utilizar como indicador del tráfico en la citada área.

Para la mayoría de los elementos analizados, no se observa un **patrón estacional** definido, sino que los niveles varían aleatoriamente a lo largo del año. Sin embargo, las medias mensuales de Ni y V muestran un claro patrón estacional con máximos en verano y mínimos en invierno (Figura 7.18). Esto se debe al origen de estos componentes. Así, la central térmica, y en menor proporción la planta petroquímica, situadas en la costa, contribuyen con la mayoría del Ni y V en PM₁₀ (Ni y V se utilizan como trazadores de emisiones de centrales térmicas que utilizan coque de petróleo o fueloil, Olmez et al., 1988). La elevada correlación con los niveles de sulfato (procedente principalmente de la conversión del SO₂ emitido por la central térmica y la planta de petroquímica) confirma el origen de estos elementos. En verano, la mayor insolación favorece la conversión del SO₂ en sulfato y la brisa predominante diurna transporta estas emisiones hacia el área cerámica. Además, la variación estacional de estos elementos es similar a la de Na (indicador de la influencia marina,

Figura 7.18), lo cual indica que son aportados a la zona de estudio cuando predomina la brisa marina, desde la costa hacia el interior.

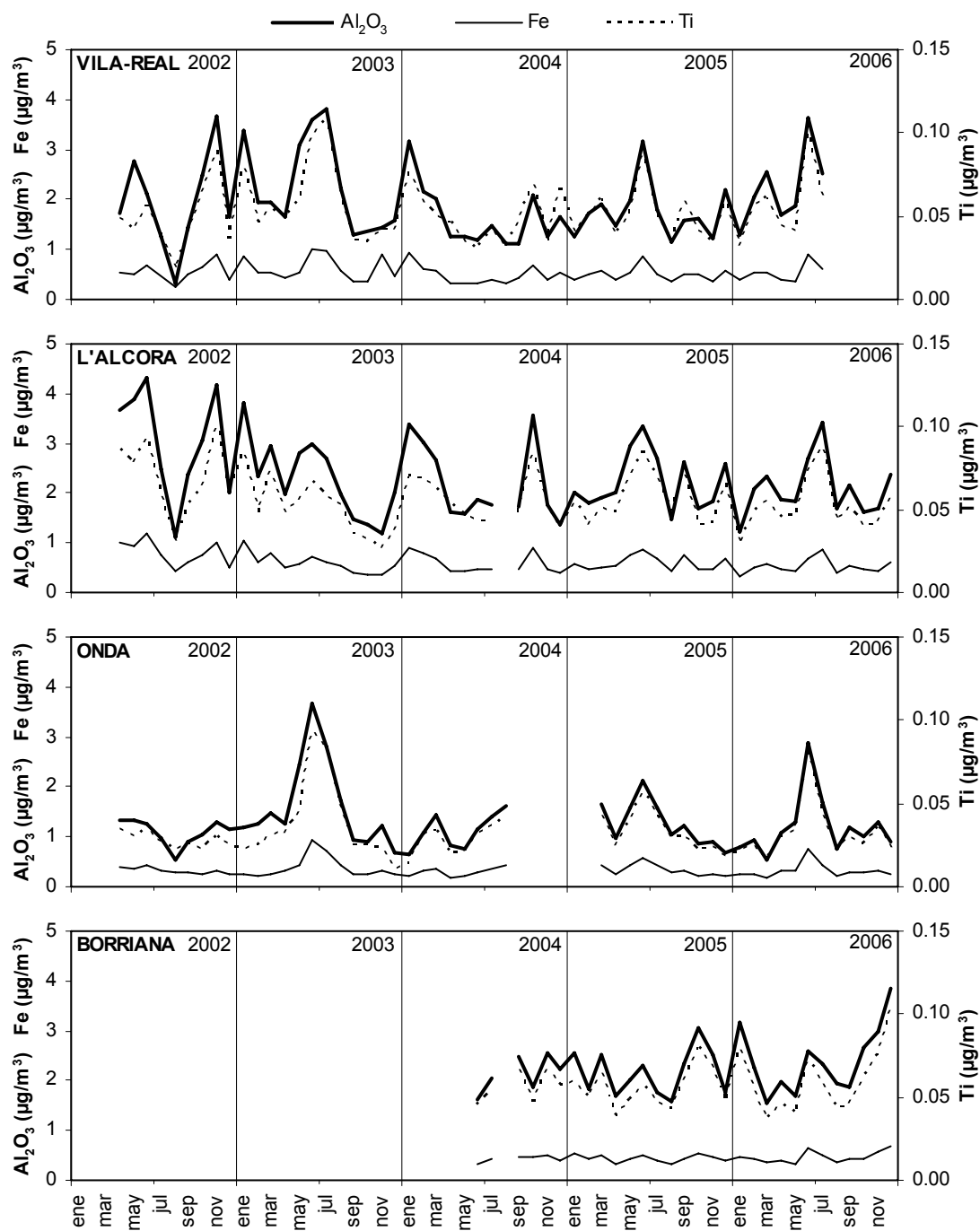


Figura 7.17. Medias mensuales de Al₂O₃, Fe y Ti en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana a lo largo del periodo de estudio, sin tendencia clara.

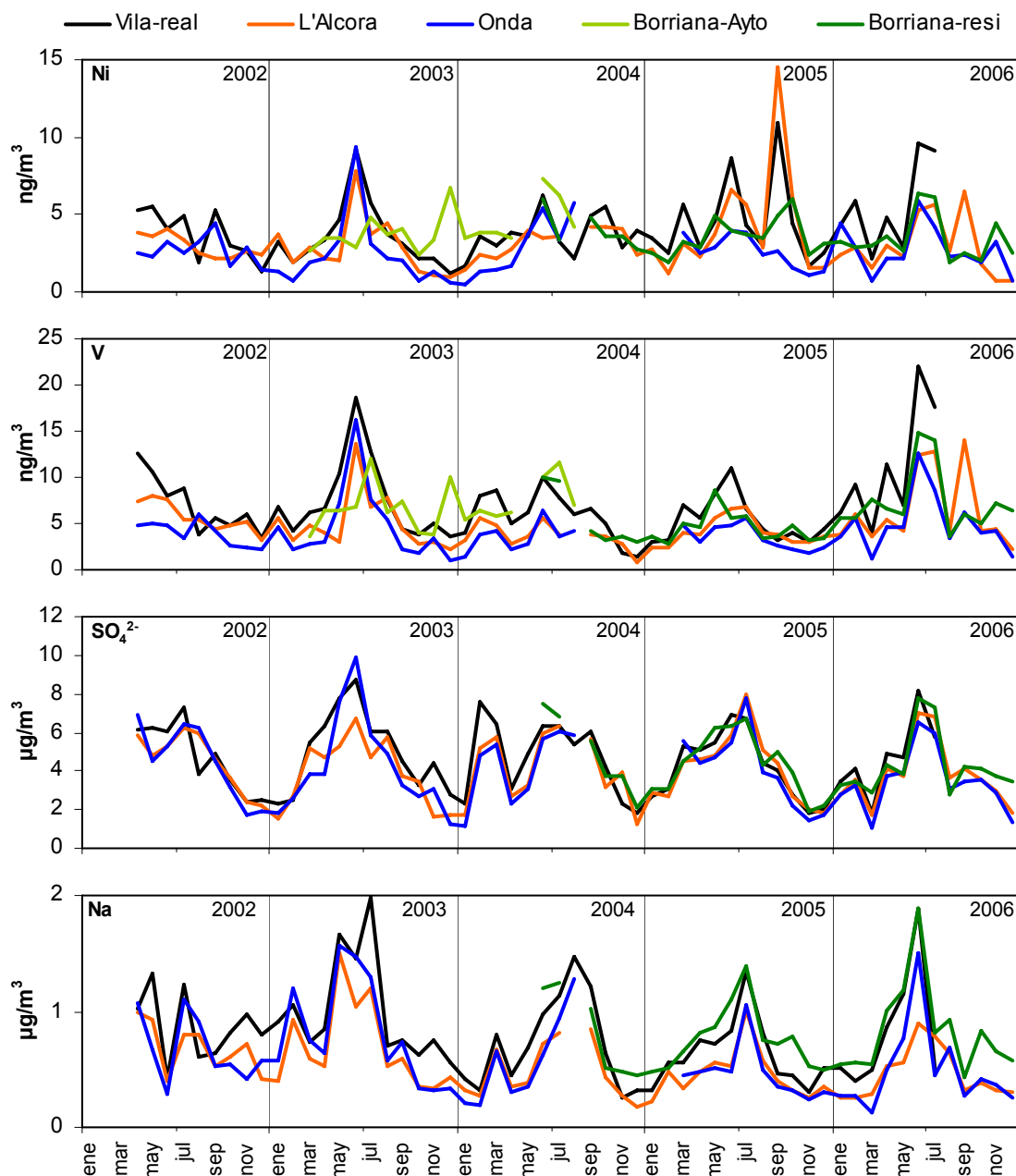


Figura 7.18. Medias mensuales de Ni, V, SO₄²⁻ y Na en Vila-real, L'Alcora, Onda y Borriana mostrando la variación estacional.

Además, se han registrado niveles inferiores en verano de algunos elementos en Vila-real y L'Alcora (cercasas a las fuentes emisoras), especialmente en agosto, como consecuencia del cese de actividades en algunas instalaciones por vacaciones y debido también a las condiciones de mayor dispersión en verano. En Onda, se registraron niveles mayores en verano para algunos elementos, debido a la mayor dispersión (Figura 7.19).

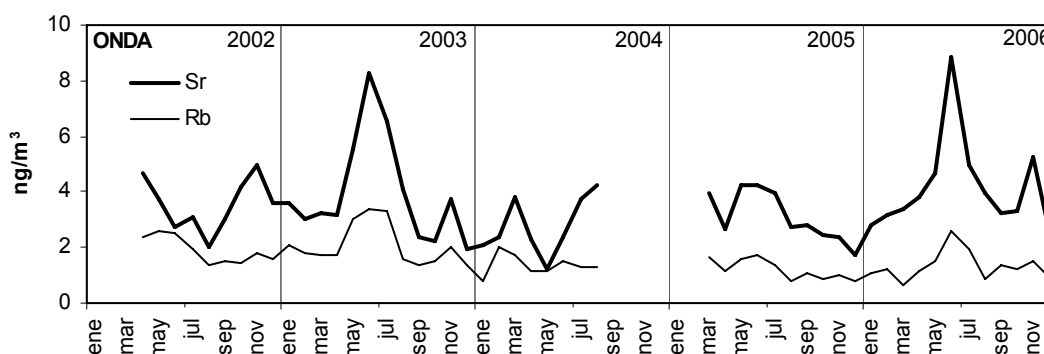


Figura 7.19. Medias mensuales de Sr y Rb en Onda, mostrando la variación estacional, con niveles superiores en verano.

7.2.5. Episodios esporádicos

Como se ha indicado anteriormente, algunos elementos deben sus relativamente altos niveles medios anuales a episodios esporádicos durante los cuales sus concentraciones alcanzan valores muy elevados. Ello indica que estos elementos proceden de fuentes muy específicas y discontinuas, siendo emitidos de manera esporádica e intensa, lo cual provoca estos incrementos en sus niveles en aire ambiente. En este apartado se analizan algunos de estos episodios registrados durante el periodo de estudio.

- **Cadmio**

Se detectaron episodios durante los que se registraron concentraciones muy superiores a las habituales de **cadmio** y **selenio**. Entre el 21 de enero y 11 de febrero de 2004, se detectaron incrementos significativos de Cd en todos los emplazamientos estudiados, destacando las concentraciones registradas en la estación situada en el Ayuntamiento de Borriana, con medias diarias de hasta 260 ng/m³ de Cd (Figura 7.20). En Vila-real se alcanzaron medias diarias de hasta 57 ng/m³ durante estos episodios, mientras que en L'Alcora y Onda el máximo fue de 12-14 ng/m³. De nuevo en mayo 2004, mayo-junio y noviembre-diciembre de 2005, se registraron episodios de altos niveles de Cd, alcanzando medias diarias de hasta 34 ng/m³ en Borriana, de hasta 11 ng/m³ en Vila-real y 12 ng/m³ en L'Alcora y Onda (Figura 7.20). En marzo de 2006 se detectó un episodio de elevados niveles de Cd en Vila-real, que no se detectó en el resto de estaciones.

El incremento aislado de los niveles de cadmio, que en ocasiones está acompañado de un incremento en los niveles de selenio indica un foco muy concreto. El Cd se utiliza en la fabricación de pigmentos amarillos y rojos (también con Se en el segundo caso; Parmelee, 1973; Matthes, 1990; Rincón et al., 1992). Así, se puede atribuir este incremento de niveles de Cd a las emisiones de una instalación que fabrique o utilice pigmentos cerámicos y esté muy cercana a los puntos de muestreo, dados los elevados niveles alcanzados, especialmente en enero y febrero de 2004.

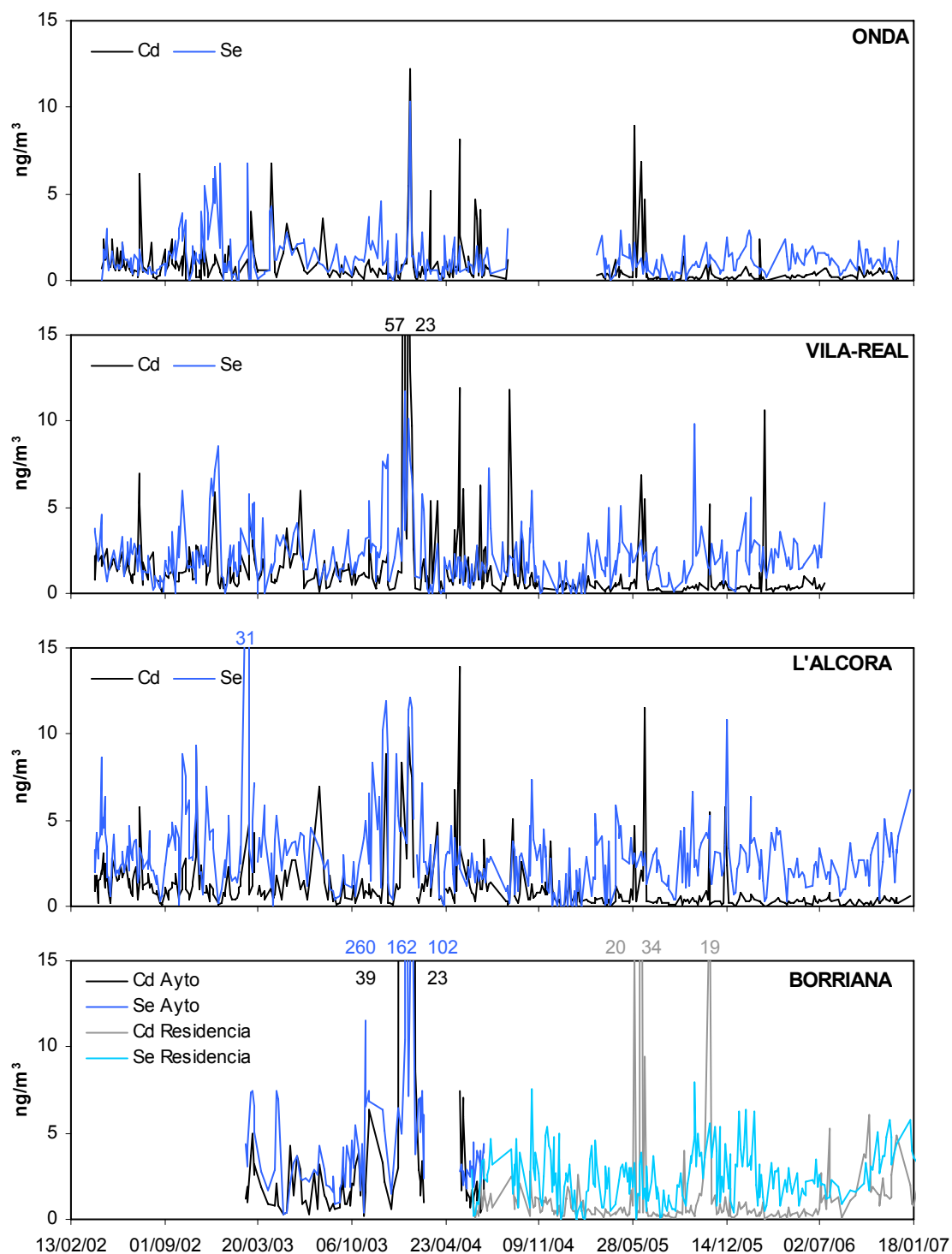


Figura 7.20. Niveles diarios de Cd y Se en Onda, Vila-real, L'Alcora y Borriana, mostrando los incrementos esporádicos.

Además, durante los episodios de noviembre y diciembre de 2005 se registraron altos niveles de Cd el 8/11/2005 y el 12/12/2005, sin embargo, al contrario de lo que sucedía en el resto de episodios, el incremento en los niveles de Cd no se registra en todas las estaciones los dos días, lo cual indica de nuevo que se trata de

una fuente concreta que afecta a una u otra estación dependiendo de las condiciones atmosféricas. Como se ha explicado en la introducción, la fabricación de pigmentos cerámicos se lleva a cabo mayoritariamente en hornos discontinuos (Singer y Singer, 1971), que si bien no generan emisiones significativas de manera constante, pueden generar emisiones esporádicas intensas si hay alguna alteración durante el proceso de fabricación (por ejemplo: rotura de uno de los recipientes utilizados para la calcinación de pigmentos, con el consecuente escape del material pulverulento por chimenea). Este hecho podría explicar los incrementos aislados en el tiempo de algunos elementos como el Cd, sin embargo, otras fuentes, como la incineración no controlada de materiales ricos en Cd, no pueden ser descartadas.

Algunas de las muestras correspondientes a los días en que se detectaron episodios de Cd se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido y analizador EDS, lo cual permite conocer en qué forma se encuentra este elemento en las muestras de PM₁₀. Así, en las muestras analizadas, el compuesto mayoritario es cloruro de cadmio, que presenta forma filamentosa, aunque ello no indica que necesariamente sea emitido como tal, ya que el Cd se puede emitir como otra especie química (como óxidos) y reaccionar con el cloro presente en la atmósfera. Como ejemplo, la Figura 7.21 muestra las imágenes del microscopio electrónico de barrido y el análisis de la partícula de Cd de la muestra del día 21/01/2004 de Borriana, en el que se registró una media diaria de 260 ng/m³ de Cd.

- **Cerio**

Otro elemento que se registró en concentraciones un orden de magnitud superiores a las habituales fue el **cerio**. Durante estos episodios, el resto de tierras raras se registraron en las concentraciones bajas habituales y el ratio Ce/La alcanzó valores de hasta 66 (en masa), mucho más elevado que el ratio habitual en los materiales de la corteza terrestre (cercano a 2, según Taylor and McLennan, 1985). No obstante, estos episodios se registraron sólo en L'Alcora. En el resto de estaciones, este elemento se registró en niveles dentro del rango habitual. Como ejemplo, en la Figura 7.22 se muestra la concentración de Ce y el ratio Ce/La en L'Alcora, Vila-real y Borriana, observándose que sólo se detectan este tipo de episodios en L'Alcora, siendo los incrementos mucho menos intensos en el resto de estaciones. Las fuentes de emisión de este elemento podrían ser instalaciones de fabricación o uso de pigmentos cerámicos, pues este elemento está presente en la composición de algunos de ellos (Taylor y Bull, 1986; Matthes, 1990; Rincón et al., 1992; Masó et al., 2003). Dadas las pocas fuentes que puedan emitir este elemento (tierra rara ligera) sin otras tierras raras asociadas, la fuente indicada es la única que se ha considerado como probable en la zona de estudio.

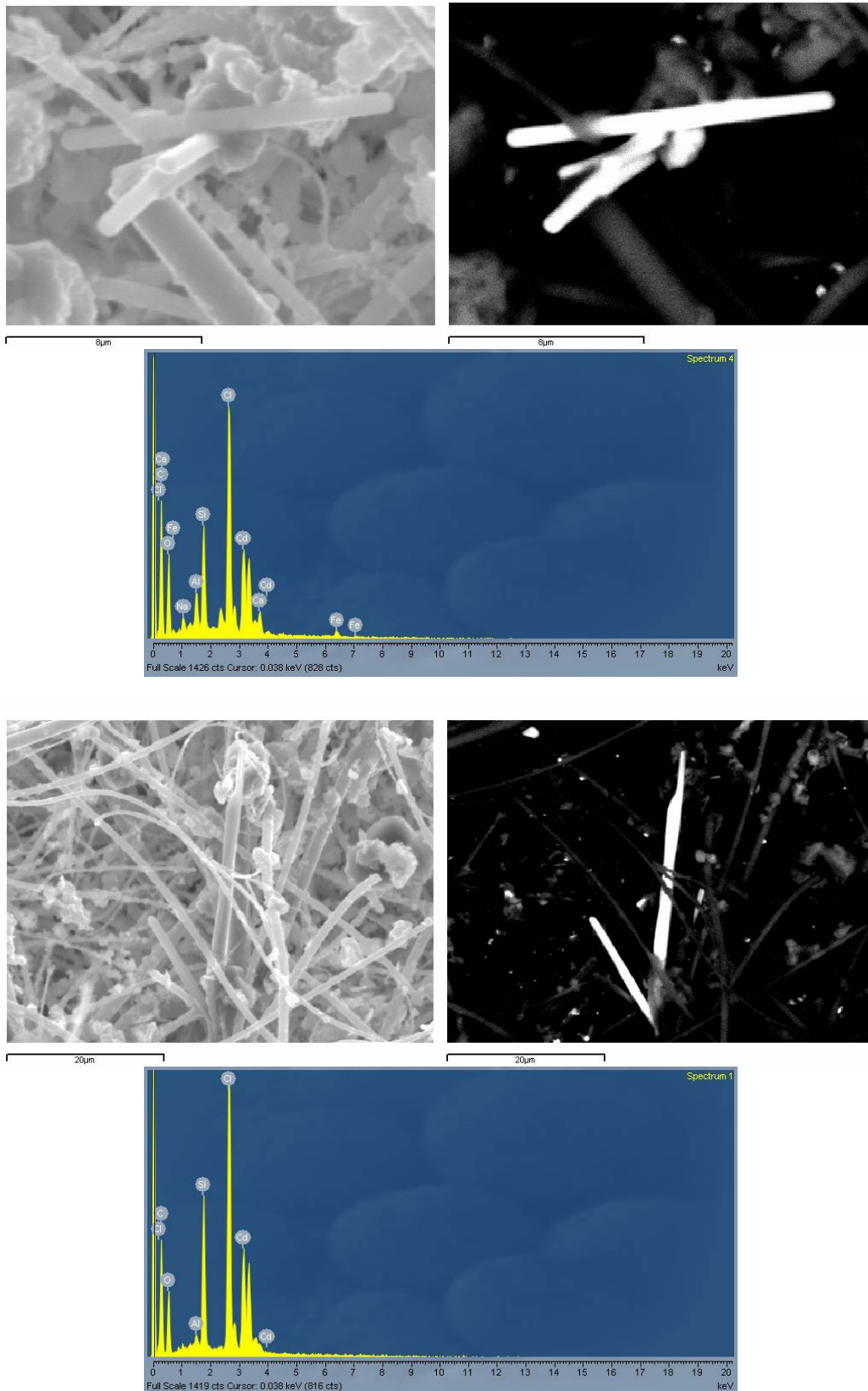


Figura 7.21. Imágenes del microscopio electrónico de barrido, imágenes back-scattered del microscopio electrónico de barrido y análisis químico SEM-EDS de las partículas de cadmio de la muestra del 21/01/2004 de Borriana.

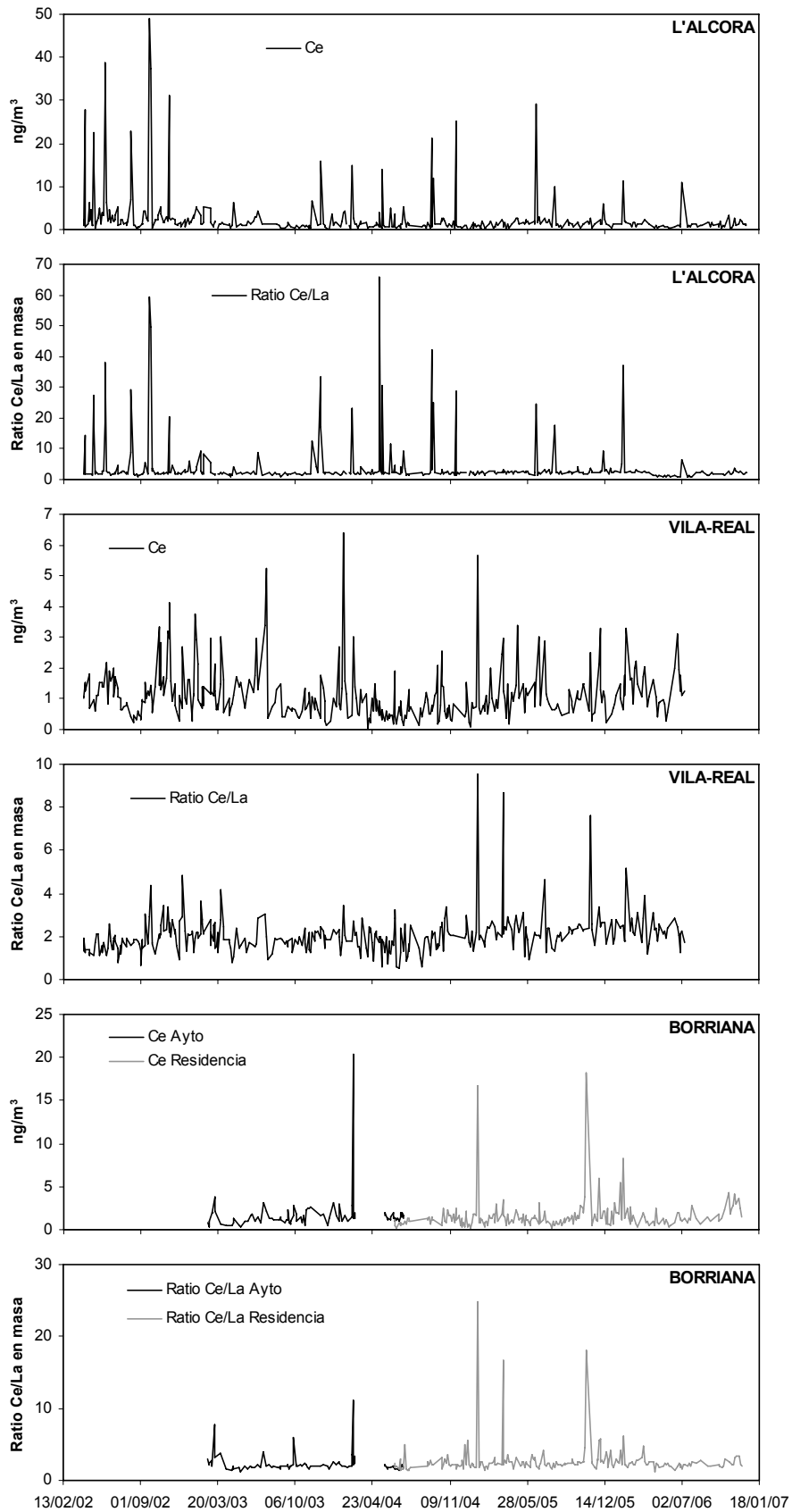


Figura 7.22. Niveles diarios de Ce y ratio Ce/La en L'Alcora, Vila-real y Borriana, mostrando en el primer caso los incrementos esporádicos intensos, y en los otros dos casos incrementos más suaves.

- **Antimonio**

Los niveles de antimonio también presentan incrementos esporádicos en algunas estaciones. En la Figura 7.23 se muestra la concentración de Sb en Onda, L'Alcora, Vila-real y Borriana. En noviembre de 2002 y abril de 2004 se registraron incrementos simultáneos en Vila-real y L'Alcora. En enero de 2005 se registraron incrementos en los niveles de Sb en L'Alcora, Vila-real y Borriana. Los niveles más elevados se registraron en Borriana el 18 de octubre de 2006, alcanzando una media diaria de 217 ng/m³; simultáneamente, en L'Alcora se registró una media diaria de 48 ng/m³.

Las fuentes de emisión de este elemento podrían ser instalaciones de fabricación o uso de pigmentos cerámicos, pues este elemento está presente en la composición de algunos de ellos (Parmelee, 1973; Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990). A pesar de que este elemento es emitido también por el tráfico, principalmente por la abrasión de los frenos (Pakkanen et al., 2001b; Sternbeck et al., 2002; Uexküll et al., 2005; Wåhlin et al., 2006), estos episodios esporádicos se atribuyen al uso o fabricación de pigmentos cerámicos, dado que durante estos episodios no se registraron incrementos simultáneos de los niveles de OM+EC (emitido también por el tráfico, Figura 7.23).

- **Níquel y cromo**

Aunque los niveles de Ni no son elevados y su variación está asociada en gran medida a las emisiones de la combustión de fuel-oil y/o de las emisiones petroquímicas costeras (Olmez et al., 1988), tal como se ha indicado, se registraron episodios de elevados niveles de **níquel** en septiembre de 2002 y en septiembre y octubre de 2005. Durante dichos episodios, los niveles de **cromo** también fueron mucho más elevados de lo habitual, mientras que no se registró ningún incremento en los niveles de vanadio (trazador de las emisiones de la central térmica y la planta petroquímica junto con el Ni). Ello indica que durante estos episodios concretos estos dos elementos (Ni y Cr) fueron emitidos por una misma fuente, distinta a la central térmica y la planta petroquímica. En el área de estudio, estos elementos son utilizados en la fabricación de algunos pigmentos cerámicos, como el negro (Parmelee, 1973; Taylor y Bull, 1986; Matthes, 1990; DCMA, 1991). Así, el origen de los elevados niveles de Ni y Cr puede ser una instalación en la que se fabriquen o procesen pigmentos cerámicos. Cabe destacar que el episodio de septiembre de 2002 sólo se registró en Onda y Vila-real, sin tener impacto en L'Alcora, mientras que los episodios de septiembre y octubre de 2005 fueron más intensos en L'Alcora, Vila-real y Borriana. Así, en Vila-real se alcanzaron medias diarias de 15-20 ng/m³ de Ni y 30-35 ng/m³ de Cr, en L'Alcora las medias diarias máximas registradas fueron de 28 ng/m³ de Ni y 60 ng/m³ de Cr, y en Borriana se registraron medias diarias de hasta 13 ng/m³ de Ni y 35 ng/m³ de Cr, mientras que en Onda sólo se detectó un incremento en los niveles de Cr (16 ng/m³) sin ir acompañado de incremento de los niveles de Ni. Sin embargo, en enero de 2006 se registró en Onda un episodio de Ni-Cr, que no tuvo impacto en el resto de estaciones (Figura 7.24).

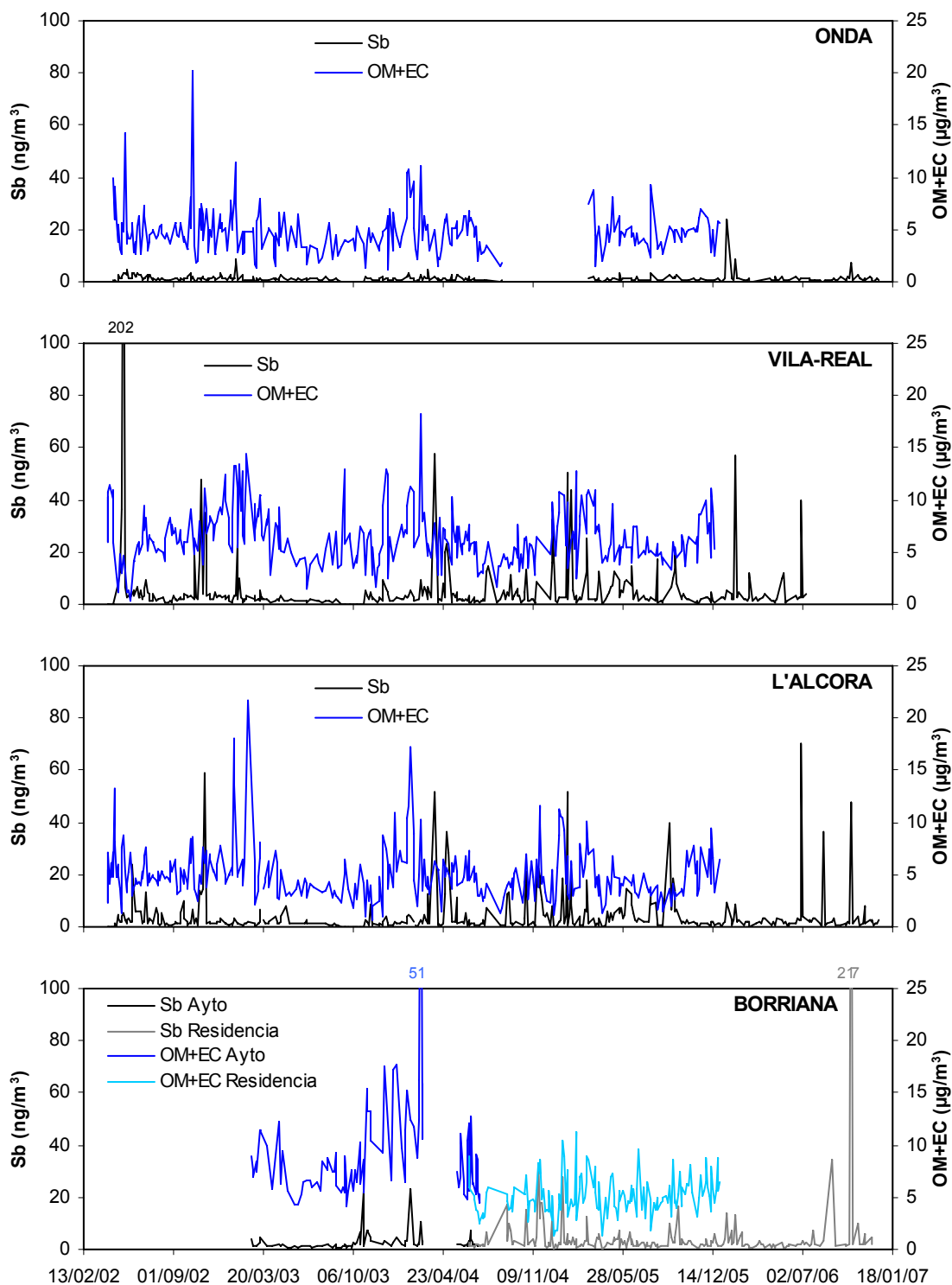


Figura 7.23. Niveles diarios de Sb y OM+EC en Onda, Vila-real, L'Alcora y Borriana, mostrando los episodios esporádicos de Sb, sin incremento simultáneo de los niveles de OM+EC.

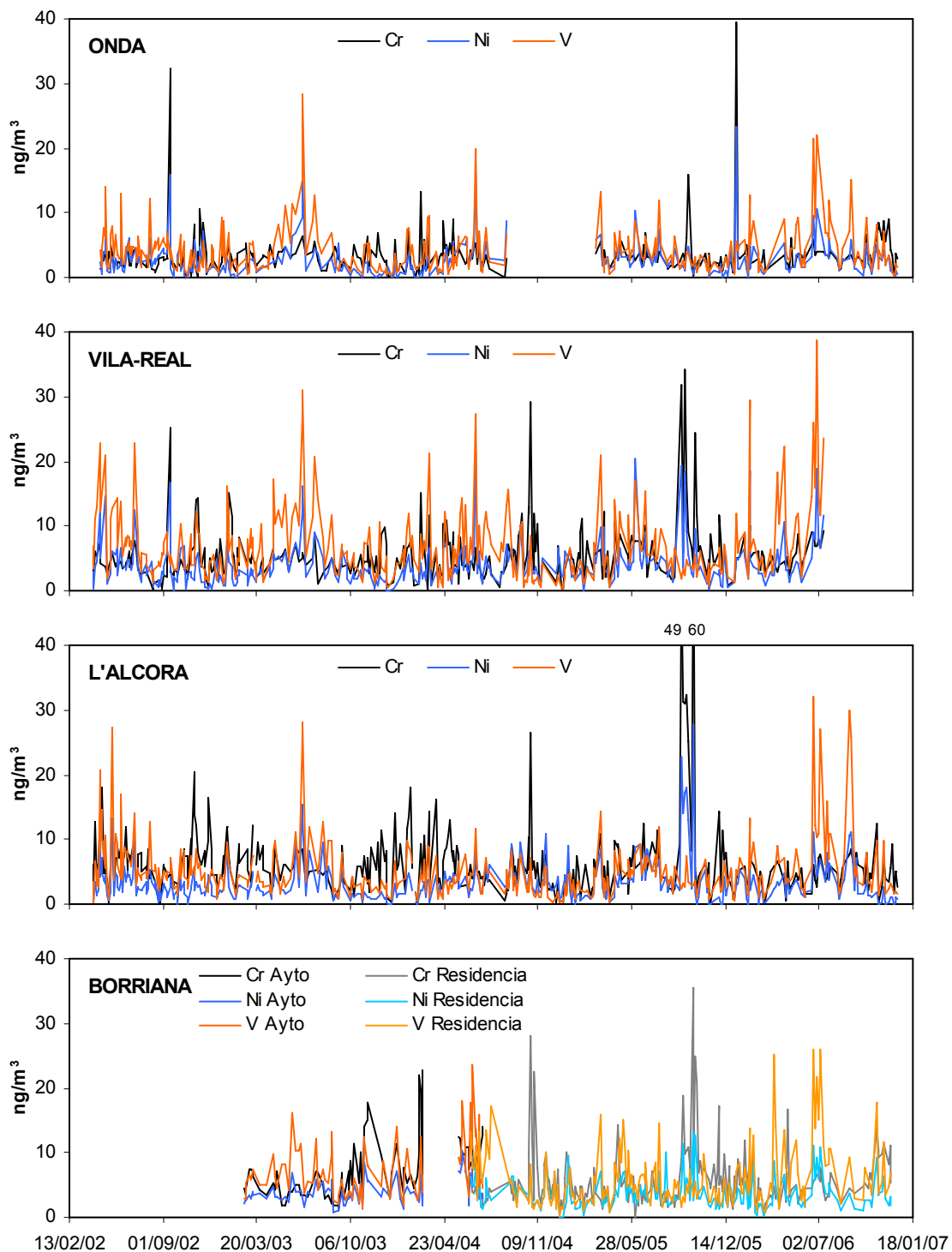


Figura 7.24. Niveles diarios de Ni, Cr y V en Onda, Vila-real, L'Alcora y Borriana, mostrando los episodios esporádicos de Ni-Cr.

- **Uranio, torio y bismuto**

Se registraron también episodios cortos con niveles relativamente elevados de U, Th y Bi durante 2002 (Figura 7.25) en Vila-real, L'Alcora y Onda, aunque el origen de los mismos no ha podido ser definido con claridad, y no se descarta que se deba a problemas de laboratorio. A finales de septiembre de 2005 se ha registrado un aumento en los niveles de Bi, que no va acompañado de incremento en los niveles de Th ni de U.

El incremento aislado en los niveles de **bismuto** podría tener su origen en emisiones procedentes de la fabricación de materiales cerámicos para su utilización como electrolitos (Gil et al., 2006). Además, el bismuto se utiliza en la fabricación de algunos pigmentos cerámicos (Parmelee, 1973; Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990).

En cuanto al incremento simultáneo de los niveles de uranio, torio y bismuto, no hay un origen claro. Aparte del campo nuclear, otros usos del **torio** son: la tecnología del magnesio, producción de mantas de gas incandescentes, agente de aleación en algunas estructuras metálicas, fabricación de filamentos para lámparas eléctricas (incorporándolo al tungsteno metálico), catalizador del proceso de conversión de amoníaco a ácido nítrico, catalizador en el refinado de petróleo (Emsley, 2003). Además tiene aplicaciones especiales como material cerámico de alta temperatura (Curtis y Johnson, 1957). Con respecto al **uranio**, éste está presente en algunas rocas, que una vez explotadas por la minería, se llevan a una planta química donde se extrae el uranio y se convierte en productos químicos de uranio o en metal. Los residuos de este proceso contienen grandes cantidades de productos químicos y sustancias radiactivas que no fueron extraídas, tales como radio y torio. El uranio empobrecido se utiliza en la fabricación de algunos pigmentos cerámicos (Matthes, 1990; Emsley, 2003). Por tanto, el origen de los episodios de 2002 puede ser diverso y proceder de una actividad que se lleva a cabo fuera del área de estudio, cuyas emisiones fueron transportadas hasta la zona estudiada.

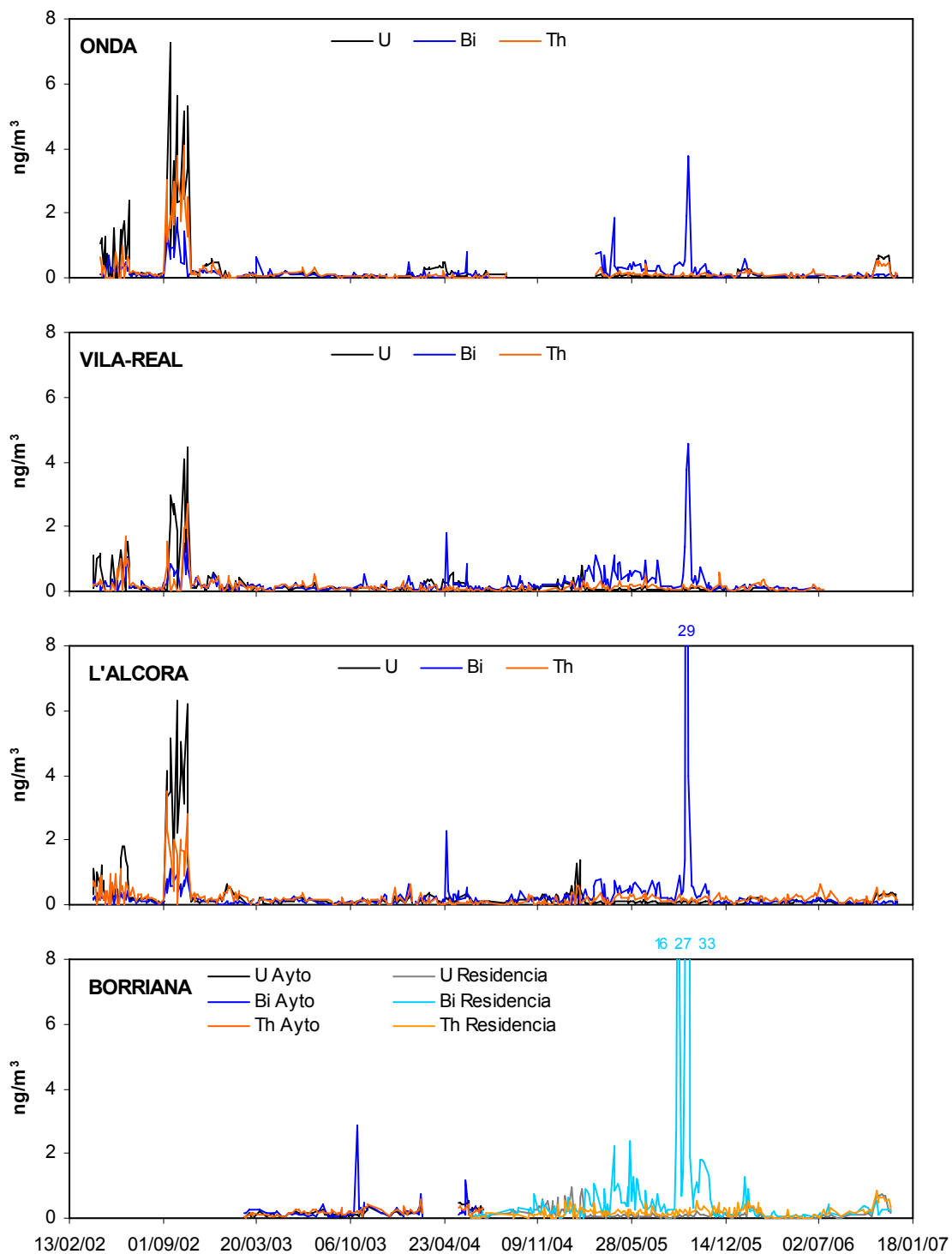


Figura 7.25. Niveles diarios de U, Th y Bi en Onda, Vila-real, L'Alcora y Borriana, mostrando los episodios esporádicos.

7.2.6. Muestreo adicional de PM₁₀ en Borriana-rural y Almassora

Como se ha indicado en la metodología, se analizaron muestras de PM₁₀ de junio y julio de 2005 de la estación de Borriana-rural y de Almassora. Con este muestreo se pretende evaluar los niveles de elementos traza registrados en estas estaciones y compararlos con los registrados en la estación situada dentro de la localidad de Borriana con el nombre de Borriana-residencia. Los niveles de As registrados en Borriana-rural y Almassora son muy similares. Sin embargo, son inferiores a los registrados en Borriana-residencia. En el caso del Pb, Zr y Cs se repite el mismo patrón, aunque la diferencia no es tan acusada. En cuanto al Cd, se registró un episodio a mediados de junio de 2005, alcanzando 34 ng/m³ como media diaria en Borriana-residencia el 15/06/2005, mientras que en L'Alcora, Vila-real y Onda no se superaron los 7 ng/m³. En Borriana-rural y Almassora no se dispone de dato para este día, sino para el día anterior, en el que se alcanzaron medias diarias de 5 ng/m³ (Figura 7.26). Del análisis de estos resultados se puede concluir que las estaciones de Almassora y Borriana-rural no están tan directamente influenciadas como la estación de Borriana-residencia por las fuentes emisoras de As, Pb, Zr, Cs (anteriormente identificadas como instalaciones de fabricación y uso de componentes de esmaltes, incluyendo las fritas). Por tanto, conociendo la dinámica atmosférica de la zona (con derrame nocturno de dirección NW), las principales fuentes emisoras de estos elementos se sitúan en algún punto entre Vila-real y Borriana o entre Nules y Borriana.

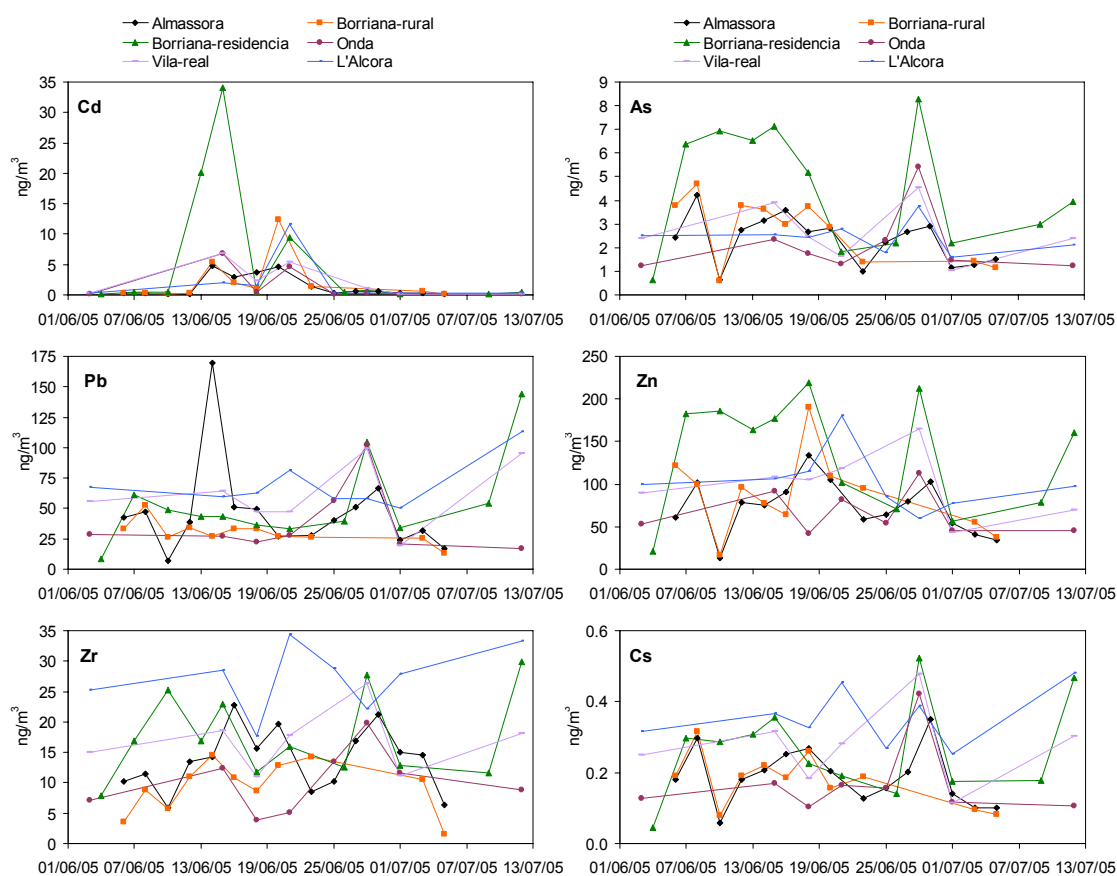


Figura 7.26. Niveles diarios de Cd, As, Pb, Zn, Zr y Cs en Almassora, Borriana-rural, Borriana-residencia, Onda, Vila-real y L'Alcora durante junio y julio de 2005.

7.2.7. Origen de los elementos traza

A continuación se presenta un resumen del origen de los distintos elementos traza analizados, según las interpretaciones realizadas. Los resultados que aquí se exponen son confirmados en el capítulo siguiente, en el que se presenta la contribución de fuentes para PM₁₀ y para los distintos elementos.

- **Zr, Zn, Pb, As y Tl** (trazadores de las emisiones cerámicas para esta área y este periodo): las principales actividades emisoras son el uso y fabricación de fritas cerámicas (Taylor y Bull, 1986; Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990). No obstante, como se indica en el capítulo 8, el Zr puede ser emitido también por otras fuentes.
- Se, Ce, Cd y Cr (episodios esporádicos): tienen su origen principal en el uso y fabricación de determinados pigmentos cerámicos (Parmelee, 1973; Matthes, 1990; Rincón et al., 1992; Masó et al., 2003).
- Sb (episodios esporádicos): aunque generalmente se le asocia al tráfico (Pakkanen et al., 2001b; Sternbeck et al., 2002; Uexküll et al., 2005; Wåhlin et al., 2006), este elemento puede proceder también del uso y fabricación de determinados pigmentos cerámicos (Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990).
- Rb, Li, La, Sc y Pr: tienen su origen principal en las emisiones de materia mineral, ya que se encuentran presentes en arcillas y feldespatos (Goldschmidt, 1954).
- Ba y Cs: su origen mayoritario en la zona de estudio es el uso y fabricación de fritas cerámicas (Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990; Emsley, 2003).
- Co: procede de varias fuentes, ya que puede estar presente en arcillas y en algunos pigmentos cerámicos (DCMA, 1991; Matthes, 1990).
- Cu y Mn: su origen mayoritario es el tráfico (Pakkanen et al., 2001b; Sternbeck et al., 2002; Uexküll et al., 2005; Wåhlin et al., 2006), aunque el Mn se asocia también a la materia mineral (Goldschmidt, 1954), tal como se muestra en el capítulo siguiente de contribución de fuentes.
- V: sus principales fuentes emisoras son la central térmica y la planta petroquímica, situadas en la costa (Olmez et al., 1988).
- Ni: al igual que el V, tiene su principal origen en la central térmica y la planta petroquímica (Olmez et al., 1988), sin embargo el Ni puede proceder también de instalaciones de fabricación y uso de determinados pigmentos cerámicos (DCMA, 1991).
- U, Th y Bi: su origen no ha podido ser definido con claridad.

7.2.8. Metas de calidad de aire

A partir de los resultados expuestos de niveles de elementos traza determinados en la zona cerámica y conociendo sus principales fuentes emisoras, se han fijado unas **metas de calidad de aire** para algunos de los elementos analizados. Para ello, se han considerado:

- Los niveles objetivo (2004/107/CE) y límite (1999/30/CE) de las directivas de calidad del aire de la CE.
- La comparación con los rangos de concentración obtenidos para 28 estaciones de calidad del aire de España sin elevada influencia industrial (Querol et al., 2007a) expuesta anteriormente.
- Los niveles de los elementos considerados registrados recientemente (medias anuales de 2005 y 2006).

Teniendo en cuenta todo lo indicado anteriormente, se han fijado unos niveles meta inferiores a los valores objetivo o límite de las directivas de calidad del aire. Dichos niveles se han de interpretar como los niveles deseables, e indicarían en caso de ser rebasados que la zona se encuentra en valores superiores a lo esperable en zonas urbanas sin elevada influencia industrial. Los niveles meta identificados se muestran en la Tabla 7.9.

No obstante, para determinar la posibilidad de alcanzar dichos niveles meta es necesaria la evaluación del grado de implantación de medidas de depuración en las instalaciones de la zona de estudio, lo cual se estudia con detalle en el capítulo 9.

Tabla 7.9. Niveles meta de calidad de aire de elementos traza.

Contaminante	Valor límite/objetivo Legislación	Zona cerámica 2005	Zonas urbanas España	Niveles meta propuestos
As	6ng/m ³	2-5ng/m ³	0.3-1.5ng/m ³	2ng/m ³
Ni	20ng/m ³	3-4ng/m ³	2-7ng/m ³	5ng/m ³
Cd	5ng/m ³	0.5-1.5ng/m ³	0.1-0.7ng/m ³	1ng/m ³
Pb	500ng/m ³	35-105ng/m ³	7-57ng/m ³	80ng/m ³
Zn	(sin legislación)	45-185ng/m ³	14-106ng/m ³	100ng/m ³
Zr	(sin legislación)	10-20ng/m ³	2-10ng/m ³	15ng/m ³
Tl	(sin legislación)	1-3ng/m ³	0.1-0.4ng/m ³	1ng/m ³

7.3. Composición de PM_{2.5}

A pesar de la baja disponibilidad de datos de composición de PM_{2.5} en las estaciones y periodo de estudio, los resultados obtenidos del análisis químico de las muestras de PM_{2.5} permiten evaluar su composición e identificar los componentes más relevantes. Sin embargo, cabe destacar que los niveles obtenidos no se pueden considerar estrictamente representativos, pues el muestreo no engloba las variaciones estacionales de los niveles de algunos elementos. No obstante, dada la variación aleatoria de los niveles de materia mineral a lo largo del año (observada en los niveles de PM₁₀), las medias de niveles de materia mineral obtenidas sí que se pueden considerar asimilables a las medias anuales y por tanto la representatividad de los resultados sólo está limitada por el reducido número de muestras.

Las concentraciones de los componentes mayoritarios analizados en PM_{2.5} en L'Alcora, Vila-real y Almassora se presentan en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10. Niveles medios de los componentes mayoritarios de PM_{2.5} en julio y agosto de 2005 en L'Alcora, Onda, Vila-real, y Almassora.

	L'Alcora	Onda	Vila-real	Almassora
n	6	4	5	6
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
PM _{2.5}	20	18	18	20
OM+EC	3.4	2.8	4.0	4.4
CO ₃ ²⁻	1.8	1.5	1.5	1.8
SiO ₂	3.7	2.1	2.0	1.6
Al ₂ O ₃	1.2	0.7	0.7	0.5
Ca	1.0	0.8	0.9	1.0
K	0.3	0.2	0.2	0.4
Na	0.2	0.2	0.2	0.3
Mg	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe	0.3	0.2	0.2	0.2
Ti	0.03	0.02	0.02	0.01
SO ₄ ²⁻	3.8	3.5	3.5	3.8
NO ₃ ⁻	0.4	0.3	0.5	0.5
Cl ⁻	0.02	0.02	0.04	0.04
NH ₄ ⁺	1.1	0.9	0.9	0.8

Al igual que en PM₁₀, los distintos componentes se han separado en cinco grupos: **mineral** (suma de CO₃²⁻, SiO₂, Al₂O₃, Ca, K, Mg, Fe, Ti y P), **materia orgánica y carbono elemental** (OM+EC), **compuestos inorgánicos secundarios** (CIS: SO₄²⁻ + NO₃⁻ + NH₄⁺), **aerosol marino** y **elementos traza** (Tabla 7.11).

Tabla 7.11. Medias anuales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y porcentaje de los grupos de componentes mayoritarios en PM_{2.5} en L'Alcora, Onda, Vila-real y Almassora.

	L'Alcora	Onda	Vila-real	Almassora
n	6	4	5	6
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
Crustal	8.5	5.5	5.6	5.7
OM+EC	3.4	2.8	4.0	4.4
CIS	5.3	4.7	4.9	5.1
Marino	0.2	0.2	0.3	0.3
E. Traza	0.2	0.1	0.1	0.1
Indet.	2.6	4.1	3.1	4.1
%				
Crustal	42	32	31	29
OM+EC	17	16	22	22
CIS	26	27	27	26
Marino	1	1	2	2
E. Traza	0.9	0.7	0.7	0.7
Indet.	13	24	17	21

Al igual que en PM₁₀, las concentraciones relativas de estos cinco grupos indican que el componente mayoritario de PM_{2.5} en el área de estudio es la **materia mineral** (29-42 % de PM_{2.5}), siendo máxima su contribución en L'Alcora, de nuevo coincidiendo con lo que sucede en PM₁₀.

El segundo grupo en importancia es el de los **compuestos inorgánicos secundarios**. En todas las estaciones se registró una media de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, suponiendo un 26-27% del PM_{2.5}. Los niveles son sólo 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ inferiores a los niveles medios de 2005 en PM₁₀, lo cual confirma que estos compuestos se encuentran principalmente en la fracción fina. La **materia orgánica y el carbono elemental (OM+EC)** supone entre 3 y 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (de 16 a 22 % del total de PM_{2.5}), siendo superiores los niveles registrados en Vila-real y Almassora. En el primer caso por tratarse de una ciudad de mayor tamaño que el resto, y consecuentemente con más tráfico. En el segundo caso porque la estación está relativamente cerca de una vía principal de circulación. Por último, el **aerosol marino** presenta concentraciones muy similares en todas las estaciones, suponiendo sólo un 1-2% de la masa total de PM_{2.5}.

A pesar de las consideraciones acerca de la representatividad de los resultados obtenidos, éstos se han comparado con los niveles registrados en otras estaciones con baja influencia industrial en España (Querol et al., 2007a). Se observa que todos los componentes están dentro de los rangos registrados en estaciones comparables con baja influencia industrial a excepción de los niveles de materia mineral, que son significativamente elevados en la zona de estudio. Así, en Onda y Almassora la materia mineral representa el 29-31% ($5-6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras que en las otras

estaciones suburbanas de España este componente supone alrededor de 2-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En las estaciones de fondo urbano de España (excepto Canarias) la fracción crustal representa el 9-17% de la masa de PM_{2.5} (3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras que en L'Alcora y Vila-real se registraron medias de 8 y 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Por tanto, se puede concluir que en la zona cerámica hay un exceso de materia mineral en PM_{2.5} de 3-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por tanto, para reducir los niveles de PM_{2.5} en la zona de estudio es necesario reducir la **fracción mineral**, cuyo origen se encuentra mayoritariamente asociado a las emisiones de material arcilloso. Se considera factible un objetivo de reducción de entre 2 y 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la media anual de PM_{2.5} en estaciones de fondo urbano o, lo que es similar, reducir las medias anuales de 24-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (medias anuales correspondientes a 2005) a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, actuando sobre focos de emisión de arcillas (atomizadoras, almacenamientos al aire libre, transporte por carretera, minería, entre otros). Para establecer esta meta de reducción se ha tenido en cuenta, además, la meta establecida para PM₁₀ y el ratio PM_{2.5}/PM₁₀ de 0.7.

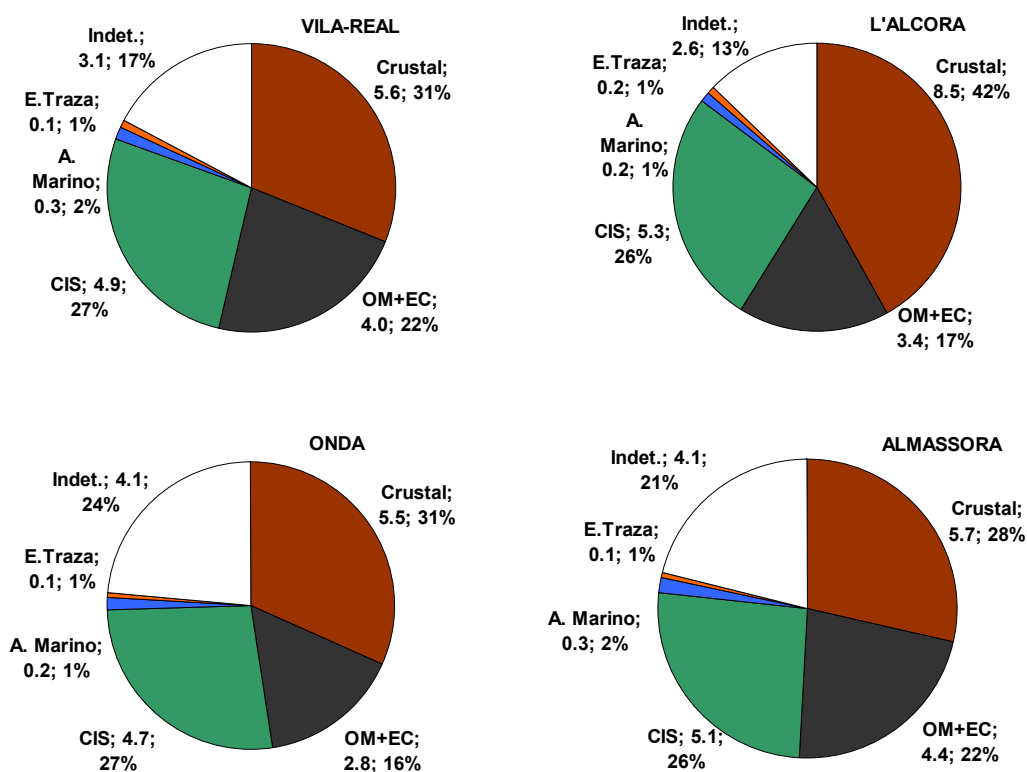


Figura 7.27. Componentes de PM_{2.5} en Vila-real, L'Alcora, Onda y Almassora.

Los niveles medios de **elementos traza** registrados en el periodo julio-agosto de 2005 se presentan en la Tabla 7.12. Con el fin de conocer si los elementos estudiados están presentes principalmente en la fracción fina o si también lo están en la fracción gruesa, se ha calculado el ratio entre la concentración de elementos traza en PM_{2.5} y su concentración en PM₁₀ (Figura 7.28). Para ello se han tomado los datos disponibles para PM_{2.5} correspondientes al periodo junio-julio 2005 y los datos para PM₁₀ correspondientes a 2005 completo, ya que no se dispone de muestras simultáneas de PM_{2.5} y PM₁₀. Así, los ratios calculados se han de considerar como

orientativos. Por tanto, aunque para algunos elementos el ratio calculado sea mayor que 1, la interpretación es que dicho ratio es 1, pues un valor superior no tiene sentido físico.

Tabla 7.12. Niveles medios de los elementos traza en PM_{2.5} en julio y agosto de 2005 en L'Alcora, Onda, Vila-real, y Almassora.

	L'Alcora	Onda	Vila-real	Almassora
n	6	4	5	6
ng/m³				
Li	0.9	0.4	0.5	0.4
Sc	0.3	0.1	0.2	0.3
Ti	32	18	20	15
V	4	2	5	7
Cr	3.4	1.3	1.9	2.2
Mn	4	4	3	4
Co	0.5	0.3	0.6	0.7
Ni	4	3	5	5
Cu	3	3	4	4
Zn	57	43	34	40
As	2.6	1.4	1.7	1.5
Se	2.2	0.9	1.3	1.5
Rb	1.6	0.8	0.9	1.0
Sr	3	2	2	3
Y	0.2	0.1	0.1	0.1
Zr	14	10	9	8
Cd	0.2	0.1	0.2	0.2
Sn	1	1	1	0.8
Cs	0.2	0.1	0.1	0.1
Ba	7	4	5	6
La	0.4	0.2	0.3	0.2
Ce	0.9	0.5	0.5	0.4
Pr	0.1	0.1	0.1	0.1
Nd	0.3	0.2	0.2	0.1
Hf	0.4	0.3	0.3	0.2
Tl	2.4	0.5	0.8	0.8
Pb	46	22	29	31
Bi	0.2	0.2	0.2	0.2
Th	0.10	0.05	0.05	0.03
U	0.05	0.03	0.03	0.03

Teniendo estas consideraciones en cuenta, se observa que los elementos que presentan una granulometría más fina son V, Ni, Zr y Hf. Como se ha indicado anteriormente, V y Ni son trazadores de procesos de combustión (Olmez et al., 1988), y en la zona de estudio se atribuyen a emisiones de la central térmica y la planta de refino de petróleo, por tanto, se puede concluir que dichas emisiones son principalmente de granulometría fina. Como se explica en el capítulo siguiente, Zr y Hf se atribuyen a más de una fuente, de modo que se puede concluir que la mayor parte de estas fuentes presentan emisiones de granulometría fina. La mayoría de elementos atribuidos a la fabricación y uso de fritas cerámicas muestran granulometría fina (Zn, As, Ti). La gran parte de los elementos presentan ratios PM_{2.5}/PM₁₀ entre 0.6 y 0.8, siendo un poco inferiores en algunos de los elementos asociados a la materia mineral, como son Sc, Ti, Rb, Sr, Y, Ce, Pr, Nd, lo cual indica la granulometría relativamente más gruesa de las emisiones de materia mineral. El bajo ratio que presentan el Cd y el Cr se debe a que las medias de concentración de estos elementos en PM₁₀ en 2005 están influenciadas por episodios esporádicos, mientras que durante el muestreo de PM_{2.5} no tuvo lugar ningún episodio de este tipo, por lo que estos ratios no pueden considerarse representativos.

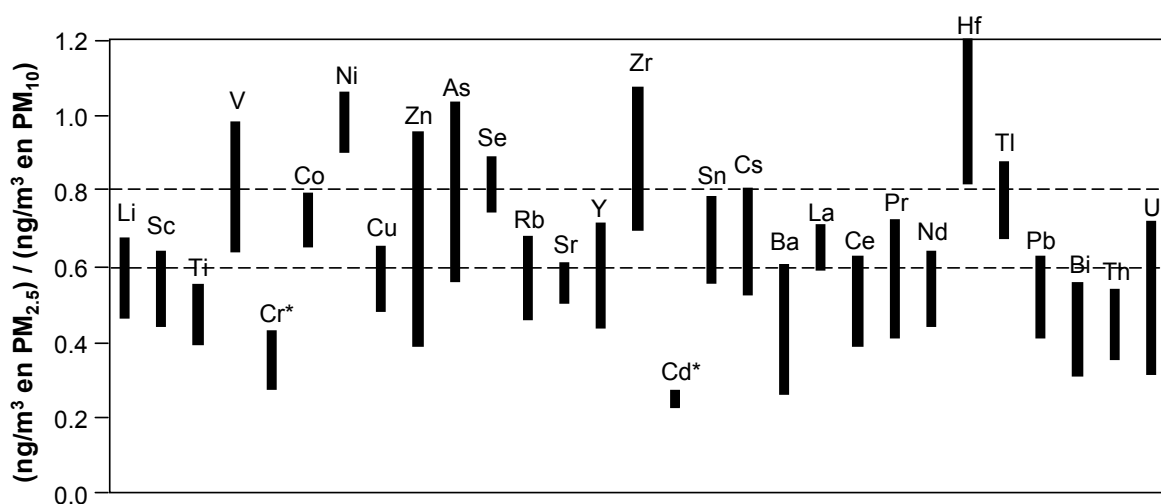


Figura 7.28. Ratio entre concentración de elementos traza en PM_{2.5} y concentración en PM₁₀ en Vila-real, L'Alcora y Onda. *ratios muy bajos debido a que el muestreo de PM₁₀ incluye episodios esporádicos de elevadas concentraciones que no están incluidos en el muestreo de PM_{2.5}.

7.4. Cálculo de incertidumbres

Como se ha indicado en el capítulo 3 de descripción de la metodología, el cálculo de incertidumbres se ha realizado de manera que éstas dependen de la concentración en aire ambiente. Dado que el número de datos procesados en el presente trabajo es muy elevado, no se muestran las incertidumbres de todos ellos.

En el caso de los **componentes mayoritarios**, a modo de ejemplo se presentan las incertidumbres medias asociadas a las concentraciones de los componentes mayoritarios de PM₁₀ promedios durante el periodo de estudio (Tabla 7.13).

Tabla 7.13. Incertidumbres medias de los componentes mayoritarios en Onda, L'Alcora, Vila-real y Borriana.

	Onda	L'Alcora	Vila-real	Borriana
C_{total}	0.5	0.5	0.6	0.5
Al₂O₃	0.2	0.3	0.2	0.3
Ca	0.09	0.13	0.13	0.10
K	0.02	0.03	0.03	0.03
Na	0.10	0.10	0.12	0.12
Mg	0.02	0.02	0.03	0.02
Fe	0.03	0.05	0.04	0.04
Ti	0.003	0.004	0.004	0.004
P	0.007	0.007	0.007	0.007
SO₄²⁻	1.3	1.3	1.4	1.4
NO₃⁻	0.08	0.08	0.09	0.08
Cl⁻	0.08	0.08	0.08	0.08
NH₄⁺	0.08	0.08	0.08	0.08

En el caso de los **elementos traza**, dado que las concentraciones han variado significativamente a lo largo del periodo de estudio, las incertidumbres asociadas a las concentraciones registradas también varían en un rango relativamente amplio. Con el fin de cubrir dicho rango, a modo de ejemplo, se han calculado las incertidumbres medias asociadas a las concentraciones de los elementos traza en PM₁₀ promedios en 2002 en L'Alcora y en 2005 en Onda (Tabla 7.14).

Como se puede observar, las incertidumbres determinadas son relativamente reducidas para la mayoría de los elementos analizados, de modo que la precisión de la metodología empleada es suficiente para detectar las variaciones descritas en los niveles de algunos elementos, pues la incertidumbre de los valores es muy inferior a las variaciones descritas.

Tabla 7.14. Incertidumbre media de los elementos traza analizados por ICP-MS calculadas según los niveles medios en L'Alcora en 2002 y en Onda en 2005.

	L'Alcora 2002	Onda 2005		L'Alcora 2002	Onda 2005
Li	0.4	0.19	Sn	0.3	0.3
Ti	10	5	Cs	0.06	0.011
V	0.9	0.6	Ba	12	5
Cr	1.4	1.1	La	0.2	0.11
Co	0.10	0.07	Ce	0.6	0.2
Ni	0.9	0.9	Pr	0.05	0.03
Cu	1.0	0.8	Nd	0.14	0.10
Zn	50	10	Hf	0.3	0.2
As	1.0	0.2	Tl	0.5	0.08
Se	0.6	0.2	Pb	18	3
Rb	0.3	0.1	Bi	0.08	0.10
Sr	1.0	0.7	Th	0.13	0.08
Y	0.2	0.1	U	0.2	0.13
Zr	4	1.9	Mn	1.6	1.3
Cd	0.3	0.2	Sc	0.2	0.09

Capítulo 8

CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

8. CONTRIBUCIÓN DE FUENTES

8.1. Identificación de fuentes de PM₁₀

La identificación de fuentes para PM₁₀ realizada mediante el método de análisis de componentes principales da como resultado cinco factores comunes en las cuatro estaciones de muestreo. Así, dada la proximidad geográfica de las estaciones, los niveles de PM₁₀ registrados en cada una de ellas están afectados por las mismas fuentes emisoras, variando su aporte en cada estación, como se muestra más adelante.

Como se ha indicado en el capítulo de descripción de la metodología, para realizar el análisis de componentes principales no se han tenido en cuenta las especies químicas cuya concentración se ha calculado indirectamente (CO₃²⁻, SiO₂) a partir de la concentración de otras especies analizadas experimentalmente. Asimismo, no se han tenido en cuenta las especies que por tener una concentración muy reducida puedan tener un error relativo asociado relativamente elevado, o aquellas cuya concentración muestra incrementos esporádicos muy marcados. Esto último hace que el análisis de componentes principales identifique un factor exclusivamente caracterizado por cada una de estas especies que muestran incrementos esporádicos marcados, pero que explica muy poca parte de la varianza. Por último, no se han considerado algunas especies que presenten posibilidad de errores analíticos en algunas de las muestras. A modo de resumen la Tabla 8.1 muestra las especies químicas consideradas para cada una de las estaciones de muestreo.

Los factores identificados para cada estación, así como los *factor loadings* para cada especie química se presentan en la Tabla 8.2, Tabla 8.3, Tabla 8.5 y Tabla 8.4. En la Tabla 8.6 se presenta una síntesis de resultados, mostrando únicamente las especies químicas con *factor loadings* superiores a 0.45 para cada uno de los factores y definiendo así el perfil químico de cada factor. Teniendo esto en cuenta y conociendo las posibles fuentes de material particulado en el área de estudio, cada factor se asocia a una fuente emisora o un grupo de fuentes emisoras en algunos casos. Así, los factores se han identificado como: mineral, fondo regional, industrial 1, tráfico y aerosol marino (Figura 8.1).

El factor **mineral** está caracterizado por la presencia de Al₂O₃, Ca, K, Mg, Fe, Ti, Li, Rb, Sr, Y, La, Pr, Nd y Mn y la elevada correlación de estas especies químicas con los niveles de PM₁₀ (lo cual indica la elevada influencia de estas especies sobre los niveles de PM₁₀). Dadas estas especies químicas, en este factor se incluyen varias fuentes, que no se pueden distinguir mediante el análisis de componentes principales

debido a su similitud en la composición: 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 presencia de SO_4^{2-} , NH_4^+ , V y Ni, y una elevada correlación de estas especies químicas con los niveles de PM_{10} . El SO_4^{2-} y NH_4^+ son contaminantes principalmente secundarios (procedentes de la oxidación de SO_2 , la formación de H_2SO_4 y la neutralización del mismo como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Hidy, 1994) y por tanto tienen un origen parcialmente regional, lo cual determina la fuente a la que se asigna este factor: fondo regional. El V y el Ni se consideran trazadores de los procesos de combustión (Olmez et al., 1988), de modo que su elevado *factor loading* indica la influencia del complejo industrial de la costa en el fondo regional de la zona. Dicho complejo industrial, localizado en el Grao de Castellón, está compuesto principalmente por una central térmica, una planta petroquímica y una instalación de fabricación de productos orgánicos, fertilizantes y productos inorgánicos a partir de subproductos del petróleo. Además, dichas instalaciones son emisoras de SO_2 , precursor de SO_4^{2-} , por lo que también contribuyen a aumentar los niveles de este contaminante, con elevado *factor loading* en este factor.

Tabla 8.1. Especies químicas consideradas (en gris) y no consideradas (en blanco) para el análisis de componentes principales para cada estación.

	Vila-real	L'Alcora	Onda	Borriana		Vila-real	L'Alcora	Onda	Borriana		Vila-real	L'Alcora	Onda	Borriana
OC+EC					V					Cs				
Al_2O_3					Cr					Ba				
Ca					Co					La				
K					Ni					Ce				
Na					Cu					Pr				
Mg					Zn					Nd				
Fe					As					Hf				
Ti					Se					Tl				
P					Rb					Pb				
SO_4^{2-}					Sr					Bi				
NO_3^-					Y					Th				
Cl^-					Zr					U				
NH_4^+					Cd					Mn				
Li					Sn					Sc				
Ti														

Tabla 8.2. Factores identificados mediante el análisis de componentes principales en Borriana, mostrando los *factor loadings* para cada especie química y cada factor. En negrita las especies químicas con *factor loading* superiores a 0.5.

Industrial 1	Fondo regional	Mineral	Industrial 2	A. Marino	Suelo	Tráfico rodado
As 0.9	SO₄²⁻ 0.9	Pr 0.8	Hf 0.9	Na 0.8	Ca 0.8	NO₃⁻ 0.8
Cs 0.9	V 0.8	Nd 0.8	Zr 0.8	Mg 0.6	Mn 0.6	OC+EC 0.6
Zn 0.9	NH₄⁺ 0.7	Al₂O₃ 0.8	Sn 0.4	Ce 0.3	Sr 0.6	Sn 0.5
Pb 0.8	PM₁₀ 0.7	Ti 0.8	OC+EC 0.3	SO ₄ ²⁻ 0.2	Mg 0.5	Cl 0.4
Tl 0.8	Ni 0.7	La 0.8	Tl 0.3	Cl 0.2	Fe 0.5	Cu 0.3
Rb 0.8	Mn 0.3	Y 0.8	PM ₁₀ 0.3	NO ₃ ⁻ 0.2	PM ₁₀ 0.4	NH ₄ ⁺ 0.3
K 0.7	Mg 0.3	Li 0.7	Se 0.2	V 0.2	Sn 0.4	Ni 0.2
Se 0.5	Na 0.3	Fe 0.7	Li 0.2	Sr 0.2	K 0.4	Y 0.2
Li 0.5	Co 0.2	Co 0.6	Ce 0.2	Mn 0.1	Cu 0.3	Zr 0.2
Al ₂ O ₃ 0.4	Se 0.2	Sr 0.6	Sr 0.2	PM ₁₀ 0.1	OC+EC 0.3	Li 0.2
La 0.4	Fe 0.2	Rb 0.5	Rb 0.2	As 0.1	Al ₂ O ₃ 0.3	Ca 0.1
Ti 0.4	NO ₃ ⁻ 0.2	Mn 0.5	NH ₄ ⁺ 0.2	Zr 0.1	La 0.2	K 0.1
Nd 0.4	La 0.2	Ca 0.5	Cs 0.2	Co 0.0	Nd 0.2	PM ₁₀ 0.1
Pr 0.4	OC+EC 0.2	Ce 0.5	Nd 0.2	Pb 0.0	Ti 0.2	Co 0.1
Sn 0.3	Sr 0.2	Se 0.5	K 0.2	Ca 0.0	Rb 0.2	Na 0.1
Co 0.3	K 0.2	Cl 0.5	La 0.2	Ti 0.0	Pr 0.2	Pb 0.1
Fe 0.3	Ti 0.2	K 0.4	Fe 0.2	Fe 0.0	Cs 0.2	Sr 0.1
PM ₁₀ 0.3	Sn 0.1	Cs 0.4	Mn 0.1	Ni 0.0	As 0.1	Hf 0.1
OC+EC 0.3	Hf 0.1	Mg 0.4	NO ₃ ⁻ 0.1	Hf 0.0	V 0.1	Ce 0.1
Cl 0.3	Al ₂ O ₃ 0.1	Zr 0.3	SO ₄ ²⁻ 0.1	Al ₂ O ₃ 0.0	SO ₄ ²⁻ 0.1	Mg 0.1
Zr 0.2	Pr 0.0	Tl 0.3	Y 0.1	K 0.0	Hf 0.1	Fe 0.1
Sr 0.2	Tl 0.0	Cu 0.3	Pr 0.1	Li 0.0	Li 0.1	Rb 0.1
Mn 0.2	Cu 0.0	PM ₁₀ 0.3	Ti 0.1	Sn 0.0	Y 0.1	Nd 0.0
Cu 0.2	As 0.0	Sn 0.2	Al ₂ O ₃ 0.1	Cs 0.0	Co 0.1	Mn 0.0
Ni 0.2	Rb 0.0	Ni 0.2	Ca 0.1	La 0.0	Ce 0.1	La 0.0
Hf 0.2	Nd 0.0	Zn 0.2	As 0.1	Y 0.0	Zn 0.1	As 0.0
Ce 0.1	Cs 0.0	Hf 0.2	Pb 0.1	Rb 0.0	Zr 0.1	Zn 0.0
Ca 0.1	Zr 0.0	Pb 0.2	Mg 0.0	Zn -0.1	NO ₃ ⁻ 0.0	Tl 0.0
Mg 0.0	Zn 0.0	V 0.1	Cl 0.0	Se -0.1	Pb 0.0	Ti 0.0
V 0.0	Ca 0.0	As 0.1	Co 0.0	Nd -0.1	Na 0.0	V 0.0
SO ₄ ²⁻ -0.1	Y -0.1	NO ₃ ⁻ 0.1	Na 0.0	Pr -0.1	Ni 0.0	Pr 0.0
Na -0.1	Li -0.1	OC+EC 0.1	V 0.0	NH ₄ ⁺ -0.1	Tl -0.1	Al ₂ O ₃ 0.0
Y -0.1	Ce -0.2	NH ₄ -0.1	Cu 0.0	Tl -0.2	Se -0.2	Cs 0.0
NO ₃ ⁻ -0.1	Pb -0.2	SO ₄ ²⁻ -0.1	Zn -0.1	OC+EC -0.3	NH ₄ ⁺ -0.2	SO ₄ ²⁻ -0.1
NH ₄ ⁺ -0.2	Cl -0.4	Na -0.1	Ni -0.1	Cu -0.3	Cl -0.2	Se -0.1

Tabla 8.3. Factores identificados mediante el análisis de componentes principales en L'Alcora, mostrando los *factor loadings* para cada especie química y cada factor. En negrita las especies químicas con *factor loading* superiores a 0.5.

Mineral	Fondo regional + A. Marino		Industrial 1		Tráfico		Industrial 2	
Al₂O₃ 0.9	SO₄²⁻ 0.9		As 0.8		OC+EC 0.7		Ce 0.7	
Fe 0.9	NH₄⁺ 0.8		Zn 0.8		Tl 0.4		Hf 0.5	
Ti 0.9	V 0.6		Cs 0.7		Ca 0.3		Zr 0.5	
Nd 0.9	NO₃⁻ 0.6		Pb 0.7		Se 0.3		NO ₃ ⁻ 0.3	
La 0.9	PM₁₀ 0.6		Se 0.6		Zr 0.3		Pr 0.3	
Mn 0.8	Na 0.5		K 0.6		Cd 0.3		Sr 0.2	
Mg 0.8	Ni 0.5		Cd 0.6		Hf 0.3		Na 0.2	
Sr 0.8	Cu 0.4		Tl 0.6		PM ₁₀ 0.3		Ca 0.2	
Y 0.8	Mg 0.4		Rb 0.5		Co 0.2		Cs 0.2	
Rb 0.8	Mn 0.4		Li 0.4		Pb 0.2		As 0.2	
Pr 0.8	Co 0.3		Zr 0.4		Ni 0.2		OC+EC 0.1	
Ca 0.8	Sr 0.3		PM ₁₀ 0.3		Cu 0.2		Tl 0.1	
Li 0.7	La 0.2		Cu 0.3		Li 0.2		Y 0.1	
K 0.6	Ca 0.2		Hf 0.3		Ti 0.2		Nd 0.1	
Co 0.6	K 0.2		OC+EC 0.3		Mn 0.1		Rb 0.1	
Hf 0.6	Zn 0.2		Sc 0.3		Fe 0.1		PM ₁₀ 0.1	
Zr 0.6	Ti 0.2		Pr 0.2		Al ₂ O ₃ 0.1		Zn 0.1	
Cs 0.6	Pr 0.2		La 0.2		NO ₃ ⁻ 0.1		Mg 0.1	
PM₁₀ 0.6	Fe 0.2		Y 0.2		Pr 0.1		La 0.1	
Tl 0.5	Cd 0.2		Al ₂ O ₃ 0.2		Y 0.0		NH ₄ ⁺ 0.1	
V 0.5	Nd 0.2		Fe 0.2		Rb 0.0		Al ₂ O ₃ 0.1	
Sc 0.5	OC+EC 0.2		Ti 0.2		K 0.0		K 0.1	
Se 0.3	Y 0.1		Co 0.2		Sr 0.0		Li 0.1	
Cu 0.3	Pb 0.1		Nd 0.2		Ce 0.0		Se 0.1	
Ni 0.3	Al ₂ O ₃ 0.1		V 0.2		La 0.0		Cd 0.0	
Zn 0.2	Rb 0.1		Sr 0.2		NH ₄ ⁺ 0.0		Fe 0.0	
NO ₃ ⁻ 0.2	Ce 0.1		NO ₃ ⁻ 0.1		V 0.0		Mn 0.0	
As 0.2	As 0.1		SO ₄ ²⁻ 0.1		Nd 0.0		Ti 0.0	
OC+EC 0.2	Hf 0.0		Mn 0.1		SO ₄ ²⁻ 0.0		SO ₄ ²⁻ 0.0	
Ce 0.2	Cs 0.0		Na 0.1		Mg -0.1		Cu 0.0	
Pb 0.2	Zr 0.0		Mg 0.1		Cs -0.1		Co 0.0	
Na 0.1	Se 0.0		Ca 0.1		Sc -0.1		Sc -0.1	
Cd 0.1	Li 0.0		Ce 0.1		Zn -0.1		Pb -0.1	
SO ₄ ²⁻ 0.1	Tl -0.1		NH ₄ ⁺ 0.0		As -0.1		V -0.1	
NH ₄ ⁺ 0.1	Sc -0.2		Ni -0.1		Na -0.5		Ni -0.4	

Tabla 8.4. Factores identificados mediante el análisis de componentes principales en Vila-real, mostrando los *factor loadings* para cada especie química y cada factor. En negrita las especies químicas con *factor loading* superiores a 0.5.

Arcillas	Industrial 1	Fondo regional	A. Marino	Tráfico	Industrial 2						
Al₂O₃	0.9	As	0.9	SO₄²⁻	0.9	Na	0.7	OC+EC	0.7	Hf	0.7
Ti	0.9	Zn	0.8	V	0.8	NO₃⁻	0.4	Cu	0.6	Zr	0.6
Fe	0.9	Cs	0.8	NH₄⁺	0.7	Mg	0.4	NO₃⁻	0.6	Se	0.5
Nd	0.9	Pb	0.8	NI	0.7	Sr	0.3	NH₄⁺	0.4	Tl	0.4
Mg	0.8	Tl	0.7	PM₁₀	0.6	Sc	0.3	Ca	0.3	Ce	0.3
Sr	0.8	K	0.7	La	0.4	V	0.2	PM ₁₀	0.3	Li	0.2
Y	0.8	Rb	0.6	NO₃⁻	0.4	Zn	0.1	K	0.2	Nd	0.2
Ca	0.8	Li	0.4	Na	0.3	Y	0.1	Sc	0.2	Rb	0.2
Mn	0.8	Se	0.4	Mg	0.3	Zr	0.1	Zr	0.2	La	0.2
Ce	0.7	OC+EC	0.4	Mn	0.2	As	0.1	Cs	0.2	NH₄⁺	0.2
La	0.7	P	0.4	Nd	0.2	SO₄²⁻	0.1	Tl	0.1	PM ₁₀	0.2
Rb	0.7	Sc	0.3	Se	0.2	NH₄⁺	0.1	Pr	0.1	Pr	0.1
Li	0.7	PM ₁₀	0.3	P	0.1	Nd	0.1	As	0.1	Pb	0.1
Pr	0.6	Zr	0.3	Pr	0.1	K	0.1	Mn	0.1	Al ₂ O ₃	0.1
K	0.6	La	0.3	Zn	0.1	Ca	0.1	Pb	0.1	Sc	0.1
Zr	0.6	Pr	0.2	Ce	0.1	Al ₂ O ₃	0.1	Se	0.1	NO₃⁻	0.1
P	0.5	Hf	0.2	K	0.1	Pr	0.0	Rb	0.1	Ti	0.1
PM₁₀	0.5	NO₃⁻	0.2	Ti	0.1	Cs	0.0	Fe	0.1	Cs	0.1
Sc	0.4	Nd	0.2	Tl	0.1	Pb	0.0	Sr	0.1	Y	0.1
Hf	0.4	Ce	0.2	Fe	0.1	Hf	0.0	Ti	0.1	K	0.1
Cs	0.4	Sr	0.2	Sr	0.1	La	0.0	Li	0.1	Fe	0.1
V	0.4	Al ₂ O ₃	0.2	Pb	0.1	PM ₁₀	0.03	Ce	0.1	Sr	0.1
NI	0.3	Y	0.1	Cu	0.1	Rb	0.0	Hf	0.1	OC+EC	0.1
Cu	0.3	Fe	0.1	Rb	0.1	Mn	0.0	Y	0.0	Zn	0.1
Tl	0.2	SO₄²⁻	0.1	Al ₂ O ₃	0.1	Ti	0.0	Nd	0.0	Cu	0.0
Se	0.2	V	0.1	Y	0.0	NI	-0.1	Al ₂ O ₃	0.0	SO₄²⁻	0.0
Na	0.2	Ca	0.1	Li	0.0	Ce	-0.1	La	0.0	Ca	0.0
Zn	0.1	Mn	0.1	Zr	0.0	Fe	-0.1	Zn	0.0	As	0.0
Pb	0.1	Cu	0.1	Cs	0.0	Li	-0.1	V	0.0	Mg	0.0
OC+EC	0.1	Ti	0.1	As	0.0	Cu	-0.1	P	0.0	Na	0.0
As	0.1	Na	0.1	Hf	-0.1	P	-0.2	Mg	0.0	Mn	-0.1
NO₃⁻	0.1	Mg	0.0	OC+EC	-0.1	OC+EC	-0.2	NI	0.0	V	-0.1
SO₄²⁻	0.1	NH₄⁺	0.0	Ca	-0.1	Se	-0.3	SO₄²⁻	-0.1	NI	-0.1
NH₄⁺	-0.1	NI	-0.1	Sc	-0.3	Tl	-0.3	Na	-0.2	P	-0.4

Tabla 8.5. Factores identificados mediante el análisis de componentes principales en Onda, mostrando los *factor loadings* para cada especie química y cada factor. En negrita las especies químicas con *factor loading* superiores a 0.5.

Arcillas		Industrial 1		Fondo Regional		A. Marino		Tráfico	
Fe	0.9	Cs	0.9	SO₄²⁻	0.8	Na	0.7	NO₃⁻	0.8
Ti	0.9	Zn	0.8	Ni	0.7	Mg	0.4	NH ₄ ⁺	0.5
Al₂O₃	0.9	As	0.8	V	0.7	As	0.3	OC+EC	0.4
Mn	0.9	Pb	0.8	NH₄⁺	0.7	SO ₄ ²⁻	0.2	Zr	0.3
Sr	0.8	K	0.7	PM₁₀	0.7	Y	0.1	PM ₁₀	0.2
Ca	0.8	Tl	0.7	La	0.4	Zr	0.1	K	0.2
Nd	0.8	Rb	0.7	Na	0.4	Zn	0.1	Sr	0.2
La	0.8	Cd	0.6	Mg	0.4	Ce	0.1	SO ₄ ²⁻	0.2
Y	0.8	Zr	0.5	Cd	0.4	Cs	0.1	Na	0.1
Mg	0.8	Li	0.4	Mn	0.3	Sr	0.1	Rb	0.1
Ce	0.8	Co	0.4	K	0.3	Al ₂ O ₃	0.1	Ca	0.1
Li	0.7	Pr	0.3	Ti	0.3	V	0.1	Cs	0.1
Rb	0.6	Ce	0.3	Fe	0.3	Ti	0.0	Pr	0.1
Pr	0.6	La	0.3	Li	0.3	PM ₁₀	0.0	Mg	0.1
K	0.6	Na	0.2	Rb	0.2	Pb	0.0	Pb	0.1
PM₁₀	0.5	Al ₂ O ₃	0.2	Al ₂ O ₃	0.2	Mn	0.0	Nd	0.1
V	0.5	PM ₁₀	0.2	Co	0.2	Fe	0.0	La	0.1
Zr	0.5	Sr	0.2	Zn	0.2	Ni	0.0	As	0.1
Co	0.4	OC+EC	0.2	OC+EC	0.2	NO ₃ ⁻	0.0	V	0.0
Ni	0.3	Y	0.2	Nd	0.2	NH ₄ ⁺	0.0	Al ₂ O ₃	0.0
SO ₄ ²⁻	0.3	SO ₄ ²⁻	0.2	NO ₃ ⁻	0.2	Nd	-0.1	Ce	0.0
Cs	0.2	Nd	0.2	Pr	0.1	La	-0.1	Fe	0.0
NO ₃ ⁻	0.2	Ti	0.2	Ce	0.1	Rb	-0.1	Mn	0.0
Na	0.2	Fe	0.1	Sr	0.1	K	-0.1	Y	0.0
Zn	0.2	V	0.1	Ca	0.1	Ca	-0.1	Ti	0.0
Tl	0.1	Mg	0.1	Pb	0.0	Co	-0.1	Tl	0.0
As	0.1	NO ₃ ⁻	0.1	Cs	0.0	Pr	-0.1	Zn	0.0
Cd	0.1	Mn	0.0	Zr	0.0	Li	-0.1	Cd	0.0
NH ₄ ⁺	0.1	Ni	0.0	Y	0.0	Tl	-0.3	Li	-0.1
Pb	0.1	NH ₄ ⁺	0.0	As	0.0	Cd	-0.3	Ni	-0.2
OC+EC	0.0	Ca	-0.1	Tl	-0.1	OC+EC	-0.6	Co	-0.2

El factor **industrial 1** está caracterizado por la presencia de K, Zn, As, Rb, Cs, Tl y Pb. De estos elementos, K, Zn y Pb forman parte de la composición habitual de las fritas cerámicas (Taylor y Bull, 1986; Matthes, 1990). El resto de los elementos característicos de este factor (As, Cs, Rb y Tl) se encuentran relacionados con la fabricación de fritas cerámicas. Así, el As está presente como impureza en algunas colemánitas, materias primas utilizadas para la fabricación de fritas (Arslan et al.,

1999; Karagölge et al., 2002). El Cs se encuentra como impureza en la lepidolita ($(K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$; Emsley, 2003), mica litinífera que puede utilizarse como materia prima para la fabricación de fritas para aportar litio (Matthes, 1990). El Tl y el Rb se encuentran como impureza en algunos feldespatos potásicos (Goldschmidt, 1954); además, el Tl está presente como impureza en la galena, mineral de sulfuro de plomo que es la principal fuente de este elemento (Goldschmidt, 1954). Tanto los feldespatos potásicos como algunos óxidos de plomo como minio y litargirio (procedentes de la galena) pueden ser utilizados como materia prima para la fabricación de esmaltes cerámicos (Matthes, 1990, Emsley, 2003). Por tanto, este factor, de acuerdo con la información disponible, se atribuye al uso y fabricación de componentes de esmaltes cerámicos, principalmente la fabricación de fritas cerámicas.

El factor **tráfico** está caracterizado por la presencia de OC+EC y NO_3^- . La combinación de ambas especies químicas indica el origen de este factor: tráfico rodado, ya que los gases de combustión de los vehículos tienen una elevada concentración de materia carbonosa y de NO_x , precursor de NO_3^- .

Tabla 8.6. Especies químicas con *factor loadings* superiores a 0.45 para cada factor y estación.

Factor	Fuente	Estación				Común
		Onda	Vila-real	L'Alcora	Borriana	
F1	Mineral	PM ₁₀ , Al ₂ O ₃ , Ca, K, Mg, Fe, Ti, Li, V, Rb, Sr, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Mn	PM ₁₀ , Al ₂ O ₃ , Ca, K, Mg, Fe, Ti, P, Li, Rb, Sr, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Mn	PM ₁₀ , Al ₂ O ₃ , Ca, K, Mg, Fe, Ti, Li, V, Co, Rb, Sr, Y, Zr, Cs, La, Pr, Nd, Hf, Ti, Mn, Sc	Al ₂ O ₃ , Ca, Fe, Ti, Cl, Li, Co, Rb, Sr, Y, La, Pr, Nd, Mn	PM ₁₀ , Al ₂ O ₃ , Ca, K, Mg, Fe, Ti, Li, Rb, Sr, Y, La, Pr, Nd, Mn
F2	Suelo				Ca, Mg, Fe, Sr, Mn	
F3	Fondo regional	PM ₁₀ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni	PM ₁₀ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni	PM ₁₀ , Na, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni	PM ₁₀ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni	PM ₁₀ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , V, Ni
F4	Industrial 1	K, Zn, As, Rb, Cd, Cs, Tl, Pb	K, Zn, As, Rb, Cs, Tl, Pb	K, Zn, As, Se, Rb, Cd, Cs, Tl, Pb	K, Li, Zn, As, Se, Rb, Cs, Tl, Pb	K, Zn, As, Rb, Cs, Tl, Pb
F5	Industrial 2		Se, Zr, Hf	Ce, Hf, Zr	Zr, Hf	Zr, Hf
F6	Tráfico rodado	OC+EC, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	OC+EC, NO ₃ ⁻ , Cu	OC+EC	OC+EC, NO ₃ ⁻ , Sn	OC+EC, NO ₃ ⁻
F7	Aerosol marino	Na	Na		Na, Mg	Na

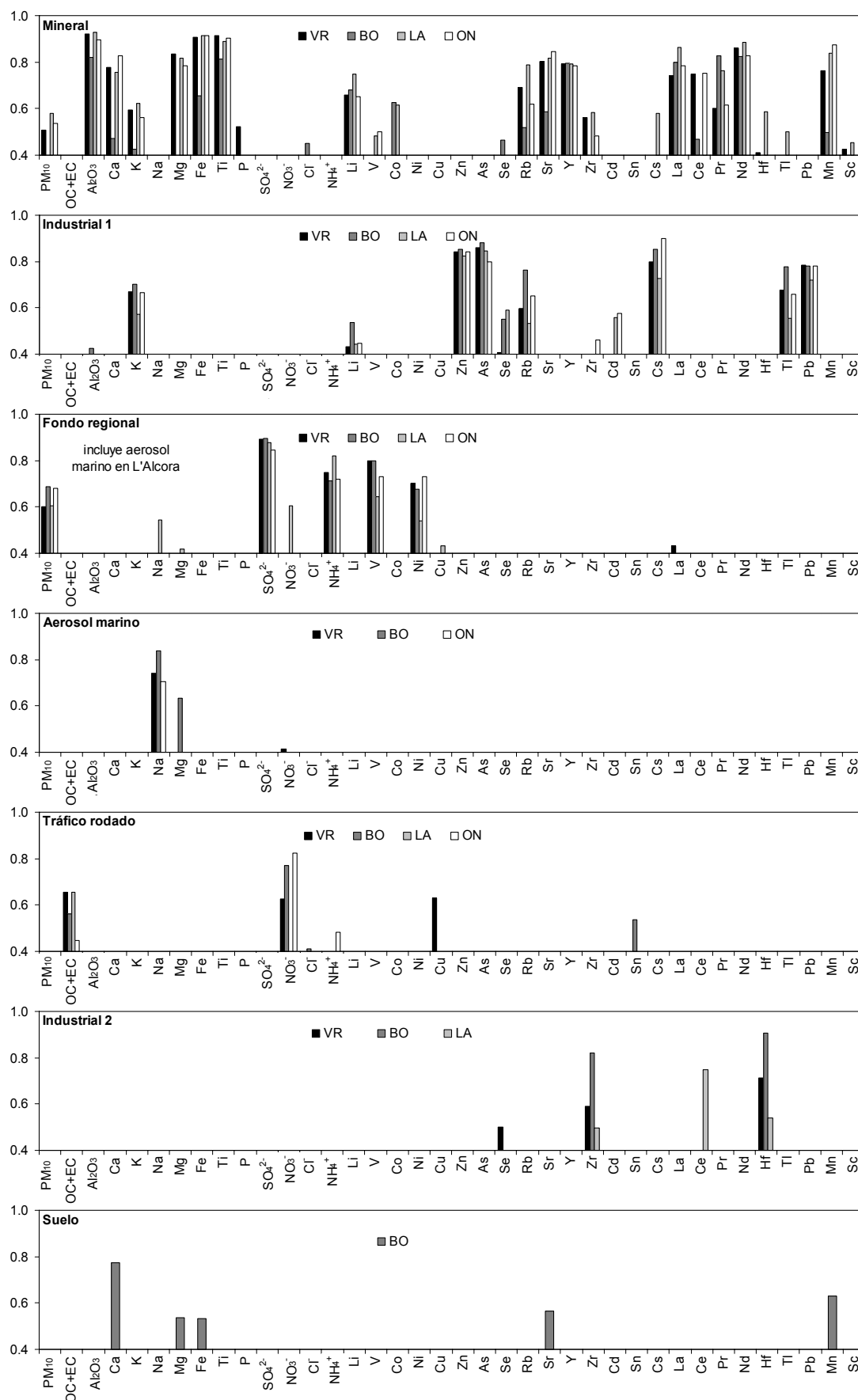


Figura 8.1. Perfiles químicos de las diferentes fuentes identificadas, mostrando los *factor loadings* (superiores a 0.4) para las distintas fuentes y distintas estaciones.

El **aerosol marino** está caracterizado por la presencia de Na. El sodio se considera trazador de las emisiones procedentes de la superficie de mares, lo cual indica la fuente a la que se atribuye dicho factor. El Cl no está incluido en este factor, a pesar de su origen parcialmente marino, porque no se utilizó para el análisis de componentes principales en L'Alcora, Vila-real y Onda (Tabla 8.1) por contemplar posibles errores en algunos de los análisis de dicha especie química.

A pesar de la identificación de estos cinco factores comunes en todas las estaciones, existen algunas diferencias entre estaciones:

- En L'Alcora, Vila-real y Borriana se ha identificado un segundo factor industrial, denominado industrial 2. Dicho factor está caracterizado por la presencia de Zr y Hf y se atribuye a un conjunto de fuentes, emisoras de Zr, dado que éste va siempre acompañado de Hf en todos sus compuestos. Así, el silicato de zirconio (zircón, $ZrSiO_4$) o el óxido de zirconio (badeleyita, ZrO_2) pueden contener hasta un 2 % de Hf (Wedepohl, 1969). Las fuentes a las que se atribuye este factor pueden ser: fabricación o uso de fritas o pigmentos cerámicos con elevado contenido en circonio (Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990), preparación de esmaltes cerámicos con contenido en Zr, fabricación de silicato de circonio micronizado, procesado o manipulación de minerales de circonio o fabricación de gránulo atomizado con adiciones de minerales de circonio. En Onda dicho factor no se ha identificado, pues no se ha tenido en cuenta el Hf para realizar el análisis de componentes principales. No obstante, es posible que la identificación de este factor por el análisis de componentes principales se deba únicamente a la elevada correlación geoquímica entre el Zr y el Hf, a pesar de que el zirconio está asociado con el factor industrial 1. En ese caso, los factores industrial 1 e industrial 2 se podrían englobar en uno solo, atribuido a una misma fuente. No obstante, dado que las fuentes alternativas planteadas para el Zr están relacionadas también con la industria cerámica, englobar ambos factores en uno solo que se atribuya al uso y fabricación de componentes de esmaltes cerámicos se puede considerar completamente válido.
- En Borriana se han diferenciado dos factores minerales, uno asociado a las **arcillas** y otro asociado al **suelo**. El factor asociado a las arcillas está caracterizado por las mismas especies químicas que el factor mineral en el resto de estaciones y por esta razón se le denomina factor mineral también en Borriana en las tablas y figuras. El factor asociado al suelo está caracterizado por Ca, Mg, Fe, Sr y Mn.
- En L'Alcora el factor de aerosol marino y el de fondo regional están agrupados en un solo factor, que por simplicidad se ha denominado de fondo regional, aunque para la interpretación de resultados se tiene en cuenta que engloba también el aerosol marino. Esta asociación se debe a que los trazadores del fondo regional con influencia de la central térmica y la refinería (V y Ni principalmente) son emitidos en la zona costera y

transportados hacia el interior conjuntamente con el aerosol marino (cuyo trazador principal es el Na).

Estos resultados confirman la identificación de los elementos trazadores de las emisiones cerámicas en el área y periodo de estudio (Zr, Zn, Pb, As y Tl), ya que estos elementos están incluidos en los factores industrial 1 e industrial 2, asociados a las actividades industriales específicas de la zona de estudio (fabricación y uso de componentes de esmaltes).

Finalmente, como indicación de la validez del método empleado, se indica la varianza explicada con los factores identificados. Se puede observar que la varianza total explicada está en torno al 75% en todas las estaciones (Tabla 8.7).

Tabla 8.7. Varianza explicada (%) por cada uno de los factores identificados en cada estación y varianza total explicada en cada estación.

Varianza explicada (%)								
	Mineral	Suelo	Fondo regional	Industrial 1	Tráfico rodado	A. Marino	Industrial 2	Total
Vila-real	44	-	9	10	3	5	3	74
Onda	47	-	7	12	4	5	-	75
L'Alcora	49	-	9	7	4	-	4	73
Borriana	7	4	12	43	3	4	6	79

8.2. Cuantificación de fuentes de PM₁₀

8.2.1. Contribución de cada fuente

En la Figura 8.2 se muestra la contribución de cada fuente a la masa total de PM₁₀ para el periodo de estudio, calculada mediante regresión lineal múltiple (Thurston y Spengler, 1985; Pio et al., 1989; Castro, 1997; Harrison et al., 1997).

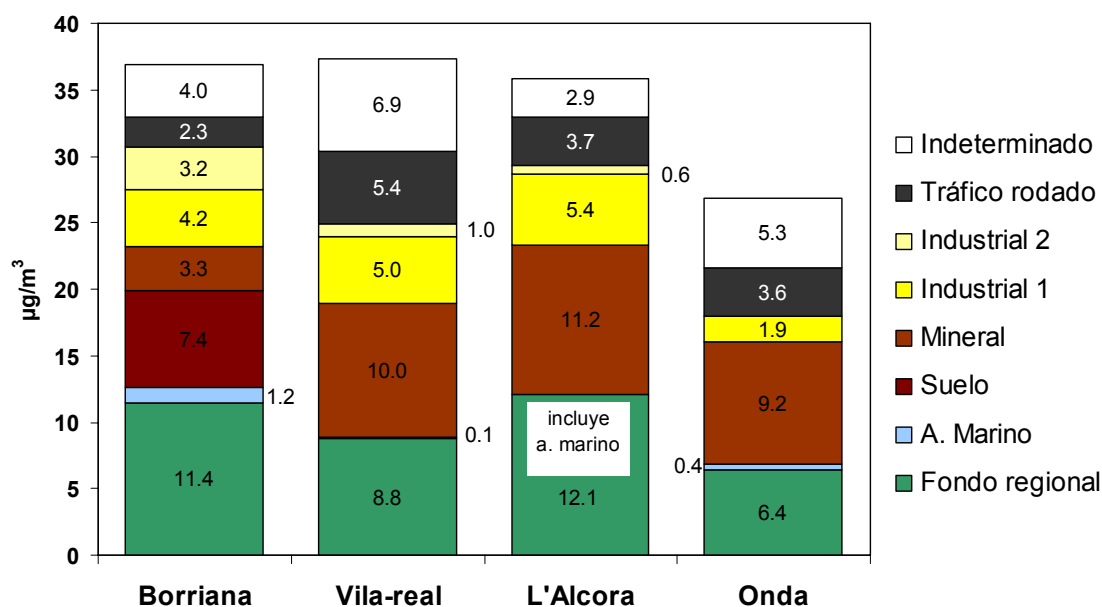


Figura 8.2. Contribución de cada factor a la masa total de PM₁₀ para el periodo de estudio.

La contribución del **fondo regional** varía de una fuente a otra, siendo superior en Borriana y L'Alcora debido a la mayor influencia de las emisiones del complejo industrial costero en estas estaciones. En Borriana, la influencia de estas emisiones es superior al resto de estaciones debido a su proximidad geográfica a este complejo industrial. En L'Alcora, la influencia de las emisiones del complejo industrial costero en el factor de fondo regional se confirma por la inclusión del aerosol marino en este factor. Así, como se ha expuesto, dado que dicho complejo industrial está situado en la costa, sus emisiones son transportadas simultáneamente con el aerosol marino, y por tanto la elevada correlación entre estas especies hace que el análisis de componentes principales identifique estas dos fuentes como un único factor. Esto indica que el factor de fondo regional está claramente influenciado por las emisiones de la central térmica y la refinería. Además, el nitrato (que generalmente está asociado al tráfico) tiene un elevado *factor loading* en el factor de fondo regional en L'Alcora, lo cual implica una mayor contribución a la masa total de PM₁₀ por parte de este factor en esta estación.

La contribución del factor **mineral** es similar en las cuatro estaciones, si se considera la suma de los dos factores minerales en Borriana (el asociado a arcillas y el asociado a suelo). Así, tiene una contribución de entre 9 y 11 µg/m³. Como ya se ha indicado, este factor es la suma de varias fuentes: industria cerámica, transporte de

material pulverulento a granel, extracción de arcilla, resuspensión del suelo e intrusiones de masas de aire africanas.

La contribución del factor **industrial 1** supone un incremento en los niveles de PM_{10} de 4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las estaciones urbanas y de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la estación de fondo suburbano. El factor **industrial 2** contribuye en 1-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las estaciones urbanas. Como se ha indicado, estos factores están asociados al uso y fabricación de componentes de esmaltes cerámicos.

La contribución del **tráfico rodado** es superior en Vila-real que en el resto de estaciones debido al mayor tamaño de esta ciudad. En L'Alcora, la contribución de este factor puede estar infravalorada debido a que el nitrato (típicamente asociado al tráfico) está incluido en el factor de fondo regional.

Finalmente, la contribución del **aerosol marino** a la masa total de PM_{10} es relativamente reducida, siendo, como cabía esperar, ligeramente superior en Borriana (estación a menor distancia a la costa) que en el resto de estaciones.

8.2.2. Evolución de la contribución de cada fuente

La evolución de la contribución de cada fuente a lo largo del periodo de estudio (2002-2005) se ha evaluado realizando la comparación del aporte de cada fuente en 2002-2004 y en 2005. Se observa que la mayoría de las fuentes no varían significativamente (Figura 8.3), lo cual indica que no ha habido cambios en estas fuentes durante el periodo de estudio.

Cabe resaltar que la contribución de la **materia mineral** no ha variado a lo largo del periodo de estudio. Ello se debe a 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), como se explica con más detalle en el capítulo 9. Además, las medidas correctoras para reducir las emisiones difusas de materia mineral, generadas también por la industria cerámica, todavía no se han implantado en un porcentaje significativo de instalaciones, por lo que estas emisiones no han variado de forma notable durante el periodo de estudio.

Sin embargo, la contribución de la fuente **industrial 1** se ha reducido notablemente en todas las estaciones. En la estación de Onda la contribución de la fuente industrial 1 ha descendido de 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2002-2004 a 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2005. En las estaciones urbanas, la contribución de dicha fuente en 2002-2004 fue de 6-7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en 2005 sólo alcanzó 1.2-1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en L'Alcora y Vila-real. No obstante, la contribución de dicha fuente en Borriana en 2005 es aún relativamente importante, suponiendo 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Si se analiza la evolución de la contribución de cada fuente a la masa total de PM_{10} diaria, se puede observar que la reducción de la fuente industrial 1 tuvo lugar a partir de principios de 2004 (Figura 8.4), coincidiendo con la implantación de sistemas de depuración en los hornos de fabricación de fritas cerámicas, como se explica con más detalle en el capítulo 9. Esta reducción en la contribución de la fuente industrial 1

coincide con la reducción de niveles de As, Zn y Pb que se ha descrito en el capítulo anterior, ya que estos elementos son trazadores de esta fuente de emisión.

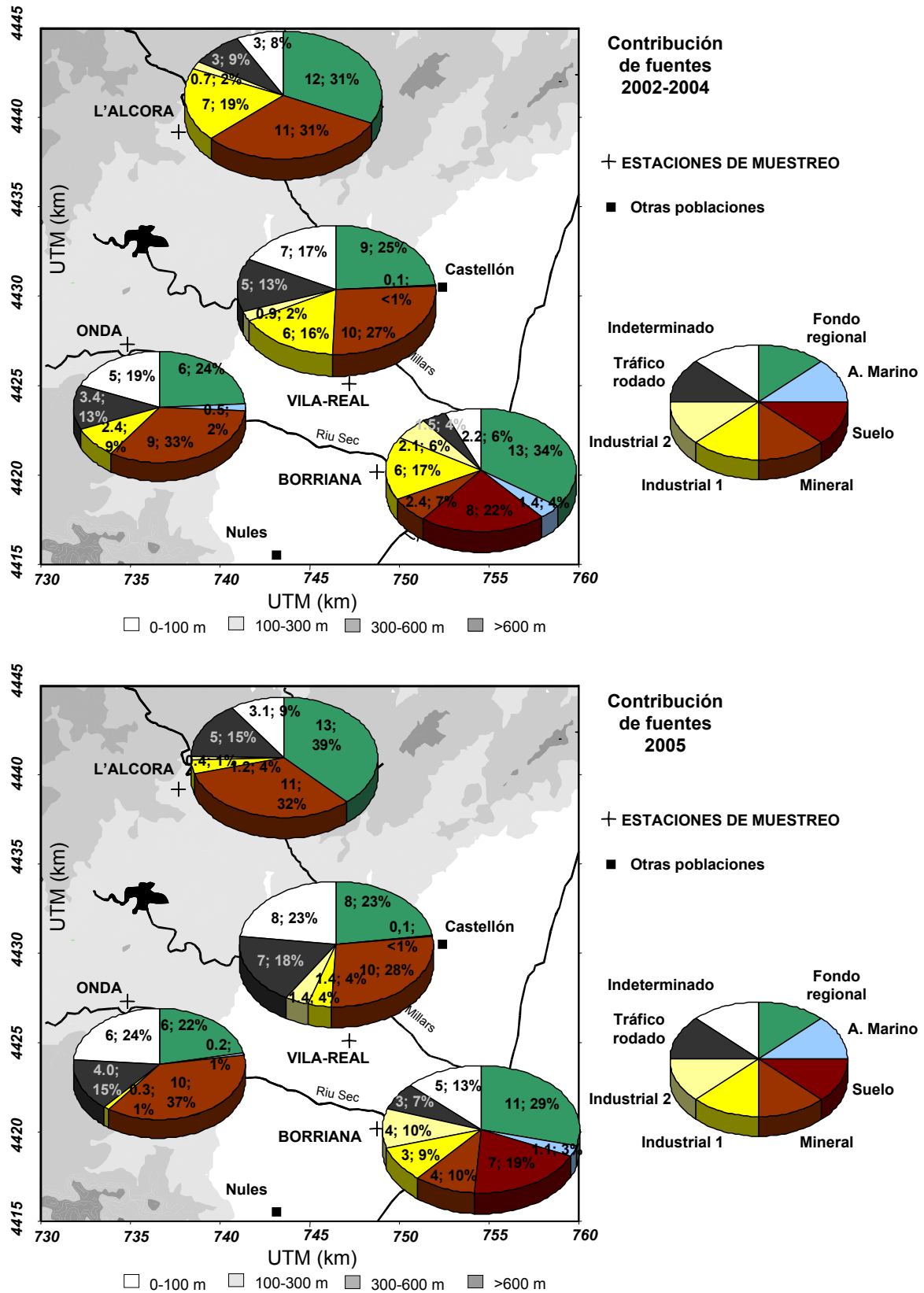


Figura 8.3. Contribución de fuentes en 2002-2004 y en 2005 en L'Alcora, Onda, Vila-real y Borriana.

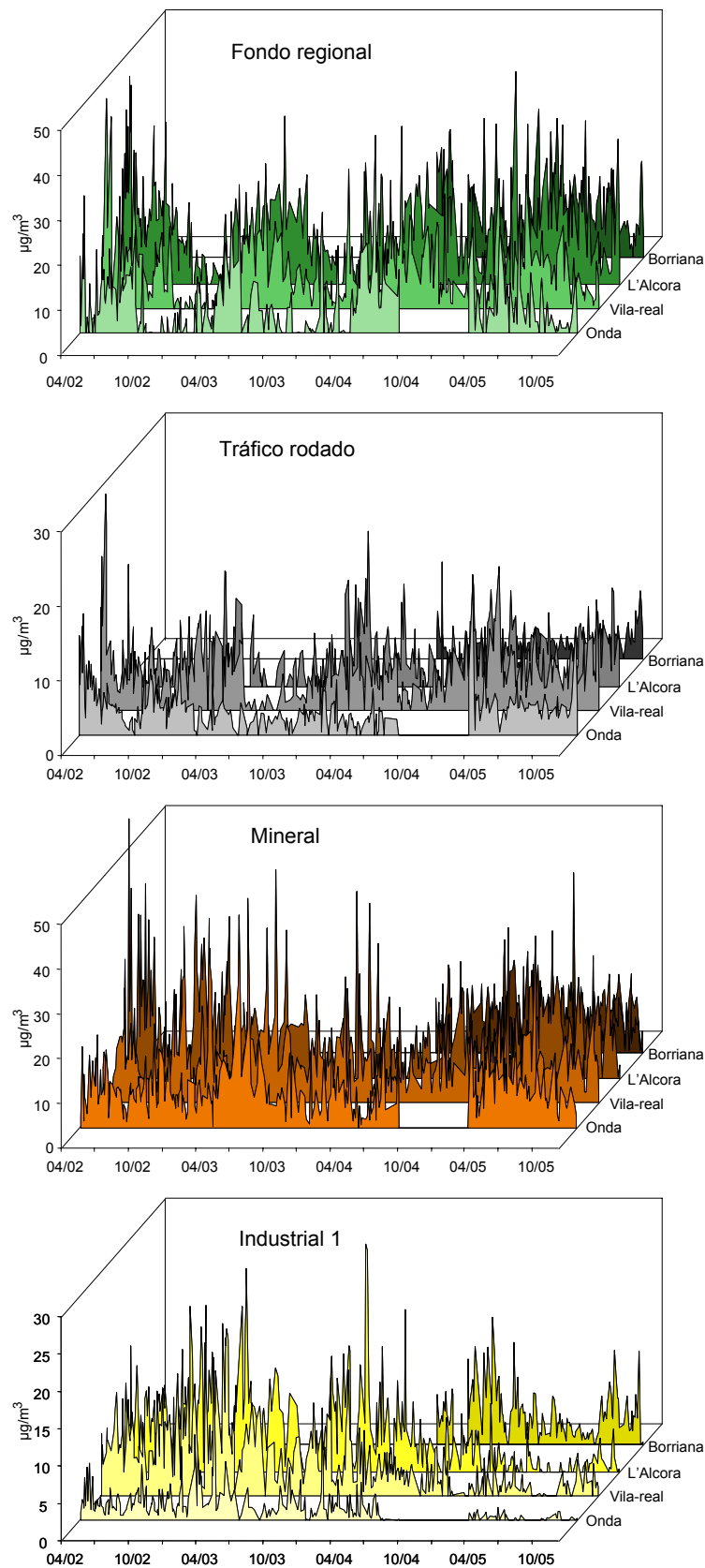


Figura 8.4. Contribución diaria de las fuentes industrial 1, mineral (incluye suelo en el caso de Borriana), fondo regional y tráfico rodado a lo largo del periodo de estudio en L'Alcora, Onda, Vila-real y Borriana.

8.2.3. Variación estacional de la contribución de cada fuente

En cuanto a la variación estacional, la más marcada es la variación de la contribución del **fondo regional**, con máximos en verano y mínimos en invierno (Figura 8.4). Dicha variación coincide con la que muestran los niveles de SO_4^{2-} , V y Ni, trazadores de esta fuente. Así, como se ha indicado en el capítulo 7, en verano la conversión de SO_2 a sulfato es más rápida debido a que se favorece la oxidación fotoquímica (Hidy, 1994). Querol et al. (1999) determinaron que la velocidad de conversión de SO_2 a H_2SO_4 en la zona de estudio es de un 6% de SO_2 por hora en verano, mientras que en invierno es inferior al 1%. Además las condiciones de dispersión estivales favorecen el transporte de contaminantes en la cuenca de estudio. Asimismo, la brisa marina más frecuente en verano favorece el transporte desde la costa (donde está situado un polígono industrial que ejerce gran influencia sobre los niveles de fondo regional como ya se ha explicado). Por todo ello, el aporte regional es superior en verano que en invierno.

La contribución del **tráfico rodado** también muestra una variación estacional clara, inversa a la anteriormente descrita. Así, muestra máximos en invierno y mínimos en verano (Figura 8.4). Dada la naturaleza de esta fuente, su emisión se puede considerar relativamente constante a lo largo del año, no obstante, las condiciones meteorológicas en verano favorecen la dispersión de contaminantes y por tanto la concentración en aire ambiente de dichos contaminantes se reduce. Por el contrario, en invierno, las condiciones atmosféricas dificultan la dispersión de contaminantes, quedando éstos concentrados en las cercanías de los focos emisores, lo cual queda reflejado en la mayor contribución de esta fuente en invierno. Además, como se ha indicado en el capítulo 7, el NH_4NO_3 no es estable a temperaturas superiores a 20-25°C, por lo que en verano se volatiliza formando HNO_3 y NH_3 , ambas especies gaseosas (Warneck, 1988; EPA, 1996; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999). Sin embargo, en invierno el NH_4NO_3 sí que es estable, por lo que contribuye a incrementar la masa de PM_{10} (Stelson et al., 1979, Mészáros y Horváth, 1984).

El resto de fuentes no muestran variaciones estacionales definidas. Así, la contribución de la materia mineral varía aleatoriamente a lo largo del año, tal como se observaba ya para sus principales componentes (explicado en el capítulo 7).

8.3. Contribución de fuentes para cada especie química

El estudio de la contribución de fuentes a los niveles de las distintas especies químicas analizadas en PM₁₀ tiene una doble aplicación, a saber:

- Conocer el aporte de cada fuente a los niveles de cada especie química, identificando así las principales fuentes para los elementos que se encuentran en concentraciones superiores a las registradas en otras zonas de España.
- Identificar las especies químicas con un porcentaje de indeterminado relativamente elevado, lo cual indica la existencia de otras fuentes que aportan dicha especie química y que no han sido consideradas con el método utilizado.

Los resultados del análisis de contribución de fuentes para los elementos y especies considerados se encuentran resumidos en la Tabla 8.8 y Tabla 8.9 y en la Figura 8.5. Dicha figura muestra 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 obstante, la contribución de la fuente industrial 1 a los niveles de Tl no es tan elevada, siendo éste aportado en menor medida por otras fuentes. Esta diferencia explica que los niveles de Tl a lo largo del periodo de estudio no experimenten un descenso tan acusado como los niveles de As, Pb y Zn (como se observa en la Figura 7.16 del capítulo anterior). Así, estos últimos elementos son emitidos principalmente por los hornos de fusión para la fabricación de fritas, en los que se han aplicado sistemas de depuración a lo largo del periodo de estudio, reduciendo así su emisión, como se explica con más detalle en el capítulo 9. Sin embargo, el Tl procede también de otras fuentes que no han reducido sus emisiones a lo largo del periodo de estudio, y por tanto sólo se ha reducido la contribución de la fuente industrial 1, resultando en un descenso de los niveles menos pronunciado.

Cabe destacar que la relativamente elevada contribución del aerosol marino a los niveles de As en Onda se debe probablemente a que el As presente en Onda procede de instalaciones situadas entre esta localidad y la costa. Por ello el As es transportado simultáneamente con el aerosol marino y el análisis de componentes principales agrupa el As con el aerosol marino, aunque el dicho elemento no proceda de las emisiones de la superficie del mar.

Por otra parte, la contribución de fuentes para el Zr, que en el capítulo anterior se definió como trazador de las emisiones de la industria cerámica en el periodo y área de estudio, muestra que éste es aportado por distintas fuentes, la mayoría relacionadas con la industria cerámica. Además, varía la contribución de cada una de ellas dependiendo de la estación de que se trate (Figura 8.5). Así, en L'Alcora, Vila-real y Onda la fuente más significativa es la mineral, con casi un 50%, seguida de la industrial 1 y en el caso de L'Alcora y Vila-real de la industrial 2. Sin embargo, en Borriana, la fuente que contribuye en mayor medida a aumentar los niveles de Zr es la industrial 2, con algo más del 50%, seguida de la mineral.

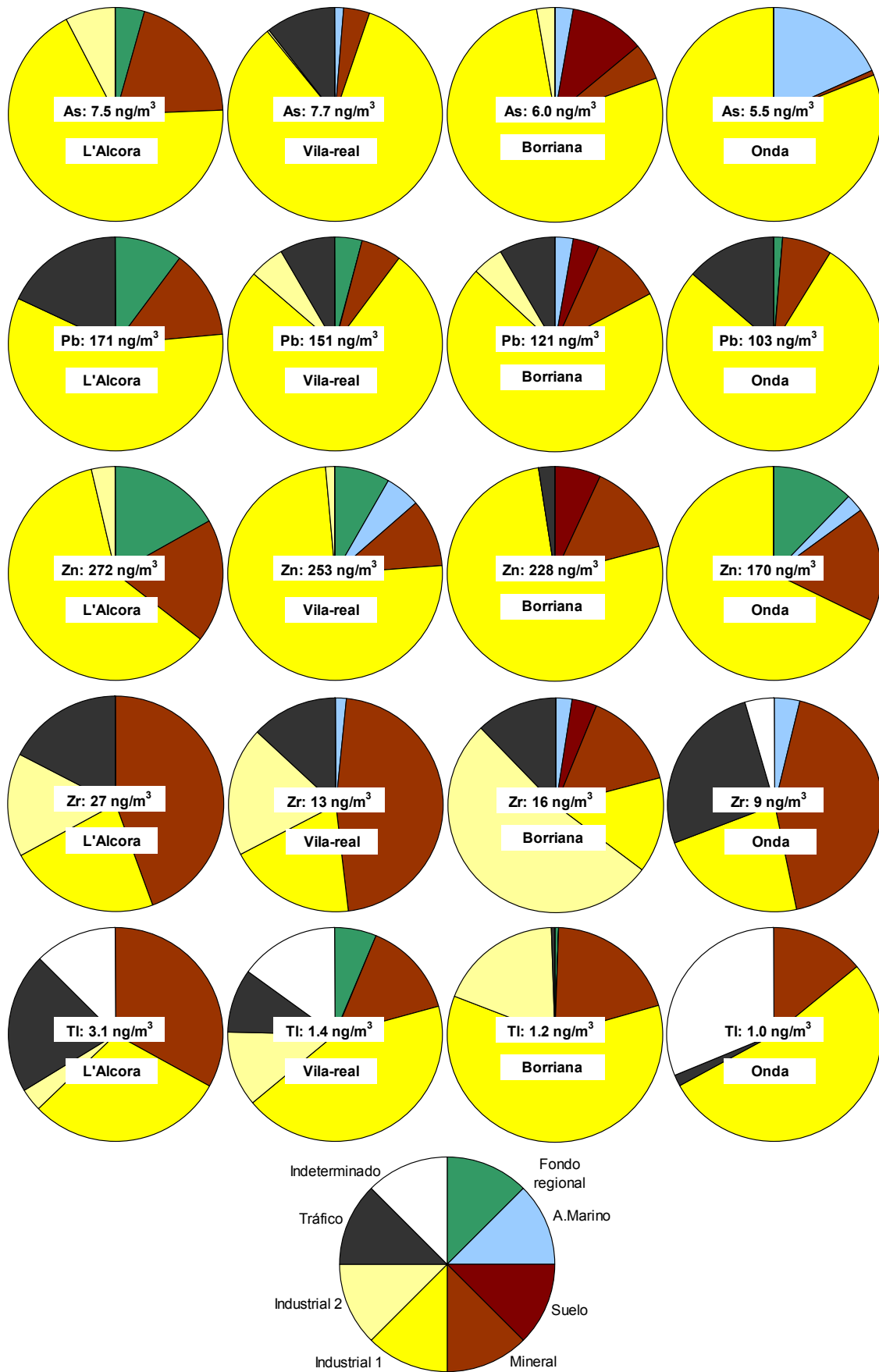


Figura 8.5. Contribución de cada fuente a la masa total de As, Pb, Zn, Zr y Tl para el periodo de estudio.

Con respecto al resto de los componentes, algunos de ellos son emitidos por una sola fuente principalmente, como en el caso de Ca, Al₂O₃, Mg, Fe, Ti, Co, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Mn y Sc, esencialmente aportados por la fuente mineral, en comparación con las bajas contribuciones del resto de fuentes a los niveles de estas especies químicas (Tabla 8.8 y Tabla 8.9). Otro grupo de especies químicas emitidas principalmente por una única fuente es el SO₄²⁻, V y Ni, procedentes del fondo regional, con influencia de la central térmica y la refinería (Tabla 8.8 y Tabla 8.9). Por otra parte, K, Li, Cr, Se, Rb Cs y Ba son aportados principalmente por dos fuentes: mineral e industrial 1. Sin embargo, algunas especies químicas son emitidas por distintos focos como así lo indica su contribución de fuentes.

Finalmente, algunas especies químicas (Na, OC+EC, P, Cl, Cu, Sn, Ba, Bi, U) presentan una proporción muy elevada de indeterminado (Tabla 8.8 y Tabla 8.9).

Tabla 8.8. Rango de contribución en tanto por % de cada fuente a los niveles de las distintas especies químicas mayoritarias en las cuatro estaciones de la zona cerámica. En negrita las contribuciones superiores al 60% y al 35% en el caso del indeterminado.

%	Mineral		Industrial 1		Fondo regional		Industrial 2		Aerosol marino		Tráfico rodado		Indeterminado	
	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx
OC+EC	3	19	11	18	<1	9	2	12	<1	<1	30	35	17	51
Al ₂ O ₃	64	84	10	24	1	10	2	4	<1	1	<1	5	<1	5
Ca	48	81	<1	5	<1	12	<1	3	<1	2	9	22	4	27
K	43	44	32	37	4	15	2	6	<1	1	2	14	<1	4
Na	1	18	<1	9	16	55*	<1	5	19	51	<1	5	20	43
Mg	50	64	<1	6	12	27	<1	2	8	24	<1	5	8	16
Fe	67	80	6	14	6	13	1	5	<1	1	1	8	<1	<1
Ti	63	81	5	23	6	12	<1	3	<1	2	<1	9	<1	1
P	33	52	11	26	12	26	<1	1	<1	<1	<1	19	<1	39
SO ₄ ²⁻	5	25	<1	8	45	75	<1	7	2	13	<1	13	<1	26
NO ₃ ⁻	<1	15	<1	7	2	61	1	12	<1	14	4	92	<1	<1
Cl ⁻	<1	34	20	36	<1	<1	2	8	4	19	15	33	<1	46
NH ₄ ⁺	<1	3	<1	<1	49	96	2	10	<1	<1	<1	51	<1	<1

*el máximo es 24% si se excluye L'Alcora, que engloba el aerosol marino dentro del factor de fondo regional.

Tabla 8.9. Rango de contribución en tanto por % de cada fuente a los niveles de los elementos traza en las cuatro estaciones de la zona cerámica. En negrita las contribuciones superiores al 60% y al 35% en el caso del indeterminado.

%	Mineral		Industrial 1		Fondo regional		Industrial 2		Aerosol marino		Tráfico rodado		Indeterminado	
	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx
Li	46	59	25	32	<1	15	2	10	<1	<1	<1	12	<1	3
Sc	42	68	<1	32	<1	19	<1	10	<1	15	<1	14	<1	17
V	20	46	<1	9	48	70	<1	<1	1	10	<1	2	<1	<1
Cr	30	45	6	36	16	22	<1	5	<1	<1	<1	25	<1	31
Mn	56	77	1	9	13	26	<1	5	<1	5	<1	10	<1	5
Co	35	52	11	31	19	23	<1	2	<1	2	<1	14	<1	25
Ni	12	40	<1	11	58	67	<1	<1	<1	1	<1	19	<1	<1
Cu	22	53	8	21	1	39	<1	3	<1	<1	10	56	<1	40
Zn	10	21	61	77	<1	17	<1	4	<1	5	<1	2	<1	<1
As	1	20	68	84	<1	5	<1	7	1	18	<1	11	<1	<1
Se	19	33	35	46	<1	18	2	23	<1	<1	<1	26	<1	18
Rb	42	59	31	46	<1	10	3	9	<1	<1	1	11	<1	1
Sr	59	69	8	11	2	18	1	7	2	12	2	12	<1	8
Y	70	87	<1	15	<1	9	3	6	<1	2	<1	21	<1	<1
Zr	18	46	14	23	<1	<1	15	53	2	4	12	27	<1	4
Cd	<1	33	<1	60	6	35	2	29	<1	24	<1	32	<1	<1
Sn	2	30	15	38	<1	14	<1	17	<1	<1	3	33	<1	79
Cs	23	47	48	62	<1	<1	3	9	<1	2	<1	13	<1	<1
Ba	21	64	23	36	<1	21	<1	12	2	40	<1	4	<1	48
La	57	68	12	22	13	25	3	6	<1	<1	<1	2	<1	<1
Ce	20	80	3	13	<1	6	9	77	<1	30	<1	1	<1	<1
Pr	61	69	14	23	1	8	4	9	<1	1	<1	11	<1	11
Nd	67	76	9	23	<1	10	4	8	<1	1	<1	6	<1	<1
Hf	16	47	10	20	<1	6	17	62	<1	1	5	28	<1	8
Tl	14	33	30	60	<1	6	3	19	<1	<1	1	21	<1	31
Pb	6	15	58	77	<1	10	<1	5	<1	3	8	18	<1	<1
Bi	3	17	<1	13	12	58	<1	19	<1	<1	<1	30	<1	58
Th	27	71	7	29	<1	<1	12	26	<1	2	<1	16	<1	27
U	<1	54	22	44	<1	2	2	38	<1	<1	<1	10	<1	66

En el caso de P, Cl, Cu, Sn, Ba, Bi y U esto se puede deber a que estos elementos no se han considerado en algunas o todas las estaciones para realizar el análisis de fuentes principales, de modo que aunque sea posible calcular la contribución de fuentes para estos elementos, los resultados obtenidos se han de considerar meramente orientativos. En los otros casos, el elevado porcentaje de indeterminado se puede deber a la existencia de fuentes que no han sido identificadas por el PCA. En el caso de OC+EC y P, el elevado porcentaje de masa indeterminada se puede atribuir a que estas especies químicas pueden ser emitidas por combustión de biomasa (principalmente quema de residuos de poda de cultivos de árboles frutales). Dicha fuente fue identificada por Rodríguez et al. (2004) en 1999 para el área de estudio, aunque no ha sido identificada en el presente trabajo. Probablemente esta fuente no ha sido identificada debido a que no tiene una influencia significativa sobre la varianza de los niveles de PM_{10} , de modo que el método utilizado para la contribución de fuentes no tiene la sensibilidad suficiente para detectar dicha fuente.

8.4. Comparación entre la contribución de fuentes y el balance de masa sencillo

Con el fin de evaluar la fiabilidad del método de contribución de fuentes, se ha realizado una comparación de los resultados obtenidos a partir del análisis de componentes principales (PCA) junto con la regresión lineal múltiple (MLRA) y los resultados procedentes de un balance de masa simple (suma de las concentraciones de algunos componentes en distintos grupos según su afinidad: mineral, materia orgánica y carbono elemental, compuestos inorgánicos secundarios, aerosol marino y elementos traza), tal como se ha hecho en el capítulo 7 del presente trabajo.

Las especies químicas incluidas en el grupo mineral son: CO_3^{2-} , SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, K, Mg, Fe, Ti y P. Como se ha indicado en el capítulo 3 de descripción de la metodología, la concentración de SiO_2 en aire ambiente se ha calculado como la concentración de Al_2O_3 multiplicada por tres (basándose en resultados experimentales del grupo de trabajo y de Dulac et al., 1992 y Molinaroli et al., 1993); sin embargo para calcular la concentración de SiO_2 aportada por la fuente industrial 1, se ha multiplicado la concentración de Al_2O_3 por diez, ya que es la proporción habitual en la que se encuentran estos óxidos en las fritas cerámicas (Matthes, 1990).

Se han observado ciertas diferencias aparentes. Por ejemplo, en Vila-real la suma de los componentes crustales (CO_3^{2-} , SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, K, Mg, Fe, Ti y P) supone $14.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el PCA+MLRA estima que la contribución de la fuente mineral a la masa total de PM_{10} es de $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No obstante, estos resultados son coherentes, ya que el resto de fuentes identificadas por el PCA (principalmente la fuente industrial 1 y el tráfico rodado) también contribuyen a incrementar los niveles de componentes crustales, de modo que la suma total es similar (Tabla 8.10).

En L'Alcora, la suma de los componentes crustales supone $16.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el PCA+MLRA estima que la contribución de la fuente mineral es de $11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De nuevo en este caso los resultados son coherentes, ya que el resto de fuentes identificadas por el PCA también contribuyen a aumentar los niveles de componentes crustales, de modo que la suma total es similar (Tabla 8.11). Cabe destacar que la contribución de la fuente mineral calculada mediante PCA+MLRA ($11.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) difiere ligeramente de la calculada mediante la suma de la contribución de cada componente cristal según la regresión lineal múltiple para cada especie química ($10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Dicha diferencia puede tener su causa en que las concentraciones en aire ambiente de SiO_2 y de CO_3^{2-} se calculan de manera indirecta a partir de otras especies químicas (Al_2O_3 , Ca y Mg), por lo que no han sido consideradas para realizar el PCA, por ello la contribución a estas especies químicas también se ha calculado a partir de la contribución de Al_2O_3 , Ca y Mg, lo cual conlleva estas diferencias en los resultados.

Tabla 8.10. Balance de masas de componentes crustales en Vila-real. Comparación de los resultados obtenidos mediante PCA+MLRA y mediante balance de masa simple.

Fuente	PCA+MLRA						Media medida 2002-2005
	Mineral	Industrial 1	Fondo regional	Aerosol marino	Tráfico rodado	Industrial 2	
Contribución fuente	10.0	5.0	8.8	0.1	5.4	1.0	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$							
CO_3^{2-}	1.9	0.1	<0.003	0.1	0.6	<0.002	3.3
SiO_2	4.8	1.9	0.06	0.1	0.002	0.210	5.7
Al_2O_3	1.6	0.2	0.02	0.03	0.001	0.070	1.9
Ca	1.0	0.1	<0.003	0.04	0.4	<0.002	1.8
K	0.3	0.3	0.03	0.01	0.1	0.015	0.7
Mg	0.2	<0.003	0.03	0.03	<0.001	<0.002	0.2
Fe	0.4	<0.003	0.03	<0.03	0.036	0.017	0.5
Ti	0.042	0.003	0.003	<0.03	0.002	0.002	0.05
P	0.012	0.007	0.003	<0.03	<0.001	<0.002	0.03
Subtotal	10.2	2.7	0.2	0.3	1.1	0.3	
TOTAL	14.7						14.2

Tabla 8.11. Balance de masas de componentes crustales en L'Alcora. Comparación de los resultados obtenidos mediante PCA+MLRA y mediante balance de masa simple.

Fuente	PCA+MLRA					Media medida 2002-2005
	Mineral	Fondo regional + A. Marino	Industrial 1	Tráfico rodado	Industrial 2	
Contribución fuente	11.2	12.1	5.4	3.7	0.6	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$						
CO_3^{2-}	1.5	0.5	0.13	0.4	0.10	3.2
SiO_2	5.4	0.6	3.2	0.4	0.16	7.4
Al_2O_3	1.8	0.2	0.3	0.13	0.05	2.5
Ca	0.8	0.2	0.07	0.3	0.06	1.7
K	0.35	0.12	0.26	0.01	0.02	0.8
Mg	0.12	0.06	0.01	<0.0001	0.005	0.23
Fe	0.44	0.07	0.08	0.05	0.006	0.7
Ti	0.04	0.007	0.007	0.005	<0.0001	0.06
P	0.011	0.006	0.003	0.0001	0.0001	0.023
Subtotal	10.5	1.7	4.0	1.3	0.4	
TOTAL	17.9					16.6

En Onda, la suma de los componentes crustales supone $9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, similar a la contribución de la fuente mineral calculada mediante PCA+MLRA ($9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En este caso la diferencia entre la contribución de la fuente mineral calculada mediante PCA+MLRA ($9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y la calculada mediante la suma de la contribución de cada componente crustal según la regresión lineal múltiple para cada especie química ($6.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es relativamente elevada (Tabla 8.12). La causa de dicha diferencia es la explicada para L'Alcora (concentraciones en aire ambiente de SiO_2 y de CO_3^{2-} calculadas de manera indirecta a partir de otras especies químicas).

Tabla 8.12. Balance de masas de componentes crustales en Onda. Comparación de los resultados obtenidos mediante PCA+MLRA y mediante balance de masa simple.

Fuente	PCA+MLRA					Media medida 2002-2005
	Mineral	Industrial 1	Fondo regional	Aerosol marino	Tráfico rodado	
Contribución fuente	9.2	1.9	6.4	0.4	3.6	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$						
CO_3^{2-}	1.2	<0.002	0.11	0.03	0.16	2.8
SiO_2	2.9	1.3	0.39	0.03	0.010	3.7
Al_2O_3	1.0	0.1	0.13	0.01	0.003	1.2
Ca	0.6	<0.002	0.03	<0.001	0.10	1.0
K	0.22	0.16	0.05	<0.001	0.07	0.5
Mg	0.11	<0.002	0.03	0.02	0.008	0.18
Fe	0.3	0.02	0.04	0.002	0.003	0.3
Ti	0.027	0.002	0.004	0.001	<0.003	0.03
P	0.007	0.002	0.003	<0.001	<0.003	0.02
Subtotal	6.4	1.6	0.8	0.1	0.4	
TOTAL			9.3			9.0

En el caso de Borriana se han de tener en cuenta las dos fuentes de materia mineral, la identificada como mineral o arcillas y la identificada como suelo. En esta estación la suma de los componentes crustales (CO_3^{2-} , SiO_2 , Al_2O_3 , Ca, K, Mg, Fe, Ti y P) supone $13.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el PCA+MLRA estima que la contribución de la fuente mineral junto con el suelo es de $10.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo el resto de materia mineral aportada por otras fuentes. Cabe destacar que la suma del aporte de las especies químicas crustales para la fuente mineral ($4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es superior a la contribución total de esta fuente ($3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual indica que posiblemente el modelo infravalora la contribución de la fuente mineral. Sin embargo, la suma del aporte de las especies químicas crustales para la fuente suelo ($4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es inferior a la contribución total de esta fuente ($7.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual indica que es posible que el modelo sobrevalore la contribución de la fuente suelo.

Además, destaca la contribución de los componentes crustales en la fuente industrial 1 en Borriana en comparación con el resto de estaciones. Como indicador se toma el ratio entre la concentración de Al_2O_3 aportada por la fuente industrial 1 y la concentración de algunos elementos característicos de las fritas aportada por la fuente industrial 1. Así, mientras que en el resto de estaciones el ratio $\text{Al}_2\text{O}_3(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{As}(\text{ng}/\text{m}^3)$ es de 0.02 a 0.06, en Borriana es de 0.1. De igual modo en L'Alcora, Vila-real y Onda el ratio $\text{Al}_2\text{O}_3(\mu\text{g}/\text{m}^3)/\text{Cs}(\text{ng}/\text{m}^3)$ es de 0.7-1.1, mientras que en Borriana es de 2.4. Ello indica que la fuente industrial 1 en Borriana tiene una contribución mineral considerable, quizá debido a que las emisiones de materia mineral y las procedentes de fabricación de fritas son transportadas simultáneamente, de modo que existe una correlación relativamente elevada entre los distintos componentes y el PCA no distingue completamente las fuentes.

A pesar de las consideraciones hechas, los resultados obtenidos para Vila-real, L'Alcora y Borriana son coherentes, pues la suma del aporte de las especies químicas crustales procedentes de la fuente mineral (mineral+suelo en Borriana) es similar en las tres estaciones: $10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Vila-real, $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en L'Alcora y 9.1 en Borriana.

Tabla 8.13. Balance de masas de componentes crustales en Borriana. Comparación de los resultados obtenidos mediante PCA+MLRA y mediante balance de masa simple.

Fuente	PCA+MLRA							Media medida 2002-2005
	Industrial 1	Fondo regional	Mineral	Industrial 2	A. Marino	Suelo	Tráfico rodado	
Contribución fuente	4.2	11.4	3.3	3.2	1.2	7.4	2.3	
$\mu\text{g}/\text{m}^3$								
CO_3^{2-}	0.05	<0.004	0.47	0.06	0.14	1.25	0.169	2.3
SiO_2	5.2	0.3	2.8	0.2	0.013	1.5	<0.001	6.6
Al_2O_3	0.5	0.10	0.9	0.05	0.004	0.5	<0.001	2.2
Ca	0.03	<0.004	0.26	0.03	<0.001	0.70	0.11	1.2
K	0.24	0.05	0.12	0.04	<0.001	0.16	0.05	0.7
Mg	<0.004	0.04	0.03	0.003	0.05	0.08	<0.001	0.2
Fe	0.07	0.05	0.13	0.024	<0.001	0.17	0.007	0.4
Ti	0.013	0.005	0.025	0.002	0.001	0.011	<0.001	0.06
P	0.004	0.004	0.011	<0.002	<0.001	0.003	0.005	0.02
Subtotal	6.2	0.6	4.8	0.4	0.2	4.3	0.3	
TOTAL	16.7							13.8

Evaluando el conjunto de resultados de este apartado, se observa que la fuente industrial 1 aporta un porcentaje considerable de la masa total de materia crustal, lo cual implica una contribución de la fuente industrial 1 relativamente elevada, que podría estar sobrevalorada. Dicha hipótesis de sobrevaloración de la contribución de la fuente industrial 1 se ha planteado teniendo en cuenta la siguiente consideración: la

disminución de la contribución de la fuente industrial 1 (Figura 8.4) tiene un impacto claro sobre la concentración de los elementos característicos de dicha fuente (As, Pb y Zn, entre otros), que se ha reducido notablemente a lo largo del periodo de estudio como se ha indicado en el capítulo 7. Sin embargo, dicha disminución no se ve reflejada en los niveles de materia crustal (que no muestran una tendencia definida a lo largo del periodo de estudio), como sucedería en caso de que la fuente industrial 1 aportara una cantidad considerable de materia crustal.

Por ello, se puede decir que probablemente el modelo utilizado (PCA+MLRA) sobrevalora la fracción crustal que aporta la fuente industrial 1 en detrimento de la contribución de la fuente mineral.

No obstante, sería necesario realizar el cálculo de la contribución de fuentes mediante otros modelos, como por ejemplo *Positive Matrix Factorization* (PMF) o *Chemical Mass Balance* (CMB), con el fin de comparar la contribución de la fuente industrial 1 obtenida con cada uno de los modelos. Además, para la aplicación del CMB es necesario disponer de los perfiles químicos completos de todas las fuentes, por lo que sería necesario realizar análisis químicos de las emisiones más características existentes en la zona. Una vez conocido el perfil químico medio de la fuente industrial 1, se podrían también comparar los ratios Al_2O_3/As , Al_2O_3/Pb , Al_2O_3/Cs calculados a partir de las contribuciones de estas especies químicas a la fuente industrial 1 con los ratios calculados a partir de la concentración de estas especies químicas en las emisiones de la fuente industrial 1. Si los ratios obtenidos a partir de las contribuciones calculadas por el PCA+MLRA fueran superiores a los ratios en las emisiones de la fuente industrial 1, ello indicaría que el modelo utilizado asigna más Al_2O_3 a la fuente industrial 1 de lo que realmente puede aportar dicha fuente.

Capítulo 9

EMISIÓN SECTORIAL. RELACIÓN CON LA CALIDAD DE AIRE

9. EMISIÓN SECTORIAL. RELACIÓN CON LA CALIDAD DE AIRE

9.1. Estimación de la emisión sectorial

Dada la relevancia de la industria cerámica en la zona de estudio, se ha llevado a cabo un estudio de la emisión total de material particulado procedente de las instalaciones cerámicas y afines en dicha zona a lo largo del periodo 2000-2006, que se ha denominado emisión sectorial. Así, en este capítulo, el término emisión sectorial engloba las emisiones atmosféricas procedentes del conjunto de instalaciones de fabricación de gránulo atomizado, baldosas y fritas cerámicas durante el periodo 2000-2006. Para ello, tal como se indica en el capítulo 3, de descripción de la metodología, se ha tomado como base:

- La producción de los principales sectores industriales ubicados en la zona de estudio, tanto la producción de baldosas como la de fritas.
- Los factores de emisión asociados a cada una de las etapas de proceso, distinguiendo para cada etapa las situaciones posibles en función de las medidas correctoras aplicadas en cada etapa.
- La evolución del grado de implantación de medidas correctoras en cada etapa de proceso.

Como se ha indicado, no se han considerado iguales todos los sistemas de depuración o medidas correctoras, sino que se han clasificado al menos en dos tipos distintos atendiendo a la eficacia de la reducción de la emisión. Como ya se ha explicado en el capítulo 1 de introducción, en el caso de las emisiones difusas se distingue entre medidas de alto, medio y bajo rendimiento. Para emisiones canalizadas, se ha distinguido entre filtros de mangas y sistemas vía húmeda. Estos últimos con eficacias de reducción inferiores. Además, para la etapa de atomización, se ha considerado otro estado correspondiente a sistemas vía húmeda de bajo rendimiento, sistemas de depuración defectuosos o que presentan un mal funcionamiento, bien sea por diseño como por un mantenimiento deficiente. La eficacia de estos sistemas es aún inferior a los sistemas vía húmeda.

Como se ha explicado en el capítulo 3 de descripción de la metodología, el grado de implantación de sistemas de depuración y medidas correctoras en cada etapa del proceso se ha estimado a partir de información proporcionada por las principales asociaciones de fabricantes (ASCER y ANFFECC), empresas de fabricación de productos cerámicos, empresas suministradoras de sistemas de

depuración para la industria cerámica y por revisión de las publicaciones periódicas de mayor difusión en la industria cerámica (en particular las revistas Técnica Cerámica y Cerámica Información).

9.1.1. Fabricación de baldosas cerámicas

Para estimar las emisiones generadas en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas, se toma como base de cálculo la producción de baldosas cerámicas a lo largo del periodo de estudio, presentada en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Producción de baldosas cerámicas de 2000 a 2006, según ASCER (Asociación de fabricantes de baldosas cerámicas).

Año	Producción española (Millones de m ² /año)	Producción zona de estudio (Millones de m ² /año)
2000	621	574
2001	638	590
2002	651	602
2003	627	579
2004	640	591
2005	656	606
2006*	658	608

*dato estimado por ASCER en el momento de redacción del presente trabajo

- Emisiones difusas

En este apartado se consideran las etapas de almacenamiento y manipulación de materia prima (para el soporte) de la fabricación de baldosas cerámicas, que habitualmente se realizan al aire libre y generan emisiones difusas de partículas. No obstante, como se indica más adelante, algunas de las medidas correctoras consisten en el cerramiento total de estas actividades, por lo que las emisiones difusas generadas se convierten en emisiones canalizadas.

Para realizar los cálculos, se han considerado las medidas adoptadas para evitar las emisiones difusas de partículas y, tal como se ha indicado, se han clasificado en tres tipos dependiendo del rendimiento alcanzado: alto, medio y bajo rendimiento (Tabla 9.2).

El grado de implantación de los distintos tipos de medidas correctoras (bajo, medio y alto rendimiento) se presenta en la Figura 9.1.

Para el cálculo de la emisión se han considerado los factores de emisión para las distintas medidas correctoras implantadas obtenidos por Monfort et al. (2006b y 2006c), indicados en la Tabla 9.2, la producción de baldosas cerámicas (Tabla 9.1) y el grado de implantación de los distintos tipos de medidas correctoras (Figura 9.1).

Tabla 9.2. Clasificación de medidas correctoras y factores de emisión en las etapas de almacenamiento y manipulación de materia prima del soporte. Fuente: Monfort et al. (2006b y 2006c).

Tipo de medida correctora	Descripción medida correctora	Rendimiento (%)	Factor de emisión de PM ₁₀ (g/Tm de producto)
Alto rendimiento	- Almacenamiento en silos - Cerramiento total de las actividades con sistemas de aspiración y posterior depuración	95	10
Medio rendimiento	- Instalaciones semicerradas con medidas de reducción de emisiones (pavimentación total y limpieza de viales, etc.)	75	85
Bajo rendimiento	- Almacenamiento y operaciones al aire libre en zonas no pavimentadas - Vallas perimetrales alrededor de la zona de almacenamiento - Riego y pavimentación de viales de circulación	40	220

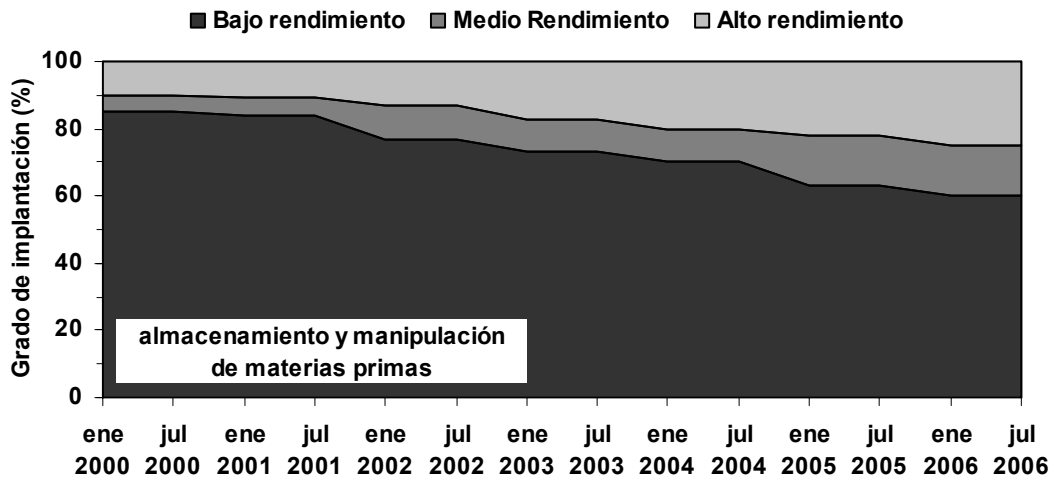


Figura 9.1. Grado de implantación de medidas correctoras en las etapas de almacenamiento y manipulación de materia prima del soporte, de 2000 a 2006.

Con toda esta información se ha calculado la emisión procedente de las etapas de almacenamiento y manipulación de materias primas del soporte en la fabricación de baldosas cerámicas. Con el fin de conocer el margen de mejora residual, se ha realizado el cálculo de la emisión que resultaría si todas las instalaciones estuvieran dotadas de medidas correctoras de alto rendimiento. Así, el margen de reducción es de unas 1700 toneladas de PM₁₀ anuales (Figura 9.2). Como se puede observar en la Figura 9.2, no ha habido una variación significativa de las emisiones difusas de partículas a lo largo del periodo de estudio (2002-2006), ya que la implantación de

medidas correctoras de alto rendimiento (Figura 9.1) apenas ha compensado el incremento de la producción (Tabla 9.1).

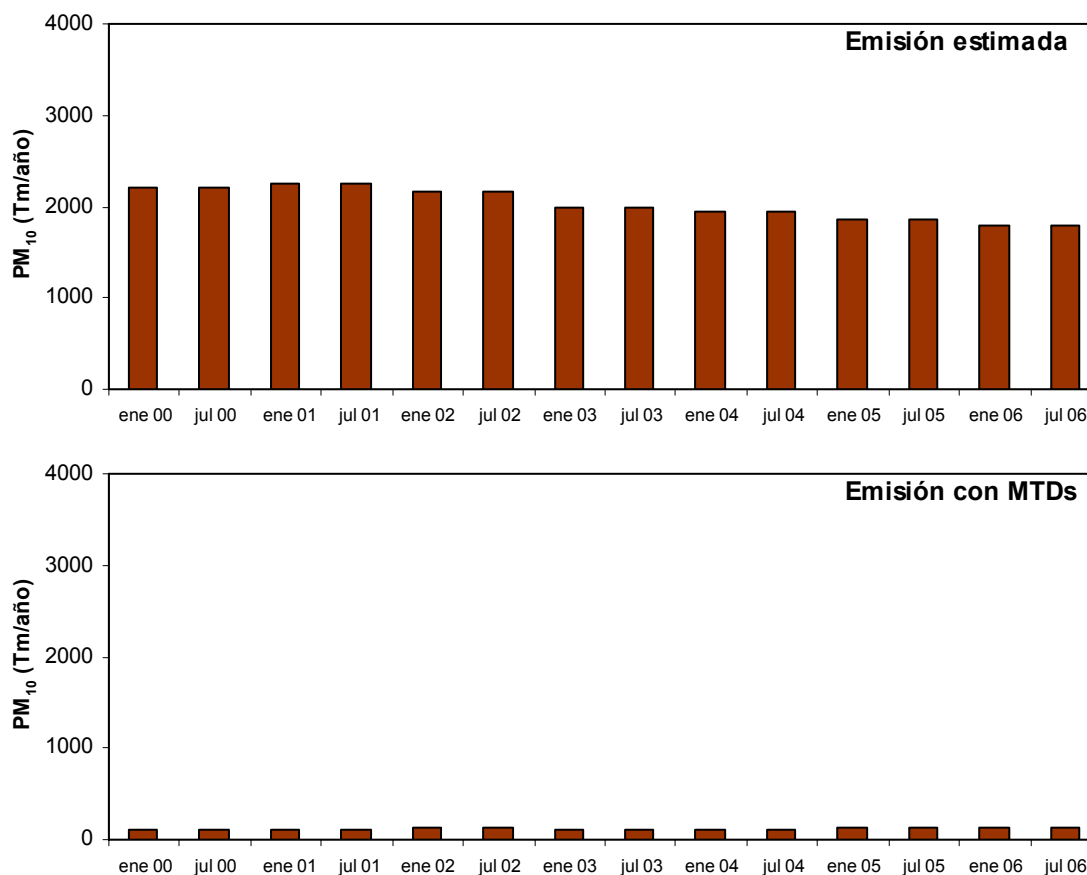


Figura 9.2. Emisión procedente de focos difusos (almacenamiento y manipulación de materias primas del soporte) de la fabricación de baldosas cerámicas. Superior: emisión según escenarios de la Figura 9.1; inferior: emisión con implantación total de MTDs.

- Emisiones canalizadas

En este apartado se consideran todas las emisiones canalizadas generadas en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas, tanto las emisiones frías como las calientes. Así, las etapas consideradas son: molienda, atomización, prensado, secado, esmaltado y cocción.

Los factores de emisión de PST se han calculado a partir de las concentraciones de salida de cada etapa y cada tipo de depuración y el caudal específico para cada etapa. Se ha diferenciado entre depuración con filtro de mangas (FM) y sistema de depuración vía húmeda (VH); además, como se ha indicado al principio del presente capítulo, para la etapa de atomización, se ha considerado otro estado correspondiente a sistemas vía húmeda de bajo rendimiento (VHB). Con el fin de calcular la emisión de PM₁₀, se ha aplicado el factor correspondiente de PM₁₀/PST para cada una de las etapas. Estos parámetros se muestran en la Tabla 9.3 (Blasco et al., 1992; Mallol et al., 2001; Monfort et al., 2004 y 2006a). Además, se ha considerado que la masa específica de las baldosas cerámicas es de 20 kg/m². Cabe destacar que

la concentración de las emisiones sin depurar que se muestra en la Tabla 9.3 no se ha de considerar como un valor exacto extrapolable a todas las instalaciones, sino que ha de considerarse como orientativa del orden de magnitud, ya que las emisiones de material particulado sin depuración pueden variar significativamente de una instalación a otra e incluso dentro de la misma instalación dependiendo de muchos parámetros (tales como tipo de material, granulometría y humedad, entre otros). No obstante, las concentraciones obtenidas después de los sistemas de depuración muestran una menor dispersión, de modo que los niveles mostrados en la Tabla 9.3 se pueden tratar como niveles medios.

Tabla 9.3. Características de las emisiones canalizadas de partículas en cada etapa de proceso de fabricación de baldosas cerámicas según grado de depuración. FM: filtro de mangas; VH: sistema de depuración vía húmeda; VHB: sistema de depuración vía húmeda de bajo rendimiento. Fuente: Blasco et al., 1992; Mallol et al., 2001; Monfort et al., 2004 y 2006a.

	Molienda		Atomización			Prensado		Secado	Esmaltado		Cocción
Caudal específico (Nm³/kg)	2		4			4		1	4		4
Concentración de PST sin depuración (mg/Nm³)	2500		1000			1400		10	120		10
PM₁₀/PST sin depuración	0.75		0.90			0.20		0.84	0.50		0.99
Sistema de depuración	FM	VH	FM	VH	VHB	FM	VH	-	FM	VH	-
Concentración de PST después de la depuración (mg/Nm³)	10	30	15	40	125	10	30	-	5	15	-
PM₁₀/PST después de la depuración	0.75		0.95			0.3		-	0.90		-

El grado de implantación de sistemas de depuración, distinguiendo entre filtro de mangas, sistema vía húmeda y sistema vía húmeda de bajo rendimiento, para cada etapa del proceso se presenta en la Figura 9.3. Las etapas de secado y cocción se han excluido ya que la emisión de material particulado generada en estas etapas es muy reducida y por tanto en condiciones normales no es necesaria la depuración. Por ello, este tipo de instalaciones (secaderos y hornos de cocción de baldosas) no disponen de sistemas de depuración de partículas, excepto aquellas en las que se ha instalado un sistema de depuración de gases, que consiste en adición de un reactivo y posterior depuración de las partículas formadas por reacción entre los gases de la corriente a tratar y dicho reactivo. Por ejemplo, partículas de CaF₂ formadas por reacción de HF emitido en la etapa de cocción con Ca(OH)₂ adicionado.

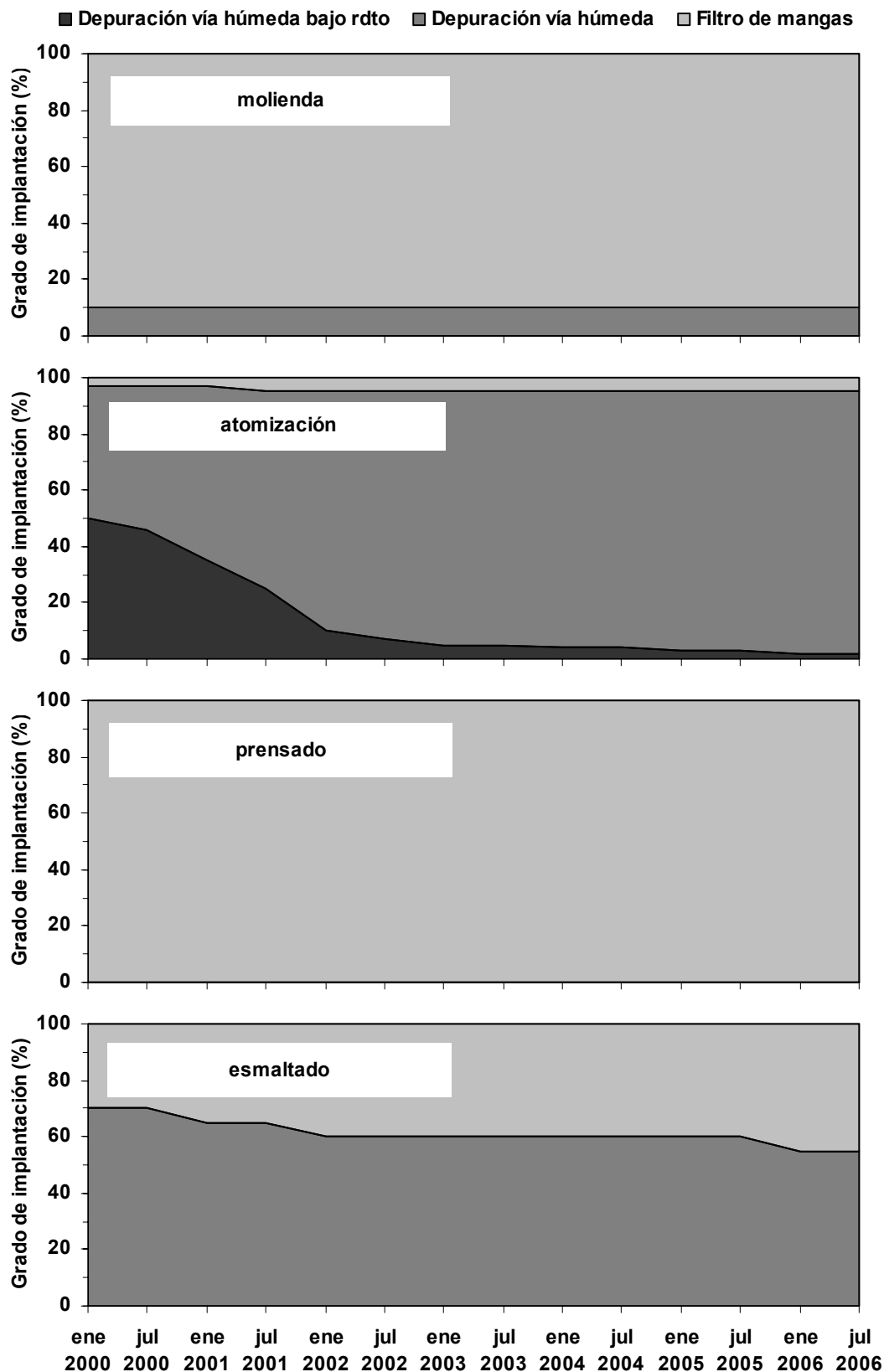


Figura 9.3. Grado de implantación de los distintos tipos de sistemas de depuración en las etapas de molienda, atomización, prensado y esmaltado del proceso de fabricación de baldosas cerámicas, de 2000 a 2006.

A partir de esta información se ha calculado la emisión de material particulado procedente de focos canalizados de las instalaciones de fabricación de baldosas cerámicas. Como se puede observar en la Figura 9.4, la reducción más pronunciada de las emisiones tuvo lugar de 2001 a 2002 (antes del periodo de estudio de los niveles de calidad de aire en el presente trabajo, 2002-2005), manteniéndose posteriormente relativamente constante hasta finales de 2006. Destaca la contribución de las emisiones generadas en la etapa de atomización, que suponen entre un 72% (año 2000) y un 57% (año 2006) del total de emisiones canalizadas procedentes de la fabricación de baldosas cerámicas. La elevada contribución de las emisiones generadas en la etapa de atomización se debe a distintas causas:

- Caudal específico relativamente elevado.
- Concentraciones de salida después de la depuración más elevadas que las resultantes de otras etapas.
- Grado de implantación de sistemas de depuración de alto rendimiento (filtros de mangas) relativamente reducido (aproximadamente el 5% del total de las instalaciones).

Todo ello hace que las emisiones de material particulado procedentes de la etapa de atomización supongan un porcentaje muy elevado con respecto al total de emisiones canalizadas generadas en la fabricación de baldosas cerámicas. A pesar de que el grado de implantación de sistemas de depuración vía húmeda de elevado rendimiento ha aumentado notablemente desde 2000 hasta 2006 (pasando del 50 al 90% de las instalaciones aproximadamente), el grado de implantación de filtros de mangas permanece aún reducido en 2006 (Figura 9.3). Así, en 2006, la contribución relativa de las emisiones generadas en la etapa de atomización con respecto al total de emisiones canalizadas procedentes de la fabricación de baldosas cerámicas sigue siendo elevada (57%), como ya se ha indicado.

Con el fin de conocer el margen de mejora residual, se ha realizado el cálculo de la emisión de material particulado que resultaría en el caso de que todas las instalaciones estuvieran dotadas de sistemas de depuración de alto rendimiento (filtro de mangas). Como se puede observar en la Figura 9.4 el margen de reducción es de unas 1500 toneladas de PM₁₀ anuales. De nuevo destaca la contribución de las emisiones procedentes de la etapa de atomización, pues aun en el caso de implantar filtros de mangas en el 100% de las instalaciones, supondrían un 40% aproximadamente del total de emisiones canalizadas procedentes de la fabricación de baldosas.

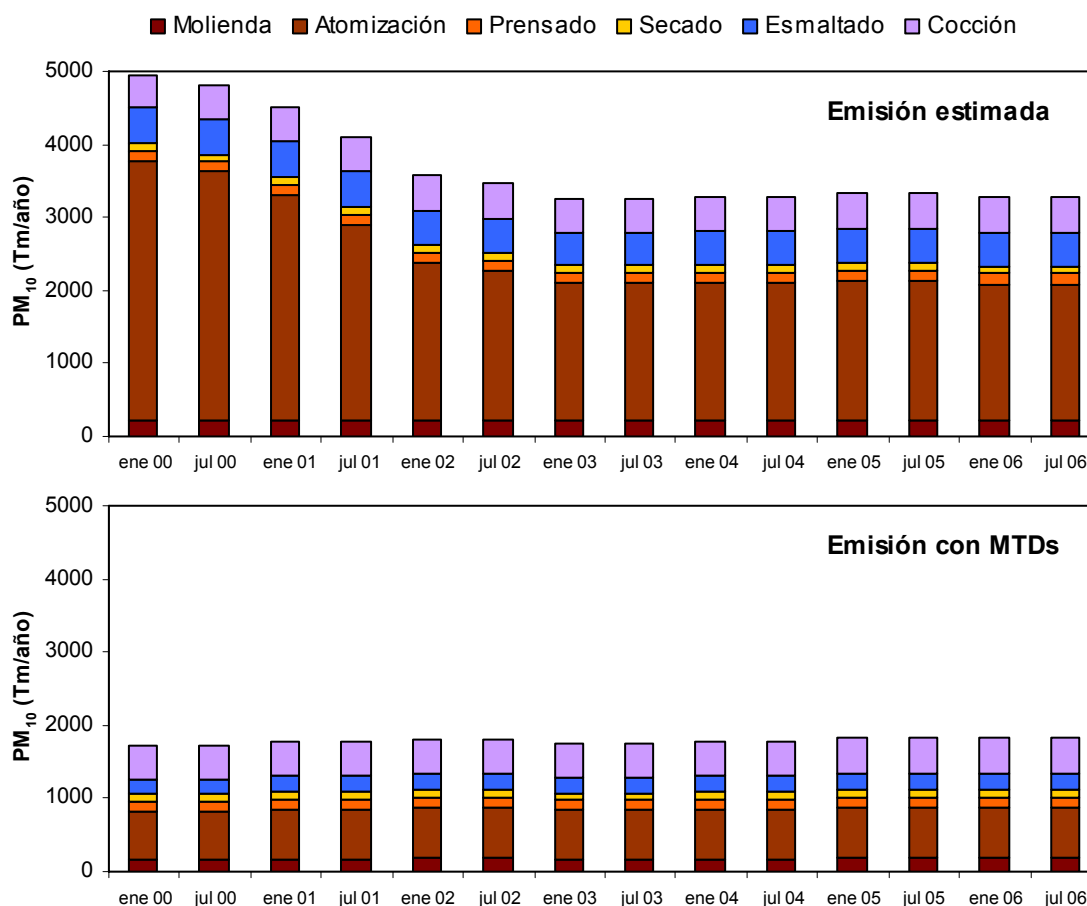


Figura 9.4. Emisión procedente de focos canalizados de la fabricación de baldosas cerámicas. Superior: emisión según escenarios de la Figura 9.3; inferior: emisión con implantación total de MTDs.

- Comparación con resultados de contribución de fuentes

Con el fin de validar los resultados obtenidos, se ha comparado la evolución de los niveles de emisión de materia mineral calculados en este capítulo con la contribución de la fuente mineral a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente obtenida en el capítulo 8. Para representar la emisión de materia mineral en la Figura 9.5 se considera la emisión procedente de las etapas de almacenamiento y manipulación de materias primas para el soporte (emisiones difusas) y la emisión de partículas canalizada de las etapas de molienda, atomización, prensado y secado. Además se ha representado la contribución de la fuente mineral a los niveles de PM₁₀ calculada como el promedio de las cuatro estaciones (para Borriana se ha tomado la suma de las dos fuentes minerales descritas en el capítulo 8); cabe destacar que se ha representado la media semestral para poder comparar con los niveles de emisión. Como se observa en la Figura 9.5, la evolución de los dos parámetros indicados es similar, de modo que la emisión de material mineral generada en la fabricación de baldosas cerámicas es prácticamente constante en el periodo 2002-2005 y la contribución de la fuente mineral a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente varía ligeramente de manera aleatoria. Esta ligera variación indica la influencia de las condiciones meteorológicas en los niveles de

material particulado en aire ambiente, así como la existencia de otras fuentes de materia mineral, bien sean naturales o antrópicas.

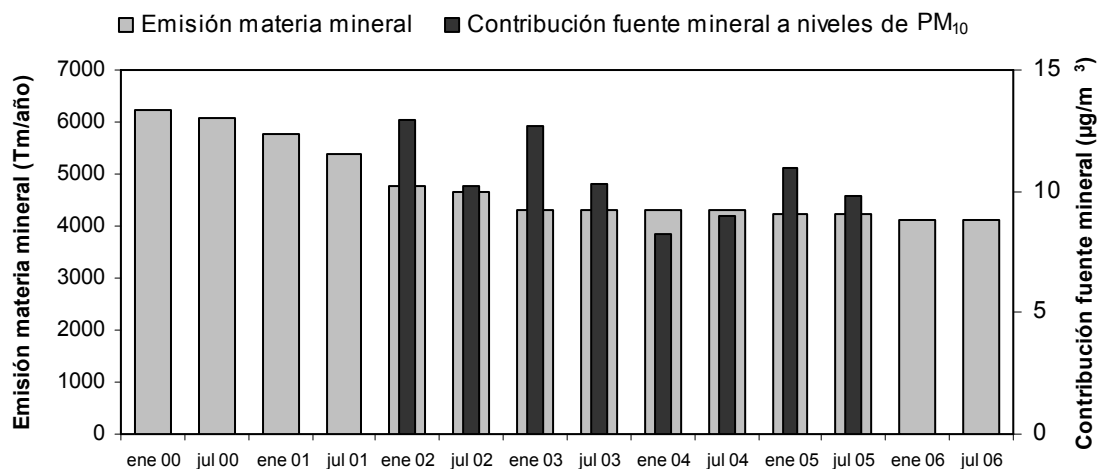


Figura 9.5. Emisión de materia mineral de la fabricación de baldosas cerámicas y contribución de la fuente mineral a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente (media de todas las estaciones).

9.1.2. Fabricación de fritas cerámicas

- Emisiones generadas

En la fabricación de fritas cerámicas no se ha distinguido entre emisiones difusas y emisiones canalizadas debido a que prácticamente todas las emisiones de material particulado generadas son canalizadas. Ello se debe a que prácticamente en todos los casos el almacenamiento y transporte de materias primas se realizan de manera que las emisiones de partículas generadas son canalizadas. Esto es, el transporte por carretera se realiza en camiones-cuba totalmente cerrados, para la descarga de materias primas se dispone de sistemas de transporte neumático y el almacenamiento se realiza en silos cerrados. Por ello las emisiones difusas de partículas en este proceso se consideran despreciables.

En este apartado se consideran todas las emisiones canalizadas de material particulado generadas en el proceso de fabricación de fritas cerámicas. Por simplicidad, se han agrupado las etapas que generan emisiones frías. Así, se ha diferenciado entre focos fríos (recepción y preparación de materias primas) y focos calientes (etapa de fusión).

Cabe destacar que no se han incluido las emisiones procedentes de instalaciones de fabricación de pigmentos cerámicos por ser éstas muy variables. No obstante, se estima que su contribución a la masa total de PM₁₀ es muy reducida, aunque dada su composición, el impacto de estas emisiones sobre los niveles de metales en aire ambiente sí que es significativo. Asimismo, no se han incluido las emisiones procedentes de las instalaciones de preparación de esmaltes por tratarse de emisiones muy variables y relativamente reducidas en cuanto a masa de PM₁₀.

Para realizar los cálculos de la emisión del conjunto de instalaciones, se toma como base la producción de fritas a lo largo del periodo 2000-2006. Dado que dicha

información no se encuentra disponible de forma directa, se ha calculado a partir de la producción española de baldosas cerámicas (Tabla 9.1), y teniendo en cuenta las siguientes consideraciones (Enrique y Negre, 1985; Moreno, 1994; Bou, 2005):

- Se utilizan entre 0.8 y 1.2 (para los cálculos se ha tomado un valor de 1.0) kg de esmalte por metro cuadrado de baldosa fabricada aproximadamente.
- Se esmaltan entre un 90 y un 95% de las baldosas fabricadas (se ha tomado el porcentaje exacto según ASCER para cada año).
- Entre un 80 y 95% del esmalte empleado para azulejo (baldosa de soporte poroso) es frita (para los cálculos se ha tomado un 90%).
- Entre un 30 y un 70% del esmalte empleado para gres (baldosa de soporte de baja porosidad) es frita (para los cálculos se ha tomado un 50%).
- Del total de baldosas fabricadas, aproximadamente el 40% es azulejo y el resto es gres (se ha tomado el porcentaje exacto según ASCER para cada año).
- Se exporta entre el 55 y el 60% de la producción de fritas (se ha tomado el porcentaje exacto según ANFFECC para cada año).
- Toda la producción española de fritas cerámicas tiene lugar en la provincia de Castellón.

La producción de fritas cerámicas en la provincia de Castellón calculada tal como se ha indicado se presenta en la Tabla 9.4. Ésta es la producción utilizada para realizar los cálculos de estimación de las emisiones procedentes de las instalaciones de fabricación de fritas.

Tabla 9.4. Producción de fritas cerámicas de 2000 a 2006, calculada a partir de la producción de baldosas.

Año	Producción provincia de Castellón (toneladas/año)
2000	841845
2001	852989
2002	937143
2003	978245
2004	1057376
2005	1083811
2006*	1087062

*producción calculada a partir de la producción de baldosas estimada por ASCER en el momento de redacción del presente trabajo

Los factores de emisión se han calculado a partir de las concentraciones de salida de cada etapa y cada tipo de depuración y el caudal específico para cada etapa. Con el fin de calcular la emisión de PM₁₀, se ha aplicado el factor correspondiente de

PM₁₀/PST para cada una de las etapas. Cabe destacar que no se han encontrado trabajos publicados sobre determinación de la granulometría de los focos fríos de la fabricación de fritas cerámicas en la bibliografía consultada; por tanto, el factor PM₁₀/PST se ha tomado igual al factor PM₁₀/PST para la etapa de molienda para fabricación de baldosas (0.75), asumiendo el pequeño error que esto puede conllevar. Además, se ha distinguido entre los dos tipos de combustión empleados en los hornos de fusión para la fabricación de fritas: utilización de aire como comburente y oxicomustión (utilización de oxígeno como comburente). En este caso también se ha estimado el ratio PM₁₀/PST para los hornos de oxicomustión, que se ha considerado igual al de los hornos de combustión con aire. Estos parámetros se muestran en la Tabla 9.5 (Blasco et al., 1992; Mallol et al., 2001; Monfort et al., 2004 y 2006a).

Tabla 9.5. Características de las emisiones canalizadas de focos fríos y focos calientes de la fabricación de fritas cerámicas según grado de depuración. FM: filtro de mangas; VH: depuración vía húmeda. Fuente: Blasco et al., 1992; Mallol et al., 2001; Monfort et al., 2004 y 2006a.

	Focos fríos		Focos calientes (fusión de fritas)	
			Aire	O ₂
Comburente	-			
Caudal específico (Nm³/kg)	4		10	3.5
Concentración de PST sin depuración (mg/Nm³)	500		400	600
PM₁₀/PST sin depuración	0.75		0.73	0.73
Tipo de depuración	FM	VH	FM	FM
Concentración de PST después de la depuración (mg/Nm³)	10	30	10	10
PM₁₀/PST después de la depuración	0.75		0.90	0.90

El grado de implantación de sistemas de depuración, distinguiendo entre filtros de mangas y depuración vía húmeda se presenta en la Figura 9.6, tanto para los focos fríos como los hornos de fusión para la fabricación de fritas (focos calientes). En la Figura 9.7 se muestra el porcentaje de hornos que utilizan oxicomustión y los que utilizan aire como comburente.

A partir de esta información se ha calculado la emisión procedente de las instalaciones de fabricación de fritas cerámicas. Como se observa en la Figura 9.8, las emisiones originadas en los hornos de fusión para la fabricación de fritas son mucho más elevadas que las procedentes de focos fríos, que suponen un porcentaje muy reducido del total de emisiones procedentes de la fabricación de fritas cerámicas. Así, en el año 2000, las emisiones procedentes de focos fríos suponen un 2% y en el año 2006 suponen un 20%. Esta diferencia no se debe a un incremento en las emisiones procedentes de focos fríos sino a una disminución de las emisiones originadas en los hornos de fusión. En esta etapa, el proceso de implantación de sistemas de depuración tuvo lugar mayoritariamente entre principios de 2003 y mediados de 2005,

alcanzando un grado de implantación del 98% (Figura 9.6). Así, se pasó de unas emisiones de unas 1800 Tm de PM₁₀ anuales a principios de 2003 a menos de 200 Tm PM₁₀ anuales a mediados de 2005, siendo la reducción más marcada a lo largo de 2004.

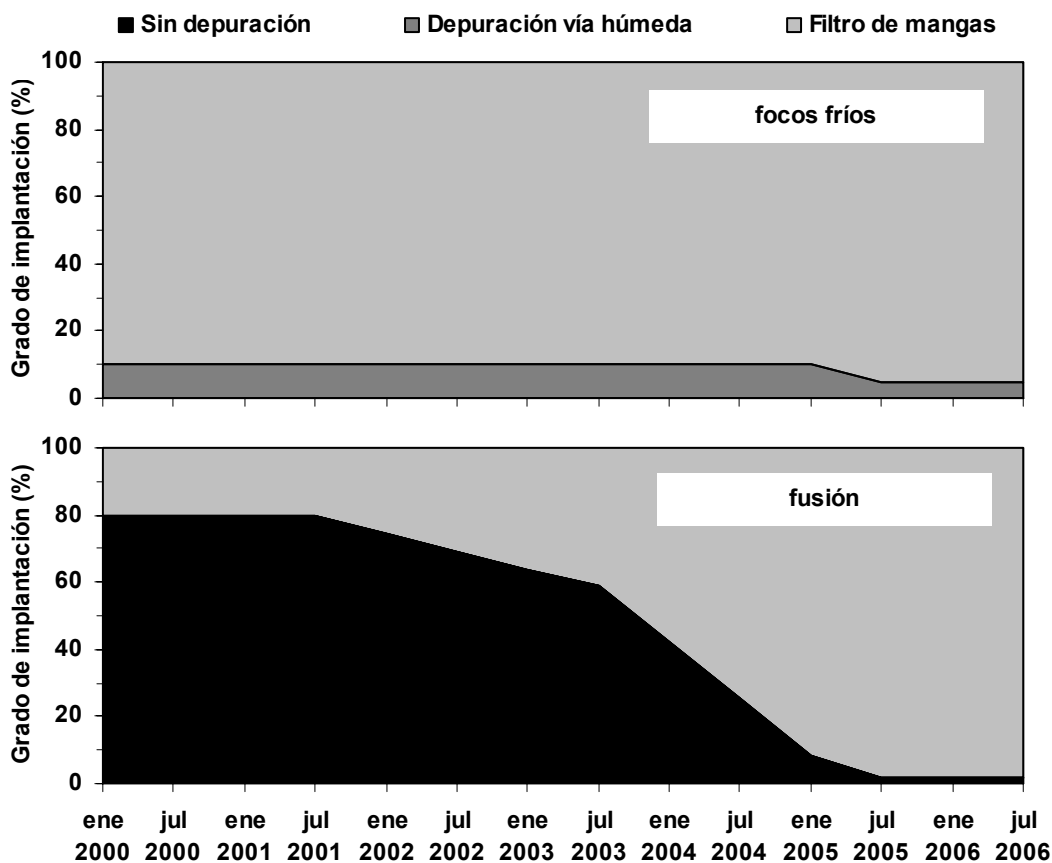


Figura 9.6. Grado de implantación de sistemas de depuración, distinguiendo entre filtros de mangas y depuración vía húmeda en los focos fríos de fabricación de fritas y en los hornos de fusión de fritas, de 2000 a 2006.

Con el fin de conocer el margen de mejora residual, se ha realizado el cálculo de la emisión que resultaría en el caso de que todas las instalaciones estuvieran dotadas de sistemas de depuración de alto rendimiento. Cabe destacar que el cálculo de la emisión con MTDs se ha realizado considerando como MTD la oxicomcombustión, a pesar de que apenas un 15-20% de los hornos actualmente en funcionamiento utilizan oxígeno como comburente y pese a que en el documento BREF de la fabricación del vidrio (IPTS, 2001) no se especifica que la combustión con aire no sea adecuada; sin embargo, si se toma como único criterio la emisión de partículas y de acuerdo con los factores de emisión que aparecen en la Tabla 9.5, la oxicomcombustión es la tecnología más eficiente, razón por la cual se ha utilizado para el cálculo de las emisiones de partículas generadas con la implantación total de las MTD en el presente trabajo. No obstante, la emisión sectorial de PM₁₀ calculada considerando que un 85% de los hornos utilizan aire como comburente es similar a la calculada suponiendo que todos los hornos utilizan oxicomcombustión, suponiendo que en todos ellos se instalan sistemas de depuración (filtros de mangas).

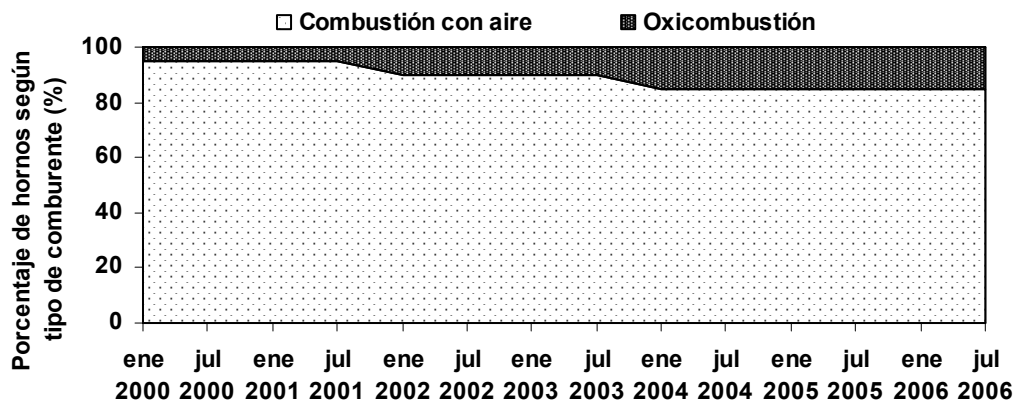


Figura 9.7. Porcentaje de hornos de fusión para la fabricación de fritas con oxicomustión y con aire como comburente, de 2000 a 2006.

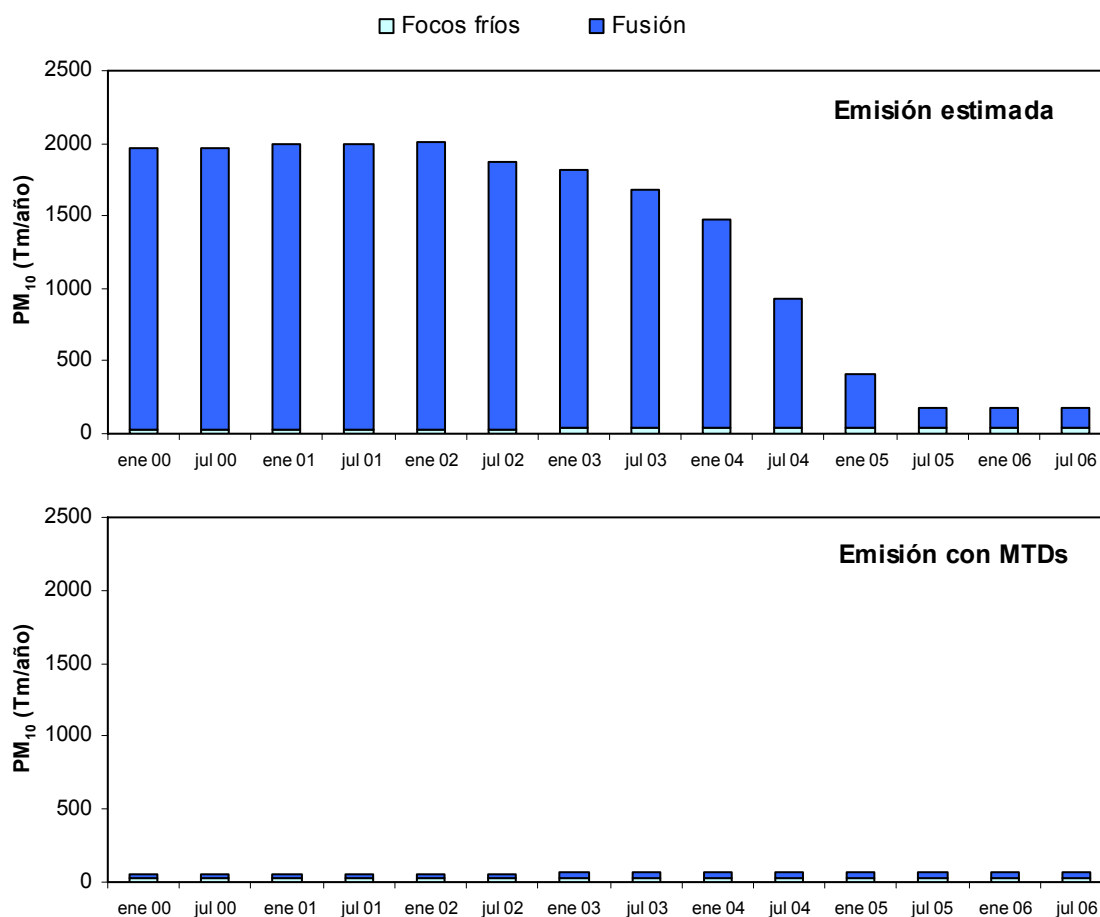


Figura 9.8. Emisión procedente de fabricación de fritas cerámicas. Superior: emisión según escenarios de la Figura 9.6; inferior: emisión con implantación total de MTDs.

Como se ha indicado, el grado de implantación de sistemas de depuración en los hornos de fusión para la fabricación de fritas (principal etapa emisora) era del 98% en julio de 2006 y en el momento de redacción de esta memoria es prácticamente del 100%, por lo que el margen de mejora en este tipo de instalaciones es muy reducido

en cuanto a emisión de partículas se refiere. Así, como se puede observar en la Figura 9.8, el margen de mejora es de alrededor de 100 toneladas de PM₁₀ anuales.

- Comparación con resultados de contribución de fuentes

Al igual que se ha hecho con la emisión de materia mineral, con el fin de validar los resultados obtenidos, se compara la evolución de los niveles de emisión procedente de la fabricación de fritas cerámicas calculados en este capítulo con la contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente obtenida en el capítulo 8. Para la representación gráfica (Figura 9.9) de la contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ se ha considerado la suma de las fuentes industrial 1 e industrial 2, distinguidas en el capítulo 8. Además, se ha realizado el promedio de las cuatro estaciones y se ha representado la media semestral para poder comparar con los niveles de emisión. Como se observa en la Figura 9.9, la emisión procedente de la fabricación de fritas cerámicas muestra una evolución descendente similar a la contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente. Sin embargo, el porcentaje de reducción difiere según el parámetro considerado. Así, la emisión procedente de la fabricación de fritas se ha reducido en un 90% de 2002 a 2005, mientras que la contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente se ha reducido en un 60% de 2002 a 2005. Cabe destacar que los resultados no tienen por qué ser coincidentes exactamente, ya que la contribución de fuentes a los niveles de PM₁₀ se realiza según los niveles de contaminantes en aire ambiente a los que está expuesta la población, y en ello no sólo influye la cuantía de las emisiones, sino la localización de los focos emisores (cercana o alejada de las aglomeraciones urbanas) y las condiciones meteorológicas, entre otros factores. Además, una parte de los contaminantes presentes en aire ambiente puede ser de carácter secundario, de modo que estos contaminantes afectan a la contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente pero no afectan al cálculo de la emisión de material particulado primario.

No obstante, dado que la contribución de fuentes en Borriana difiere ligeramente de la obtenida para el resto de estaciones, se ha realizado la representación de la emisión procedente de la fabricación de fritas comparada con la contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente para cada una de las estaciones (Figura 9.10). Para facilitar la interpretación se ha representado en un mismo gráfico las estaciones de Vila-real, L'Alcora y Onda y en otro distinto la estación de Borriana. Se observa que la reducción de la contribución de la fuente industrial en Vila-real, L'Alcora y Onda de 2002 a 2005 (70-90%) es superior a la reducción media que se había calculado (60%), siendo así más aproximada a la reducción experimentada por las emisiones procedentes de fritas (90%), mientras que la contribución de la fuente industrial en Borriana apenas varía entre 2004 y 2005. Ello se puede deber a la existencia de focos (sin depuración de emisiones adecuada) cercanos a la ciudad de Borriana, con influencia principalmente local en los niveles de calidad de aire.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente y las consideraciones realizadas, se puede afirmar que los métodos utilizados en el presente trabajo proporcionan resultados similares, quedando de esta forma validados.

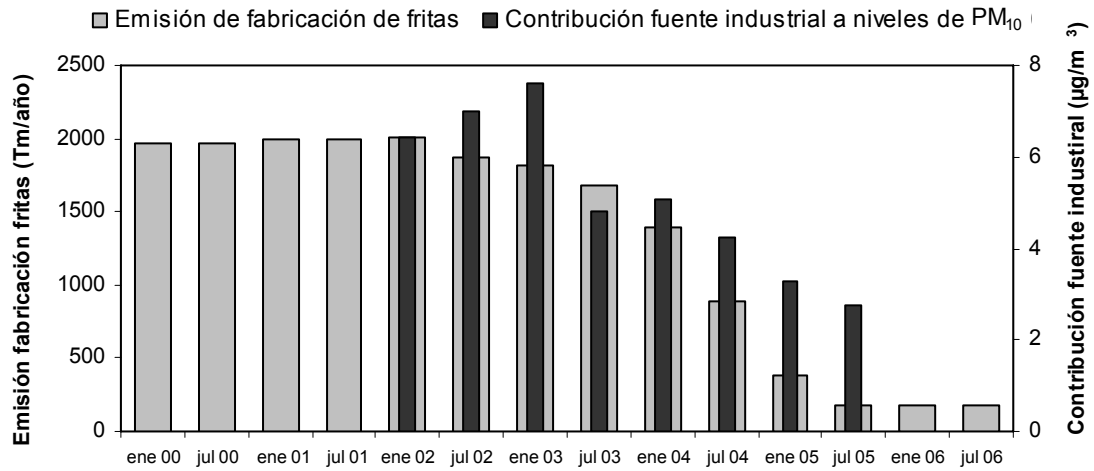


Figura 9.9. Emisión de PM₁₀ generada en la fabricación de fritas cerámicas y contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente (media de todas las estaciones).

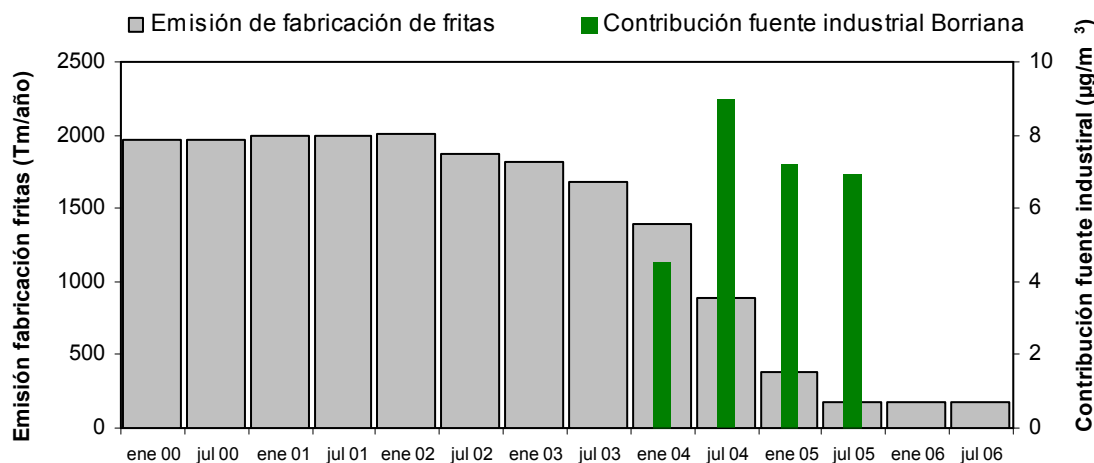
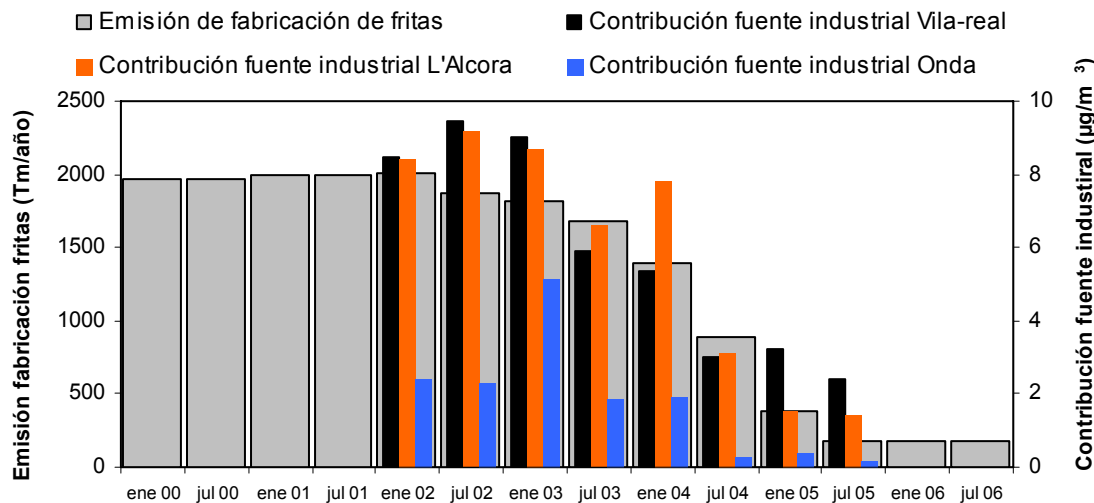


Figura 9.10. Emisión de PM₁₀ generada en la fabricación de fritas cerámicas y contribución de la fuente industrial a los niveles de PM₁₀ en aire ambiente en cada una de las estaciones.

9.1.3. Emisión sectorial global

- Emisiones generadas

A continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos en este capítulo, con el fin de comparar las emisiones procedentes de los distintos tipos de instalaciones.

En la Figura 9.11 se aprecia que el porcentaje que representan las emisiones procedentes de la fabricación de fritas con respecto al total de la emisión sectorial global ha ido disminuyendo, hasta llegar a un porcentaje muy reducido (3%) en 2006. En cuanto a las emisiones difusas procedentes de la fabricación de baldosas cerámicas, éstas se han mantenido relativamente constantes a lo largo del periodo 2002-2006. No obstante, dado que las emisiones globales se han reducido, el porcentaje que suponen las emisiones difusas con respecto al total de emisión se ha incrementado de un 29% en julio de 2002 a un 34% en julio de 2006. Finalmente, en cuanto a las emisiones canalizadas procedentes de la fabricación de baldosas cerámicas, se observa una disminución a principios de 2002 como se ha indicado anteriormente, manteniéndose posteriormente relativamente constantes. Estas emisiones suponen entre el 54% (enero de 2000) y el 62% (julio de 2006) de las emisiones globales.

Con respecto al margen de mejora pendiente, éste supone unas 3200 toneladas de PM₁₀ anuales en global. En cuanto a la distribución de emisiones resultante en el caso de implantar las mejores técnicas disponibles (MTDs) en todas las instalaciones (Figura 9.11 inferior), destaca el porcentaje que suponen las emisiones canalizadas con respecto al total (aproximadamente el 90%), de las cuales cabe recordar que el 40% se genera en la etapa de atomización.

Cabe destacar que para la realización de esta estimación sectorial sólo se han considerado las emisiones directas asociadas a la fabricación de baldosas y fritas cerámicas, quedando excluidas las emisiones indirectas. Así, no se han considerado las emisiones generadas por transporte de material pulverulento por carretera, tanto por pérdidas o reboses de material como por resuspensión y emisiones procedentes del motor. Asimismo, han quedado excluidas de esta estimación las emisiones generadas por las operaciones de extracción de arcillas, que si bien no son predominantes en la zona, pueden ser significativas al menos a escala local.

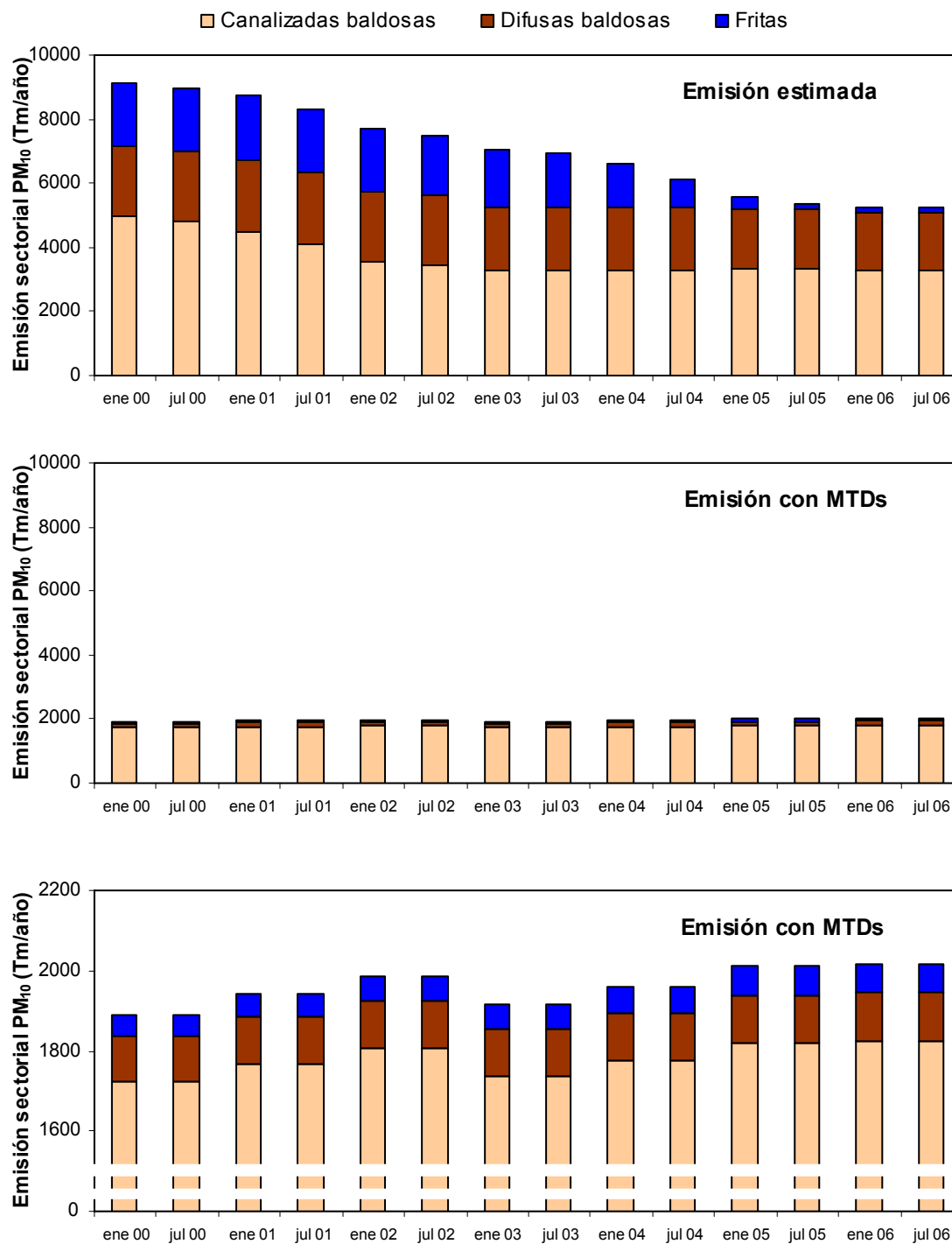


Figura 9.11. Emisión sectorial global, distinguiendo las emisiones procedentes de la fabricación de baldosas cerámicas (canalizadas y difusas) y las procedentes de la fabricación de fritas cerámicas. Superior: emisión según escenarios de la Figura 9.1, Figura 9.3 y Figura 9.6; centro: emisión con implantación total de MTDs; inferior: emisión con implantación total de MTDs con escala ampliada.

- Comparación con resultados de contribución de fuentes

Al igual que se ha hecho con la emisión de materia mineral y la emisión procedente de la fabricación de fritas, con el fin de validar los resultados obtenidos, se ha hecho una representación conjunta de las emisiones de materia mineral y las

emisiones procedentes de la fabricación de fritas calculadas en este capítulo con la contribución de las fuentes mineral e industrial a los niveles de PM_{10} en aire ambiente obtenidas en el capítulo 8 (Figura 9.12). De nuevo los resultados correspondientes a Borriana se han representado en un gráfico separado para una mayor facilidad en la interpretación de resultados.

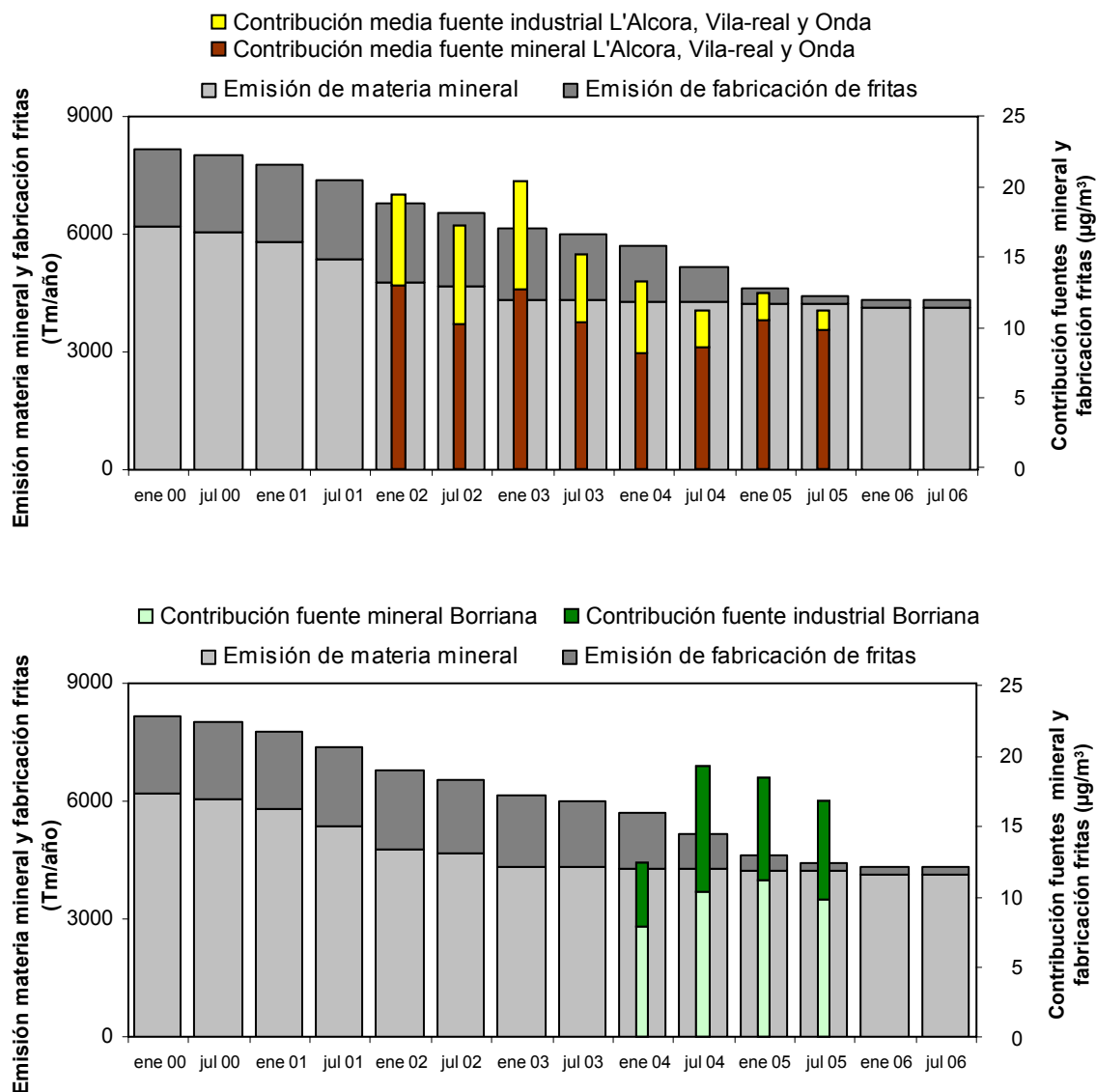


Figura 9.12. Emisión de PM_{10} de composición mineral y emisión de PM_{10} procedente de la fabricación de fritas; contribución de la fuente mineral y la fuente industrial a los niveles de PM_{10} en aire ambiente en las estaciones de L'Alcora, Vila-real y Onda (media) y en la estación de Borriana.

Como se observa en la Figura 9.12, la evolución de los niveles de emisión es paralela a la evolución de los niveles de calidad de aire. Además, la proporción entre la cantidad de PM_{10} de composición mineral emitida y el PM_{10} emitido en el proceso de fabricación de fritas es similar a la proporción entre la contribución de la fuente mineral y la de la fuente industrial a los niveles de PM_{10} en aire ambiente obtenidas, lo cual indica que los niveles y composición de material particulado en aire ambiente reflejan

los niveles y la composición de las emisiones. Sin embargo en el caso de Borriana no se observa la misma evolución, asimismo el ratio entre la emisión de materia mineral y la emisión generada en la fabricación de fritas es diferente del ratio entre la contribución de la fuente mineral y la contribución de la fuente industrial a los niveles de PM_{10} en aire ambiente en Borriana.

Para evaluar el impacto relativo de las emisiones calculadas en el presente capítulo sobre los niveles de PM_{10} en aire ambiente, respecto al total de emisiones que afectan a los niveles de material particulado en aire ambiente, se ha comparado la contribución de las distintas fuentes a los niveles de PM_{10} en aire ambiente (Figura 9.13), tomando los resultados obtenidos en el capítulo 8 de contribución de fuentes. Se ha observado que la suma de las contribuciones de las fuentes industrial y mineral supone entre un 50 y un 60% del total de contribuciones, siendo así la principal fuente de emisión en la zona de estudio, de modo que dichas fuentes (asociadas a la industria cerámica) contribuyen a incrementar en gran medida los niveles de PM_{10} de la zona de estudio. No obstante, cabe recordar que la fuente mineral no corresponde exclusivamente a emisiones de la industria cerámica, sino que incluye un grupo de fuentes, como se ha indicado en el capítulo 8, tales como algunos aportes naturales de material particulado.

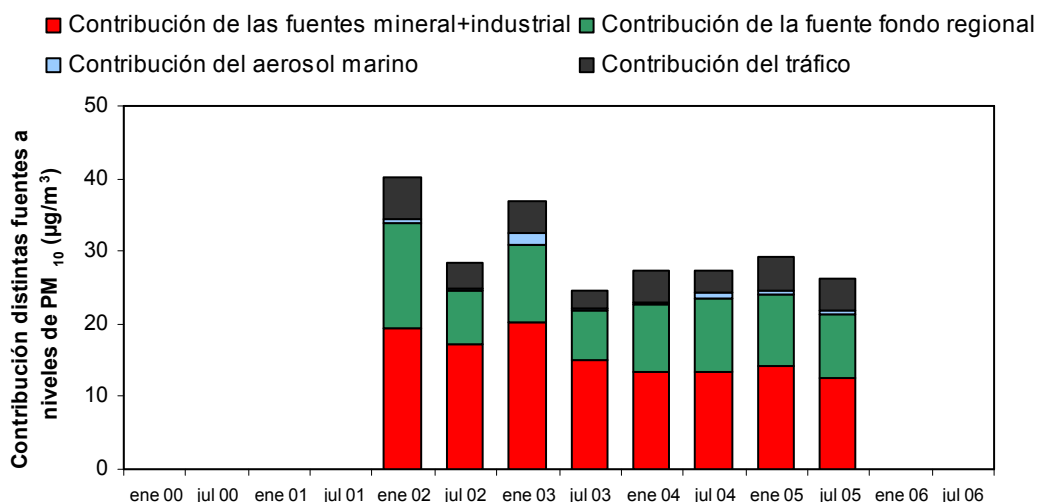


Figura 9.13. Contribución de las distintas fuentes a los niveles de PM_{10} en aire ambiente (calculada como media para todas las estaciones).

9.2. Relación entre la emisión y la calidad de aire

Como se ha indicado en capítulos anteriores, la calidad de aire en la zona de estudio está directamente relacionada con las emisiones procedentes de la industria cerámica localizada en dicha zona. Así, estudiando la evolución de las emisiones de los distintos tipos característicos de industria y la evolución de los niveles de determinados contaminantes en aire ambiente, se confirma la estrecha relación existente entre emisión y calidad de aire.

9.2.1. Niveles de materia mineral

Se ha realizado la comparación de los niveles de materia mineral en aire ambiente con la emisión sectorial de partículas de composición mineral. Para disponer de una serie más extensa y dado que el muestreo y análisis químico de PM₁₀ en las estaciones del presente estudio se ha seguido realizando de manera continua hasta la fecha de redacción de la presente memoria, se han incluido los datos de niveles de materia mineral en aire ambiente hasta diciembre de 2006, a pesar de no haberse incluido en el periodo de estudio definido en la metodología (2002-2005). Con el fin de ilustrar adecuadamente la relación entre emisión y calidad de aire, se han tomado una serie de criterios para la representación gráfica simultánea de los niveles de calidad de aire y la emisión sectorial:

- Se ha representado la emisión sectorial (como toneladas de contaminante al año) cada seis meses, tomando para cada mes representado el escenario tecnológico (grado de implantación de medidas correctoras) correspondiente a dicho mes.
- Se ha calculado la media de los niveles de materia mineral en aire ambiente registrados en las cuatro estaciones localizadas en la zona de estudio, de modo que la concentración de materia mineral en aire ambiente resultante se puede tomar como la calidad de aire media en la zona de estudio, y así se le denomina: niveles de materia mineral en aire ambiente en la zona de estudio.
- Se ha realizado la media móvil semestral de los niveles de materia mineral en aire ambiente (calculados previamente como se ha explicado), tomando los seis meses posteriores al representado; por ejemplo, el valor representado para enero de 2003 es la media de los niveles de enero a junio de 2003, el valor representado para febrero de 2003 es la media de los niveles de febrero a julio de 2003, y así sucesivamente.

Con estos criterios, en las gráficas que se presentan, para una determinada fecha está representada la emisión sectorial con el escenario tecnológico en esa fecha y la media de la calidad de aire en los seis meses posteriores. Con ello se pretende ilustrar de modo adecuado la relación entre la emisión sectorial y la calidad de aire, pues la situación tecnológica en emisiones en una determinada fecha tiene efectos sobre la calidad de aire en los meses siguientes, de modo que parece más adecuado

comparar la emisión sectorial de una fecha concreta con la media de la calidad de aire de los siguientes seis meses.

Para el cálculo de la emisión sectorial de partículas de composición mineral, se han considerado las etapas cuyas emisiones de material particulado son principalmente materia mineral: almacenamiento de materia prima y manipulación al aire libre (emisiones difusas), molienda, atomización, prensado y secado (emisiones canalizadas). Se han excluido las emisiones procedentes de las etapas de esmaltado y cocción porque dichas emisiones pueden tener composición muy variada, como se ha explicado en el capítulo 1 de introducción.

Como se observa en la Figura 9.14 y se ha explicado en el capítulo 7, los niveles de materia mineral en aire ambiente no muestran ninguna tendencia clara, manteniéndose relativamente constantes de 2002 a 2006. Asimismo, durante este intervalo de tiempo, la emisión sectorial de materia mineral también se mantiene relativamente constante, pues como ya se había explicado y se observa en la Figura 9.14 la disminución más marcada de las emisiones procedentes de la fabricación de baldosas cerámicas tuvo lugar antes del comienzo del muestreo en calidad de aire. Por tanto, se puede afirmar que los niveles de materia mineral en aire ambiente y la emisión de materia mineral procedente de las instalaciones cerámicas muestran una evolución similar, lo cual confirma el origen de la materia mineral presente en aire ambiente.

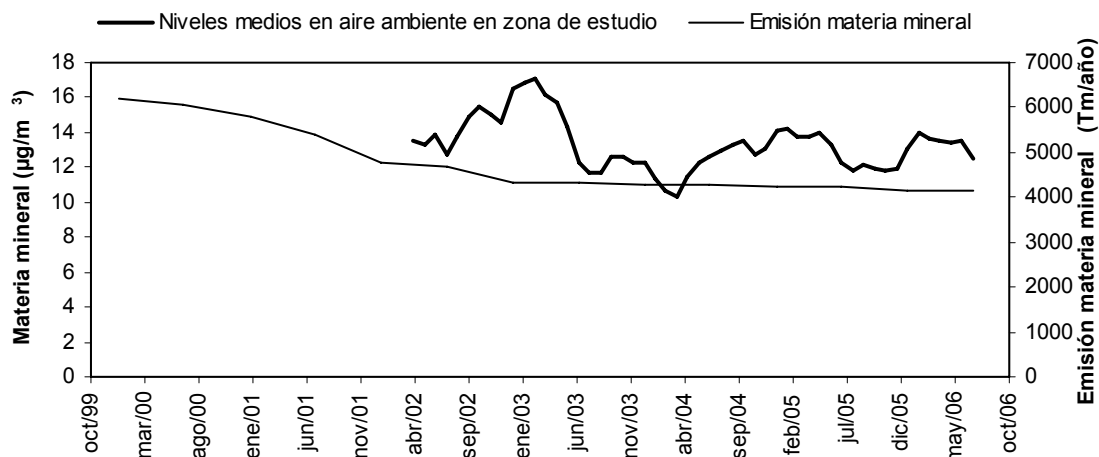


Figura 9.14. Emisión sectorial de materia mineral y niveles de materia mineral en aire ambiente (media de la zona de estudio), mostrando la variación similar.

9.2.2. Niveles de elementos traza

Se ha realizado la comparación de los niveles de algunos elementos traza en aire ambiente con la emisión sectorial de partículas procedentes de la fabricación de fritas. Se ha seleccionado la emisión procedente de las fritas por ser la fuente identificada como principal emisora de As, Pb, Zn, Zr, Tl y Cs. Con el fin de disponer de una serie más extensa, y tal como se ha hecho en el apartado 7.2, dado que el muestreo y análisis químico de PM_{10} en las estaciones del presente estudio se ha seguido realizando de manera continua hasta la fecha de redacción de la presente

memoria, se han incluido los datos de niveles de elementos traza en aire ambiente hasta diciembre de 2006, a pesar de no haberse incluido en el periodo de estudio definido en la metodología (2002-2005). Al igual que se ha hecho con los niveles de materia mineral, se ha realizado una media de los niveles de las distintas estaciones, aunque en este caso se ha realizado la media de los niveles de L'Alcora, Vila-real y Onda, representando de forma separada los niveles de Borriana, dado que, como se ha explicado en el capítulo 7, en esta estación se registran niveles más elevados que en el resto. Para la representación gráfica se ha realizado la media móvil semestral, al igual que se ha hecho con los niveles de materia mineral.

Los niveles de As, Zn, Pb y Cs en aire ambiente muestran un claro descenso a lo largo del periodo 2002 a 2006 (Figura 9.15) como se ha explicado en el capítulo 7. Asimismo, durante este intervalo de tiempo, la emisión de material particulado generada en la fabricación de fritas ha disminuido considerablemente, de modo que muestra una evolución similar a la de los niveles de los elementos traza descrita. Por tanto, se puede afirmar que los elementos traza indicados presentes en aire ambiente tienen su principal origen en las emisiones generadas en la fabricación de fritas, confirmando así las conclusiones alcanzadas con el método de análisis de componentes principales (capítulo 8). No obstante, como ya se ha indicado en el capítulo 7, los niveles de estos elementos registrados en Borriana son superiores a los registrados en el resto de las estaciones; además, la serie de datos es más reducida, por lo que la disminución observada para los niveles de Borriana no es tan clara como para el resto de estaciones.

Los casos de Ti y Zr difieren del resto pues sus niveles en aire ambiente no muestran la misma tendencia a disminuir que muestran el resto de elementos citados. En el primer caso (Ti) sí que se registra un descenso en los niveles, aunque no tan acusado como en los niveles de As, Zn, Pb y Cs, lo cual indica que este elemento es emitido probablemente por diversas fuentes, de manera que la disminución de una de ellas tiene un impacto limitado en los niveles en aire ambiente de dicho elemento. En el segundo caso (Zr) no se registra un descenso en los niveles en aire ambiente y por tanto no muestran paralelismo con la evolución de la emisión de partículas procedentes de la fabricación de fritas cerámicas. Ello indica que el Zr puede ser emitido por otras fuentes adicionales significativas, además de la fabricación de fritas, que provocan que sus niveles en aire ambiente no desciendan. Dichas fuentes pueden ser la molienda de minerales de circonio, la fabricación y uso de esmaltes y pigmentos que contengan circonio o la fabricación de baldosas con adiciones de minerales de Zr en la composición del soporte (en la fabricación de algunos tipos de gres porcelánico). Esto confirma los resultados obtenidos de la contribución de fuentes por elementos (capítulo 8), que muestran que tanto el Ti como el Zr son emitidos por un conjunto de fuentes y no por una única fuente.

Cabe destacar que los niveles de Ti y Zr en Borriana son similares a la media de niveles en L'Alcora, Vila-real y Onda, lo cual confirma de nuevo que dichos elementos son emitidos por varias fuentes, ya que muestran una variación espacial distinta a los niveles de As, Zn, Pb y Cs, que se atribuyen principalmente a la fabricación y uso de fritas cerámicas.

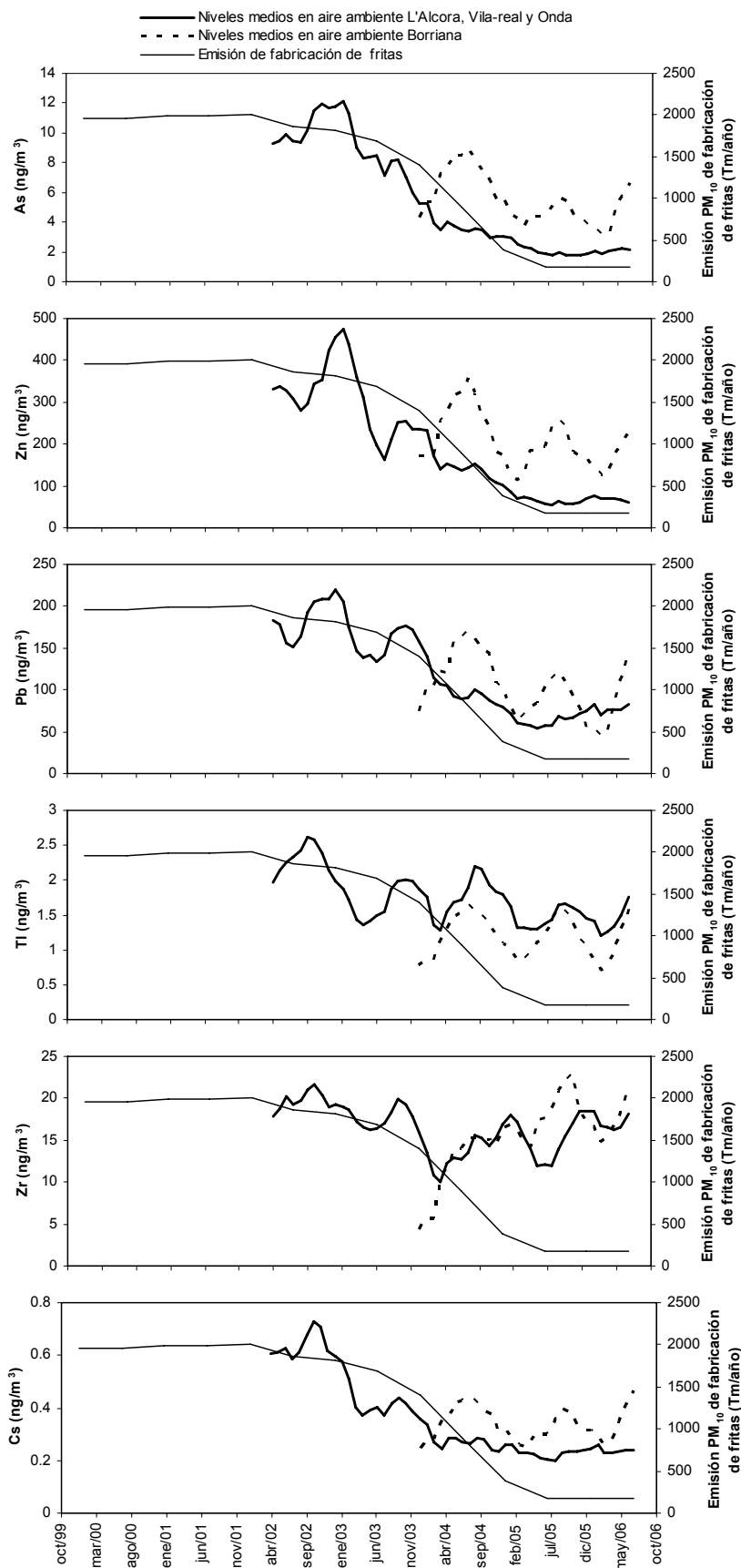


Figura 9.15. Emisión de PM_{10} generada en la fabricación de fritas y niveles de As, Zn, Pb, Ti, Cs y Zr en aire ambiente (media de niveles en L'Alcora, Vila-real y Onda y niveles en Borriana), mostrando la variación similar.

Con el fin de evaluar los niveles de calidad de aire con un solo parámetro, se han definido dos índices que pueden considerarse indicadores de la calidad de aire de la zona de estudio y que se han denominado como índice límite e índice meta.

El **índice límite** se ha definido tomando como referencia los valores límite para algunos de los elementos que se han asociado a la fabricación y uso de componentes de esmaltes cerámicos. Así, el índice límite (I_l) se calcula según la siguiente ecuación:

$$I_l = (\sum C_i/L_i) / n$$

donde

$i = \text{As, Zn, Pb, Cs, Tl y Zr}$

C_i es la concentración media en la zona de estudio del elemento i ,

L_i es el límite según la legislación de la concentración del elemento i ,

n es el número de elementos considerados, en este caso 6.

En los casos en que la legislación no establece límite de concentración, se ha establecido un valor según los siguientes criterios: a) comparación con el valor límite fijado para elementos incluidos en la legislación de concentración similar; b) concentración de dichos elementos en otras zonas urbanas de España sin elevada influencia industrial. Así, se ha tomado $L_{Zn}=500 \text{ ng/m}^3$, $L_{Cs}=1 \text{ ng/m}^3$, $L_{Tl}=5 \text{ ng/m}^3$ y $L_{Zr}=50 \text{ ng/m}^3$.

El índice límite definido se puede considerar un indicador del cumplimiento de la legislación, de modo que si es superior a la unidad indica que no se cumple la legislación establecida.

El **índice meta** se ha definido de forma similar al índice límite pero tomando como referencia los niveles meta establecidos en el capítulo 7 para cada elemento. Así, se calcula el índice meta (I_m) según la siguiente ecuación:

$$I_m = (\sum C_i/M_i) / n$$

donde

$i = \text{As, Zn, Pb, Cs, Tl y Zr}$

C_i es la concentración media en la zona de estudio del elemento i ,

M_i es el nivel meta establecido para el elemento i ,

n es el número de elementos considerados, en este caso 6.

El índice meta se puede considerar un indicador del grado de éxito alcanzado en cuanto a cumplimiento de los niveles meta. Así, si el índice meta supera la unidad, indica que uno o varios elementos se encuentran en concentraciones superiores a las meta. Por el contrario, si el índice meta es inferior o igual a la unidad, indica que los niveles de calidad de calidad de aire como media de la zona de estudio son similares a los registrados en otras zonas de España sin elevada influencia industrial.

Dado que los niveles de algunos elementos registrados en Borriana son superiores a los registrados en el resto de estaciones, se han calculado los índices límite y meta para L'Alcora, Vila-real y Onda de manera conjunta, realizando la media

de los niveles registrados en las tres estaciones, y los índices límite y meta para Borriana exclusivamente.

En la Figura 9.16 se representa la evolución de los índices definidos junto con la evolución de la emisión procedente de la fabricación de fritas. La representación se ha hecho siguiendo los mismos criterios establecidos para la materia mineral, es decir, se ha representado la media móvil semestral, que a su vez es el promedio de los niveles de L'Alcora, Vila-real y Onda en el caso de los índices conjuntos.

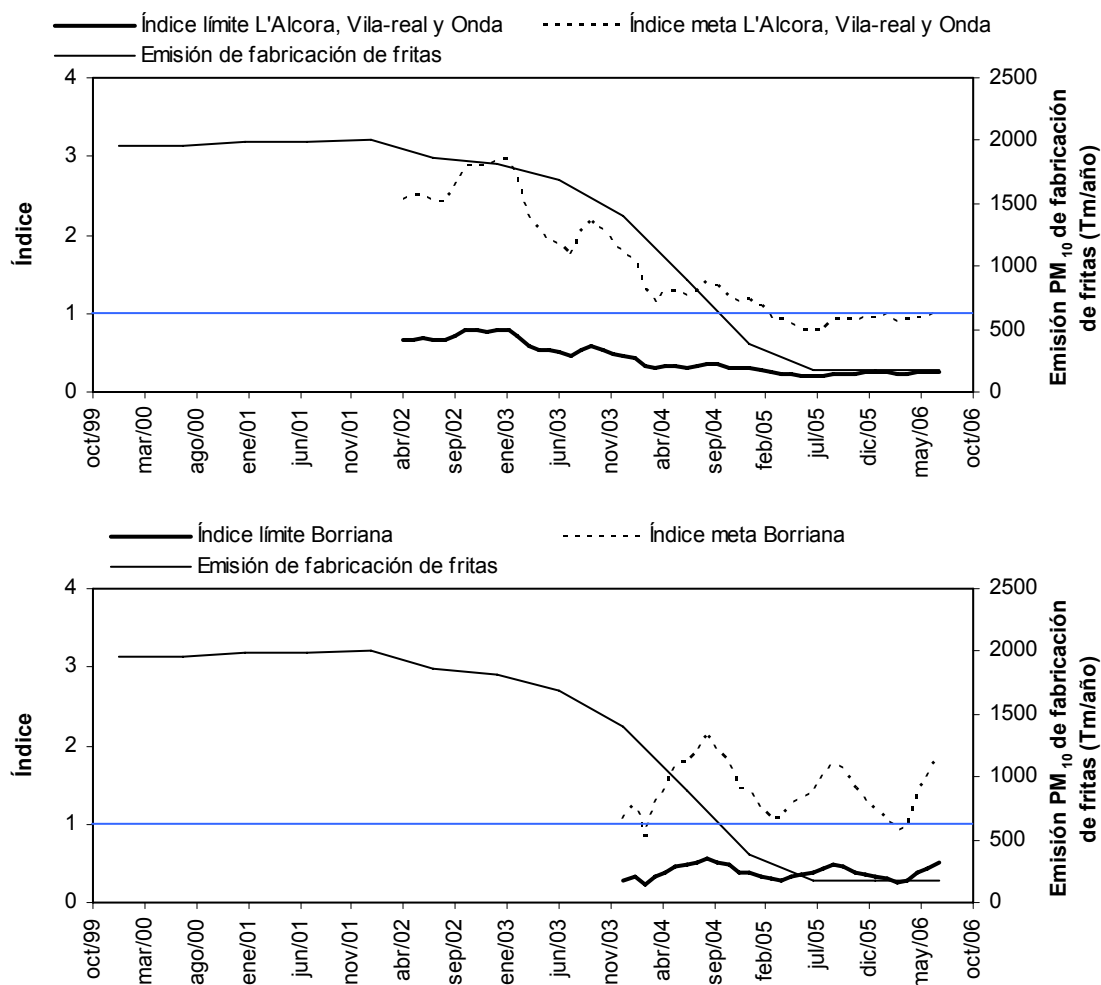


Figura 9.16. Emisión de PM_{10} procedente de instalaciones de fabricación de fritas, índice límite e índice meta para L'Alcora, Vila-real y Onda de manera conjunta y para Borriana, mostrando la variación similar.

Se puede observar que existe un paralelismo en la evolución de los índices límite y meta conjuntos para L'Alcora, Vila-real y Onda y la evolución de la emisión sectorial generada por la fabricación de fritas. Ello confirma que el conjunto de elementos seleccionados como trazadores de las emisiones cerámicas en el área y periodo de estudio es adecuado. Sin embargo, no se observa una evolución similar en el caso de los límites índice y meta para Borriana. Cabe destacar que el índice límite conjunto para L'Alcora, Vila-real y Onda en julio/04 de 2006 tiene un valor de 0.3

aproximadamente, y para Borriana es de 0.5, lo cual indica que, en promedio, se cumplen los límites establecidos por la legislación. No obstante, como se ha indicado en el capítulo 7, el nivel medio de As en Borriana en 2006 es de 5 ng/m³, cercano al límite establecido, pero los reducidos niveles del resto de elementos considerados en el índice límite compensan este valor relativamente elevado, por lo que el índice límite global alcanza un valor de 0.5. En cuanto al índice meta conjunto para L'Alcora, Vila-real y Onda, éste se encuentra en torno a la unidad, indicando que prácticamente se han alcanzado las metas establecidas para los elementos seleccionados. En cambio, el índice meta para Borriana alcanza casi un valor de 2, lo cual indica que los niveles de los elementos clave seleccionados están en concentraciones superiores a las identificadas como meta, siendo así el punto más crítico de la zona de estudio.

Capítulo 10

METAS DE CALIDAD DE AIRE Y ACCIONES CORRECTORAS

10. METAS DE CALIDAD DE AIRE Y ACCIONES CORRECTORAS

10.1. Consideraciones previas

En este capítulo se presentan unas recomendaciones sobre las medidas a adoptar para conseguir una mejora de la calidad del aire en la zona objeto de estudio en cuanto a PM_{10} , $PM_{2.5}$ y metales se refiere. Asimismo se ha realizado una estimación de las inversiones necesarias para llevar a cabo las acciones que aquí se proponen. Cabe destacar que se ha estimado la inversión inicial y no se han calculado los costes de operación y mantenimiento de los sistemas de depuración, dado que el análisis económico de detalle no es un objetivo principal del presente trabajo. Además, la inversión inicial es un parámetro determinante en la mayoría de los casos a la hora de implantar tecnologías ambientales, por lo que se considera más importante a priori que los costes de operación. La evaluación económica completa requeriría un volumen de trabajo considerable, que podría ser objeto de otros estudios complementarios al que aquí se presenta.

El hecho de hacer más hincapié sobre las medidas a adoptar en las instalaciones cerámicas (descritas en los apartados 10.2.1 a 10.2.3) responde a los resultados de los estudios de caracterización química y de contribución de fuentes (capítulos 7 y 8), que identifican las fuentes cerámicas como las principales causantes de los incrementos de los niveles de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y metales en la zona de estudio respecto a otras ciudades españolas. No obstante, en el área de estudio están localizadas otras fuentes emisoras como una central térmica, una refinería de petróleo y una planta química de fabricación de caprolactama, como ya se ha indicado, que pueden tener un impacto relativamente elevado en los niveles de contaminantes secundarios, por lo que también se recomienda la reducción de las emisiones procedentes de estas fuentes, principalmente de SO_2 y NO_x . Además, algunas instalaciones cerámicas también pueden emitir gases precursores de partículas secundarias (SO_2 y NO_x), por lo que se puede recomendar su reducción.

Además de las acciones propuestas se han fijado unos indicadores de seguimiento que permiten evaluar el estado de la calidad del aire.

A lo largo del capítulo se hace referencia a las *Mejores Técnicas Disponibles* (MTDs o BAT, del inglés *Best Available Techniques*), que se definen como las mejores técnicas ambientales, primarias o secundarias, disponibles y viables técnica y económicamente para reducir los impactos ambientales. Dichas MTDs han sido descritas en el capítulo de introducción.

10.1.1. Fabricación de baldosas cerámicas

En el sector industrial de fabricación de baldosas cerámicas se han incluido las instalaciones de fabricación de gránulo atomizado, que pueden encontrarse en la misma planta que la fabricación de baldosas (plantas de ciclo completo) o pueden estar ubicadas en instalaciones separadas; siendo este segundo caso bastante habitual en el sector cerámico de Castellón.

Para realizar los cálculos de este sector industrial se ha tomado como referencia la producción del año 2006 (Tabla 9.1). Para simplificar los cálculos económicos, se ha hecho la suposición de que no existen plantas de ciclo completo, sino que toda la producción de atomizado se realiza en plantas de fabricación de atomizado exclusivamente, al igual que toda la producción de baldosas se realiza en plantas de fabricación de baldosas exclusivamente. Además, se ha supuesto que la producción se reparte en plantas de la misma producción nominal. Aunque esta situación no es la real, se considera suficientemente aproximada dado que una planta real que fabrique unos 40 000 m²/día se puede considerar equivalente a cuatro plantas de 10 000 m²/día. Por tanto, el número de plantas teóricas suponiendo que todas son del mismo tamaño es:

- Baldosas: 200 plantas con una capacidad productiva de 10 000 m²/día, es decir, 400 hornos con una capacidad productiva nominal de 5 000 m²/día.
- Atomizado: 30 plantas con una capacidad productiva de 9 000 Tm/semana de gránulo atomizado, es decir, 90 secaderos por atomización.

Los niveles de emisión que se presentan en este capítulo referentes a las emisiones generadas en la fabricación de baldosas cerámicas en mg/Nm³ están expresados en condiciones normales (273 K y 101.3 kPa) y en gases de combustión referidos a un contenido en oxígeno de referencia de 18% en volumen, para que sean comparables independientemente del grado de dilución de los gases y de la temperatura de los mismos.

10.1.2. Fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos

El sector industrial de fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos incluye instalaciones que fabrican únicamente fritas, otras que fabrican fritas y esmaltes, otras que fabrican sólo pigmentos y algunas que fabrican fritas, esmaltes y pigmentos. Para realizar los cálculos de este sector industrial se ha tomado como referencia la producción de baldosas de 2006 y se ha calculado la producción de fritas a partir de dicha producción, al igual que se ha hecho en el capítulo 9 (Tabla 9.4).

Para simplificar los cálculos económicos, al igual que se ha hecho en baldosas, se toman plantas hipotéticas de referencia suponiendo que la fabricación se realiza en plantas de la misma producción nominal. Por tanto, el número de plantas teóricas suponiendo que todas son del mismo tamaño son:

- Fritas y esmaltes: 18 plantas de 12 hornos continuos con una capacidad productiva de unas 60 000 Tm anuales de fritas por planta (lo cual supone unos 215 hornos de fabricación de fritas).

En el caso de esmaltes y pigmentos cerámicos, no se ha cuantificado la emisión generada por el conjunto de las instalaciones, como ya se ha indicado en el capítulo 9, por lo que no se puede cuantificar la reducción posible al implantar medidas correctoras. No obstante, se indican algunas posibles acciones correctoras para la reducción de emisiones procedentes de estas fuentes.

Los niveles de emisión en mg/Nm^3 están expresados en condiciones normales (273 K y 101.3 kPa) y en gases de combustión referidos a un contenido en oxígeno de referencia del 15% en volumen. No obstante, se pueden expresar también como tasa de emisión (kg/Tm de vidrio fundido), lo cual es muy conveniente en las corrientes de hornos de oxcombustión (en los que se reduce el caudal de humos sobre un 80%).

Desde el punto de vista medioambiental, la fabricación de fritas y la fabricación de pigmentos cerámicos corresponden a dos actividades distintas, de hecho están consideradas en dos documentos BREF distintos. La fabricación de fritas se incluye en el BREF de la industria del vidrio (IPTS, 2001) y la fabricación de pigmentos en el BREF de productos inorgánicos especiales (IPTS, 2006a). A pesar de ello, en el distrito cerámico de Castellón, dichas actividades se desarrollan en muchas instalaciones de forma conjunta.

10.2. Medidas propuestas

10.2.1. Fabricación de baldosas cerámicas

- Emisiones difusas

Para la reducción de las emisiones difusas de partículas generadas en la fabricación de baldosas cerámicas, se propone la implantación de las MTD descritas en el documento BREF sobre la industria cerámica (IPTS, 2006c), que en el apartado de emisiones difusas hace referencia al BREF horizontal sobre emisiones por almacenamiento (IPTS, 2006b).

Tal como se ha descrito en el capítulo 1 de introducción, las medidas correctoras a adoptar en las etapas de **almacenamiento y manipulación de materiales pulverulentos** se pueden clasificar en tres tipos según su eficacia, a saber: alto, medio y bajo rendimiento (Monfort et al., 2006c). No obstante, en este apartado se recomienda la implantación de medidas de alto rendimiento (95%), consistentes en realizar estas operaciones en instalaciones cerradas. Así pues, se considera MTD el almacenamiento en silos de los materiales pulverulentos, con sistemas de carga y descarga del silo completamente cerrados y dotados de sistemas de aspiración en los puntos en los que pueda generarse polvo; o alternativamente la realización de todas las operaciones de almacenamiento y manipulación en naves cerradas y en depresión con filtración posterior del aire evacuado de estos locales. Además, se recomienda disponer de cerramiento en las operaciones susceptibles de generar emisiones de partículas difusas como cintas transportadoras, cangilones, trituradores, sistemas de gestión de finos o carga de gránulo atomizado, entre otras.

Para reducir las emisiones por **transporte de materiales pulverulentos** en camiones se recomienda adoptar las siguientes medidas: pavimentación de los accesos para camiones y limpieza continuada del firme de rodadura, riego de zonas de paso no pavimentadas, mantenimiento de los camiones evitando pérdidas de carga por fuga o rebose y cubriendo la bañera con toldo, moderación de la velocidad de los camiones, utilización de sistemas de transporte neumático o similares para el transporte interno de materias primas, limpieza vía húmeda para los bajos y neumáticos de los camiones a la salida de las empresas, empleando sistemas de presión cuando sea necesario. Además, se recomienda una limpieza periódica de las vías de circulación más transitadas por camiones para evitar la resuspensión del material depositado sobre las carreteras.

Como **indicador** de la eficacia de las medidas propuestas se propone controlar los niveles de PM₁₀ en aire ambiente en el perímetro de la empresa, los niveles de emisión de partículas en los focos resultantes de las aspiraciones de las naves y los niveles de PM₁₀ y de materia mineral en aire ambiente en las localidades próximas a las plantas de fabricación.

La **eficacia de las medidas propuestas** y el cálculo de la inversión necesaria se han calculado suponiendo que se adoptan las medidas propuestas de alto rendimiento en todas las instalaciones. Así, la reducción prevista con respecto a la

situación en julio de 2006 si todas las instalaciones implantan medidas de alto rendimiento se estima en unas 1700 Tm/año de PM₁₀, tal como se ha indicado en el capítulo anterior.

La **inversión necesaria** para la implantación de las medidas correctoras pendientes (tomando como referencia la situación de julio de 2006) se ha calculado según la siguiente ecuación:

$$I_G = n \cdot I \cdot (1-G) \cdot F \quad [10.1]$$

donde:

I_G : inversión sectorial

n : número de plantas de fabricación de atomizado (30 plantas)

I : inversión unitaria necesaria para las plantas de fabricación de atomizado con cerramiento total de las eras

G : grado de implantación de sistemas de alto rendimiento (cerramiento total de las eras), expresando en tanto por uno

F : factor corrector para incluir la inversión que suponen las instalaciones complementarias a las propuestas, como acondicionamiento de las instalaciones, fontanería, etc. Se considera un factor de 1.15.

La inversión unitaria se ha estimado considerando la obra civil para construcción de naves cerradas, suponiendo que dichas naves tienen capacidad para almacenar un stock de materia prima para dos meses aproximadamente y que se pueden almacenar 7 toneladas de material por metro cuadrado de nave. Además, se ha considerado la inversión necesaria para construir los sistemas de aspiración y posterior depuración. Asimismo, se ha incluido la inversión para las instalaciones de limpieza de camiones a la salida de las empresas (Tabla 10.1).

Tabla 10.1. Estimación de la inversión unitaria necesaria para implantar las medidas propuestas para reducción de emisiones difusas.

Instalación	Detalle	Inversión (euros/planta)
Construcción de nave cerrada	15 000 m ² /planta *200 Euros/m ²	3 000 000
Nuevas aspiraciones y posterior depuración, sistema de lavado de camiones, sistemas de control adicionales, gestión de finos.	-	1 000 000
Total	-	4 000 000

El grado de implantación considerado es el indicado para julio de 2006 en el capítulo anterior (Figura 9.1), y es de un 25% para las medidas de alto rendimiento, que son las que aquí se han considerado.

Así, aplicando la ecuación [10.1], se obtiene que la inversión pendiente en el sector de baldosas cerámicas para reducir las emisiones difusas de partículas en 1700 Tm/año de PM₁₀ es de 104 millones de euros. No obstante, es necesario realizar algunas matizaciones acerca de este cálculo:

- Como se ha indicado, el cálculo de la inversión sectorial se ha realizado considerando la implantación de medidas de alto rendimiento (cerramiento total) en todas las instalaciones.
- El grado de implantación considerado hace referencia al grado de implantación de medidas de alto rendimiento exclusivamente (sin considerar las medidas de bajo y medio rendimiento, que están implantadas en un 60 y un 15% de las instalaciones, respectivamente).
- La inversión por planta se ha estimado considerando que la planta no tiene absolutamente ninguna parte construida que se pueda aprovechar para la nave de almacenamiento de materias primas.
- En el caso de las plantas que disponen de cerramiento parcial, la conversión a cerramiento total no supondría una inversión igual a la inversión por planta estimada, sino inferior.

Por tanto, la inversión sectorial estimada es posiblemente superior a la real, ya que en las plantas que ya disponen de medidas de medio rendimiento (cerramiento parcial), la inversión necesaria para su conversión a cerramiento total es inferior a la considerada como inversión unitaria. No obstante, dicha diferencia depende de las condiciones específicas de cada planta, y por tanto no se puede realizar una estimación. Por todo ello, la inversión sectorial estimada se ha de considerar como un muy buen indicador del orden de magnitud y no como un valor exacto.

- Emisiones canalizadas: focos fríos

En este apartado se consideran únicamente los focos de emisiones frías generadas en la fabricación de baldosas cerámicas: molienda, prensado y esmaltado. La medida propuesta consiste en la confinación de las fuentes de generación de estas partículas, con implantación de sistemas de aspiración y filtración posterior del aire aspirado. Así, las concentraciones de salida de estos focos después de la depuración están en torno a los 10 mg/Nm³ de PST.

Para alcanzar estos niveles de emisión, las tecnologías de depuración disponibles se reducen prácticamente a filtros de mangas o filtros de láminas (IPTS, 2006c), aunque los primeros son más ampliamente utilizados en la industria cerámica. El funcionamiento de estos sistemas se ha descrito en el capítulo 1 de introducción.

Como **indicador** de la eficacia de las medidas propuestas se propone controlar los niveles de emisión de partículas en los focos considerados y los niveles de PM₁₀ y de materia mineral en aire ambiente en las localidades próximas a las plantas de fabricación.

La **eficacia de las medidas propuestas** en caso de que todas las instalaciones implanten dichas medidas se puede evaluar calculando la reducción de emisión conseguida con respecto a la situación en julio de 2006. Dicha reducción se ha estimado en unas 300 Tm/año de PM₁₀, según los cálculos de emisión sectorial realizados en el capítulo anterior.

La inversión necesaria para la implantación de las medidas correctoras pendientes (tomando como referencia la situación de julio de 2006) se ha calculado según la siguiente ecuación:

$$I_G = [n_a \cdot I_a \cdot (1-G_a) + n_b \cdot I_b \cdot (1-G_b)] \cdot F \quad [10.2]$$

donde:

I_G : inversión sectorial

n_a : número de plantas de fabricación de atomizado (30 plantas)

I_a : inversión unitaria necesaria para las plantas de fabricación de atomizado

n_b : número de plantas de fabricación de baldosas cerámicas (200 plantas)

I_b : inversión unitaria necesaria para las plantas de fabricación de baldosas cerámicas

G_a : grado de implantación de medidas correctoras en la etapa de molienda (plantas de atomizado), expresado en tanto por uno

G_b : grado de implantación de medidas correctoras en las etapas de prensado y esmaltado (plantas de baldosas), expresado en tanto por uno

F: factor corrector por el incremento de coste que suponen las instalaciones complementarias a los equipos medioambientales, como acondicionamiento de las instalaciones, fontanería, etc. Se considera un factor de 1.15.

La inversión unitaria estimada para las plantas de fabricación de atomizado incluye los sistemas de depuración necesarios en la etapa de molienda, y la estimada para las plantas de baldosas incluye los sistemas de depuración necesarios en las etapas de prensado y esmaltado (Tabla 10.2).

Tabla 10.2. Estimación de la inversión unitaria necesaria para implantar las medidas propuestas para reducción de emisiones procedentes de focos fríos de la fabricación de baldosas cerámicas.

Planta	Etapa	Inversión (euros/planta)
Atomizado	Molienda	400 000
Baldosas	Prensado y esmaltado	250 000

El grado de implantación considerado es el indicado para julio de 2006 en el capítulo anterior (Figura 9.3), y es de un 90% en la etapa de molienda, un 100% en la etapa de prensado y un 45% en la etapa de esmaltado para las medidas de alto rendimiento, que son las que aquí se han considerado. De modo que para las plantas

de atomizado se considera un grado de implantación del 90% y para las plantas de baldosas se considera la media entre prensado y esmaltado, resultando en un 72%.

Así, aplicando la ecuación [10.2], se obtiene que la inversión pendiente en el sector de baldosas cerámicas para reducir las emisiones canalizadas de partículas de focos fríos en 300 Tm/año de PM_{10} es de 17 millones de euros.

- Emisiones canalizadas: focos calientes

Como se ha indicado en el apartado 10.1 de consideraciones previas, este capítulo se centra en la emisión de partículas, a pesar de que algunos focos puedan emitir también contaminantes ácidos (como HF o HCl, entre otros). Así, aunque los focos calientes (denominados también focos de gases de combustión) emiten contaminantes ácidos (con posible impacto en los niveles de partículas secundarias generadas en la atmósfera) además de partículas sólidas, en este apartado se consideran únicamente las partículas, tanto para el cálculo de la reducción de la emisión como para la estimación de la inversión necesaria para implantar las medidas propuestas.

Las etapas del proceso de fabricación de baldosas cerámicas incluidas en este apartado son: atomización, secado y cocción. No obstante, dado que las emisiones procedentes de las etapas de secado y cocción aun sin sistema de depuración son generalmente inferiores a 10 mg/Nm^3 de PST (Blasco et al., 1992; Mallol et al., 2001), sólo es necesaria la adopción de medidas correctoras en la etapa de atomización.

Para depurar las emisiones procedentes de la etapa de atomización se recomienda la instalación de filtros de mangas precedidos o no de ciclones (IPTS, 2006c). La instalación de ciclones que precedan a los filtros de mangas es optativa, ya que el rendimiento de depuración final no depende de ello; sin embargo en ocasiones se instalan ciclones con el fin de recuperar parte del material particulado de la corriente de emisión como producto. Con este sistema (filtros de mangas) se alcanzan concentraciones en la corriente de salida inferiores a 15 mg/Nm^3 de PST. Como una segunda opción, se pueden instalar depuradores vía húmeda precedidos de ciclones en lugar de filtros de mangas, aunque las concentraciones de salida alcanzadas son superiores, en torno a 40 mg/Nm^3 de PST. Por tanto, para realizar los cálculos de reducción de emisiones y de inversión requerida, se consideran únicamente los filtros de mangas, por tratarse de la mejor opción, según los niveles de emisión de partículas primarias resultantes. Sin embargo, es previsible que no se lleve a cabo la instalación de filtros de mangas en todas las instalaciones hasta 2015, ya que hasta esa fecha no se exigirá por la legislación aplicable a la zona de estudio. A partir de 2015, en la renovación de las Autorizaciones Ambientales Integradas, se fijará un límite de emisión inferior a 30 mg/Nm^3 de PST, lo cual implica la necesidad de instalar filtros de mangas. No obstante, se recomienda incentivar la sustitución de los sistemas vía húmeda por filtros de mangas de modo que se lleve a cabo antes de 2015.

A pesar de que existen otros sistemas alternativos vía seca (adsorbedores de lecho tipo cascada, adsorbedores de módulos; IPTS, 2006c), los más utilizados en el

sector de baldosas cerámicas en Europa son los filtros de mangas, por lo que los cálculos se realizan a partir de los datos obtenidos para estos sistemas.

Como **indicador** de la eficacia de las medidas propuestas se propone controlar los niveles de emisión de partículas en los focos considerados y los niveles de PM₁₀ y de materia mineral en aire ambiente en las localidades próximas a las plantas de fabricación.

La **eficacia de las medidas propuestas** en caso de que se instalen filtros de mangas en todas las instalaciones se puede evaluar calculando la reducción de emisión conseguida con respecto a la situación en julio de 2006. Dicha reducción se ha estimado en unas 1200 Tm/año de PM₁₀, según los cálculos de emisión sectorial realizados en el capítulo anterior.

La inversión necesaria para la implantación de las medidas correctoras pendientes (tomando como referencia la situación de julio de 2006) se ha calculado según la siguiente ecuación:

$$I_G = n \cdot I \cdot (1-G) \cdot F \quad [10.3]$$

donde:

I_G : inversión sectorial

n : número de plantas de fabricación de atomizado

I : inversión unitaria necesaria para las plantas de fabricación de atomizado con tecnología vía seca (filtros de mangas) para la depuración de partículas

G : grado de implantación de sistemas de alto rendimiento (filtros de mangas), expresado en tanto por uno

F : factor corrector por el incremento de coste que suponen las instalaciones complementarias a los equipos medioambientales, como acondicionamiento de las instalaciones, fontanería, etc. Se considera un factor de 1.15.

La inversión unitaria estimada para la instalación de filtros de mangas en las plantas de atomización es de 500 000 euros por planta.

El grado de implantación de filtros de mangas considerado es el indicado para julio de 2006 en el capítulo anterior (Figura 9.3), y es de un 5%, ya que no se considera el grado de implantación de medidas de medio ni de bajo rendimiento.

Así, aplicando la ecuación [10.3], se obtiene que la inversión pendiente en el sector de baldosas cerámicas para reducir las emisiones canalizadas de partículas generadas en la etapa de atomización en 1200 Tm/año de PM₁₀ es de 16 millones de euros.

10.2.2. Fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos

- Emissiones canalizadas: focos fríos

Para reducir las emisiones de material particulado generadas en las etapas de preparación y manipulación de materias primas para la fabricación de fritas, esmaltes y

pigmentos, se recomienda la confinación de las fuentes de generación de estas emisiones, dotando estos cerramientos con sistema de aspiración y filtración posterior del aire aspirado garantizando un nivel de emisión de partículas a la atmósfera inferior a 10 mg/Nm^3 de PST. Para ello, las tecnologías disponibles más adecuadas son filtros de mangas o filtros de láminas (IPTS, 2001).

Como **indicador** de la eficacia de las medidas propuestas se propone controlar los niveles de emisión de partículas en los focos considerados y los niveles de PM_{10} y de los metales identificados como trazadores de la fabricación de fritas (definidos en los capítulos 7 y 8) en aire ambiente en las localidades próximas a las plantas de fabricación.

Como se ha indicado en el apartado 10.1 de consideraciones previas, aunque sí que se proponen medidas correctoras a aplicar en las instalaciones de fabricación de esmaltes y pigmentos, la reducción de las emisiones de material particulado y la inversión necesaria no se han cuantificado, sino que estos cálculos se han realizado para las instalaciones de fabricación de fritas cerámicas. Así, la **eficacia de las medidas propuestas** en caso de que todas las instalaciones de fabricación de fritas implanten las medidas propuestas se puede evaluar calculando la reducción de emisión conseguida con respecto a la situación en julio de 2006. Dicha reducción es muy baja ya que el grado de implantación de sistemas de alto rendimiento (los que aquí se han propuesto) es del 95% en julio de 2006 (Figura 9.6), siendo el 5% restante correspondiente a instalaciones que disponen de sistemas de medio rendimiento. Así, la reducción se ha estimado en sólo unas 3 Tm/año de PM_{10} , según los cálculos de emisión sectorial realizados en el capítulo anterior.

La **inversión necesaria** para la implantación de las medidas correctoras pendientes (tomando como referencia la situación de julio de 2006) se ha calculado según la siguiente ecuación:

$$I_G = n \cdot I \cdot (1-G) \cdot F \quad [10.4]$$

donde:

I_G : inversión sectorial

n : número de plantas de fabricación de fritas

I : inversión unitaria necesaria para las plantas de fabricación de fritas

G : grado de implantación de medidas correctoras de alto rendimiento, expresado en tanto por uno

F : factor corrector por el incremento de coste que suponen las instalaciones complementarias a los equipos medioambientales, como acondicionamiento de las instalaciones, fontanería, etc. Se considera un factor de 1.15.

La inversión unitaria estimada para la instalación de filtros de mangas en las plantas de fabricación de fritas es de 300 000 euros por planta.

El grado de implantación considerado es el indicado para julio de 2006 en el capítulo anterior (Figura 9.6), y es de un 95%.

Así, aplicando la ecuación [10.4], se obtiene que la inversión pendiente en el sector de fritas cerámicas para reducir las emisiones canalizadas de partículas procedentes de focos fríos en 3 Tm/año de PM_{10} es de 0.3 millones de euros.

- Emisiones canalizadas: focos calientes

A pesar de que en este apartado se englobarían todas las etapas de fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos que generan emisiones calientes: calcinación de pigmentos, secado de pigmentos y fusión de fritas, sólo se van a considerar con detalle las emisiones procedentes de la etapa de fusión de fritas, por tratarse de la que genera una mayor cantidad de emisiones. Además, tal como se ha indicado en el apartado 10.1 de consideraciones previas, las medidas se centran en la reducción de emisiones de partículas, a pesar de que los focos tratados en este apartado también generan emisiones de gases contaminantes.

En la calcinación de pigmentos, las emisiones generadas se consideran generalmente bajas, debido al propio proceso de fabricación empleado. La calcinación de pigmentos puede tener lugar en hornos continuos o discontinuos, siendo estos últimos los más empleados en el distrito de Castellón debido a la flexibilidad que ofrecen. La emisión de partículas generada en ambos tipos de hornos se considera baja en condiciones habituales de operación. En los hornos continuos se utilizan filtros de mangas como parte del proceso (no sólo como sistema de depuración) para recuperar el material, de modo que la emisión es muy reducida; en los hornos discontinuos el material se encuentra dentro de recipientes porosos (gacetas refractarias) que evitan su dispersión y por tanto las emisiones de partículas son también muy reducidas. No obstante, de manera ocasional, la emisión de partículas puede ser significativa en caso de que se produzca alguna alteración o accidente en el proceso productivo (como roturas de gacetas en hornos discontinuos o rotura de mangas en los hornos continuos). Por tanto, en los hornos (especialmente en los discontinuos) se requiere un control del buen funcionamiento del sistema, para evitar las posibles emisiones esporádicas de alta concentración, que provocan incrementos muy marcados en los niveles de calidad de aire de determinados elementos.

En los secaderos de fritas, esmaltes y pigmentos se han de utilizar filtros de mangas para separar las partículas de la corriente emitida. El grado de implantación de estos sistemas se considera muy elevado, prácticamente del 100%, por lo que no se han considerado con detalle en el presente apartado. No obstante, en el cálculo de la inversión requerida para la implantación de sistemas de depuración se ha considerado un 25% adicional (como se indica más adelante) para estimar la inversión requerida en estas instalaciones.

Para reducir las emisiones de partículas generadas en los hornos de fusión para la fabricación de fritas se recomienda la instalación de filtros de mangas (Blasco et al., 1992; Busani et al., 1995; Monfort et al., 2006a; IPTS 2001). La implantación de estos sistemas de depuración permite alcanzar niveles de emisión de 5 a 30 mg/Nm^3 de PST (para los cálculos se ha utilizado un valor de 10 mg/Nm^3 de PST) o

alternativamente una tasa de emisión menor de 0.1 kg de PST por Tm de vidrio fundido.

Para reducir la emisión de metales, se pueden adoptar tanto medidas primarias como secundarias:

- reducción del uso de materias primas con elevado contenido en impurezas de elementos traza con un impacto ambiental significativo, como algunos tipos de colemánitas con elevado contenido en As como impureza
- disminución de la fabricación de fritas plúmbicas
- instalación de filtros de mangas, que realizan una captación muy eficaz de las partículas emitidas y consiguen también un elevado rendimiento en la captación de los metales emitidos en forma de partículas a la temperatura de filtración (Busani et al, 1995).

Como **indicador** de la eficacia de las medidas propuestas se propone controlar los niveles de emisión de partículas totales y de As, Pb y Zn en los focos considerados y los niveles de PM₁₀ y de los metales identificados como trazadores de la fabricación de fritas (definidos en los capítulos 7 y 8) en aire ambiente en las localidades próximas a las plantas de fabricación.

La **eficacia de las medidas propuestas** en caso de que todas las instalaciones implanten dichas medidas se puede evaluar calculando la reducción de emisión conseguida con respecto a la situación en julio de 2006. Así, la reducción potencial se estima en 100 Tm/año de PM₁₀, según los cálculos de emisión sectorial realizados en el capítulo anterior (como se ha indicado, dicha reducción corresponde a los hornos de fabricación de fritas, ya que la reducción conseguida en las instalaciones de fabricación de esmaltes y pigmentos no se ha cuantificado).

La **inversión necesaria** para la implantación de las medidas correctoras pendientes en los hornos de fabricación de fritas (tomando como referencia la situación de julio de 2006) se ha calculado según la siguiente ecuación:

$$I_G = n \cdot I \cdot (1-G) \cdot F \quad [10.5]$$

donde:

I_G: inversión sectorial

n: número de plantas de fabricación de fritas

I: inversión unitaria necesaria para las plantas de fabricación de fritas

G: grado de implantación de las medidas correctoras en hornos de fabricación de fritas, expresado en tanto por uno

F: factor corrector por el incremento de coste que suponen las instalaciones complementarias a los equipos medioambientales, como acondicionamiento de las instalaciones, fontanería, etc. Se considera un factor de 1.15.

La inversión unitaria estimada para la instalación de filtros de mangas en los hornos de fusión para la fabricación de fritas es de 1.8 millones de euros. Esta cantidad ha sido incrementada para realizar los cálculos en un 25% para tener en consideración los sistemas de depuración adicionales a instalar en secaderos de fritas y pigmentos (tal como se ha indicado previamente). La inversión necesaria en secaderos depende de muchos factores, por lo que la estimación realizada debe considerarse puramente orientativa.

El grado de implantación considerado es el indicado para julio de 2006 en el capítulo anterior (Figura 9.6), y es de un 98%.

Así, aplicando la ecuación [10.5], se obtiene que la inversión pendiente en el sector de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos para reducir las emisiones procedentes de los hornos de fusión para la fabricación de fritas en 100 Tm/año de PM_{10} y las emisiones de PM_{10} generadas en los secaderos de fritas y pigmentos es de 0.9 millones de euros.

10.2.3. Resumen de medidas propuestas en la industria cerámica, reducción de emisión prevista e inversiones pendientes

A continuación se presenta un resumen de las medidas propuestas para reducir emisiones de material particulado procedentes de instalaciones de fabricación de baldosas y fritas cerámicas (Tabla 10.3).

Como se puede apreciar en la Tabla 10.3, las reducciones de emisión de material particulado más significativas si se aplican todas las medidas propuestas son las correspondientes a emisiones difusas y emisiones canalizadas procedentes de la etapa de atomización. En cuanto a la inversión necesaria, la requerida para reducir las emisiones canalizadas procedentes de atomizadores es muy inferior a la requerida para reducir las emisiones difusas, tanto en valor absoluto como en inversión específica (millones de euros por tonelada de PM_{10} reducida en la emisión), por lo que en este primer análisis económico parece más recomendable adoptar en primer lugar las medidas correctoras que reduzcan las emisiones de material particulado generadas en la etapa de atomización. No obstante, como se ha indicado, en este trabajo sólo se han considerado las inversiones iniciales necesarias, dejando sin cuantificar los costes de mantenimiento y operación, por lo que no se pueden hacer deducciones concluyentes en cuanto a la eficacia económica de las medidas propuestas únicamente con los resultados que aquí se presentan.

Por otra parte, cabe destacar que aunque la reducción de las emisiones de hornos de fusión para la fabricación de fritas es bastante reducida en comparación con otros focos, se considera significativa debido a la composición del material particulado emitido, con un elevado contenido en metales (Vickery et al., 1998; Taylor y Bull, 1986; Matthes, 1990). Por tanto, la implantación de sistemas de depuración en las instalaciones que aún no disponen de ellos (aunque se trata de un número reducido) se considera muy necesaria para reducir los niveles de determinados elementos traza en aire ambiente.

Tabla 10.3. Resumen de medidas propuestas para reducción de emisiones de material particulado en instalaciones cerámicas. SC: sin cuantificar.

Producto	Tipo de emisión	Medida propuesta	Reducción de emisión de PM ₁₀ prevista (Tm/año)	Inversión pendiente (M€)
Baldosas	Difusa	Cerramiento total en eras	1700	104
		Pavimentación y limpieza de viales de circulación dentro de las instalaciones, control de las medidas a aplicar en camiones (cubiertos con lona, buen cerramiento de la puerta trasera, etc.)		
	Canalizada	Instalación de filtros de mangas en todos los focos fríos de la fabricación de baldosas	300	17
		Instalación de filtros de mangas en todos los atomizadores	1200	16
	Subtotal		3200	137
Fritas	Canalizada	Reducción del uso de materias primas con contenido en As y Pb	SC	SC
		Instalación de filtros de mangas en focos fríos de la fabricación de fritas	3	0.3
		Instalación de filtros de mangas en todos los hornos de fritas	100	0.9
	Subtotal		103	1.2
TOTAL			3303	138.2

10.2.4. Actividades no cerámicas

A pesar de que las fuentes cerámicas han sido identificadas como las principales causantes de los incrementos de los niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y metales en la zona de estudio (capítulos 7 y 8), existen otras actividades en dicha zona que también tienen impacto en la calidad del aire. Por ello, en este apartado se proponen algunas medidas para reducir las emisiones procedentes de dichas fuentes, aunque no se expongan con tanto detalle como se ha hecho para las emisiones generadas por la industria cerámica.

- Central térmica, refinería y planta de fabricación de caprolactama

Las instalaciones de la central térmica, la refinería y la planta de fabricación de caprolactama tienen mayor impacto en los niveles de contaminantes de PM secundarios (generados a partir de emisiones de SO₂ y NO_x principalmente) que en los primarios (PM emitido como tal), como así lo indica la contribución de fuentes (capítulo 8), por lo que las medidas a adoptar en estas instalaciones han de estar orientadas a disminuir las emisiones de SO₂ y NO_x. Estas instalaciones también han sido

identificadas como las principales fuentes emisoras de V y Ni en la zona de estudio, probablemente emitidos en forma sólida; no obstante, no se recomiendan de forma prioritaria medidas para la reducción de emisión de material particulado (que reduciría la emisión de V y Ni en forma sólida) con respecto a otras medidas dado que estos elementos en aire ambiente se encuentran en concentraciones dentro del rango habitual en otras zonas urbanas, como se indica en el capítulo 7 de descripción de la composición química del PM₁₀.

En la central térmica se recomienda minimizar la utilización del grupo de generación con fuelóleo, y sustituirlo totalmente en caso de ser posible por generación con gas natural en ciclo combinado con quemadores de bajo NO_x.

En la planta de refino de petróleo y en la de fabricación de caprolactama se recomienda la reducción de las emisiones de SO₂, bien por depuración del SO₂ generado (medidas secundarias) como por modificación de algunos parámetros de proceso que tengan como resultado la reducción de la cantidad de SO₂ emitido a la atmósfera (medidas primarias).

Las mejores técnicas disponibles establecidas para este tipo de instalaciones se describen en los documentos BREF correspondientes (IPTS, 2003 y 2005).

- Tráfico rodado

Las emisiones asociadas al tráfico son varias: los gases y partículas resultantes de las emisiones del motor, el material particulado procedente del desgaste de frenos y neumáticos y la resuspensión de material particulado. En la zona de estudio hay una cantidad significativa de material depositado en el firme, debido a otras emisiones de material particulado, por lo que la resuspensión debida al tráfico puede ser más elevada que en otras zonas.

Con el fin de reducir las emisiones procedentes de los motores, se propone incentivar la renovación del parque de vehículos para suprimir los que no cumplan la norma EURO 3. Como medida adicional, se propone incentivar el uso de tecnologías de reducción de emisiones en vehículos diésel, como filtros de partículas, reducción catalítica selectiva de NO o recirculación de gases de combustión. Dichas medidas se consideran adecuadas sobre todo para vehículos de transporte comercial, autobuses escolares, vehículos de recogida de residuos urbanos, camiones de bomberos, transporte público y otros vehículos pesados de carácter privado.

Por último, se recomienda controlar la circulación de vehículos pesados por el interior de los núcleos urbanos, creando rutas alternativas, que pueden ser un by-pass o rondas de circunvalación, aunque esta opción conllevaría una mayor inversión.

En cuanto a las emisiones debidas a resuspensión, se propone realizar una limpieza del firme de las carreteras más transitadas por vehículos de transporte de material pulverulento, con el fin de reducir la cantidad de material depositado en el firme y consecuentemente reducir las emisiones debidas a resuspensión. Dicha limpieza debería llevarse a cabo de manera periódica y aumentar la frecuencia en épocas de sequía.

- Actividades de gestión de materias primas pulverulentas (incluido su transporte por carretera), minería de arcillas, extracción y procesado de áridos

Además de la gestión de materias primas pulverulentas en las instalaciones cerámicas, en la zona de estudio tiene lugar la manipulación de materias primas utilizadas para otras industrias (como la construcción) o bien para la industria cerámica pero fuera de sus instalaciones propiamente dichas. Las medidas propuestas para la reducción de las emisiones generadas en actividades que gestionan materias primas son las siguientes: cerramiento dotado de aspiración y filtración posterior en las operaciones generadoras de polvo (trituración, molienda, etc.) y cerramiento parcial o total de las instalaciones de almacenamiento y manipulación de materias primas. Como medidas complementarias se propone el riego de zonas no pavimentadas y la pavimentación de las más transitadas, con una limpieza regular.

En cuanto al transporte por carretera, la medida más drástica sería sustituir los camiones bañera por camiones cuba o transporte en silos. No obstante, es posible evitar o reducir las emisiones mediante la implantación de buenas prácticas aun utilizando camiones bañera:

- Cubrir la bañera (tanto con como sin carga) con una lona en buen estado.
- Transportar una cantidad de material que no supere el límite de la bañera, de modo que no sobresalga la pila del material por encima del nivel de la bañera.
- Mantener la puerta trasera de la bañera en buenas condiciones de forma que el cierre sea lo más hermético posible, evitando pérdidas de material.
- Humedecer el material susceptible de ser emitido (parte baja de la bañera y parte superior).
- Circular a una velocidad moderada, sobre todo en curvas y rotondas.
- Lavar los neumáticos y bajos de camiones antes de la salida a las vías públicas.
- Favorecer la circulación por vías pavimentadas dentro y fuera de las instalaciones (accesos y salidas de minas, obras públicas, etc.), o cuando no sea posible, regar las zonas de circulación y dotarlas de una capa de materiales granulares (gravas, arenas, chamota, etc.) para evitar la resuspensión.

- Construcción y demolición

Se recomienda adoptar una serie de medidas para la reducción de emisión difusa de partículas tales como:

- Efectuar trabajos de demolición de forma adecuada para la reducción al máximo de las emisiones (denominado deconstrucción).
- Humedecer la superficie de los acopios de material con emisiones potenciales.

- Pulverizar agua en las operaciones generadoras de emisiones difusas.
 - Realizar el corte de los materiales necesario en húmedo.
 - Cubrir los solares de demolición o construcción con capas de grava o escorias para impedir la resuspensión de material particulado depositado en el firme debido al tránsito de camiones.
 - Utilizar generadores y vehículos industriales internos en la obra con bajas emisiones de contaminantes.
- Agricultura. Quema de biomasa

Para reducir las emisiones procedentes de la quema de biomasa (residuos de poda principalmente) no controlada, se propone la trituración de residuos de poda y su posterior utilización como fertilizante. Como medida alternativa, se propone la construcción de instalaciones de quema comunes y acondicionadas, dotadas de sistemas de depuración de los gases de salida.

Dado que actualmente el grado de implantación de medidas correctoras es muy bajo o prácticamente nulo en la zona de estudio, el margen de mejora puede ser elevado.

10.3. Recomendaciones sobre medidas a adoptar por la administración pública

10.3.1. Sobre el control de la calidad del aire

En cuanto a la continuidad del control de la calidad del aire en la zona objeto de estudio, se considera adecuado tomar las siguientes medidas:

- Continuación de las medidas de PM₁₀ en aire ambiente

Se recomienda continuar el muestreo de PM₁₀ tanto gravimétrico como automático en las estaciones de la zona de estudio en las que se muestrea de forma continua hasta la fecha, y realizar este muestreo con periodicidad diaria y sin interrupciones.

Se recomienda incrementar el muestreo de PM_{2.5} gravimétrico que actualmente se realiza durante una semana al mes, de modo que se realice con periodicidad diaria y sin interrupciones. Dado que los niveles de PM_{2.5} se distribuyen espacialmente de manera más homogénea, se pueden seleccionar dos estaciones, por ejemplo L'Alcora y Borriana serían dos emplazamientos adecuados.

- Continuación del control de niveles de metales en aire ambiente

El control de los niveles de metales se recomienda especialmente en el caso de As, Cd, Ni, Pb, Zr, Tl y Zn, utilizando los indicadores de seguimiento que se exponen en el apartado siguiente. Aunque los niveles de estos elementos en aire ambiente sean bajos, el control permite realizar un seguimiento y comprobación del buen funcionamiento de las tecnologías de depuración implantadas, así como detectar posibles incrementos de las emisiones como las registradas a finales de 2006 en Borriana y L'Alcora.

- Instalación de estaciones de control de la calidad del aire en las zonas de Vall d'Alba-Cabanes-Vilafamés y en la de Nules-Moncofa-La Vall d'Uixó

Dada la expansión de actividad cerámica que tiene lugar en los polígonos industriales situados en las zonas de Vall d'Alba-Cabanes-Vilafamés y en la de Nules-Moncofa-La Vall d'Uixó, se recomienda instalar estaciones de control de la calidad del aire con medida de PM₁₀, PM_{2.5} y metales en estas dos zonas.

10.3.2. Sobre el control de las emisiones

En cuanto al control de las emisiones, se recomiendan una serie de medidas a adoptar por la administración pública para comprobar el buen funcionamiento de las medidas correctoras implantadas en las distintas instalaciones industriales. Las medidas propuestas se detallan a continuación:

- Establecimiento de un plan de vigilancia e inspección de actividades

Dicho plan ha de incluir tanto recursos humanos como materiales, para llevar a cabo labores de vigilancia e inspección sistemáticas de las emisiones, verificando que éstas se realizan siguiendo las condiciones establecidas en las autorizaciones. Los principales tipos de emisiones a controlar son:

- Emisiones industriales, tanto canalizadas como difusas. Para ello la administración puede solicitar la instalación de sistemas de medida en continuo en los focos canalizados más problemáticos. Para el control de los focos difusos, la administración puede realizar campañas esporádicas en las cercanías de los focos emisores, asimismo puede solicitar que se realicen controles periódicos por parte de las instalaciones industriales.
- Emisiones por transporte de materias primas pulverulentas. Se recomienda incluir nuevos controles en las inspecciones técnicas de los vehículos que transporten materiales pulverulentos, como un test de estanqueidad del recipiente de carga (denominado comúnmente bañera) y un control del estado del toldo cubrecargas. Para llevar a cabo estas medidas es necesaria la coordinación entre autoridades ambientales y de tráfico.
- Otras emisiones. Se recomienda establecer programas de vigilancia e inspección para garantizar el cumplimiento de los límites de emisión permitidos para otras actividades con impactos significativos: minería y gestores de materias primas, construcción, agricultura, etc.

- Realización de un inventario de las emisiones de la zona

Se recomienda fomentar la realización de estudios de inventarios de emisión con periodicidad anual y tratamiento de los datos existentes, para completar la información disponible actualmente.

- Conocimiento por parte de la administración del plan de producción de las distintas empresas ubicadas en la zona

Para identificar las fuentes causantes de los episodios esporádicos de algunos elementos, como los registrados para el cadmio o el cromo, entre otros, es recomendable conocer el plan de producción de las empresas ubicadas en la zona. No sería necesario que las empresas informen a la administración de su plan de producción de manera sistemática, sino que sería suficiente que la administración tuviera acceso al plan de producción diario de cualquier empresa previa solicitud formal. De este modo, si un día en concreto se registran niveles muy elevados de un elemento específico, conociendo el plan de producción de las empresas de la zona para ese día concreto (y la composición de dichos productos), sería posible identificar la fuente responsable del incremento en los niveles de calidad de aire.

- Comunicación de incidencias en las instalaciones de depuración

Se recomienda implantar un sistema de comunicación de incidencias en las instalaciones de depuración por parte de las empresas y dirigido a la administración. De este modo la administración conocería todas las incidencias que pueden provocar un incremento de las emisiones y por tanto de los niveles de calidad de aire y de esta forma podría controlar que dicha incidencia se solucione en un plazo razonable.

10.3.3. Otras medidas a adoptar por la administración pública

Además de las medidas de control, tanto de calidad de aire como de las emisiones, la administración pública puede adoptar una serie de medidas para reducir los niveles de material particulado atmosférico en aire ambiente, como son:

- Limpieza periódica de las vías de circulación de vehículos, para evitar la contaminación por resuspensión del polvo acumulado en dichas vías, sobre todo en las carreteras que comunican las poblaciones con mayor implantación de industrias cerámicas, y los viales más cercanos a las poblaciones.
- Coordinación de la construcción de instalaciones de quema comunes para la incineración de los residuos de poda.
- Regulación de las ordenanzas sobre trabajos de construcción, demolición y deconstrucción para minimizar las emisiones de contaminantes atmosféricos y favorecer el reciclaje de residuos de construcción.

10.4. Indicadores de seguimiento

10.4.1. Definición de los indicadores de seguimiento

Una vez identificados los parámetros clave para la mejora de la calidad de aire en la zona de estudio, se han establecido metas de calidad de aire, ya indicadas en los capítulos 6 y 7. Los parámetros considerados son: PM₁₀, PM_{2.5}, As, Pb, Ni, Cd, Zr, Zn y Tl. Así, además de incluir PM₁₀, PM_{2.5} y los elementos característicos de la zona de estudio (registrados en concentraciones relativamente elevadas), se han incluido el Cd (que esporádicamente también se ha registrado en concentraciones muy elevadas) y el Ni, por estar regulados por la legislación (Directiva 2004/107/CE). Como se ha indicado en el capítulo 7, los niveles meta identificados se han de interpretar como niveles de calidad de aire deseables.

Además de los niveles meta, en este capítulo se han establecido niveles de alerta y prealerta, más elevados que los niveles meta.

Para establecer tanto los niveles meta como los niveles de alerta y prealerta, se han tenido en cuenta varios niveles de referencia:

- Los niveles objetivo (2004/107/CE) y límite (1999/30/CE) de las directivas de calidad del aire de la CE.
- Los rangos de concentración obtenidos para 28 estaciones de calidad del aire de España sin elevada influencia industrial (Querol et al., 2007a).
- Los resultados expuestos en los capítulos 6 y 7 sobre niveles de PM y los elementos considerados.
- Los resultados expuestos en el capítulo 9 sobre estimación de emisión y posibilidades de reducción.

En la Tabla 10.4 se muestran algunos de estos niveles considerados para fijar los niveles meta, alerta y prealerta.

El **nivel de alerta** coincide con el valor límite u objetivo establecido por la legislación. El **nivel de prealerta** corresponde al 90% del valor límite u objetivo establecido por la legislación. En el caso de Zn, Tl y Zr (que no están regulados por la normativa ambiental pero se consideran relevantes por su posible impacto ambiental y además se presentan en niveles relativamente elevados en la zona de estudio), los valores de prealerta y alerta se han fijado por comparación con el rango común de concentración en otras zonas de España.

El **nivel meta** se ha fijado por comparación con los niveles registrados en otras estaciones de España sin elevada influencia industrial, teniendo también en consideración los niveles registrados en la zona de estudio, sobre todo los reducidos niveles alcanzados en algunas estaciones más recientemente (2005 y 2006), que demuestran la posibilidad de reducción de los niveles de calidad de aire. Así, los niveles meta fijados se han alcanzado en al menos una o dos de las estaciones en la zona de estudio. Asimismo, se han tenido en cuenta las posibilidades de reducción de emisiones con respecto a la situación actual.

Tabla 10.4. Niveles de PM₁₀, PM_{2.5} y metales seleccionados en zonas urbanas de España, niveles objetivo y límite de las directivas de calidad del aire de la CE y niveles registrados en la zona de estudio en 2005 (excepto PM_{2.5}, que corresponde a la media del periodo). VLD: valor límite diario (50 µg/m³ de PM₁₀).

Contaminante	Valor límite/objetivo Legislación	Zonas urbanas España	L'Alcora 2005	Vila-real 2005	Onda 2005	Borriana 2005
PM ₁₀						
Media anual (µg/m ³)	40	28-32	33	36	27	36
Superaciones VLD	35	20-40	24	28	9	32
PM _{2.5}						
Media anual (µg/m ³)	25	18-25	24	24	19	-
Metales						
As (ng/m ³)	6	0.3-1.5	3	3	2	5
Ni (ng/m ³)	20	2-7	4	4	3	4
Cd (ng/m ³)	5	0.1-0.7	0.8	0.7	0.6	1.5
Pb (ng/m ³)	500	7-57	92	69	35	103
Zn (ng/m ³)	(sin legislación)	14-106	90	85	45	183
Zr (ng/m ³)	(sin legislación)	2-10	19	13	10	17
Tl (ng/m ³)	(sin legislación)	0.1-0.4	2.8	1.2	0.5	1.1

Así, estos tres niveles definidos se pueden interpretar como indicadores de seguimiento y se pueden utilizar como referencia para la evaluación de la calidad de aire de la zona. De esta forma se pueden comparar los niveles registrados de los distintos contaminantes con los niveles definidos como meta, prealerta y alerta, lo cual permitirá evaluar si las medidas propuestas han tenido el efecto deseado sobre la calidad del aire. Se recomienda evaluar la calidad del aire basándose en estos indicadores de forma sistemática al menos semestralmente, tomando para ello el nivel medio de los últimos doce meses (media interanual).

En la Figura 10.1 se han representado los indicadores de calidad de aire, marcando con un código de colores la calidad del aire según el parámetro elegido.

Cabe destacar que el hecho de aplicar las medidas propuestas en los apartados anteriores no garantiza que se vayan a alcanzar las metas de calidad de aire fijadas. Las metas propuestas se han de entender como niveles deseables y las medidas propuestas son las herramientas a utilizar para reducir los niveles de los contaminantes considerados, aunque no se pueda cuantificar la reducción en niveles en aire ambiente y por tanto no se pueda asegurar que se alcancen las metas establecidas.

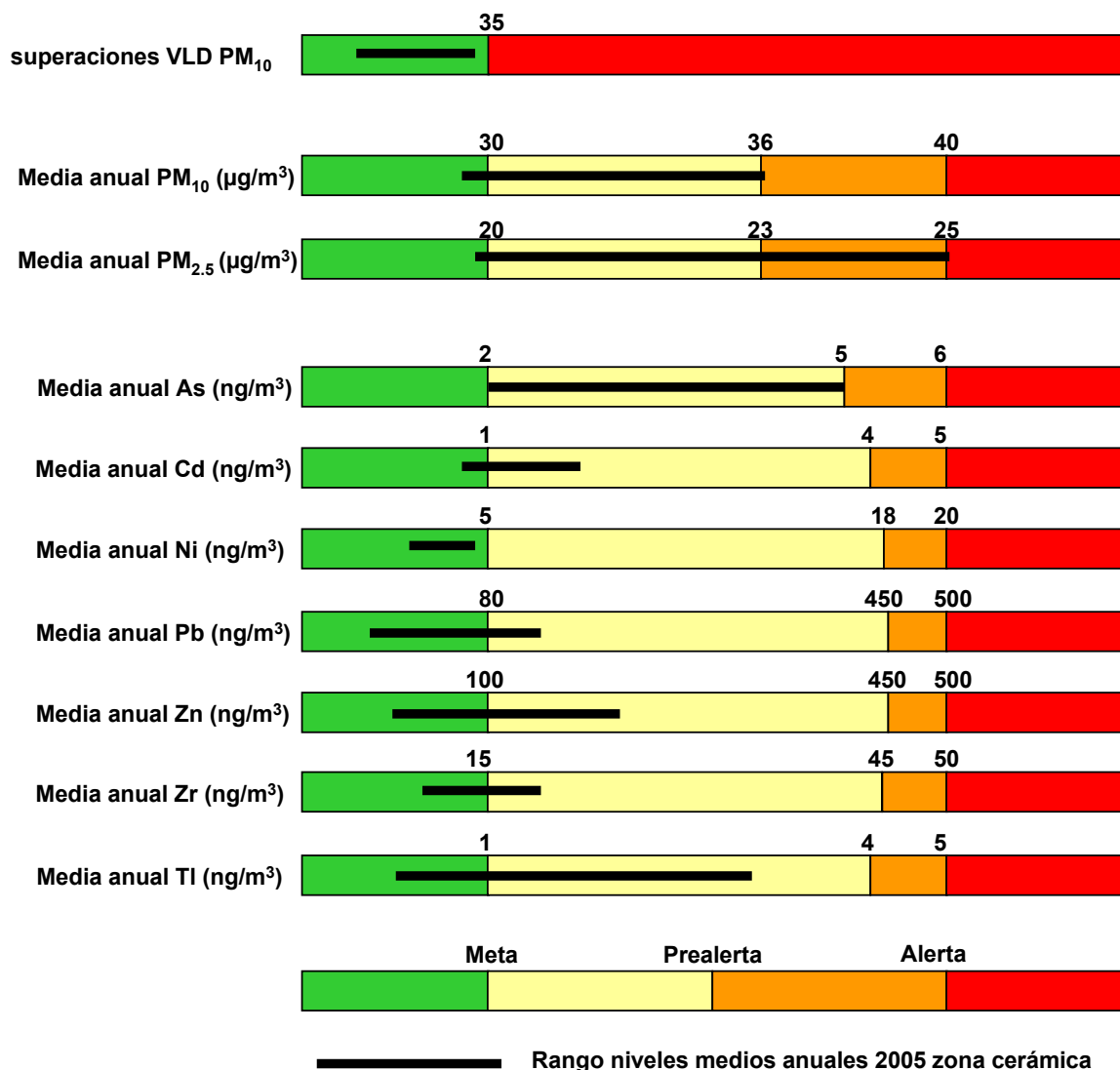


Figura 10.1. Niveles meta, prealerta y alerta y rango de niveles registrados en la zona cerámica en 2005 de PM_{10} , $PM_{2.5}$, As, Cd, Ni, Pb, Zn, Zr y TI.

10.4.2. Acciones a adoptar en las distintas situaciones

Una vez definidos los indicadores de calidad de aire, se han definido acciones a adoptar en las distintas situaciones (colores de la Figura 10.1).

En el caso de superar los **niveles meta** (color amarillo de la Figura 10.1), se recomienda aplicar acciones de ejecución rápida y que no implican inversiones adicionales elevadas con respecto a las contempladas en los apartados anteriores, tales como:

- evaluar si el incremento de los niveles de contaminantes se debe a condiciones meteorológicas adversas (años extremadamente secos, concatenación de episodios anticiclónicos, etc) o a incidencias extraordinarias como incendios forestales;
- comprobar que se han aplicado las medidas propuestas en los apartados anteriores;

- analizar la existencia de actividades de carácter extraordinario, como trabajos de construcción públicos y privados en las inmediaciones de las estaciones de vigilancia y control de la calidad del aire;
- realizar una evaluación de los posibles focos emisores del contaminante afectado en la zona de estudio, con el objetivo de controlar si cumplen las condiciones expuestas en las autorizaciones ambientales correspondientes;
- evaluar si el incremento en los niveles de contaminantes se debe al incremento en el número de autorizaciones de nuevas actividades o ampliación de las existentes, y en caso de que así sea tomar las medidas oportunas en la planificación industrial y territorial de la zona afectada;
- si hay sospechas de que la causa de prealerta es la emisión del tráfico, tomar las medidas oportunas para reducir dicha emisión.

En el caso de superar los **niveles de prealerta** (color naranja de la Figura 10.1), existe una situación de riesgo inminente de superación de los valores límite u objetivo marcados por la legislación. En estos casos, son de aplicación las medidas definidas para las superaciones de los niveles meta y otras adicionales que implican un mayor tiempo de ejecución y posibles inversiones adicionales significativas respecto a las contempladas en los apartados anteriores, tales como:

- revisión y posible suspensión temporal de las licencias de nuevas actividades o ampliación de las existentes que puedan producir efectos adversos sobre el/los contaminantes para los que se produzca la superación del nivel de prealerta;
- revisión de los valores límite de emisión de las actividades principales, y en su caso, si es posible, establecimiento de unos niveles de emisión más rigurosos que los fijados con carácter general, así como medidas que favorezcan una mejor dispersión de los contaminantes emitidos;
- modificación mediante el procedimiento legalmente establecido de los instrumentos de planificación urbanística vigentes en la zona a fin de que no se conceda el derecho a establecer usos e instalaciones que puedan agravar la contaminación atmosférica.

Finalmente, si se superan los **niveles de alerta** (color rojo de la Figura 10.1), se proponen medidas específicas adicionales a las anteriores, dependiendo del contaminante en cuestión. Estas medidas especiales se han de entender como última opción, puesto que pueden requerir inversiones adicionales significativas, por ello se recomienda que en caso de ser necesarias, su implantación se lleve a cabo según un programa temporal. En la Tabla 10.5 se proponen algunas medidas, si bien no se han de considerar como una lista exhaustiva ni exclusiva.

Tabla 10.5. Acciones específicas a adoptar en caso de superar los niveles de alerta para cada contaminante.

Contaminante	Acciones
Material particulado	<ul style="list-style-type: none"> - Extender las medidas propuestas a otras actividades no contempladas que puedan tener emisiones de partículas. - Reducir los límites legales de emisión de partículas hasta donde permitan las MTDs con especial énfasis en los atomizadores de la industria cerámica. - Asfaltar completamente las vías de circulación públicas y privadas de vehículos pesados y limpiar las vías asfaltadas. - Revisar de manera exhaustiva, y modificar si procede, los sistemas de transporte de los materiales a granel.
Metales (As, Cd, Ni, Pb, Zn, Zr, Tl)	<ul style="list-style-type: none"> - Revisar, y reducir en su caso, los límites de emisión para las instalaciones susceptibles de emitir metales hasta donde permitan las MTDs, con especial énfasis en la fabricación de fritas y pigmentos cerámicos. - Limitar, mediante las herramientas legislativas correspondientes, el uso de materias primas que contengan estos elementos. - Extender las medidas propuestas a otras actividades no contempladas que puedan tener emisiones significativas de metales.

