

**UNIVERSITAT
JAUME•I**

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS NIVELES,
COMPOSICIÓN Y ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN
POR AEROSOLES EN EL *CLUSTER* CERÁMICO DE LA
PROVINCIA DE CASTELLÓN Y SU CAPITAL

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

M^a Ángeles Querol Balaguer

Dirigida por:

Dr. D. Vicente José Esteve Cano

Dra. Dña. Juana María Delgado Saborit

Castellón de la Plana, julio de 2013

A Carlos

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Desde estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han acompañado y facilitado su apoyo, consejo y ánimo a lo largo de este proceso, sin las cuales no hubiera sido posible la culminación de la presente Tesis Doctoral. En particular, mis agradecimientos van dirigidos a las siguientes personas:

En primer lugar al Dr. Vicente José Esteve Cano, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, por su dedicación e inestimable ayuda, sin la cual no hubiese sido posible la consecución de esta Tesis Doctoral y por su paciencia y comprensión cuando decidí emprender mi actual profesión, con la prolongación del periodo de escritura de esta memoria que ello supuso.

A la Dra. Juana María Delgado Saborit, por el tiempo invertido y por sus consejos para que el resultado final de la presente Tesis sea óptimo.

A todos los compañeros del departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I por haber compartido su espacio de trabajo conmigo y por su apoyo durante el tiempo que estuve como becaria, realizando la fase experimental.

Al Servicio Central de Investigación Científica (SCIC) de la *Universitat Jaume I* de Castellón por su colaboración en la realización de los análisis químicos.

Al Ayuntamiento de L'Alcora, sin la colaboración del cual no habría sido posible la realización del presente trabajo.

A la *Conselleria* de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda de la *Generalitat Valenciana* por la publicación de los datos de las estaciones de muestreo que se utilizan en este proyecto.

A toda mi familia, por su comprensión y apoyo en los momentos en que decidí dejar un trabajo para ser becaria.

Por último, a Carlos, por infundirme ánimo, cariño y por su comprensión y paciencia.

A todos, muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
ÍNDICE DE TABLAS.....	13
1. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA.....	15
1.1. Antecedentes.....	17
1.2. Objetivos.....	18
1.3. Estructura.....	20
2. INTRODUCCIÓN.....	23
2.1. El aerosol atmosférico.....	25
2.1.1. Definición.....	25
2.1.2. Fuentes de partículas.....	27
2.1.3. Composición química de las partículas.....	29
2.1.4. Tamaño de las partículas.....	33
2.1.5. Concentración de partículas.....	35
2.1.6. Efecto de los aerosoles.....	38
2.2. Zona objeto de estudio.....	41
2.2.1. La industria cerámica.....	41
2.2.1.1. El sector cerámico.....	41
2.2.1.2. Contaminantes originados en la industria cerámica.....	42
2.2.2. Otros sectores contaminantes.....	46
2.2.3. La zona Mediterránea de la Península Ibérica.....	47
2.2.4. Puntos de muestreo.....	50
3. SISTEMAS DE CAPTACIÓN DE PARTÍCULAS.....	55
3.1. Descripción de los equipos de muestreo.....	58
3.1.1. Captador de medio volumen MCV (MV-MCV-PM10).....	58
3.1.2. Captador TEOM.....	59
3.1.3. Captador de alto volumen MCV (AV-MCV-PST).....	61
3.1.4. Captador de partículas sedimentables (MCV-S).....	62
3.1.5. Captador Partisol.....	63
3.1.6. Impactador de cascada.....	64

3.2. Tipos de filtros.....	65
3.3. Metodología de muestreo.....	66
3.3.1. Captador de medio volumen MCV (PM10).....	66
3.3.1.1. Determinación gravimétrica de la concentración en inmisión.....	66
3.3.2. Captador TEOM (PM10).....	67
3.3.3. Captador de alto volumen MCV (PST).....	67
3.3.4. Partículas sedimentables.....	68
3.3.5. Captador Partisol (PM10).....	69
3.3.6. Impactador de cascada.....	70
3.3.7. Criterios para el cálculo de la concentración de PM10.....	70
4. MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	73
4.1. Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente.....	75
4.1.1. Introducción.....	76
4.1.2. Preparación de las muestras.....	76
4.2. Espectrometría de emisión de rayos X.....	78
4.2.1. Introducción.....	78
4.2.2. Preparación de las muestras.....	79
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido.....	79
4.3.1. Introducción.....	80
4.3.2. Preparación de las muestras.....	81
5. RESULTADOS.....	83
5.1. Niveles de partículas.....	85
5.1.1. L'Alcora.....	85
5.1.1.1. Niveles de PM10.....	85
5.1.1.2. Niveles de PM10 y PST.....	103
5.1.1.3. Partículas sedimentables.....	107
5.1.2. Universitat Jaume I (UJI). Castellón de la Plana.....	109
5.1.3. Comparación L'Alcora y UJI.....	112
5.2. Composición de las partículas.....	113
5.2.1. L'Alcora.....	113
5.2.1.1. Concentraciones de níquel, arsénico, cadmio y plomo medidas por ICP-MS en PM10.....	113

5.2.1.2. Concentración de plomo medida por FRX.....	123
5.2.1.3. Concentración de arsénico medida por ICP en partículas sedimentables.....	126
5.2.2. Universitat Jaume I.....	129
5.2.3. Comparación L'Alcora y UJI.....	138
5.3. Forma y composición de las partículas.....	140
6. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	167
6.1. Conclusiones.....	169
6.2. Futuras líneas de investigación.....	177
7. BIBLIOGRAFÍA.....	179
7.1. Libros y revistas.....	181
7.2. Disposiciones legales.....	190
7.3. Referencias WEB.....	191
ANEXO I: Gráficas PM10 TEOM, Alcora Urbana.....	193
ANEXO II: Gráficas PM10 y PST, Alcora Urbana y Alcora Industrial.....	227
ANEXO III: Concentraciones de Ni, As, Cd y Pb medidas en Alcora Urbana y Alcora Industrial.....	239
ANEXO IV: Calibrado del equipo de FRX para la medida de plomo en filtros de captación de partículas en inmisión.....	245

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Fotografías de los incendios producidos en verano del 2007 en Grecia y en las Islas Canarias.....	28
Figura 2.2. Porcentajes en volumen estimados para los minerales comunes en la corteza terrestre, incluida la corteza continental y la oceánica (Ronov and Yaroshevsky, 1969 en Klein and Hurlbut, 1993).....	30
Figura 2.3. Distribución de tamaño (diámetro) de las partículas para los tipos comunes de materia particulada. <i>De Chemistry, Man, and Environmental Change</i> , de J. Calvin Giddings.....	33
Figura 2.4. Sistema respiratorio. (CRHV Science).....	39
Figura 2.5. Distribución de las principales empresas en España. Fuente: <i>Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes</i>	42
Figura 2.6. Ubicación de las principales industrias cerámicas de la provincia de Castellón (Querol et al., 2001a).....	47
Figura 2.7. Intrusión de polvo africano sobre las Islas Canarias.....	49
Figura 2.8. Situación de los municipios de L’Alcora y Castellón de la Plana en la provincia de Castellón.....	52
Figura 2.9. Situación de las estaciones de muestreo. Imagen obtenida a partir del programa <i>Google Earth</i>	52
Figura 2.10. Situación de las estaciones de muestreo en L’Alcora. Imagen obtenida a partir del programa <i>Google Earth</i>	53
Figura 2.11. Situación de la estación de muestreo en Castellón de la Plana. Imagen obtenida a partir del programa <i>Google Earth</i>	53
Figura 3.1. Captador de medio volumen marca MCV modelo <i>CMV-8D</i>	58
Figura 3.2. Detalle del captador de medio volumen MCV modelo <i>CMV-8D</i>	59
Figura 3.3. Captadores ubicados en la estación <i>Alcora Urbana</i>	59
Figura 3.4. Captador <i>TEOM Series 1400</i> (Rupprecht & Patashnick Co.).....	60
Figura 3.5. Captador de alto volumen marca MCV modelo <i>CAV-A/HF</i>	61
Figura 3.6. Captador de partículas sedimentables.....	62
Figura 3.7. Captador <i>Partisol</i> de Rupprecht & Patashnick Co.....	63
Figura 3.8. Esquema impactador de cascada, extraído de López Cancio et al. (1994).....	64

Figura 3.9. a) Filtros de alto volumen de la estación Alcora Urbana. b) Filtros de medio volumen de la estación Alcora Industrial. c) Filtros de medio volumen de la estación Alcora Urbana.....	69
Figura 5.1. Concentración de PM10 en Alcora Urbana de agosto a diciembre de 2005.....	86
Figura 5.2. Concentración de PM10 en Alcora Urbana durante el año 2006.....	86
Figura 5.3. Concentración de PM10 en Alcora Industrial de agosto a diciembre de 2005.....	87
Figura 5.4. Concentración de PM10 en Alcora Industrial durante el año 2006..	87
Figura 5.5. Concentración media mensual de PM10 en Alcora Urbana y en Alcora Industrial durante el muestro del año 2005.....	91
Figura 5.6. Concentración media mensual de PM10 en Alcora Urbana y en Alcora Industrial durante el año 2006.....	92
Figura 5.7. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante el año 2005.....	93
Figura 5.8. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante enero, febrero, marzo y abril del año 2006.....	94
Figura 5.9. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante mayo, junio, julio y agosto del año 2006.....	94
Figura 5.10. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante septiembre, octubre, noviembre y diciembre del año 2006.....	95
Figura 5.11. Concentraciones medidas con el captador TEOM frente a las concentraciones obtenidas mediante el captador MCV.....	96
Figura 5.12. Concentraciones medidas con el captador TEOM frente a las concentraciones obtenidas mediante el captador MCV. Gráfica corregida.....	98
Figura 5.13. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 17/10/2005 al 23/10/2005.....	99
Figura 5.14. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 14/11/2005 al 20/11/2005. El día 14 de noviembre hubo precipitaciones.....	99

Figura 5.15. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 13/03/2006 al 19/03/2006, donde hubo un episodio de fuegos artificiales.....	100
Figura 5.16. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 12/06/2006 al 18/06/2006, con intrusión de polvo africano del 14 al 24.....	100
Figura 5.17. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 4/12/2006 al 10/12/06.....	101
Figura 5.18. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 11/12/2006 al 17/12/06.....	101
Figura 5.19. Concentración de PM10 y PST desde el 1 de agosto al 29 de diciembre de 2005.....	104
Figura 5.20. Concentración de PM10 y PST desde el 2 de enero hasta el 30 de abril de 2006.....	104
Figura 5.21. Concentración de PM10 y PST desde el 2 de mayo hasta el 30 de agosto de 2006.....	105
Figura 5.22. Concentración de PM10 y PST desde el 16 de noviembre hasta el 29 de diciembre de 2006.....	105
Figura 5.23. Concentración mensual de partículas sedimentables.....	107
Figura 5.24. Concentración mensual de partículas sedimentables, fracciones soluble e insoluble.....	108
Figura 5.25. Concentraciones de partículas en cada una de las etapas.....	109
Figura 5.26. Concentraciones medias de partículas PM10 obtenidas en los tres puntos de muestreo.....	112
Figura 5.27. Concentraciones de níquel de agosto a diciembre del año 2005.....	115
Figura 5.28. Concentraciones de níquel en el año 2006.....	115
Figura 5.29. Concentraciones de arsénico de agosto a diciembre del año 2005..	116
Figura 5.30. Concentraciones de arsénico en el año 2006.....	116
Figura 5.31. Concentraciones de cadmio de agosto a diciembre del año 2005...	117
Figura 5.32. Concentraciones de cadmio en el año 2006.....	117
Figura 5.33. Concentraciones de plomo de agosto a diciembre del año 2005....	118
Figura 5.34. Concentraciones de plomo en el año 2006.....	118

Figura 5.35. Comparación de las concentraciones de As medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Urbana.....	120
Figura 5.36. Comparación de las concentraciones de As medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Industrial....	120
Figura 5.37. Comparación de las concentraciones de Pb medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Urbana.....	121
Figura 5.38. Comparación de las concentraciones de Pb medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Industrial....	122
Figura 5.39. Concentraciones de plomo medidas con FRX en el punto de Alcora Urbana.....	124
Figura 5.40. Concentraciones de plomo medidas con FRX en el punto de Alcora Industrial.....	125
Figura 5.41. Concentraciones de arsénico en las partículas sedimentables.....	126
Figura 5.42. Concentraciones de arsénico en las fracciones soluble e insoluble de las partículas sedimentables.....	127
Figura 5.43. Porcentaje medio de arsénico en las partículas.	128
Figura 5.44. Concentraciones de níquel medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.....	129
Figura 5.45. Concentraciones de arsénico medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.....	130
Figura 5.46. Concentraciones de cadmio medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.....	130
Figura 5.47. Concentraciones de plomo medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.....	131
Figura 5.48. Porcentaje de níquel en cada una de las etapas del IC de la UJI....	135
Figura 5.49. Porcentaje de arsénico en cada una de las etapas del IC de la UJI..	135
Figura 5.50. Porcentaje de cadmio en cada una de las etapas del IC de la UJI...	136
Figura 5.51. Porcentaje de plomo en cada una de las etapas del IC de la UJI....	136
Figura 5.52. Porcentaje de Ni, As, Cd y Pb en función del periodo de muestreo en la UJI.....	138
Figura 5.53. Fotografía general de un filtro de fibra de cuarzo realizada con electrones secundarios.....	140

Figura 5.54. Fotografía general de un filtro de fibra de cuarzo realizada con electrones retrodispersados.....	141
Figura 5.55. Fotografías generales de las partículas de la etapa 1 del IC realizadas con electrones secundarios.....	141
Figura 5.56. Fotografías generales de las partículas de la etapa 1 del IC realizadas con electrones retrodispersados.....	142
Figura 5.57. Fotografías generales de las partículas de la etapa 5 del IC realizadas con electrones secundarios.....	142
Figura 5.58. Fotografías generales de las partículas de la etapa 6 del IC realizadas con electrones retrodispersados.....	143
Figura 5.59. Fotografía general del filtro final del IC realizada con electrones retrodispersados.....	143
Figura 5.60. Fotografía de partículas de la etapa 1 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Fe, seguido de Si y Zn.....	144
Figura 5.61. Ampliación de la fotografía de la figura 5.75.....	145
Figura 5.62. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Fe.....	145
Figura 5.63. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partículas con un elevado porcentaje de Si y Al, seguido de Cl y Na.....	146
Figura 5.64. Fotografía de las partículas de la figura 5.59. realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con un elevado porcentaje de Fe.....	146
Figura 5.65. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Fe, seguido de Cr.....	147
Figura 5.66. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Fe.....	147

- Figura 5.67. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Fe, seguido de Si, Ca, Al, S y Cl 148
- Figura 5.68. Fotografía de partículas del filtro final del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Fe..... 148
- Figura 5.69. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante de Zr y Si..... 149
- Figura 5.70. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Zr y Si.....150
- Figura 5.71. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Zr y Si 150
- Figura 5.72. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Zr y Si 151
- Figura 5.73. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con un elevado porcentaje de Si y Zr junto con un aglomerado de Si, Al y en menor proporción Cl, Ca, Na, S, Fe, K y Mg..... 152
- Figura 5.74. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Si, Ca, Zr y Pb..... 153
- Figura 5.75. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partículas con un elevado porcentaje de Si y Zn y menores proporciones de Ca, Ba, Cl, Al, Na y K..... 154
- Figura 5.76. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partículas con un elevado porcentaje de Cl, Na, Si y Zn y menores proporciones de Ca, Al, S, Sn, K y P..... 154
- Figura 5.77. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Si y Zn, seguido de Ca, Zr y Al..... 155

Figura 5.78. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con un elevado porcentaje de Ba, S y Si.....155

Figura 5.79. Fotografía de partículas de la etapa 4 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Ba.....156

Figura 5.80. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula de Pb.....156

Figura 5.81. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados junto con el análisis general de las partículas. Partícula superior con elevados porcentajes de S, Si y Al. Partícula inferior de Pb.157

Figura 5.82. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Pb..... 158

Figura 5.83. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados..... 158

Figura 5.84. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con elevados porcentajes de Pb, seguido de Cl, Si, Ca, Na y Fe..... 159

Figura 5.85. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con elevados porcentajes de S, seguidos de Na, Mg, Cl, Al, Si y Mn..... 159

Figura 5.86. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con un elevado porcentaje de Ca, Cl, S y Na y menores proporciones de Si y Al..... 160

Figura 5.87. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partículas con elevados porcentajes de Cl, Na, Al, Si y S..... 161

Figura 5.88. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios.....161

Figura 5.89. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante de Ti.....162

- Figura 5.90. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante de Ti.....162
- Figura 5.91. Fotografía de partículas de la etapa 4 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Cu y S..... 163
- Figura 5.92. Fotografía de partículas de la etapa 1 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de plata..... 163

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Valores objetivo del arsénico, cadmio y níquel establecidos por la Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.....	31
Tabla 2.2. Valor límite para el plomo establecido por el <i>Real Decreto 1073/2002</i>	32
Tabla 2.3. Valores límite de partículas PM10 establecidos por el <i>Real Decreto 1073/2002</i>	36
Tabla 2.4. Valores límite de partículas PM2,5 establecidos por la <i>Directiva 2008/50/CE</i>	37
Tabla 2.5. Resumen por actividad principal. Obtenido del informe Datos del sector de fabricación de baldosas cerámicas en 2007.....	41
Tabla 2.6. Contaminantes emitidos a la atmósfera declarados en el año 2006. Obtenido del registro <i>EPER</i> . (PRTR- España).....	45
Tabla 2.7. Emisiones declaradas en la Comunidad Valenciana en el año 2006. Obtenido del registro <i>EPER</i>	46
Tabla 2.8. Estaciones de muestreo.....	51
Tabla 3.1. Captadores ubicados en cada estación de muestreo.....	57
Tabla 3.2. Diámetros de corte y rango de diámetros de separación de partículas.	65
Tabla 5.1. Superaciones del nivel de PM10 en L’Alcora.....	88
Tabla 5.2. Valores medios anuales medidos en L’Alcora.....	88
Tabla 5.3. Episodios africanos registrados entre agosto y diciembre del año 2005.....	89
Tabla 5.4. Episodios africanos registrados en el año 2006.....	89
Tabla 5.5. Superaciones del nivel de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10 en L’Alcora, descontados los episodios de intrusión de polvo africano. Entre paréntesis se muestran las superaciones sin descontar los episodios de intrusión.....	90

Tabla 5.6. Valores medios anuales medidos en L'Alcora, descontada la carga neta debida a los episodios de intrusión de polvo africano. Entre paréntesis se muestran los valores medios anuales calculados sin descontar la carga neta correspondiente a las intrusiones.....	90
Tabla 5.7. Valores máximos, mínimos y medios de concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidos en cada etapa.....	111
Tabla 5.8. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de los metales analizados en el punto de Alcora Urbana.....	122
Tabla 5.9. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de los metales analizados en el punto de Alcora Industrial.....	123
Tabla 5.10. Valores máximos, mínimos y medios de concentración de plomo analizados por FRX.....	125
Tabla 5.11. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de níquel (ng/m^3) obtenidos en cada etapa.....	132
Tabla 5.12. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de arsénico (ng/m^3) obtenidos en cada etapa.....	132
Tabla 5.13. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de cadmio (ng/m^3) obtenidos en cada etapa.....	133
Tabla 5.14. Valores máximos, mínimos y medios de concentración de plomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidos en cada etapa.....	133
Tabla 5.15. Valores máximos, mínimos y medios de concentración total de los metales analizados (ng/m^3) en las muestras del IC.....	134
Tabla 5.16. Porcentaje medio de níquel, arsénico, cadmio y plomo obtenido en cada etapa. Entre paréntesis se indica la desviación estándar de la medida.....	137
Tabla 5.17. Valores máximos, mínimos y medios de concentración de los metales analizados en L'Alcora y en la UJI.....	139

1. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

1.1. Antecedentes

En la zona estudiada se ha venido realizando trabajos de medida de niveles de concentración y caracterización química de particulado atmosférico principalmente por parte del grupo de investigación del departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad Jaume I de Castellón (Esteve,1997, Esteve et al.,2000; Gomez et al., 2004; Jordan et al., 2009; Vicente et al., 2011) y por parte del Instituto de Ciencias de la Tierra *Jaume Almera* del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en colaboración con la *Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge* de la Generalitat Valenciana (Querol et al., 2007; Minguillón et al., 2007; Minguillón et al., 2009; Pandolfi et al., 2008) así como colaboraciones entre el instituto de tecnología cerámica, asociación de investigación de industrias cerámicas, la Universitat Jaume I de Castellón y empresas cerámicas (Monfort et al, 2004; Monfort et al.,2009).

Así mismo, la Conselleria dispone de una red de vigilancia y control de la contaminación atmosférica en la provincia de Castellón. En esa red se miden concentraciones de contaminantes y datos meteorológicos.

En la localidad de L'Alcora el grupo de investigación de riesgos ambientales y laborales del departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón dispone desde el año 2005 de dos estaciones de medición (una de carácter urbano y la otra de carácter industrial) en colaboración con el Ayuntamiento de L'Alcora. Se miden valores de PM10 diarios y se realizan análisis químicos semanales en ambas estaciones. Con toda esta información se realiza un seguimiento de la contaminación en la zona, elaborando informes mensuales de los niveles y grado de cumplimiento de la normativa que se aportan al Ayuntamiento de L'Alcora. Asimismo, el grupo de investigación del departamento trabaja analizando la información obtenida, estudiando las posibles fuentes y proponiendo mejoras. Estos trabajos han dado lugar a la obtención de proyectos de investigación.

La experiencia y datos obtenidos durante estos años llevaron a plantear como tema central del presente trabajo la evaluación de la calidad del aire en la zona estudiada en lo referente a los niveles y composición del material particulado atmosférico.

Se planteó el estudio de los niveles de contaminación por partículas, su composición química y evolución horaria, diaria, mensual y estacional en ambas estaciones de L'Alcora, así como el grado de cumplimiento de la legislación. Asimismo, se propuso el estudio de las fuentes contaminantes de L'Alcora y su grado de participación en la contaminación atmosférica de la zona a partir de la composición química de las muestras recolectadas. Por otro lado se decidió estudiar los niveles de contaminación, la distribución granulométrica de las partículas y su composición en una zona transitada pero relativamente alejada de la población de L'Alcora: el campus de Riu Sec de la Universitat Jaume I.

1.2. Objetivos

L'Alcora forma parte del *cluster cerámico* de la provincia de Castellón, con más de 200 empresas vinculadas al sector cerámico. Las partículas son el principal contaminante atmosférico emitido por este tipo de industria y la Comisión Europea ha acordado importantes reducciones en las emisiones en los últimos años. La ciudad de Castellón de la Plana se encuentra próxima (unos 15-20 km) al *cluster cerámico* además de ser el núcleo de población más importante de la provincia.

En este trabajo se propuso como objetivo general el estudio de la calidad del aire en cuanto a particulado atmosférico en la localidad de L'Alcora y en el campus de Riu Sec de la Universitat Jaume I de Castellón, planteándose los siguientes objetivos específicos:

- Medición de los niveles de inmisión de PM10 en la atmósfera durante los años 2005 y 2006 y su evolución temporal, relacionándolos con los niveles de actividad industrial en la zona y el grado de cumplimiento de la normativa vigente.

- Determinación de la concentración de inmisión de los elementos arsénico, cadmio, níquel y plomo, cuyos niveles límite se establecen en la *Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente* y en la *Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de Abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente*.¹
- Determinación de las correlaciones existentes entre las concentraciones de los citados metales y su contenido en los diferentes tipos de partículas para establecer la influencia de las industrias en el ambiente que las rodea.

Para alcanzar los objetivos propuestos, en primer lugar se ha realizado una búsqueda bibliográfica sobre las distintas industrias y tecnologías utilizadas en la zona, su nivel de actividad, los estudios ambientales realizados, así como sobre los posibles efectos de los distintos contaminantes considerados.

Durante los años estudiados en este trabajo se han recogido diariamente datos y muestras en las 2 estaciones situadas en L'Alcora (en zona urbana y en zona industrial) y en la Universitat Jaume I de Castellón. Para ello se ha ubicado distintos tipos de captador en cada uno de los puntos de muestreo y se han ido procesando y realizando los análisis químicos correspondientes en los laboratorios del Grupo de Investigación de Riesgos Ambientales y Laborales del departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad Jaume I de Castellón.

Se han obtenido valores diarios de PM10 en la estación industrial y en la estación urbana de L'Alcora. En la estación de la Universitat Jaume I se han obtenido muestras semanales segregadas por tamaños. Se han analizado las concentraciones de As, Cd, Ni y Pb en muestras seleccionadas.

¹ Actualmente sustituidas por la *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*.

Posteriormente se ha seleccionado una serie de muestras representativas y se han analizado por Microscopía Electrónica de Barrido obteniendo imágenes de diferentes partículas y su composición química.

1.3. Estructura

El trabajo está dividido en los siguientes capítulos:

- Capítulo 1- Antecedentes, objetivos y estructura, donde se indican los fundamentos del estudio, sus objetivos principales y la organización estructural de la memoria.
- Capítulo 2- Introducción. Se realiza una descripción del particulado atmosférico, sus características principales, su origen y sus efectos. Asimismo, se delimita la zona de estudio, sus características físicas y meteorológicas. También se hace una descripción general del proceso productivo de la industria cerámica y las emisiones que pueden producirse en las diferentes fases del mismo y se recoge la legislación aplicable en materia de Calidad del aire atmosférico.
- Capítulo 3- Sistemas de captación de partículas. En este capítulo se detallan los equipos y sistemas utilizados a lo largo del trabajo y la metodología de muestreo, donde se describen los pasos seguidos y los filtros utilizados para cada sistema de captación.
- Capítulo 4- Métodos de análisis. Se describe la metodología analítica, los equipos utilizados para los análisis químicos de las muestras y la preparación de las muestras.

- Capítulo 5- Resultados. En este capítulo se indican los resultados obtenidos. Se dividen en varias secciones que se citan a continuación:
 - Niveles de partículas. En el apartado 5.1. se detallan los resultados de las concentraciones obtenidas en las estaciones instaladas en L'Alcora, determinando las partículas PM10, partículas totales y partículas sedimentables. Se detallan también los resultados de las medidas de las partículas en inmisión separadas en distintas fracciones de tamaños realizadas en el campus de Riu Sec de la Universitat Jaume I.
 - Determinación de los niveles de concentraciones de elementos regulados (Ni, As, Pb y Cd). En el apartado 5.2. se detallan los resultados obtenidos de las concentraciones de los citados metales en los distintos puntos de muestreo.
 - Forma y composición de las partículas. En el apartado 5.3. se presentan diversas fotografías de partículas recogidas en la estación del campus de Riu Sec con sus respectivos análisis químicos.

- Capítulo 6- Conclusiones y futuras líneas de investigación. En este capítulo se resumen las principales conclusiones tras la realización del trabajo y se plantean posibles futuras líneas de investigación.

- Capítulo 7- Bibliografía- En este capítulo se cita la bibliografía utilizada. Se divide en 3 partes: en la primera se nombran los artículos y libros, en la segunda las disposiciones legales aplicadas y en la tercera las páginas web relacionadas.

2.INTRODUCCIÓN

2.1. El aerosol atmosférico

2.1.1. Definición

Podemos definir un aerosol como una dispersión de sólidos o líquidos en un medio gaseoso.

Los términos aerosol y partícula en suspensión se utilizan habitualmente de forma indistinta. Los términos neblina, humo y polvo, se usan principalmente para indicar diferentes orígenes de aerosoles atmosféricos. Las neblinas están compuestas por gotas de líquidos en suspensión; los humos consisten usualmente en partículas de productos de combustión y el polvo resulta de la rotura mecánica de los materiales sólidos. El término *smog* se utiliza para referirse al aerosol que se produce cuando existe una mezcla de humo y niebla (Fergusson, 1982).

Las partículas presentes en la atmósfera se pueden dividir en dos grupos atendiendo a su tamaño:

Las partículas de tamaño comprendido entre 0,1 μm y 10 μm tienden a formar suspensiones mecánicamente estables en el aire, por lo que reciben el nombre de **partículas en suspensión**. Estas partículas son las que mayores efectos presentan, ya que permanecen en la atmósfera y pueden ser trasladadas a grandes distancias por la acción del viento.

Las partículas mayores de 10 μm permanecen en suspensión en el aire durante periodos de tiempo relativamente cortos, por lo que se las conoce como **partículas sedimentables**. Por su deposición más o menos rápida no presentan tantos problemas como las partículas en suspensión.

La *Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de Abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente*, traspuesta a nuestro ordenamiento jurídico como *R.D. 1073/2002, de 18 de octubre*², *sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono*, establece diferencias en las partículas en suspensión según su diámetro. Así, aparecen las siguientes definiciones:

² Derogado por el R.D. 102/2011, de 28 de enero.

PM10³: las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50 %.

PM2,5: las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 2,5 µm con una eficiencia de corte del 50 %.

En la citada disposición se establecen los valores límite diarios y anuales para las partículas PM10, ya que son las partículas que permanecen en suspensión en la atmósfera y por tanto, las que presentan efectos para la salud humana y el medio ambiente. En ella también se establece la necesidad de realizar medidas de PM2,5. En la *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, traspuesta a nuestro ordenamiento jurídico como *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire*, se establecen valores límite para las partículas menores de 2,5 µm, por ser esta fracción de partículas la fracción inhalable, capaz de penetrar en los pulmones, y por tanto, la de mayor efecto sobre la salud humana.

En la *Directiva 1999/30/CE* anteriormente citada, se define concentración de inmisión de un contaminante como la concentración de dicho contaminante en la atmósfera. Se emplea el término inmisión para diferenciar la concentración en la atmósfera de aquella medida en un efluente, es decir, concentración de emisión.

³ Las nuevas definiciones, de acuerdo con el R.D. 102/2011, de 28 de enero son:

PM10: partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM10 de la norma UNE-EN 12341, para un diámetro aerodinámico de 10µm con una eficiencia de corte del 50%.

PM2,5: partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM2,5 de la norma UNE-EN 14907, para un diámetro aerodinámico de 2,5µm con una eficiencia de corte del 50%.

2.1.2. Fuentes de partículas

Las partículas se forman principalmente de dos maneras distintas: por procesos mecánicos de subdivisión de fragmentos mayores de materia (partículas primarias) y por transformaciones físicas o químicas de fragmentos pequeños, incluyendo moléculas (partículas secundarias).

Las partículas primarias pueden tener origen natural o ser debidas a las actividades humanas (origen antrópico). Las principales fuentes de producción de partículas primarias debidas a la actividad humana son la emisión de polvo de las industrias (como la industria cerámica), la minería, la incineración de basuras, las cenizas procedentes de la utilización de combustibles fósiles y el tráfico rodado.

Estudios realizados en varias ciudades europeas demuestran que en zonas urbanas la mayor fuente de partículas de origen humano es el tráfico, que aporta entre un 35 y un 55 % de la concentración de PM10, seguido por las emisiones de la industria con un 15-25% (Esteve, 1994a; Querol et al., 2004b).

Las partículas primarias también se encuentran en la atmósfera debido a procesos naturales, como es el caso del polvo procedente del suelo, el humo de los incendios forestales, la sal marina, las partículas volcánicas o los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) procedentes de los seres vivos (Fergusson, 1982; Brimblecombe, 1996; Brasseur et al., 1999).

En las siguientes imágenes se observa el aporte de partículas primarias a la atmósfera por parte de los incendios forestales y del polvo procedente del continente africano. En la primera fotografía se observa que el polvo procedente del norte de África se une al procedente de los múltiples incendios activos en Grecia.



Figura 2.1. Fotografías de los incendios producidos en verano del 2007 en Grecia y en las Islas Canarias tomadas por satélite. (NASA Earth Observatory)

Las partículas secundarias se forman principalmente a partir de emisiones gaseosas que reaccionan con otros gases o partículas presentes en la atmósfera. Así, las principales fuentes debidas a la actividad humana son las emisiones de SO_2 por parte de industrias productoras de energía o fundiciones de metales y las emisiones de NO_x por parte de los automóviles y de la industria energética. La formación de dichas partículas secundarias tiene lugar en tres etapas sucesivas: nucleación, coagulación y condensación. Las moléculas gaseosas de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno reaccionan con el agua presente en la atmósfera, produciendo ácidos sulfúrico y nítrico respectivamente. Estos ácidos reaccionan en la superficie de las partículas formando sulfatos y nitratos. El exceso de carga negativa es neutralizado por reacción con el NH_3 presente en la atmósfera, que es transformado en ión amonio (Warneck, 1987).

Las fuentes naturales de partículas secundarias son principalmente, el H_2S procedente del dimetil sulfuro (DMS) del plancton acuático, el SO_2 volcánico, y los NO_x y VOCs biogénicos (Brasseur et al., 1999).

Generalmente, y debido a su proceso de formación, el tamaño de las partículas secundarias es menor que el de las partículas primarias.

2.1.3. Composición química de las partículas

La composición química de las partículas en suspensión en la atmósfera depende de su origen y es muy variable. Prácticamente, cualquier elemento o compuesto inorgánico, así como muchas sustancias orgánicas, pueden hallarse en forma de partículas si se muestrean volúmenes de aire bastante grandes y se utilizan métodos analíticos con límites de detección suficientemente bajos. En estudios realizados en distintas ciudades europeas se ha detectado las siguientes especies: aluminio, calcio, silicio, magnesio, potasio, hierro, estroncio, fósforo, sodio, cloro, carbono, zinc, plomo, bario, vanadio, amonio, nitrato, sulfato, carbonato y en proporciones muy pequeñas, cromo, níquel, cobre, titanio y manganeso (Querol et al., 2001b).

El polvo natural es una mezcla de:

- Partículas minerales primarias, resultado de la trituración de rocas y minerales.
- Partículas minerales formadas por reacciones químicas secundarias y aquellas que han sido formadas como resultado de una completa meteorización y alteración de partículas minerales que se encuentran principalmente en la corteza terrestre no consolidada.
- Cenizas y polvo volcánicos.
- Cenizas de incendios forestales.
- Sales del aerosol marino.
- Polvo extraterrestre.
- Materiales biológicos.

Las partículas minerales que provienen de la corteza terrestre son el resultado de una rápida fragmentación de la roca madre original con pequeñas alteraciones químicas. Tales partículas minerales son principalmente el resultado de procesos físicos de meteorización en regiones de bajas temperaturas (por ejemplo, en elevadas altitudes en terrenos montañosos) y en climas áridos. Estas partículas minerales reflejan la composición de la superficie terrestre, estando ésta generalmente constituida por rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. La composición mineralógica promedio de todos estos tipos de rocas en la corteza terrestre (suponiendo un espesor de la corteza continental de unos 12 km) puede ser representada tal como se muestra en la Figura 2.2. Esta figura muestra que alrededor del 51 % en volumen de la mineralogía de la corteza está representada por varios miembros del grupo de los feldespatos. Alrededor del 16% consiste en silicatos de Ca-Mg-Fe tales como piroxenos y anfíboles, el 12% es cuarzo y el 5% es arcilla (los silicatos laminares son el principal

constituyente de suelos y esquistos); los restantes silicatos son otros silicatos laminares tales como mica, serpentina y talco. Otro 8 % en volumen está formado principalmente por óxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos (Klein and Hurlbut, 1993).

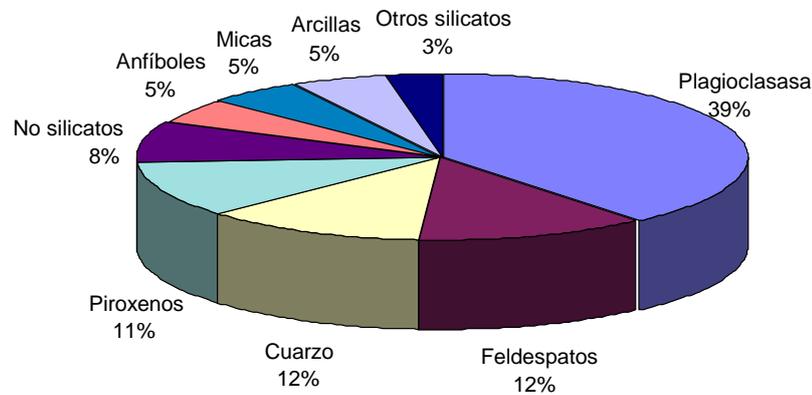


Figura 2.2. Porcentajes en volumen estimados para los minerales comunes en la corteza terrestre, incluida la corteza continental y la oceánica (Ronov and Yaroshevsky, 1969 en Klein and Hurlbut, 1993).

En definitiva, las partículas de polvo y de suelo contienen principalmente compuestos de calcio, aluminio y silicio. También se encuentran presentes en el suelo, en menor medida, otros elementos como hierro o magnesio.

Las partículas procedentes del aerosol marino contienen sodio y cloro.

El humo procedente de la combustión del carbón, petróleo, madera y basuras contiene muchos compuestos orgánicos. Estos últimos también se hallan en los insecticidas, así como en algunos productos liberados a partir de la fabricación de alimentos y por la industria química.

Frecuentemente se encuentran sales inorgánicas de amonio, sulfatos o nitratos en partículas secundarias que se forman en la atmósfera a partir de otros constituyentes inorgánicos.

Algunos metales como plomo, níquel y vanadio están presentes en el *fuel* y son volatizados durante la combustión, condensando a continuación sobre las partículas atmosféricas (Brimblecombe, 1996; Brasseur et al. 1999).

En la industria cerámica se emiten partículas de composición similar al suelo, ya que las materias primas del soporte cerámico son principalmente arcillas. Otras partículas propias de la fabricación de baldosas cerámicas son las procedentes del proceso de combustión, en el que se emiten gases que favorecen la formación de partículas secundarias. En la fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos se utilizan además otros elementos que actúan como fundentes, cromóforos, opacificantes, etc., tales como boro, zirconio, zinc, plomo, hierro, níquel, cadmio, vanadio y titanio entre otros (Esteve and Ramos, 1998). También pueden llegar a la atmósfera otros contaminantes que aparecen como impurezas, como es el caso del arsénico (Esteve, 1997).

La *Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente*⁴ establece los valores objetivo para las concentraciones en el aire ambiente del níquel, el arsénico y el cadmio. Dicha define el concepto de valor objetivo como la concentración en el aire ambiente fijada para evitar, prevenir o reducir los efectos perjudiciales en la salud humana y el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse en lo posible durante un determinado período de tiempo. Los valores objetivo establecidos para el arsénico, el cadmio y el níquel se resumen en la tabla 2.1. y son valores referentes al contenido total en la fracción PM10 como promedio durante un año natural.

Tabla 2.1. Valores objetivo del arsénico, cadmio y níquel establecidos por la Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

Contaminante	Valor objetivo (ng/m ³)
Arsénico	6
Cadmio	5
Níquel	20

Por otro lado, la *Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de Abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas*

⁴ Sustituida en la actualidad por la *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, en la cual se establecen los mismos valores límite.

y plomo en el aire ambiente⁵, traspuesta a nuestro ordenamiento jurídico como *R.D. 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono*, establece el valor límite para el plomo medido en condiciones ambientales. Dicha Directiva define valor límite como un nivel que no debe superarse y que se fija basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto.

Tabla 2.2. Valor límite para el plomo establecido por el Real Decreto 1073/2002.

	PERIODO DE PROMEDIO	VALOR LÍMITE	MARGEN DE TOLERANCIA	FECHA DE CUMPLIMIENTO DEL VALOR LÍMITE
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	0,5 µg/m ³	0,3 µg/m ³ a la entrada en vigor del presente R.D., reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 0,1 µg/m ³ , hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005. 0,5µg/m ³ a la entrada en vigor del presente R.D., en las inmediaciones de fuentes específicas, que se notificarán a la Comisión, reduciendo el 1 de enero de 2006 y posteriormente cada 12 meses 0,1 µg/m ³ , hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010.	1 enero 2005 o el 1 de enero de 2010, en las inmediaciones de fuentes industriales específicas, situadas en lugares contaminados a lo largo de decenios de actividad industrial. Dichas fuentes se notificarán a la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental a efectos de informar a la Comisión a la entrada en vigor de la presente norma.

⁵ Sustituida en la actualidad por la *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, en la cual se establecen los mismos valores límite.

2.1.4. Tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas oscila entre 0,0002 μm (ligeramente mayores que una molécula pequeña), hasta aproximadamente 5000 μm . En la Figura 2.3. se identifican los tamaños asociados a algunos tipos comunes de partículas. También se indica la gama de tamaños más importante en cuanto a efectos sobre la salud.

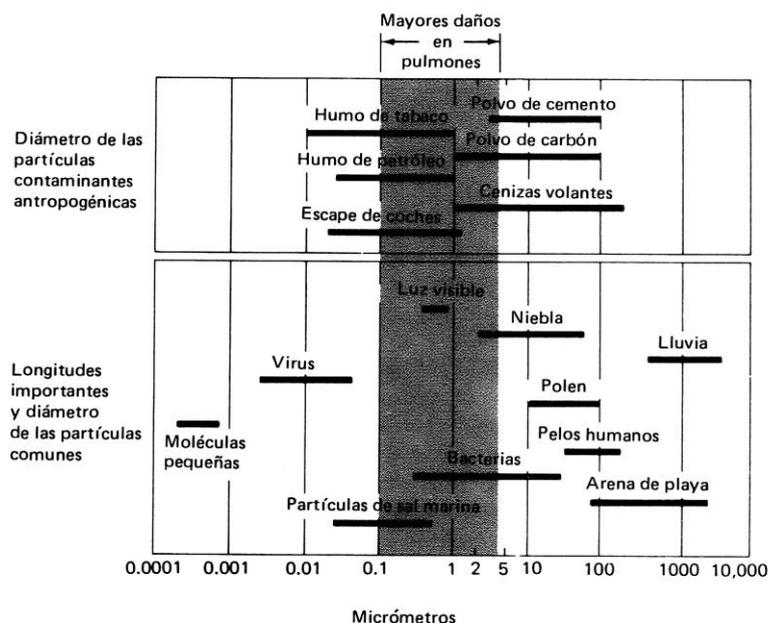


Figura 2.3. Distribución de tamaño (diámetro) de las partículas para los tipos comunes de materia particulada. De *Chemistry, Man, and Environmental Change*, de J. Calvin Giddings.

En la atmósfera, las partículas menores de 0,1 μm (llamadas *núcleos de Aitken*) muestran un comportamiento similar al de los gases (Kyle, 1991). Su movimiento es al azar con frecuentes colisiones con las moléculas gaseosas. Estos núcleos pueden chocar entre sí, formando agregados mayores en un proceso denominado coagulación. Las partículas mayores de 5 μm se comportan de manera muy distinta debido a que sufren una significativa deposición gravitacional. La tasa de coagulación de tales partículas es baja. Las partículas mayores de 10 μm permanecen en suspensión en el aire durante períodos de tiempo relativamente cortos, como consecuencia de elevadas tasas de deposición gravitacional. La eliminación gravitacional de partículas se denomina sedimentación o deposición seca. Como resultado de los procesos de coagulación y sedimentación, la materia en partículas que permanece en suspensión en la atmósfera durante prolongados períodos, se halla principalmente en el intervalo de tamaños comprendido entre 0,1 y 10 μm (Kyle, 1991).

El tiempo de residencia en la troposfera depende del tamaño y de las condiciones de humedad, pero es habitual un período comprendido entre una y dos semanas. En la estratosfera tienen lugar tiempos de residencia de 1 a 5 años. Las partículas con un diámetro mayor de 10 μm se depositan rápidamente bajo la influencia de la gravedad (Kyle, 1991). Por ello, como se ha indicado en el punto 2.1.1., las partículas totales en suspensión se dividen en dos fracciones: partículas sedimentables, con un diámetro aerodinámico mayor de 10 μm y partículas en suspensión con un diámetro aerodinámico comprendido entre 0,1 μm y 10 μm .

El tamaño de las partículas en suspensión está relacionado con su origen.

Las partículas primarias de origen natural que provienen de procesos mecánicos como la erosión, la molienda y la dispersión producida por el viento, así como la pulverización de materiales debida a vehículos y peatones, se encuentran comprendidas mayoritariamente en el intervalo de 5 a 25 μm . Las partículas entre 1 y 10 μm de diámetro incluyen por lo común polvos de fabricación y productos de combustión de las industrias cercanas. Las sales procedentes del aerosol marino se encuentran entre 1 y 5 μm . Las partículas de diámetro comprendido entre 0,1 y 5 μm son mayormente productos de combustión y aerosoles fotoquímicos. Proceden de los procesos de coagulación entre partículas menores o de la condensación de gases. Es el caso de los aerosoles secundarios inorgánicos que generalmente se encuentran en la fracción menor de 5 μm para el caso del nitrato y de 0,5 μm para el caso del sulfato. Las partículas de menos de 0,1 μm de diámetro proceden de la condensación de gases emitidos a altas temperaturas que condensan rápidamente por contacto con el aire frío y por procesos de nucleación tras la reacción con otros gases (Esteve et al., 1997; Harrison et al., 1999; Querol et al., 2001a).

2.1.5. Concentración de partículas

Las estimaciones de la concentración de aerosoles dependen de la localización de la medida, condiciones de humedad y el método de medida. Para áreas urbanas, los valores de concentración de partículas en suspensión totales (PST) se encuentran en un intervalo de 30-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en áreas rurales se encuentran en el intervalo de 10-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PST). En situaciones de gran contaminación puede llegar a encontrarse niveles de 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PST). En las zonas oceánicas el número de partículas varía desde 800 a $5000 \cdot 10^6$ partículas/ m^3 , mientras que en el aire urbano varía entre 50.000 y $380.000 \cdot 10^6$ partículas/ m^3 .

Se han realizado cálculos sobre el número promedio de partículas en suspensión en el aire continental (fuera de la proximidad de influencias urbanas inmediatas). Algunos de estos cálculos indican lo siguiente: 1 m^3 de aire contiene en torno a 100.000 partículas en el intervalo de 10 a 1 μm (i.e. 100 partículas/L); en torno a 20 millones de partículas en el intervalo de 1 a 0,1 μm (20.000 partículas/L); y 300 millones de partículas en el intervalo de 0,1 a 0,01 μm (300.000 partículas/L). La contribución total estimada del aerosol natural (consistente en partículas sólidas y líquidas en suspensión atmosférica) es de unas $2 \cdot 10^9$ toneladas anuales, en comparación con unas $3 \cdot 10^8$ toneladas anuales producidas por las actividades humanas (Fergusson, 1982).

En la Tabla 2.3. se recogen los valores límite para las partículas PM10 en condiciones ambientales, establecidos por la *Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de Abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente*, transpuesta a la legislación española mediante el *Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono*.

Tabla 2.3. Valores límite de partículas PM10 establecidos por el Real Decreto 1073/2002.

	PERIODO DE PROMEDIO	VALOR LÍMITE	MARGEN DE TOLERANCIA	FECHA DE CUMPLIMIENTO DEL VALOR LÍMITE
Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no podrá superarse en más de 35 ocasiones por año	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del presente R.D., reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005	1 enero 2005
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a la entrada en vigor del presente R.D., reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005	1 enero 2005
Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no podrá superarse más de 7 ocasiones por año	Se derivará de los datos y será equivalente al valor límite de la fase 1	1 enero 2010
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ el 1 de enero de 2005, reduciendo el 1 de enero de 2006 y posteriormente cada 12 meses 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010	1 enero 2010

La Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa y su trasposición al reglamento español como R.D. 102/2011 establece como valores límite los establecidos para el año 2005 en el R.D. 1073/2002, eliminando así los valores más restrictivos que establecía dicho decreto para el año 2010. Además establece unos valores objetivo de reducción a la exposición de las partículas PM2,5 que deberían haberse aplicado a partir del año 2010, con el fin de alcanzar los valores límite establecidos para los años 2015 y 2020. En la tabla 2.4. se presentan dichos valores límite.

Tabla 2.4. Valores límite de partículas PM_{2,5} establecidos por la Directiva 2008/50/CE.

	PERIODO DE PROMEDIO	VALOR LÍMITE	MARGEN DE TOLERANCIA	FECHA DE CUMPLIMIENTO DEL VALOR LÍMITE
FASE 1	Año civil	25 µg/m ³	20 % el 11 de junio de 2008, que se reducirá el 1 de enero siguiente y, en lo sucesivo, cada 12 meses, en porcentajes idénticos anuales hasta alcanzar un 0 % el 1 de enero de 2015, estableciéndose los siguientes valores: 5 µg/m ³ en 2008; 4 µg/m ³ en 2009 y 2010; 3 µg/m ³ en 2011; 2 µg/m ³ en 2012; 1 µg/m ³ en 2013 y 2014.	1 enero 2015
FASE 2 (valor límite indicativo que será revisado por la Comisión en 2013 a la luz de informaciones suplementarias sobre los efectos sobre la salud y el medio ambiente, la viabilidad técnica y la experiencia obtenida con el valor objetivo en los Estados miembros)	Año civil	20 µg/m ³		1 enero 2020

2.1.6. Efecto de los aerosoles

Como se ha indicado anteriormente, las partículas mayores de 10 μm permanecen en suspensión en el aire durante periodos de tiempo relativamente cortos, por lo que no presentan tantos problemas como las partículas en suspensión.

Las partículas de tamaño comprendido entre 0,1 μm y 10 μm son las que mayores y más perjudiciales efectos presentan, ya que permanecen en la atmósfera de forma prácticamente indefinida.

La presencia de partículas en suspensión en la atmósfera produce efectos sobre la salud de las personas y los animales, la visibilidad, los materiales y el medio ambiente.

En primer lugar las partículas existentes en la atmósfera pueden provocar graves problemas en la salud, principalmente enfermedades respiratorias que se han agravado durante los últimos años. Los efectos en la salud dependen de la concentración de dichas partículas en la atmósfera, del tiempo de exposición, de su composición y de la sensibilidad del individuo.

Las partículas menores de 10 μm (PM10) son las que presentan un gran interés a causa de sus efectos nocivos y la dificultad de eliminación que presentan al depositarse en el tracto respiratorio. Las partículas PM10 se conocen como **fracción torácica**, por ser la fracción de partículas inhaladas que puede atravesar la laringe (UNE EN 12341:1998). Las partículas comprendidas entre 10 y 2,5 μm logran penetrar hasta los bronquios (figura 2.4.) causando irritación.

La fracción menor de 2,5 μm (PM2,5) es conocida como la **fracción alveolar**, ya que puede introducirse en los pulmones y sus efectos son más perjudiciales que los de las partículas torácicas (Harrison and Yin, 2000). Según la *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, las partículas finas (PM2,5) tienen importantes repercusiones negativas para la salud humana. Además aún no se ha fijado un umbral por debajo del cual las PM2,5 resulten inofensivas.

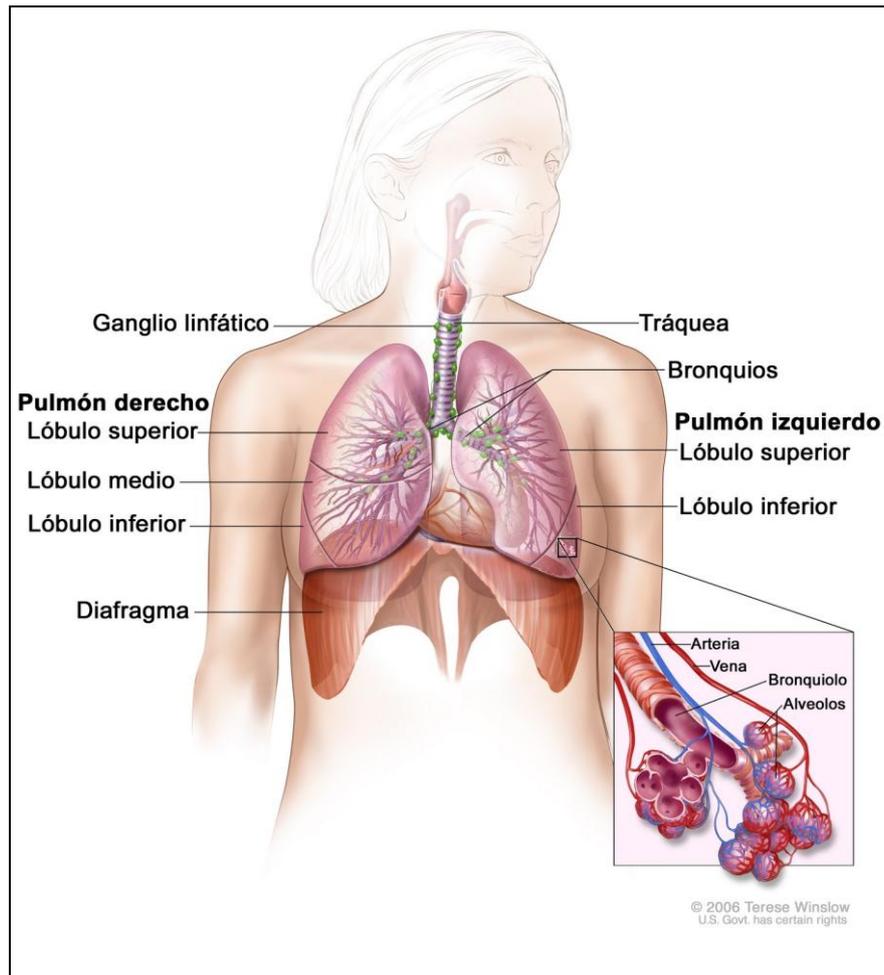


Figura 2.4. Sistema respiratorio. (CRHV Science)

Diversos estudios epidemiológicos (Dockery et al., 1993; Schwartz et al., 1996) han demostrado que las partículas atmosféricas en áreas urbanas tienen una gran correlación con el número de muertes diarias y de hospitalizaciones como consecuencia de enfermedades cardíacas y pulmonares (Querol et al., 2001b).

El primer estudio internacional sobre evaluación del riesgo debido a la contaminación atmosférica realizado en Austria, Francia y Suiza, estima que un 6 % de la mortalidad por todas las causas podría deberse a la contaminación atmosférica, lo que suma alrededor de 40.000 muertes por año en estos países. La mayor parte de estas muertes se atribuían a las partículas y gases emitidos por los automóviles. En este estudio se estima también la producción de 25.000 nuevos casos de bronquitis crónica y un total de medio millón de ataques de asma anuales. Si las estimaciones son ciertas, ello supone un impacto mayor al debido a los accidentes de tráfico (Cabanés et al., 2002).

Estos problemas no dependen solamente del tamaño de las partículas que pueden depositarse en el organismo, sino también de su composición, ya que pueden existir concentraciones relativamente altas de metales tóxicos, con efectos graves sobre la salud (Pb, As, Hg, Cd,...). Según la *Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente*, los datos científicos muestran que el arsénico, el cadmio y el níquel son cancerígenos genotóxicos para el ser humano y no hay ningún límite identificable por debajo del cual estas sustancias no constituyan un riesgo para la salud humana. El impacto en la salud humana y el medio ambiente se produce a través de las concentraciones en el aire ambiente y el depósito. Así mismo, la absorción de gases en las partículas puede provocar también efectos irritantes una vez éstas penetran en los bronquios.

En segundo lugar, las partículas son las responsables de los problemas que provocan disminución de la visibilidad, con efectos locales importantes, debido a que estas partículas son capaces de absorber y dispersar las radiaciones del sol. Esta disminución de la visibilidad depende del tamaño de las partículas y de los cambios de estación (Conner et al., 1991; Tsay et al., 1991; Cahill et al., 1996).

En tercer lugar, las partículas presentan efectos nocivos ambientales, ya que pueden influir en la temperatura atmosférica por su capacidad de absorber y/o emitir radiación, alterar la cubierta nebulosa y servir de medio para reacciones químicas (Gaudichet et al., 1992).

Por último las partículas en suspensión afectan también a los materiales, ya que la sedimentación de las partículas sobre la superficie de éstos afecta tanto al aspecto externo de los mismos, como al deterioro de los materiales debido al ataque químico producido al reaccionar algunas de las partículas con el material. A su vez, también podemos destacar el importante efecto erosivo que las partículas transportadas en suspensión por el viento tienen sobre los materiales.

2.2. Zona objeto de estudio

2.2.1. La industria cerámica

2.2.1.1. El sector cerámico

Según los datos de fabricación de baldosas cerámicas proporcionados por la Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos (ASCER), la producción estimada mundial en 2006 fue de 7.779 Mm². España es el primer productor europeo de baldosas cerámicas, por delante de Italia y la cuota española en la producción de la Unión Europea (UE-27) en 2005 fue del 38,5%. China, de manera destacada, es el primer productor mundial, seguido de España. Es de esperar que de forma paulatina la producción española, más centrada en añadir valor que en crecer en volumen, pierda cuota en beneficio de los nuevos productores de Asia, América y Europa del Este.

La producción en España está altamente concentrada en la provincia de Castellón, que representa en torno al 94,5% de la producción nacional.

En la figura 2.5. se observa la distribución de distintos tipos de empresas en España. En el mapa se observa una elevada concentración de empresas dedicadas a industrias minerales, que en este caso se trata de industrias cerámicas.

En la tabla 2.5. se resumen los datos referentes al número de empresas de la provincia dedicadas a actividades relacionadas con la industria cerámica en el año 2007, según los datos de ASCER (Informe de circulación restringida, 2008)

Tabla 2.5. Resumen por actividad principal. Obtenido del informe Datos del sector de fabricación de baldosas cerámicas en 2007.

Actividad principal	Número de empresas
Fabricante de baldosas cerámicas	179
Fabricante piezas especiales	25
Atomizadoras	13
Fabricante de bizcocho	6

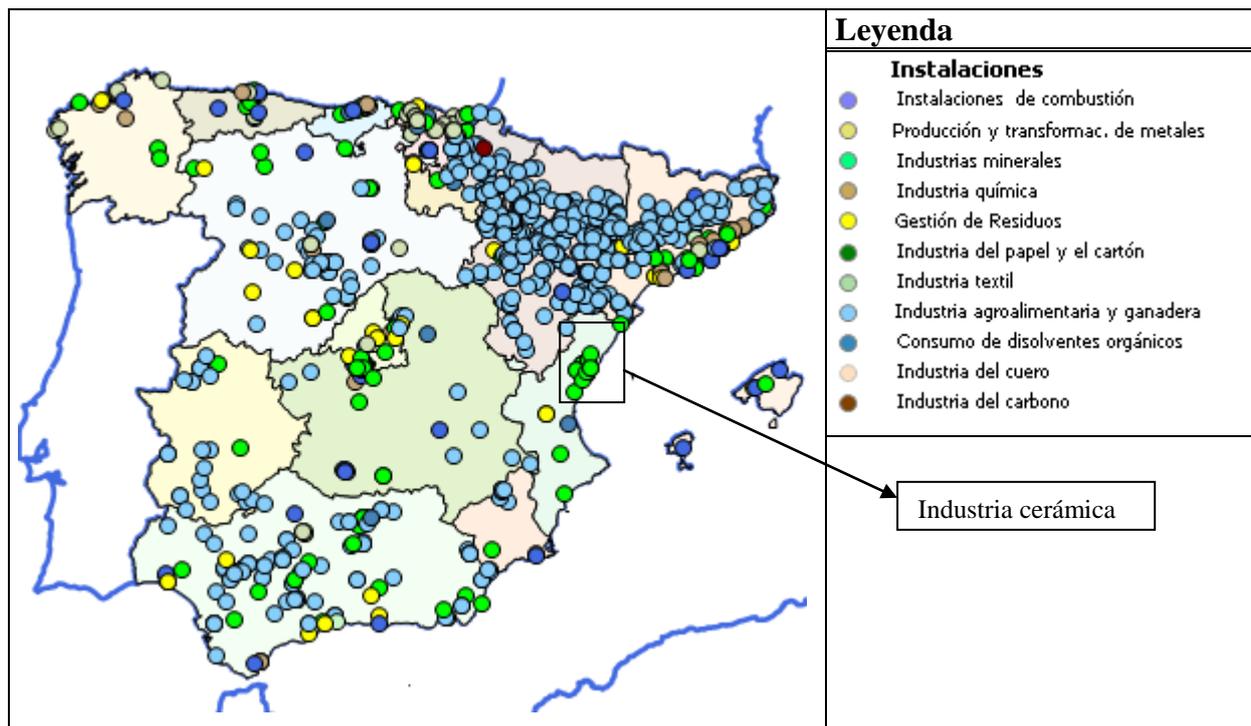


Figura 2.5. Distribución de las principales empresas en España. Fuente: *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*.

2.2.1.2. Contaminantes originados en la industria cerámica

La materia prima para la fabricación de las baldosas es la arcilla. Ello implica que en los procesos de extracción de las canteras y en el transporte desde la cantera hasta la fábrica de atomizado se produce una dispersión inicial de partículas en el ambiente. Además este aporte de partículas es difícil de distinguir por su composición, ya que ésta es la misma que la de las partículas de origen natural.

Con el proceso de atomizado de la arcilla se consigue que la arcilla presente la humedad y textura adecuadas para optimizar la posterior fabricación del soporte. Este proceso puede realizarse en empresas atomizadoras que se dedican exclusivamente a dicha actividad, o puede tener lugar en la propia empresa de fabricación de baldosas. En este proceso los principales contaminantes son también las partículas PM10 con una composición similar al suelo. En el transporte de estas arcillas atomizadas hacia las empresas que producirán posteriormente las baldosas también se produce gran parte de dispersión en el ambiente, tanto por emisión desde los camiones, como por resuspensión a causa de éstos.

La siguiente etapa se realiza ya en las empresas de fabricación de pavimentos y revestimientos. En primer lugar se produce el conformado del soporte, generalmente por prensado. A continuación, si procede, se realiza el esmaltado y finalmente se realiza la cocción de la baldosa. La etapa más contaminante de este proceso es la cocción, en la que se utilizan temperaturas elevadas y en función del combustible y del comburente utilizado (oxígeno o aire) se emiten diferentes concentraciones de NO, NO₂, CO, CO₂, SO₂ y SO₃. Estos gases, principalmente los óxidos de nitrógeno y de azufre, pueden reaccionar con el agua y el oxígeno del aire formando partículas secundarias, que generalmente son de menor tamaño que las partículas primarias.

Para la preparación del esmalte se utilizan diferentes tipos de fritas y pigmentos que se producen en empresas dedicadas a la fabricación de este tipo de productos. En estas empresas se emiten partículas de variada composición en función del producto deseado. Se utilizan, entre otros elementos, boro, flúor, zirconio, zinc, plomo, hierro, vanadio, titanio, arsénico, etc. Por otro lado, en el proceso de fabricación de fritas se utilizan temperaturas mayores que las de cocción de las baldosas, por lo que se produce la emisión de gases con concentraciones elevadas de óxidos de nitrógeno principalmente, que posteriormente reaccionan para formar partículas secundarias.

En definitiva, los principales contaminantes de la fabricación de baldosas y esmaltes cerámicos son las partículas PM₁₀. Estas partículas presentan composición variada en función de la etapa del proceso de fabricación en que se emita o pueden proceder de reacciones químicas de los gases emitidos.

El tamaño de la mayor parte de las partículas emitidas en la industria cerámica se encuentra entre 2,5 µm y 10 µm, ya que la mayor cantidad corresponde a partículas primarias que, como ya se ha indicado, son mayores que las partículas secundarias (Querol et al., 2001a).

El *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes* (EPER-España) recoge los datos sobre las emisiones de determinadas sustancias contaminantes del aire y el agua generadas por complejos industriales afectados por la ley 16/2007 cuando superen unos umbrales de notificación determinados. Entre las actividades industriales afectadas por dicha Ley se encuentran las instalaciones para la fabricación de productos cerámicos mediante horneado con una capacidad de producción superior a 75 toneladas por día y/o una capacidad de horneado de más de 4 m³ y de más de 300 kg/m³ de densidad de carga por horno y también

las instalaciones químicas para la fabricación de colorantes y pigmentos. Por tanto, este registro permite conocer cuáles son los contaminantes mayoritarios emitidos por cada tipo de empresa. El hecho de que una empresa no declare un contaminante, no significa que no emita dicho contaminante, sino que la emisión no llega al valor umbral de notificación. A continuación se presenta un resumen de los principales contaminantes declarados por las empresas del sector cerámico de la provincia de Castellón en el año 2006.

Como se observa en la tabla 2.6., prácticamente todas las empresas dedicadas a la fabricación de pavimentos y revestimientos declaran la emisión de PM10. Muchas de ellas también declaran la emisión de plomo y óxidos de nitrógeno. Algunas declaran la emisión de otros contaminantes como óxidos de azufre, dióxido de carbono, zinc, flúor y cloro. Respecto a las empresas dedicadas a la fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos, todas declaran la emisión de óxidos de nitrógeno. Muchas de ellas declaran también la emisión de PM10 y algunas declaran otros contaminantes como monóxido y dióxido de carbono, plomo y arsénico. Expresando los datos en porcentajes, de las empresas que declaran la emisión de algún contaminante el 60,8% declara la emisión de PM10, el 58,1% declara la emisión de óxidos de nitrógeno y el 41,9% emite plomo. Los óxidos de azufre son emitidos por el 13,5%. En cuanto a los contaminantes minoritarios, flúor, cloro y zinc son emitidos por un 2,7 % de las empresas, mientras que solamente un 1,4% declara la emisión de arsénico y cadmio.

Además de estos contaminantes emitidos a la atmósfera, algunas empresas declaran también la emisión en el agua de algunos contaminantes de forma indirecta. El 1,4% de las empresas cerámicas declarantes emite cadmio, plomo y cromo y un 2,7% emite Zn al agua indirectamente.

Tabla 2.6. Contaminantes emitidos a la atmósfera declarados en el año 2006. Obtenido del registro *EPER*. (PRTR- España)

Contaminantes declarados	Número de empresas	Tipo de empresa
PM10	12	Baldosas
NO _x	9	Fritas y esmaltes
Pb	2	Baldosas
PM10 y Pb	13	Baldosas
PM10 y NO _x	13	Baldosas y fritas y esmaltes
PM10 y SO _x	2	Baldosas
PM10 y Cd	1	Baldosas
NO _x y Pb	2	Baldosas
NO _x y CO ₂	1	Fritas y esmaltes
PM10, NO _x y Pb	5	Baldosas y 1 atomizadora
PM10, NO _x y SO _x	2	Baldosas
PM10, NO _x y CO ₂	1	Baldosas
NO _x , CO y CO ₂	1	Fritas y esmaltes
PM10, NO _x , Pb y CO ₂	1	Baldosas
PM10, NO _x , SO _x y Zn	1	Baldosas
PM10, NO _x , SO _x y Pb	2	Baldosas
PM10, Pb, F, Cl	1	Baldosas
PM10, NO _x , SO _x , CO ₂ y Pb	2	Baldosas
PM10, NO _x , CO ₂ , Pb y Zn	1	Baldosas
NO _x , CO, CO ₂ , Pb y As	1	Fritas y esmaltes
PM10, NO _x , SO _x , Pb, F y Cl	1	Baldosas

2.2.2. Otros sectores contaminantes

Además de la industria cerámica, en la provincia de Castellón se encuentra el polígono industrial de El Serrallo, situado en el Grao de Castellón de la Plana. En dicho polígono industrial cabe destacar tres empresas que también declaran la emisión de contaminantes en el registro EPER. Una de estas industrias es la central termoeléctrica de Castellón, actualmente desmantelada y sustituida en el año 2009, en el que se desmantela la antigua central térmica (en funcionamiento desde 1973) y se pone en funcionamiento una nueva central de ciclo combinado, alimentada con el vapor producido por la combustión de gas natural; otra es una refinería de petróleo y la última es una empresa química dedicada a la fabricación de la materia prima (caprolactama) de la que se obtiene el nylon-6. Entre los contaminantes declarados por estas empresas cabe destacar los siguientes: PM10, arsénico, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo, zinc, metano, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y amoniaco.

En la tabla 2.7. se resume el total de emisiones declaradas para las partículas PM10, el plomo y los óxidos de nitrógeno en la Comunidad Valenciana y la aportación correspondiente a la industria cerámica. En ella se observa que el 94% de todas las emisiones declaradas de PM10 corresponden a la industria cerámica, datos que ratifican que el principal contaminante del sector cerámico son las partículas PM10. Las emisiones de plomo y de óxidos de nitrógeno por parte de la industria cerámica son del 35% y del 32% respectivamente sobre el total de emisiones industriales en la Comunidad Valenciana.

Tabla 2.7. Emisiones declaradas en la Comunidad Valenciana en el año 2006. Obtenido del registro EPER.

Contaminante	Emisión total (toneladas)	Emisión industria cerámica (toneladas)	% Industria cerámica
PM10	22.500	21.200	94%
Plomo	3,80	1,33	35%
NO _x	23.700	7.690	32%

Según los datos del registro EPER, el total de partículas PM10 emitidas en España es de 52.000 toneladas. Es decir, el 43,2 % del total de partículas PM10 emitidas en España se realiza en la Comunidad Valenciana.

2.2.3. La zona Mediterránea de la Península Ibérica

La Plana de Castellón limita al norte con el Desierto de Las Palmas, que se encuentra a 7 km de la costa y en el que se encuentra el pico del Bartolo, con 780 metros de altitud. El río Mijares converge con la primera línea de montañas a 20 km de la costa.

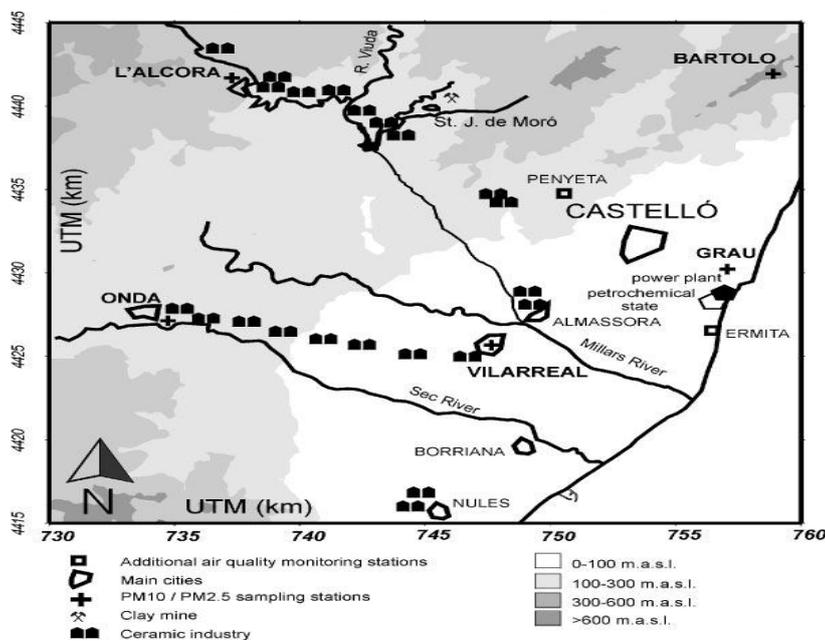


Figura 2.6. Ubicación de las principales industrias cerámicas de la provincia de Castellón (Querol et al., 2001a)

El comportamiento de la atmósfera de la zona mediterránea es complejo debido a fenómenos de dinámica convectiva de los vientos, la circulación de las brisas y la escasez de lluvias (Querol et al., 2001a).

La costa mediterránea está dominada por las circulaciones de las brisas y por determinados aspectos topográficos. La combinación de ambos se traduce en una recirculación de las masas de aire y por lo tanto, de los contaminantes presentes en la atmósfera (Millán et al., 1997; Millán et al., 2000).

Las diferencias de calentamiento y enfriamiento de la tierra y del agua dan lugar a las brisas. Durante el día la brisa de mar, durante la noche la brisa de tierra. Durante el día las brisas marinas circulan canalizadas por el fondo de los valles hasta llegar entre los 60 y 80 km tierra adentro, mientras que en la cima de las montañas y en las laderas la combinación de la brisa marina y los vientos de ladera producen un efecto chimenea, inyectando aire de las capas inferiores a altitudes que pueden llegar hasta los 3 km. Durante la tarde-noche, las

circulaciones activadas por la radiación solar cesan y se produce la inversión de la circulación de las brisas marinas, efecto que se traduce en un retorno de las masas de aire hacia la costa. Este efecto, que es más acusado en verano, produce una buena ventilación de los valles, pero una escasa renovación de las masas de aire, por lo que se produce una reserva de contaminantes, principalmente contaminantes secundarios en el Este mediterráneo (Millán et al., 1997).

Por otro lado, distintos estudios han demostrado claramente que el transporte de polvo a larga distancia y más concretamente, polvo procedente del norte de África, puede producir un aumento en la concentración de partículas en la atmósfera (Guerzoni and Chester, 1996; Esteve et al., 1997; Castillo et al., 2008; Viana et al., 2008).

Se acepta ampliamente que Europa está afectada por frecuentes intrusiones de aire con altas concentraciones de polvo atmosférico procedente del Sahara y del Sahel. Aunque estos eventos se detectan con una mayor frecuencia en el dominio mediterráneo, las zonas de Europa Central y Norte también están influenciadas esporádicamente por estos eventos. El polvo del Sahara y del Sahel se compone de partículas minerales (principalmente calcita, óxido férrico, cuarzo, yeso y minerales de la arcilla) que difiere considerablemente, en composición y tamaño de grano, de las partículas de origen antropogénico (Moreno et al., 2006). Aunque una proporción grande de este material particulado se encuentra en la fracción superior a 10 μm , los altos niveles de partículas registrados durante estos eventos hacen que las medidas de PM10 estén también afectadas. En algunas partes del territorio de la UE, como las Islas Canarias, los niveles de PM10 pueden alcanzar hasta 10 veces el valor del límite durante varios días consecutivos en este tipo de eventos de intrusión de polvo sahariano (Alastuey et al., 2005). La detección de tales eventos es fácil en estos casos, pero cuando las masas de polvo sahariano alcanzan el continente europeo, los procesos de dispersión y la interferencia con la carga local de partículas dificultan una detección simple de estos episodios (Williams and Bruckmann, 2001).

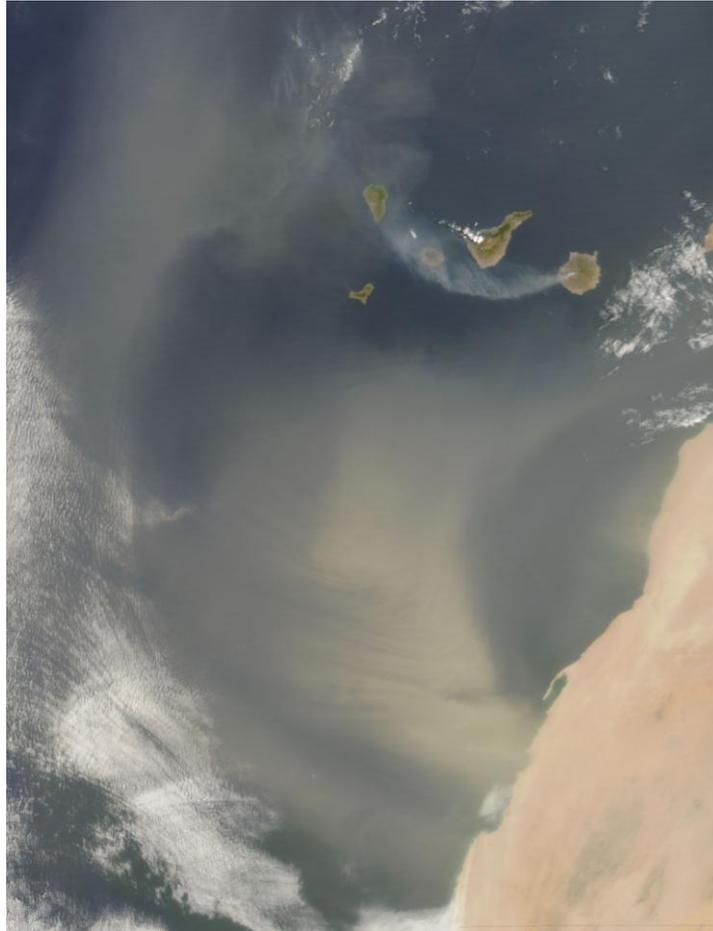


Figura 2.7. Intrusión de polvo africano sobre las Islas Canarias. Fotografía tomada por satélite (NASA Earth Observatory)

La recirculación de los contaminantes debido a la dinámica convectiva de los vientos, unida a la intrusión de partículas procedentes del norte de África y a las emisiones por parte de las industrias, producen niveles de concentración de contaminantes mayores que los medidos en países europeos con actividades industriales similares.

2.2.4. Puntos de muestreo

L'Alcora es un municipio de unos 11.068 habitantes (2008) perteneciente a la comarca de L'Alcalatén. Es una localidad principalmente industrial y en ella se encuentra la mayor parte de las empresas dedicadas a la industria cerámica, incluyendo la fabricación de pavimentos y revestimientos, fritas y esmaltes, pigmentos y colorantes y empresas atomizadoras. Es el principal municipio perteneciente al *cluster cerámico* de la provincia de Castellón. El *cluster cerámico* de Castellón es un triángulo con más de 200 empresas vinculadas al sector cerámico (fritas, esmaltes, colorantes, azulejos, gres, gres porcelánico, canteras, atomizado, etc.). Como ya se ha indicado, dicho *cluster* concentra el 94,5% de la producción española de cerámica plana y el 38,5% de la de la Unión Europea.

Castellón de la Plana es la capital de la provincia de Castellón, con 178.000 habitantes (2008). Entre las múltiples empresas que desarrollan su actividad en esta ciudad, cabe destacar, como ya hemos señalado anteriormente, una central térmica, actualmente desmantelada, una refinería de petróleo y una planta química para la producción de caprolactama, todas ellas ubicadas en el polígono industrial de “El Serrallo”, que se encuentra en la zona costera, en el Grao de Castellón de la Plana.

En estas ciudades se han seleccionado tres puntos de muestreo, en los cuales se realizó la medición de los niveles de partículas en suspensión atmosférica en el periodo de tiempo comprendido entre agosto del año 2005 y diciembre del año 2006:

- ***Alcora Industrial.*** Este punto de muestreo se encuentra en el municipio de L'Alcora en una zona industrial cercana a las empresas cerámicas. El captador se encuentra situado junto al polideportivo municipal, adosado a la estación de control de la calidad del aire de la *Conselleria* de Territorio y Vivienda.

- ***Alcora Urbana.*** Este punto se encuentra también en el municipio de L'Alcora, pero ubicado dentro de la ciudad, de forma que se puede observar el impacto de las empresas de los alrededores sobre el núcleo urbano. Los captadores se encuentran situados en la azotea del edificio del hogar del jubilado en el centro del municipio de L'Alcora.

- **UJI.** Este punto se encuentra en la localidad de Castellón, dentro del campus de la Universitat Jaume I, que se encuentra a las afueras de la ciudad. Se trata de una zona relativamente alejada de la zona cerámica (unos 12 km) y del tráfico de la ciudad. Este punto permitirá contrastar con los resultados obtenidos en los puntos que se encuentran más próximos a las zonas de elevada concentración de industrias pertenecientes al sector cerámico.

Tabla 2.8. Estaciones de muestreo

Estación	Tipo de estación	Localización	Localidad	Coordenadas geográficas
Alcora Industrial	industrial	Polideportivo	L'Alcora	40° 4' 05" N 0° 12' 24" W 240 m
Alcora Urbana	urbana	Hogar del Jubilado	L'Alcora	40° 4' 25" N 0° 12' 44" W 260 m
UJI	suburbana	Campus <i>Riu Sec</i> de la <i>Universitat Jaume I</i>	Castellón de la Plana	39° 59' 31" N 0° 4' 11" W 80 m

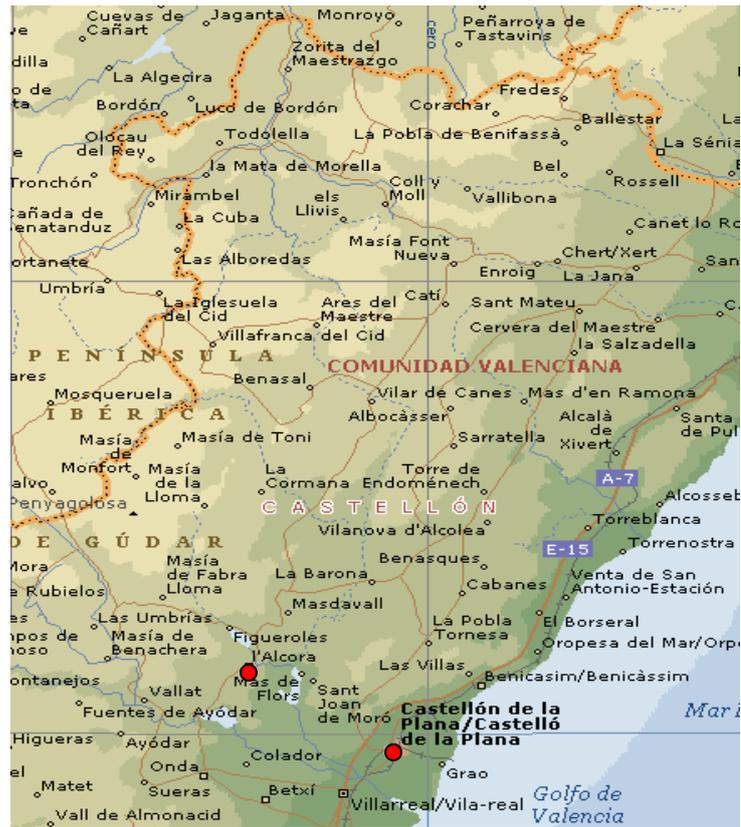


Figura 2.8. Situación de los municipios de L'Alcora y Castellón de la Plana en la provincia de Castellón.

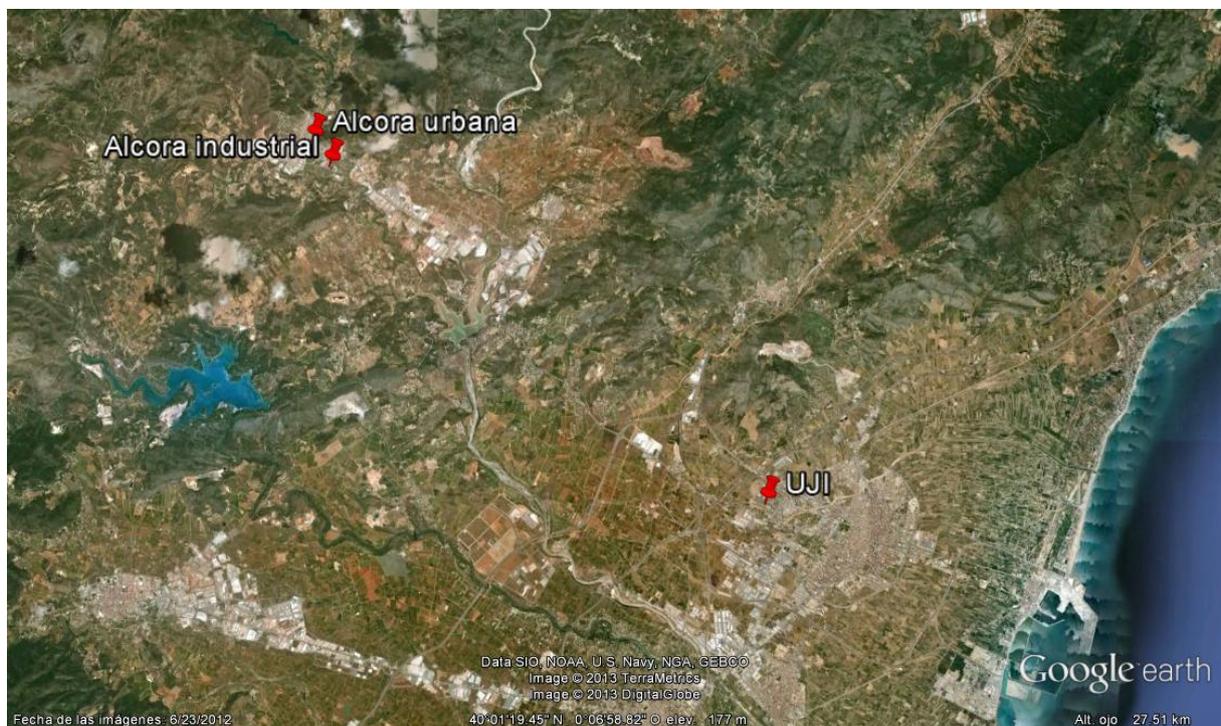


Figura 2.9. Situación de las estaciones de muestreo. Imagen obtenida a partir del programa Google Earth.



Figura 2.10. Situación de las estaciones de muestreo en L'Alcora. Imagen obtenida a partir del programa *Google Earth*.

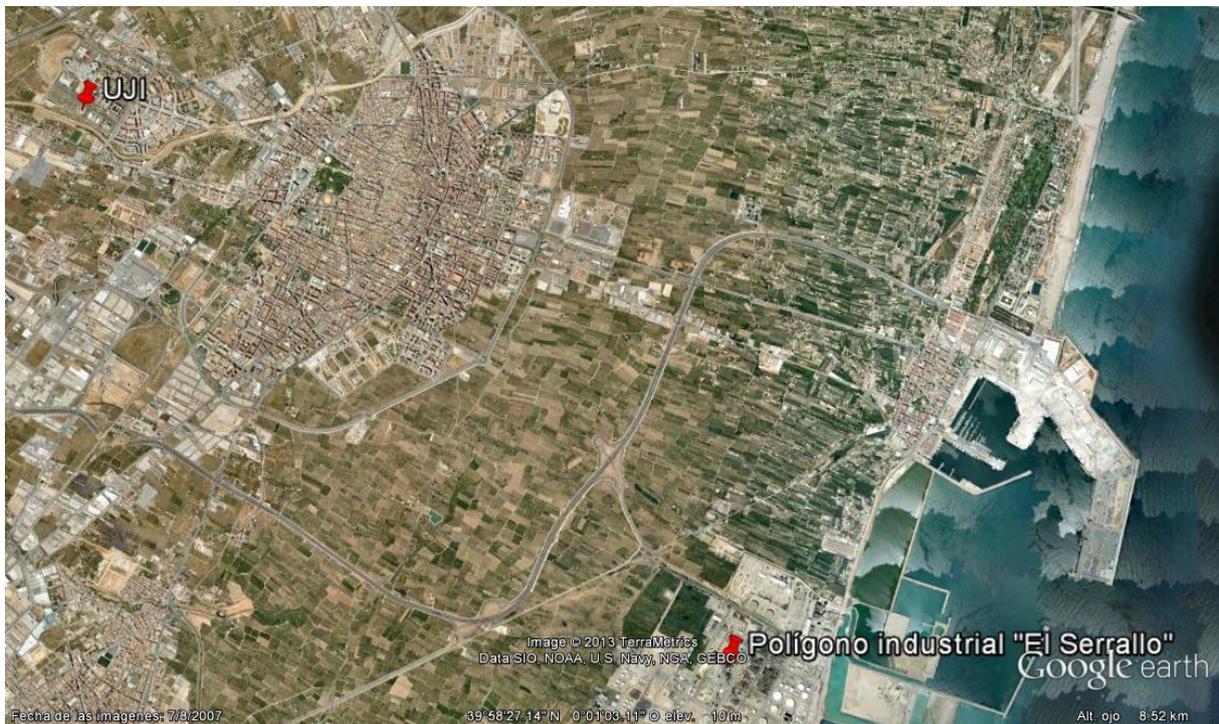


Figura 2.11. Situación de la estación de muestreo en Castellón de la Plana. Imagen obtenida a partir del programa *Google Earth*.

3. SISTEMAS DE CAPTACIÓN DE PARTÍCULAS

Los sistemas empleados para la captación y medida de concentración de las partículas en suspensión en la atmósfera han sido los siguientes:

- Captador de medio volumen MCV modelo *CMV-8D* con cabezal PM10.
- Captador TEOM (*Tapered Element Oscillating Method*) *Series 1400* de Rupprecht & Patashnick Co con cabezal PM10.
- Captador de alto volumen MCV modelo CAV-A/HF para partículas en suspensión totales (PST).
- Captador de medio volumen Partisol 2000, de Rupprecht & Patashnick Co con cabezal PM10.
- Captador de partículas sedimentables MCV-S.
- Captador de alto volumen MCV modelo CAV/HF con impactador de cascada de seis etapas.

En la siguiente tabla se indica la ubicación de cada uno de los captadores utilizados

Tabla 3.1. Captadores ubicados en cada estación de muestreo.

Ubicación	Captador	Tipo de muestra
Alcora Urbana	MV-MCV-PM10	Muestra diaria de PM10
Alcora Urbana	TEOM	Medidas automáticas de PM10 cada 15 min
Alcora Urbana	CAV-A/HF	Muestra diaria de PST
Alcora Urbana	MCV-S	Muestra mensual de partículas sedimentables
Alcora Industrial	Partisol	Muestra diaria de PM10
UJI	Impactador de cascada	Muestra semanal por fracciones de tamaño

Los captadores situados en la estación *Alcora Urbana* se han colocado con una distancia suficiente entre ellos para evitar interferencias entre los caudales de entrada y salida de aire de los captadores.

Los captadores MV-MCV-PM10, CAV-A/HF y Partisol, además de servir para medir la concentración de partículas en la atmósfera de una manera directa por un método gravimétrico, captan las partículas en el filtro, de modo que posteriormente puede analizarse su composición química. El captador TEOM mide directamente la concentración de partículas en el aire de forma gravimétrica “en continuo” (realiza una medida cada 2 segundos). Ello

permite conocer la evolución de la concentración de partículas a lo largo del día y correlacionarla con las posibles fuentes de emisión. Finalmente el impactador de cascada separa las partículas en diferentes fracciones de tamaño, por lo que permite conocer la distribución granulométrica de las partículas en inmisión.

3.1. Descripción de los equipos de muestreo

3.1.1. Captador de medio volumen MCV (MV-MCV-PM10)

El equipo utilizado, marca MCV modelo *CMV-8D* permite el muestreo de las partículas en suspensión. Está dotado con un cabezal PM10 y posee un sistema de termostatación que evita la condensación de las partículas en el tubo de aspiración.

El captador de medio volumen utilizado aspira un volumen determinado de aire y lo hace pasar a través de un filtro de 47 mm de diámetro, de forma que las partículas presentes en el aire son atrapadas en el filtro.

El sistema de cambio de filtros es automático, permitiendo la entrada de ocho filtros en su carro giratorio. El sistema de aspiración consta de una bomba con regulación de caudal automática y programador digital de caudal (el caudal se regula a 1,5 m³/h).

La concentración de partículas se obtiene por determinación gravimétrica de la masa retenida en el filtro.

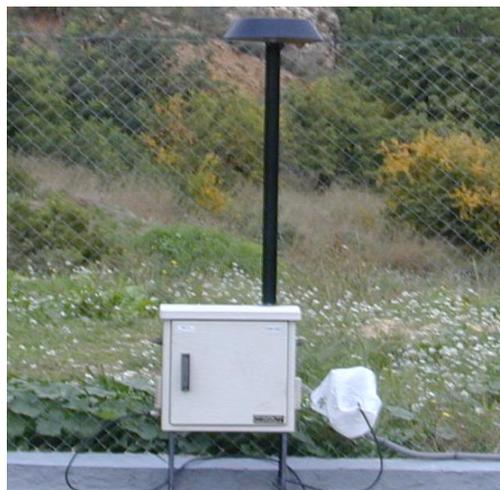


Figura 3.1. Captador de medio volumen marca MCV modelo *CMV-8D*.



Figura 3.2. Detalle del captador de medio volumen MCV modelo *CMV-8D*.



Figura 3.3. Captadores ubicados en la estación *Alcora Urbana*.

3.1.2. Captador TEOM

El equipo TEOM *Series 1400* (Rupprecht & Patashnick Co.) está dotado con un cabezal PM10 y obliga al aire atmosférico a pasar a través de un filtro de fibra de vidrio recubierto de teflón. Este filtro es pesado cada 2 segundos por el equipo, siendo la diferencia entre el peso actual y el peso inicial del filtro la que proporciona la masa total de las partículas recogidas. El núcleo del sistema de detección másica está constituido por un tubo hueco terminado en punta, uno de cuyos extremos está fijo y el otro vibra libremente. Sobre el extremo libre se pone un pequeño filtro intercambiable de 25 mm de diámetro. Este filtro es

atravesado por la corriente de aire muestreado, manteniéndose constante el flujo de aire con un controlador másico de flujo.

El filtro vibra solidariamente con el tubo en su frecuencia natural, de modo similar a la horquilla de un diapasón. Un circuito electrónico de control detecta esta vibración y, a través de una retroalimentación añade suficiente energía al sistema para vencer las pérdidas.

Un sistema automático de ganancia mantiene la vibración en una amplitud constante y un contador electrónico de precisión mide la frecuencia con un período de muestreo de dos segundos.

Además, el instrumento calcula la masa total acumulada en el filtro de recolección y los promedios de concentración másica cada 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y 24 horas.

Cuando el equipo muestrea, la corriente de aire ambiental primero pasa a través del orificio de admisión con un flujo de diseño de 16,7 L/min ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) y es enviado al transductor de masa.

La temperatura interna en el instrumento es controlada para minimizar el efecto del cambio de las condiciones ambientales. La corriente de aire a muestrear es precalentada a 50°C antes de entrar al transductor másico para que el filtro siempre reciba las partículas bajo condiciones de muy baja (y relativamente constante) humedad.



Figura 3.4. Captador TEOM Series 1400 (Rupprecht & Patashnick Co.).

3.1.3. Captador de alto volumen MCV (AV-MCV-PST)

El *captador de alto volumen*, modelo CAV-A/HF, es un equipo de toma de partículas en suspensión para el estudio de contaminantes en la atmósfera. El captador de alto volumen utilizado aspira un volumen determinado de aire y lo hace pasar a través de un filtro, de forma que las partículas presentes en el aire son atrapadas en el filtro.

Está construido en una caja de medianas dimensiones, de material resistente a la intemperie. El elemento de aspiración está constituido por una bomba refrigerada por aire, de suficiente potencia (1000 W) para trabajar dentro de amplios márgenes de caudal. En nuestro caso el portafiltros, con capacidad para un único filtro circular de 150 mm de diámetro, se sitúa sobre un tramo de tubo rígido, protegido de la deposición de partículas sedimentables mediante un capuchón de aluminio. De este modo la fracción de partículas recogidas es la conocida como partículas totales en suspensión (PST)

El caudal de muestreo se puede seleccionar entre 15 y 70 m³/h y la medida del caudal se realiza por medio de un tubo Venturi y un transductor de presión diferencial de estado sólido.



Figura 3.5. Captador de alto volumen marca MCV modelo CAV-A/HF

3.1.4. Captador de partículas sedimentables (MCV-S)

El captador de partículas sedimentables es un dispositivo diseñado según la *Orden de 10 de agosto de 1976 por la que se establecen las normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera*. Se trata de un embudo que recoge las partículas por deposición y aquellas que son arrastradas por el agua de lluvia. El embudo colector está situado sobre un trípode con una plataforma inferior para sostener un frasco que se coloca debajo del embudo con la finalidad de recoger el agua y las partículas que pudieran pasar a través del embudo. Protegiendo el embudo lleva un enrejado de 25 mm de malla para evitar que penetren en él hojas y materiales extraños a los que se desea determinar.

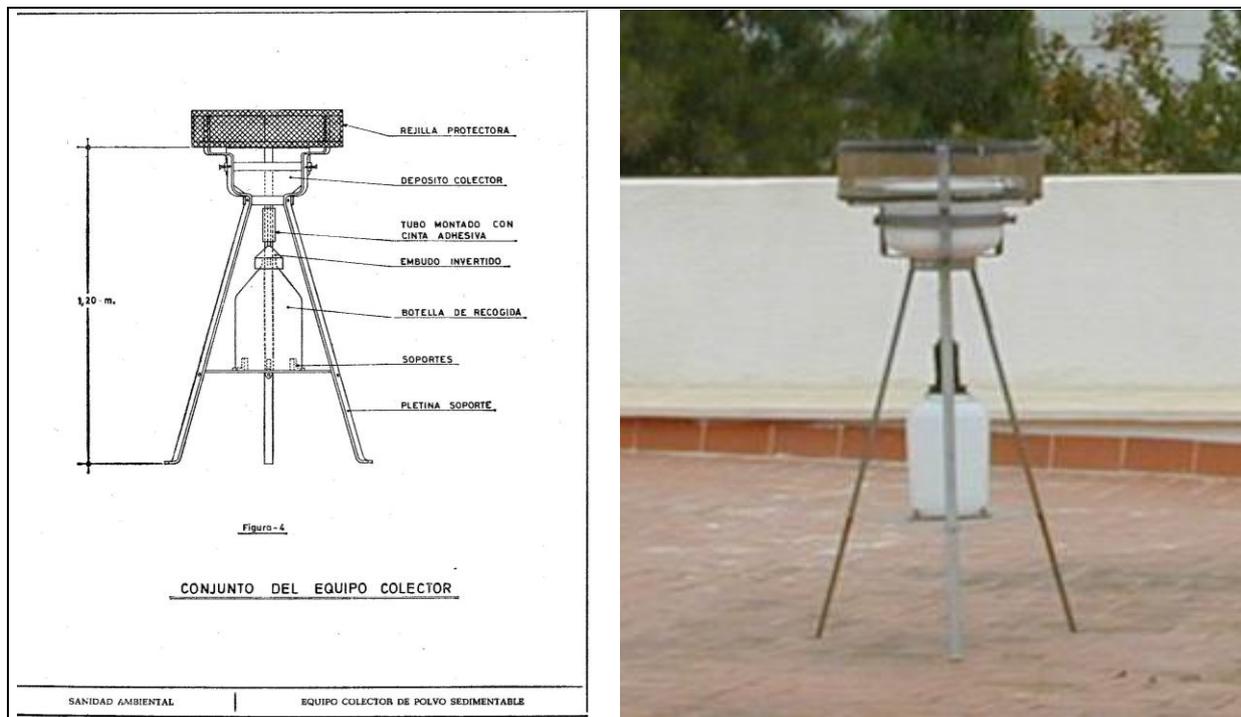


Figura 3.6. Captador de partículas sedimentables.

3.1.5. Captador Partisol

El captador Partisol es un captador de medio volumen de la marca Rupperecht & Patashnick Co. modelo *Partisol* y está dotado con un cabezal PM10 de la marca Rupperecht & Patashnick Co., modelo P/N 57-00596. Además de servir para medir la concentración de partículas en la atmósfera de una manera directa por un método gravimétrico, capta las partículas en el filtro, de modo que posteriormente puede analizarse la composición química de éstas.

El sistema de aspiración consta de una bomba con regulación de caudal automática y programador digital de caudal.

El captador aspira el aire atmosférico y lo hace pasar a través de un filtro de 47 mm de diámetro, de forma que las partículas presentes en el aire son atrapadas en el filtro. El sistema de cambio de filtros es manual.

La concentración de partículas se obtiene por determinación gravimétrica de la masa retenida en el filtro.



Figura 3.7. Captador Partisol de Rupperecht & Patashnick Co.

3.1.6. Impactador de cascada

El *impactador de cascada* es un dispositivo que se acopla a un captador de alto volumen, sustituyendo al capuchón metálico.

El *captador de alto volumen*, modelo CAV-A/HF, es de la misma marca y modelo que el utilizado para medir las partículas totales (PST).

Consiste en un cabezal rectangular de aluminio de 8 x 10 pulgadas (20,3 x 25,4 cm), en el interior del cual se alojan 6 placas ranuradas rectangulares de aluminio anodizado, dispuestas tal como se esquematiza en la Figura 3.6., de forma tal que al obligar al aire a cambiar su trayectoria se produce una disminución de la velocidad de las partículas en suspensión, depositándose éstas por inercia en cada una de las etapas en función de su tamaño aerodinámico.

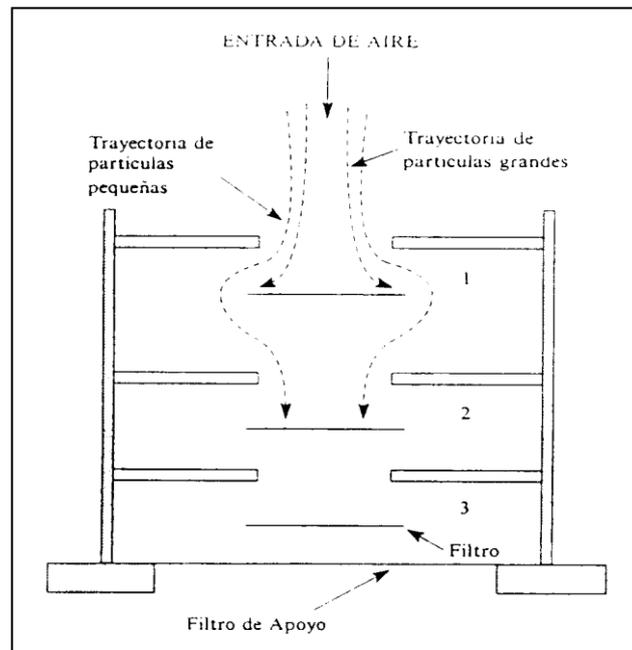


Figura 3.8. Esquema impactador de cascada, extraído de López Cancio et al. (1994).

En general se puede hacer la aproximación (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986) de que en cada etapa se capturan partículas con un rango de diámetros que corresponde al punto medio entre su diámetro de corte, el anterior y el posterior. El diámetro de corte, o lo que es lo mismo, el tamaño correspondiente al 50% de la masa de partículas recogidas por etapa, depende del caudal de muestreo. Para el caudal utilizado en este trabajo se muestran en la Tabla 3.2. los diámetros de corte y el intervalo de diámetros correspondiente para cada etapa del impactador de cascada.

Tabla 3.2. Diámetros de corte y rango de diámetros de separación de partículas.

Etapa	Diámetro de corte (μm)	Intervalo de diámetros (μm)
1	10,00	15 - 7,45
2	4,90	7,45 - 3,80
3	2,70	3,80 - 2,00
4	1,30	2,00 - 0,95
5	0,61	0,95 - 0,41
6	0,22	0,41 - 0,11
Filtro de apoyo	>0,01	0,11 - 0,01

3.2. Tipos de filtros

La elección del filtro adecuado para el muestreo depende principalmente de tres factores:

1. Caudal empleado en la captación.
2. Duración del muestreo.
3. Análisis posteriores a los que se someterá a la muestra.

Los filtros de fibra de cuarzo son filtros en profundidad. Su estructura es una matriz de fibras sin tejer orientadas al azar. El resultado es una estructura con múltiples canales o poros de muy diversos tamaños y de recorrido tortuoso.

Los filtros en profundidad presentan una gran eficacia de captación, ya que retienen las partículas en su superficie y también en su matriz interna, por lo que tienen una gran capacidad de retención cuantitativa de contaminantes. La principal desventaja que presenta este tipo de filtros es que no tienen un tamaño de poro definido. Los filtros de fibra de cuarzo son de sílice amorfa, sin otros elementos que puedan interferir en los análisis. También existen en el mercado filtros de fibra de vidrio, que también son filtros en profundidad. Estos filtros presentan variabilidad en su composición química pero son mucho más económicos que los filtros de fibra de cuarzo.

Los filtros de membrana microporosa se caracterizan por ser láminas uniformes, rígidas y continuas de material polimérico poroso. El grado de porosidad y el tamaño de los

poros se controlan con precisión durante el proceso de fabricación. Pueden ser de nitrato o triacetato de celulosa (que son los más corrientes), celulosa regenerada, cloruro de polivinilo (PVC), nylon, polipropileno, poliamida, copolímero de cloruro de vinilo, teflón, etc. Su capacidad de captación de partículas es menor que la de los filtros en profundidad, pero la captación de las partículas en la superficie y la estabilidad en su composición facilitan la realización de análisis posteriores por microscopía electrónica (Esteve, 1994b).

En este estudio se utilizan filtros de fibra de cuarzo y de fibra de vidrio, ya que al ser ambos filtros en profundidad presentan mayor coeficiente de captación de partículas y por tanto presentan mayor exactitud en la medida de la concentración de partículas en inmisión.

3.3. Metodología de muestreo

3.3.1. Captador de medio volumen MCV (PM10)

Los filtros utilizados son de fibra de cuarzo por ser los que presentan la composición más adecuada para los análisis posteriores. Se trata de filtros de 47 mm de diámetro de la marca *Schleicher & Schuell* y se conocen bajo la referencia QF20.

El caudal de muestreo se programó a 1,5 m³/h. Dado que el aparato permite el cambio automático de 8 filtros, éstos se preparan simultáneamente para determinar la concentración como se indica en el punto 3.3.1.1.

3.3.1.1. Determinación gravimétrica de la concentración en inmisión

Cada filtro se mantiene filtrando durante 24 horas, desde las 9:00 de la mañana hasta las 9:00 del día siguiente. Antes de cada cambio cada uno de los filtros se mantiene en el desecador durante 24 horas, se pesa y después de haber captado, vuelve al desecador para su acondicionamiento antes de pesarse de nuevo. Cada filtro se pesa tres veces mediante una balanza *METTLER AT261 DeltaRange* con una precisión de 0,01 mg. Para evitar problemas de electricidad estática, que falsea el peso de los filtros, se emplea un sistema de ionización del aire de la marca *METTLER Toledo* modelo *U 27x18x27 PRX 200 radial*. El aire ionizado disipa las cargas de electricidad estática, facilitando de este modo la pesada de los filtros y la reproducibilidad de la misma.

Una vez pesado, cada filtro se guarda en láminas Petri-Slide numeradas y archivadas en archivadores para láminas Petri-Slide dentro de bolsas Ziploc de polietileno de cierre hermético de 28 x 27 cm. Estos filtros son analizados posteriormente para obtener la concentración de arsénico, plomo, cadmio y níquel.

3.3.2. Captador TEOM (PM10)

El caudal de muestreo del captador es de 16,7 L/min ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) y la temperatura interna se mantiene a 50° C.

El equipo del captador TEOM calcula la masa total acumulada en el filtro de recolección y los promedios de concentración másica cada 15 minutos, 30 minutos, 1 hora y 24 horas. El equipo dispone de salida de datos analógica y por medio de un “interface” RS-232 se transmiten las medidas al equipo informático del usuario. Asimismo el equipo indica el porcentaje de saturación del filtro de retención de las partículas. Cuando dicho porcentaje se encuentra cercano al 90% el filtro debe ser sustituido por otro.

Cada semana, aprovechado el cambio de los filtros del captador de medio volumen, se descargaron los datos almacenados a un ordenador portátil para posteriormente realizar un análisis de datos.

Los filtros saturados se almacenan en una caja de filtros dentro de bolsas Ziploc de polietileno con cierre hermético.

3.3.3. Captador de alto volumen MCV (PST)

Los filtros utilizados en el captador de alto volumen son filtros de fibra de vidrio, ya que estos filtros no van a sufrir un análisis químico posterior, sino que su única finalidad es la de conocer la concentración de las partículas en suspensión totales (PST). Se trata de filtros de 150 mm de diámetro de la marca *Whatman* y se conocen bajo la referencia GF/A. El captador de alto volumen no dispone de carrusel de cambio automático de filtros, por lo que éstos deben ser sustituidos diariamente.

El caudal de muestreo se programa a $30 \text{ m}^3/\text{h}$ y con el fin de determinar la concentración de partículas PST se sigue el procedimiento detallado en el punto 3.3.1.1.

En este caso los filtros se guardan en cajas Petri de 150 mm de diámetro numeradas y archivadas, agrupando cada 5 filtros dentro de bolsas Ziploc de polietileno de cierre hermético de 28 x 27 cm.

3.3.4. Partículas sedimentables

Mensualmente se limpian las paredes del embudo con agua destilada para recoger las partículas que hayan quedado pegadas a las paredes del mismo. Una vez limpio el embudo, se procede a sustituir el recipiente de recolección por uno vacío llevándose al laboratorio el recipiente que contiene las partículas.

En el frasco recolector se ha recogido todo lo que se ha depositado durante un mes, incluyendo partículas, hojas, mosquitos y otros insectos, agua de lluvia y el agua utilizada para recoger todas las partículas.

Una vez en el laboratorio se vacía el contenido del recipiente en vasos de precipitados, se mide el pH del agua y se colocan en la estufa a 70°C para que el agua evapore poco a poco pero evitando que se volatilice alguno de los componentes de las partículas recogidas. Si se observa la presencia de hojas o mosquitos, éstos se retiran con unas pinzas, ya que falsearían las medidas. Cuando quedan unos 50 cm³ de agua por evaporar, se filtra utilizando un embudo de bomba de vacío. Como medio filtrante se utiliza un filtro de membrana de la marca *Millipore* que previamente ha sido pesado tres veces mediante la balanza y el sistema de ionización de aire mencionados en los puntos anteriores. Una vez se ha filtrado toda el agua, ésta se introduce en un vaso de precipitados y se deposita de nuevo en la estufa. El filtro que contiene las partículas en su superficie se introduce en el desecador. Cuando las partículas depositadas en el filtro no presenten humedad, se pesa el filtro cargado para obtener la masa de partículas sedimentables insolubles en agua recogidas por el captador. Por otro lado, cuando en el vaso de precipitados que se encuentra en la estufa quedan por evaporar menos de 2 cm³, se pesa tres veces un tubo *ependorf* vacío. A continuación se introduce el agua con las partículas en el tubo y se deposita en el desecador. Cuando toda el agua se ha evaporado y las partículas ya no contienen humedad se pesa de nuevo el tubo *ependorf* con las partículas, también tres veces, y de este modo se obtiene la masa de las partículas sedimentables solubles. Los tubos *ependorf* son numerados y almacenados en el desecador hasta que se realizan los análisis pertinentes para obtener la concentración de arsénico en las partículas.

3.3.5. Captador Partisol (PM10)

Los filtros utilizados son los mismos que los indicados en el punto 3.3.1. para el captador de medio volumen MCV, ya que ambos captadores están equipados con cabezales de corte PM10 y se realizan los mismos análisis posteriores.

La metodología de muestreo es también la misma que la empleada para el captador de medio volumen MCV, detallada en el punto 3.3.1.1, pero teniendo en cuenta que el captador Partisol no dispone de cambiador automático de filtros, por lo que el cambio de filtro se debe realizar todos los días, como ocurre también con el captador de alto volumen (punto 3.3.3.). El caudal de muestreo programado en este caso es de 16,7 L/min.

En la figura 3.7. se observa el aspecto de los filtros de alto y medio volumen tras recoger las partículas en suspensión durante 24 horas en la estaciones Alcora Urbana y Alcora Industrial de lunes a viernes.

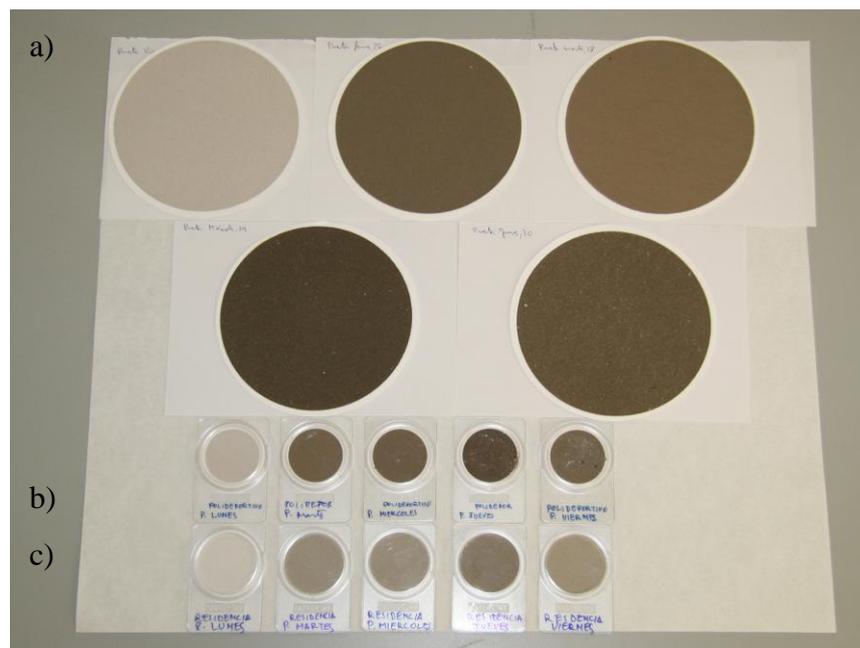


Figura 3.9. a) Filtros de alto volumen de la estación Alcora Urbana. b) Filtros de medio volumen de la estación Alcora Industrial. c) Filtros de medio volumen de la estación Alcora Urbana.

3.3.6. Impactador de cascada

Se recogieron muestras de partículas atmosféricas en el campus Riu Sec de la Universitat Jaume I desde el 25 de julio al 11 de agosto de 2005 y del 6 de febrero al 5 de julio de 2006, trabajando a 65 m³/h. Las muestras se toman semanalmente, de modo que al final de los siete días, el impactador se guarda en una bolsa de plástico sellada herméticamente y se lleva al laboratorio para su análisis. Debajo del cabezal captador de partículas se coloca un filtro rectangular que recoge las partículas de menor tamaño (entre 0,01 y 0,11 µm). Los filtros utilizados son filtros de fibra de vidrio tipo GF/A de la marca Whatman, de 20,3 x 25,4 cm. Tras los siete días de muestreo se guardan doblados hacia dentro en bolsas herméticas individuales de polietileno de 18 x 20 cm.

En el laboratorio se transfirieren, utilizando una microespátula de acero inoxidable, las muestras de polvo obtenidas en cada una de las etapas del impactador a tubos *ependorf* de plástico de 2 mL de capacidad previamente pesados y se acondicionan durante 24 horas en el interior de un desecador antes de pesarlas en la balanza.

3.3.7. Criterios para el cálculo de la concentración de PM10

Según se expone en el punto 1.2.3., Europa está afectada por frecuentes intrusiones de aire con altas concentraciones de polvo atmosférico procedente del Sahara y del Sahel. La legislación establece, que en el caso de demostrarse dichas intrusiones, éstas deberán descontarse del cómputo total de superaciones.

A efectos de descartar dichas superaciones diarias del valor límite de PM10 durante los episodios africanos es necesario realizar una validación para cada red, o cada zona, teniendo en cuenta los niveles registrados simultáneamente en estaciones de fondo regional. Para ello se debe seguir el protocolo establecido por el documento “*Procedimiento para identificación de episodios naturales africanos de PM10 y PM2,5, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM10*” (Instituto de Ciencias de la Tierra et al., 2006). En este documento se establece la metodología a seguir para la detección de eventos naturales con altos niveles de PM10 debidos al transporte a larga distancia de polvo mineral, tales como las intrusiones de masa de aire sahariano, como se explica a continuación.

El equipo de investigación formado por el Instituto de Ciencias de la Tierra (CSIC), la Universidad Nova de Lisboa (UNL), la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) - Izaña, el CIEMAT y la Universidad de Huelva (UH), realiza informes mensuales para la identificación de episodios africanos. Estos informes se basan en la interpretación de las situaciones meteorológicas diarias, y obtención de trayectorias de masas de aire diarias calculadas a las 12 h y cinco días atrás, mediante el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particles Lagrangian Integrated Trajectories, versión 4 Draxler y Rolph, 2003; <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), modelizando también la velocidad vertical. Se validan los resultados obtenidos del análisis mediante el estudio de los mapas sinópticos disponibles en: <http://www.ecmwf.int/> o <http://pcarx2.am.ub.es/infomet/arxiu/avn/>. Se consultan también los mapas de índices de aerosoles OMI (Ozone Monitoring Instrument) que se pueden obtener en: <ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/omi/images/aerosol/>. Estos mapas reflejan la medida indirecta del OMI, que determina la columna de ozono total a partir de la radiación ultravioleta, y detecta las variaciones estacionales. Como la medición de la concentración de ozono por esta técnica tiene muchas interferencias, entre ellas los aerosoles, los cálculos que se hacen para eliminarlas permiten a la vez sacar otros "productos" de manera indirecta, como es el índice de aerosoles. Como el OMI no detecta algunos eventos africanos producidos a nivel de superficie, es conveniente también consultar diariamente las imágenes satélite de la NASA, en donde este tipo de eventos quedan claramente manifestados. Estos mapas se pueden obtener para el mismo día en: http://seawifs.gsfc.nasa.gov/cgi/brs/seawifs_subreg.pl. Se consultan los resultados diarios de la simulación SKIRON (<http://forecast.uoa.gr>), DREAM (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM/>) y NAAPs (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>). El INM ejecuta la aplicación HIRLAM para campo de vientos en superficie y en altura e identificar posibles aportes. Calcula retro-trayectorias isentrópicas hasta 5 días hacia atrás a demanda con el modelo del Centro Europeo de Predicción a Plazo Medio (CEEPM). El equipo **CSIC-UNL-AEMET-CIEMAT-UH** produce periódicamente informes de dos tipos: predicciones de episodios africanos a 24 h y fechas de episodios validados desde principio del año respectivo.

Se podrán considerar dentro del episodio africano los niveles altos registrados en las estaciones de fondo con un adelanto de un día o un retraso de dos días respecto a las fechas resultantes del estudio de detección de episodios africanos. Ello se debe a que cuando se transportan las masas de aire africanas sobre España, si no son sucedidas por episodios de advección atlántica intensa que renueven las masas de aire regionales, el polvo africano en

suspensión tiene un tiempo de residencia durante el cual los niveles de PM10 permanecen elevados. Estudios realizados en este sentido muestran que este efecto retardado (o indirecto) sobre los niveles de PM10 suele durar entre 1 y 2 días una vez cesada la advección de masas de aire africano sobre la península Ibérica.

Para cuantificar los niveles de PM10 aportados por el fondo regional de la zona para un día de influencia africana (no toda la masa de PM de ese día en concreto es de origen africano), en cada serie de la estación de fondo regional correspondiente se procederá a determinar el *percentil 30* medio móvil mensual para cada día de medida (redondeado el valor al entero más próximo). Para ello se situará el día evaluado en la posición 15 dentro de la serie de 30 días móviles. Estudios realizados por Escudero (Escudero, 2006) sobre los niveles de PM10 registrados en estaciones EMEP de España durante episodios de advección atlántica (con bajos aportes externos de PM sobre la península) muestran que el *percentil 30* reproduce bastante adecuadamente el fondo regional registrado en procesos advectivos. El valor correspondiente a este percentil móvil medio y mensual diario se sustraerá de la media diaria de PM10 determinada en la estación de fondo regional para cada día afectado por el aporte africano. Con ello se obtendrá la carga diaria neta de polvo de PM10.

A continuación se realizará la sustracción de la carga neta diaria de polvo africano determinada en la estación de fondo regional correspondiente (la más próxima de la red en cuestión). Si el resultado de esta sustracción es inferior al valor límite diario se puede considerar que dicha superación es atribuible al aporte natural en la estación considerada, y por tanto se puede descontar. En nuestro caso la estación rural considerada es la situada en la población de Zorita del Maestrazgo. Los valores de PM10 de dicha estación han sido obtenidos de la página web de la *Generalitat Valenciana - Conselleria d'Infraestructures, Territori i Medi Ambient de la Generalitat Valenciana* (<http://www.cma.gva.es/web/indice.aspx?nodo=38&idioma=C>).

4. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Tras obtener las concentraciones de inmisión mediante determinación gravimétrica, se realiza una serie de análisis en función del tipo de muestra. Las muestras procedentes de los captadores MV-MCV-PM10, Partisol e Impactador de cascada son analizadas mediante un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente utilizando como detector un espectrómetro de masas (ICP-MS) para obtener las concentraciones de plomo, arsénico, cadmio y níquel y comprobar de este modo el cumplimiento de los niveles establecidos por la *directiva 2004/107/CE* y el *Real Decreto 1073/2002*. Algunos de los filtros de los captadores MV-MCV-PM10 y Partisol son analizados también por fluorescencia de rayos X. Finalmente algunas muestras procedentes del impactador de cascada, elegidas aleatoriamente, son analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) para poder observar la forma, tamaño y composición de partículas concretas.

4.1. Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente

La técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la rapidez, alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en unos de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos, etc. (Fernández Ruiz, R, http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html).

En este trabajo el análisis por ICP-MS se ha realizado utilizando un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente *Agilent 7500 CX* equipado con un muestreador automático integrado (IAS) con capacidad para 89 muestras.

4.1.1. Introducción

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas:

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Dispersión de los iones según su masa/carga.
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.

El plasma de acoplamiento inductivo es una fuente de ionización a presión atmosférica que permite la introducción continua de muestras líquidas mediante nebulización. La técnica ICP-MS se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Los iones positivos generados en este proceso son separados en función de la relación masa-carga y finalmente son detectados y contados con un sistema multiplicador de iones. La técnica proporciona información elemental (análisis cualitativo, cuantitativo y semicuantitativo) y medida de relaciones isotópicas de una gran variedad de muestras. Permite la determinación de muchos elementos de la tabla periódica con límites de detección que van desde los pocos ng/L hasta los mg/L, dependiendo del analito y de la matriz de la muestra. (Skoog and Leary, 1994)

4.1.2. Preparación de las muestras

La preparación de los filtros para analizar se realiza mediante digestión por microondas, siguiendo el procedimiento desarrollado por el Grupo de Investigación de Riesgos Ambientales y Laborales. (Peris and Esteve, 2000)

Para realizar los análisis algunos autores realizan digestiones ácidas utilizando disoluciones de ácido nítrico (HNO_3) con ácido clorhídrico (HCl) o perclórico (HClO_4) (Fernández et al, 2004; Harrison et al., 2004; Querol et al., 2001a). El equipo disponible en los servicios centrales de investigación de la UJI para realizar los análisis por ICP-MS presenta interferencias del As con el Cl, por ello se realiza una modificación del protocolo de digestiones, realizando pruebas de certificación y comprobando que los resultados son

equivalentes. Con dichas modificaciones, el procedimiento para la realización de las digestiones ácidas es el siguiente:

En primer lugar se limpian los recipientes de plástico en los que se prepararán las muestras que se desea analizar. Para ello se enjuagan los recipientes y sus correspondientes tapones 3 veces con agua destilada. A continuación se dejan sumergidos 24 horas en una disolución de ácido nítrico y ácido clorhídrico, que contiene 32,3 mL de ácido nítrico al 60% y 91 mL de ácido clorhídrico al 35% completando con aguas destilada hasta un litro de disolución, para disolver cualquier tipo de impureza que pudieran contener los recipientes. Tras las 24 horas se enjuagan de nuevo 3 veces con agua destilada y se secan con papel para evitar que quede cualquier resto de la disolución limpiadora.

Tras limpiar los recipientes se procede al proceso de digestión propiamente dicho que se realiza con una disolución de ácido nítrico que se ha preparado mezclando 32,3 mL de ácido al 66% con 467,7 mL de agua ultrapura (agua milli-Q), es decir, aforando a 500 mL. Se introduce el filtro de medio volumen en un reactor digestor de teflón de la marca *Merck* de 30 mL de capacidad, de forma que las partes cargadas del filtro queden hacia dentro, es decir, estén en contacto con la disolución y no con las paredes. Si se trata de partículas procedentes del impactador de cascada, se pesan unos pocos miligramos en la balanza y se anota la cantidad empleada. Se añaden 10 mL de disolución de ácido en el reactor y se cierra correctamente. Se realiza el mismo proceso con otro de los filtros o muestra de partículas y se colocan ambos reactores en el microondas, haciéndolo funcionar durante un minuto a máxima potencia. A continuación se dejan enfriar durante 3 minutos y se ponen de nuevo durante un minuto al microondas. Tras enfriar los digestores durante 5 minutos a temperatura ambiente, se deposita el contenido del digestor en uno de los recipientes de plástico. Sin quitar los filtros de los reactores se introducen en ellos 10 mL de agua Milli-Q y se vuelven a poner un minuto al microondas dejando enfriar durante 10 minutos. Finalmente se vierte el contenido del digestor en el recipiente de plástico y se filtra el contenido con una jeringuilla y un prefiltro *Whatman* 0,45 μm . Se ponen unos pocos cm^3 de agua destilada en el bote de plástico para enjuagarlo y se pasan por el prefiltro, arrastrando las partículas que pudiera haber en él. Por última aforamos con agua Milli-Q hasta 25 mL.

A medida que hacemos las digestiones, los digestores alcanzan mucha temperatura por lo que se ponen a enfriar en un recipiente con agua fría (al “Baño María”).

4.2. Espectrometría de emisión de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectrométrica esencialmente no destructiva y que en nuestro caso se puede realizar sin una preparación previa de las muestras. La identificación de los elementos es simultánea a la obtención de los espectros y su intervalo de aplicación abarca un amplio abanico de elementos (desde el sodio hasta el uranio y con posibilidad de detección de nitrógeno y oxígeno).

En este trabajo el análisis por FRX fue realizado utilizando un espectrómetro de rayos X *S4 Pioneer*, de *Bruker axs*. El equipo lleva incorporado un programa informático para la evaluación y cuantificación de las muestras.

4.2.1. Introducción

Al suministrar la suficiente energía a un elemento, se puede producir la expulsión de un electrón de los niveles internos del mismo, pasando de esta manera a un estado excitado que intenta normalizarse por transiciones electrónicas internas desde niveles de mayor a menor energía; el exceso de energía se emite en forma de un espectro de emisión de rayos X característico de cada elemento. Estos rayos X característicos se denominan rayos X secundarios y el fenómeno se conoce como fluorescencia. Al ser expulsado el electrón, éste debe ser reemplazado, siendo lo más probable que la vacante sea ocupada por los electrones de la siguiente capa más externa; este proceso a su vez genera otra vacante que a su vez es cubierta por otro electrón de la capa siguiente y así sucesivamente.

Las longitudes de onda de las radiaciones emitidas son características del número atómico del elemento emisor, de acuerdo con la Ley de Moseley:

$$1/\lambda = A(Z-Q)^2$$

Tanto A como Q son constantes que dependen de la serie espectral que se trate. Z representa el número atómico y λ la longitud de onda de la radiación emitida.

Dado que se trabaja con electrones internos, muy aislados de los cambios energéticos que sufren los electrones de valencia, el estado químico del elemento no introduce ningún efecto en las longitudes de onda de las radiaciones (solo en el caso de los elementos de bajo peso atómico podrían darse algunos cambios, pero son difíciles de apreciar). Por todo lo anterior se puede ver que las longitudes de onda provenientes de los distintos elementos constituyentes de una muestra permiten un análisis cualitativo de las mismas, al tiempo que la medida de las intensidades se puede emplear para conocer las concentraciones de los distintos elementos presentes (Bermúdez Polonio, 1967).

4.2.2. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras varía en función del tipo de muestra a analizar. En nuestro caso se puede analizar directamente la superficie del filtro, por lo que no se requiere ninguna preparación específica.

4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La metodología e instrumentación para el control de diferentes fuentes de emisión depende de la naturaleza física y química de esas emisiones. Hay muchos instrumentos diseñados para medir el tamaño de partícula como los hay para determinar la composición química de las partículas, pero para averiguar la morfología y la composición química de cada partícula obtenida del muestreo de las partículas en inmisión en la atmósfera el instrumento más adecuado es el microscopio electrónico de barrido (SEM, *scanning electron microscope*), equipado con un espectrómetro de rayos X.

En este trabajo el análisis automatizado de partículas individuales ha sido realizado usando un SEM LEO-440i *Leica* equipado con un espectrómetro de rayos X por energías dispersivas (Oxford EDS, *energy dispersive X-ray spectrometer, EDX*) para análisis químico con el que se realizaron los análisis cuantitativos de las muestras.

4.3.1. Introducción

El principio de trabajo del microscopio electrónico de barrido es muy simple. Un cañón de electrones, normalmente del tipo de emisión termoiónica de filamento de wolframio o de hexaboruro de lantano, produce los electrones, que se aceleran a una energía entre 2 y 40 keV. Dos o tres lentes condensadoras estrechan el haz electrónico, que al chocar con la muestra puede llegar a alcanzar un diámetro de hasta 2-10 nm. El fino haz de electrones barre transversalmente la muestra, que se encuentra en una cámara en la que se ha hecho el vacío para evitar que los electrones sean absorbidos por las moléculas del aire, mediante los carretes de barrido (que son unas bobinas eléctricas que producen un campo magnético), mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía, o cualquier otra señal secundaria, desde cada punto de la superficie. Al mismo tiempo, el brillo luminoso producido por un segundo haz se transforma en una señal que se puede visualizar en un monitor de un ordenador, mientras se modula el brillo luminoso por la amplificación de corriente del detector. De esta forma, en cada punto del monitor se representa una cantidad de información procedente de la señal producida en el correspondiente punto de la muestra al incidir el haz de electrones primarios. Ambos barridos recorren áreas rectangulares semejantes siguiendo líneas rectas, y al actuar sincronizados permiten obtener en el monitor una imagen que se corresponde punto a punto con la zona rectangular de la muestra barrida por el haz electrónico.

Detectando los electrones secundarios se obtiene la topografía superficial de la muestra (alcanzándose resoluciones de hasta 5 nm). Los electrones retrodispersados proporcionan imágenes con contraste de número atómico, en las que la muestra aparece en distintos tonos de gris, en función de los elementos presentes en cada zona de ella, que facilitan la interpretación de los análisis químicos de la muestra (la resolución es ligeramente menor que en el caso anterior).

El SEM puede estar equipado con un detector de rayos X para realizar el microanálisis de la muestra. La interacción de los electrones con las nubes electrónicas de los átomos de la muestra genera la emisión de radiaciones de diversos tipos, como la de rayos X. Estas radiaciones pueden ser utilizadas para la identificación cualitativa de los elementos presentes en la muestra o región estudiada, así como para cuantificarlos. Según el modo de detección y discriminación se puede hablar de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) o por dispersión de longitud de onda (WDX). Entre las características del EDX cabe destacar

una elevada rapidez de análisis a costa de una menor resolución espectral y fiabilidad analítica. Por el contrario, con WDX se obtienen espectros de mejor resolución y fiabilidad, pero con un tiempo de análisis considerablemente mayor. Ambas señales obtienen imágenes de rayos X que permiten conocer la distribución elemental superficial de un material. (SCIC-UJI)

4.3.2. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para su uso en microscopía electrónica de barrido difiere según los filtros utilizados y, fundamentalmente, de la información que se quiera obtener de esas muestras.

Es fundamental que el manejo y proceso de los filtros después de su recepción en el laboratorio de análisis sea realizado en una sala y en una poyata limpias para reducir cualquier posibilidad y fuentes de contaminación.

Todas las muestras propuestas para análisis usando el SEM deben ser recubiertas (sombreadas, en la terminología habitual) con un material que conduzca las cargas eléctricas generadas por el haz de electrones (Miller, 1983). Dependiendo de la información requerida, estos recubrimientos pueden estar formados por una o múltiples capas. Cuando es importante determinar la composición química, debe usarse una sola capa de carbono. El carbono no contribuye al espectro de fluorescencia debido a que los detectores habituales son insensibles a la energía de los rayos X de los elementos con número atómico inferior a 9. Los recubrimientos necesarios para la preparación de la muestra se obtienen por evaporación al vacío, para obtener una capa fina y uniforme de carbono; nunca se deben emplear dispositivos de “sputtering” de carbono, debido a que producen una capa de desigual grosor.

Para preparar las muestras procedentes del impactador de cascada se toma con una espátula una pequeña porción de las partículas recogidas y se dejan caer espolvoreándolas en forma de “lluvia” sobre un portamuestras de aluminio utilizando un adhesivo de carbono conductor y sombreándolo con una película de carbono evaporado.

Para realizar los análisis del aerosol obtenido sobre filtros se toma una pequeña porción del filtro sobre el que se habían recogido las partículas usando un trépano de acero de 2 mm de diámetro y se monta y sombrea del mismo modo sobre el portamuestras de aluminio.

5. RESULTADOS

5.1. Niveles de partículas

Mediante los equipos descritos anteriormente se obtuvieron las concentraciones de partículas en inmisión en cada uno de los puntos de muestreo. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

5.1.1. L'Alcora

En el municipio de L'Alcora se establecieron dos puntos de muestreo. En el punto situado en el Hogar del Jubilado (Alcora Urbana) se instalaron diferentes captadores, como se ha indicado en la tabla 3.1. De los cuatro captadores instalados, dos de ellos miden la concentración de PM10, uno de ellos la concentración de PST y el último recoge las partículas sedimentables. Por otro lado, el único captador ubicado en el Polideportivo (Alcora Industrial) recoge las partículas PM10.

5.1.1.1. Niveles de PM10

En el punto de muestreo de Alcora Urbana se realizaron un total de 152 medidas durante el año 2005 (de agosto a diciembre) y 328 durante el año 2006, recogándose el mismo número de muestras. En el punto de Alcora Industrial se realizaron un total de 112 medidas de PM10 durante el año 2005 (agosto-diciembre) y 246 durante el año 2006, recogándose también el mismo número de muestras. En las figuras 5.1. y 5.2. se representan los datos correspondientes al punto de muestreo urbano, mientras que los datos de las figuras 5.3. y 5.4. corresponden al punto de muestro industrial. En dichas figuras se han repasando también los valores límite diarios y anuales establecidos en el Anexo III del R.D. 1073/2002, valores que se han resumido en la tabla 2.3. del punto 2.1.5.

En las figuras 5.1. y 5.2. se observa que en la estación de muestreo urbana el límite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ha sido superado en 20 ocasiones durante el periodo de muestreo (agosto-diciembre) del año 2005, mientras que en el año 2006 se superó en 75 ocasiones. Teniendo en cuenta que el muestreo del año 2005 solamente comprende datos desde agosto hasta diciembre, se podrían extrapolar los datos para obtener las superaciones anuales. Con ello se pueden estimar unas 48 superaciones anuales en el año 2005. Ello implica que no se cumplen

las especificaciones establecidas en la legislación, ya que dicho valor solamente puede superarse en 35 ocasiones. Estos valores se han resumido en la tabla 5.1.

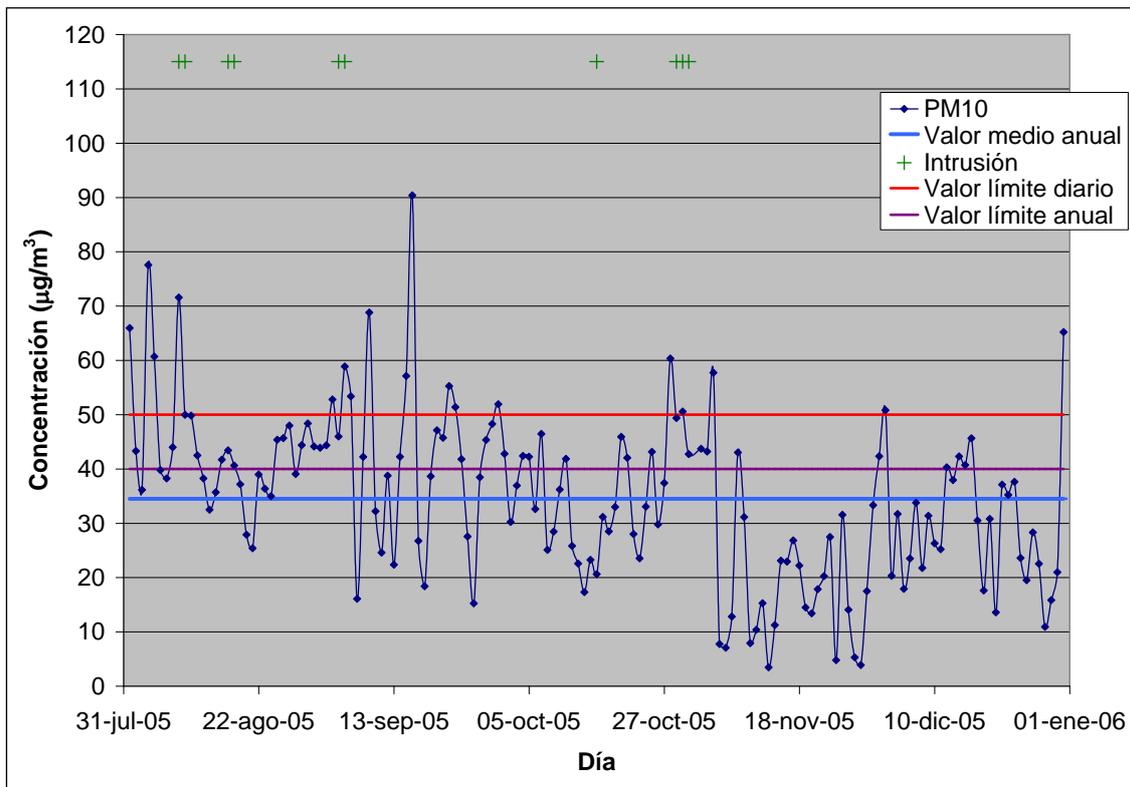


Figura 5.1. Concentración de PM10 en Alcora Urbana de agosto a diciembre de 2005.

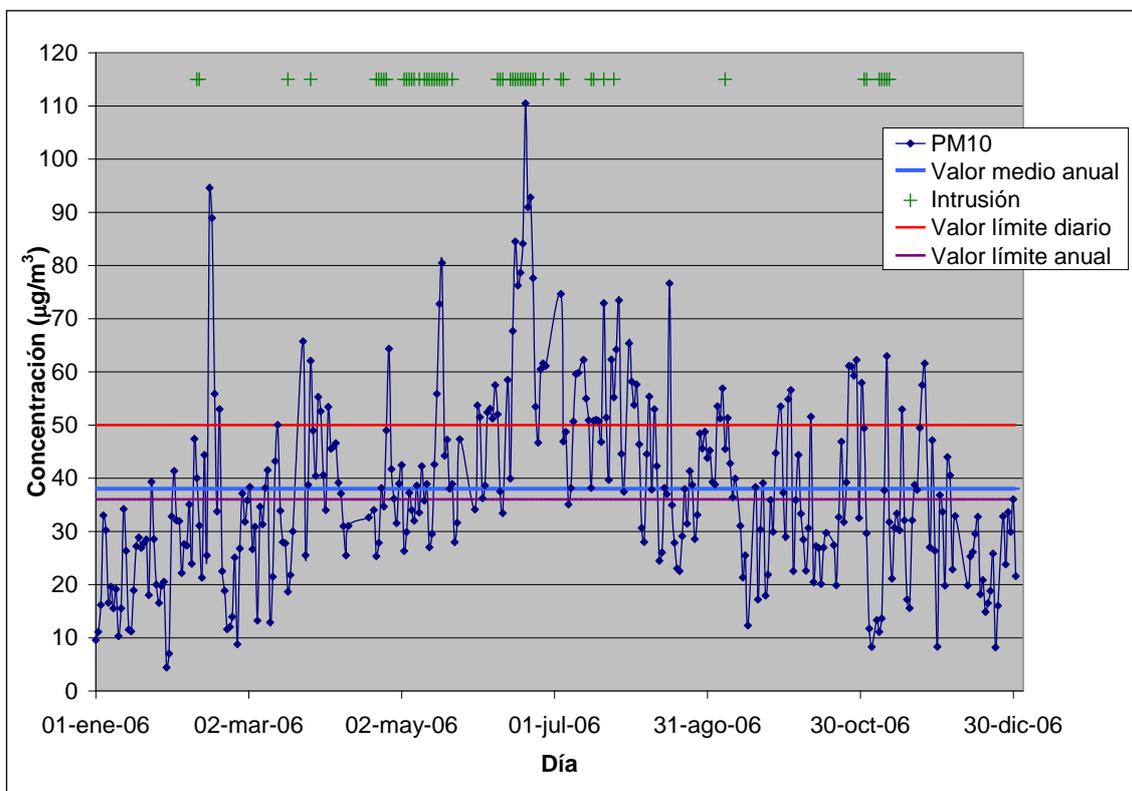


Figura 5.2. Concentración de PM10 en Alcora Urbana durante el año 2006.

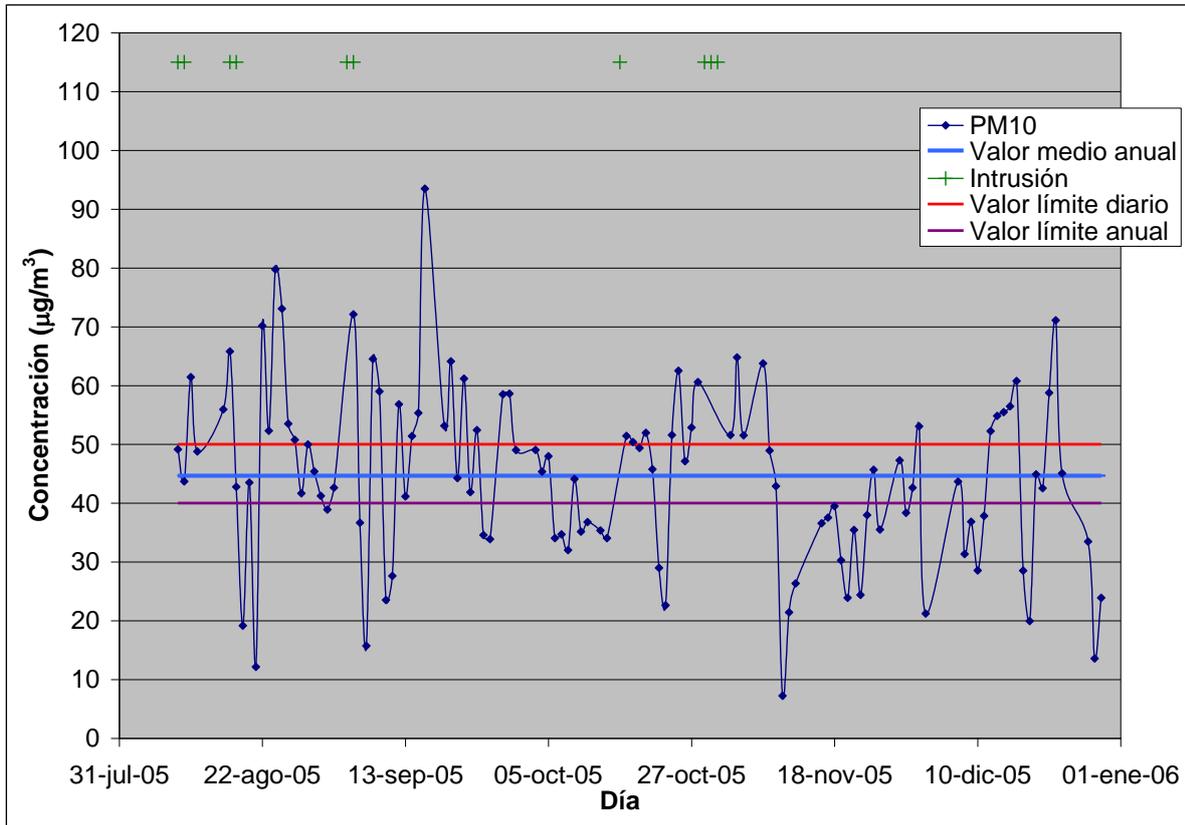


Figura 5.3. Concentración de PM10 en Alcora Industrial de agosto a diciembre de 2005.

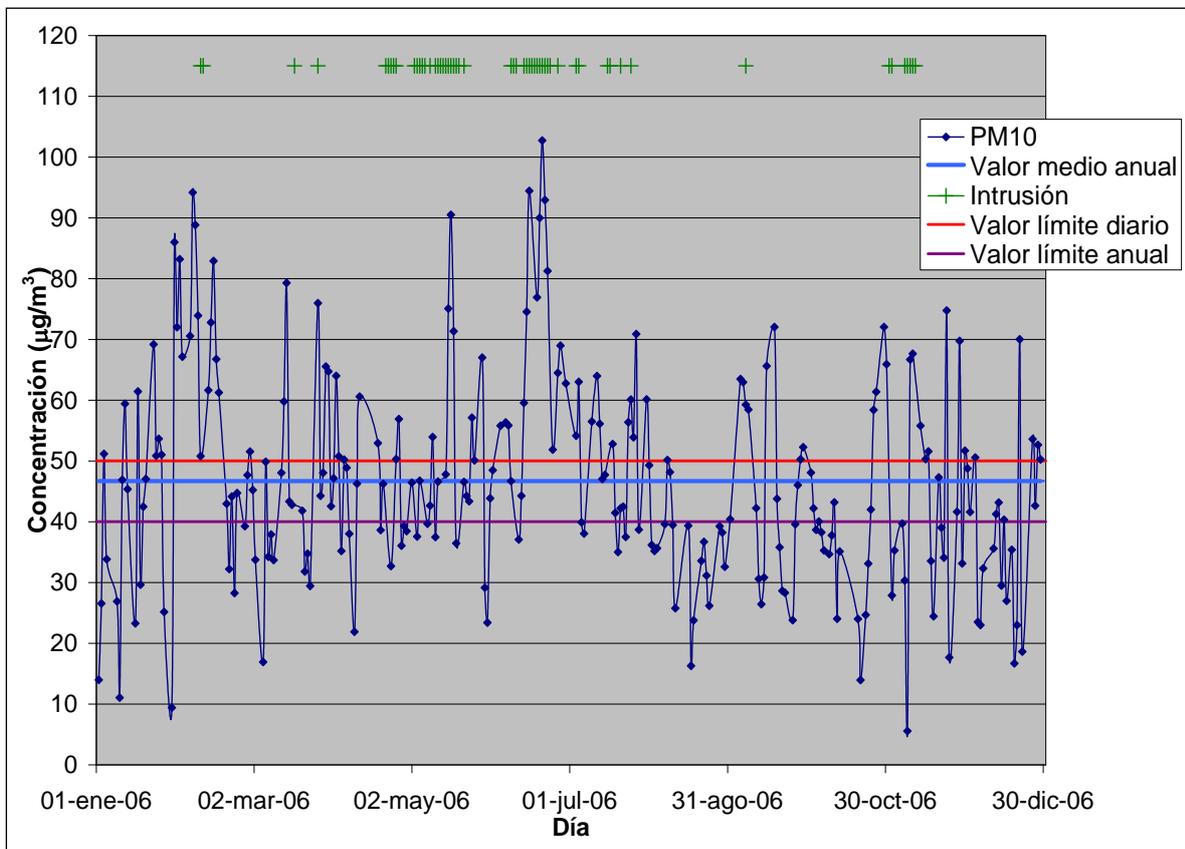


Figura 5.4. Concentración de PM10 en Alcora Industrial durante el año 2006.

Tabla 5.1. Superaciones del nivel de PM10 en L'Alcora

	Número de medidas realizadas		Superaciones de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2005 (agosto-diciembre)	Superaciones de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2005 (extrapolado año)	Superaciones de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2006
	2005	2006			
Alcora Urbana	152	328	20	48	75
Alcora Industrial	112	246	42	100	94
Valor límite	-		-	35	35

Como se observa en la tabla 5.1., en el punto de muestreo industrial tampoco se cumplen los límites establecidos, ya que, como puede verse en las figuras 5.3. y 5.4. las superaciones de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ han sido 42 y 94 para el año 2005 y 2006 respectivamente. Si además se tiene en cuenta que el muestreo del año 2005 comprende desde agosto hasta diciembre, el número de superaciones anual será mucho mayor de 42.

Por tanto, los valores diarios establecidos en la legislación no se cumplen en ninguno de los dos puntos de muestreo. Además se comprueba que en el punto de muestreo industrial el número de superaciones es mayor que en el punto de muestreo urbano. Ello indica que gran parte de las partículas presentes en la atmósfera en el municipio de L'Alcora son de procedencia industrial, ya sea por la actividad industrial propiamente dicha, como por el tráfico generado por ésta.

Respecto a los valores medios anuales, se han resumido en la tabla 5.2. En ella se comprueba que en el punto de muestreo urbano se cumple el valor límite anual en el año 2005, pero no en el 2006. En el punto de muestreo industrial no se cumplen los límites para ninguno de los años medidos.

Tabla 5.2. Valores medios anuales medidos en L'Alcora.

	Valor medio anual 2005 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor medio anual 2006 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Alcora Urbana	35	38
Alcora Industrial	45	47
Valor límite legislación	40	36

Estos valores han sido obtenidos teniendo en cuenta todas las medidas realizadas. Según se expone en el punto 3.3.7., la legislación establece que en el caso de demostrarse la

presencia de intrusiones de aire con altas concentraciones de polvo atmosférico procedente del Sahara y del Sahel, éstas deberán descontarse del cómputo total de superaciones siguiendo el procedimiento descrito en dicho apartado.

En las tablas 5.3. y 5.4. se muestran las fechas definitivas de las intrusiones en la zona de Levante durante los meses de muestreo del año 2005 y 2006. Estos datos han sido suministrados como fruto del convenio de colaboración para el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en suspensión en España entre el Ministerio de Medio Ambiente, el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el Instituto Nacional de Meteorología.

Tabla 5.3. Episodios africanos registrados entre agosto y diciembre del año 2005.

	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE
Día del mes	9-10 17-18	4-5	16 29-31	-	-
Número de superaciones	4	2	4	0	0

Tabla 5.4. Episodios africanos registrados en el año 2006.

	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO
Día del mes	-	10-11	-	3-4 22-27	15-19 26-30	9 14-24 26-30
Número de superaciones	0	2	0	8	10	17
	JULIO	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE
Día del mes	1-5 16-17 21 24-25	23-24	6-9	9-11 26-31	1 15-16 24-25	15-17 29-31
Número de superaciones	10	2	4	9	5	6

Con los datos medidos en la estación de Zorita y los datos de los días de intrusión Africana demostrada incluidos en las tablas 5.3. y 5.4. se ha determinado el percentil 30 medio móvil mensual para cada día de medida en que hubo intrusión. Dicho valor se ha sustraído de la media diaria de PM10 determinada en la estación de Zorita. Con ello se ha obtenido la carga diaria neta de polvo PM10. Dicha carga neta se ha sustraído de la concentración de PM10 medida en cada uno de los puntos de muestreo, de modo que se ha

podido descontar las superaciones del valor límite debidas a episodios de intrusión africana. En la tabla 5.5. se resumen los resultados de las superaciones obtenidas y en la tabla 5.6. se indican los valores medios anuales calculados con las concentraciones obtenidas una vez descontada la carga neta debida a las intrusiones.

Tabla 5.5. Superaciones del nivel de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10 en L'Alcora, descontados los episodios de intrusión de polvo africano. Entre paréntesis se muestran las superaciones sin descontar los episodios de intrusión.

	Superaciones en 2005 de agosto a diciembre	Superaciones en 2005, extrapolado año	Superaciones en 2006
Alcora Urbana	16 (20)	38 (48)	68 (75)
Alcora Industrial	42 (42)	100 (100)	87 (94)
Valor límite	-	35	35

Tabla 5.6. Valores medios anuales medidos en L'Alcora, descontada la carga neta debida a los episodios de intrusión de polvo africano. Entre paréntesis se muestran los valores medios anuales calculados sin descontar la carga neta correspondiente a las intrusiones.

	Valor medio anual 2005, agosto-diciembre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor medio anual 2006 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Alcora Urbana	34 (35)	37 (38)
Alcora Industrial	43 (45)	46 (47)
Valor límite legislación¹	40	36

En la tabla 5.5. se comprueba que, aunque el número de superaciones se ha reducido, los valores obtenidos siguen siendo superiores a los establecidos por la legislación. Del mismo modo se comprueba que los valores medios anuales se han reducido, pero muy levemente, por lo que siguen siendo válidos los comentarios realizados respecto a la tabla 5.2., es decir, en el punto de muestreo urbano se cumple el valor límite anual en el año 2005, pero no en el 2006 y en el punto de muestreo industrial no se cumplen los límites para ninguno de los años medidos. Esto implica que se deben tomar medidas correctoras, ya que los límites establecidos por la legislación son cada vez más restrictivos y para el año 2010 establecen un límite anual de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor que se encuentra muy alejado de los obtenidos en esta campaña.

¹ El R.D. 102/2011, de 28 de enero, modifica estos valores estableciendo nuevos límites iguales a los considerados para el año 2005 en el R.D. 1073/2002.

En las figuras 5.5. y 5.6. se observa que las medias mensuales de concentración son mayores en el punto de muestreo industrial que en el punto de muestreo urbano, excepto en los meses de julio y agosto del año 2006. Ello podría deberse a un descenso de la actividad industrial por las vacaciones estivales, hecho que corrobora el aporte de partículas PM10 debido a las actividades industriales de la zona.

Por otro lado se observa que las concentraciones más elevadas se obtienen en los meses de agosto y septiembre para el año 2005 y en los meses de junio y julio para el año 2006. En estudios realizados en distintas ciudades (Marcazzan et al., 2001; Hu et al., 2002; Takeuchi et al., 2004; Harrison et al., 2012), se observa que la concentración media de partículas es mayor en invierno debido principalmente al funcionamiento de las calefacciones y a la mayor actividad industrial. En cambio, estudios realizados en la costa mediterránea española (Gangoiti et al., 2001; Querol, X. et al., 2004a) demuestran que en esta zona los mayores niveles de concentración se encuentran durante el verano.

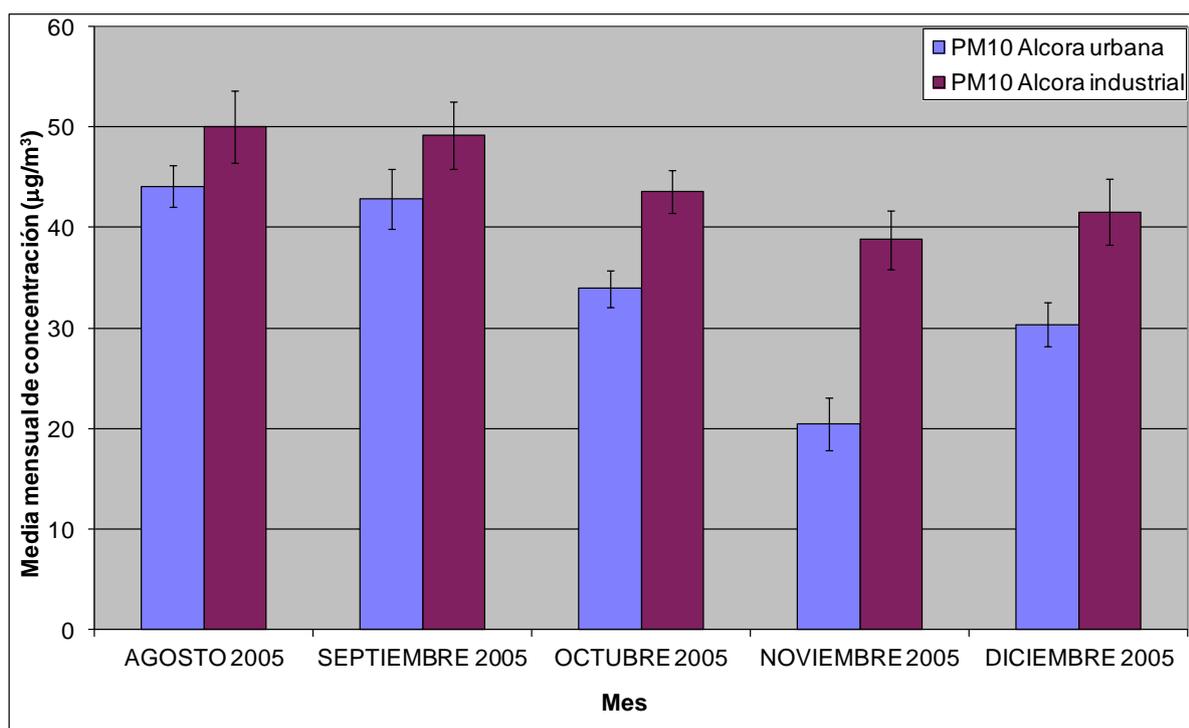


Figura 5.5. Concentración media mensual de PM10 en Alcora Urbana y en Alcora Industrial durante el muestro del año 2005.

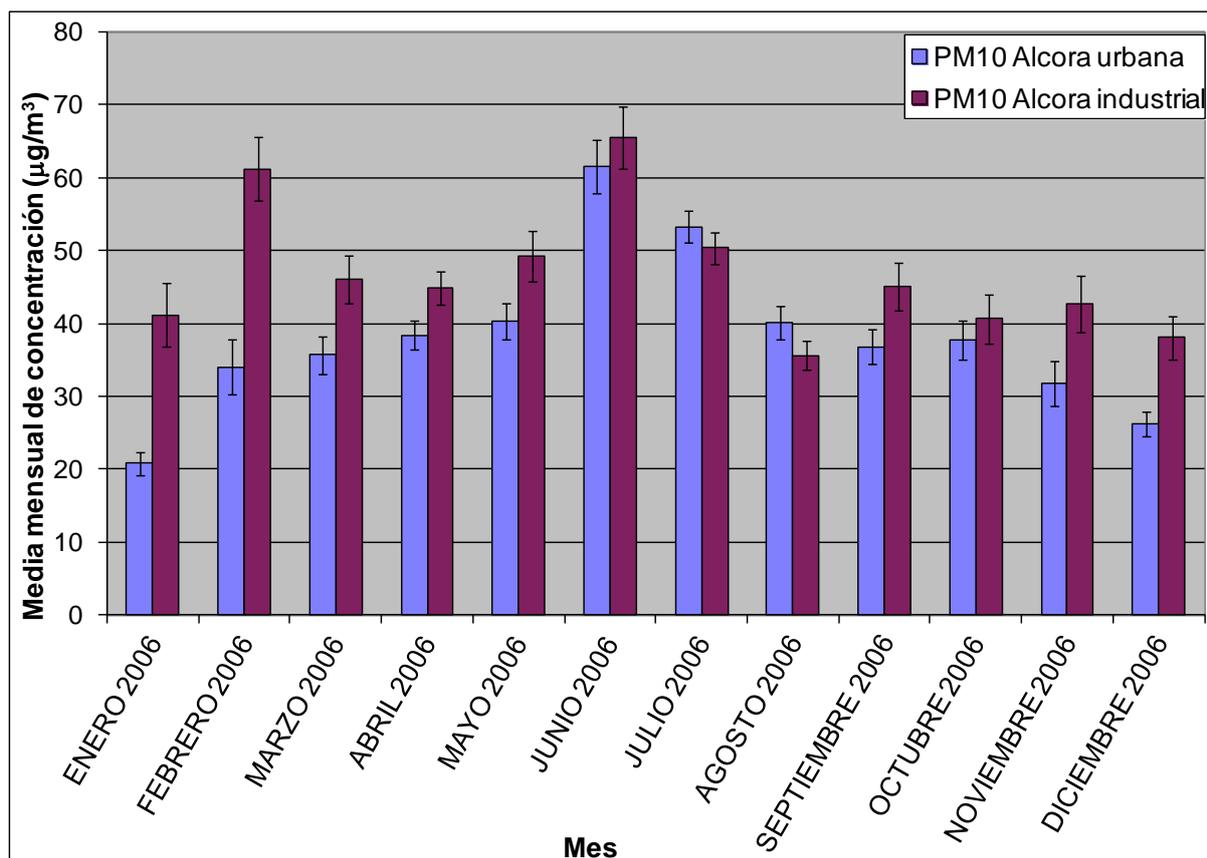


Figura 5.6. Concentración media mensual de PM10 en Alcora Urbana y en Alcora Industrial durante el año 2006.

Como se explica en el punto 2.2.3., la costa mediterránea se caracteriza por una elevada frecuencia de circulación de brisas. Durante el día las brisas circulan en la dirección E-W. En cambio, al atardecer las brisas cambian su sentido, circulando en dirección W-E. Este efecto, que es más acusada en verano, se traduce en una baja capacidad de renovación de las masas de aire, lo que conduce a la recirculación de los contaminantes. (Millán et al., 1997)

Además en verano también se produce la resuspensión de las partículas del suelo por la menor humedad y debido a la elevada actividad fotoquímica tiene lugar una alta capacidad de formación de aerosol secundario. (Querol, X. et al., 2004a)

Por otro lado, como se muestra en las tablas 5.3. y 5.4., en verano se produce con mayor frecuencia la llegada de polvo procedente de otras regiones, como el norte de África.

Todo ello produce un aumento de la concentración de partículas en inmisión en los meses cálidos de primavera y verano.

Finalmente, la elevada concentración obtenida en el mes de febrero de 2006 en el punto de muestreo industrial podría deberse al aporte de las calefacciones y a unas condiciones meteorológicas y climatológicas favorables al aumento de concentración de

partículas en el ambiente, como es el caso de una situación anticiclónica. Según los datos obtenidos del *Resumen Climático mensual en la Comunitat Valenciana* de febrero de 2006 (CEAM-UMH), durante este mes las precipitaciones se concentraron los días 26 y 27 y el resto de días no se produjeron precipitaciones significativas. Por otro lado los datos diarios de velocidad del viento muestran que la mayoría de los días del mes de febrero del año 2006 su valor se encontró por debajo de los 5 km/h. Estos datos corroboran que el mes de febrero presentó muchos días con una situación anticiclónica. Además los días 10 y 11 de febrero hubo intrusión de polvo africano, que, junto con la situación anticiclónica produjo el aumento de los niveles de partículas en la atmósfera durante varios días.

A continuación se presentan las concentraciones de PM10 obtenidas con los captadores TEOM y MCV en el punto de muestreo urbano. El número total de concentraciones diarias medidas con el captador TEOM es de 84 mediciones para el año 2005 (de octubre a diciembre) y 345 para el año 2006.

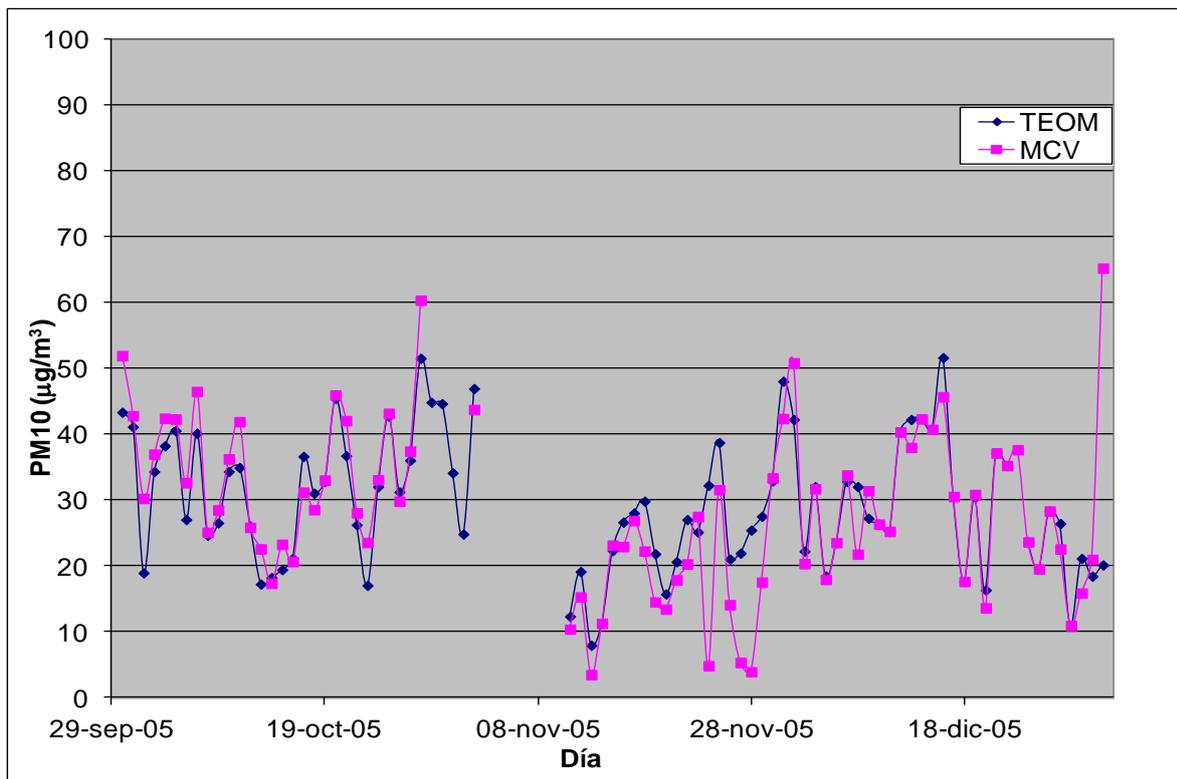


Figura 5.7. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante el año 2005.

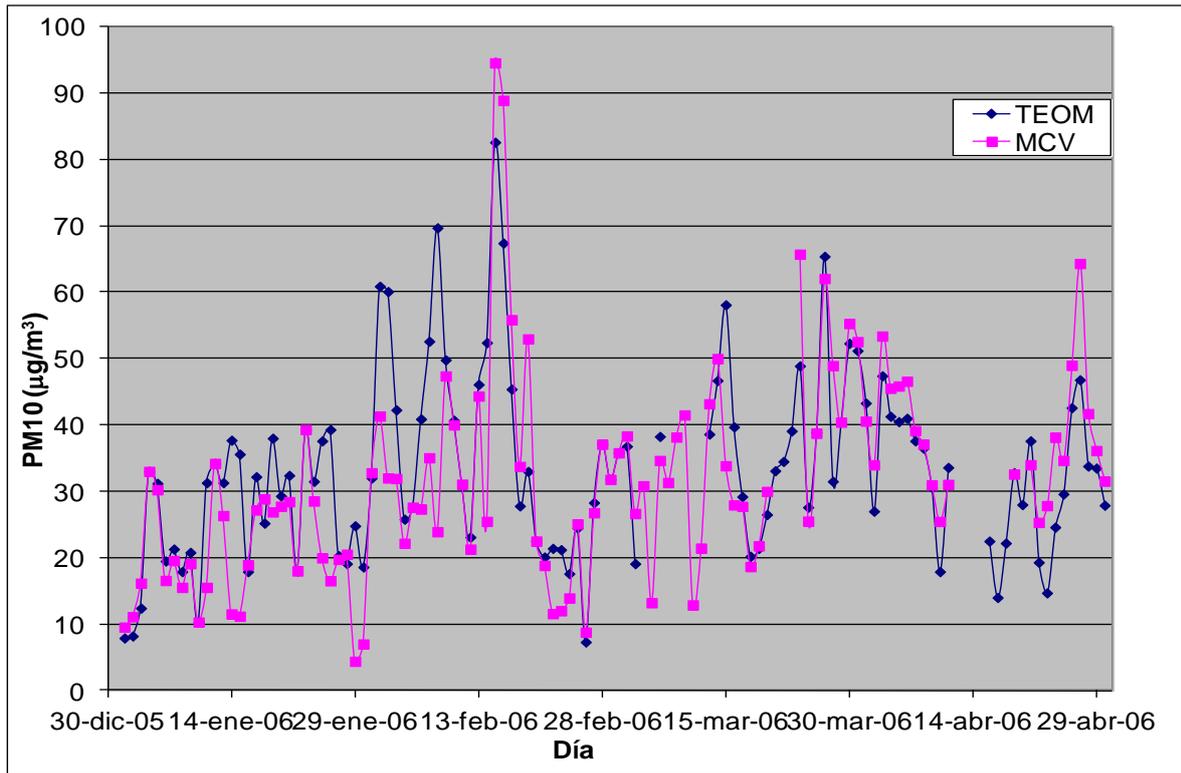


Figura 5.8. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante enero, febrero, marzo y abril del año 2006.

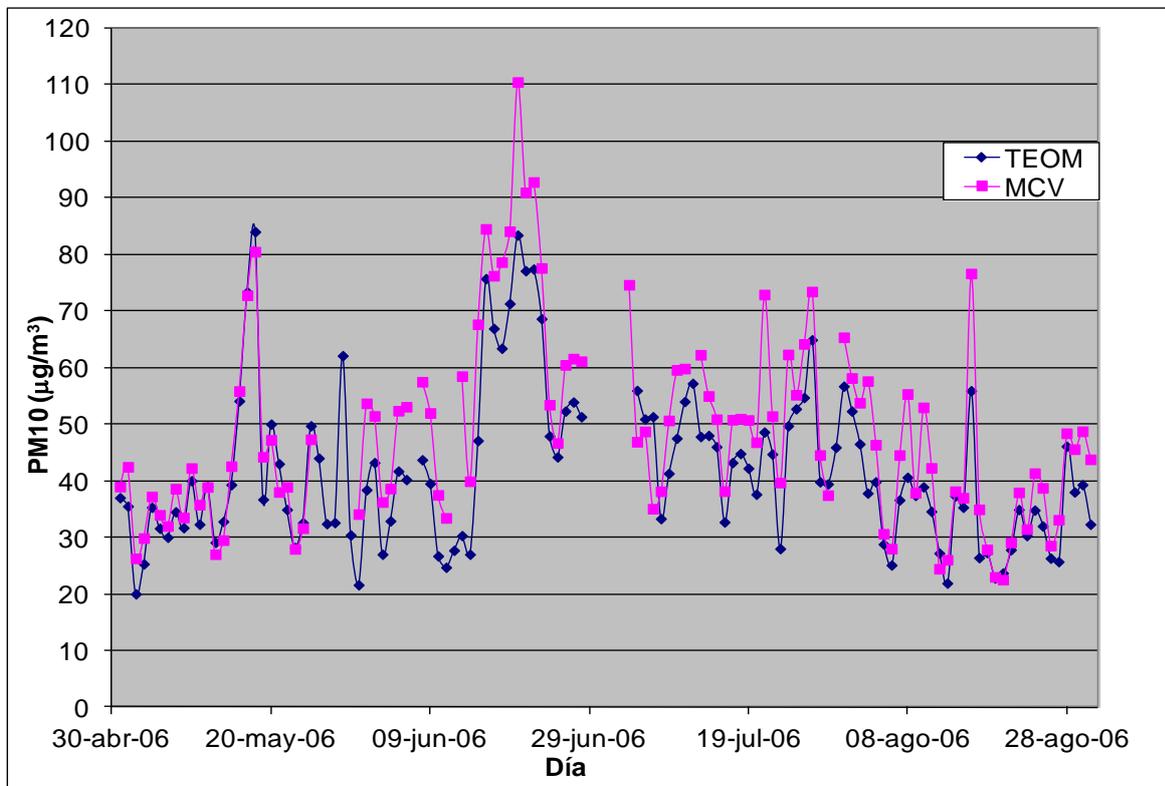


Figura 5.9. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante mayo, junio, julio y agosto del año 2006.

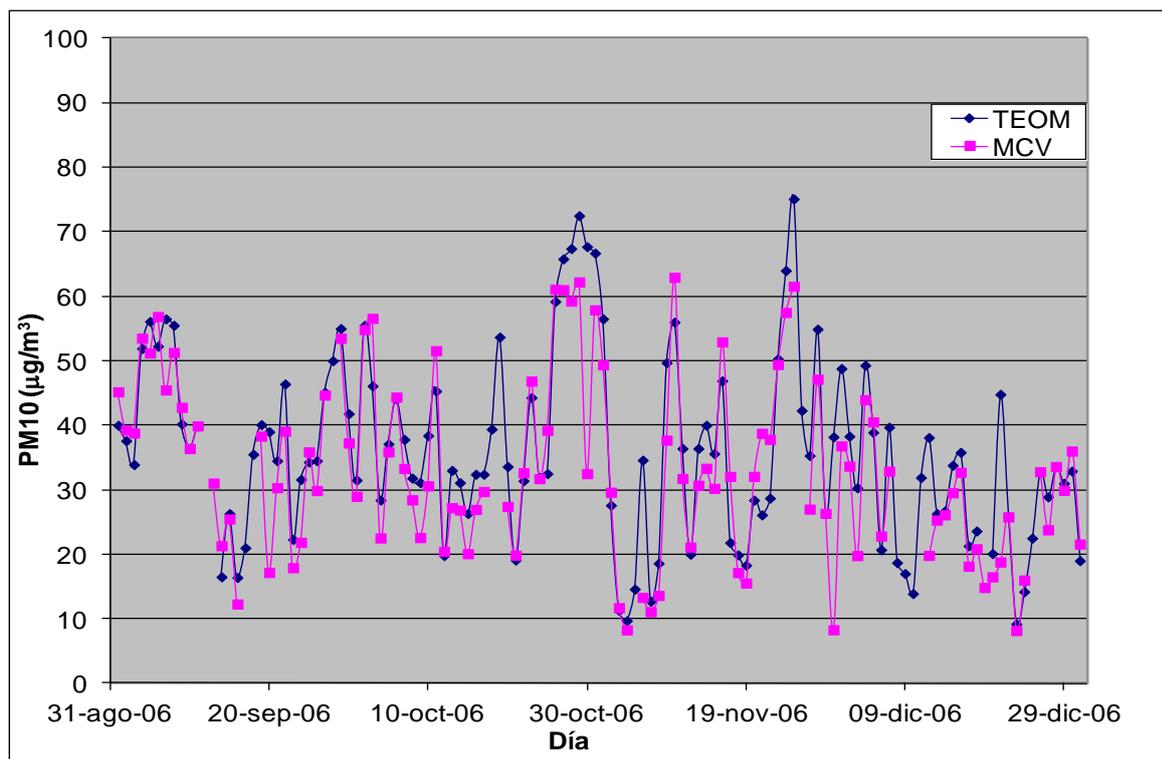


Figura 5.10. Concentraciones de PM10 medidas con el captador TEOM y con el captador MCV durante septiembre, octubre, noviembre y diciembre del año 2006.

En estas figuras se comprueba que ambos captadores miden concentraciones similares, aunque con algunas diferencias. Teniendo en cuenta que el método de referencia establecido por la norma UNE-EN 12341 corresponde a un método gravimétrico, en la Figura 5.11. se representan los valores de concentración medidos con el captador de medio volumen MCV (PM10) frente a los medidos mediante el captador TEOM (PM10) y así obtener la recta de correlación entre ambos captadores.

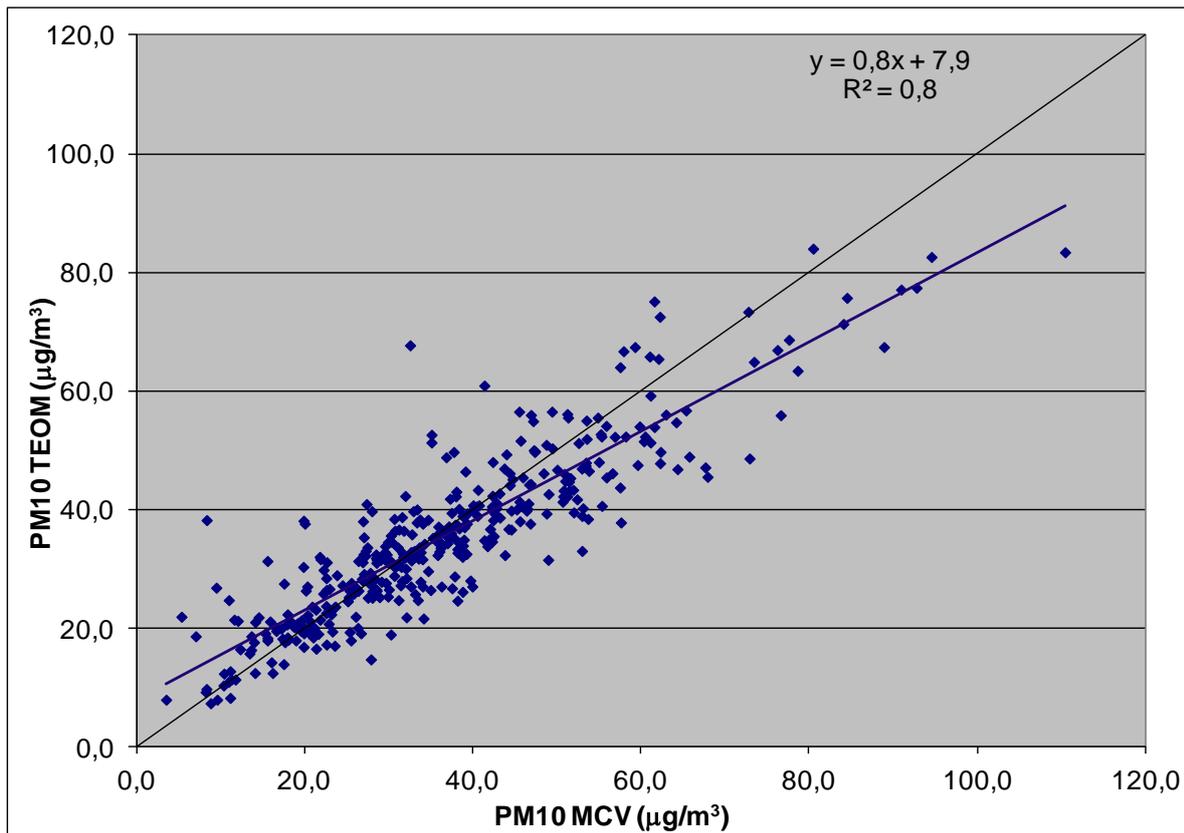


Figura 5.11. Concentraciones medidas con el captador TEOM frente a las concentraciones obtenidas mediante el captador MCV.

El coeficiente de correlación de la recta es aceptable, teniendo en cuenta que se trata de valores experimentales que dependen de multitud de variables como son velocidad y dirección del viento, humedad, temperatura, presencia de niebla, lluvia...

Se observa que las concentraciones de inmisión medidas con el captador TEOM presentan valores superiores a las obtenidas con el captador de medio volumen MCV para concentraciones bajas. Sin embargo cuando las concentraciones son elevadas, las concentraciones medidas con el captador TEOM son menores que las obtenidas con el captador MCV. La obtención de valores menores con el captador TEOM podría deberse a la descomposición de algunos compuestos como sulfatos y nitratos de amonio y algunos compuestos orgánicos semi-volátiles, ya que el captador TEOM calienta la muestra a 50°C para evitar la condensación de determinados componentes. (Charron et al., 2004; Muir, 2000).

Según la *Guía para los estados miembros sobre medidas de PM10 e intercomparación con el método de referencia* (Williams and Bruckmann, 2001) se considera que la correlación entre los resultados obtenidos con un medidor en continuo y los obtenidos con el medidor de referencia (captador de medio volumen) es válida si el coeficiente de regresión es mayor o igual que 0,8 y la ordenada en el origen es inferior o igual a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en términos absolutos. En nuestro caso el coeficiente de regresión de la recta sí que cumple la condición especificada. Sin embargo la ordenada en el origen tiene un valor de $7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, por lo que no cumple con las condiciones necesarias para poder utilizar la recta obtenida para el cálculo de las concentraciones de inmisión a partir de los datos obtenidos del captador en continuo (TEOM). Por ello las medidas obtenidas con el captador TEOM no se han utilizado para obtener el valor diario de PM10 en el punto de muestreo urbano, pero sí son válidas para observar la evolución de la concentración de partículas PM10 en suspensión en la atmósfera a lo largo del día.

En la figura 5.12. se muestra la gráfica obtenida al eliminar los puntos que presentan mayor diferencia porcentual, ya que estos son debidos a algún mal funcionamiento del equipo y la nueva recta de regresión obtenida. En este caso los valores cumplen con las condiciones establecidas en la Guía anteriormente citada, por lo que dicha recta podría ser utilizada para corregir los valores obtenidos con el captador TEOM en el punto de muestreo de estudio para concentraciones comprendidas entre 10 y $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

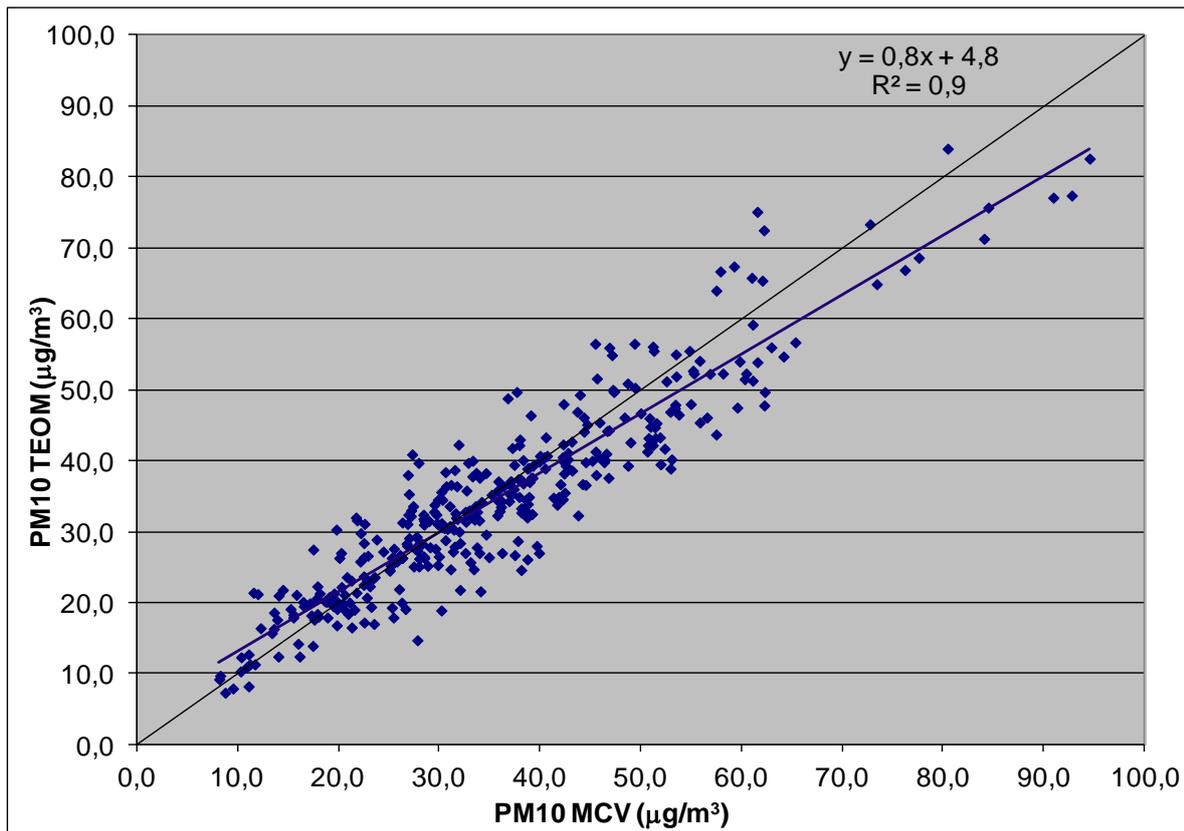


Figura 5.12. Concentraciones medidas con el captador TEOM frente a las concentraciones obtenidas mediante el captador MCV. Gráfica corregida.

A continuación se presentan algunas de las gráficas más representativas de las concentraciones obtenidas a lo largo del día mediante el captador TEOM. Para poder observar mejor la evolución de la concentración cada gráfica corresponde a una semana, en la que los sábados se han representado en color amarillo y los domingos y festivos en color rojo.

En el ANEXO I se presentan todas las gráficas obtenidas a lo largo del periodo de muestreo.

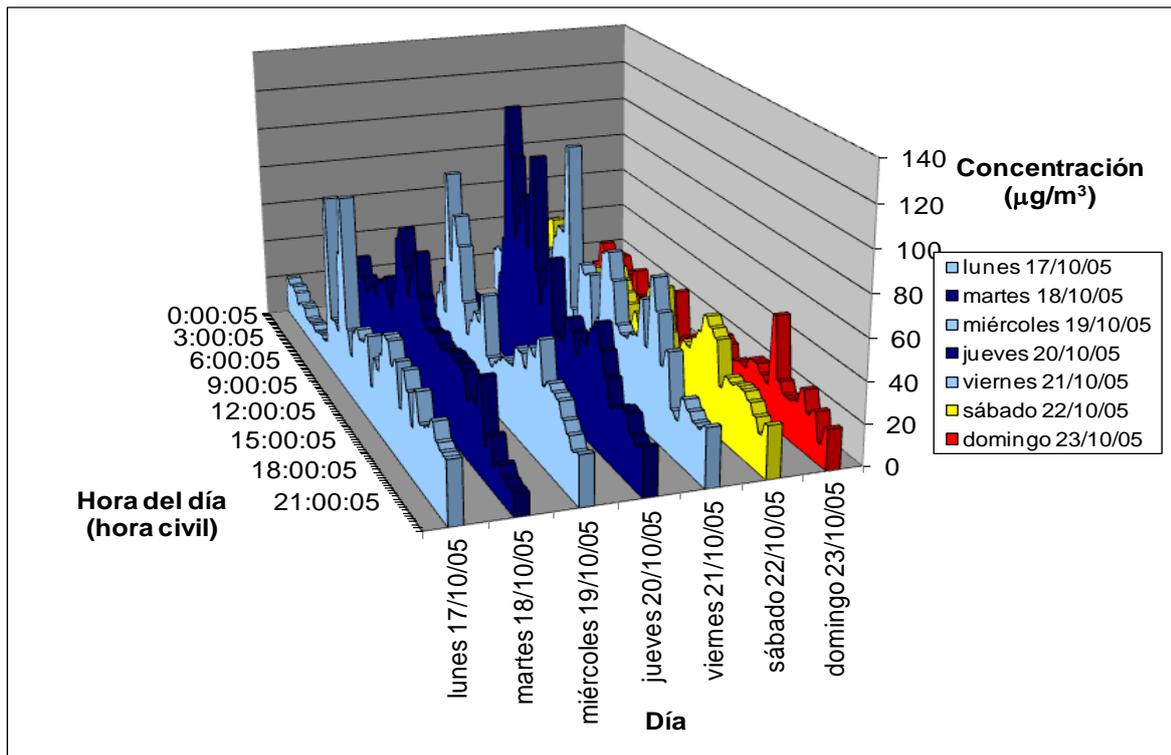


Figura 5.13. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 17/10/2005 al 23/10/2005.

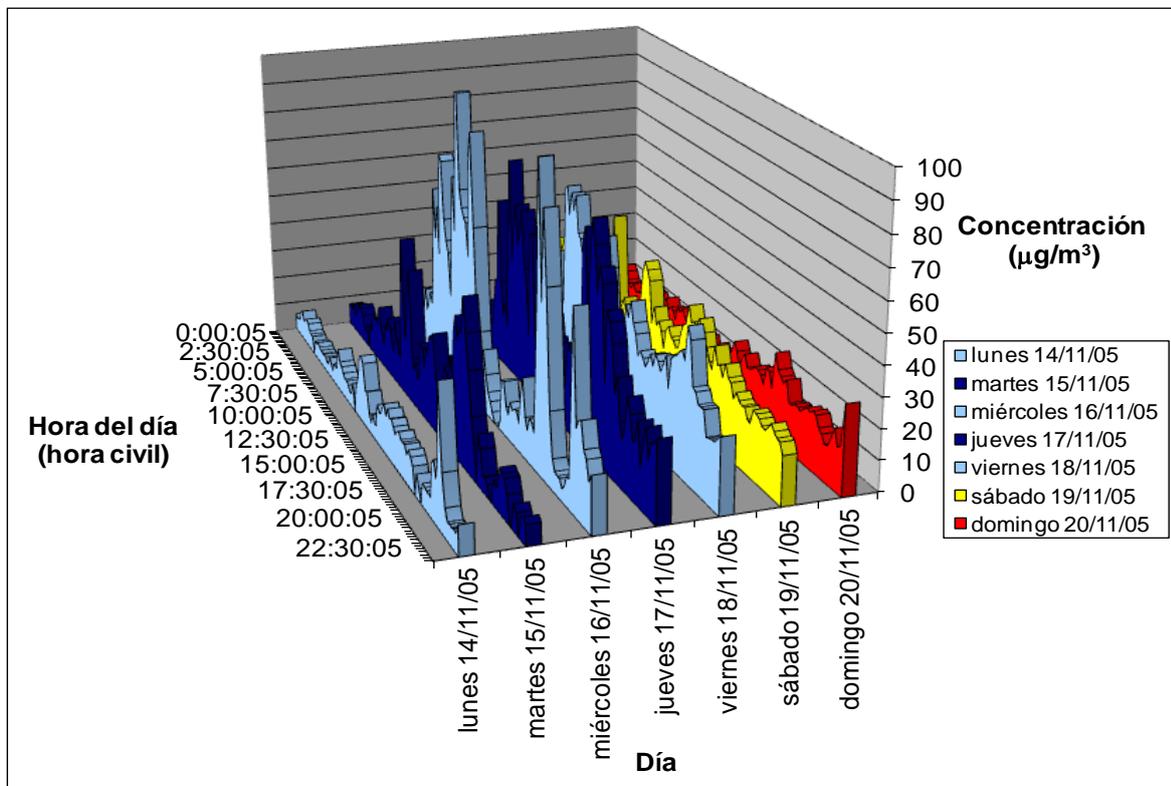


Figura 5.14. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 14/11/2005 al 20/11/2005. El día 14 de noviembre hubo precipitaciones.

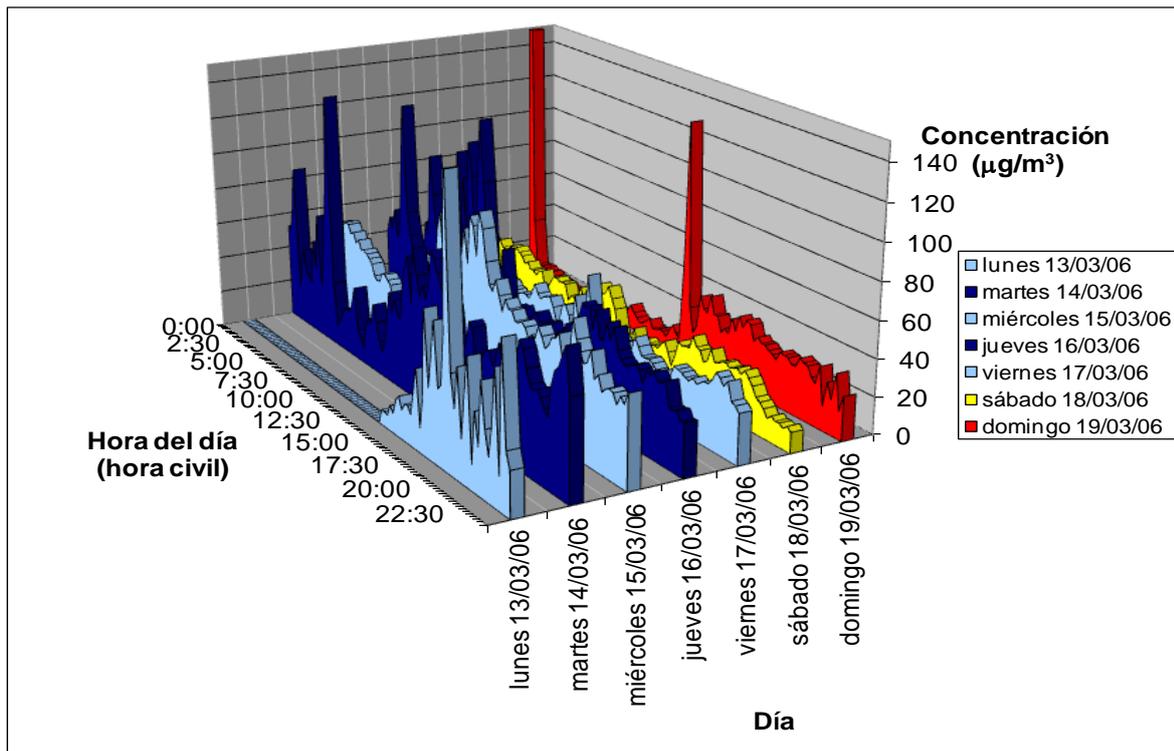


Figura 5.15. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 13/03/2006 al 19/03/2006, donde hubo un episodio de fuegos artificiales.

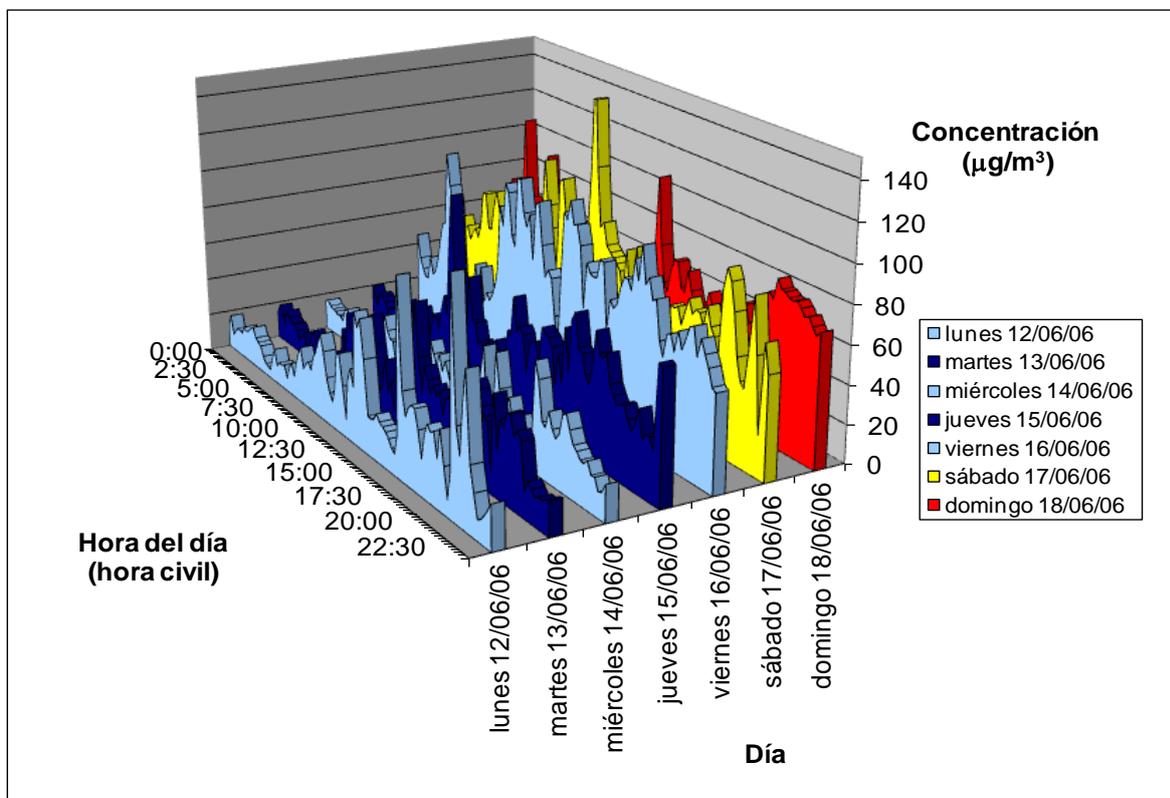


Figura 5.16. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 12/06/2006 al 18/06/2006, con intrusión de polvo africano del 14 al 24.

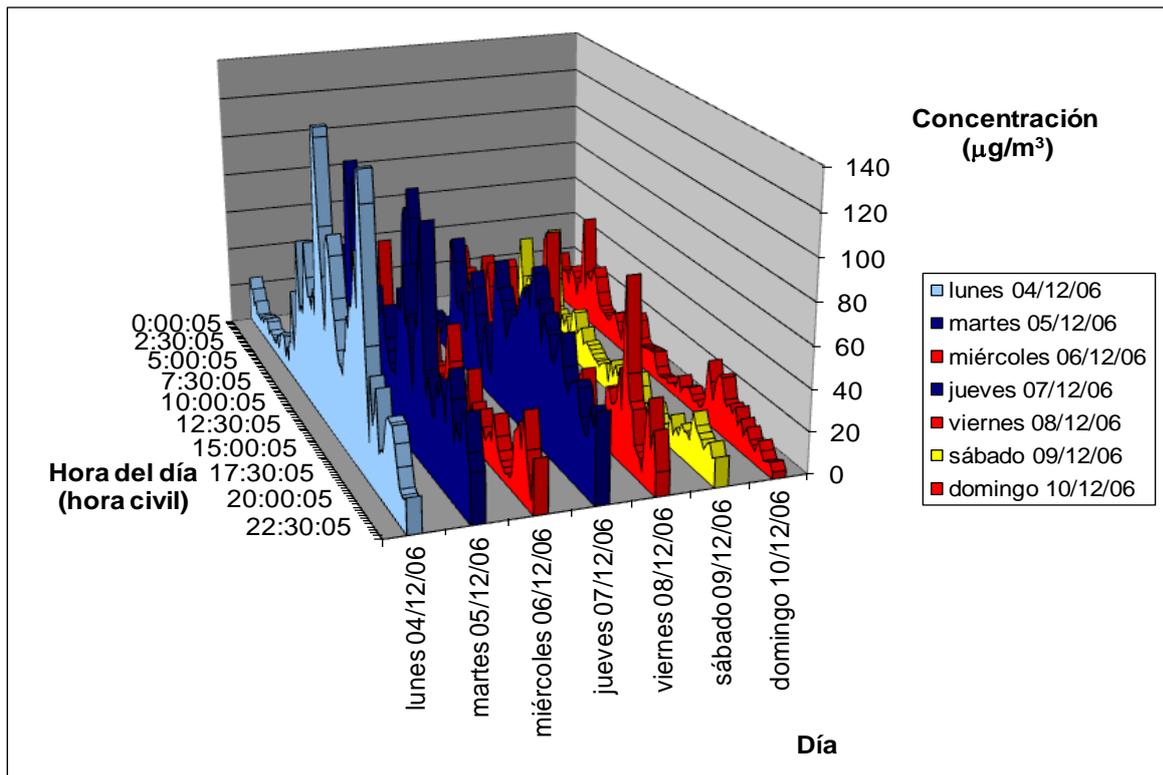


Figura 5.17. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 4/12/2006 al 10/12/06.

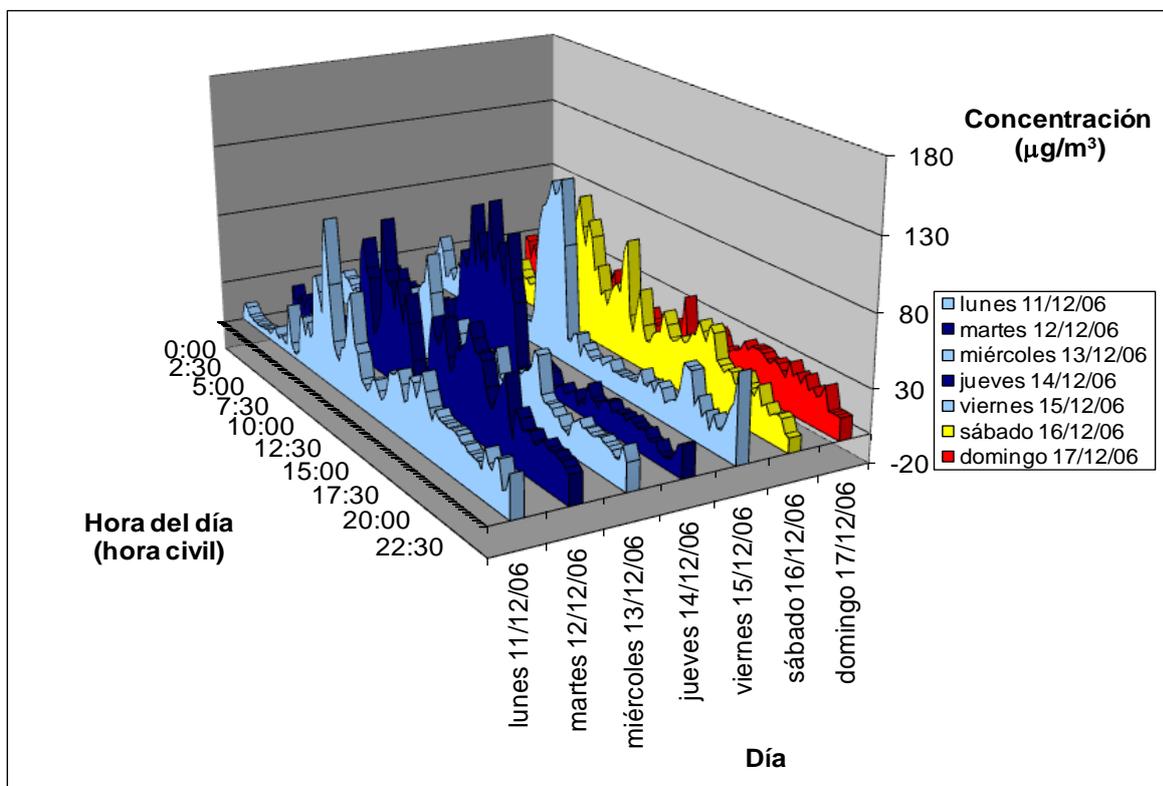


Figura 5.18. Evolución de la concentración de partículas PM10 a lo largo del día. Semana del 11/12/2006 al 17/12/06.

En las Figura 5.13 a Figura 5.18 se comprueba que se repite la misma secuencia la mayoría de los días laborables. Durante la madrugada la concentración de partículas es menor que durante el resto del día. A primeras de horas de la mañana se produce un pico de concentración. Tras este aumento de concentración los niveles de partículas en suspensión disminuyen, pero no llegan a valores tan bajos como los de madrugada. Posteriormente aparece un nuevo pico de concentración a media tarde (sobre las 19:00 horas), aunque con concentraciones menores que las de la mañana. Este fenómeno no es tan acusado en los días no laborables (sábados, domingos y festivos). Todos los datos obtenidos durante el período de muestreo siguen la misma tendencia, con algunas excepciones.

El aumento observado de la concentración puede tener su origen en el inicio a primeras horas de la mañana de actividades industriales que produzcan un aumento en la concentración de partículas en la atmósfera. El aumento del tráfico rodado durante el día también podría ser el causante del aumento de la concentración, ya que los máximos de concentración coinciden con las horas habituales de entrada y salida de las empresas.

En algunas ocasiones se observan excepciones, como en la Figura 5.15, en la que se observan dos aumentos de concentración puntuales del día 19 de marzo de 2006. Se trata de un día festivo (festividad de San José) en el cual se tiraron cohetes y se realizaron espectáculos pirotécnicos, hecho que podría explicar las elevadas concentraciones obtenidas en horas muy concretas.

El día 14 de noviembre de 2005 fue un día lluvioso. En la Figura 5.14 se observa que los picos no son tan marcados como el resto de días y la concentración es baja, ya que la lluvia arrastra las partículas en suspensión. Además, las partículas finas se aglomeran por efecto de la humedad, por lo que forman partículas de mayor tamaño que sedimentan.

Del 14 al 24 de junio de 2006 hubo intrusión de polvo africano. En la Figura 5.16 se observa que los días 16, 17 y 18, viernes, sábado y domingo, respectivamente, la concentración de partículas se mantiene en valores elevados durante todo el día y por tanto se comprueba que la intrusión de polvo influye en los niveles de partículas medidos.

5.1.1.2. Niveles de PM10 y PST

A continuación se presentan las concentraciones de PM10 medidas en ambas ubicaciones junto con la concentración de PST (partículas totales en suspensión) que se midió en el punto de muestreo urbano. En estas gráficas se han representado solamente aquellos días en que hay medida de los tres captadores para poder observar y comparar la variación de las distintas concentraciones. En el ANEXO II se presentan los datos representados mensualmente para poder observar mejor los datos del muestreo. En total se realizaron 107 medidas de PST durante el año 2005 (de agosto a diciembre) y 191 medidas durante el año 2006 (no se realizaron medidas del 13 de septiembre al 15 de noviembre por problemas técnicos del equipo de medida).

En la figura 5.19. se observan una serie de discordancias entre los valores del inicio del periodo de muestreo, concretamente en el mes de agosto de 2005 (ver Figura II.1. del anexo II). Algunos días se obtuvieron valores mayores de PM10 que de PST, valores que no concuerdan con lo esperado. Ello se debe a que en el periodo de puesta en marcha de los equipos se produjeron una serie de anomalías en el funcionamiento de los equipos y por ello estos datos no deben tomarse como representativos. En el resto del periodo de muestreo, en cambio, se observa como, por norma general, los valores de PM10 obtenidos en el punto de Alcora Industrial (Polideportivo) son mayores que los medidos en el punto de Alcora Urbana (Asociación de Jubilados) y los valores de PST son mayores que ambos.

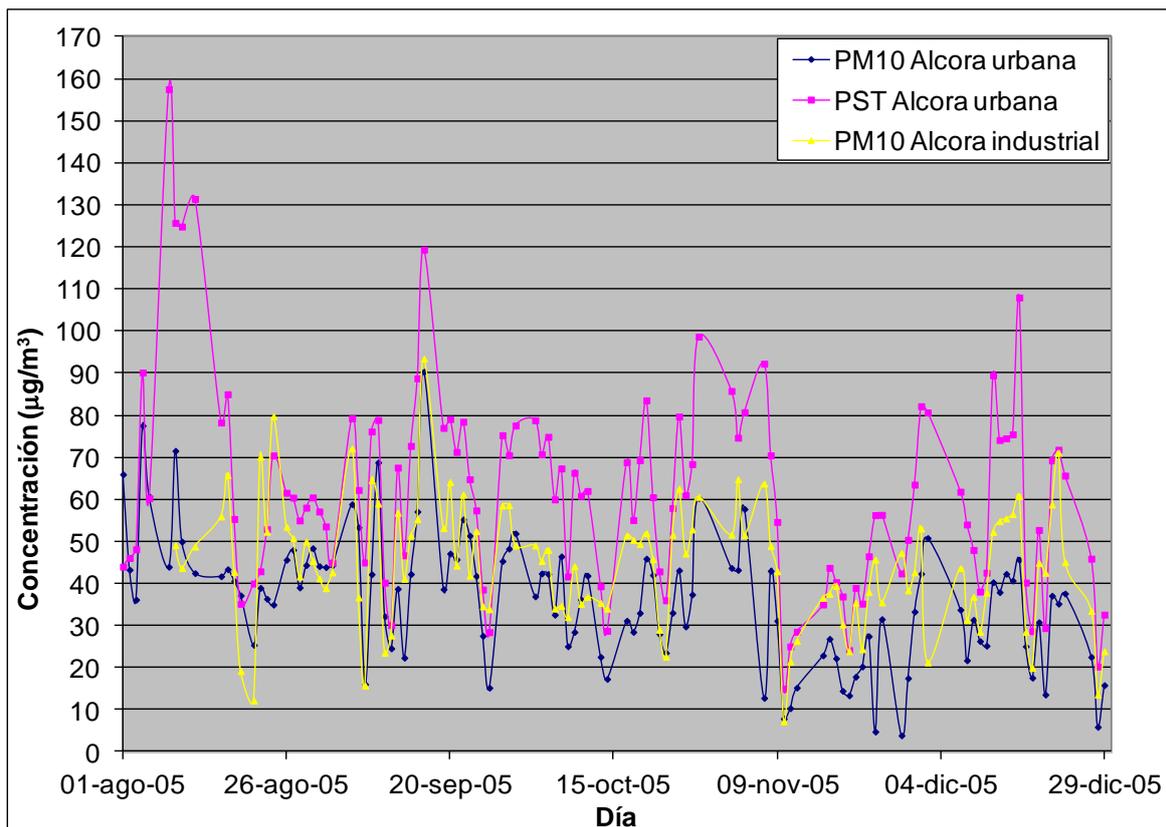


Figura 5.19. Concentración de PM10 y PST desde el 1 de agosto al 29 de diciembre de 2005.

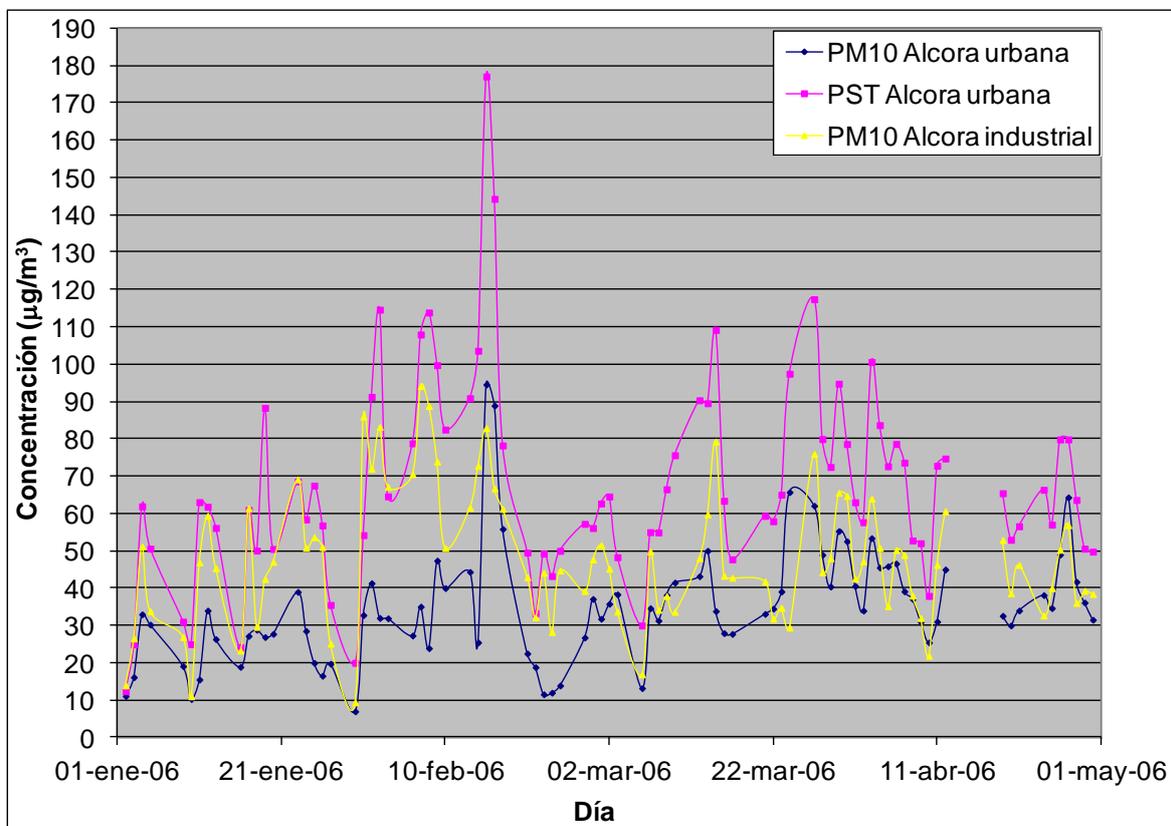


Figura 5.20. Concentración de PM10 y PST desde el 2 de enero hasta el 30 de abril de 2006.

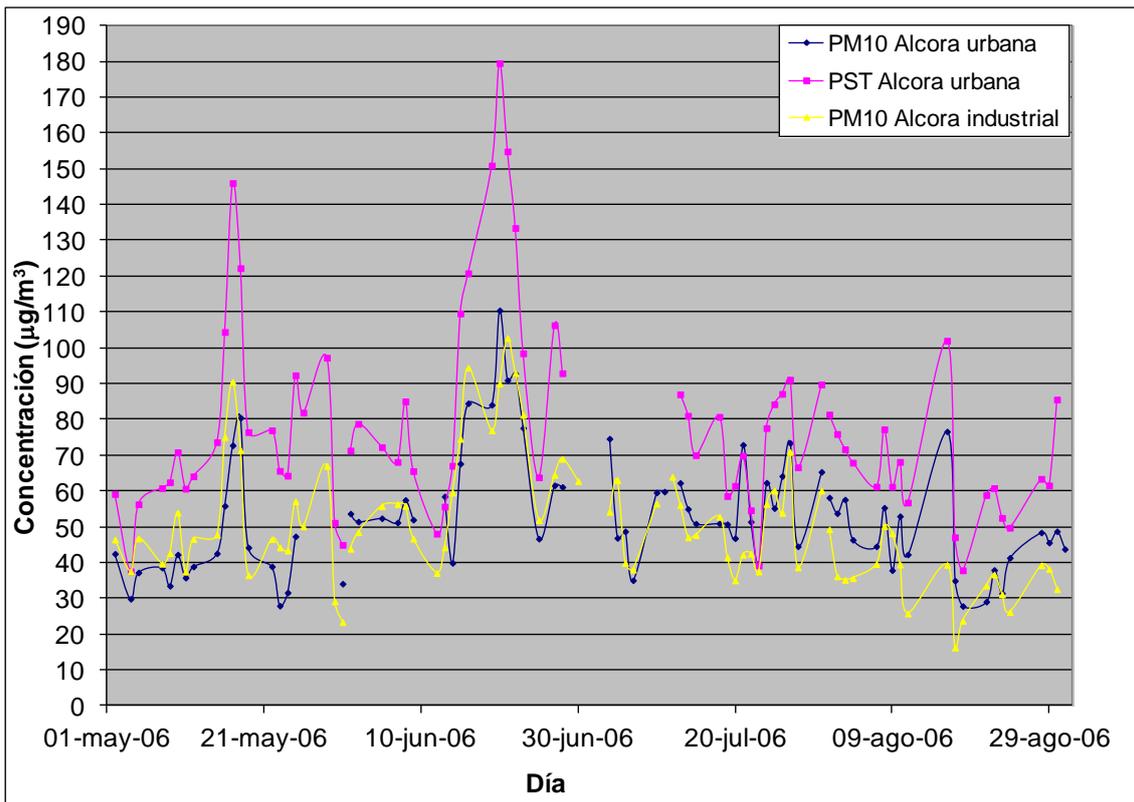


Figura 5.21. Concentración de PM10 y PST desde el 2 de mayo hasta el 30 de agosto de 2006.

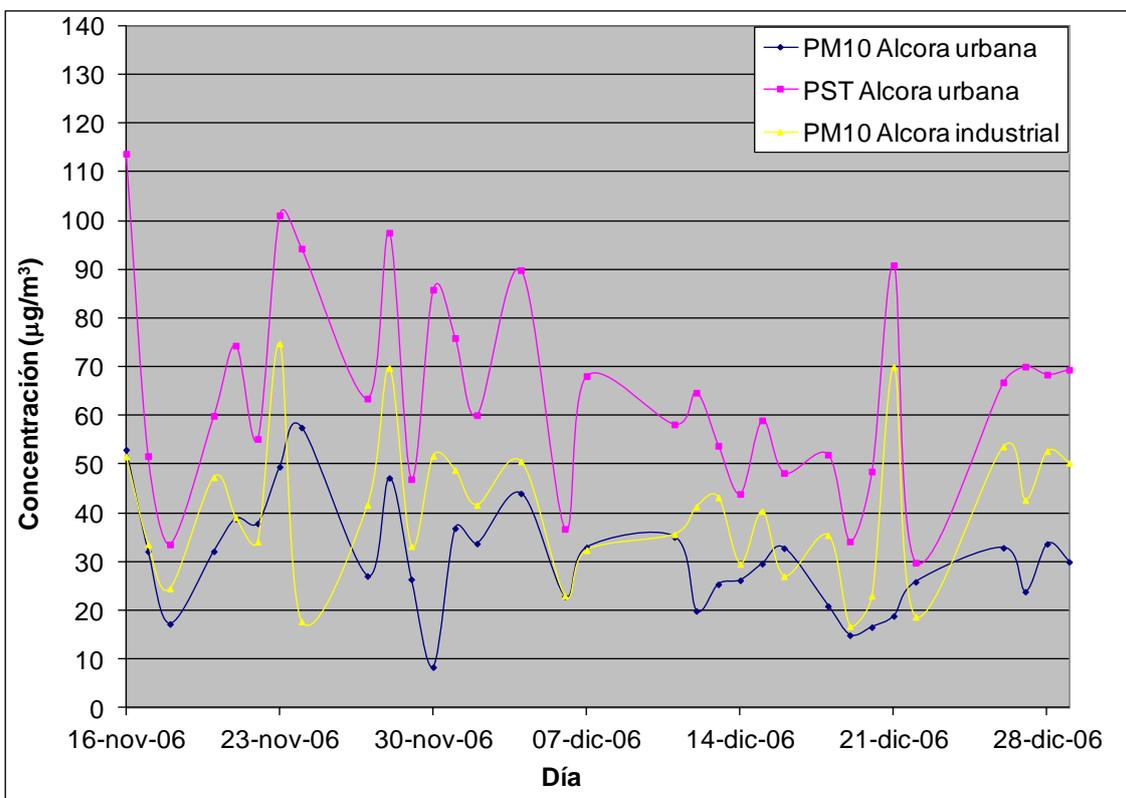


Figura 5.22. Concentración de PM10 y PST desde el 16 de noviembre hasta el 29 de diciembre de 2006.

Las figuras anteriores muestran que los niveles de partículas totales en suspensión (PST) son mayores a los niveles de PM10. Este hecho es debido a que el captador de PST recoge todas las partículas presentes en la atmósfera y por tanto es lógico que los niveles obtenidos sean mayores. También se observa que, como norma general, los niveles de PM10 medidos en el punto industrial son mayores que los medidos en el punto urbano y por tanto se demuestra el origen industrial de las partículas medidas, ya sea por la emisión directa de las industrias, como por el tráfico rodado asociado a ellas. Sin embargo los meses de julio y agosto de 2006, como se ha observado también en los valores medios mensuales de la figura 5.6., esta tendencia se invierte y los niveles de PM10 medidos en el punto de muestreo urbano son mayores que los obtenidos en la zona industrial. Estos niveles podrían deberse al descenso de la actividad industrial, ya que las empresas cerámicas suelen realizar su periodo de “paro técnico” en estas fechas, además de un aumento de la actividad en la población debido al periodo vacacional.

Los primeros datos de la 0. corresponden a la semana de puesta en marcha de los equipos y por ello no debe tomarse como representativa del periodo de muestreo. En el resto de figuras se comprueba que la concentración de partículas PM10 en la atmósfera sigue tendencias similares en las dos ubicaciones estudiadas, ya que, cuando aumentan los niveles de partículas en inmisión, lo hacen tanto en la zona urbana como en la zona industrial. Esto se debe a que los contaminantes emitidos en una zona son transportados a otras zonas cercanas debido a la circulación atmosférica, por lo que el aumento de la concentración de partículas en un punto en concreto produce el aumento de la concentración en inmisión en otros puntos. Como ya se ha explicado en el punto 2.2.3., esto es debido al régimen de brisas, que durante el día desplazan los contaminantes producidos en la costa hacia el interior de la provincia. En cambio, al atardecer las brisas cambian su sentido, transportando los contaminantes de nuevo hacia la costa. Aunque este régimen de brisas es más acusado en verano, diversos investigadores concluyen que las circulaciones de brisas dominan la dispersión de contaminantes durante todo el año en la costa mediterránea (Querol et al., 2004a). Otro aspecto a tener en cuenta son las condiciones meteorológicas. Los días en que hay precipitaciones la concentración de partículas en la atmósfera es menor, ya que la lluvia arrastra las partículas, “limpiando la atmósfera”. Así, en un día en que ocurren precipitaciones, el nivel de partículas en la atmósfera disminuirá en todas las zonas. Al igual que las precipitaciones, la presencia de vientos fuertes y otras condiciones meteorológicas como la presencia de niebla, la humedad relativa, etc., también afectan a la concentración de

partículas PM10. Todo ello influye en el hecho de que la evolución de la concentración a lo largo de los días sigue habitualmente las dos zonas estudiadas.

5.1.1.3. Partículas sedimentables

En la Figura 5.23. se presentan las concentraciones de partículas sedimentables obtenidas a lo largo del periodo de muestreo. Se observa que las mayores concentraciones se obtienen los meses de abril, mayo y junio. Como ya se ha comentado anteriormente durante los meses calurosos se produce la resuspensión de las partículas del suelo, así como una mayor presencia de intrusiones africanas. Todo ello, junto con la escasez de lluvias hace que los niveles de partículas sean mayores en los meses de mayo, junio y julio que en noviembre, diciembre, enero y febrero. Como se observó en la 0 el mes de junio de 2006 se obtuvieron las concentraciones de PM10 más elevadas, tanto en el punto de muestreo urbano como en el punto de muestreo industrial y sucede lo mismo con los niveles de partículas sedimentables medidos en la zona urbana.

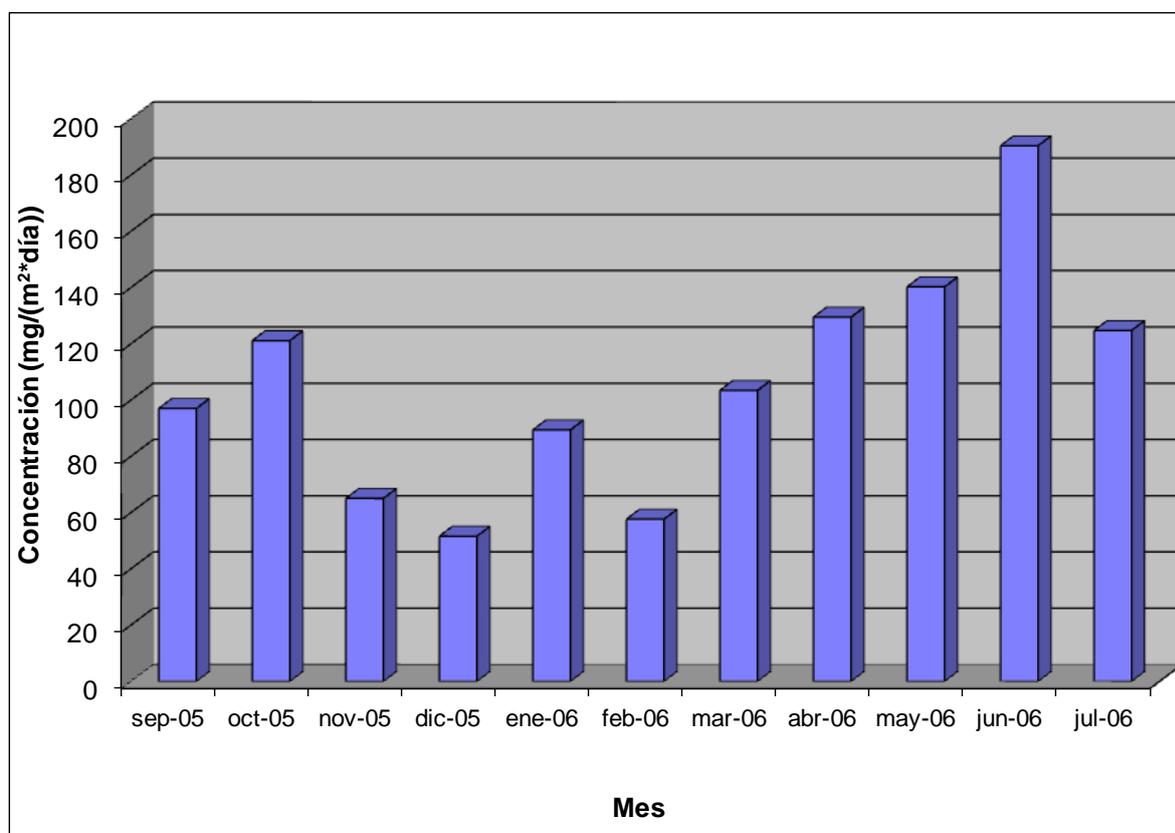


Figura 5.23. Concentración mensual de partículas sedimentables.

La Figura 5.24. representa la concentración de partículas sedimentables separada en dos fracciones: la fracción soluble en agua y la fracción insoluble. La geología de la zona indica que el área estudiada está formada por compuestos insolubles (Instituto Geológico y Minero de España, 1974). Por otro lado, la mayoría de los aerosoles inorgánicos secundarios son nitratos y sulfatos solubles, por lo que la parte soluble corresponde principalmente a los aerosoles secundarios mientras que la fracción insoluble está formada mayoritariamente por partículas precedentes del suelo (del suelo propio de la zona o de las arcillas utilizadas en la industria cerámica).

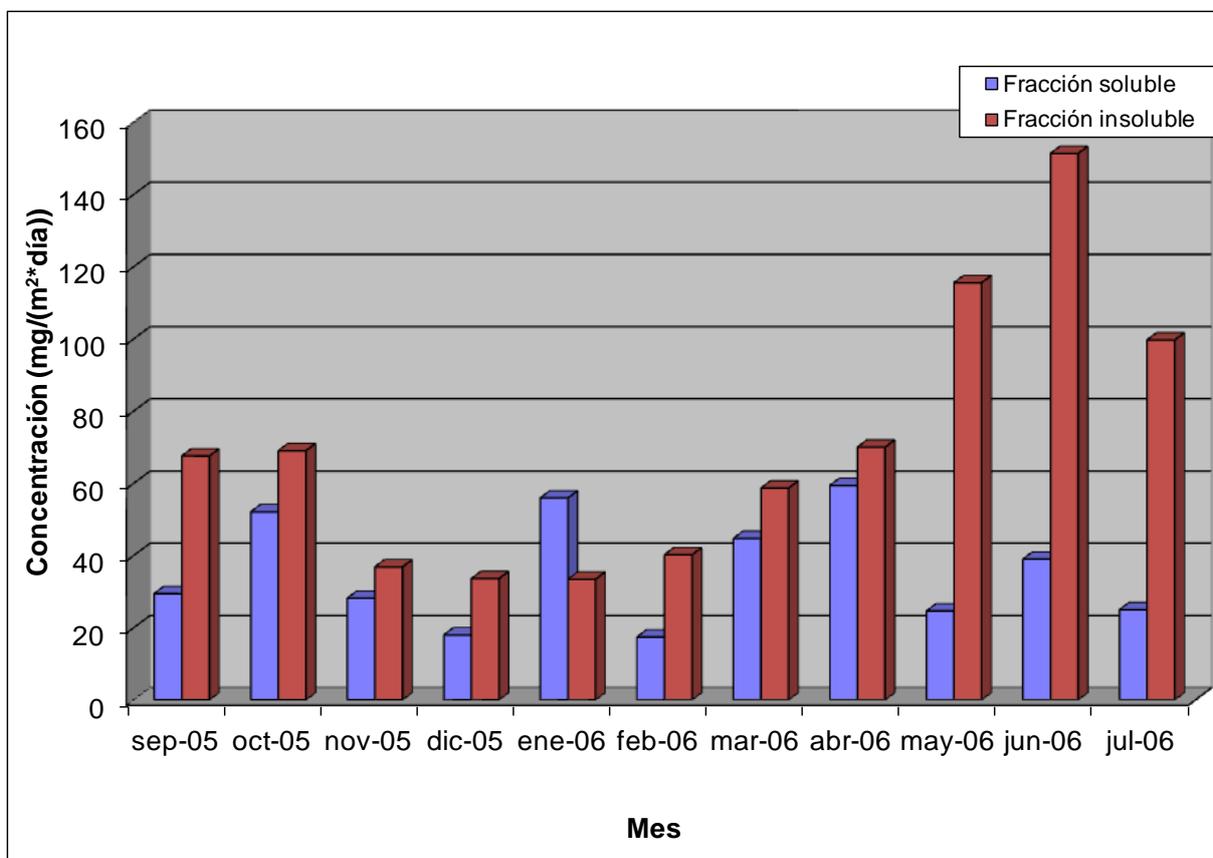


Figura 5.24. Concentración mensual de partículas sedimentables, fracciones soluble e insoluble.

5.1.2. Universitat Jaume I (UJI). Castellón de la Plana

En el punto de muestreo ubicado en el campus de Riu Sec de la Universitat Jaume I se situó un impactador de cascada. En la tabla 3.2. del punto 3.1.6. se recogen los diámetros de corte de cada una de las etapas.

En la Figura 5.25. se han representado las concentraciones de partículas obtenidas en cada una de las etapas en función del diámetro medio de corte de la etapa correspondiente para cada uno de los periodos de muestreo. En total se recogieron muestras durante 15 semanas, de las cuales se han representado 14 en la figura 5.25., ya que en uno de los periodos de muestreo hubo problemas técnicos con el captador y el volumen de aire aspirado fue mucho menor del programado, por lo que la cantidad de muestra recogida en cada una de las etapas era muy baja, hecho que implica que el error asociado a la medida sea muy elevado.

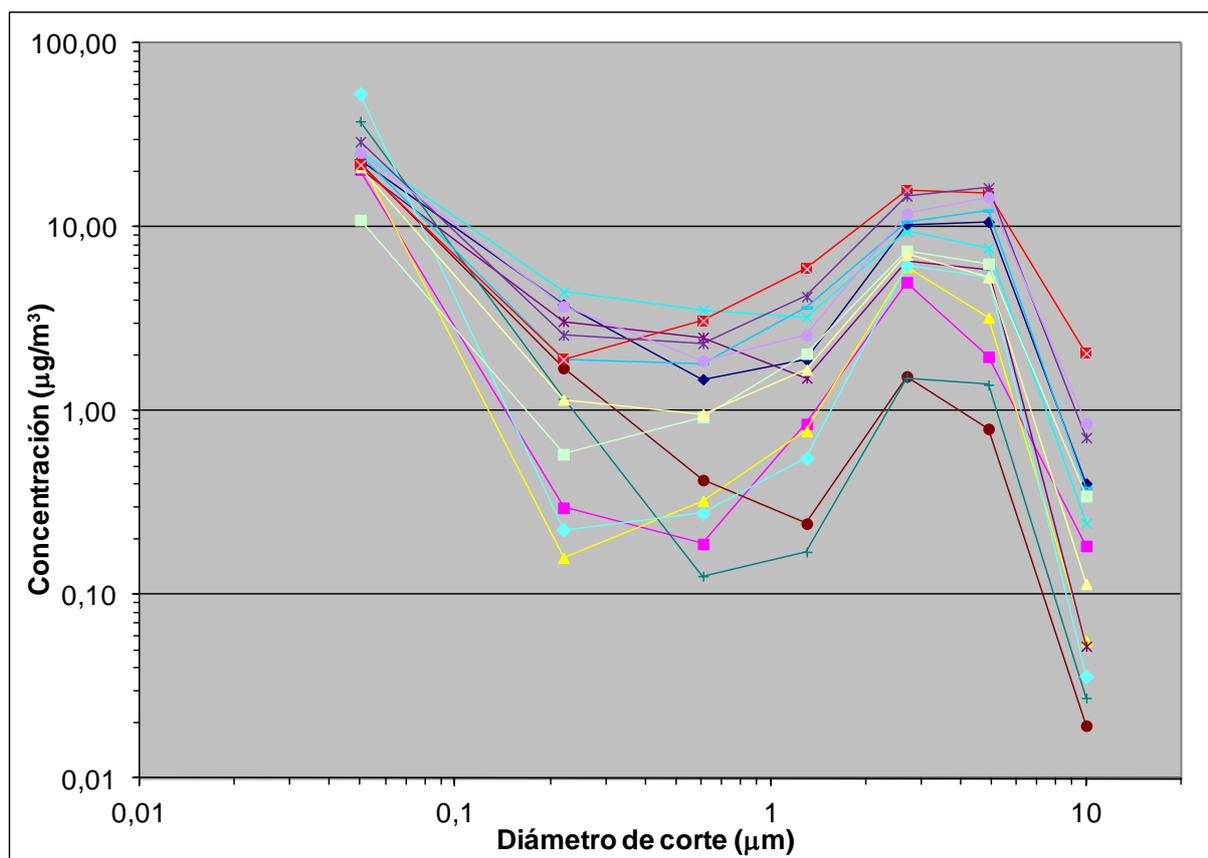


Figura 5.25. Concentraciones de partículas en cada una de las etapas

Se observa que todas las semanas de muestreo las concentraciones de partículas siguen la misma secuencia. La etapa que presenta mayor cantidad de partículas recogidas es la etapa final, que corresponde partículas menores de $0,11 \mu\text{m}$. Las siguientes etapas con mayor concentración de partículas son las etapas 2 y 3, es decir, las partículas comprendidas entre 2 y $7,45 \mu\text{m}$. La etapa que presenta las concentraciones de partículas más bajas es la primera, que corresponde a un diámetro de partícula entre $7,45$ y $15 \mu\text{m}$, es decir, a las partículas más gruesas.

Los bajos valores de concentración obtenidos para la primera etapa (partículas comprendidas entre $7,45$ y $15 \mu\text{m}$) demuestran que las partículas de mayor tamaño sedimentan rápidamente y no permanecen en suspensión durante mucho tiempo.

El máximo obtenido para las partículas con un tamaño comprendido entre 2 y $7,45 \mu\text{m}$ corresponde a partículas primarias, que pueden proceder de la resuspensión del suelo producida por los transportes, la incineración de basuras, las emisiones de los motores de los automóviles y de la emisión de polvo de las industrias, como la industria cerámica. Ésta última es una fuente importante de aporte a las partículas en suspensión con tamaños de partícula comprendidos entre $2,5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ (Querol et al., 2001a).

Los valores elevados de partículas menores de $0,11 \mu\text{m}$ indican una alta concentración de partículas secundarias, ya que éstas se forman principalmente a partir de emisiones gaseosas que reaccionan con otros gases o partículas presentes en la atmósfera y por ello presentan menor tamaño que las partículas primarias. Las principales fuentes de este tipo de partículas son las emisiones de SO_2 por parte de industrias productoras de energía o fundiciones de metales y las emisiones de NO_x por parte de los automóviles, de la industria energética y la industria de producción de fritas. Las partículas procedentes de la combustión de combustibles fósiles, como los motores diesel de los automóviles, se encuentran comprendidas entre $0,02$ y $2 \mu\text{m}$ (EPA, 2009; Millo et al., 2012) y por tanto también contribuyen a las partículas menores de $0,11 \mu\text{m}$.

En la Tabla 5.7. se resumen los valores máximos, mínimos y la media de las concentraciones obtenidas a lo largo del periodo de muestreo.

Los valores máximos de las etapas 1, 3 y 4 se obtuvieron la semana del 12 al 20 de junio de 2006. Los máximos de la etapa 2 y de la concentración total corresponden a la semana del 20 al 27 de junio. Los valores máximos de las etapas 5 y 6 se obtuvieron la semana del 6 al 13 de febrero y finalmente el valor máximo de concentración del filtro final se obtuvo en la semana del 22 al 29 de mayo. En la tabla 5.4. del apartado 5.1.1.1. se comprueba

que todos los periodos de muestreo en los que se obtienen valores máximos en alguna de las etapas del impactador de cascada hubo intrusión africana demostrada.

Tabla 5.7. Valores máximos, mínimos y medios de concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidos en cada etapa.

Etapa	Concentración mínima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0,02	2,06	0,37
2	0,08	16,39	7,15
3	1,51	15,88	7,64
4	0,17	5,93	1,96
5	0,13	3,55	1,33
6	0,16	4,44	1,78
Filtro	10,95	53,25	26,14
Total	27,01	70,23	46,36

En cuanto a los valores mínimos, éstos corresponden a la semana del 20 al 27 de febrero de 2003 para las etapas 1 y 2 y del 27 de febrero al 6 de marzo para las etapas 3, 4 y 5. En ninguno de estos periodos de muestreo hubo intrusión africana. Sin embargo los valores mínimos de la etapa 6 y del filtro final se obtuvieron en los periodos del 8 al 11 de agosto de 2005 y del 29 de mayo al 5 de junio de 2006 respectivamente, periodos durante los cuales hubo días de intrusión de polvo africano. Debe tenerse en cuenta que las partículas procedentes de la intrusión de polvo africano son de origen natural y por tanto, el tamaño de partícula está comprendido entre 2,5 y 10 μm . La etapa 6 y el filtro recogen las partículas menores de 0,41 μm , es decir, un tamaño mucho menor que el de las partículas procedentes del norte de África y por ello la intrusión no incrementa los valores de concentración de estas etapas.

5.1.3. Comparación L'Alcora y UJI

En la figura 5.26. se muestran los valores medios de concentración obtenidos en cada uno de los puntos de muestreo: Alcora Industrial, Alcora Urbana y UJI, tomando como periodo de muestreo los periodos medidos con el impactador de cascada.

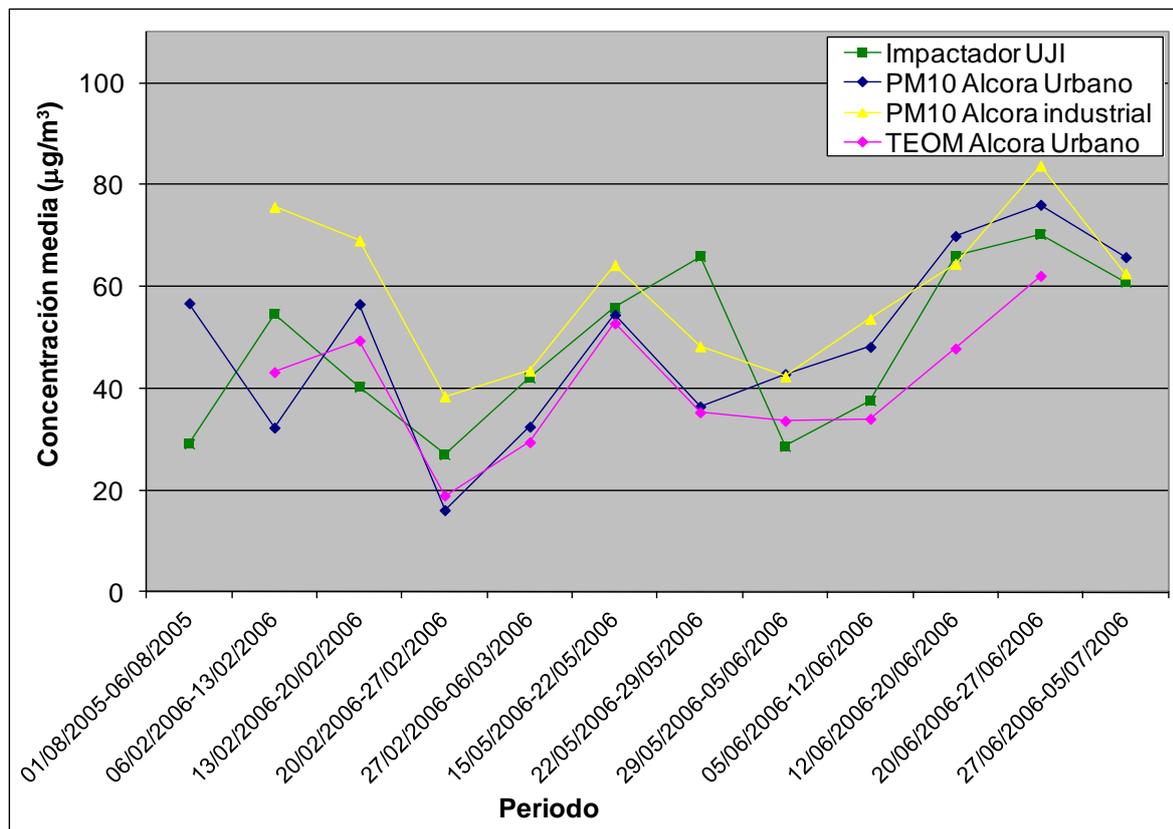


Figura 5.26. Concentraciones medias de partículas PM10 obtenidas en los tres puntos de muestreo.

Debe tenerse en cuenta que los métodos de captación son diferentes en cada punto de muestreo. Los valores de concentración de los captadores PM10 de los dos puntos de muestreo de L'Alcora se han obtenido calculando la media de concentración de cada uno de los días medidos. En algunos casos faltaba la concentración de alguno de los días. La concentración media del captador TEOM se ha obtenido calculando la media aritmética de los valores medidos por el equipo cada 15 minutos. Por ello, los valores de concentración obtenidos no son comparables cuantitativamente. Sin embargo, en la gráfica se comprueba que la tendencia seguida es la misma, ya que, cuando aumentan los niveles de partículas en inmisión, lo hacen tanto en los puntos de muestreo de L'Alcora como en el punto ubicado en

la Universitat Jaume I. Como ya se explicó en el punto 5.1.1.2., esto se debe a que los contaminantes emitidos en una zona son transportados a otras zonas cercanas, por lo que el aumento de la concentración de partículas en un punto en concreto produce el aumento de la concentración en inmisión en otros puntos. Además la concentración de partículas en suspensión en la atmósfera depende en gran medida de las condiciones meteorológicas y ambientales. Los días de lluvia las partículas en suspensión son arrastradas hacia el suelo y la concentración de las partículas disminuye. En cambio los días con una situación anticiclónica el tiempo es estable y hace que las partículas permanezcan en suspensión durante más tiempo.

5.2. Composición de las partículas

Las partículas PM10 y las fracciones del impactador de cascada fueron analizadas para obtener las concentraciones de plomo, cadmio, arsénico y níquel. En las partículas sedimentables se analizó la concentración de arsénico.

5.2.1. L'Alcora

5.2.1.1. Concentraciones de níquel, arsénico, cadmio y plomo medidas por ICP-MS en PM10

A continuación se presentan las concentraciones de cada uno de los elementos analizados por ICP-MS en las partículas PM10 captadas en los puntos de Alcora Urbana (Hogar del Jubilado) y de Alcora Industrial (Polideportivo). De las partículas recogidas en el punto urbano se analizaron un total de 30 muestras en el año 2005 y 62 muestras en el año 2006. Del punto industrial la cantidad de muestras analizadas fue de 32 en el año 2005 y 61 en el año 2006 (en el caso del arsénico se descartaron las primeras medidas realizadas por existir interferencia entre los iones de la disolución utilizada para las digestiones de los filtros, hecho que obligó a modificar el protocolo de digestión, como se indica en el punto 4.1.2.). En el ANEXO III se presentan las gráficas con todos los valores medidos en cada una de las ubicaciones, incluyendo líneas de tendencia y valores medios anuales límite.

Los filtros analizados son elegidos al azar. Como norma general se escoge un filtro por semana, sin embargo, los días que se obtiene una concentración superior al valor límite anual de cada uno de los metales estudiados se analizan también los filtros correspondientes al día

anterior y posterior. En algunos casos los análisis realizados indican que el valor elevado se obtuvo de forma puntual para ese día en concreto. En cambio, en otras ocasiones los filtros analizados correspondientes a los días anterior o posterior presentan una concentración también superior al valor límite anual. Es el caso, por ejemplo, de la concentración de níquel medida en el punto de Alcora Urbana el día 25 de agosto de 2005 (Figura 5.27.), que presenta un valor de 22 ng/m^3 . Al realizar el análisis del día 26 de agosto, se obtuvo una concentración aún mayor, de 31 ng/m^3 . Por tanto el valor elevado de níquel no se trata de un caso puntual, sino de alguna emisión local que hace que los valores se mantengan elevados durante varios días. Al comparar con los datos medidos en el punto de Alcora Industrial se comprueba que el día 25 también se midió una concentración elevada de níquel (32 ng/m^3). Sin embargo el día 26 la concentración fue mucho menor (9 ng/m^3).

En todas las gráficas se observa que, como norma general, las concentraciones de cada uno de los elementos analizados son más elevadas en el punto de muestreo industrial que en el punto urbano. En ocasiones sucede lo contrario debido al transporte de contaminantes, que aunque son producidos en la zona industrial, llegan a la zona Urbana por las dinámicas de transporte de los contaminantes. En el caso del cadmio, se observa que a finales de octubre las concentraciones medidas en el punto urbano son mayores que en el industrial en casi todas las medidas realizadas, lo que podría deberse a otros usos no industriales del mismo, tales como su utilización en edificación (Cd usado como estabilizador en PVC y en pinturas, Greenwood N.N. and Earnshaw, A., 1984).

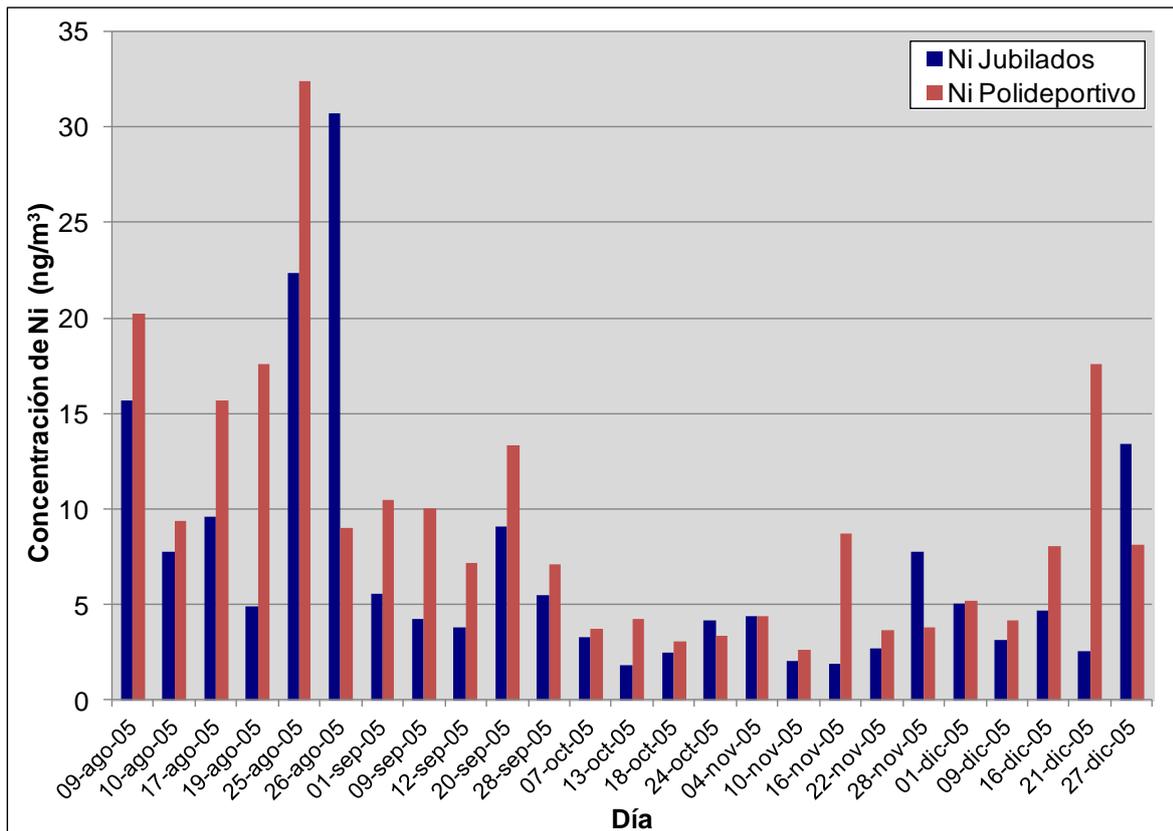


Figura 5.27. Concentraciones de níquel de agosto a diciembre del año 2005.

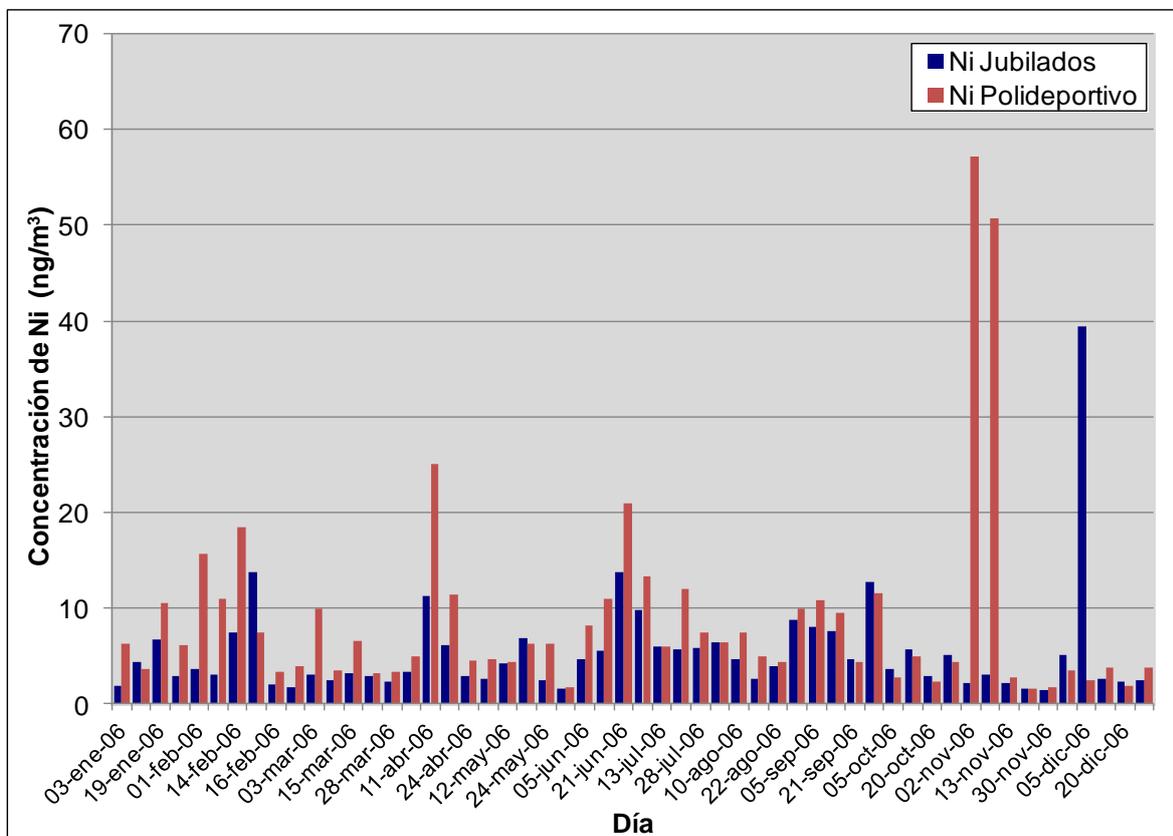


Figura 5.28. Concentraciones de níquel en el año 2006.

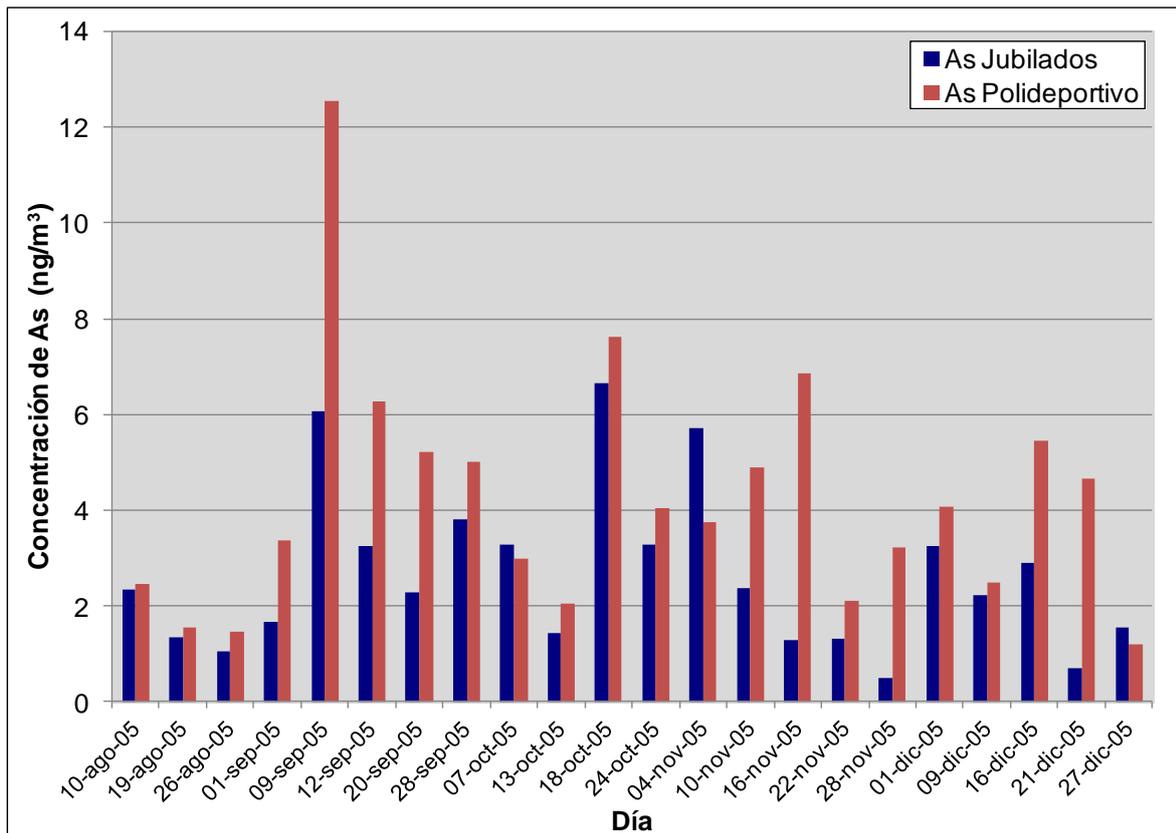


Figura 5.29. Concentraciones de arsénico de agosto a diciembre del año 2005.

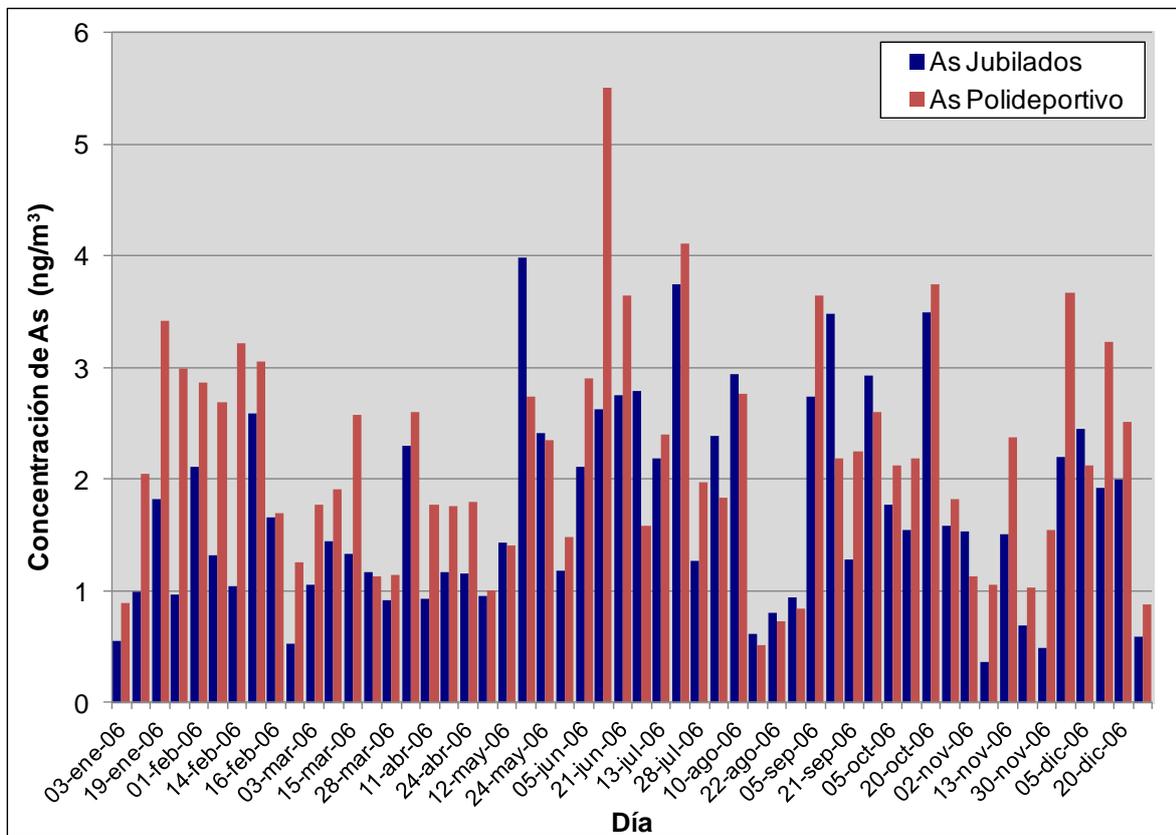


Figura 5.30. Concentraciones de arsénico en el año 2006.

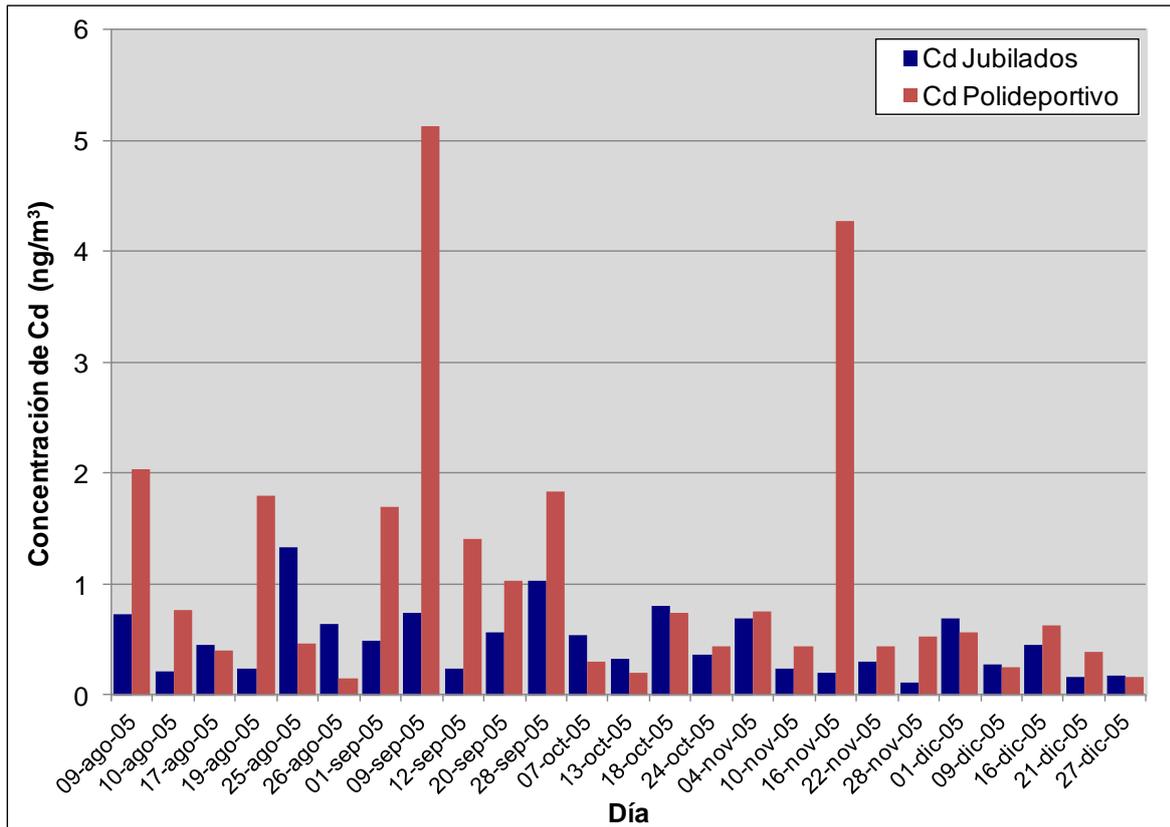


Figura 5.31. Concentraciones de cadmio de agosto a diciembre del año 2005.

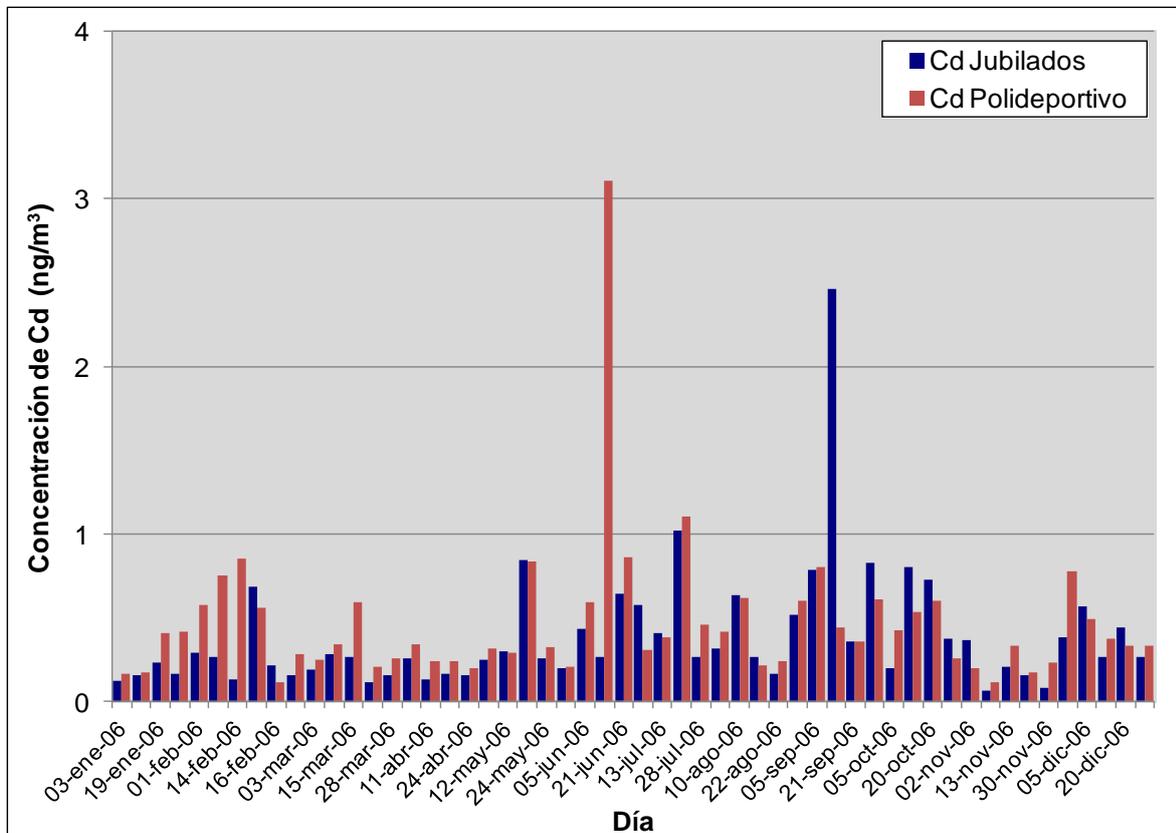


Figura 5.32. Concentraciones de cadmio en el año 2006.

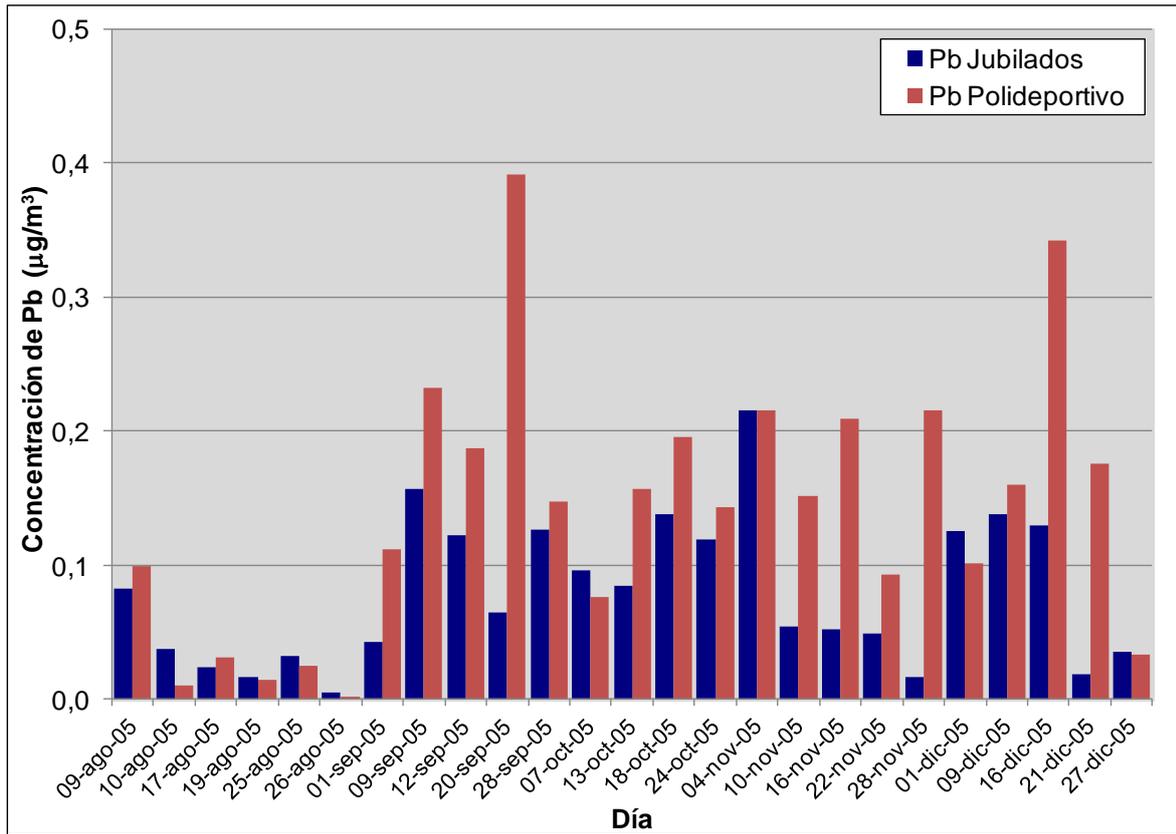


Figura 5.33. Concentraciones de plomo de agosto a diciembre del año 2005.

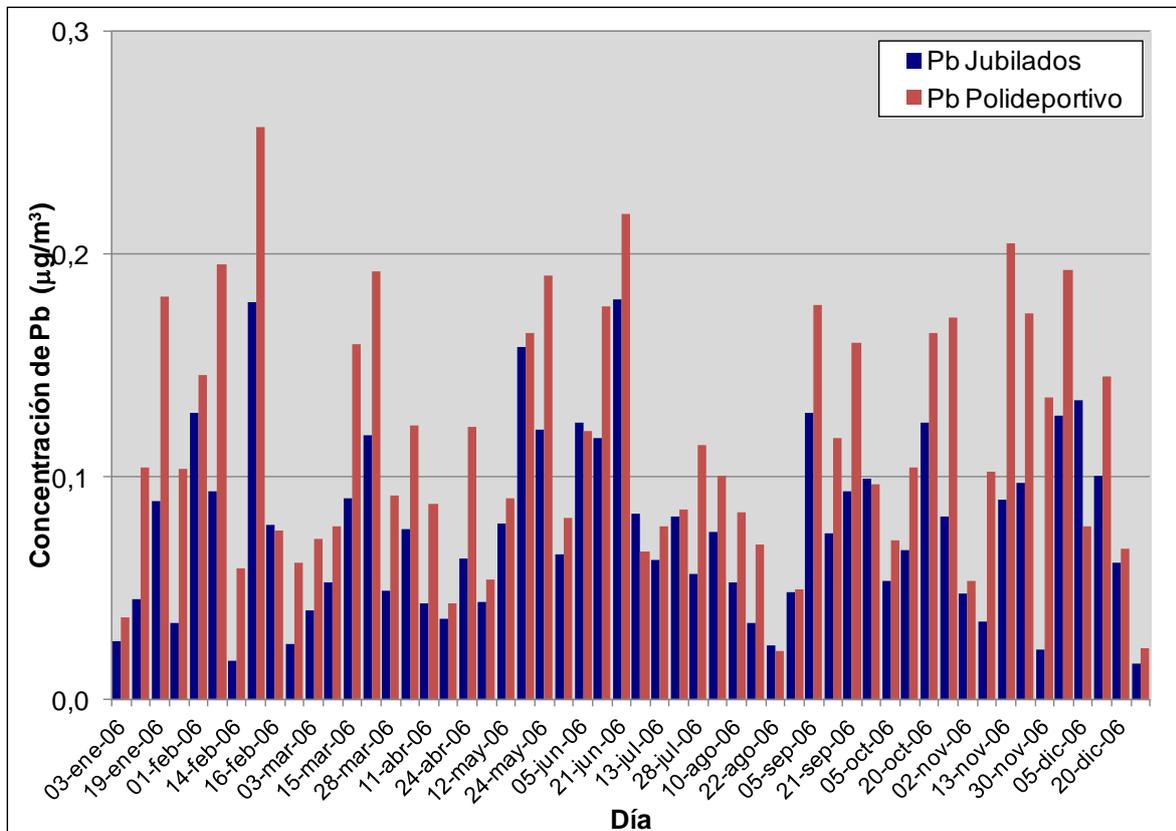


Figura 5.34. Concentraciones de plomo en el año 2006.

En las figuras 5.29, 5.30., 5.33. y 5.34. se observa que las concentraciones de níquel y de arsénico obtenidas superan puntualmente el valor límite en ambos puntos de muestreo. El níquel se utiliza en la producción de determinados pigmentos cerámicos, por lo que la presencia de picos puntuales en la concentración de dicho elemento puede indicar que se están fabricando o utilizando pigmentos que contienen níquel el día analizado o los días anteriores. En el caso del arsénico, (ver Figura III.3. y Figura III.4. del ANEXO III) se comprueba que la mayor parte de las superaciones se producen en los primeros meses del muestreo y que la línea de tendencia es decreciente en el tiempo. Ello indica la reducción de la emisión de arsénico por parte de las industrias, bien por un cambio en las materias primas o bien por la mejora de los sistemas de depuración de las emisiones (Querol et al., 2007), ya que el arsénico aparece principalmente como impureza en los minerales de boro (colemanita y ulexita) utilizados en la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos (Arslan et al., 1999; Celades et al., 2011; Esteve et al., 1997; Esteve and Ramos, 1998; Minguillon et al., 2009).

Las concentraciones de cadmio solamente superan el valor límite en una ocasión en el punto industrial (Figura III.6. del ANEXO III). El cadmio se utiliza en la fabricación de algunos pigmentos cerámicos (Esteve and Ramos, 1998), por lo que las bajas concentraciones medidas indican que se utiliza puntualmente y/o en bajas proporciones. Finalmente, el plomo no supera el valor límite en ninguna ocasión, hecho que demuestra la tendencia de la industria cerámica a utilizar cada vez menores cantidades de plomo en la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos. En los últimos años los estudios realizados en la zona indican esta tendencia decreciente tanto para el arsénico como para el plomo, ya que en los años 2003 y 2004 las concentraciones medias de As fueron de 10,3 y 5,3 ng/m³, respectivamente y las concentraciones de Pb en dichos años fueron de 208 y 168 ng/m³. (Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC et al., 2008)

Por otro lado, se observa que las concentraciones de arsénico y de plomo medidas en los meses de agosto son inferiores a las medidas el resto del año, hecho que sugiere la relación entre las concentraciones de dichos elementos y la actividad industrial de la zona. Utilizando el paquete estadístico *Statgraphics Centurion versión XV* se han realizado las comparaciones entre las concentraciones de plomo y arsénico medidas en el mes de agosto y el resto del año con el objetivo de comprobar si estadísticamente las concentraciones del mes de agosto son inferiores. Realizando la comparación entre las 2 series de valores se pueden hacer las siguientes observaciones:

En el caso del arsénico, hay registrados un total de 88 valores de concentración en el punto de muestreo de Alcora Urbana, de los cuales ocho valores corresponden al mes de agosto y oscilan entre un mínimo de $0,6 \text{ ng/m}^3$ y un máximo de $2,9 \text{ ng/m}^3$, con un valor medio de $1,55 \text{ ng/m}^3$. Los valores correspondientes al resto del año oscilan entre $0,4 \text{ ng/m}^3$ y $6,6 \text{ ng/m}^3$, con un valor medio de $2,07 \text{ ng/m}^3$.

En el punto de muestreo de Alcora Industrial hay registrados un total de 90 valores de concentración para el arsénico. Ocho de dichos valores corresponden al mes de agosto que oscilan entre un mínimo de $0,5 \text{ ng/m}^3$ y un máximo de $2,8 \text{ ng/m}^3$, con un valor medio de $1,5 \text{ ng/m}^3$. Los valores correspondientes al resto del año oscilan entre $0,9 \text{ ng/m}^3$ y $12,5 \text{ ng/m}^3$, con un valor medio de $3,1 \text{ ng/m}^3$.

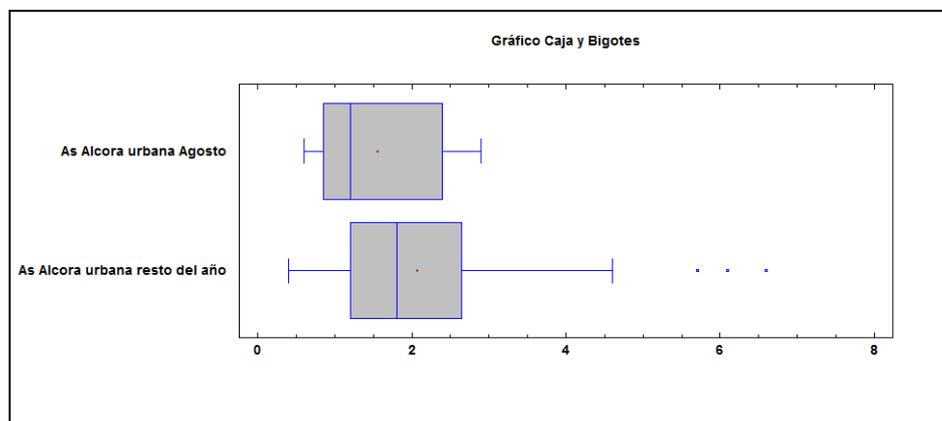


Figura 5.35. Comparación de las concentraciones de As medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Urbana.

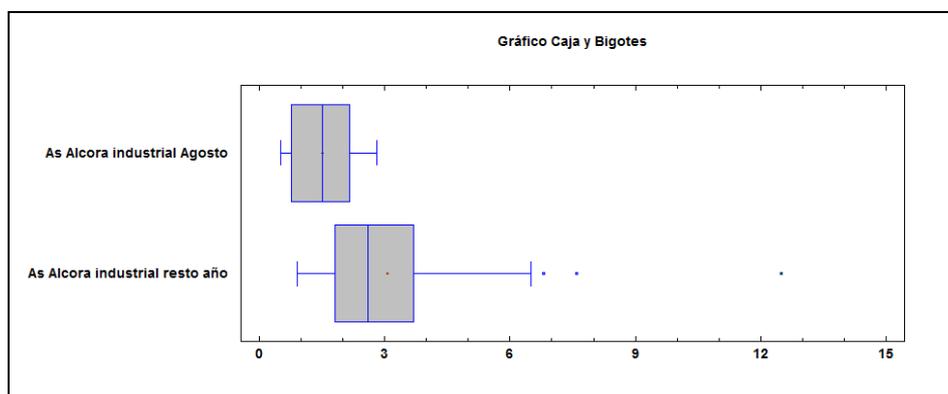


Figura 5.36. Comparación de las concentraciones de As medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Industrial.

Realizado el correspondiente análisis y conforme se puede ver en el diagrama Box-Whisker de las Figuras 5.35. y 5.36. se aprecia que los valores medidos en el mes de agosto son inferiores a los medidos el resto del año en ambos puntos de muestreo, aunque en el caso del punto urbano, los resultados de la *prueba-t* muestran que no hay diferencia significativa entre las medias de las dos muestras de datos, debido a la gran dispersión de los valores medidos durante todo el año. En caso del punto industrial, los resultados de la *prueba-t* muestran que hay una diferencia significativa entre las medias de las dos muestras de datos, con un nivel de confianza del 95,0% y por tanto se puede afirmar que en el mes de agosto la concentración de arsénico es inferior a la del resto del año, por lo que se confirma la relación entre la concentraciones de arsénico y la actividad industrial de la zona.

En lo que se refiere al plomo, en el punto de muestreo de Alcora Urbana hay registrados un total de 92 valores de concentración. Doce de dichos valores corresponden al mes de agosto que oscilan entre un mínimo de $0,006 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y un máximo de $0,090 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con un valor medio de $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los valores correspondientes al resto del año oscilan entre $0,011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0,216 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con un valor medio de $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En el punto de Alcora Industrial hay registrados un total de 93 valores de concentración para el plomo. Once de dichos valores corresponden al mes de agosto que oscilan entre un mínimo de $0,002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y un máximo de $0,101 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con un valor medio de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los valores correspondientes al resto del año oscilan entre $0,023 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0,392 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con un valor medio de $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

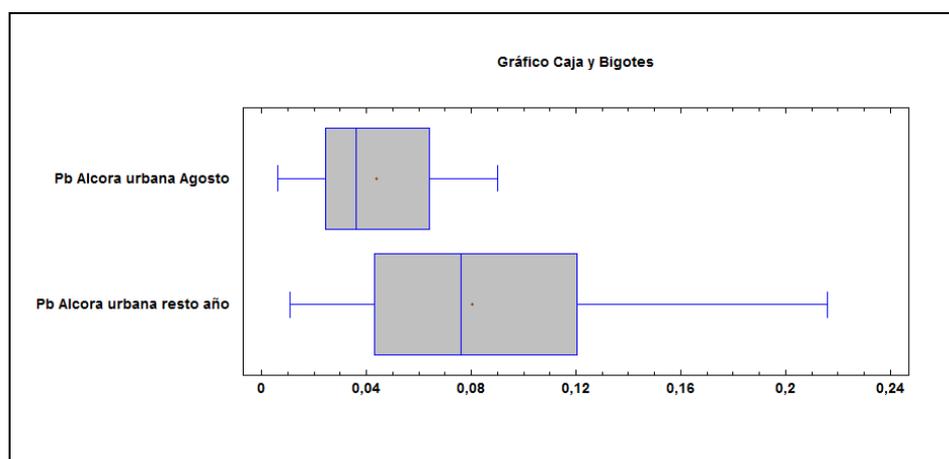


Figura 5.37. Comparación de las concentraciones de Pb medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Urbana.

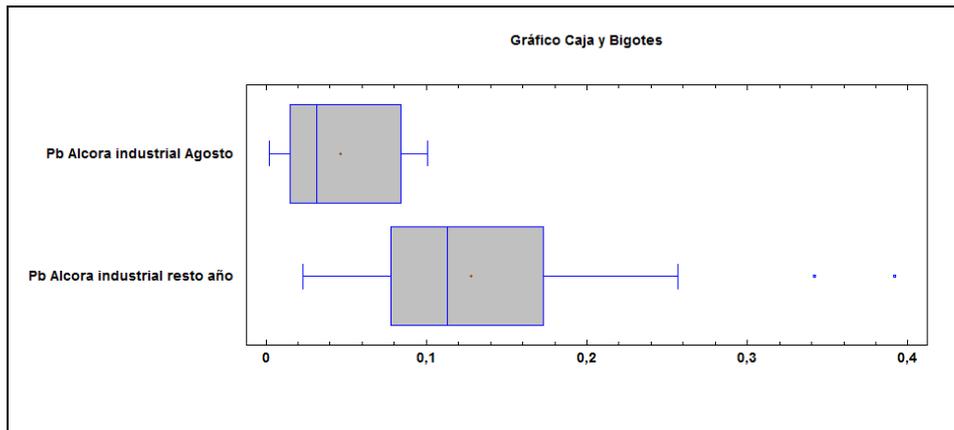


Figura 5.38. Comparación de las concentraciones de Pb medidas en el mes de agosto y el resto del año en el punto de muestreo Alcora Industrial.

En el diagrama Box-Whisker de las figuras Figuras 5.37. y 5.38. se aprecia que los valores medidos en el mes de agosto, igual que en el caso del arsénico, son inferiores a los medidos el resto del año. En este caso los resultados de la prueba-t muestran que hay una diferencia significativa entre las medias de las dos muestras de datos, tanto en el punto urbano como en el industrial y por tanto se demuestra que en el mes de agosto la concentración de plomo es inferior a la del resto del año, por lo que se confirma de nuevo la relación entre la concentraciones de plomo y la actividad industrial de la zona.

En las tablas 5.8. y 5.9. se resumen los valores medios, máximos y mínimos de concentración en el punto de muestreo urbano y en el punto industrial.

Tabla 5.8. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de los metales analizados en el punto de Alcora Urbana.

Elemento	Concentración mínima (ng/m ³)	Concentración máxima (ng/m ³)	Concentración media anual 2005 (ng/m ³)	Concentración media anual 2006 (ng/m ³)	Concentración límite anual (ng/m ³)
Ni	1,5	39,4	6,9	5,5	20
As	0,4	6,6	2,6	1,8	6
Cd	0,1	2,5	0,5	0,4	5
Pb	5,7	215,8	74,0	76,6	500

Tabla 5.9. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de los metales analizados en el punto de Alcora Industrial.

Elemento	Concentración mínima (ng/m ³)	Concentración máxima (ng/m ³)	Concentración media anual 2005 (ng/m ³)	Concentración media anual 2006 (ng/m ³)	Concentración límite anual (ng/m ³)
Ni	1,6	66,0	8,4	9,6	20
As	0,5	12,5	4,1	2,4	6
Cd	0,1	5,1	1,0	0,5	5
Pb	1,8	392,0	132,0	110,8	500

Los valores de concentración medios y los valores máximos obtenidos en el punto de muestreo industrial son mayores que los medidos en el punto urbano para todos los elementos analizados. Con el valor mínimo sucede lo mismo excepto en el caso del plomo, en el que la concentración mínima medida es menor en el punto industrial.

La concentración media de los elementos analizados no supera el valor límite anual en ningún caso. Además se comprueba que los valores obtenidos en el año 2006 son inferiores a los medidos en el 2005, a excepción del níquel del punto industrial y del plomo en el punto urbano, aunque en este último caso, el valor es muy similar y se puede considerar que la concentración se ha mantenido estable.

5.2.1.2. Concentración de plomo medida por FRX

La concentración de plomo se midió también por Fluorescencia de Rayos X (FRX). Al tratarse de un ensayo no destructivo se pretende comprobar la validez de este método de medida comparándolo con el método de referencia (ICP-MS) y establecer de este modo su idoneidad como método de análisis de las partículas PM10 en inmisión. El calibrado del equipo es especial para el tipo de muestra que se pretende analizar, ya que la morfología de los filtros y las características de las partículas en suspensión hace que no sean válidos los calibrados habituales en los que la matriz sería muy distinta a la que tenemos en las muestras ambientales. En las muestras ambientales tenemos una matriz compleja formada, no solamente por los analitos de nuestro interés, sino también por una multitud de compuestos que hacen prácticamente imposible su reproducción como matriz. Por ello se realizaron una serie de análisis semi-cuantitativos con filtros de la misma tipología y con el mismo tipo de partículas. Estos filtros fueron analizados posteriormente con ICP y a partir de los datos obtenidos se calibró el equipo. Inicialmente se pretendían analizar los elementos Pb, As, Cd y

Ni, pero debido a las bajas concentraciones de los tres últimos, solamente se obtuvo una recta de calibrado satisfactoria para el plomo (ANEXO IV).

En las figuras 5.39. y 5.40. se presentan las concentraciones medidas. Se analizó un total de 100 muestras del punto de Alcora Urbana y 92 muestras del punto de muestreo Alcora Industrial.

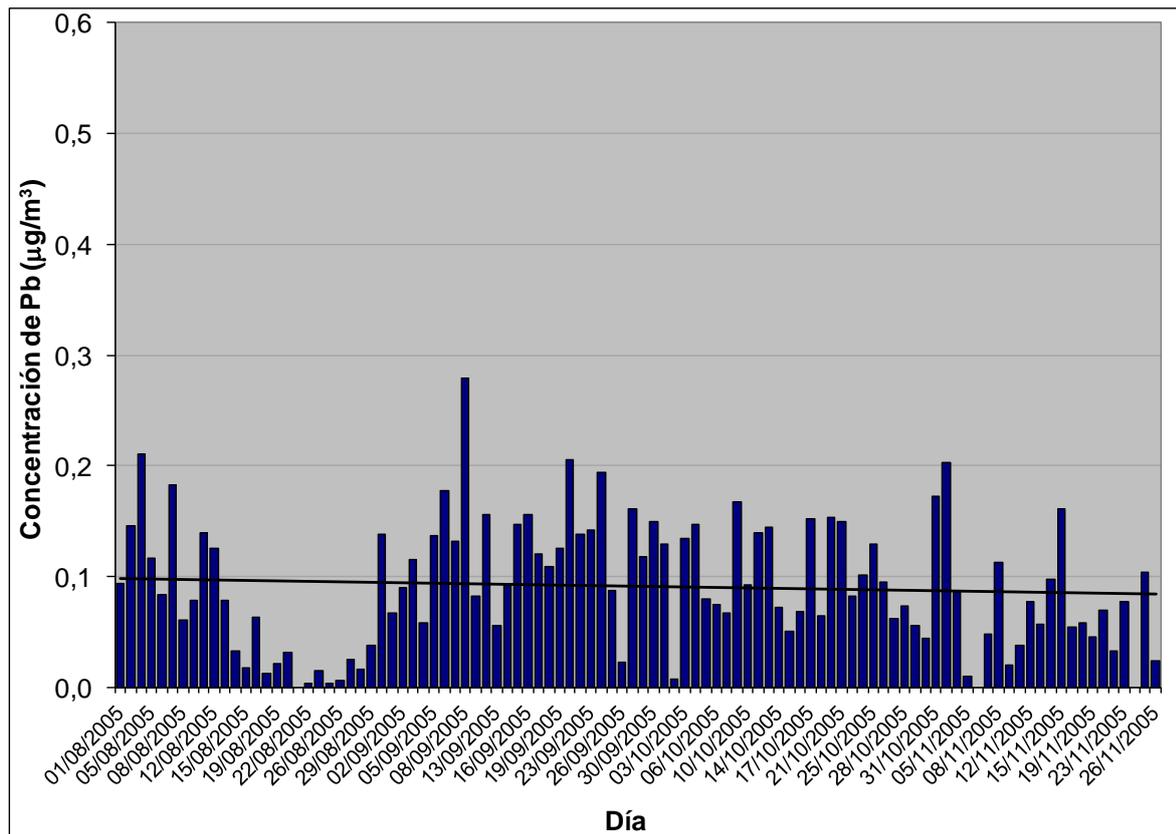


Figura 5.39. Concentraciones de plomo medidas con FRX en el punto de Alcora Urbana.

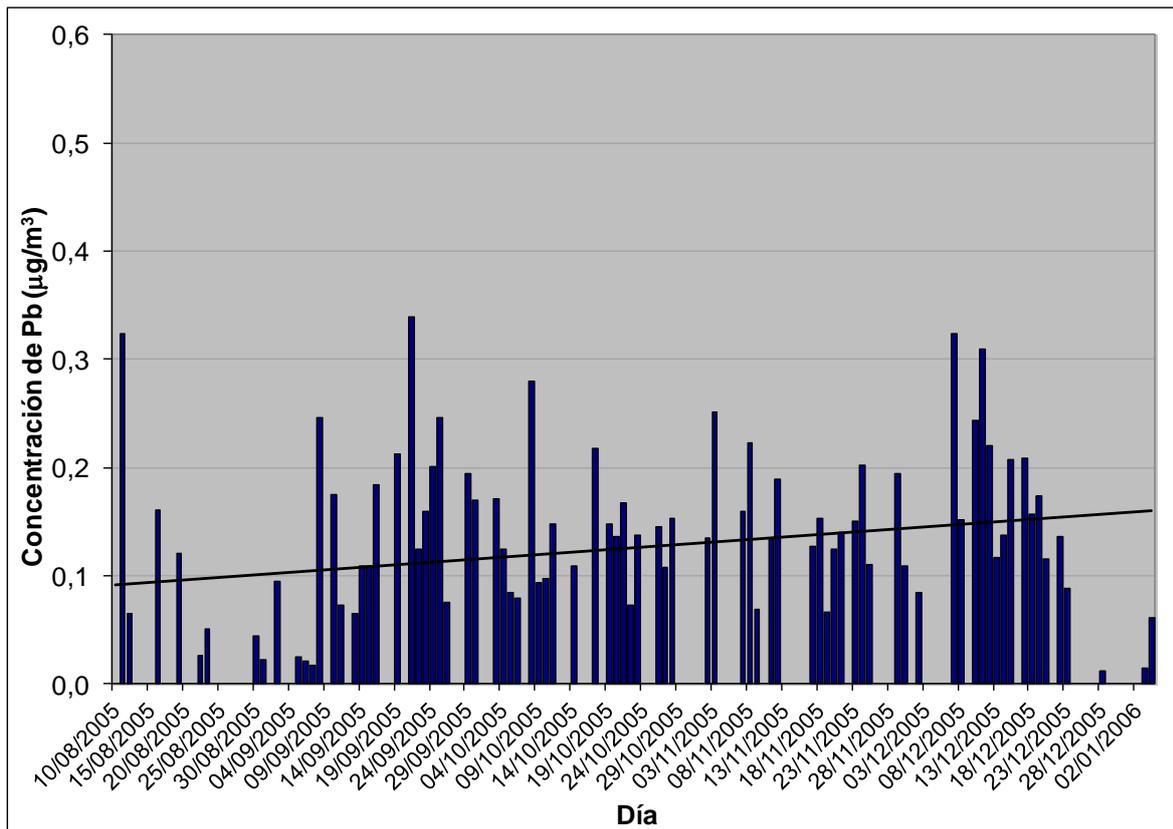


Figura 5.40. Concentraciones de plomo medidas con FRX en el punto de Alcora Industrial.

Los valores de concentración mostrados como $0,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ son valores que se encuentran por debajo del límite de detección, es decir, por debajo de $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En estas figuras se comprueba de nuevo que las concentraciones de plomo en el mes de agosto son inferiores a las del resto del año.

Tabla 5.10. Valores máximos, mínimos y medios de concentración de plomo analizados por FRX.

Punto de muestreo	Concentración mínima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración media anual 2005 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración límite anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Urbano	< 0,01	0,34	0,09	0,5
Industrial	< 0,01	0,28	0,12	0,5

Se debe tener en cuenta que para el análisis por FRX se ha utilizado una cantidad de muestras mucho mayor que para los análisis por ICP, ya que el análisis por FRX no requiere preparación de la muestra y se trata de un análisis no destructivo. Por ello los valores obtenidos difieren de los valores de las tablas 5.8. y 5.9. Sin embargo, los valores son del

mismo orden, ya que el valor medio para el año 2005 en el punto industrial es de $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y el del punto urbano de $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y por tanto, se comprueba la validez de las medidas.

5.2.1.3. Concentración de arsénico medida por ICP en partículas sedimentables

Las partículas sedimentables tienen tiempos de residencia en la atmósfera bajos y sedimentan con facilidad, pasando así a formar parte del suelo. De este modo, los elementos que forman estas partículas pueden llegar a contaminar el agua. Es por ello que es interesante el análisis de la concentración de arsénico presente en las partículas sedimentables, principalmente en la fracción soluble.

Los resultados de los análisis realizados se muestran en las figuras 5.41. y 5.42.

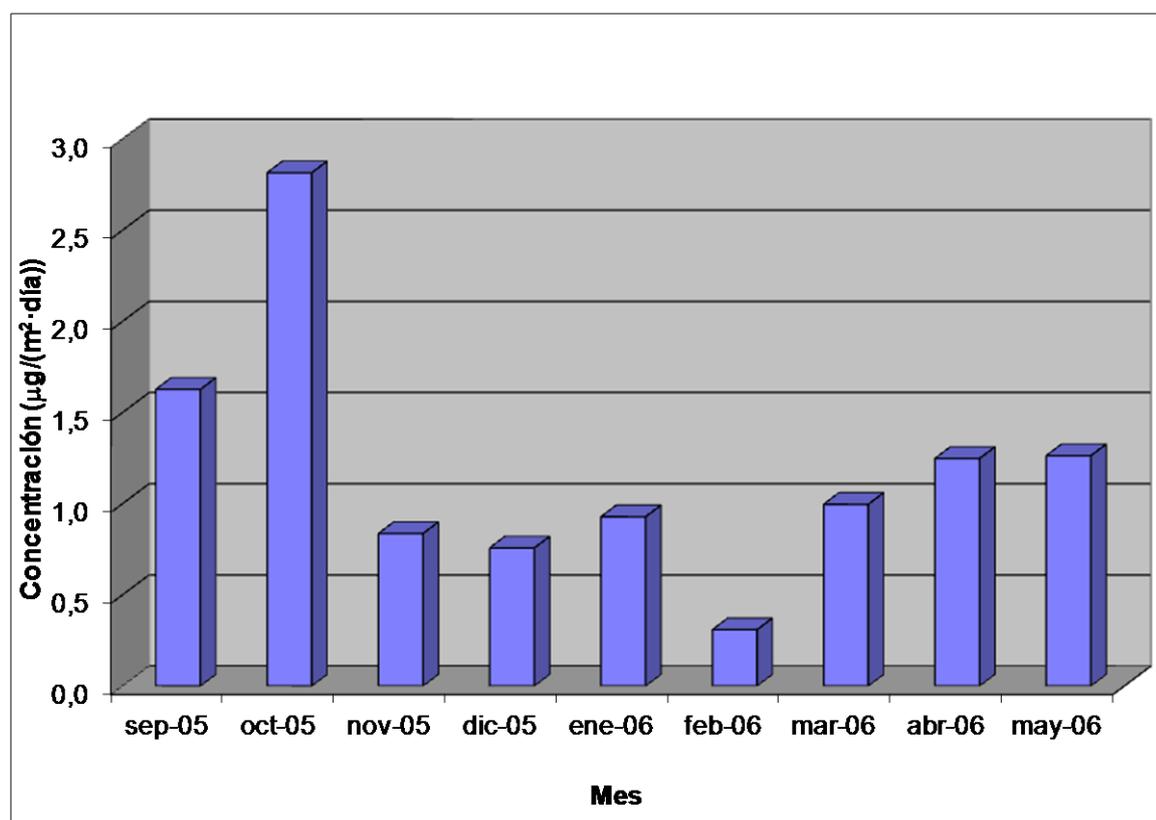


Figura 5.41. Concentraciones de arsénico en las partículas sedimentables.

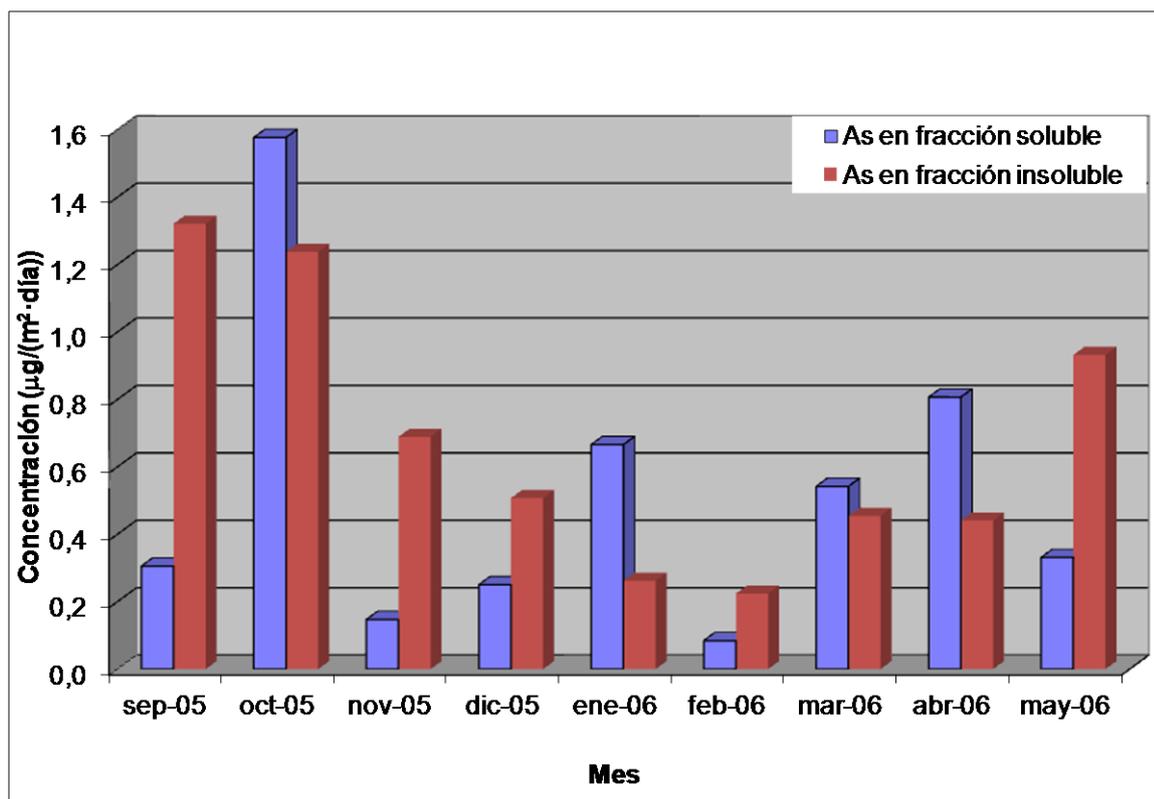


Figura 5.42. Concentraciones de arsénico en las fracciones soluble e insoluble de las partículas sedimentables.

En la figura 5.42. se observa que el arsénico presente en las partículas sedimentables no presenta un patrón definido en cuanto a la solubilidad, ya que en ocasiones es mayoritario en la fracción soluble y en otras en la fracción insoluble. El arsénico como elemento es insoluble en agua, pero cuando forma compuestos puede ser soluble, como es el caso del trióxido de arsénico, compuesto de solubilidad moderada (1,2 - 3,7 g/100mL a 20°C) o el pentóxido de arsénico, con mayor solubilidad (150g/100 mL a 16°C). (ficha de Seguridad, INSHT). Como ya se ha mencionado, en la industria cerámica el arsénico aparece mayoritariamente como impureza en los minerales de boro (ulexita y colemanita) utilizados como fundente en la producción de fritas (Arslan et al., 1999; Celades et al., 2011; Esteve et al., 1997; Esteve and Ramos, 1998; Minguillon et al., 1999). En dichos minerales el arsénico se encuentra en forma de ambos óxidos (trióxido y pentóxido) (Vickery et al., 1998), de modo que ambas fracciones (soluble e insoluble) pueden proceder de la industria cerámica.

En la figura 5.43. se presenta el porcentaje de arsénico presente en las partículas sedimentables y en las PM10 de ambas ubicaciones estudiadas. En ella se comprueba que el porcentaje de arsénico presente en las partículas sedimentables siempre es menor que el

arsénico presente en las partículas PM10 y casi siempre es mayor en el punto industrial que en el punto urbano.

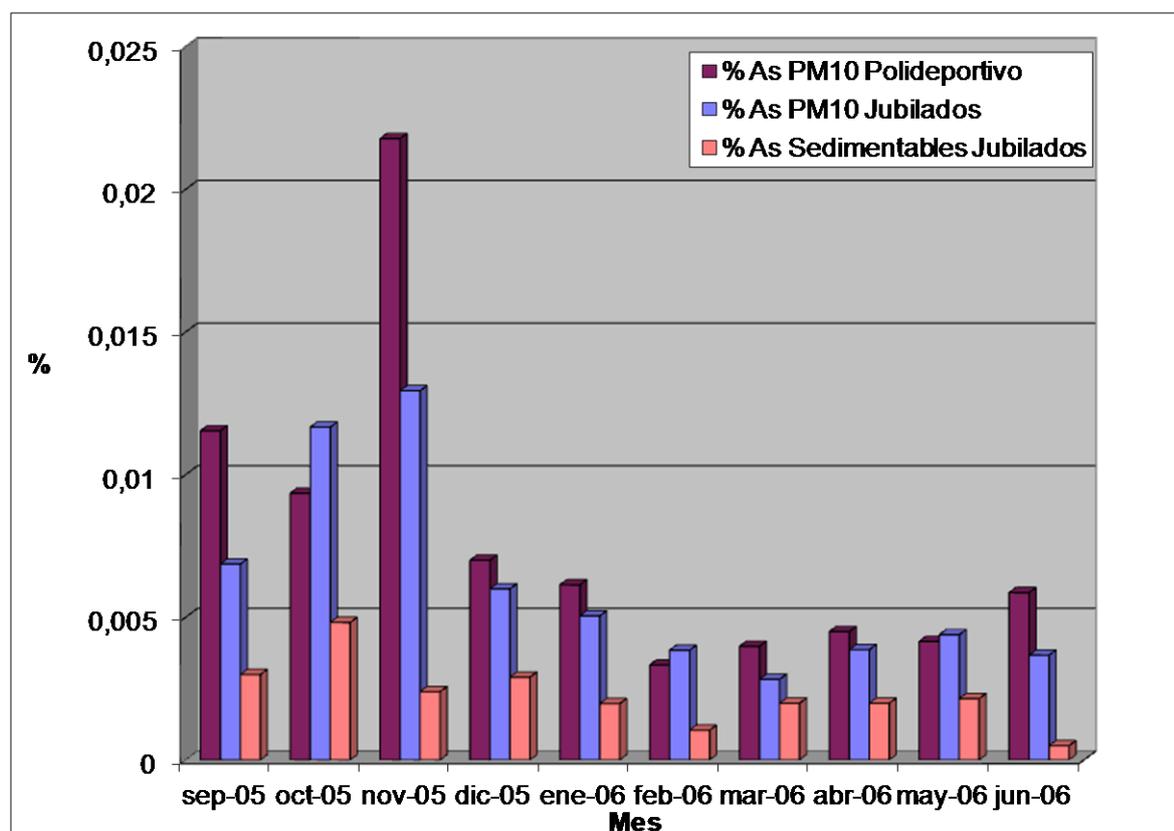


Figura 5.43. Porcentaje medio de arsénico en las partículas.

Los valores medios de los porcentajes de arsénico medidos en las partículas PM10 de los puntos de muestreo industrial y urbano y en las partículas sedimentables son de 0,0075%, 0,0059% y 0,0025% respectivamente. Los valores medios de arsénico en la corteza terrestre se encuentran comprendidos entre 1,5 y 5,0 mg/kg (Abernathy et al., 2003), por lo que las partículas recogidas en los puntos de muestreo se encuentran enriquecidas en arsénico, pues los valores medios obtenidos están entre 75 mg/kg y 25mg/kg.

5.2.2. Universitat Jaume I

A continuación se presentan las concentraciones de cada uno de los elementos analizados por ICP-MS en las partículas captadas en cada una de las etapas del impactador de cascada ubicado en el campus universitario de Riu Sec, en la Universitat Jaume I.

Para realizar el análisis se seleccionan muestras al azar y se toma una parte de las partículas recogidas. En los casos en que la cantidad de partículas es muy baja, no se realizó el análisis por el elevado error que tendría asociado. Por ello en algunas muestras no aparece el análisis de la etapa 1, es decir, la etapa de mayor tamaño, pues es la etapa que menor concentración de partículas recoge. En total se analizaron ocho muestras de las catorce disponibles. La etapa 1 solamente se analizó en dos de las muestras.

En las siguientes figuras se han representado las concentraciones de los elementos analizados en cada una de las etapas en función del diámetro medio de corte de la etapa correspondiente.

En todas las gráficas se observa que, como norma general, las concentraciones de los elementos analizados son mayores en la etapa de menor tamaño. Ello es debido a que esta etapa es la que mayor concentración de partículas presenta en todos los casos.

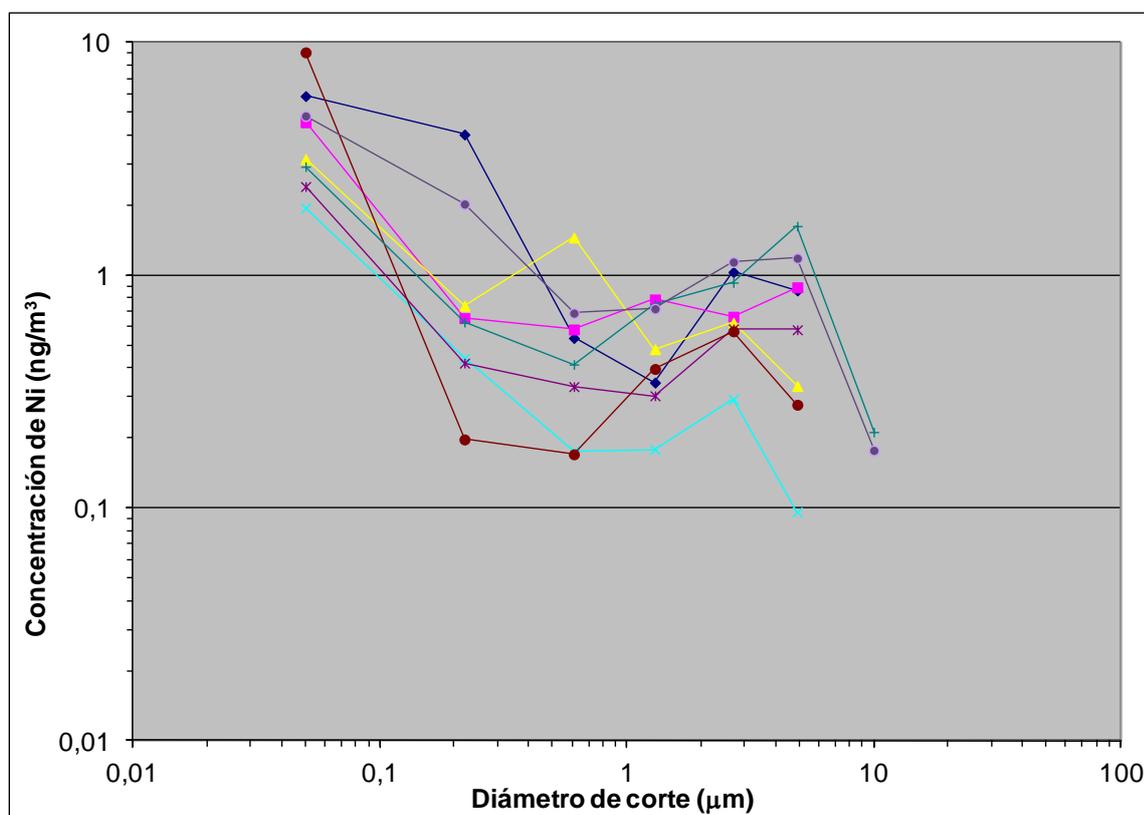


Figura 5.44. Concentraciones de níquel medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.

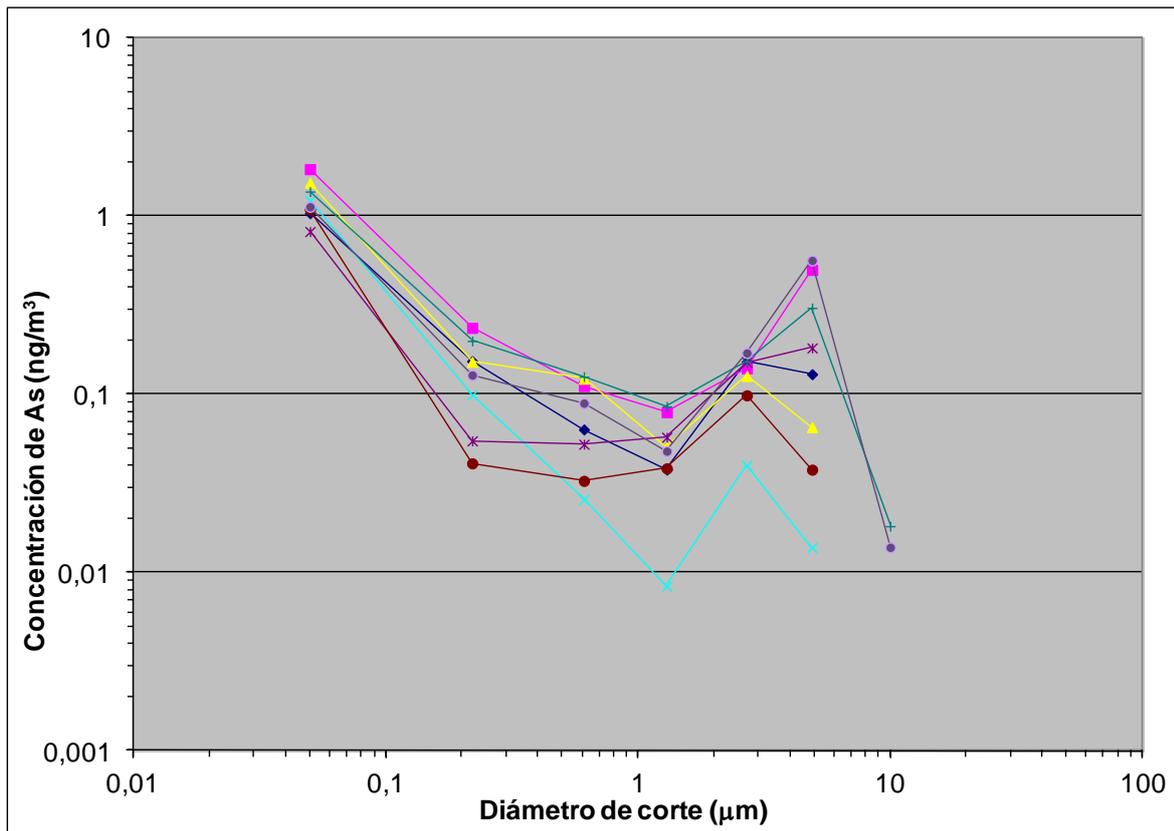


Figura 5.45. Concentraciones de arsénico medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.

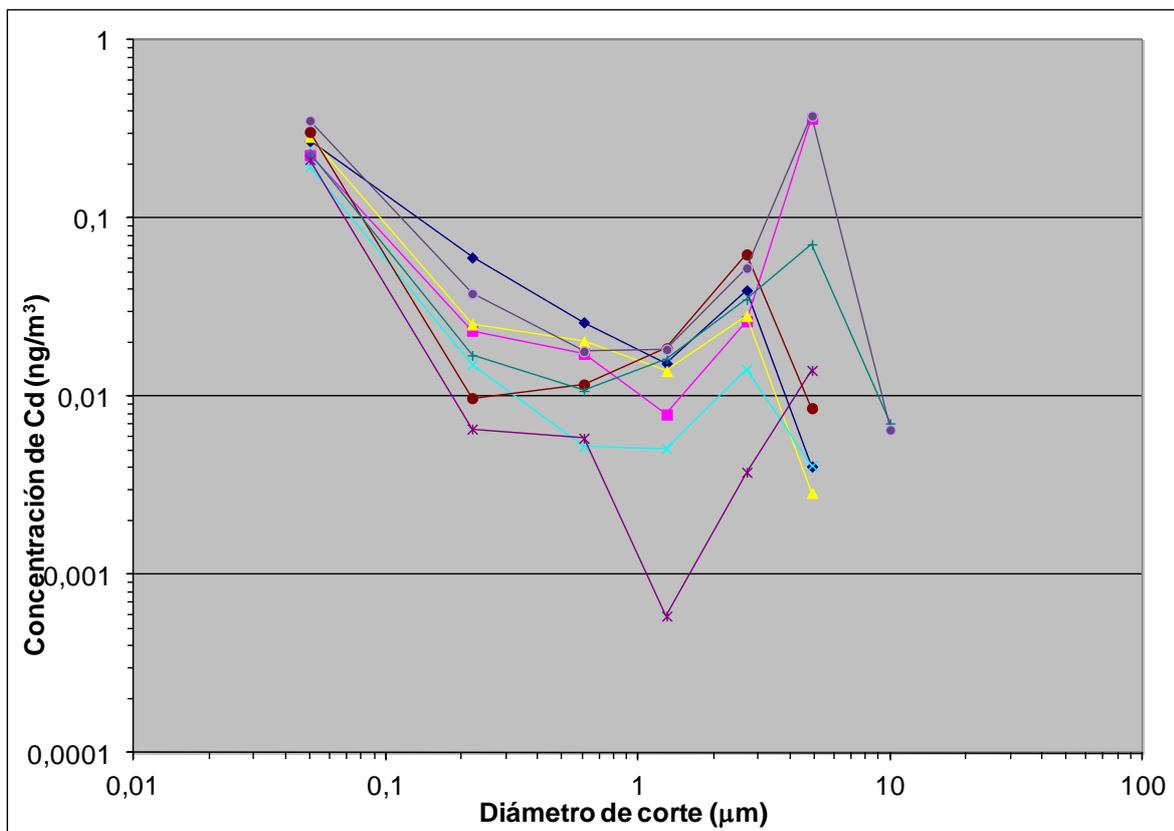


Figura 5.46. Concentraciones de cadmio medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.

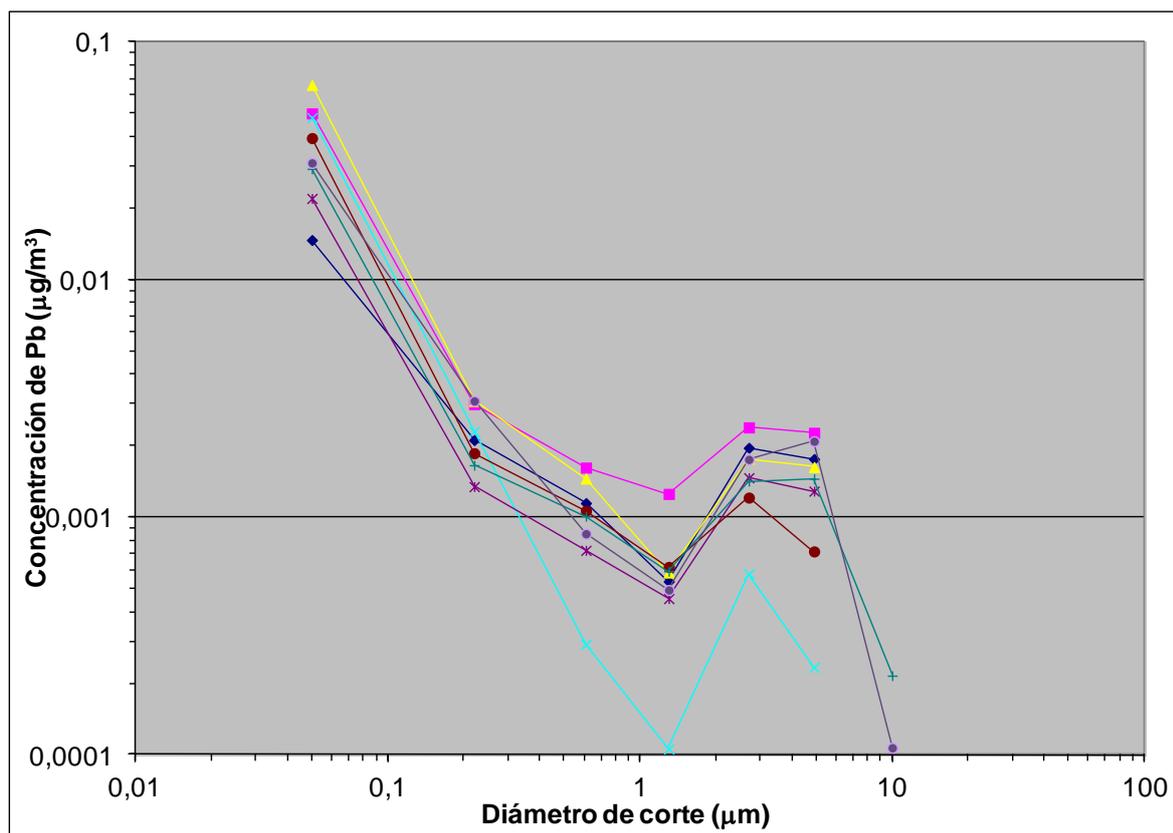


Figura 5.47. Concentraciones de plomo medidas en la UJI en cada una de las etapas del IC.

Los valores de concentración del plomo (Figura 5.47.) presentan una tendencia muy similar a los valores de concentración total de partículas (Figura 5.25.), en los que la etapa que presenta mayor cantidad de partículas recogidas es la etapa final, que corresponde partículas menores de $0,11 \mu\text{m}$ y las siguientes etapas con mayor concentración de partículas son las etapas 2 y 3, es decir, las partículas comprendidas entre 2 y $7,45 \mu\text{m}$. Sin embargo las etapas 4 y 5 presentan tendencias invertidas, ya que la concentración de partículas de la etapa 4 (con diámetro de corte $1,3 \mu\text{m}$) suele ser mayor que la de la etapa 5 (con diámetro de corte $0,61 \mu\text{m}$) y en el caso del plomo sucede lo contrario en todas las muestras analizadas, es decir, la concentración de plomo es mayor en la etapa 5 que en la etapa 4.

Las concentraciones de arsénico y cadmio también presentan dos máximos de concentración, pero en este caso los resultados obtenidos no siguen tendencias tan similares. En algunas muestras aparecen picos de concentración en la etapa 2 (entre $3,2$ y $7,45 \mu\text{m}$), que en el caso del cadmio, llegan a superar el valor de concentración obtenido en la etapa de menor tamaño.

Las concentraciones de níquel (Figura 5.44.) también presentan los mismos máximos de concentración pero las diferentes semanas de muestreo no presentan tendencias tan similares como el resto de elementos.

En las tablas 5.11., 5.12., 5.13. y 5.14. se resumen los valores medios, máximos y mínimos de concentración de los elementos analizado en cada una de las etapas.

Tabla 5.11. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de níquel (ng/m^3) obtenidos en cada etapa.

Etapas	Concentración mínima (ng/m^3)	Concentración máxima (ng/m^3)	Concentración media (ng/m^3)
1	0,18	0,21	0,19
2	0,10	1,63	0,73
3	0,29	1,14	0,73
4	0,18	0,79	0,49
5	0,17	1,45	0,54
6	0,20	4,03	1,14
Filtro	1,95	9,08	4,35

Tabla 5.12. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de arsénico (ng/m^3) obtenidos en cada etapa.

Etapas	Concentración mínima (ng/m^3)	Concentración máxima (ng/m^3)	Concentración media (ng/m^3)
1	0,01	0,02	0,02
2	0,01	0,56	0,22
3	0,04	0,17	0,13
4	0,01	0,09	0,05
5	0,03	0,13	0,08
6	0,04	0,24	0,13
Filtro	0,82	1,84	1,26

Tabla 5.13. Valores mínimos, máximos y medios de concentración de cadmio (ng/m^3) obtenidos en cada etapa.

Etapa	Concentración mínima (ng/m^3)	Concentración máxima (ng/m^3)	Concentración media (ng/m^3)
1	0,01	0,01	0,01
2	< L.D.	0,38	0,11
3	< L.D.	0,06	0,03
4	< L.D.	0,02	0,01
5	0,01	0,03	0,01
6	0,01	0,06	0,02
Filtro	0,19	0,35	0,26

Tabla 5.14. Valores máximos, mínimos y medios de concentración de plomo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidos en cada etapa.

Etapa	Concentración mínima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0,0001	0,0002	0,0002
2	0,0002	0,0023	0,0014
3	0,0006	0,0024	0,0016
4	0,0001	0,0013	0,0006
5	0,0003	0,0016	0,0010
6	0,0013	0,0031	0,0023
Filtro	0,0147	0,0659	0,0375

Los valores obtenidos para la etapa 1 no deben considerarse como representativos, ya que, debido a la pequeña cantidad de muestra recogida en esta etapa, solamente se realizó el análisis en 2 de las muestras analizadas. Sin embargo, debido a las bajas concentraciones de partículas totales de esta etapa, los resultados de los análisis de cada uno de los elementos también deberían ser bajos, como se demuestra en las dos muestras analizadas. Por ello la ausencia de dichos análisis no modifica significativamente los resultados totales de concentración.

Los valores medios de concentración de cada uno de los elementos verifican las conclusiones obtenidas de las figuras 5.44. a 5.47. En todos los casos se obtienen los niveles de concentración más elevados en el filtro final, donde se recogen las partículas más finas.

Las concentraciones de níquel y de plomo son más elevadas en filtro final, seguido de las etapas 6, 2 y 3. Las concentraciones más bajas se obtienen en la etapa 1, seguida de la etapa 4.

Las concentraciones de arsénico y de cadmio son más elevadas en el filtro final, seguido de la etapa 2. En el caso del cadmio, el resto de etapas presentan concentraciones muy bajas y similares.

Respecto a la concentración media total (incluyendo todas las etapas) de los elementos analizados, en la tabla 5.15. se comprueba que no supera el valor límite anual para ninguno de los casos. Tampoco se supera el valor límite en periodos puntuales, ya que los valores máximos analizados siempre están por debajo de dicho valor límite.

Tabla 5.15. Valores máximos, mínimos y medios de concentración total de los metales analizados (ng/m^3) en las muestras del IC.

Elemento	Concentración mínima (ng/m^3)	Concentración máxima (ng/m^3)	Concentración media (ng/m^3)	Concentración límite anual (ng/m^3)
Ni	3,13	12,70	8,04	20
As	1,32	2,90	1,88	6
Cd	0,24	0,86	0,45	5
Pb	22,00	74,00	44,00	500

Aunque los valores de concentración media se encuentran por debajo de los límites establecidos por la legislación, el hecho de que las mayores concentraciones se encuentren en la etapa más fina es importante desde el punto de vista de la salud, ya que las partículas ultrafinas son las que penetran con mayor facilidad en los alveolos pulmonares y, por tanto, son las más perjudiciales.

En las siguientes figuras se representan los porcentajes de los elementos analizados en cada una de las etapas.

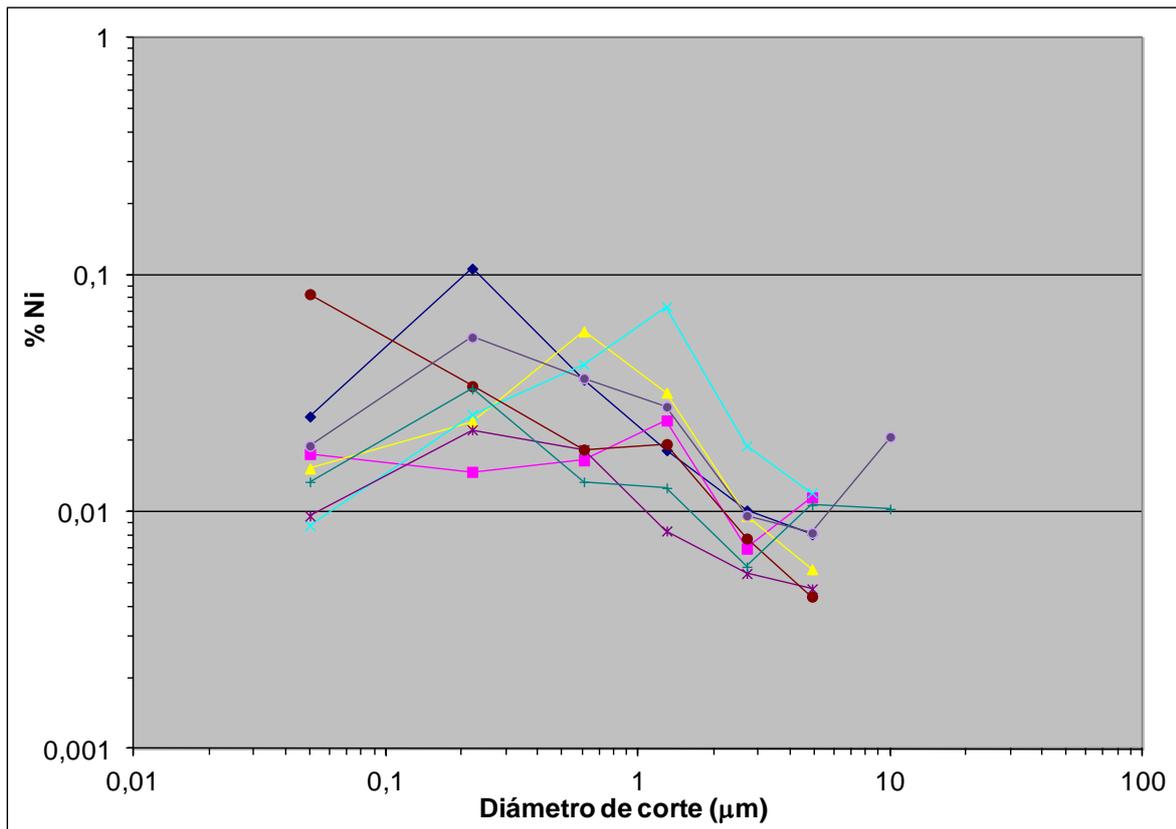


Figura 5.48. Porcentaje de níquel en cada una de las etapas del IC de la UJI.

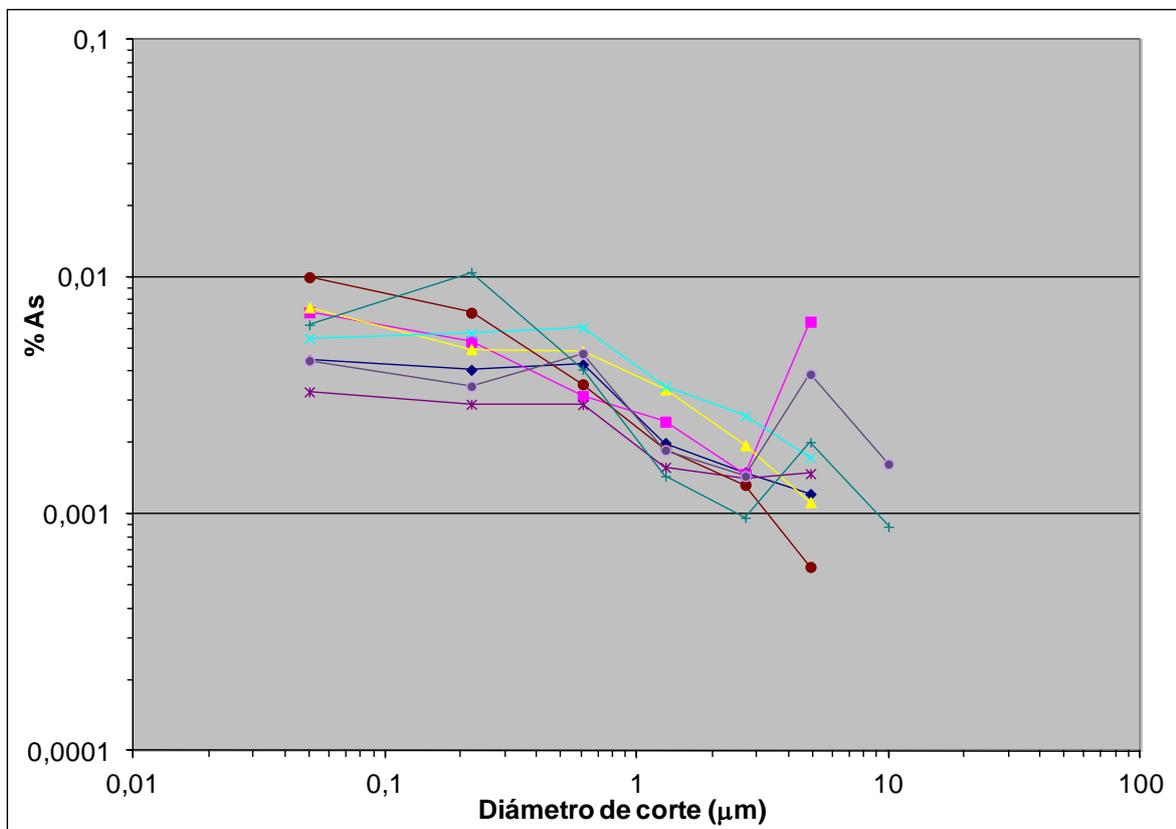


Figura 5.49. Porcentaje de arsénico en cada una de las etapas del IC de la UJI.

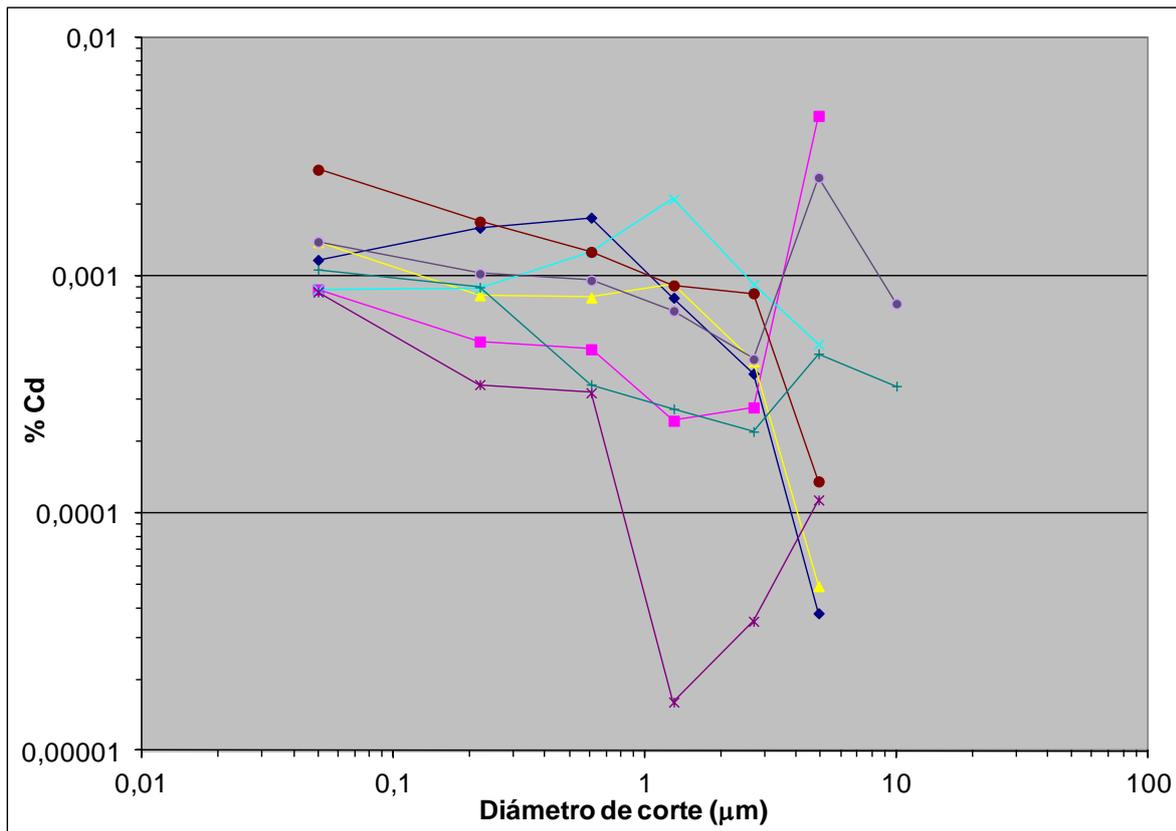


Figura 5.50. Porcentaje de cadmio en cada una de las etapas del IC de la UJI.

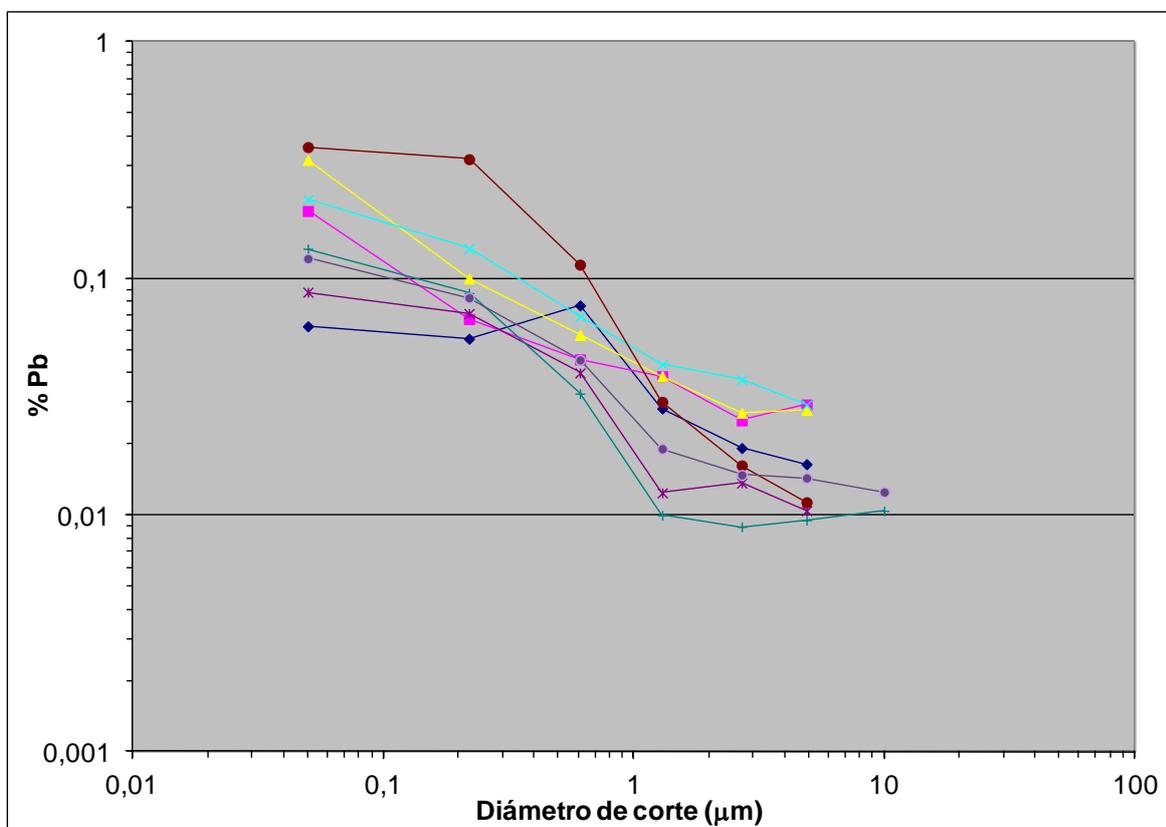


Figura 5.51. Porcentaje de plomo en cada una de las etapas del IC de la UJI.

Tabla 5.16. Porcentaje medio de níquel, arsénico, cadmio y plomo obtenido en cada etapa. Entre paréntesis se indica la desviación estándar de la medida.

Etapa	Níquel (%)	Arsénico (%)	Cadmio (%)	Plomo (%)
1	0,015 (0,007)	0,001 (0,001)	0,0006 (0,0003)	0,012 (0,001)
2	0,008 (0,003)	0,002 (0,002)	0,001 (0,002)	0,019 (0,009)
3	0,009 (0,004)	0,0016 (0,0005)	0,0004 (0,0003)	0,020 (0,009)
4	0,03 (0,02)	0,0022 (0,0008)	0,0007 (0,0006)	0,03 (0,01)
5	0,03 (0,02)	0,004 (0,001)	0,0009 (0,0005)	0,06 (0,03)
6	0,04 (0,03)	0,006 (0,002)	0,0010 (0,0005)	0,12 (0,07)
Filtro	0,02 (0,02)	0,006 (0,002)	0,0013 (0,0006)	0,2 (0,1)

Analizando las figuras 5.48. a 5.51. y la tabla 5.16. se comprueba que las tendencias seguidas por la concentración de los elementos no son tan semejantes a las de la concentración de partículas al expresar los resultados en términos de porcentaje.

En el caso del níquel, la fracción con mayor porcentaje de níquel es la etapa 6, que corresponde a tamaños de partícula comprendidos entre 0,12 y 0,41 μm . Es decir, la cantidad de níquel es mayor en el filtro final por ser esta etapa la que mayor cantidad de partículas presenta. Sin embargo, la proporción de níquel es mayor en la etapa anterior.

Los porcentajes de arsénico y cadmio son mayores en el filtro final, pero las etapas 6 y 5 también presentan proporciones elevadas de estos elementos. En ambos casos se produce una reducción progresiva de la proporción del elemento con el aumento del tamaño de partícula, hasta llegar a la etapa 2, en la cual se produce un pequeño aumento del porcentaje.

El porcentaje de plomo decrece con el aumento de tamaño de partícula, es decir, las partículas más finas presentan mayor proporción de plomo. En la figura 5.47. se observa que las tres etapas más finas presentan una proporción de plomo elevada en comparación con las tres etapas más gruesas.

Todo ello confirma el origen industrial y antrópico de las partículas recogidas, ya que, en el caso de que el níquel, el arsénico, el cadmio y el plomo procedieran de la resuspensión natural del suelo, la proporción sería mayor en las partículas gruesas y como se ha comprobado, los niveles de estos elementos son mayores en las fracciones más finas, tanto en términos de concentración como en términos de porcentaje.

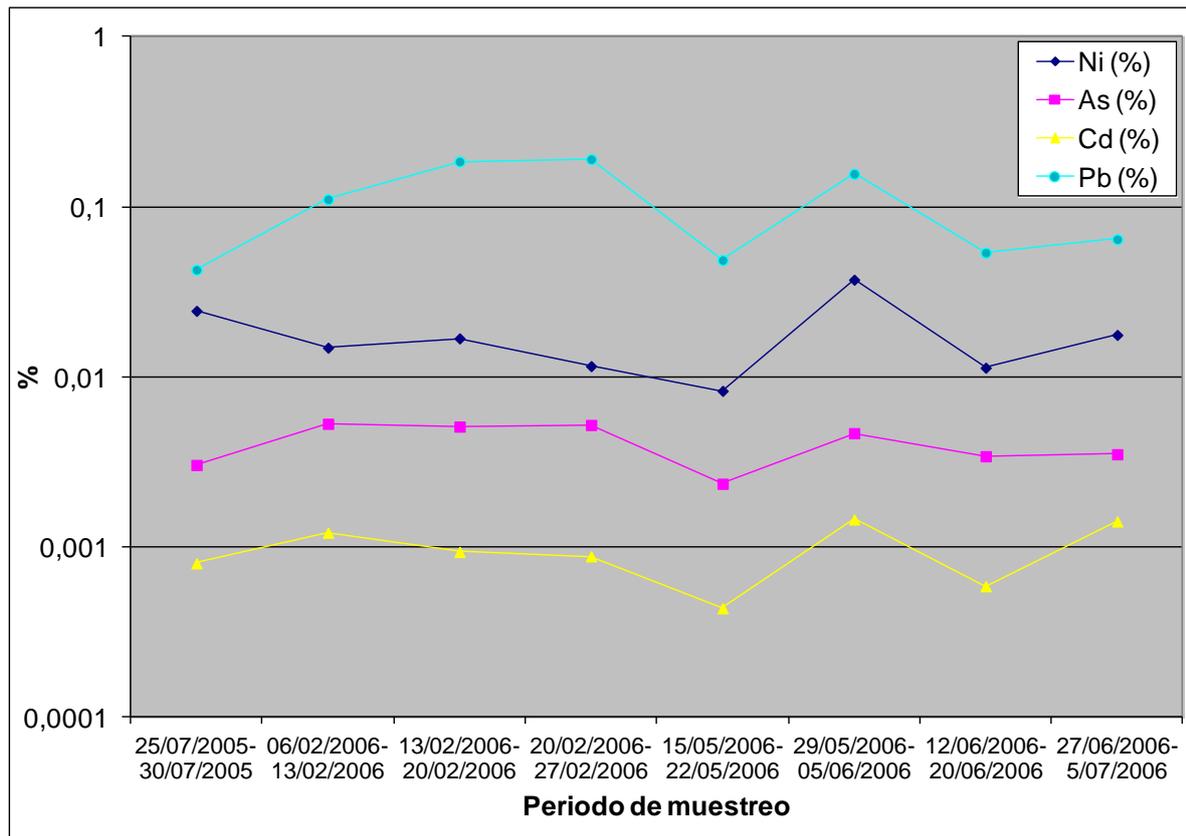


Figura 5.52. Porcentaje de Ni, As, Cd y Pb en función del periodo de muestreo en la UJI.

En la Figura 5.52. se observa que, como norma general, la evolución de los cuatro elementos analizados es semejante, principalmente en los cuatro últimos periodos de muestreo, en los porcentajes de los cuatro elementos siguen la misma tendencia.

5.2.3. Comparación L'Alcora y UJI

En la tabla 5.17. se resumen las concentraciones máximas, mínimas y medias de cada uno de los elementos analizados en los distintos puntos de muestreo. Debe tenerse en consideración que las concentraciones de PM10 medidas en L'Alcora corresponden a medidas diarias, mientras que las muestras del impactador de cascada son muestras semanales. Por ello en el punto de muestreo de la UJI se obtienen valores mínimos de concentración mucho mayores que en L'Alcora. Con los valores máximos sucede lo contrario, es decir, son mucho menores en la UJI que en L'Alcora. Al tratarse de muestras semanales los valores obtenidos son más próximos a los valores medios, pues se minimizan las variaciones puntuales que sí que se observan en las medidas diarias de L'Alcora.

Tabla 5.17. Valores máximos, mínimos y medios de concentración de los metales analizados en L'Alcora y en la UJI.

	Punto de muestreo	Ni	As	Cd	Pb
Concentración mínima (ng/m ³)	Alcora Urbana	1,5	0,4	0,1	6
	Alcora Industrial	1,6	0,5	0,1	2
	UJI	3,1	1,3	0,2	22
Concentración máxima (ng/m ³)	Alcora Urbana	39,4	6,6	2,5	216
	Alcora Industrial	66	12,5	5,1	392
	UJI	12,7	2,9	0,9	74
Concentración media (ng/m ³)	Alcora Urbana	6,0	2,0	0,4	76
	Alcora Industrial	9,2	2,9	0,6	118
	UJI	8,0	1,9	0,5	44
Concentración límite anual (ng/m ³)		20	6	5	500

La concentración media de los elementos analizados en la UJI siempre es menor que la obtenida en el punto industrial de L'Alcora. En el caso del punto urbano, las concentraciones medias de cadmio y níquel son mayores en la UJI, mientras que las concentraciones de arsénico y plomo son inferiores, principalmente esta última. Todo ello sugiere la procedencia industrial, principalmente de la industria cerámica, de los elementos analizados, principalmente el plomo, por ser este el elemento que mayor diferencia de concentración presenta en función de la cercanía a la zona cerámica.

5.3. Forma y composición de las partículas

Como se ha indicado en el punto 4.3., la microscopía electrónica de barrido permite determinar la morfología y la composición química de cada partícula.

En las figuras 5.53. y 5.54. se muestran fotografías de los filtros de fibra de cuarzo utilizados en los captadores ubicados en L'Alcora. Como se observa, el entramado propio del filtro dificulta el estudio de partículas individualizadas y por ello las siguientes figuras corresponden a algunas de las fotografías más representativas obtenidas a partir de diferentes muestras del impactador de cascada con sus respectivos microanálisis. En los análisis realizados no se ha tenido en cuenta el porcentaje de oxígeno ya que, en el caso de realizarlos de ese modo, el equipo calcula la composición de las partículas como porcentaje del óxido de cada elemento, falseando los resultados.

Se han utilizado electrones retrodispersados con el objetivo de localizar partículas de interés, ya que permiten la distinción de los elementos de mayor número atómico.

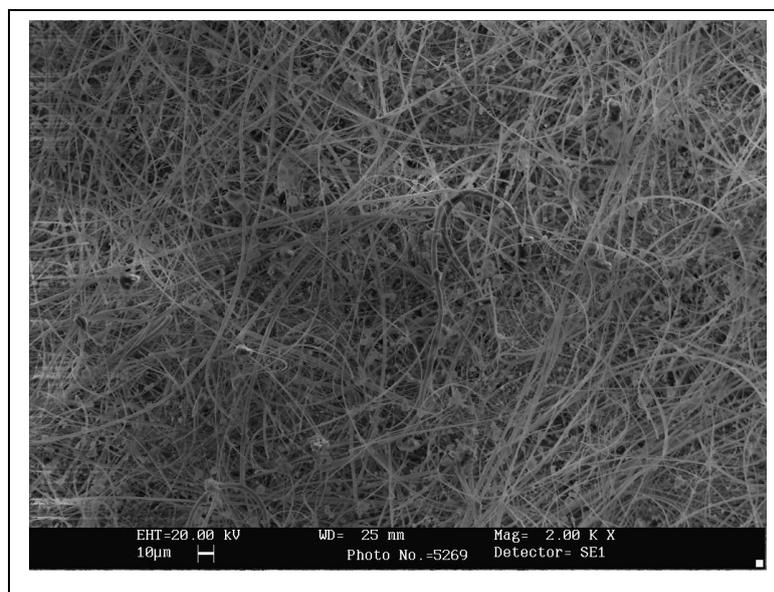


Figura 5.53. Fotografía general de un filtro de fibra de cuarzo realizada con electrones secundarios.

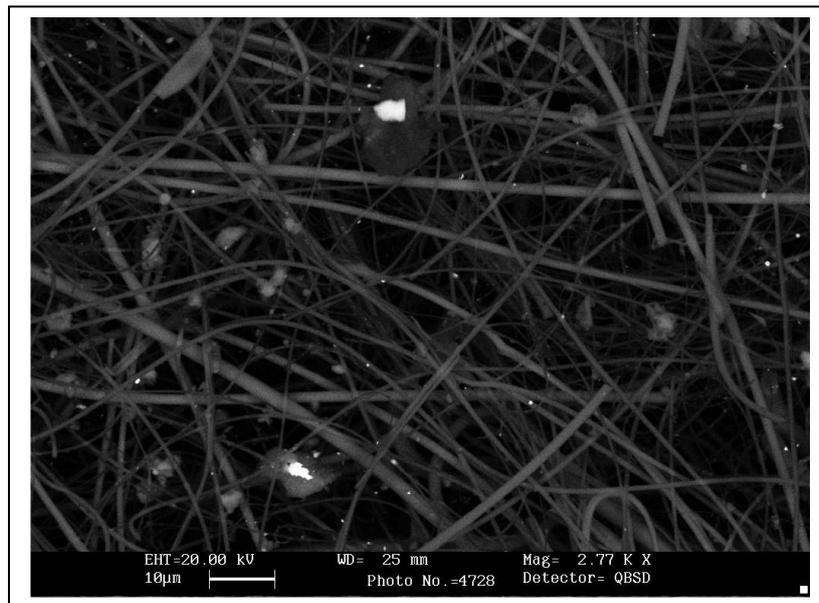


Figura 5.54. Fotografía general de un filtro de fibra de cuarzo realizada con electrones retrodispersados.

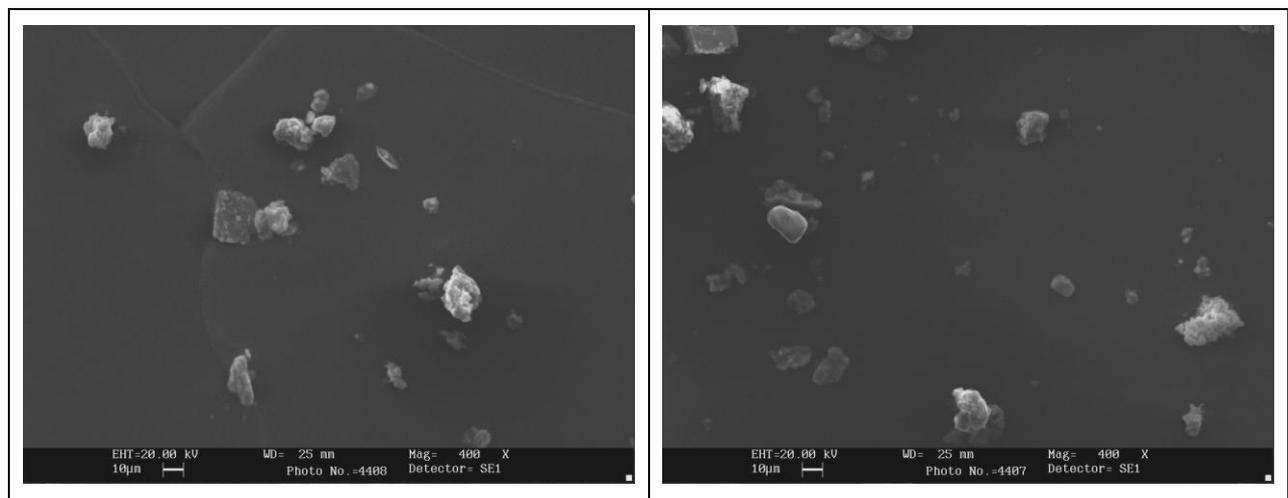


Figura 5.55. Fotografías generales de las partículas de la etapa 1 del IC realizadas con electrones secundarios.

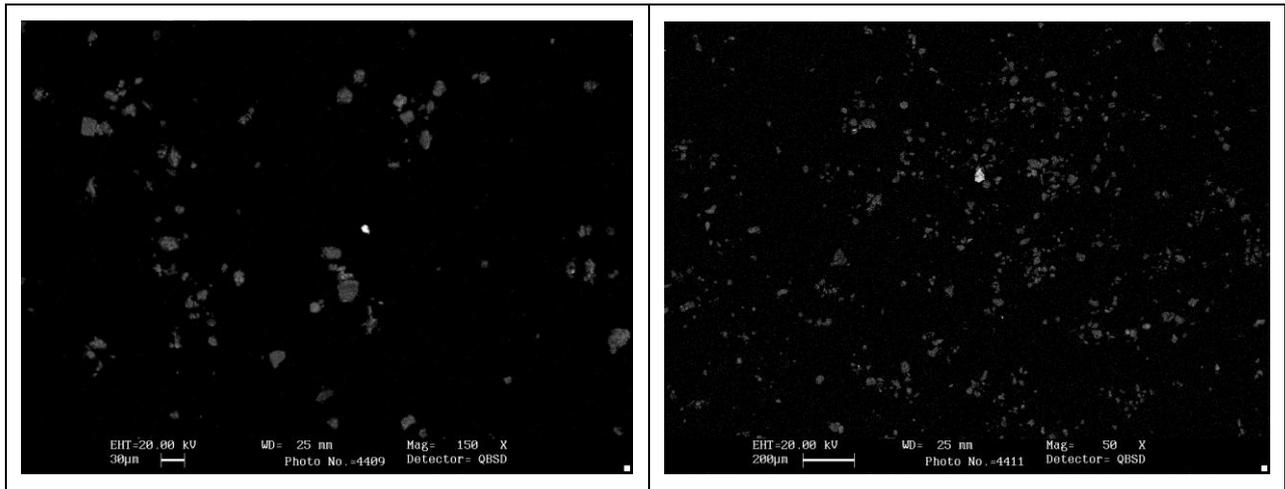


Figura 5.56. Fotografías generales de las partículas de la etapa 1 del IC realizadas con electrones retrodispersados.

Las figuras 5.55. a 5.59. muestran diferentes fotografías de las partículas recogidas en el impactador de cascada. En la figura 5.55. se observa que las partículas de la etapa 1 del impactador de cascada presentan un diámetro medio de 10 μm y, por tanto, se comprueba el buen funcionamiento del equipo en cuanto a la selección de tamaños. La figura 5.57. muestra dos fotografías de partículas procedentes de la etapa 5. En ella se observa que las partículas son más pequeñas, aunque algunas de ellas se encuentran agrupadas y aparentemente forman partículas mayores. Ello es debido al sistema de captación, ya que las partículas son retenidas en una superficie plana tras ser aspiradas, por lo las partículas de menor tamaño se agrupan sobre la superficie del impactador. En la figura 5.58. se observa que las partículas captadas en la etapa 6 han formado un gran aglomerado debido a su pequeño tamaño.

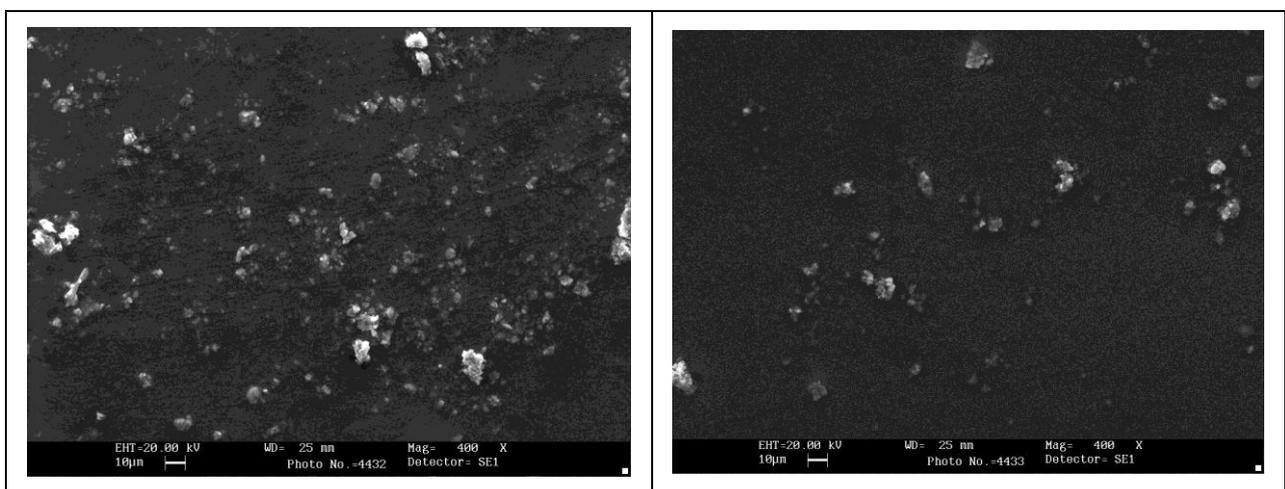


Figura 5.57. Fotografías generales de las partículas de la etapa 5 del IC realizadas con electrones secundarios.

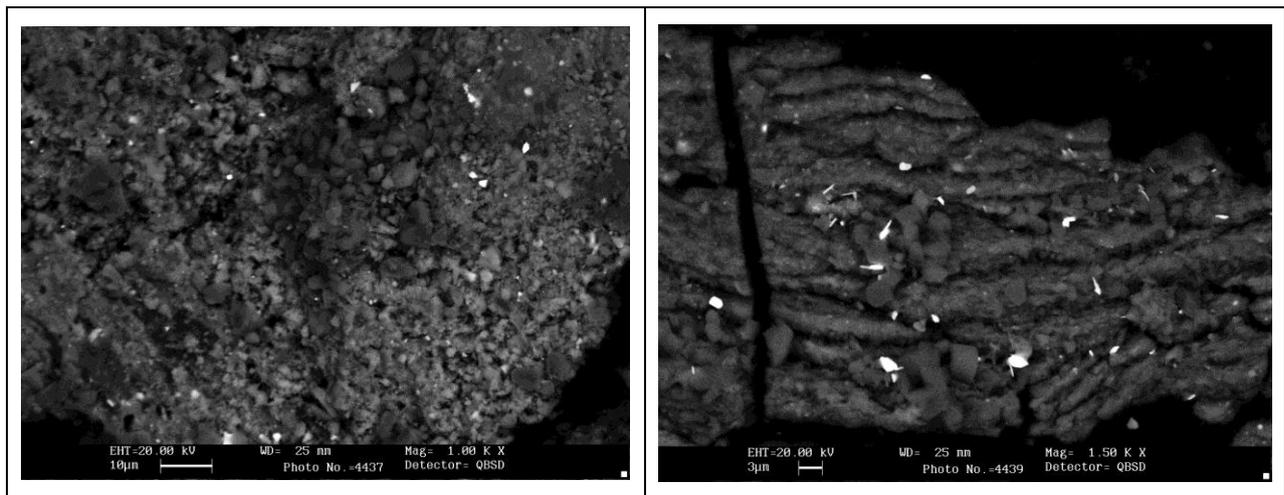


Figura 5.58. Fotografías generales de las partículas de la etapa 6 del IC realizadas con electrones retrodispersados.

Las Figuras 5.56., 5.58. y 5.59. corresponden a fotografías realizadas con electrones retrodispersados. En ellas se observa la presencia de algunas partículas más brillantes. Ello indica que se trata de partículas con elementos de elevado número atómico.

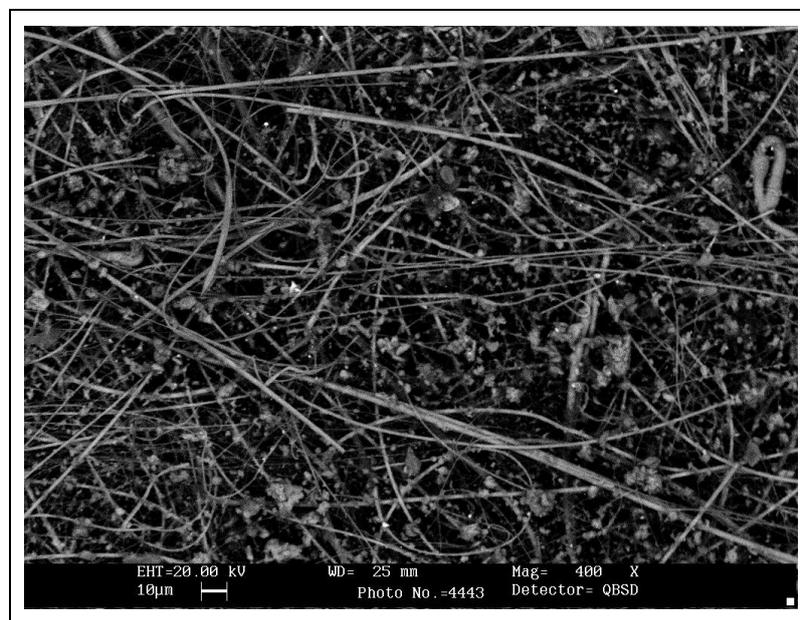


Figura 5.59. Fotografía general del filtro final del IC realizada con electrones retrodispersados.

La figura 5.60. muestra diferentes partículas. La más brillante presenta en su composición un porcentaje de hierro del 64%. Los siguientes elementos por orden de concentración son zinc (11%) y silicio (6%).

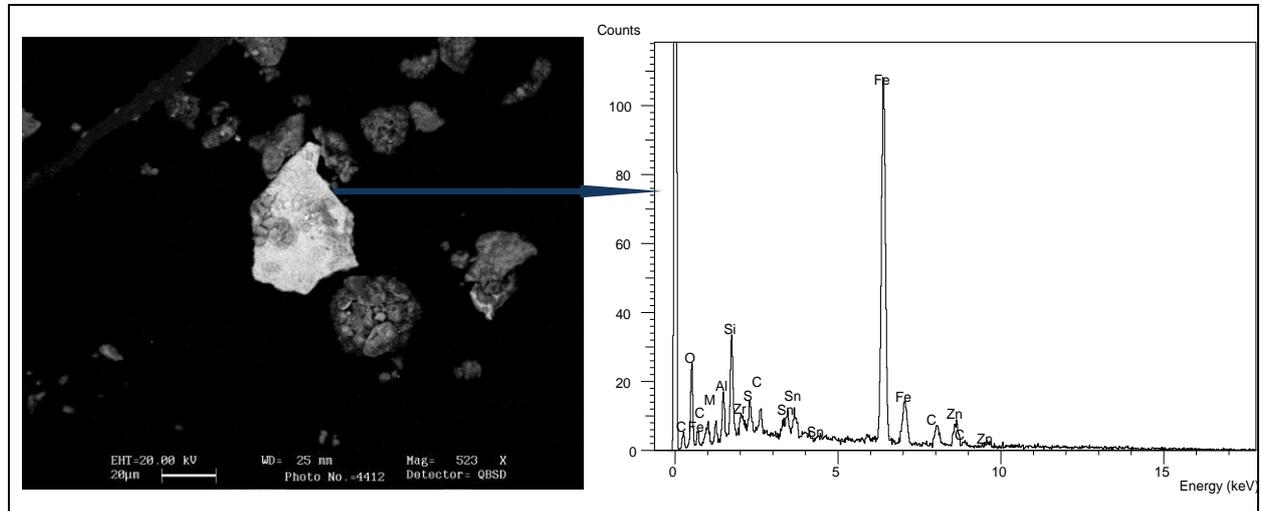


Figura 5.60. Fotografía de partículas de la etapa 1 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Fe, seguido de Si y Zn.

La figura 5.61. es una ampliación de la fotografía de la figura 5.60. En ella se observa que la partícula brillante analizada presenta en su superficie otras partículas menos brillantes de diferente composición. Se observa también que la partícula inferior es un conglomerado de diferentes partículas y la partícula superior derecha presenta el aspecto típico de una partícula procedente de algún proceso de combustión.

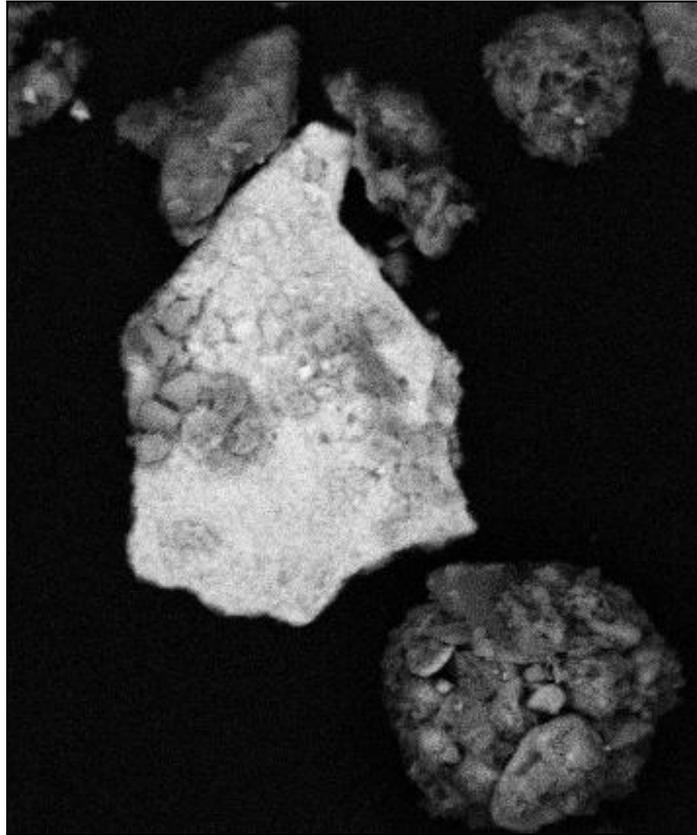


Figura 5.61. Ampliación de la fotografía de la figura 5.75.

Se han encontrado partículas con un elevado porcentaje de hierro en su composición, en todas las etapas del impactador de cascada.

La figura 5.62. muestra una partícula con un 95% de hierro, un 3% de titanio y muy bajos porcentajes de silicio, aluminio y magnesio.

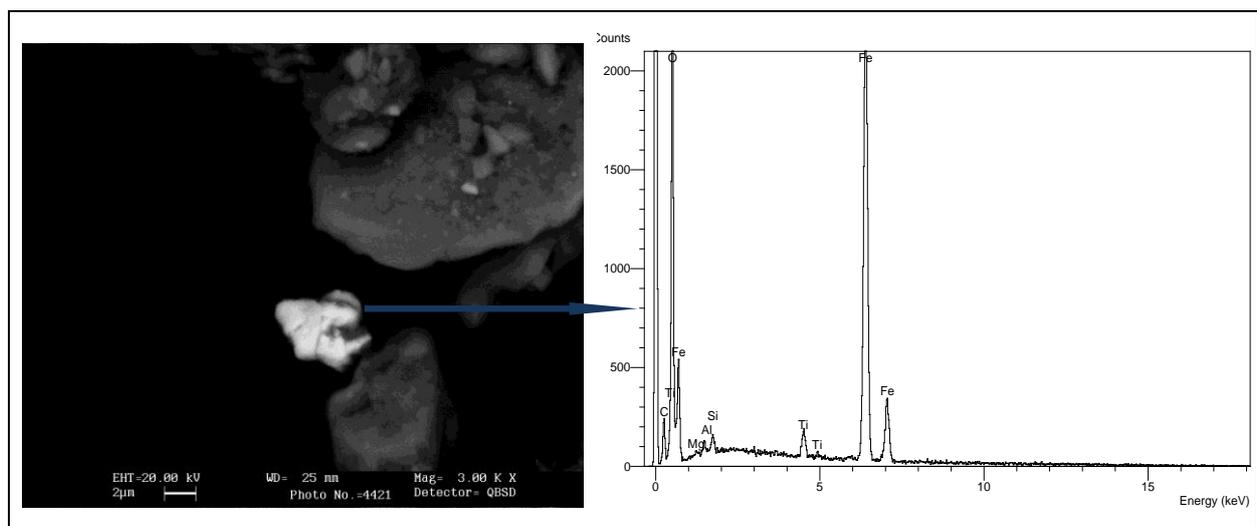


Figura 5.62. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Fe.

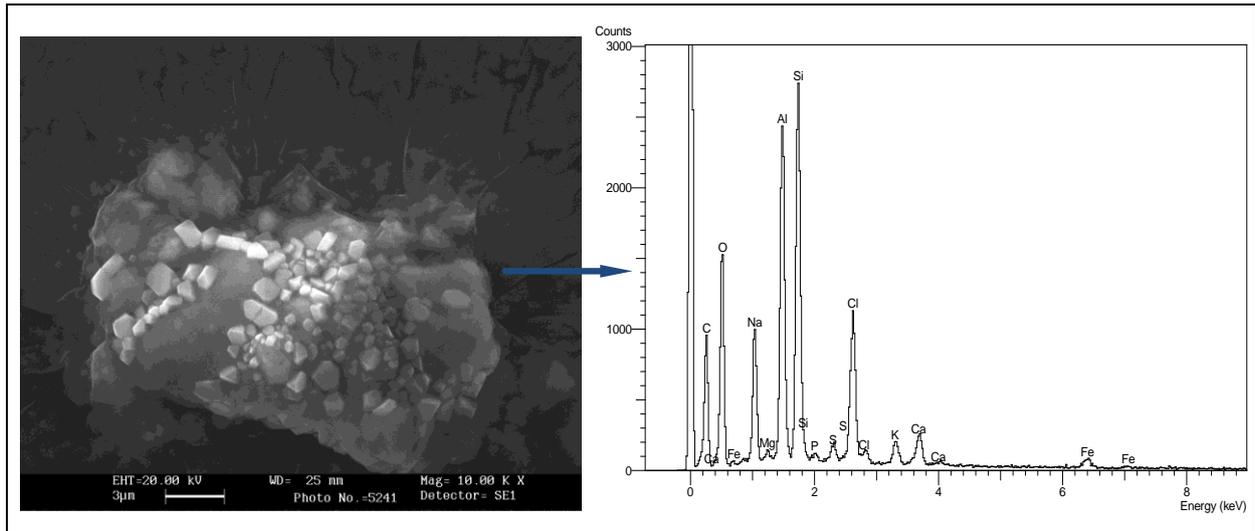


Figura 5.63. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partículas con un elevado porcentaje de Si y Al, seguido de Cl y Na.

La figura 5.63. corresponde a una partícula de gran tamaño sobre la que se han depositado otras partículas más pequeñas. El análisis general de la fotografía muestra un elevado porcentaje de silicio (31%) y aluminio (23%), seguidos de cloro (19%), sodio (10%) y en menores proporciones calcio, hierro, potasio, azufre, fósforo y magnesio. La fotografía de la misma partícula realizada con electrones retrodispersados (figura 5.64.) revela la presencia de una partícula más brillante con un elevado porcentaje de hierro (67%), seguido de sodio (7%), cobre (6%), aluminio (4%), cloro (4%), silicio (3%), azufre (3%), calcio (2%), cromo (2%) y en menores proporciones, magnesio, titanio, potasio y fósforo.

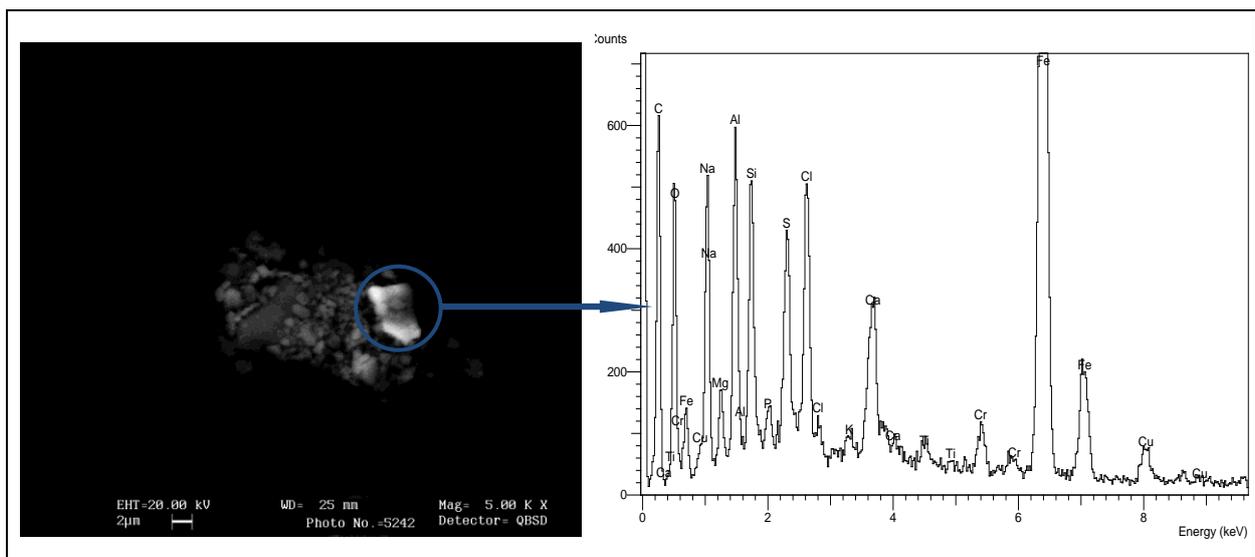


Figura 5.64. Fotografía de las partículas de la figura 5.59. realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con un elevado porcentaje de Fe.

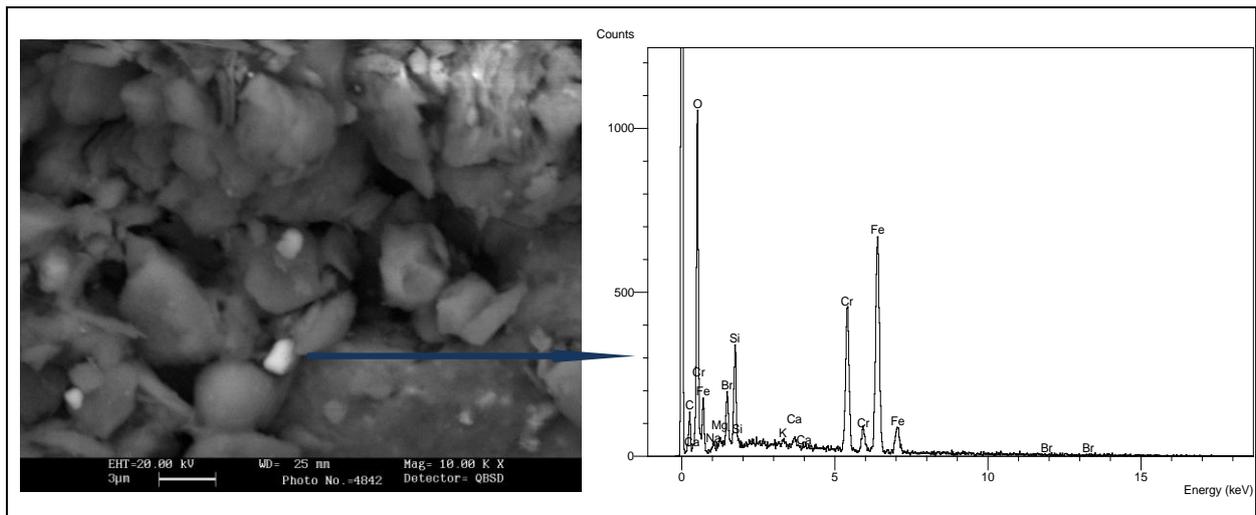


Figura 5.65. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Fe, seguido de Cr.

La figura 5.65. contiene otra partícula con elevado porcentaje de hierro (62%), seguido de cromo (26%), silicio (9%) y en menores proporciones sodio (3%), calcio, magnesio y potasio (<1%).

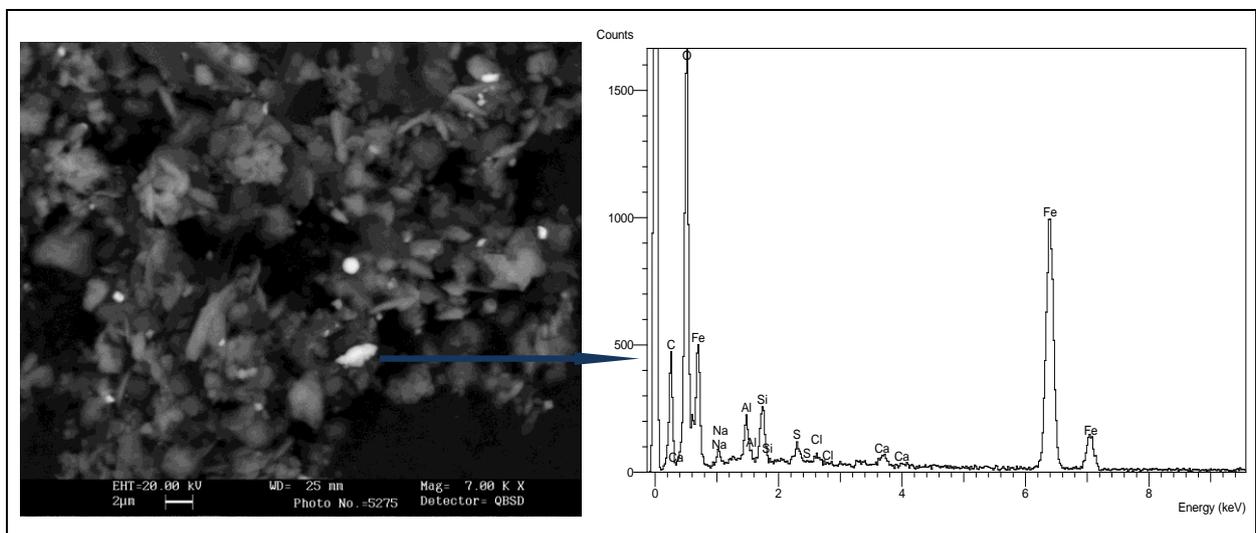


Figura 5.66. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Fe.

La partícula brillante de la figura 5.66. también contiene elevadas proporciones de hierro (90%) y proporciones muy bajas de silicio (3%), aluminio (3%), sodio (2%), calcio (1%), azufre (1%) y cloro (<1%).

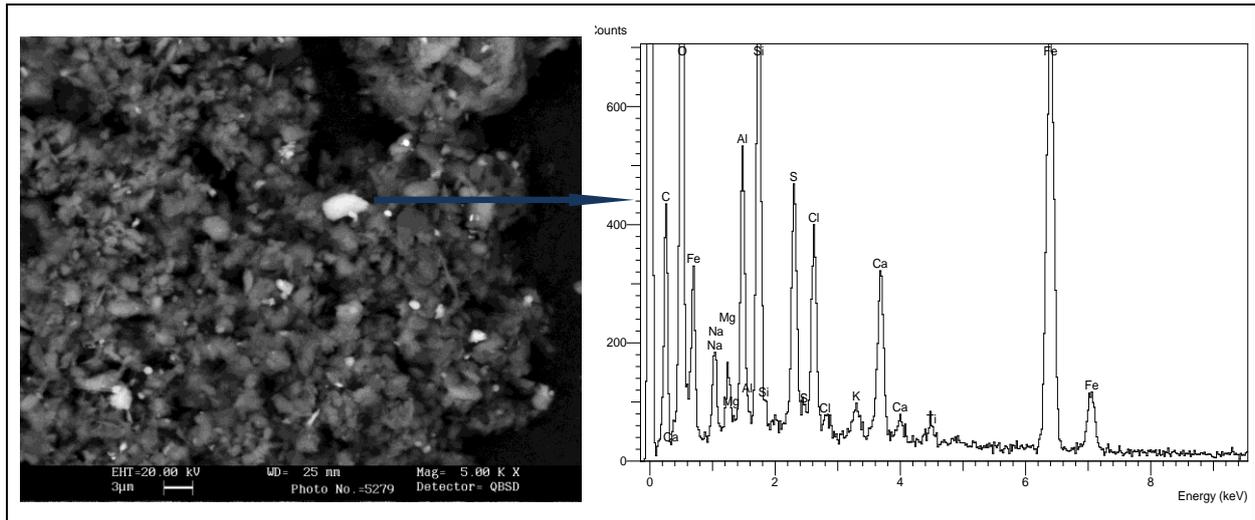


Figura 5.67. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Fe, seguido de Si, Ca, Al, S y Cl .

En la figura 5.67. se observa otra partícula con elevado porcentaje de hierro (59%), seguido de silicio (10%), calcio (6%), aluminio (6%), azufre (6%), cloro (6%), sodio (3%), magnesio (1%), potasio (1%) y titanio (1%).

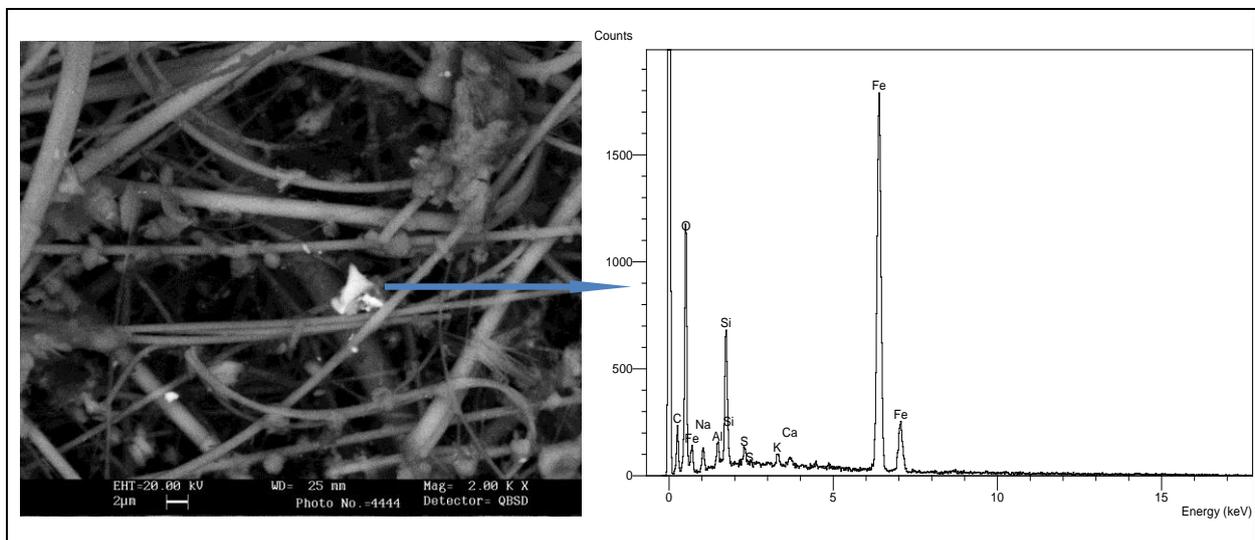


Figura 5.68. Fotografía de partículas del filtro final del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Fe.

En el filtro final del impactador también aparecen partículas con elevado porcentaje de hierro, como la de la figura 5.68., con una composición de un 82% de hierro, 10% de silicio, 4% de sodio, 2% de aluminio, 1% de potasio y menos de un 1% de calcio.

Además de partículas de hierro también se han encontrado con frecuencia partículas con elevados porcentajes de silicio y zirconio, como las que se muestran a continuación.

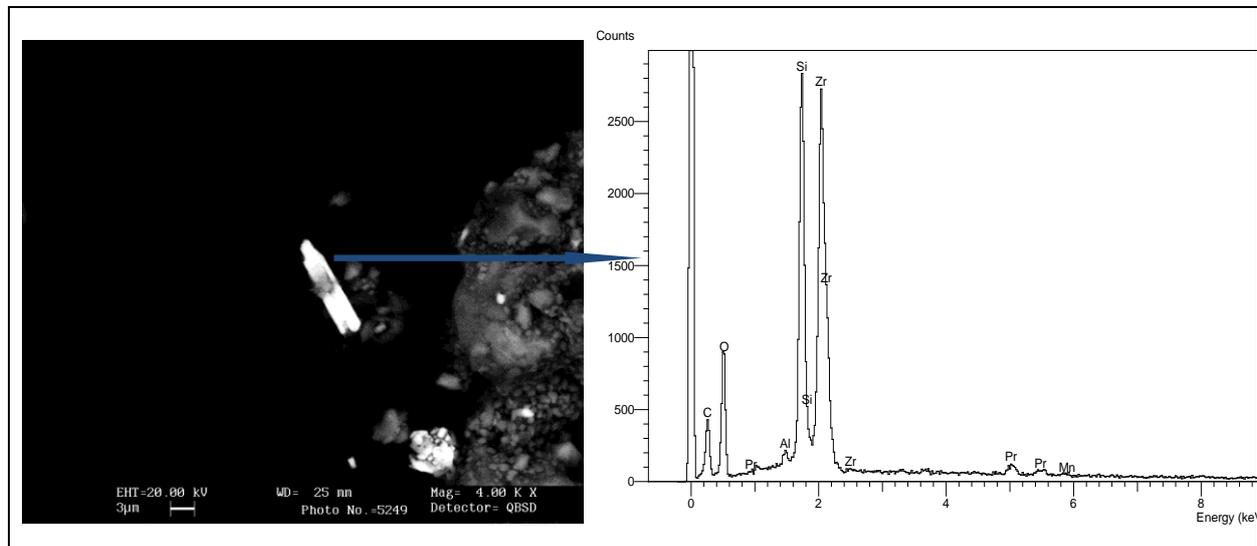


Figura 5.69. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante de Zr y Si.

La partícula brillante alargada de la figura 5.69. presenta un análisis con un 70% de zirconio y un 22% de silicio. El resto de la composición es de praseodimio (7%) y aluminio (<1%). La partícula brillante de la parte inferior derecha de la fotografía presenta una composición similar de zirconio y silicio. Por tanto se trata de partículas de silicato de zirconio ($ZrSiO_4$), ya que el porcentaje relativo de silicio y zirconio en el compuesto (sin tener en cuenta el oxígeno) es de un 77% de zirconio y un 23% de silicio. Las desviaciones en los valores se deben a la presencia de otros elementos y compuestos, ya que el silicio forma parte de la composición natural del suelo y de las arcillas.

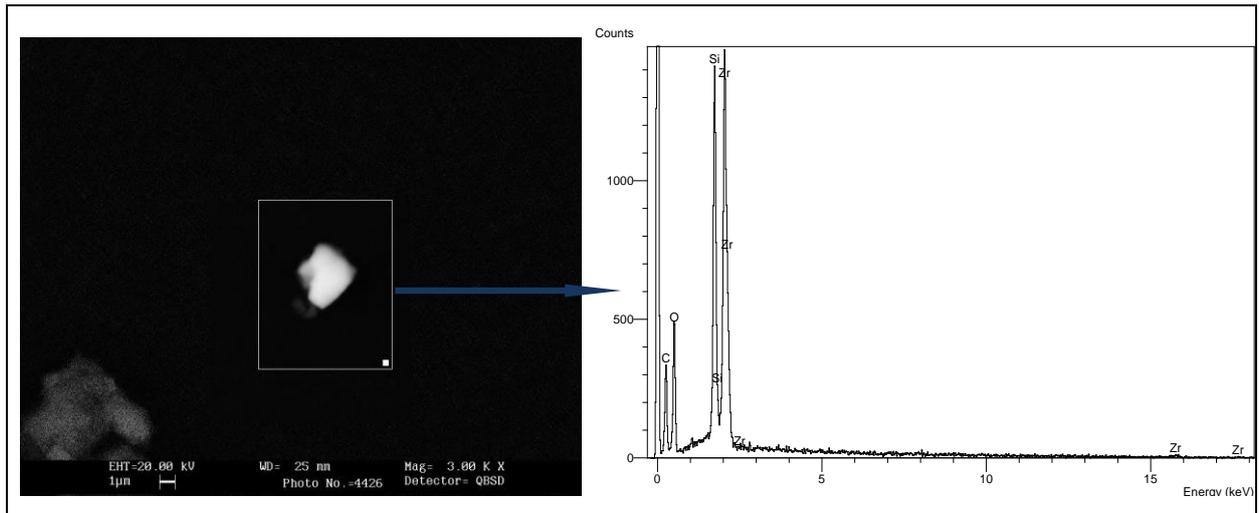


Figura 5.70. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Zr y Si.

El análisis de la partícula de la figura 5.70. indica que contiene un 78% de zirconio y un 22% de silicio, es decir, se trata de una partícula de silicato de zirconio.

La partícula brillante de la figura 5.71. presenta elevados porcentajes de zirconio (61%) y silicio (24%) y bajos porcentajes de sodio (6%), hierro (6%), aluminio (2%) y calcio (2%). Se trata de una partícula de silicato de zirconio. El resto de elementos corresponden a la composición de las partículas de alrededor, ya que el aluminio y el resto de elementos forman parte de la composición del suelo.

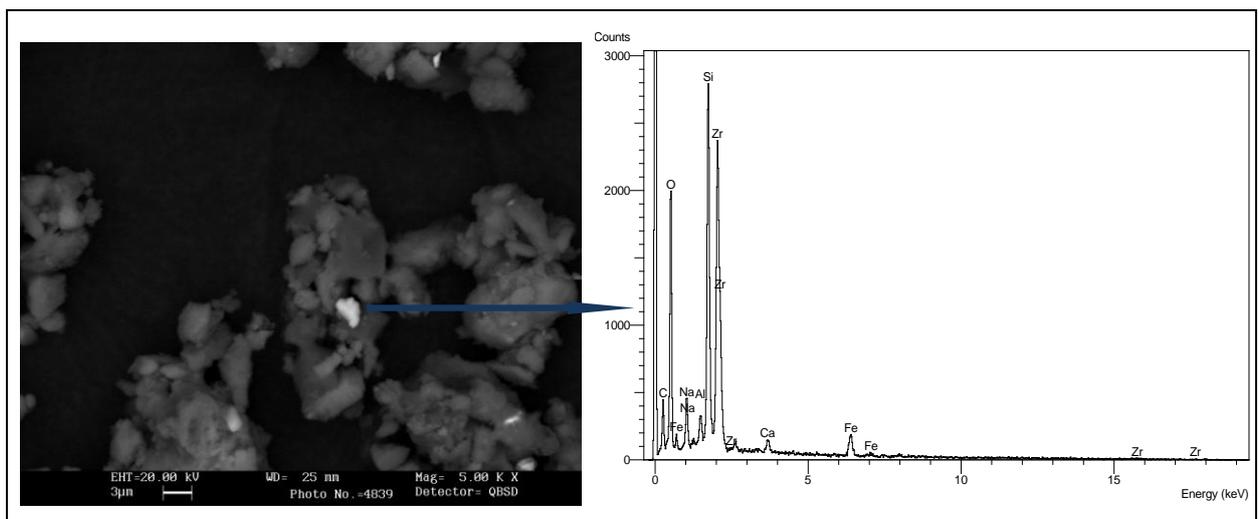


Figura 5.71. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Zr y Si .

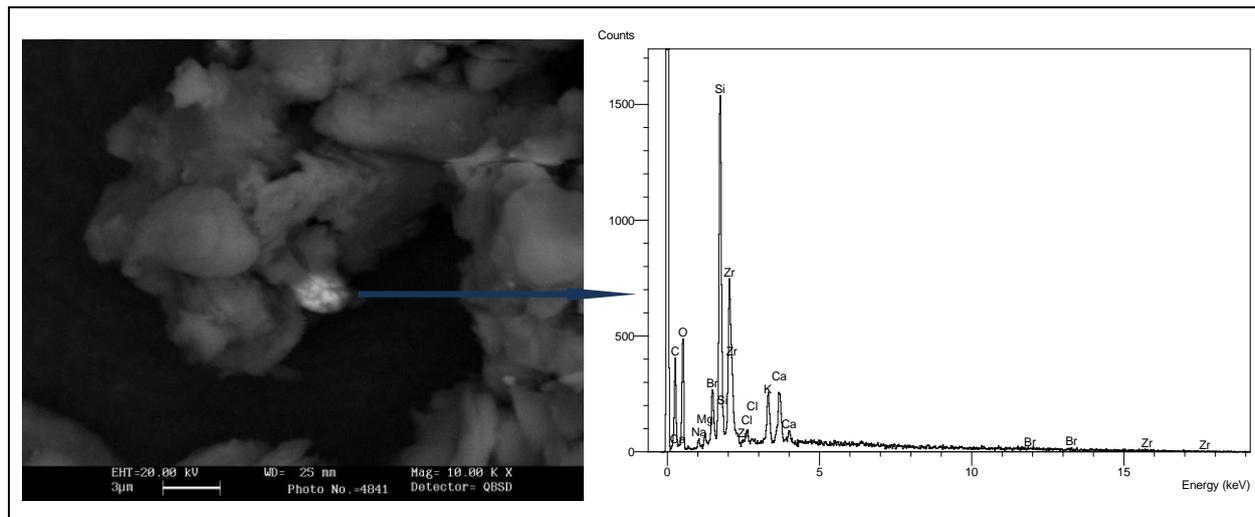


Figura 5.72. Fotografía de partículas de la etapa 3 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Zr y Si .

El microanálisis de la partícula brillante de la figura 5.72. muestra que contiene una elevada proporción de zirconio (47%) y silicio (29%), seguido de calcio (10%), potasio (9%), cloro (2%), magnesio (1%) y sodio (1%). Se trata por tanto de una partícula de silicato de zirconio mezclado con óxidos y cloruros de calcio, potasio, magnesio y sodio en muy baja proporción.

La figura 5.73. corresponde a la fotografía de una partícula en la que se han realizado dos microanálisis. El análisis de la parte inferior es el análisis general de la partícula, que indica que contiene un 44 % de silicio, 25 % de aluminio, 9% de cloro, 6% de calcio, 4% de sodio, 4% de azufre, 3% de hierro, 3% de potasio y 2% de magnesio. El análisis de la parte derecha corresponde a la partícula brillante e indica que contiene elevados porcentajes de zirconio (50%) y silicio (47%) y cantidades muy bajas de aluminio (3%).

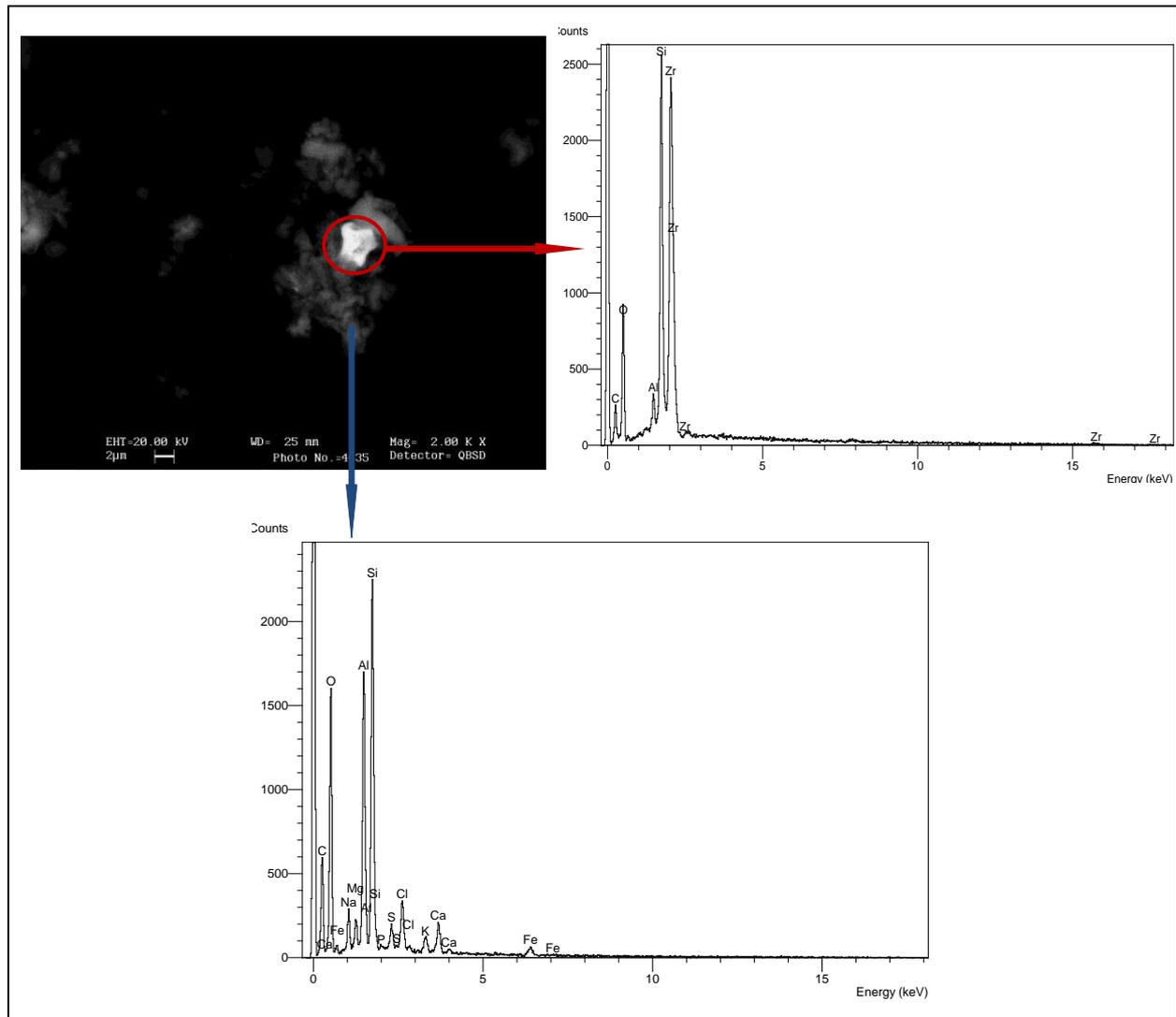


Figura 5.73. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con un elevado porcentaje de Si y Zr junto con un aglomerado de Si, Al y en menor proporción Cl, Ca, Na, S, Fe, K y Mg.

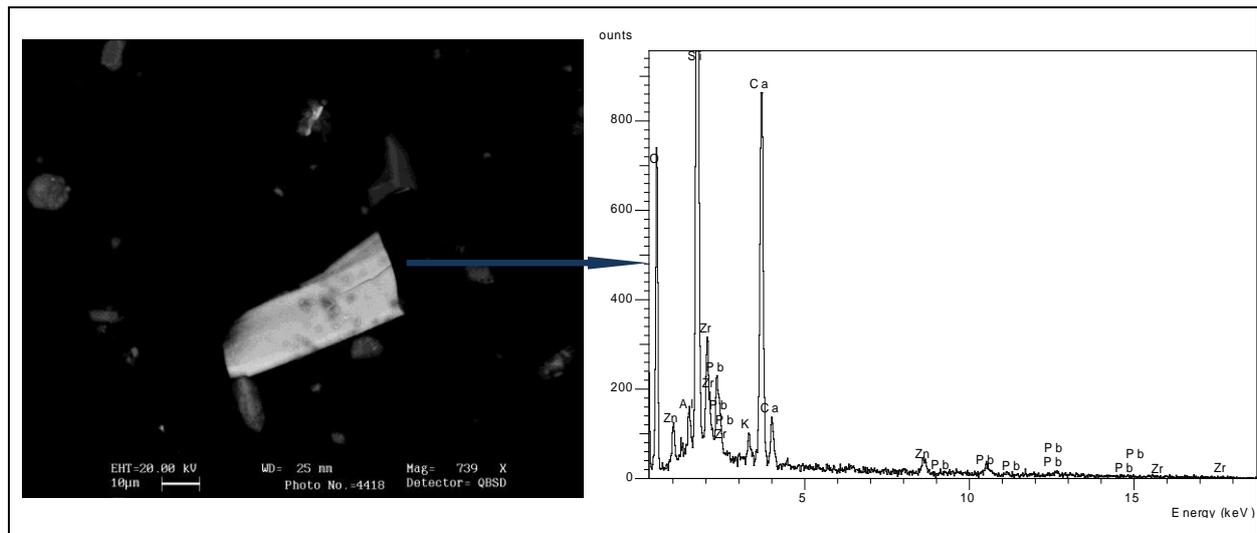


Figura 5.74. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Si, Ca, Zr y Pb.

En la figura 5.74. se observa, junto con otras partículas más pequeñas, una partícula con una composición de silicio (36%), calcio (28%), zirconio (14%), plomo (14%), y en menores proporciones zinc, potasio y aluminio.

Se han encontrado también con frecuencia partículas con elevada proporción de zinc, como las que se muestran en las figuras 5.75., 5.76. y 5.77., y partículas con elevadas cantidades de bario, como las de las figuras 5.78. y 5.79. También se han detectado partículas con elevados porcentajes de plomo, como las de las figuras 5.80., 5.81., 5.82. y 5.83. La mayor parte de las partículas de plomo se han encontrado en las etapas con menor diámetro de corte y por tanto, de menor tamaño de partícula.

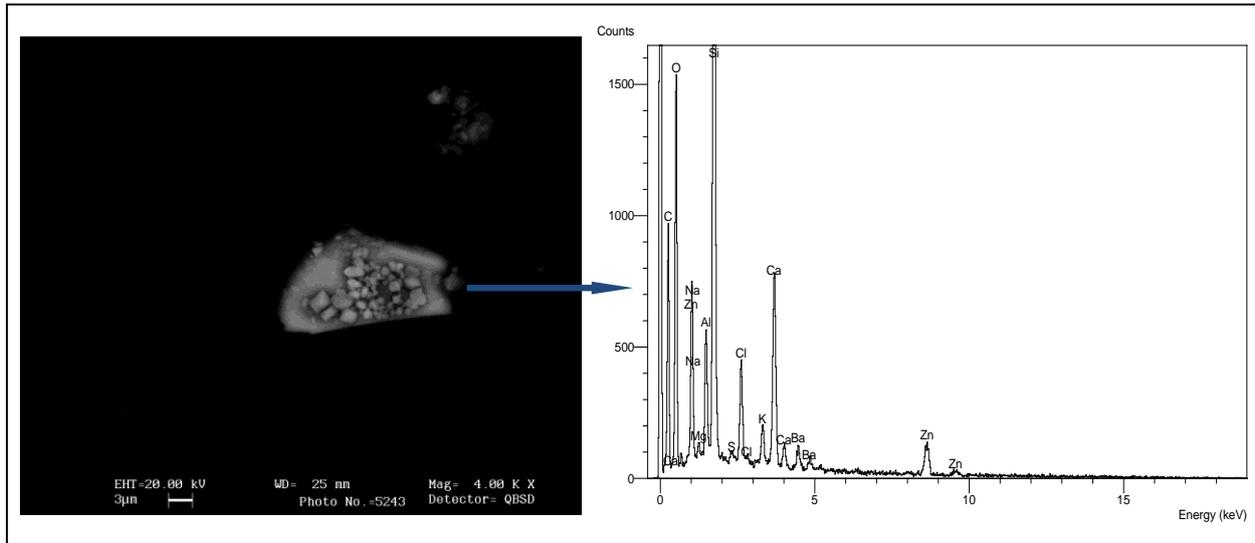


Figura 5.75. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partículas con un elevado porcentaje de Si y Zn y menores proporciones de Ca, Ba, Cl, Al, Na y K.

El análisis general de las partículas de la figura 5.75. indica que poseen un elevado porcentaje de silicio (37%) y zinc (26%), seguido de calcio (14%), bario (6%), cloro (5%), aluminio (5%), sodio (4%), potasio (2%) y en menores proporciones azufre y magnesio.

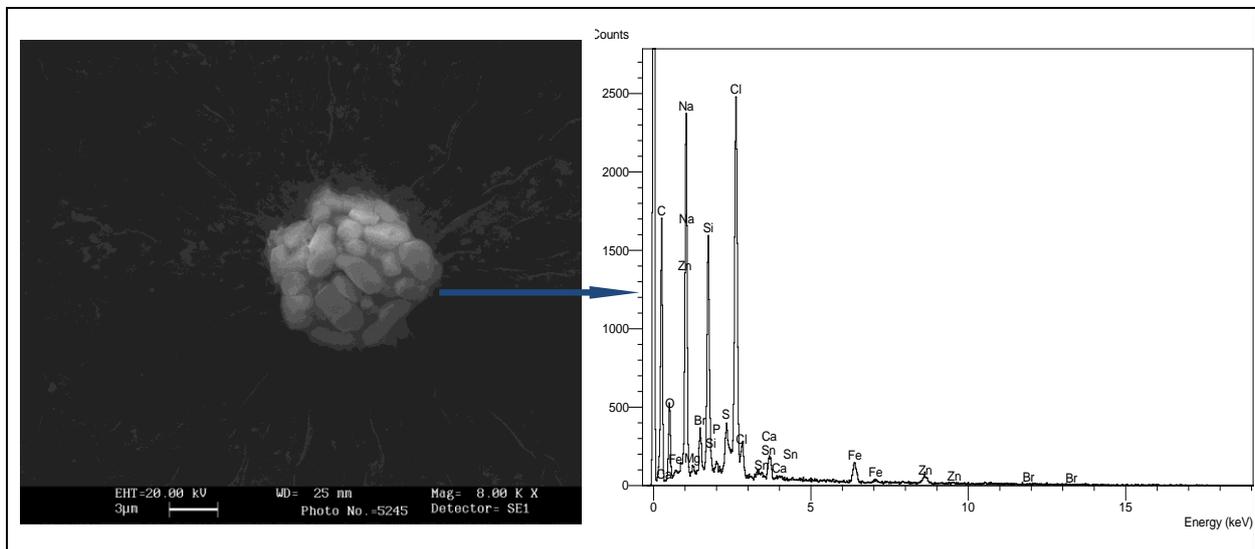


Figura 5.76. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partículas con un elevado porcentaje de Cl, Na, Si y Zn y menores proporciones de Ca, Al, S, Sn, K y P.

El análisis general de las partículas muestra un elevado porcentaje de cloro (41 %), seguido de sodio (26%), silicio (18 %), zinc (15 %), calcio (4%), aluminio (3%), azufre (3%), estaño (3%) y en menores proporciones potasio, fósforo y magnesio.

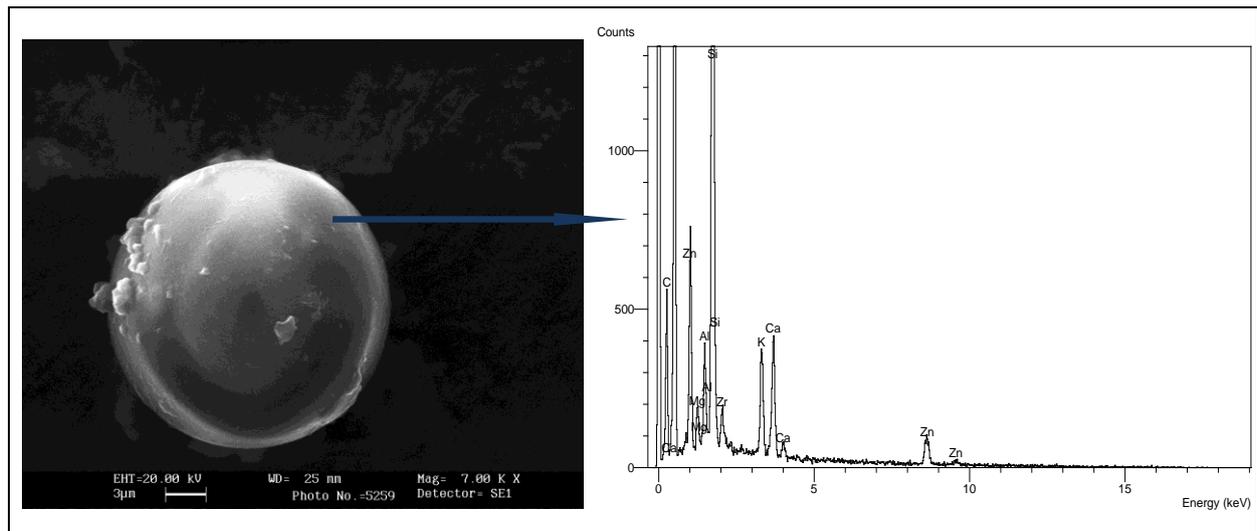


Figura 5.77. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Si y Zn, seguido de Ca, Zr y Al.

La partícula de la figura 5.77. presenta una forma esférica típica del polvo atomizado, con un elevado porcentaje de silicio (50%) y zinc (29%), seguido de calcio (10%), zirconio (6%), aluminio (4%) y magnesio (1%).

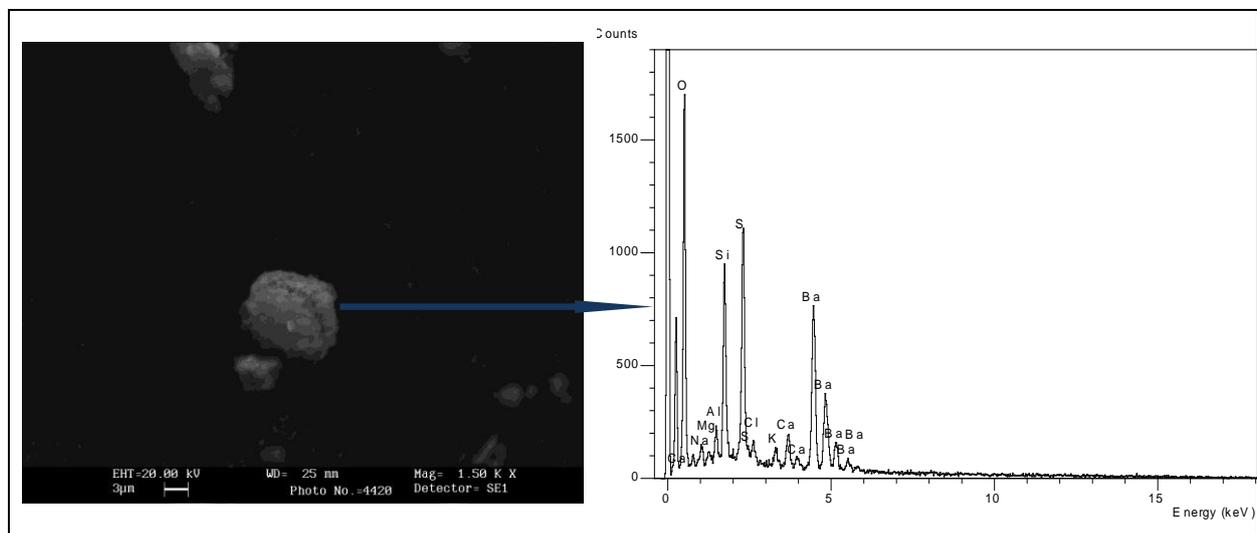


Figura 5.78. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con un elevado porcentaje de Ba, S y Si.

La partícula de la figura 5.78. tiene una composición de bario (56%), azufre (17%), silicio (14%) y en menores proporciones calcio, aluminio, sodio, cloro, potasio y magnesio.

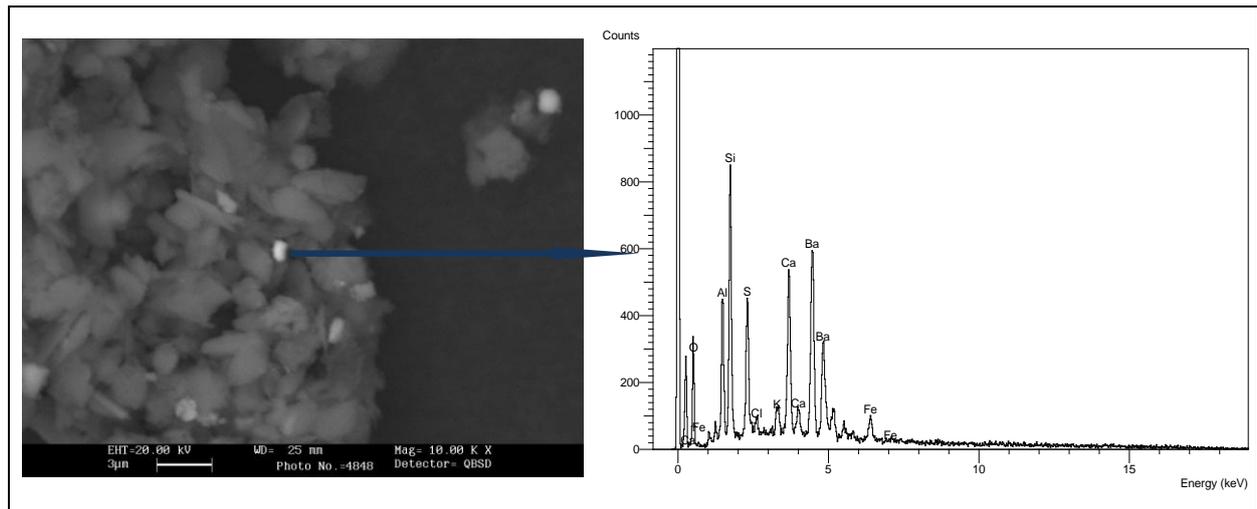


Figura 5.79. Fotografía de partículas de la etapa 4 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Ba.

El análisis de la partícula brillante de la figura 5.79. indica un elevado porcentaje de bario (55%), seguido de silicio (17%), calcio (12%), azufre (9%), hierro (4%), potasio (2%) y cloro (1%).

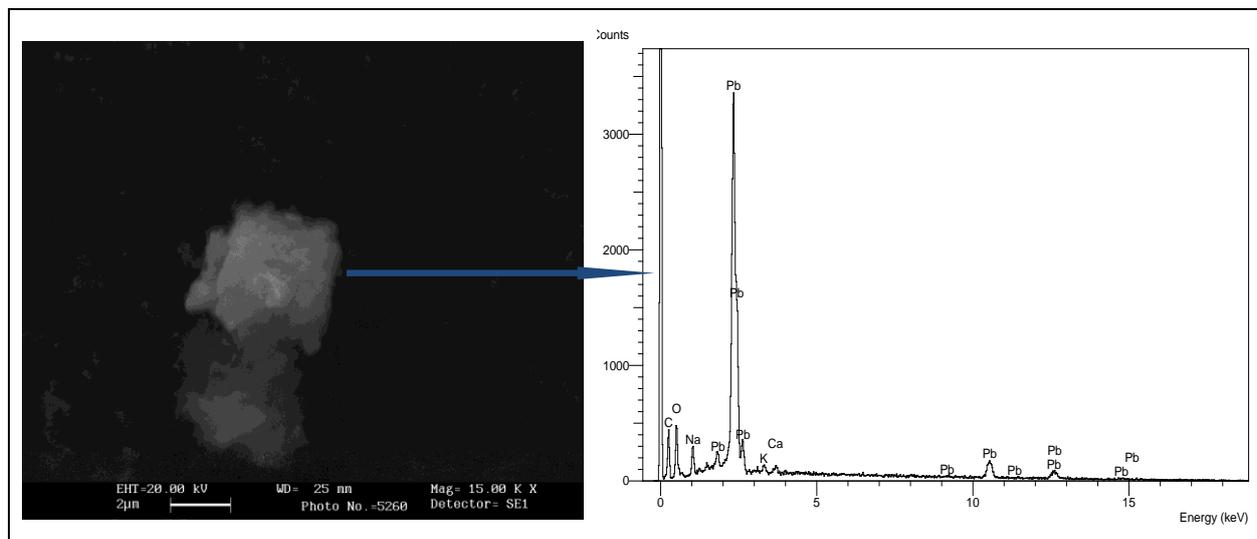


Figura 5.80. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula de Pb.

La partícula de la figura 5.80. contiene un 94 % de plomo, siendo el resto de la composición un 3% de sodio, 2% de potasio y 1% de calcio.

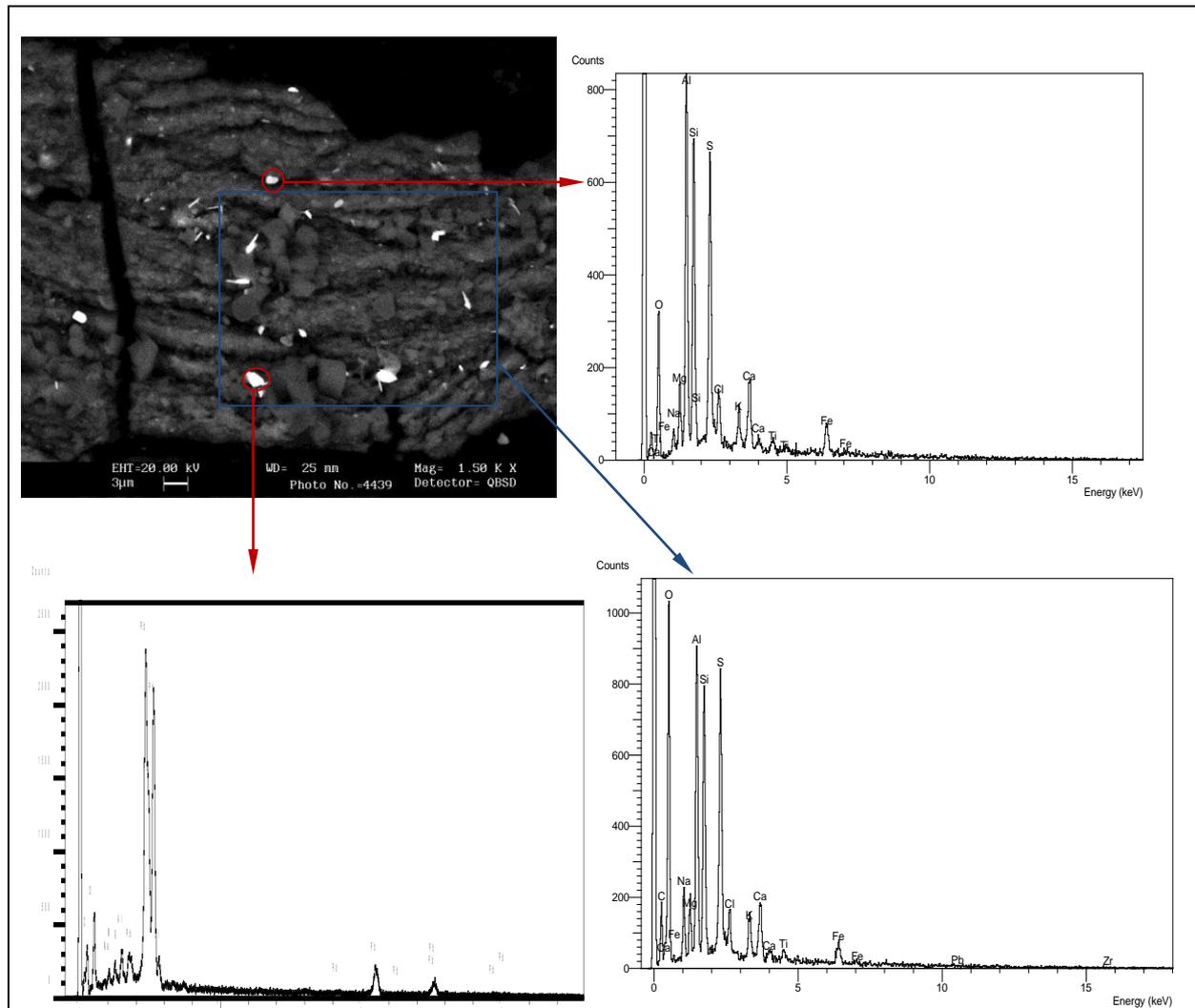


Figura 5.81. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados junto con el análisis general de las partículas. Partícula superior con elevados porcentajes de S, Si y Al. Partícula inferior de Pb.

La figura 5.81. corresponde a un aglomerado de partículas formado en la etapa 6 del impactador de cascada. El análisis general muestra que contiene principalmente azufre (25%), silicio (21%) y aluminio (20%). En menores proporciones se encuentra calcio (8%), hierro (6%), sodio (6%), cloro (5%), potasio (5%) y magnesio (4%).

La partícula brillante de la parte superior presenta un análisis similar al análisis general con distintas proporciones y con la presencia de titanio. Así la composición es principalmente de azufre (23%), silicio (22%) y aluminio (22%). En menores proporciones se encuentra calcio (8%), hierro (8%), cloro (6%), potasio (4%), magnesio (3%), titanio (2%) y sodio (2%). La partícula inferior tiene una composición totalmente diferente, pues se trata de una partícula de plomo con trazas de sodio, aluminio y magnesio.

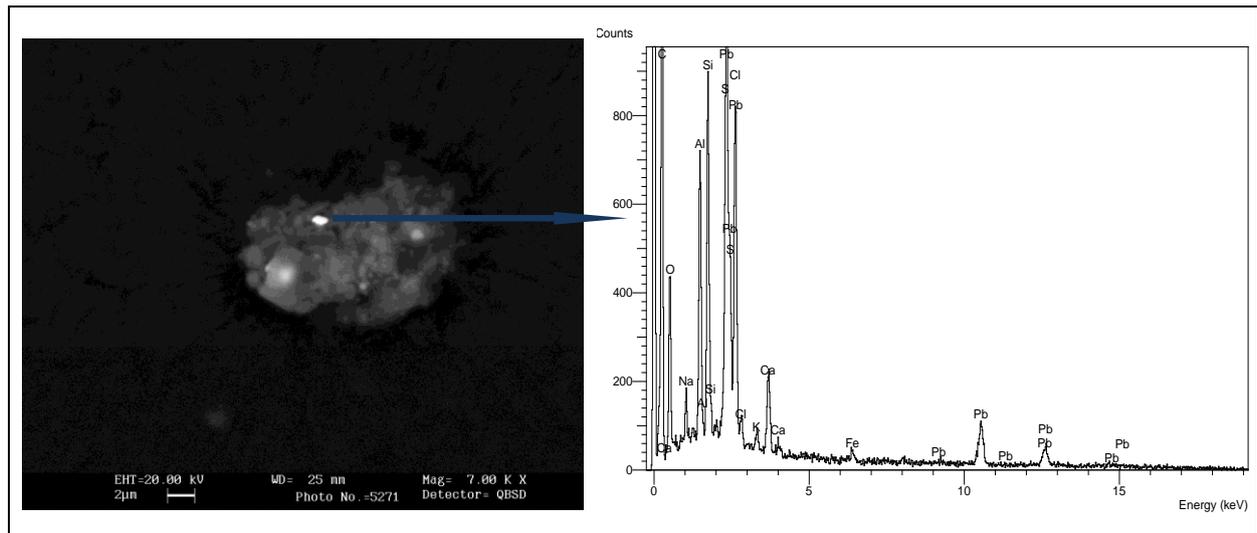


Figura 5.82. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante con elevado porcentaje de Pb.

La figura 5.82. corresponde a un aglomerado de diferentes partículas. El análisis de la partícula brillante indica que contiene un 43% de plomo, seguido de un 21% de cloro, 11% de silicio, 9% de aluminio, 7% de azufre, 7% de calcio, 2% de sodio y 1% de potasio.

La figura 5.83. es una fotografía de otro de los aglomerados formados en la etapa 6 del impactador. Las figuras 5.84. y 5.85. son ampliaciones de la parte superior e inferior, respectivamente, de dicho aglomerado.

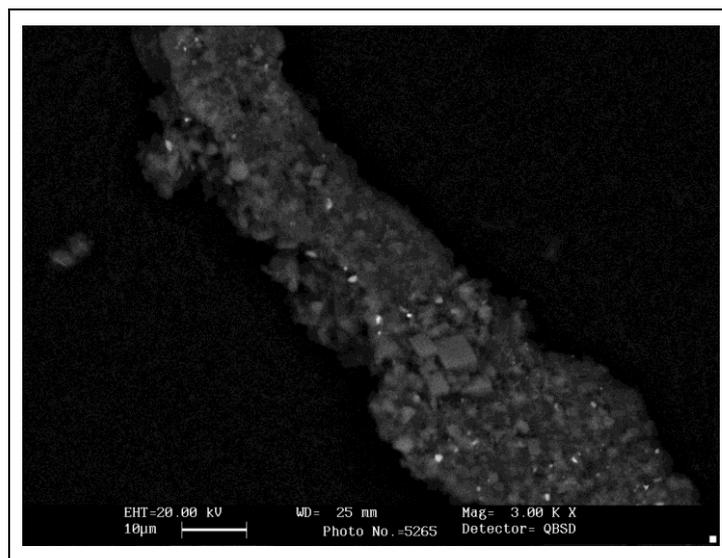


Figura 5.83. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones retrodispersados.

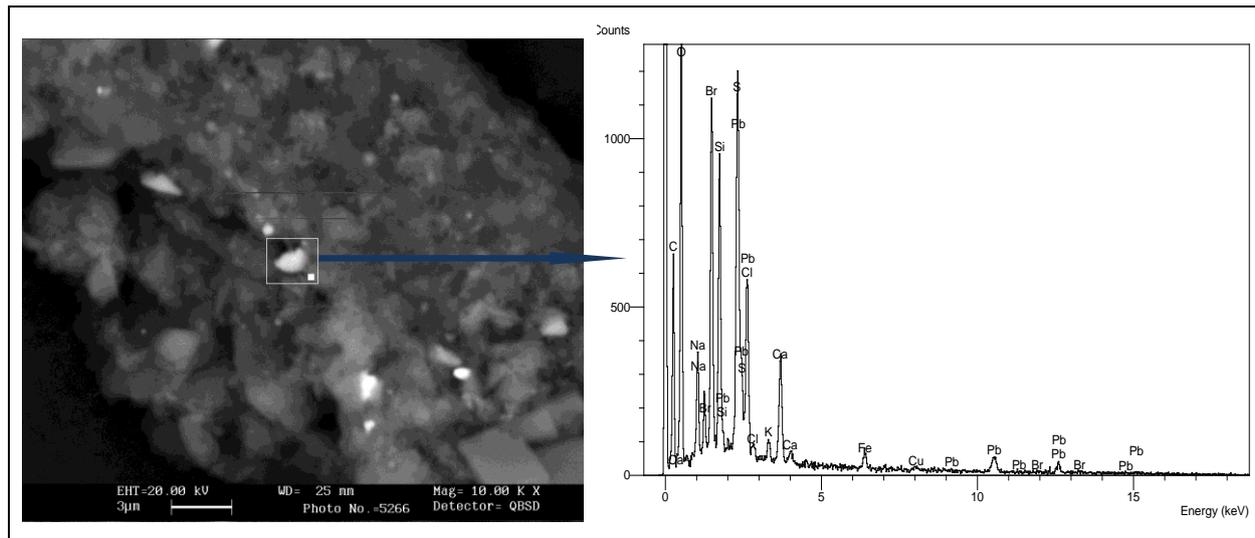


Figura 5.84. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con elevados porcentajes de Pb, seguido de Cl, Si, Ca, Na y Fe.

La partícula brillante de la figura 5.84. tiene una composición de un 39% de plomo, 17% de cloro, 15% de silicio, 11% de calcio, 8% de sodio, 5% de hierro, 2% de cobre y 2% de potasio.

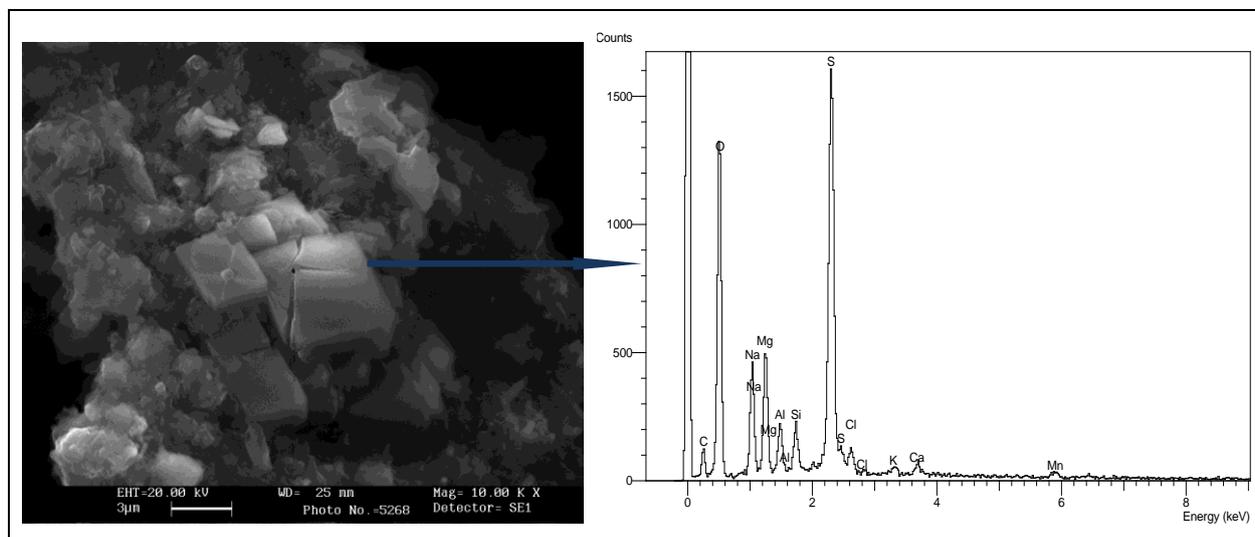


Figura 5.85. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con elevados porcentajes de S, seguidos de Na, Mg, Cl, Al, Si y Mn.

Las partículas cúbicas de la figura 5.85., parecen tratarse de artefactos formados sobre el aglomerado de partículas, usando éstas como núcleos de cristalización. Su análisis muestra que contienen elevados porcentajes de azufre (53%), seguido de sodio (12%), magnesio

(12%), cloro (5%), aluminio (5%), silicio (5%) y manganeso (4%) y en menor proporción, calcio y potasio. Se trata por tanto de partículas de sulfatos de sodio y magnesio.

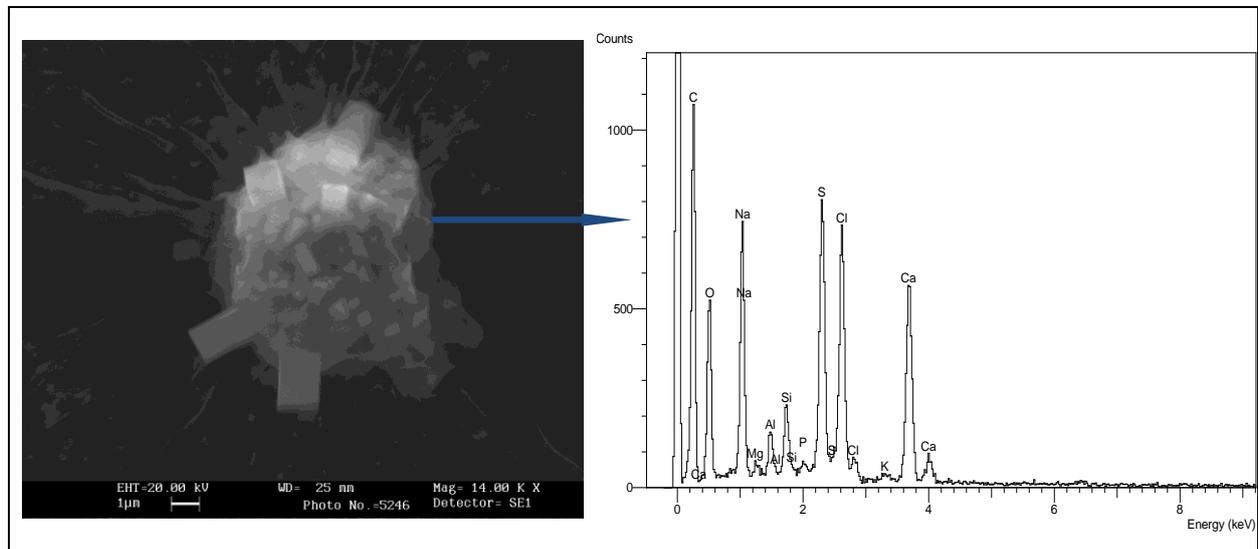


Figura 5.86. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones secundarios. Partícula con un elevado porcentaje de Ca, Cl, S y Na y menores proporciones de Si y Al.

El análisis general de las partículas de la figura 5.86. muestra un elevado porcentaje de calcio (29%), cloro (24%), azufre (20%), sodio (18%), menores proporciones de silicio (4%) y aluminio (3%) y finalmente magnesio, potasio y fósforo con proporciones inferiores al 1%. Por la morfología de las partículas y su composición se trata de de cloruro de sodio y artefactos de sulfato de calcio que han cristalizado sobre la partícula que se encuentra debajo (Jones et al., 2001).

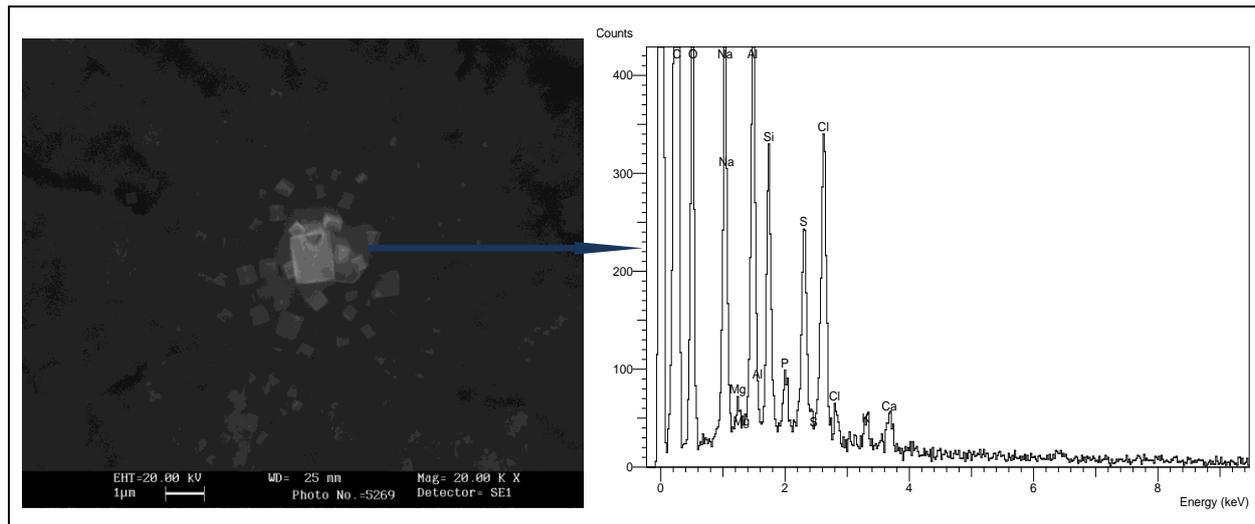


Figura 5.87. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios. Partículas con elevados porcentajes de Cl, Na, Al, Si y S.

El análisis general de las partículas de la figura 5.87. indica que presentan un elevado porcentaje de cloro (25%), sodio (18%), aluminio (18%), silicio (14%) y azufre (13%) y menores proporciones de calcio (4%), fósforo (4%), potasio (3%) y magnesio (1%). Por su composición, morfología y distribución se trata de partículas de cloruro de sodio que han cristalizado sobre las pequeñas partículas del suelo recogidas en la etapa 6 del impactador y depositadas sobre el adhesivo de carbono. También hay partículas de sulfato de calcio. La figura 5.88. muestra partículas similares distribuidas por el adhesivo.

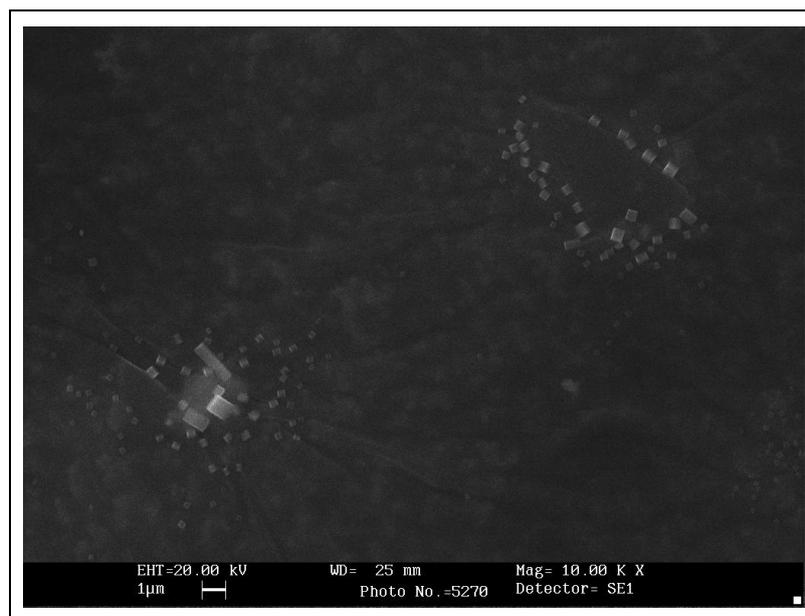


Figura 5.88. Fotografía de partículas de la etapa 6 del IC realizada con electrones secundarios.

Las figuras 5.89. y 5.90. son fotografías de partículas con elevados porcentajes de titanio. También se han encontrado puntualmente partículas de composiciones diferentes, como las de la figura 5.91. y 5.92.

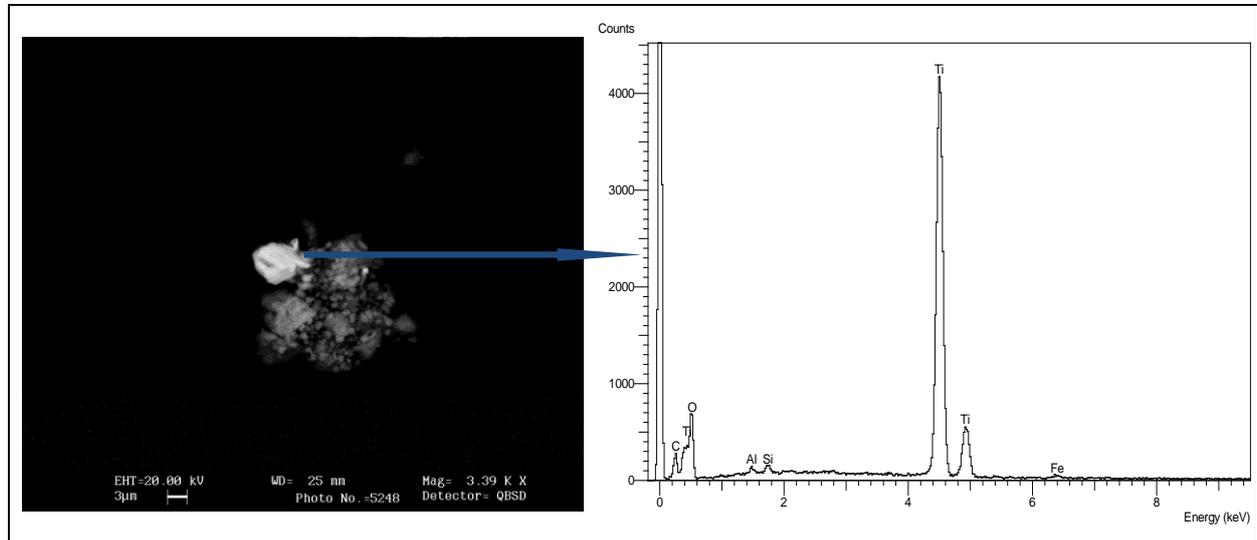


Figura 5.89. Fotografía de partículas de la etapa 2 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante de Ti.

La partícula brillante de la figura 5.89. contiene un 97% de titanio, y un 2% de hierro. La partícula brillante de la figura 5.90. presenta un porcentaje similar de titanio. La morfología y composición indica que se trata de partículas de óxido de titanio (TiO_2)

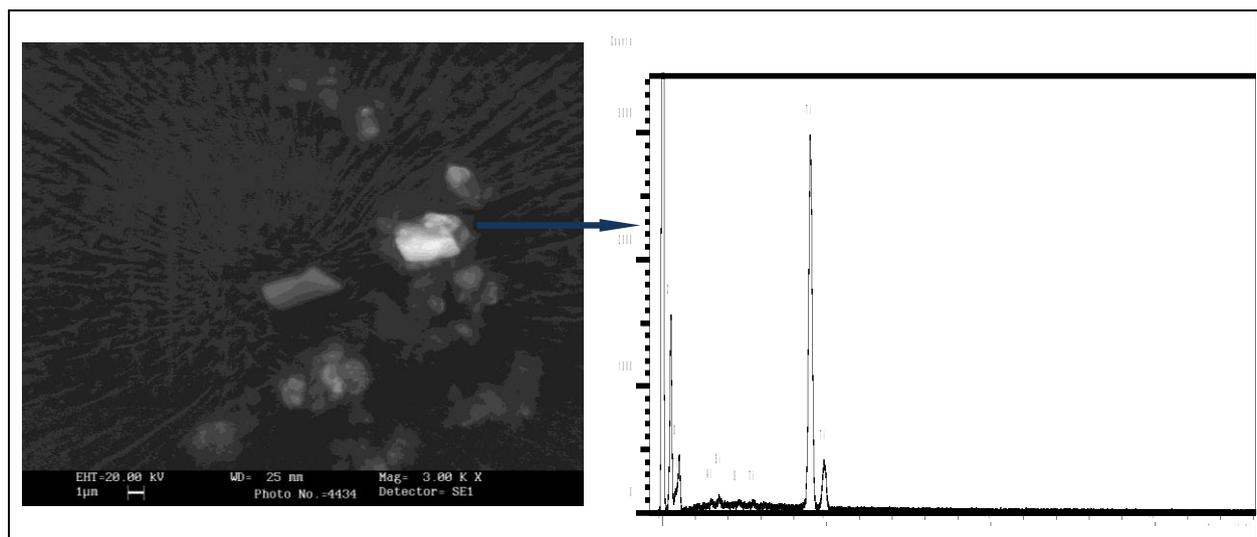


Figura 5.90. Fotografía de partículas de la etapa 5 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula brillante de Ti.

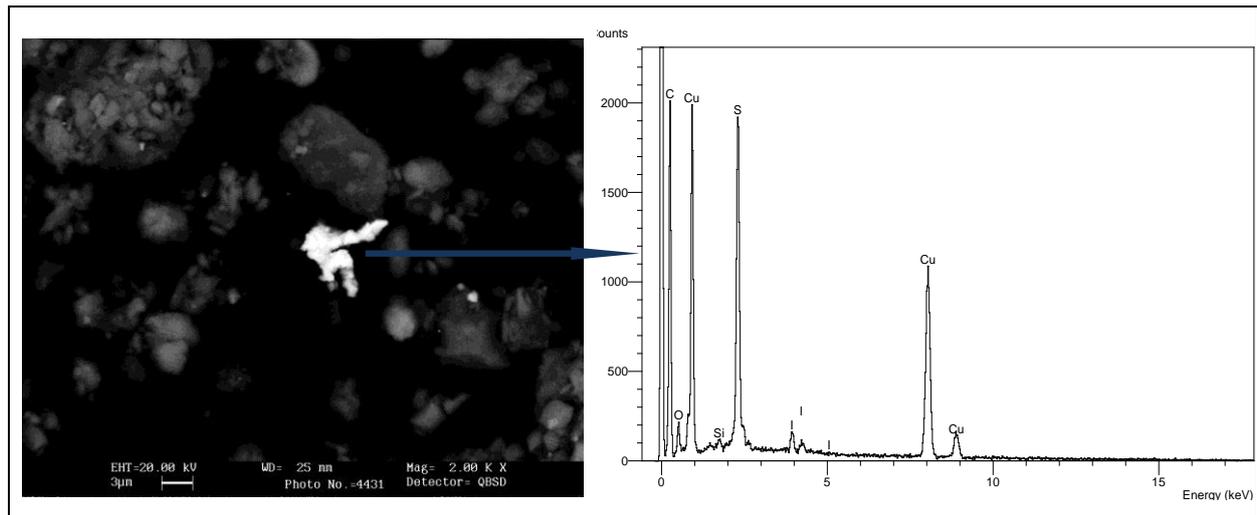


Figura 5.91. Fotografía de partículas de la etapa 4 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de Cu y S.

La partícula brillante de la figura 5.91. está compuesta de un 71% de cobre, 22% de azufre y pequeños porcentajes de yodo (6%) y silicio (1%)

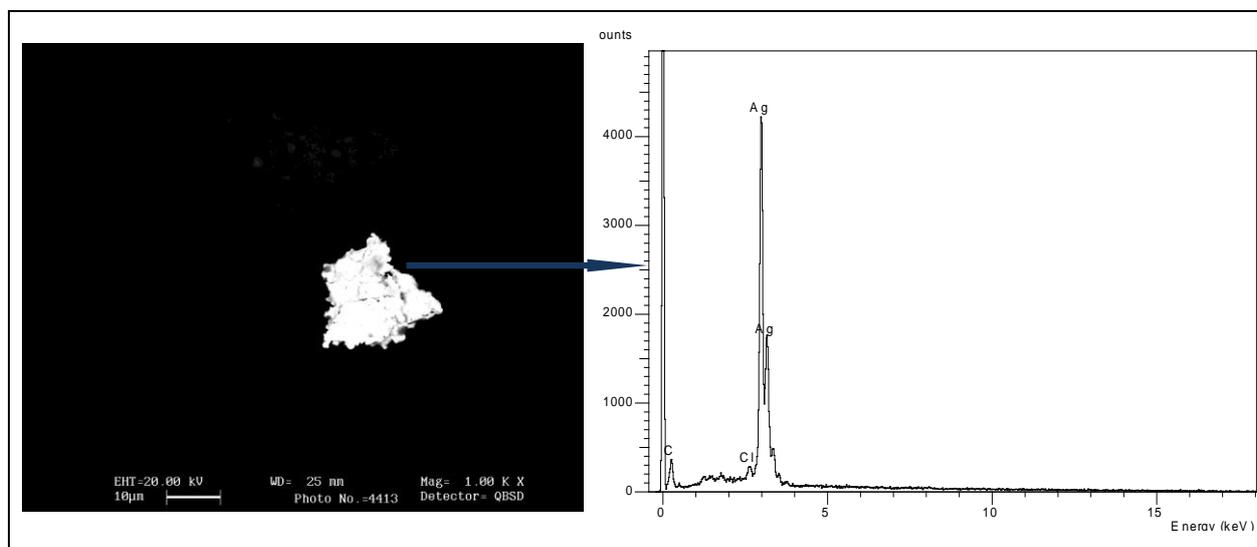


Figura 5.92. Fotografía de partículas de la etapa 1 del IC realizada con electrones retrodispersados. Partícula con un elevado porcentaje de plata.

La figura 5.92. muestra una partícula de plata.

Las partículas que se han encontrado en mayor proporción son las que presentan elevada proporción de silicio y aluminio. Estos elementos son dos de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, ya que forman parte de la composición del suelo. Así su procedencia en la atmósfera se debe tanto a la aportación de las partículas del suelo, como a la de las arcillas y feldespatos utilizados en la industria cerámica. A su vez en la industria cerámica también se aditiva aluminio y silicio en forma de sus correspondientes óxidos corindón (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) (Barba et al., 1997; Esteve and Ramos, 1998). En un estudio realizado en el año 2001 por Xavier Querol y colaboradores se demuestra que las concentraciones de silicio, aluminio, hierro, arsénico, cromo, plomo, estroncio, titanio, vanadio, zinc y zirconio medidas en zonas cerámicas como L'Alcora, Onda y Vila-real son mayores que las medidas en estaciones rurales y de fondo (Querol et al., 2001a).

Debe tenerse en cuenta que para facilitar la búsqueda de metales pesados se empleó un detector de electrones retrodispersados, que permite diferenciar los elementos en función de su peso atómico. Por ello apenas se realizaron fotografías de partículas procedentes del suelo o de arcillas.

El cloro y el sodio también se encuentran presentes en gran parte de las partículas analizadas. La presencia de estos elementos es debida a la localización del punto de muestreo y de análisis, ya que la localidad de Castellón de la Plana se encuentra próxima al mar y por tanto en la atmósfera se encuentran partículas de cloruro de sodio. Así las figuras 5.83. y 5.84. corresponden a partículas cristalizadas sobre el adhesivo del portamuestras. Los cloruros pueden proceder además de la industria cerámica, pues las arcillas utilizadas contienen porcentajes variables de dicho elemento. En la tabla 2.6. se comprueba que dos de las empresas dedicadas a la fabricación de baldosas declaran la emisión de cloro. El sodio también puede tener procedencia cerámica, pues los alcalinos y los alcalinotérreos (principalmente sodio, potasio, calcio y magnesio) se utilizan como fundentes en la composición de las fritas cerámicas. Otra fuente de aporte de dichos elementos es de origen natural, ya que también forman parte de la composición del suelo.

Otro elemento que suele aparecer en la composición de las partículas estudiadas es el azufre. Las materias primas utilizadas para la fabricación de las baldosas cerámicas contienen concentraciones variadas de azufre en función del contenido de pirita, yeso y de la materia orgánica existente. Gran parte de las empresas de la tabla 2.6. declaran la emisión de óxidos de azufre. Otras fuentes de azufre son las emisiones de las industrias ubicadas en el polígono industrial de El Serrallo, descritas en el apartado 2.2.2., entre las que se encuentra una refinería de petróleo.

Las fotografías realizadas demuestran la relación directa entre la composición de las partículas presentes en la atmósfera y la industria cerámica. Así lo ratifica la elevada presencia de partículas de silicato de zirconio, óxidos de hierro, de titanio y de zinc y plomo, además de la presencia en algunas partículas con bario, cromo, cobre y praseodimio.

El silicato de zirconio y el óxido de titanio, provienen de las emisiones de la industria cerámica, pues son componentes habituales en las composiciones de fritas y pigmentos, ya que se emplean como opacificantes. A su vez el titanio también forma parte de la composición de las arcillas (Barba et al., 1997).

El hierro se encuentra presente en las arcillas, por lo que el hierro detectado puede ser debido tanto a la contribución del suelo, como de las arcillas procedentes de la industria. A su vez, el hierro es utilizado como elemento cromóforo en la formulación de algunos pigmentos cerámicos.

El zinc puede proceder de vertederos de basura en los que se queman latas y de la industria cerámica, en la que se utiliza en la composición de fritas. En nuestro caso es muy probable que su procedencia sea cerámica por la proximidad de empresas del sector.

El plomo puede proceder de los escapes de los automóviles y de la industria de fritas y esmaltes, en la que se emplea como fundente. Debido a la eliminación del plomo en los combustibles actuales, la mayor parte del plomo presente en la atmósfera será debida a la industria. Además la mayor parte de las partículas con elevadas proporciones de plomo se han encontrado en las etapas del impactador con bajos diámetros de corte, por lo que aumenta la toxicidad de dichas partículas. Ello concuerda con los datos representados en la figura 5.47., en la que se observa que las partículas finas son las que presentan mayores porcentajes de plomo.

El bario y el cromo también está relacionado con la fabricación de fritas y vidriados. El bario se aditiva a las fritas para mejorar las características de fundencia, brillo y dureza, mientras que el cromo se utiliza como pigmento colorante (Esteve and Ramos, 1998), además de aparecer ambos elementos como impurezas en las arcillas utilizadas (Celades et al, 2011)

El cobre forma parte de la composición natural del suelo, aunque en proporciones muy bajas. También se utiliza como fungicida en forma de sulfato de cobre, ya que en concentraciones moderadas es inocuo para las personas (Cox, 1995). Otros investigadores atribuyen la presencia de este elemento en la atmósfera al desgaste de las zapatas de freno de los automóviles (Espinosa, Rodriguez and Alvarez, 2004). En la industria cerámica también se utiliza como elemento cromóforo en los esmaltes.

El praseodimio se utiliza en algunos pigmentos cerámicos. Se ha encontrado en una partícula de silicato de zirconio (figura 5.65.), por lo que se trata de una partícula de procedencia cerámica.

El estaño encontrado en las partículas de la figura 5.72. también puede tener procedencia cerámica, pues se utiliza para reducir el coeficiente de dilatación de los componentes de los vidriados cerámicos.

La partícula de plata puede tener su origen en la industria cerámica, pues se utiliza en algunos lustres cerámicos para la decoración de baldosas con efectos metálicos.

6. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

6.1. Conclusiones

- No se cumple el límite del R. D. 1073/2002 referente a la concentración en inmisión de partículas PM10 para el límite diario para el año 2005 ni para el año 2006 en el punto de muestro urbano de L'Alcora, ya que el valor de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ha sido superado en 48 (estimación extrapolada) y 75 ocasiones, respectivamente, mientras que están permitidas 35 superaciones. Al descontar las superaciones debidas a la intrusión de polvo se reducen a 38 y 68 superaciones, por lo que tampoco se cumple el límite establecido.

- No se cumple el límite del R. D. 1073/2002 referente a la concentración en inmisión de partículas PM10 para el límite diario para el año 2005 ni para el año 2006 en el punto de muestro industrial de L'Alcora, ya que el valor de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ha sido superado en 100 (estimación extrapolada) y 94 ocasiones respectivamente, mientras que están permitidas 35 superaciones. En el año 2005 no hay superaciones debidas a la intrusión de polvo africano y en el año 2006, al descontar éstas, las superaciones se reducen a 87, por lo que tampoco se cumple el límite establecido.

- Se cumple el límite del R. D. 1073/2002 referente a la concentración en inmisión de partículas PM10 para la concentración promedio anual del año 2005 en el punto urbano de L'Alcora, ya que el valor medio ha sido $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el valor límite establecido es $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

- No se cumple el límite del R. D. 1073/2002 referente a la concentración en inmisión de partículas PM10 para la concentración promedio anual del año 2006 en el punto urbano de L'Alcora, ya que el valor medio ha sido $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que el valor límite establecido es de $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sin embargo sí que cumple el límite de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido posteriormente por el R.D. 102/2011.

- No se cumple el límite del R. D. 1073/2002 referente a la concentración en inmisión de partículas PM10 para la concentración promedio anual del año 2005 y 2006 en el punto industrial de L'Alcora, ya que el valor medio ha sido 45 y $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Al descontar las superaciones debidas a la intrusión de polvo los valores medios se reducen a

43 y 46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, por lo que tampoco se cumple el límite establecido por el R. D. 1073/2002 ni el establecido por el R.D. 102/2011.

- En el punto de muestreo industrial el número de superaciones es mayor que en el punto de muestreo urbano. Por tanto gran parte de las partículas presentes en la atmósfera en el municipio de L'Alcora son de procedencia industrial.

- Los resultados demuestran que los valores establecidos en el R.D. 1073/2002 eran demasiados restrictivos y por tanto de difícil cumplimiento, pues indicaban como objetivo para el año 2010 un valor medio anual de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Los valores medios marcados por el R.D. 102/2011, menos restrictivos, pueden llegar a cumplirse en las zonas urbanas. Los valores diarios se superan en los dos puntos de muestreo, por lo que será necesario aplicar medidas correctoras para alcanzar los límites establecidos.

- Las medias mensuales de concentración de PM10 son mayores en el punto de muestreo industrial que en el punto de muestreo urbano, excepto en los meses de julio y agosto del año 2006. Ello muestra la relación directa de los niveles de PM10 en el punto industrial y la actividad de las empresas de la zona.

- Las medias de concentración mensuales más elevadas se obtienen en los meses de agosto y septiembre para el año 2005 y en los meses de junio y julio para el año 2006. Se confirma con ello que los niveles de concentración en la costa mediterránea española son mayores durante los meses cálidos debido a las corrientes de recirculación de contaminantes que se producen.

- La correlación obtenida entre los valores de PM10 medidos con el captador MV-MCV y con el captador TEOM cumplen con las condiciones necesarias para poder considerar los valores medidos en continuo como válidos.

- Los datos medidos en el punto urbano de L'Alcora muestran que a primeras de horas de la mañana se produce un pico de concentración, tras el cual los niveles de partículas en suspensión disminuyen sin llegar a valores tan bajos como los de madrugada. Posteriormente aparece un nuevo pico de concentración a media tarde, aunque con concentraciones menores que las de la mañana. Este fenómeno no es tan acusado en los días

no laborables. Estos datos demuestran la relación directa entre las concentraciones de PM10 en inmisión y las actividades industriales de la zona.

- Existen fenómenos extraordinarios que afectan a la concentración de partículas en la atmósfera y que se muestran como picos de concentración muy elevados en momentos puntuales.

- Los días lluviosos los picos de concentración no son tan marcados como el resto de días y la concentración es baja, ya que la lluvia “limpia” la atmósfera al arrastrar las partículas en suspensión. Además, las partículas finas se aglomeran por efecto de la humedad, por lo que forman partículas de mayor tamaño que sedimentan.

- Los días en que se demuestra la intrusión de polvo africano la concentración de partículas se mantiene en valores elevados durante todo el día.

- Los valores de PM10 obtenidos en el Polideportivo son mayores que los medidos en la Asociación de Jubilados y los valores de PST son mayores que ambos.

- La concentración de partículas PM10 en la atmósfera sigue tendencias similares en las dos ubicaciones de L’Alcora estudiadas debido a que el régimen de brisas transporta los contaminantes emitidos en una zona a otras zonas cercanas y a la influencia de las condiciones meteorológicas en los niveles de concentración de partículas en la atmósfera.

- Las concentraciones de partículas sedimentables medidas en L’Alcora son más elevadas en los meses de abril, mayo y junio, hecho que verifica que los fenómenos de resuspensión de las partículas del suelo, las intrusiones africanas y la escasez de lluvias hacen que los niveles de partículas sean mayores en los meses cálidos.

- En la Universitat Jaume I las partículas con mayor concentración en la atmósfera son las que presentan un diámetro de corte menor de 0,11 μm , junto con las comprendidas entre 2 y 7,45 μm . Ello indica la presencia de dos tipos de partículas:

- Partículas secundarias (menores de 0,11 μm), cuyos orígenes se encuentran en las emisiones de SO_2 (industrias productoras de energía o fundiciones de metales),

las emisiones de NO_x (automóviles, industria energética, industria de producción de fritas) y las partículas procedentes de la combustión de combustibles fósiles, como los motores diesel de los automóviles.

- Partículas primarias (comprendidas entre 2 y 7,45 μm) procedentes de la resuspensión del suelo producida por los transportes, la incineración de basuras, las emisiones de los motores de los automóviles y de la emisión de polvo de las industrias, como la industria cerámica.

- Las concentraciones de partículas más bajas se obtienen para las partículas con tamaños comprendidos entre 7,45 y 15 μm, es decir, las más gruesas, con lo que se demuestra que las partículas de mayor tamaño no permanecen en suspensión durante mucho tiempo.

- Todos los periodos de muestreo en los que se obtienen valores máximos en alguna de las etapas del impactador de cascada hubo intrusión africana demostrada.

- Se comprueba que la tendencia seguida en las concentraciones de partículas PM10 en los puntos de muestro urbano e industrial de L'Alcora y en la Universitat Jaume I es la misma, a pesar de que los métodos de captación no son equivalentes. Se demuestra así que los contaminantes emitidos en una zona son transportados a otras zonas cercanas y que la concentración de partículas en suspensión en la atmósfera depende en gran medida de las condiciones meteorológicas y ambientales.

- Las concentraciones de los elementos analizados (Ni, Cd, As y Pb) son más elevadas en el punto de muestreo industrial que en el punto urbano. En ocasiones puntuales sucede lo contrario debido al transporte de contaminantes, que aunque son producidos en la zona industrial, llegan a la zona urbana por las dinámicas de transporte de los contaminantes.

- Las concentraciones de arsénico y de plomo medidas en los meses de agosto son inferiores a las medidas el resto del año, hecho que demuestra la relación entre las concentraciones de dichos elementos y la actividad industrial de la zona.

- Se observa una disminución de la concentración de arsénico en el tiempo, hecho que indica una reducción de la emisión de arsénico por parte de las industrias, bien por un

cambio en las materias primas o bien por la mejora de los sistemas de depuración de las emisiones.

- Las concentraciones de níquel y de arsénico obtenidas superan puntualmente el valor límite en ambos puntos de muestreo.

- Las concentraciones de cadmio solamente superan el valor límite en una ocasión en el punto industrial.

- Las concentraciones de plomo no superan el valor límite en ninguna ocasión por lo que se demuestra la tendencia de la industria cerámica a utilizar cada vez menores cantidades de plomo en la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos.

- La concentración media de los elementos analizados no supera el valor límite anual en ningún caso.

- Los valores de concentración medios y los valores máximos obtenidos en el punto de muestreo industrial son mayores que los medidos en el punto urbano para todos los elementos analizados.

- Los valores mínimos de concentración de Ni, As y Cd obtenidos en el punto de muestreo industrial son mayores que los medidos en el punto urbano. Sin embargo el valor mínimo más bajo para el plomo se obtuvo en el punto de muestreo industrial.

- Los valores obtenidos en el año 2006 son inferiores a los medidos en el 2005, a excepción del níquel del punto industrial y del plomo en el punto urbano, aunque en este último caso, el valor es muy similar y se puede considerar que la concentración se ha mantenido estable.

- Se ha analizado el plomo por FRX, método no destructivo que permite realizar mayor número de análisis que el método de referencia, y se han obtenido valores del mismo orden que los resultados analizados por ICP-MS, por lo que se comprueba la validez del método de FRX.

- Se ha analizado el arsénico en las partículas sedimentables, obteniendo diferentes proporciones de arsénico soluble e insoluble.
- El porcentaje de arsénico presente en las partículas sedimentables siempre es menor que el arsénico presente en las partículas PM10 y casi siempre es mayor en el punto industrial que en el punto urbano.
- Las partículas analizadas se encuentran enriquecidas respecto a la concentración media de arsénico en la corteza terrestre, por lo que se demuestra nuevamente el origen industrial de las partículas en inmisión en la atmósfera.
- Las concentraciones de los elementos analizados en las partículas recogidas en la UJI son mayores en la etapa de menor tamaño, ya que esta etapa es la que mayor concentración de partículas presenta en todos los casos.
- El hecho de que las mayores concentraciones de Ni, As, Cd y Pb se encuentren en la etapa más fina es importante desde el punto de vista de la salud, ya que las partículas ultrafinas son las que penetran con mayor facilidad en los alveolos pulmonares y, por tanto, son las más perjudiciales.
- Los valores de concentración del plomo presentan una tendencia muy similar a los valores de concentración total de partículas, con máximos de concentración en las etapas correspondientes a las partículas menores de 0,11 μm y las partículas comprendidas entre 2 y 7,45 μm .
- Las concentraciones de arsénico, cadmio y níquel también presentan dos máximos de concentración, pero las tendencias de cada una de las muestras no son tan similares.
- La concentración media de los elementos analizados en la UJI no supera el valor límite anual.
- Las concentraciones semanales de los elementos analizados en la UJI no superan el valor límite en ningún caso.

- Se confirma el origen industrial y antrópico de las partículas recogidas, ya que, los niveles de Ni, As, Cd y Pb son mayores en las fracciones más finas, tanto en términos de concentración como en términos de porcentaje.
- La concentración media de los elementos analizados en la UJI siempre es menor que la obtenida en el punto industrial de L'Alcora.
- Las concentraciones medias de cadmio y níquel son mayores en la UJI que en el punto de muestreo urbano de L'Alcora, mientras que las concentraciones de arsénico y plomo son inferiores, principalmente esta última. Todo ello confirma la procedencia industrial, principalmente de la industria cerámica, de los elementos analizados.
- Se han fotografiado y analizado por MEB partículas procedentes del impactador de cascada de la UJI de diversas composiciones.
- Se han encontrado partículas con un elevado porcentaje de hierro en su composición en todas las etapas del impactador de cascada.
- Se han encontrado con frecuencia partículas con elevados porcentajes de silicio y zirconio, es decir, de $ZrSiO_4$, compuesto ampliamente utilizado en la industria cerámica.
- Se han encontrado también con frecuencia partículas con elevada proporción de zinc, partículas con elevadas cantidades de bario y partículas con elevados porcentajes de plomo. La mayor parte de las partículas de plomo se han encontrado en las etapas de menor tamaño de partícula.
- Se han encontrado algunas partículas con elevados porcentajes de titanio.
- Se han fotografiado artefactos de sulfatos de sodio, calcio y magnesio y cloruros de sodio.

- En las partículas analizadas se han encontrado diferentes proporciones de zinc, aluminio, cromo, magnesio, cloro, sodio, calcio, hierro, potasio, azufre, cobre, fósforo, plomo, yodo, titanio, potasio.

- En una de las partículas analizadas se ha encontrado praseodimio y en otra de ellas se ha detectado la presencia de estaño. Además se ha analizado una partícula de plata.

- Se han encontrado también partículas de combustión.

- Las fotografías realizadas permiten afirmar que la industria cerámica juega un papel importante en la concentración y composición de las partículas presentes en la atmósfera de la zona estudiada.

6.2. Futuras líneas de investigación

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se plantean una serie de posibles líneas de investigación:

- Estudio pormenorizado de los niveles de concentración de metales pesados en los periodos de intrusión sahariana y de sus procedencias.
- Evaluación de la composición de partículas PM_{2,5}.
- Evaluación de partículas PM_{2,5} y PM₁₀ con mayor número de muestras y con mayor distribución geográfica.
- Realización de un estudio epidemiológico multidisciplinar sobre la influencia de las partículas y su composición en la salud humana.
- Relación entre niveles de partículas, composición y parámetros meteorológicos.

7. BIBLIOGRAFÍA

7.1.Libros y revistas

- Abernathy, C. O.; Beringer, M.; Calderon, R.L.; McMahon, T. And Winchester, E. (2003) An update on some arsenic programs at the US EPA in *Arsenic Exposure and Health effects* V. Chappell, W.R. Abernathy, C. O.; Calderon, R.L. and Thomas, D.J.; Elsevier. Amsterdam, The Netherlands.

- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Avila, A., Cuevas, E., Torres, C., Romero, P. M., Exposito, F., Garcia, O., Diaz, J. P., Van Dingenen, R. and Putaud, J. P. (2005). Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izana and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002). *Atmospheric Environment* 39 (26): 4715-4728.

- Arslan, F., Arslan, C., Çelik, M. S. (1999) Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores. *Powder Technology* 103, Issue 3, 260-264

- ASCER, Asociación española de fabricantes de azulejos y pavimentos cerámicos. (2008) Datos del sector de fabricación de baldosas cerámicas en 2007. Informe de circulación restringida.

- Barba, A., Beltrán, V., Feliu, C., García, J., Ginés, F., Sanchez, E. and Sanz, V. (1997). *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*.

- Bermúdez Polonio, J. (1967). *Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X*. Editorial Alhambra. Madrid. 267 p.

- Brasseur, G. P., Orlando, J. J. and Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. New York, USA, Oxford University Press, Inc.

- Brimblecombe, P. (1996). *Air composition and chemistry*. Cambridge, University Press.

- Cabanés, J. M., Villalbí, J. R. and Aibar, C., Eds. (2002). *Informe SESPAS 2002. Invertir para la salud. Prioridades en la salud pública*. Valencia.

- Cahill, T. A., Morales, R. and Miranda, J. (1996). Comparative aerosol studies of Pacific Rim cities - Santiago, Chile (1987); Mexico City, Mexico (1987-1990); and Los Angeles, USA (1973 and 1987). *Atmospheric Environment* 30(5): 747-749.

- Castillo, S., Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila and M., Gibbons, W. (2008). Trace element variation in size fractionated African desert dusts. *Journal of arid environments* 72: 1034-1045.

- Celades, I., Monfort, E., Querol, X., Sanfelix, V., Escrig, A., Gómez, P. (2011) Origen Geoquímico de las Impurezas en la Fracción PM10 en las Emisiones de la Industria Cerámica. *Revista de la sociedad española de mineralogía macla n° 15*: 61-62

- Charron, A., Harrison, R.M., Moorcroft, S., Booker, J. (2004) Quantitative interpretation of divergence between PM10 and PM2,5 mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment* 38: 415-423

- Conner, W. D., Bennett, R. L., Weathers, W. S. and Wilson, W. E. (1991). Particulate Characteristics and Visual Effects of the Atmosphere at Research-Triangle-Park. *Journal of the Air & Waste Management Association* 41(2): 154-160.

- Cox, P. A. (1995). *The elements on Earth: inorganic chemistry in the environment*. Oxford University Press Inc. New York

- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X. P., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. and Speizer, F. E. (1993). An Association between Air-Pollution and Mortality in 6 United-States Cities. *New England Journal of Medicine* 329(24): 1753-1759.

- Escudero, M. (2006). Suspended particulate matter and wet deposition fluyes in regional background stations of the Iberian Península. Tesis Doctoral Universitat de Barcelona, Departamento de astronomía y Meteorología, 283 pp.

- Espinosa, A. J. F., Rodriguez, M. T. and Alvarez, F. F. (2004). Source characterisation of fine urban particles by multivariate analysis of trace metals speciation. *Atmospheric Environment* 38(6): 873-886.
- Esteve, V. (1994a). El tráfico rodado es la mayor fuente de partículas en suspensión en la atmósfera. *Diario Mediterráneo*. Castellón.
- Esteve, V. (1994b). Metodología y técnicas analíticas para el estudio y caracterización del particulado mineral del aerosol atmosférico en Castellón. Facultad de Ciencias Químicas. Sección departamental de Geología. Valencia, Universitat de València.
- Esteve, V. (1997a). Estudio de la composición química de los efluentes gaseosos de hornos de fritado. Informe de los trabajos realizados para Ferro Enamel Española S.A. Castellón, Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I.
- Esteve, V. and Ramos, A. (1998). Materiales para la decoración cerámica. Recomendaciones para su correcta manipulación. Ed. ANFFECC Ceramicolor, EPSOM and VdMi.
- Esteve, V., Rius, J., Ochando, L. E. and Amigo, J. R. (1997b). Quantitative X-ray diffraction phase analysis of coarse airborne particulate collected by cascade impactor sampling. *Atmospheric Environment* 31(23): 3963-3967.
- Esteve, V., and Peris, G. (2000) Ionic characterization of size fractionated airborne tropospheric particulate at Castellon (Spain). *Journal of Aerosol Science*, 31: 346-348.
- Fergusson, J. E. (1982). *Inorganic chemistry and the earth*. New York, Pergamon press.
- Fernández, F., Ternero, M., Fernández, A.J. and Gutiérrez, A. (2004). Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles *Analytica Chimica Acta* 524 : 33–40
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J.N. (1986). *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons. New York.

- Gangoiti, G., Millan, M. M., Salvador, R. and Mantilla, E. (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment* 35(36): 6267-6276.

- Gaudichet, A., Deangelis, M., Joussaume, S., Petit, J. R., Korotkevitch, Y. S. and Petrov, V. N. (1992). Comments on the Origin of Dust in East Antarctica for Present and Ice-Age Conditions. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14(1-4): 129-142.

- Gomez, E.T., Sanfeliu, T., Jordán, M.M., Rius, J., de la Fuente, C. (2004). Geochemical characteristics of particulate matter in the atmosphere surrounding a ceramic industrialized area. *Environmental Geology* 45: 536-543.

- Greenwood N. N. and Earnshaw. A. (1984) *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford (U.K.)

- Guerzoni, E. and Chester, R., Eds. (1996). The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. Environmental Science and Technology Library. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands.

- Harrison, R. M., Jones, M. R. and Collins, G. (1999). Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 33: 309-321.

- Harrison, R.M. and Yin, J. (2000). Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of the Total Environment* 249:85-101

- Harrison, R.M., Jones, A.M. and Lawrence, G. (2004) Major component composition of PM10 and PM2,5 from roadside and urban background sites *Atmospheric Environment* 38: 4531-4538

- Harrison, R. M., Laxen, D., Moorcroft, S. and Laxen, K. (2012) Processes affecting concentrations of fine particulate matter (PM 2,5) in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment* 46: 115-124

- Hu, M., He, L. Y., Zhang, Y. H., Wang, M., Kim, Y. P. and Moon, K. C. (2002). Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China. *Atmospheric Environment* 36(38): 5853-5859.

- Instituto de Ciencias de la Tierra, CSIC ; Universidad Nova de Lisboa; INM-Izaña ; CIEMAT ; Universidad de Huelva. (2006) Procedimiento para identificación de episodios naturales africanos de PM10 yPM2,5, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM10.

- Instituto Geológico y Minero de España. (1974). Mapa geológico de España. E. 1:50.000. Alcora. Hoja 625 (29-24). Servicio de publicaciones ministerio de industria.

- Jones, T.P., Williamson, B. J., Bérubé, K. A., Richards, R. J. (2001). Microscopy and chemistry of particles collected on TEOM filters: Swansea, south Wales, 1998-1999. *Atmospheric Environment* 35, 3573 – 3583

- Jordan, M. M., Sanfeliu ,T., Gómez, E. T., Pallarés, S., and Vicente, A. B. (2009). A Valuation of the Influence of Particulate Atmospheric Aerosol in Constructions of the Cultural and Architecture Patrimony of the Urban Area of Castellon (NE, Spain). *Water Air Soil Pollut* 200, 245–251.

- Klein, C. and Hurlbut, C. S., Jr. (1993). *Manual of Mineralogy*. New York.

- Kyle, T. G. (1991). *Atmospheric Transmission, Emission and Scattering*. New York.

- López Cancio, J.; Vera Castellano, A.; Monzon Verona, J.M. ; Corujo Jimenez, J. (1994). Estudio físico de un aerosol con influencias oceánicas. *Anales de Física* 90: 44-49.

- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G. and Vecchi, R. (2001). Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35(27): 4639-4650.

- Millán, M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratalá, A., Sanz, M. J., Alonso, L., Gangoiti, G. and Navazo, M. (2000). Ozone cycles in the Western Mediterranean basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of Applied Meteorology*(39): 487-508.

- Millán, M., Salvador, R., Mantilla, E. and Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102(D7): 8811-8823.

- Miller, J. L. (1983). *Atlas of Source Emission Particles*. U.S.A., 43, E.P.A.

- Millo, F., Vezza, D. S., Vlachos, T, De Filippo, A. Ciaravino, C., Russo, N. , Fino, D. (2012) Particle number and size emissions from a small displacement automotive diesel engine: Bioderived vs Conventional Fossil Fuels. *Industrial and Engineering research*, 51: 7565–7572

- Minguillon, M. C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felix, C., Miró, J.V., Artiñano, B. (2007). PM₁₀ speciation and determination of air quality target levels. A cause study in a highly industrialized area of Spain. *Science of the total environment* 372: 382-396.

- Minguillon, M. C., Monfort, E., Querol, X., Alastuey, A., Celades, I., Miró, J. V. (2009). Effect of ceramic industrial particulate emission control on key components of ambient PM₁₀. *Journal of environmental management* 90: 2558-2567.

- Monfort, C., Celades, I., Mestre, S., Sanz, V., Querol, X. (2004). PM_x Data Processing in Ceramic Tile Manufacturing Emissions. *Key engineering materials vols. 264-268: 2453-2456*.

- Monfort,E., Celades,I., Sanfelix, V., Gomar, S, Lopez,J.L., Calpe,V. (2009). Estimación de emisiones difusas de PM₁₀ y rendimiento de MTD's en el sector cerámico. *Bol. Sociedad Española Cerámica y Vidrio*, 48,1 15-24.
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W. (2006). Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. *Chemosphere* 65, 261-270.
- Muir, D. (2000) New directions: The suitability of tapered element oscillating microbalances (TEOMs) for PM10 monitoring in Europe. The use of PM10 data as measured by TEOM for compliance with the European Air Quality Standard. *Atmospheric environment* 34: 3209-3212
- Pandolfi, M., Viana , M., Minguillón, M. C., Querol, X., Alastuey , A., Amato, F., Celades, I., Escrig, A., Monfort, E. (2008). Receptor models application to multi-year ambient PM₁₀ measurements in an industrialized ceramic area: Comparison of source apportionment results. *Atmospheric Environment* 42, 9007–9017.
- Peris, G. and Esteve, V. (2000). Ionic characterization of size fractionated airborne tropospheric particulate at Castellón (Spain). *Journal of aerosol science* 31:346-348.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Mantilla, E. and Ruiz, C. R. (2001a). Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment* 35(5): 845-858.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massague, G. and Puig, O. (2001b). PM 10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35(36): 6407-6419.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Viana, M. M., Artinano, B., Salvador, P., Mantilla, E., do Santos, S. G., Patier, R. F., de La Rosa, J., de la Campa, A. S., Menendez, M. and Gil, J. J. (2004a). Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334-35: 359-376.

- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C. R., Artiñano, B., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Buringh, E., ten Brink, H. M., Lutz, M. and Bruckmann, P. (2004b). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38(38): 6547-6555.
- Querol, X., Minguillón, M. C., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M. J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J. V., Artiñano, B. (2007). Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area. *Atmospheric Environment* 41, 1026–1040.
- Ronov, A. B. and Yaroshevsky, A. A. (1969). Chemical composition of the Earth's crust. *American Geophys. Union Monograph* 13: 50.
- Schwartz, J., Dockery, D. W. and Neas, L. M. (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association* 46(10): 927-939.
- Skoog, D. A., Leary, J. J. (1994). *Análisis instrumental*. Madrid. Editorial McGraw-Hill. 4ª edición.
- Takeuchi, M., Okochi, H. and Igawa, M. (2004). Characteristics of water-soluble components of atmospheric aerosols in Yokohama and Mt. Oyama, Japan from 1990 to 2001. *Atmospheric Environment* 38(28): 4701-4708.
- Tsay, S. C., Stephens, G. L. and Greenwald, T. J. (1991). An Investigation of Aerosol Microstructure on Visual Air-Quality. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* 25(5-6): 1039-1053.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prevot, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R. (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Aerosol science* 39: 827-849.

-
- Vicente, A. B., Pallarés, S., Soriano, A., SanFeliu, T., Jordán, M. M. (2011). Toxic Metals (As, Cd, Ni and Pb) and PM_{2.5} in Air Concentration of a Model Ceramic Cluster. *Water air soil pollution* 222: 149-161.

 - Vickery, W., Moreno, A. and Monfort, E. (1998). Influencia de las materias primas borácicas en las emisiones de los hornos de fusión de fritas. Qualicer. Castellón, Qualicer 98205–214.

 - Warneck, P. (1987). *Chemistry of the natural atmosphere*. San Diego, Academic Press Inc.

 - Williams, M. and Bruckmann, P. (2001). Grupo de Trabajo de la Comisión Europea sobre Material Particulado. *Guía para los estados miembros sobre medidas de PM₁₀ e intercomparación con el método de referencia.: 11-14, 21-24.*

7.2. Disposiciones legales

- Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.

- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de Mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

- REAL DECRETO 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.

- REAL DECRETO 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

- UNE-EN 12341:1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM 10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.

7.3. Referencias WEB

- ASCER- Asociación española de Fabricantes de azulejos y pavimentos cerámicos.
www.CeramicaDeEspaña.es

- CEAM- UMH- Instituto Universitario Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo - Universidad Miguel Hernández. Programa de Meteorología-Climatología. *Resumen climático mensual en la Comunitat Valenciana. Febrero de 2006.*
http://www.ceam.es/ceamet/observaciones/ceam/obs_mens.html

- CRHV Science. <http://crhvscience.blogspot.com>

- EPA, United States Environmental Protection Agency (2009). “Integrated Science Assessment for particulate matter.” www.epa.gov/ncea/isa/

- Fernandez Ruiz Ramón. La técnica de Plasma-Masas (ICP-MS)
www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html

- Generalitat Valenciana- Conselleria d’Infraestructures Territori i Medi Ambient.
<http://www.cma.gva.es/web/indice.aspx?nodo=38&idioma=C>

- Instituto de Ciencias de la Tierra ‘Jaume Almera’, CSIC, Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge, Generalitat Valenciana (2008). Plan de mejora de la calidad del aire de la zona ES1003: Mijares –Penyagolosa (A. Costera) y Aglomeración ES1015: Castelló. Zona cerámica de Castellón. Conselleria de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda. Generalitat Valenciana. <http://www.cma.gva.es/web/indice.aspx?nodo=58812&idioma=C>

- INSHT. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. <http://www.insht.es/portal/site/Insht/>

- NASA Earth Observatory. <http://earthobservatory.nasa.gov/Images/>

-PRTR-*España*. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr-es.es/>

-SCIC-UJI. Servei central d'instrumentació científica, secció de microscopia. Universitat Jaume I. <http://www.uji.es/serveis/scic/info/micro.shtml>

ANEXO I

**Gráficas PM10 TEOM, Alcora
Urbana**

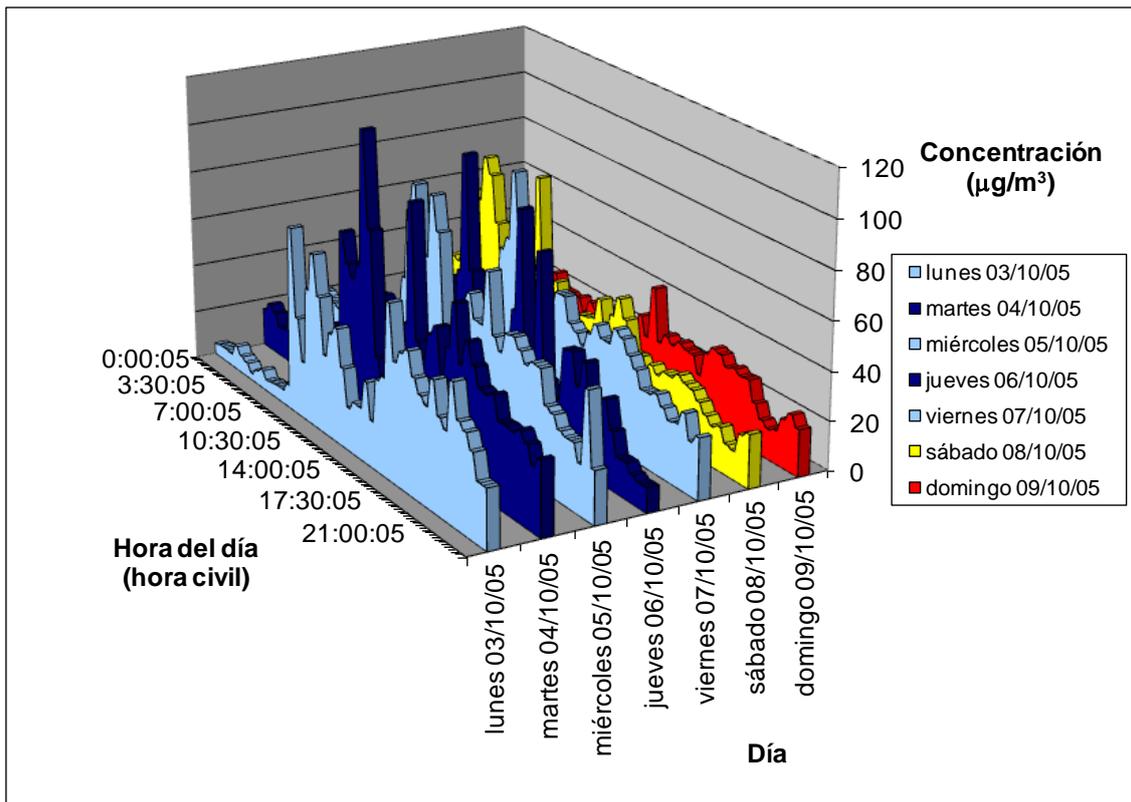


Figura I.1.

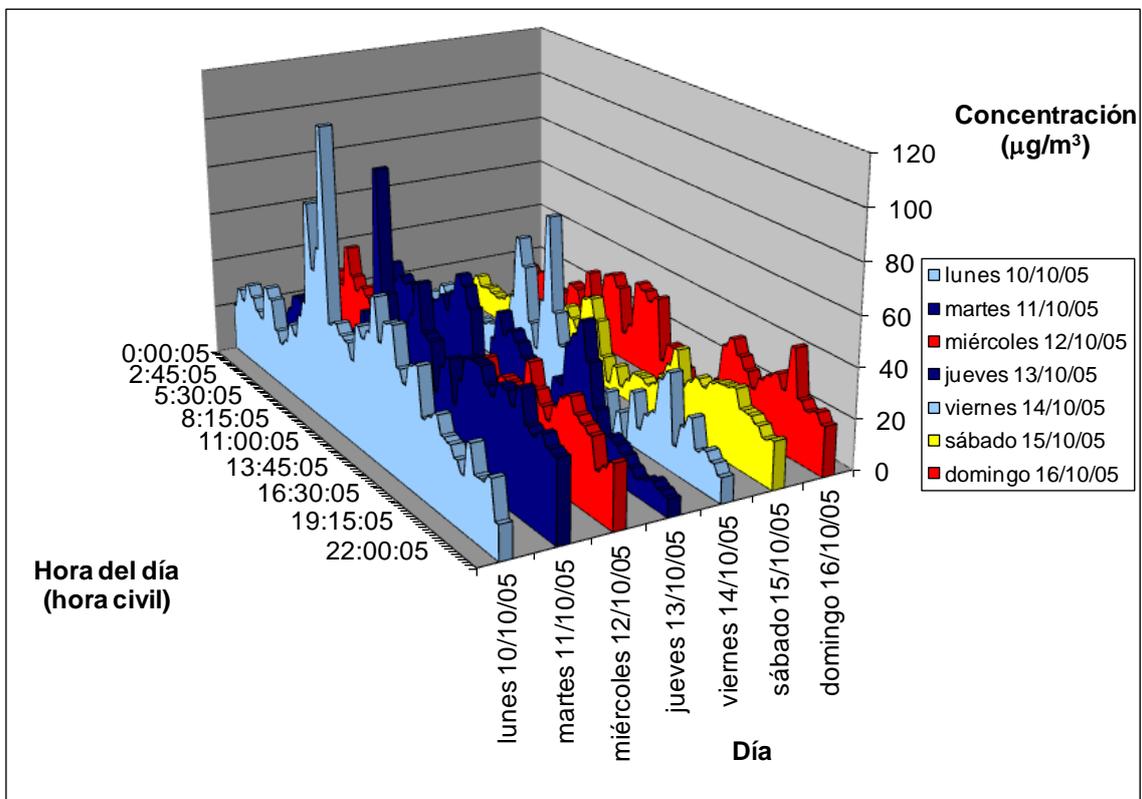


Figura I.2.

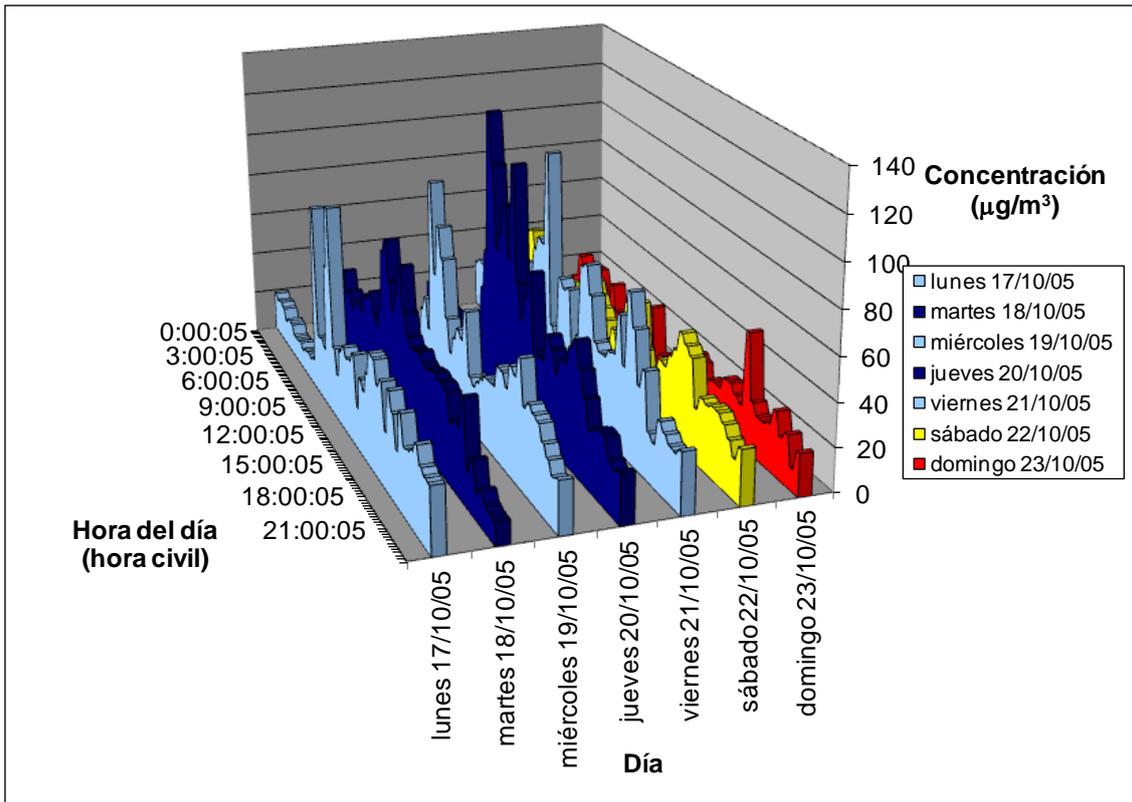


Figura I.3.

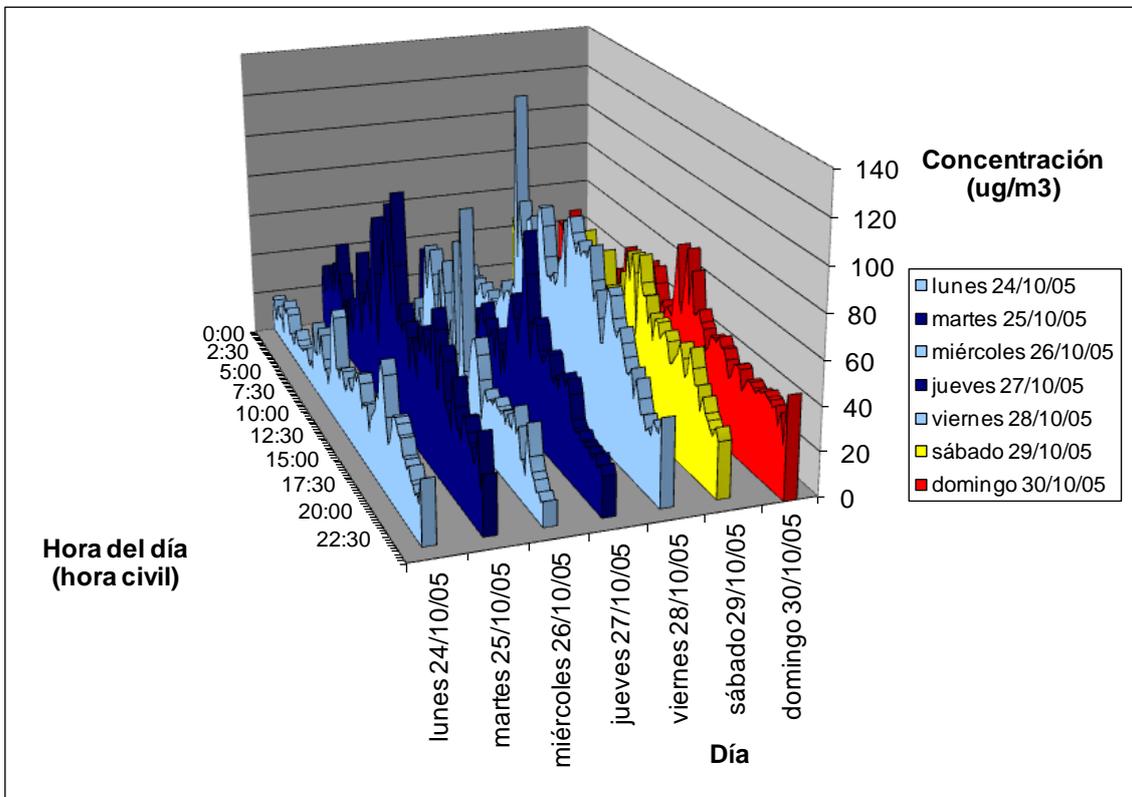


Figura I.4.

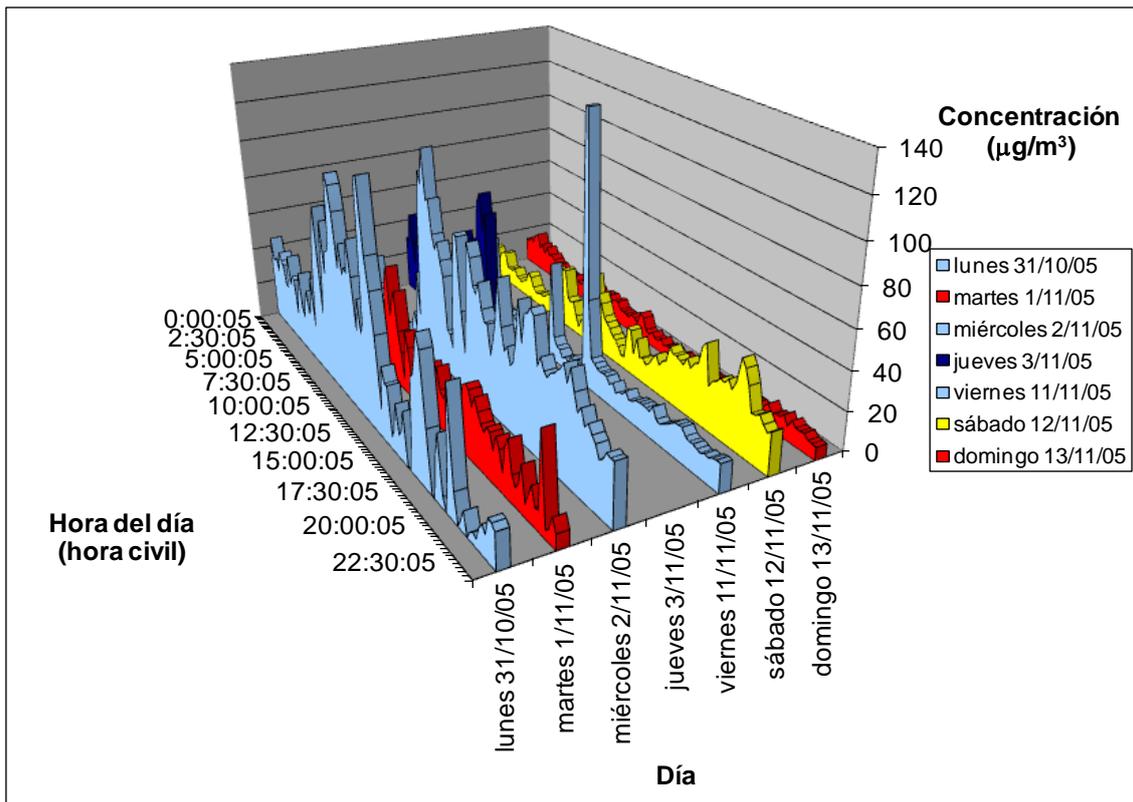


Figura I.5.

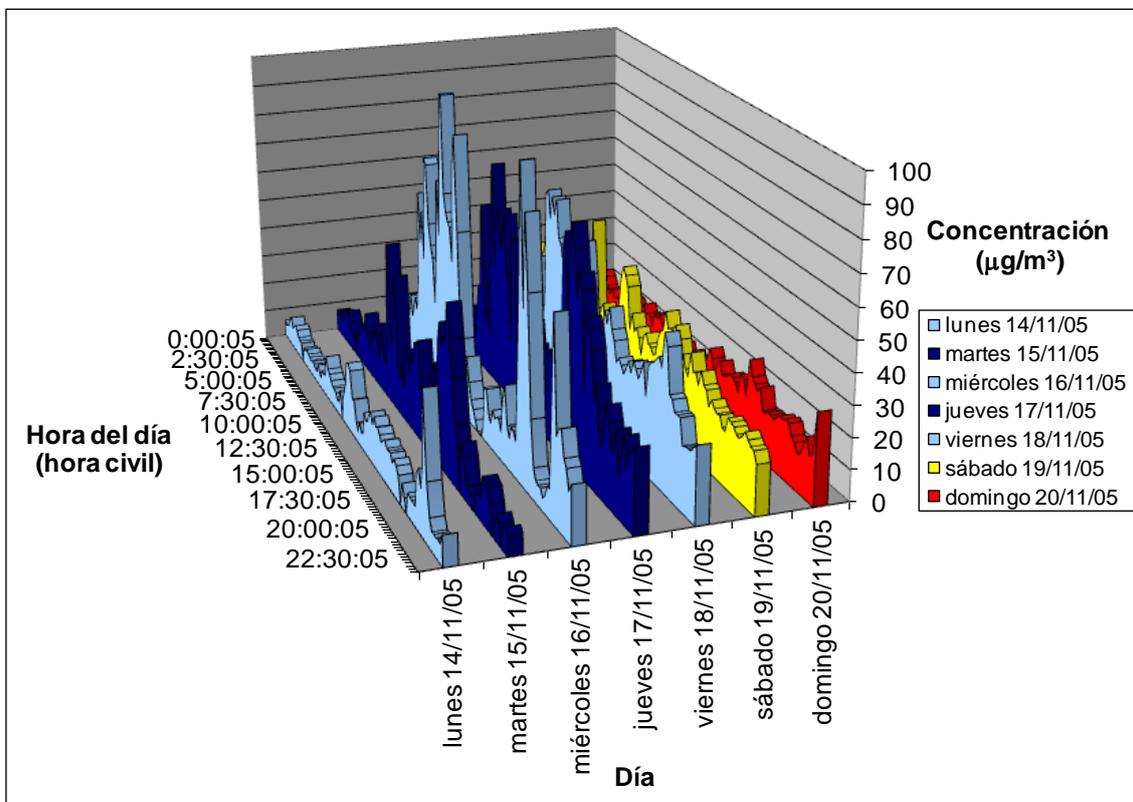


Figura I.6.

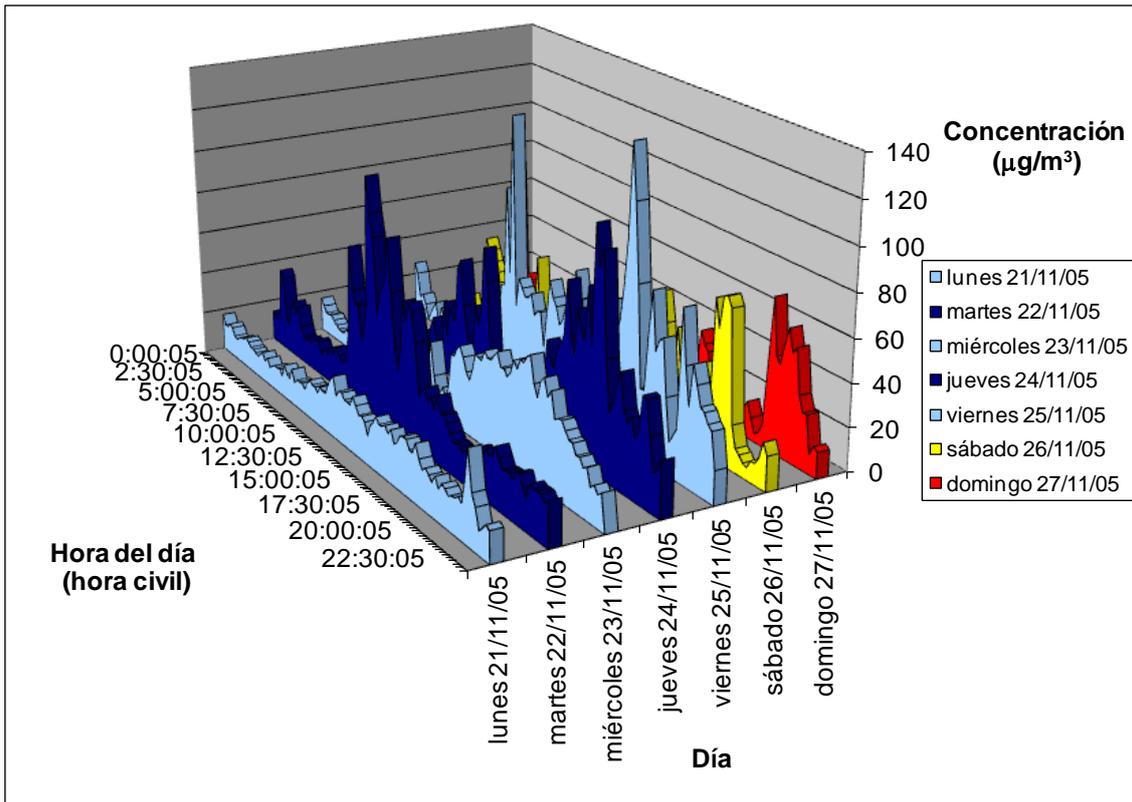


Figura I.7.

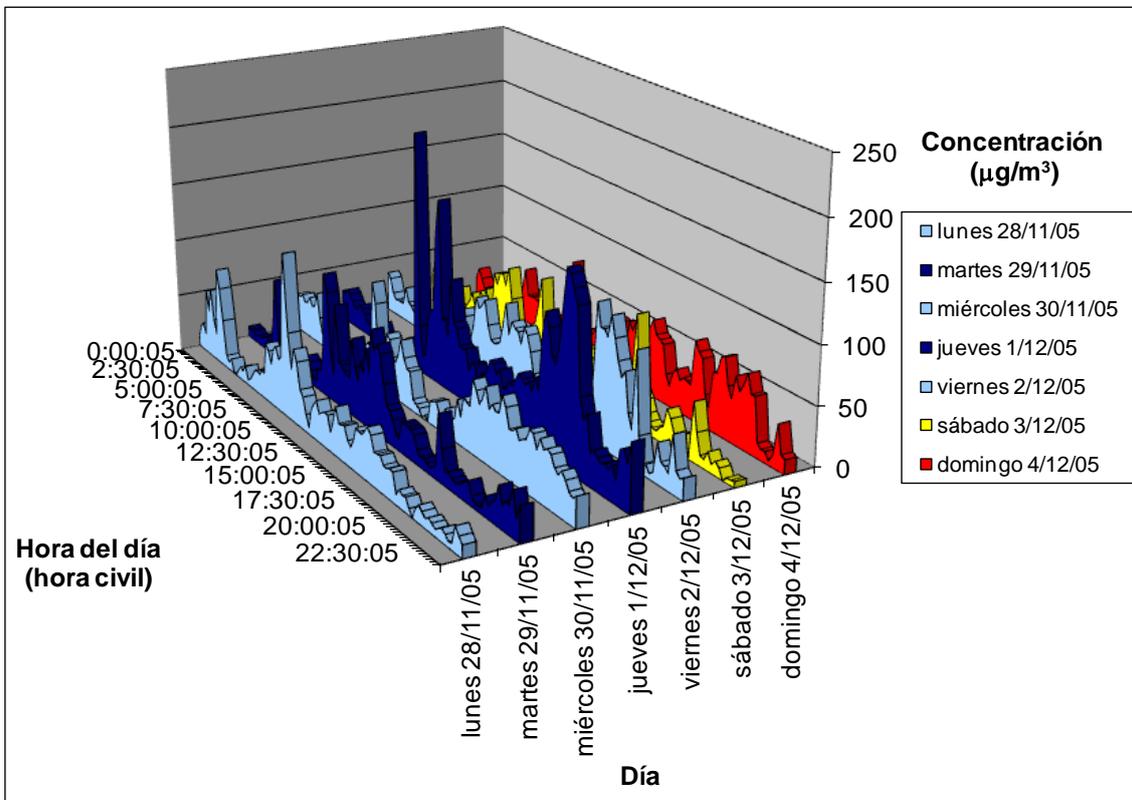


Figura I.8.

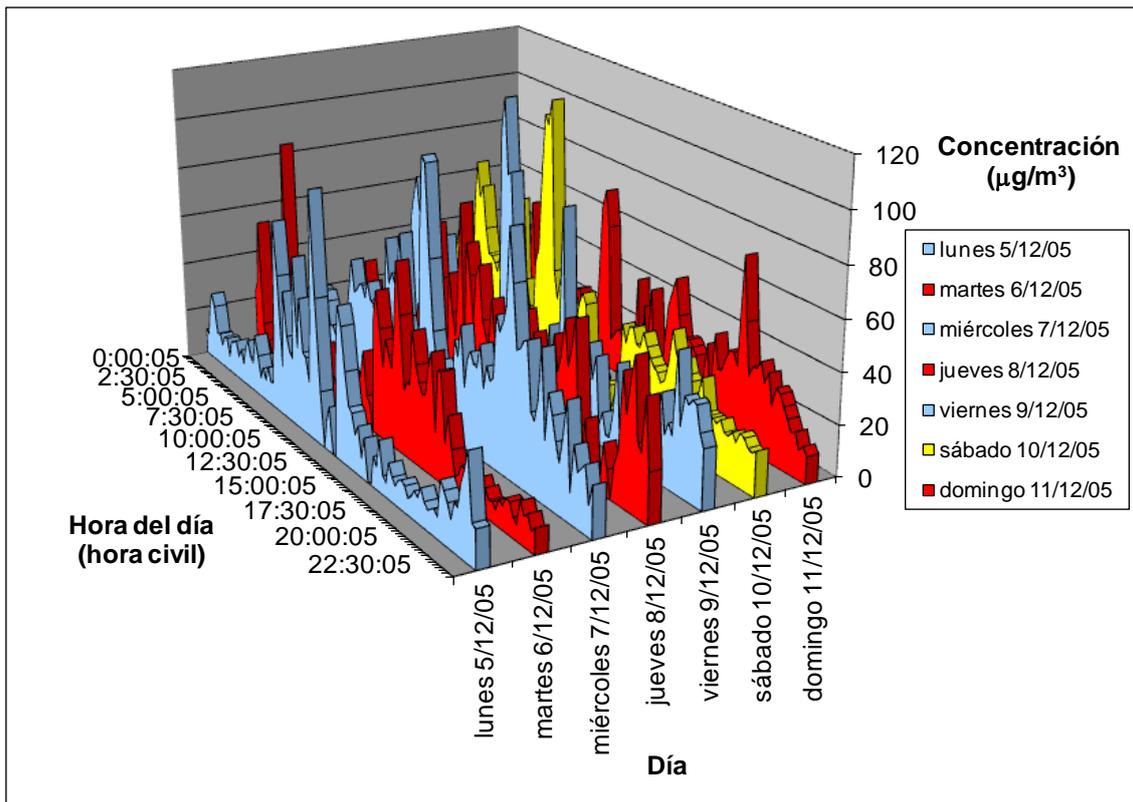


Figura I.9.

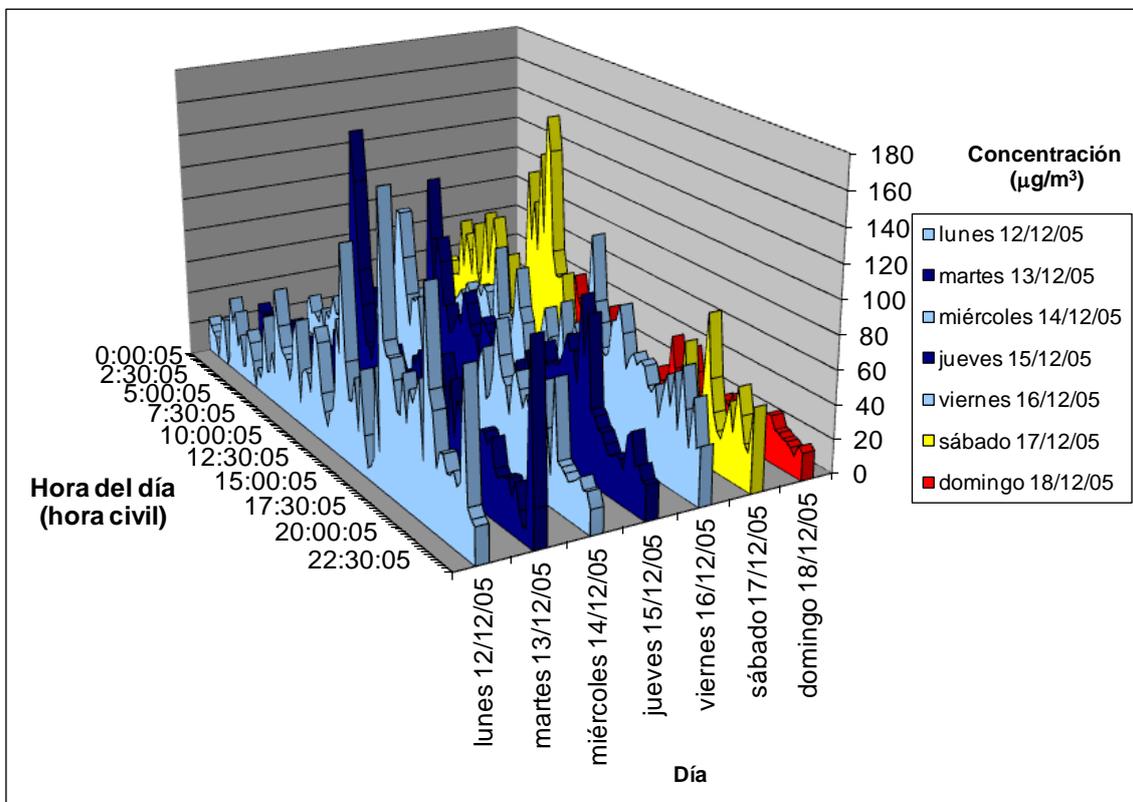


Figura I.10.

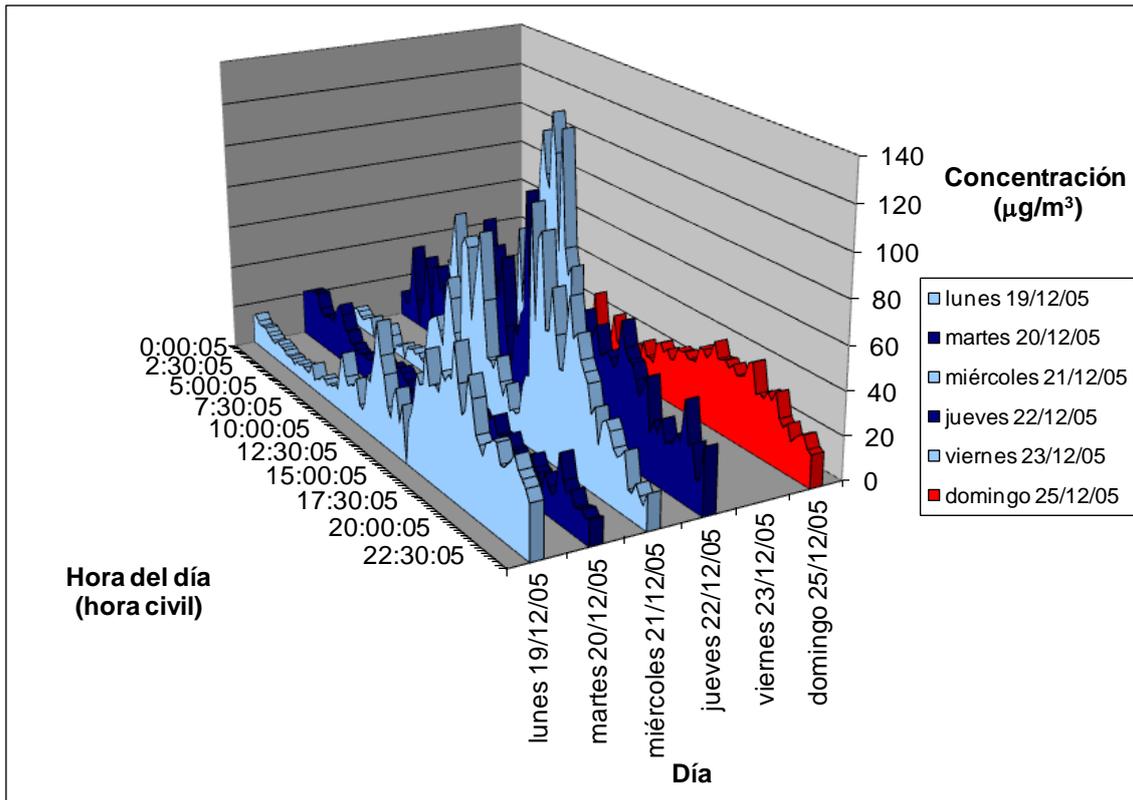


Figura I.11.

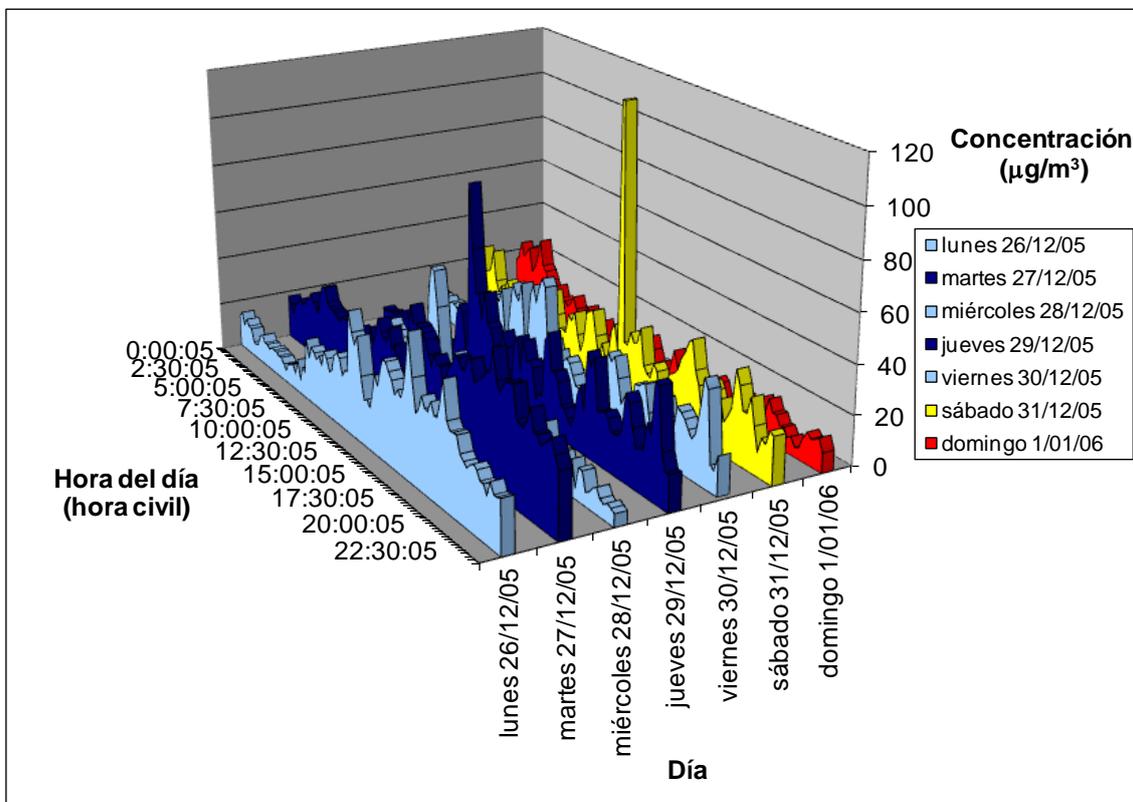


Figura I.12.

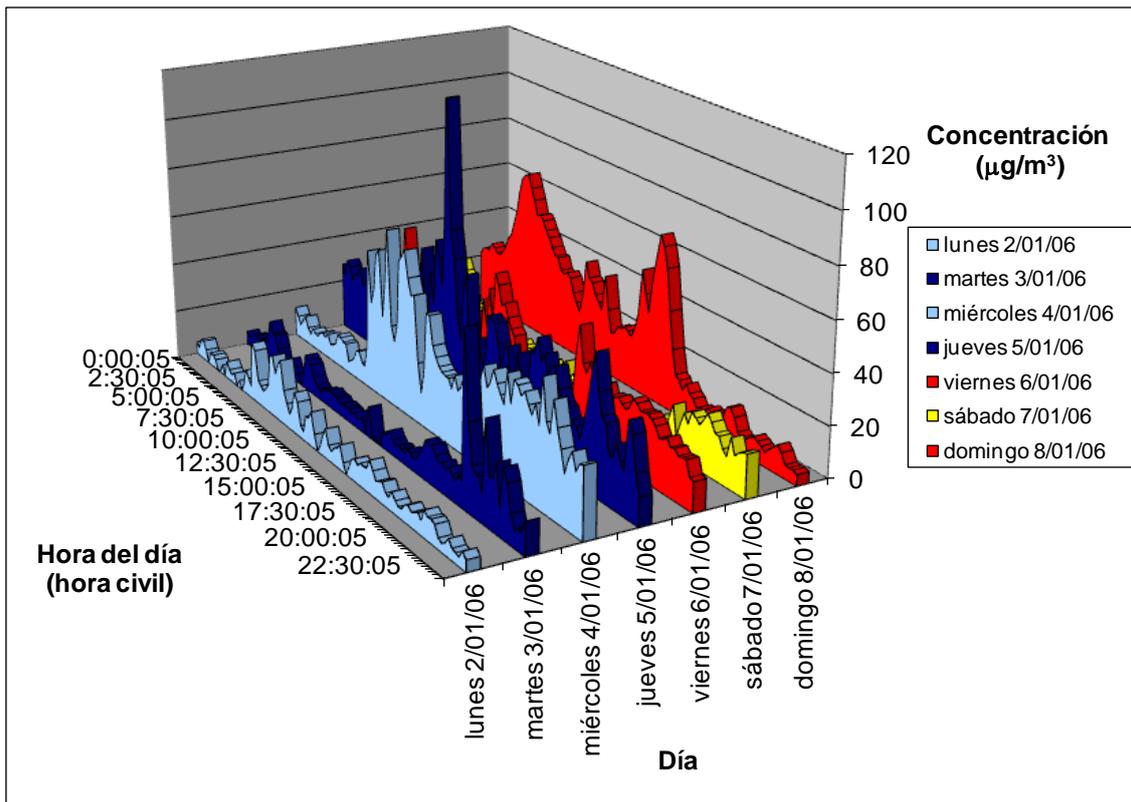


Figura I.13.

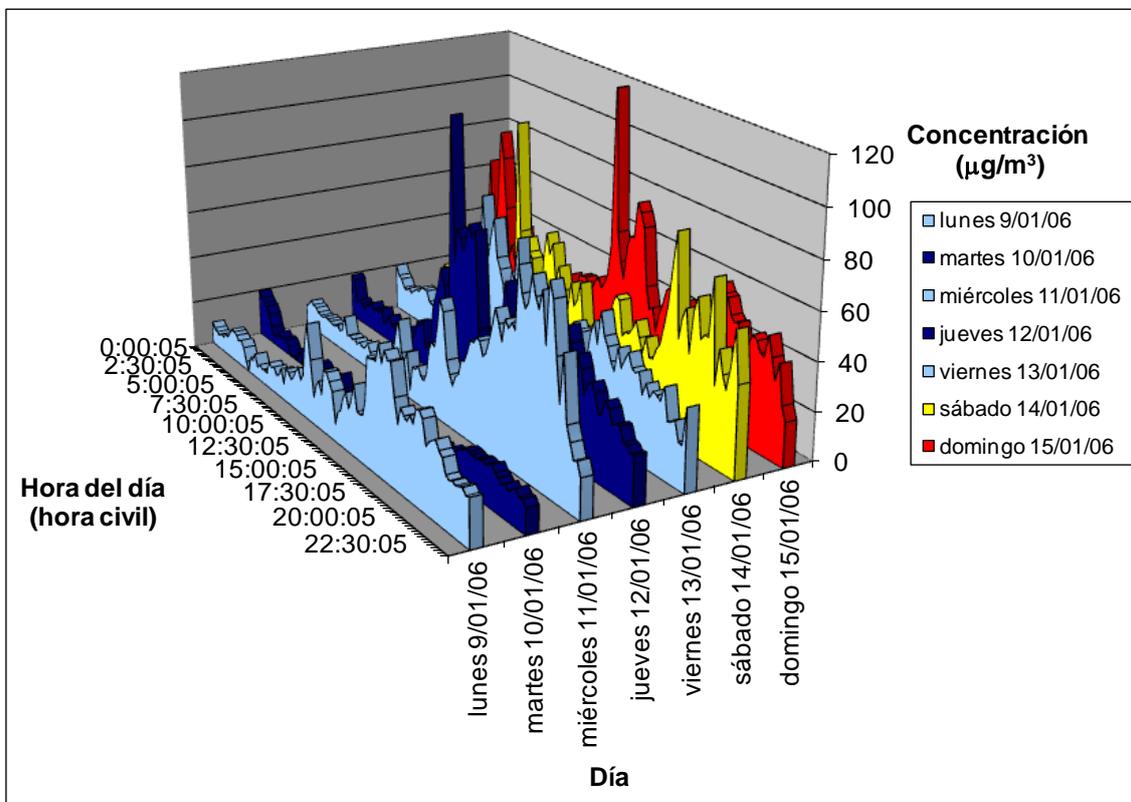


Figura I.14.

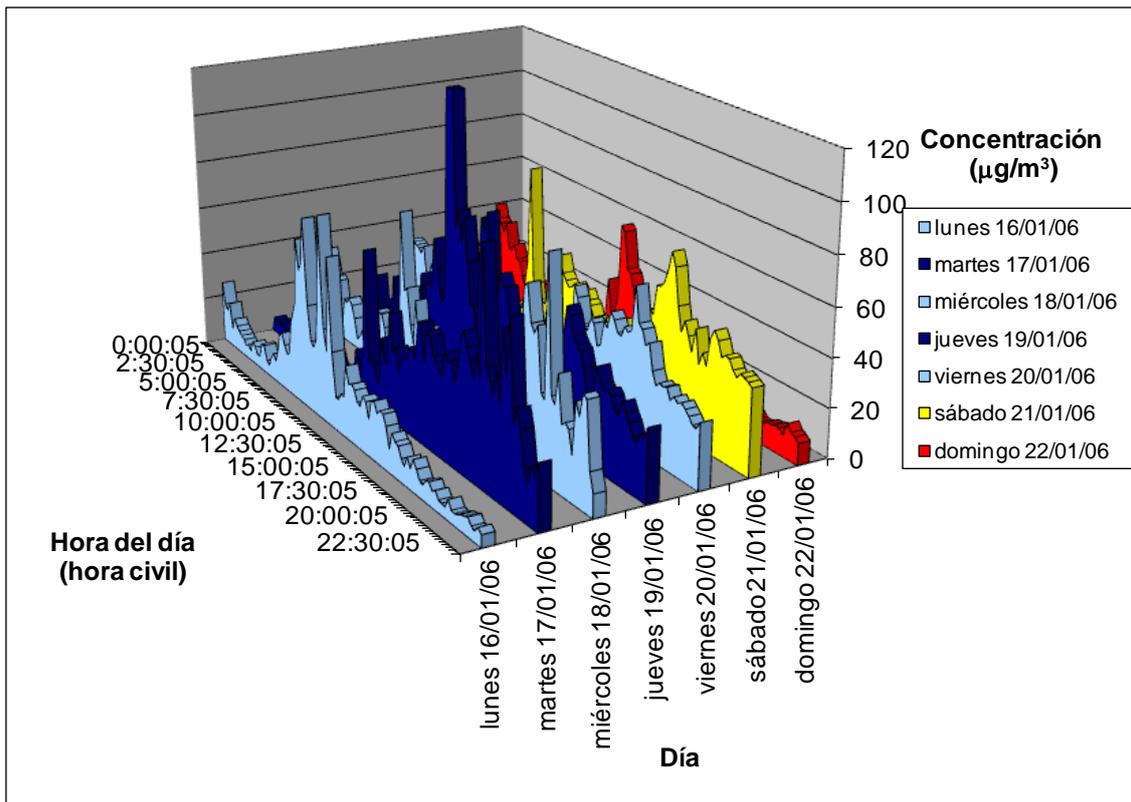


Figura I.15.

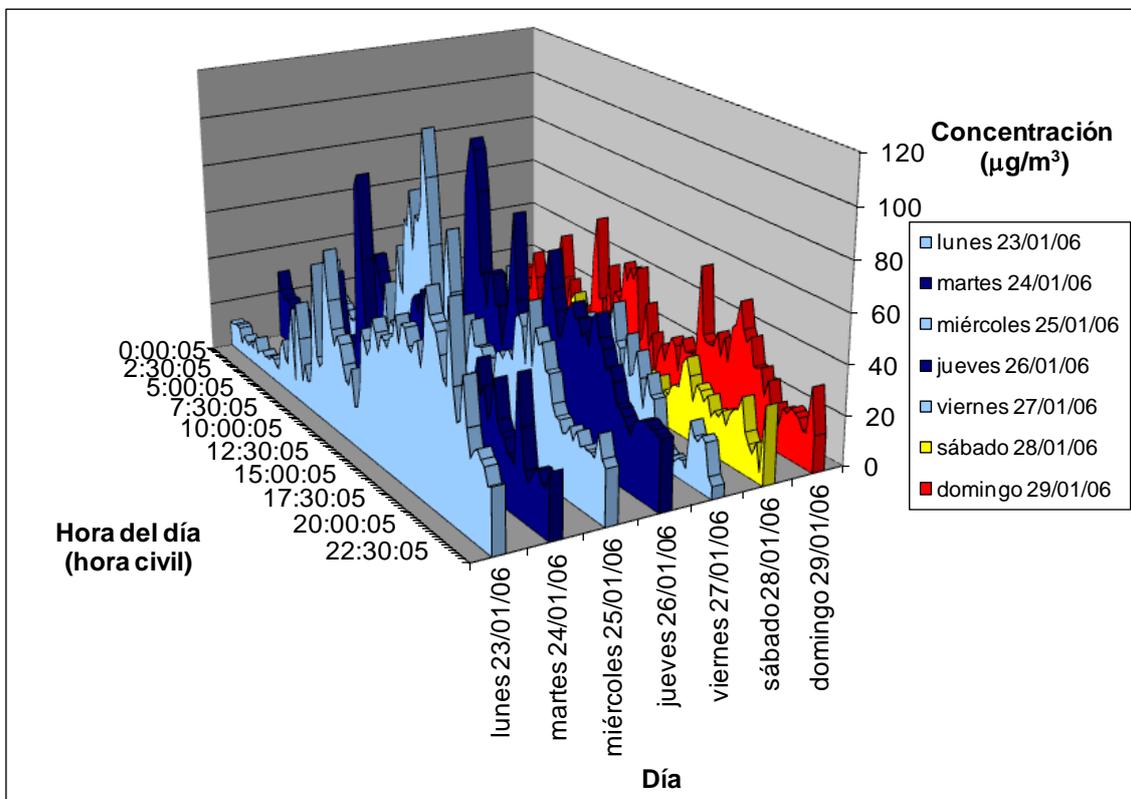


Figura I.16.

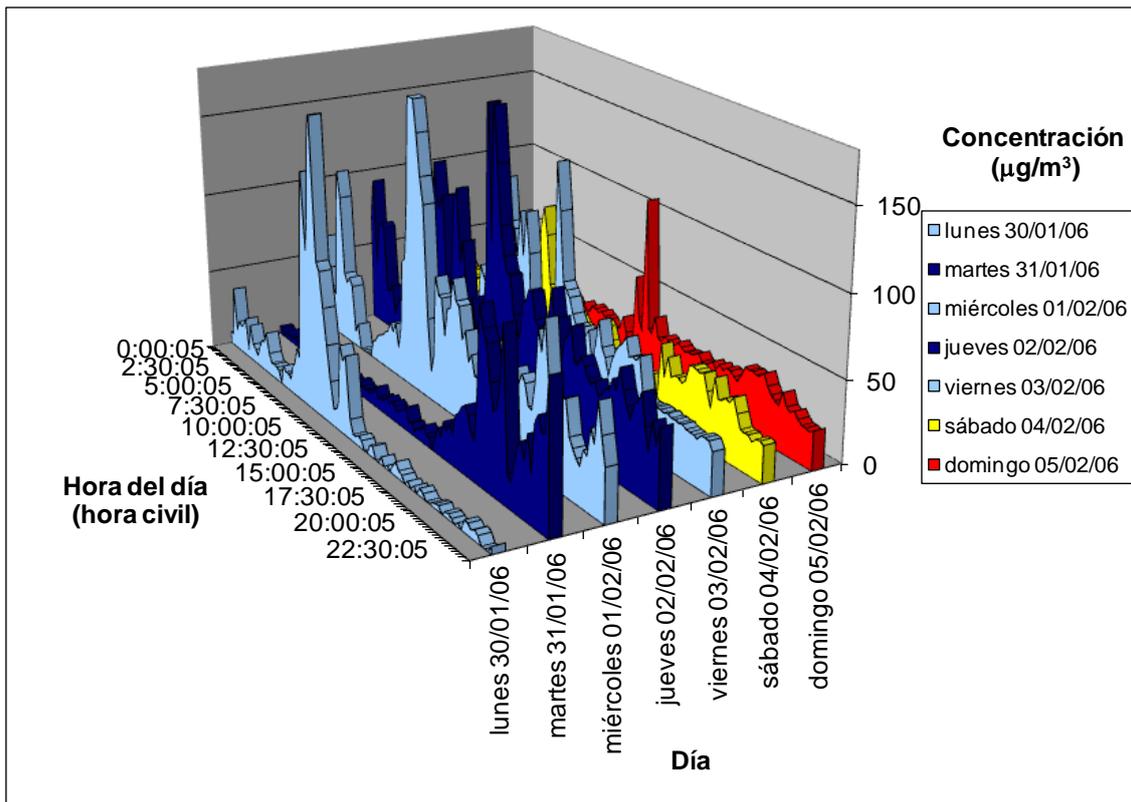


Figura I.17.

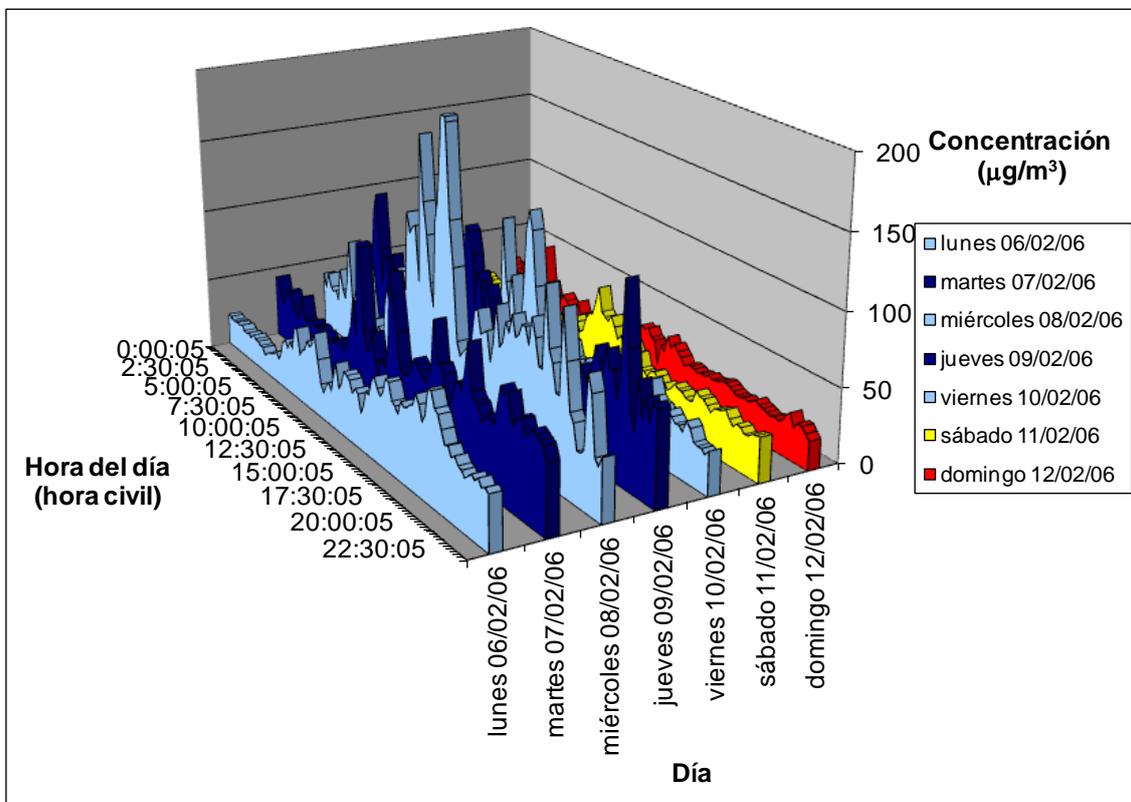


Figura I.18.

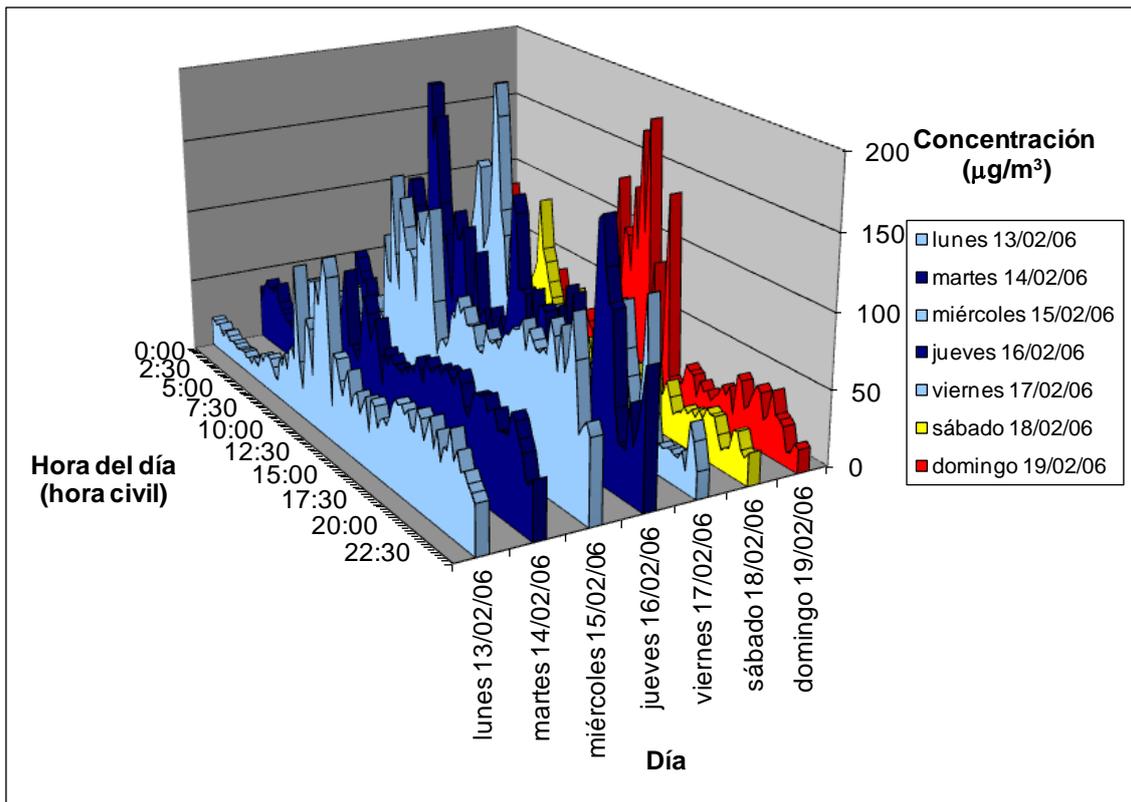


Figura I.19.

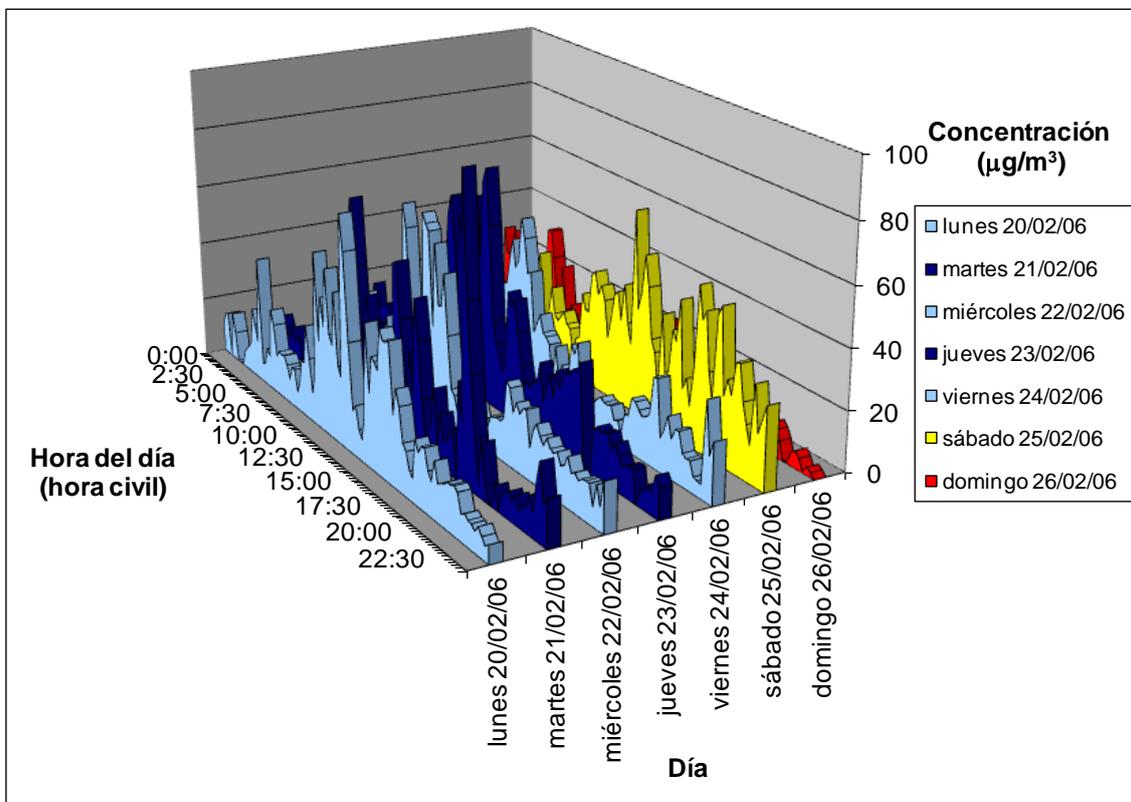


Figura I.20.

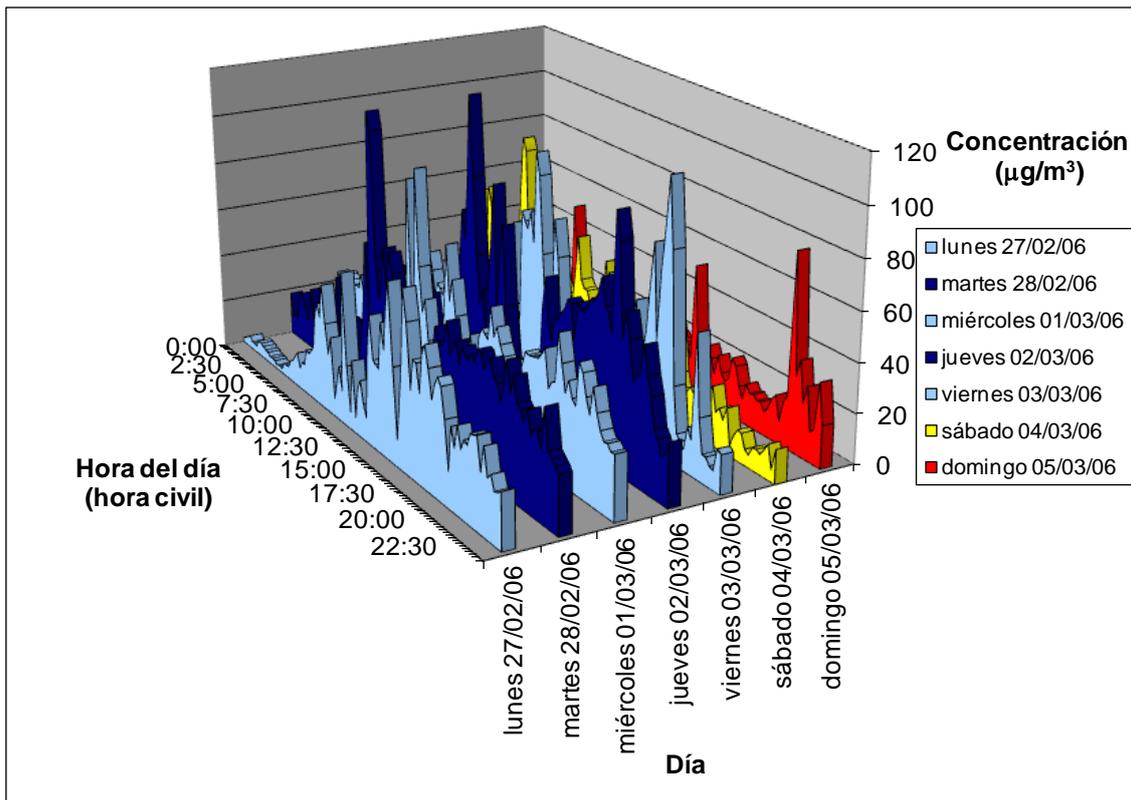


Figura I.21.

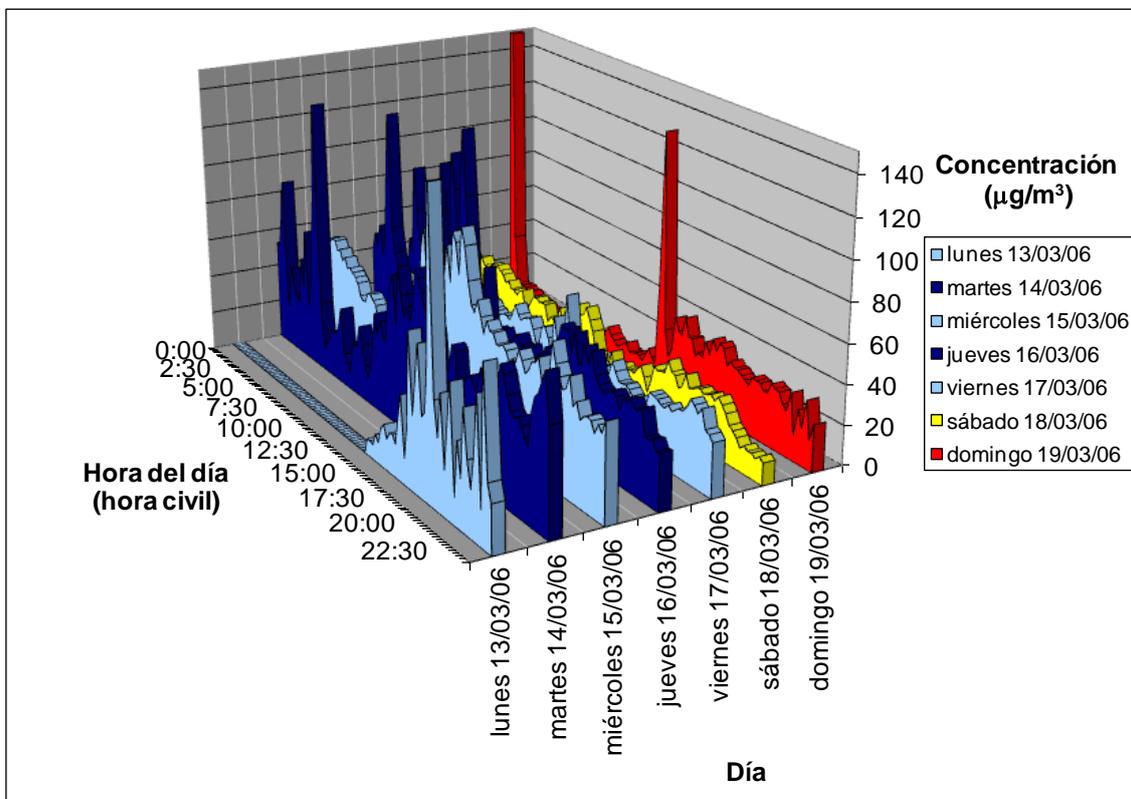


Figura I.22.

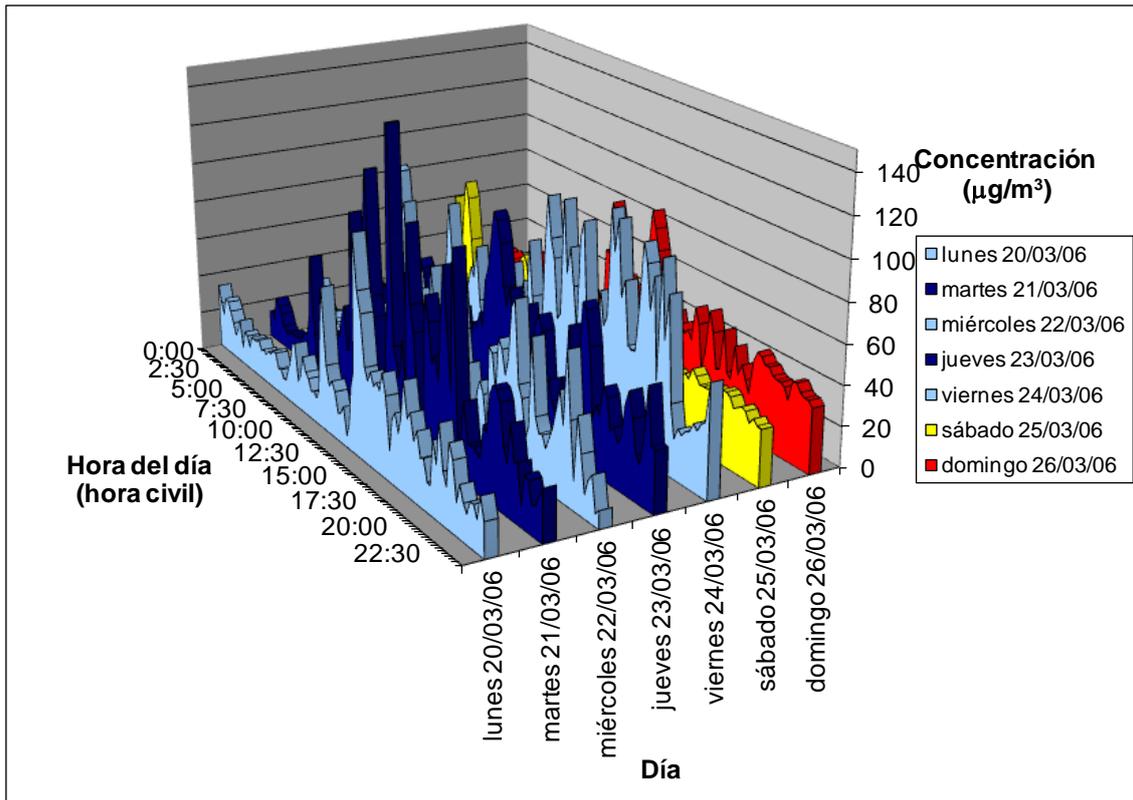


Figura I.23.

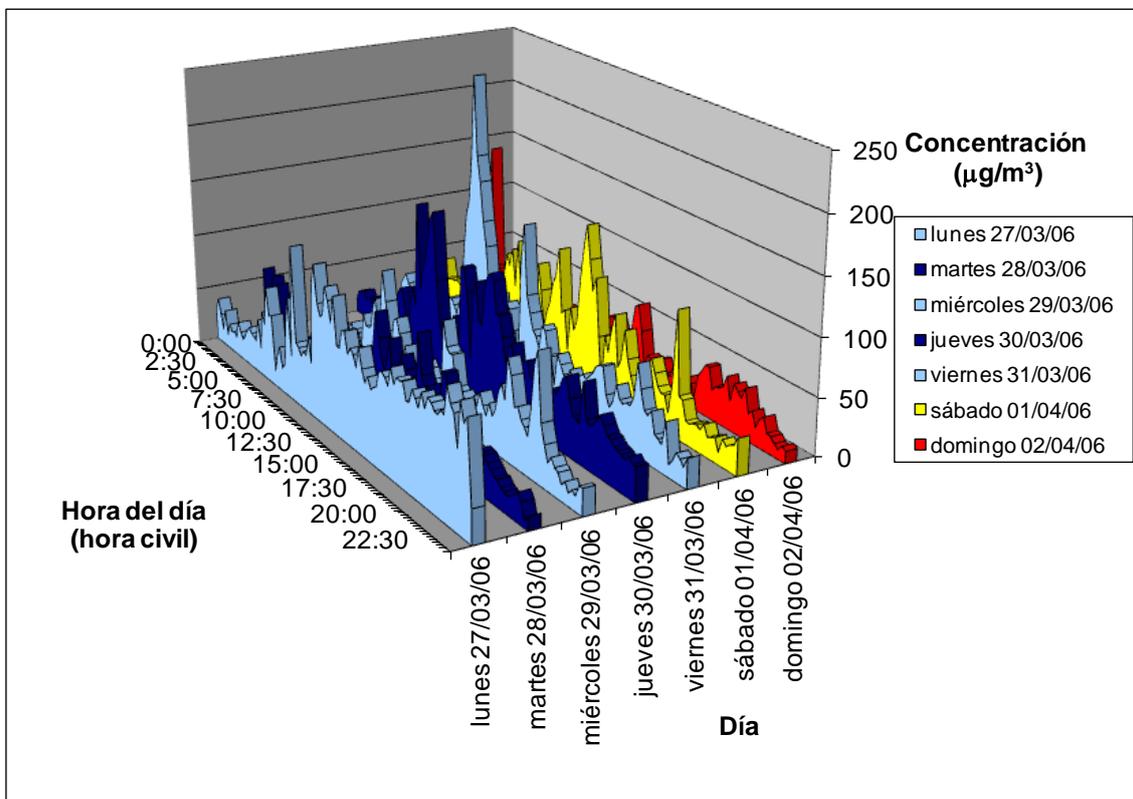


Figura I.24.

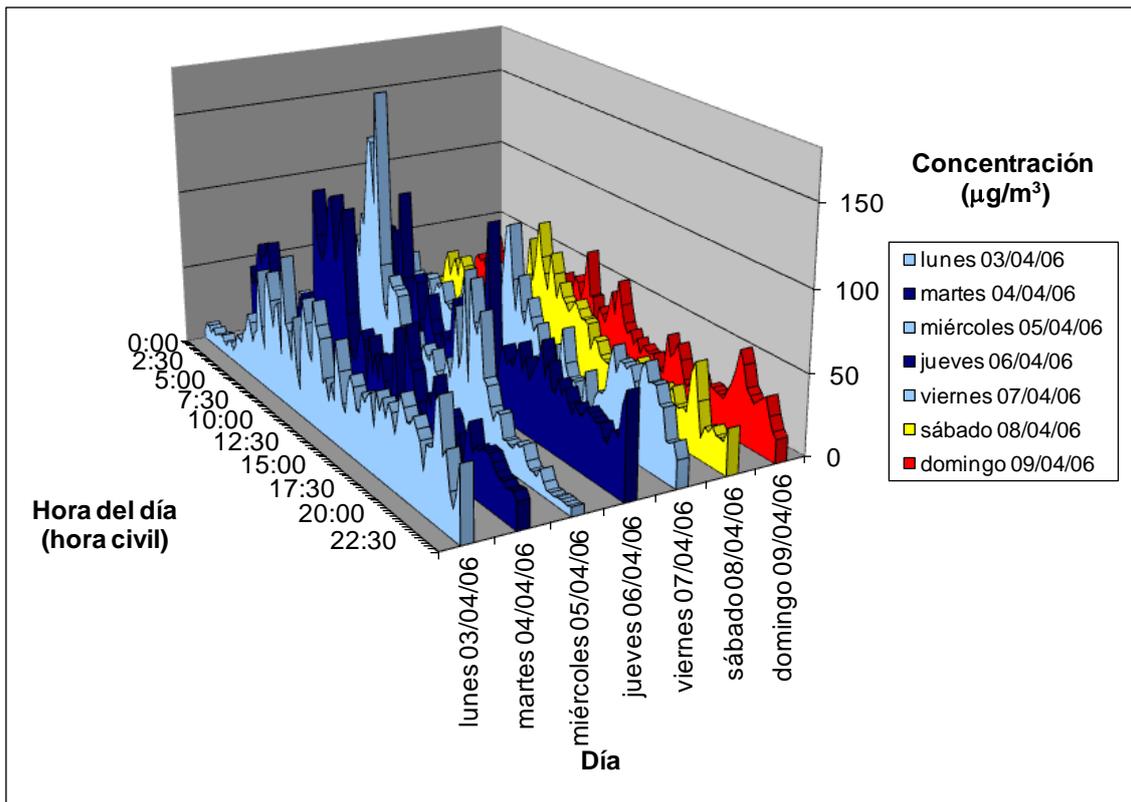


Figura I.25.

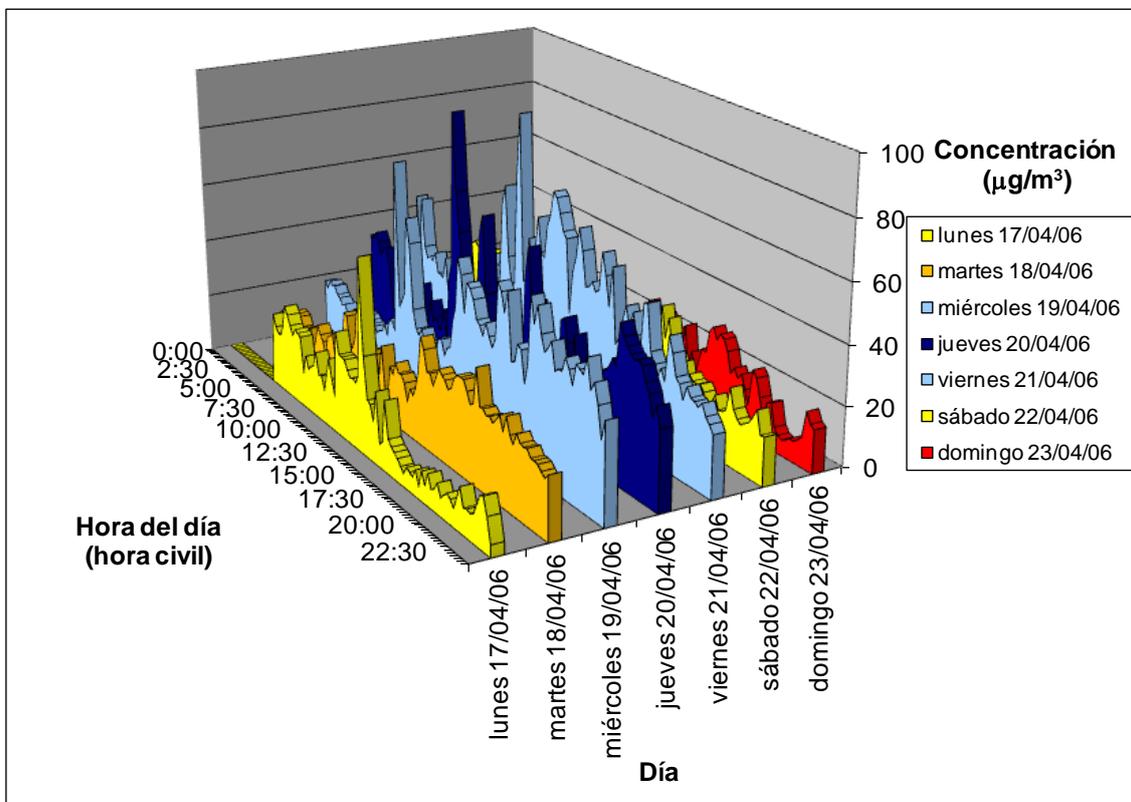


Figura I.26.

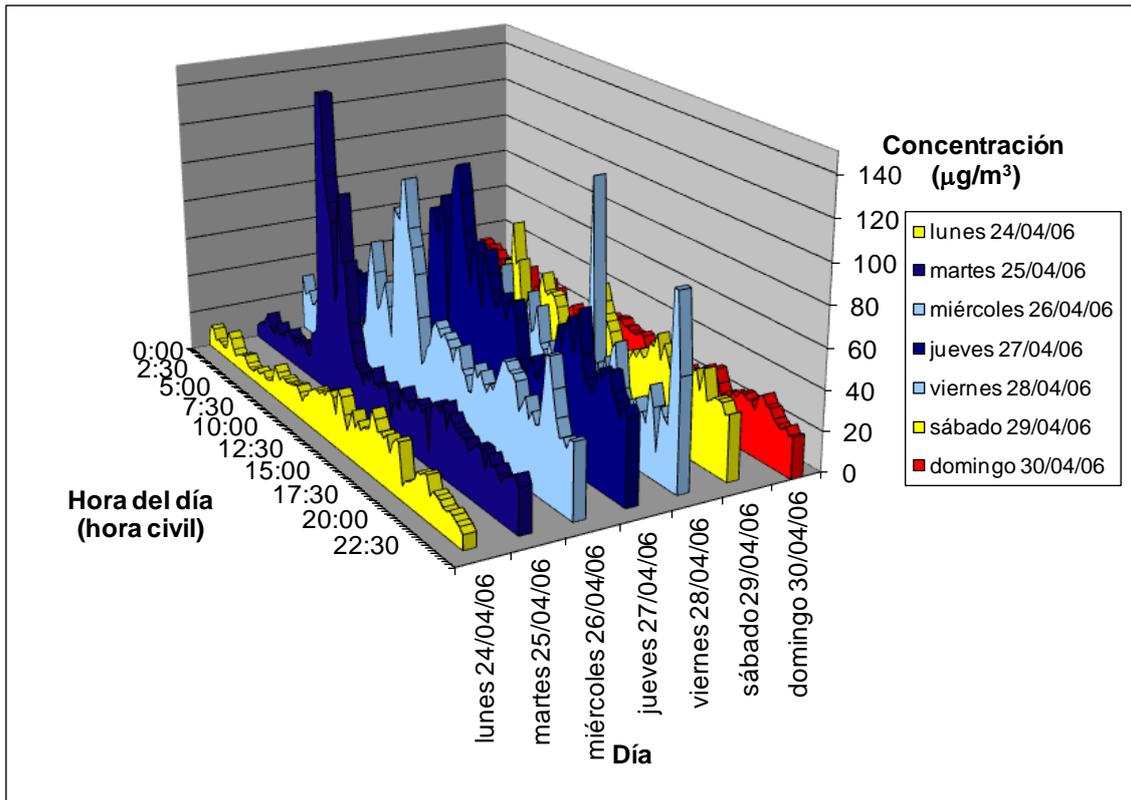


Figura I.27.

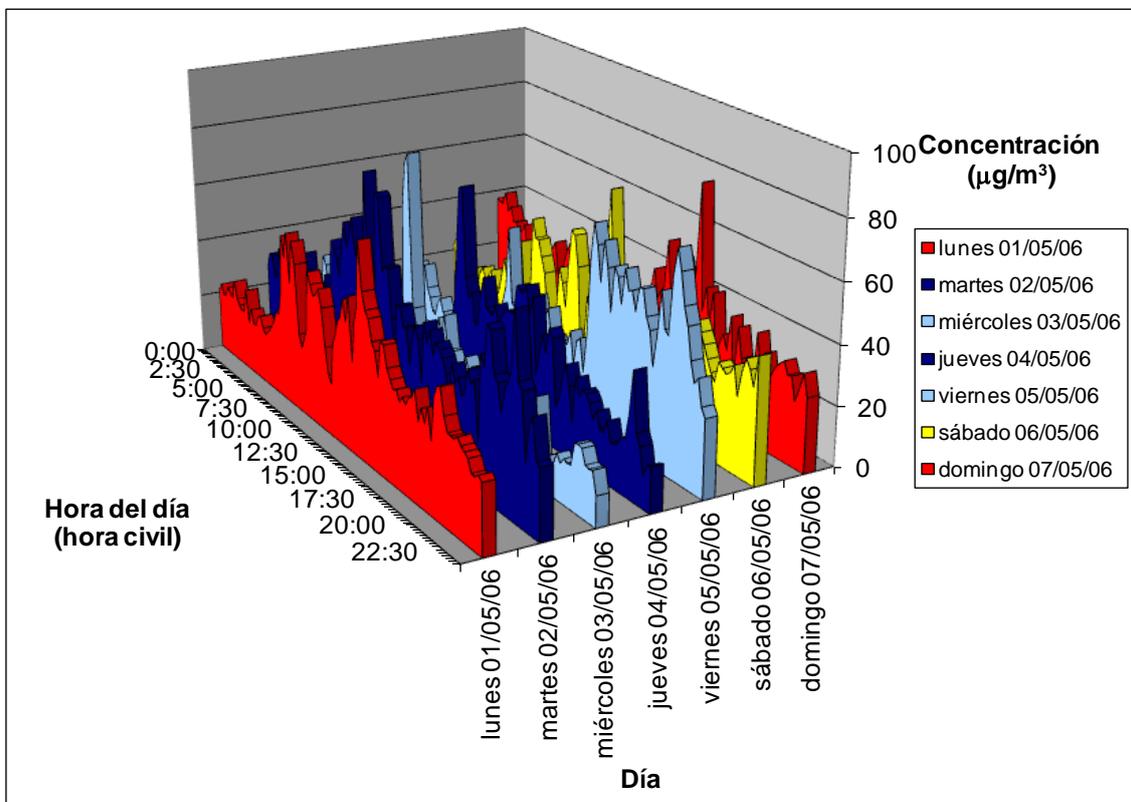


Figura I.28.

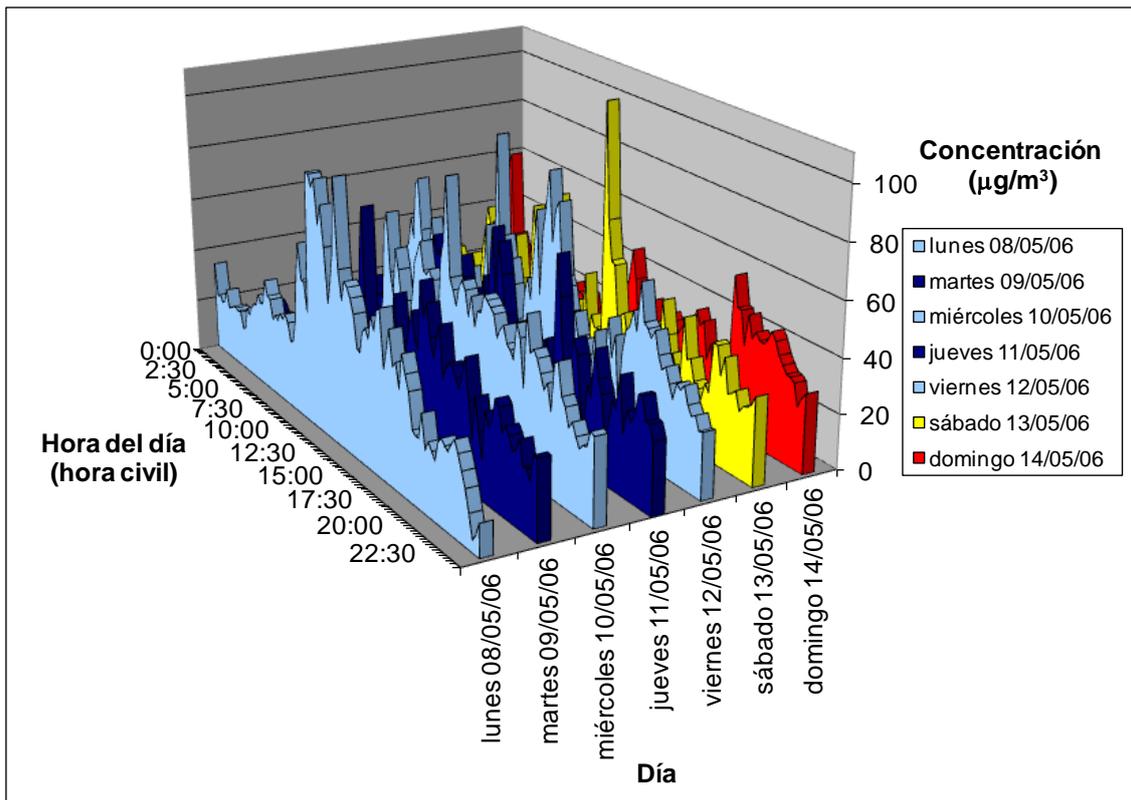


Figura I.29.

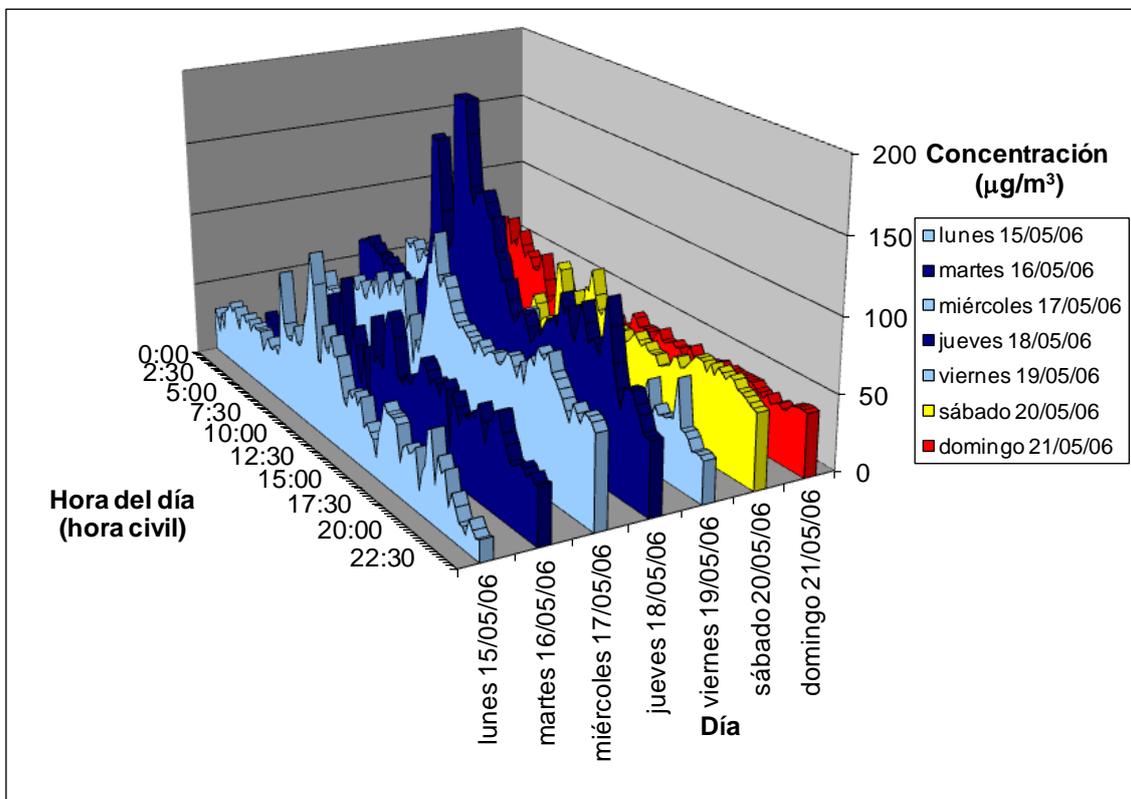


Figura I.30.

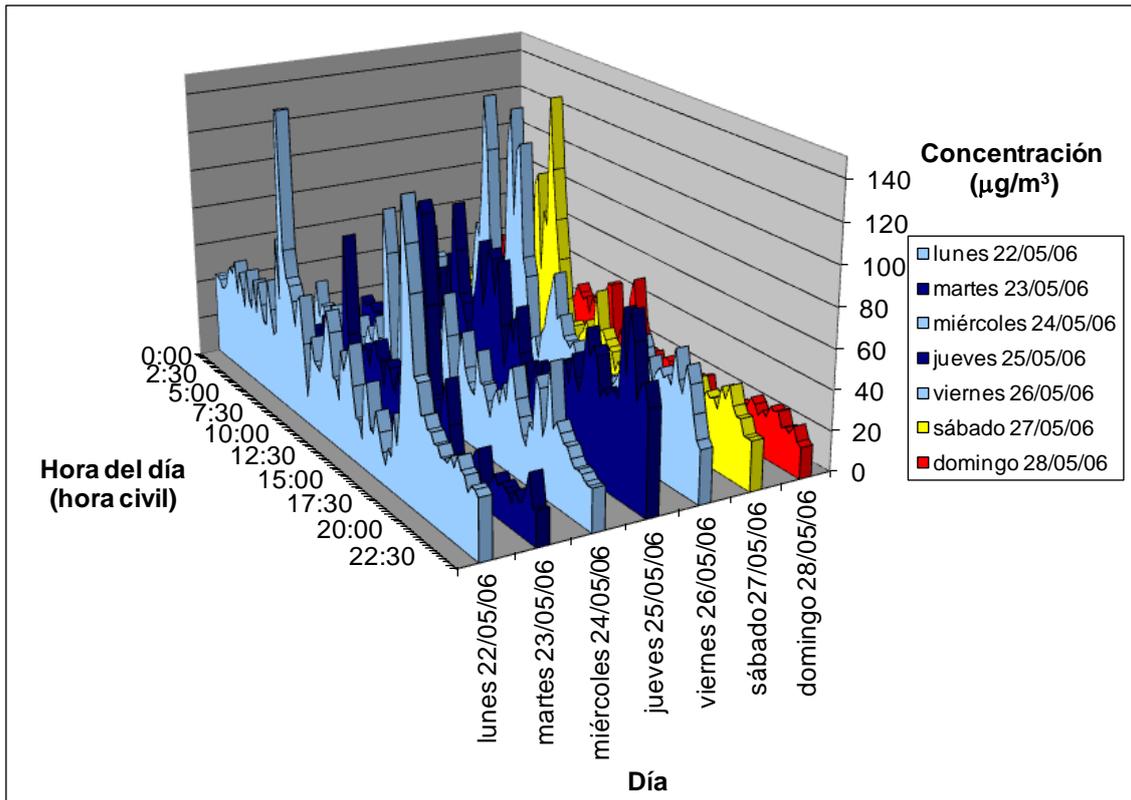


Figura I.31.

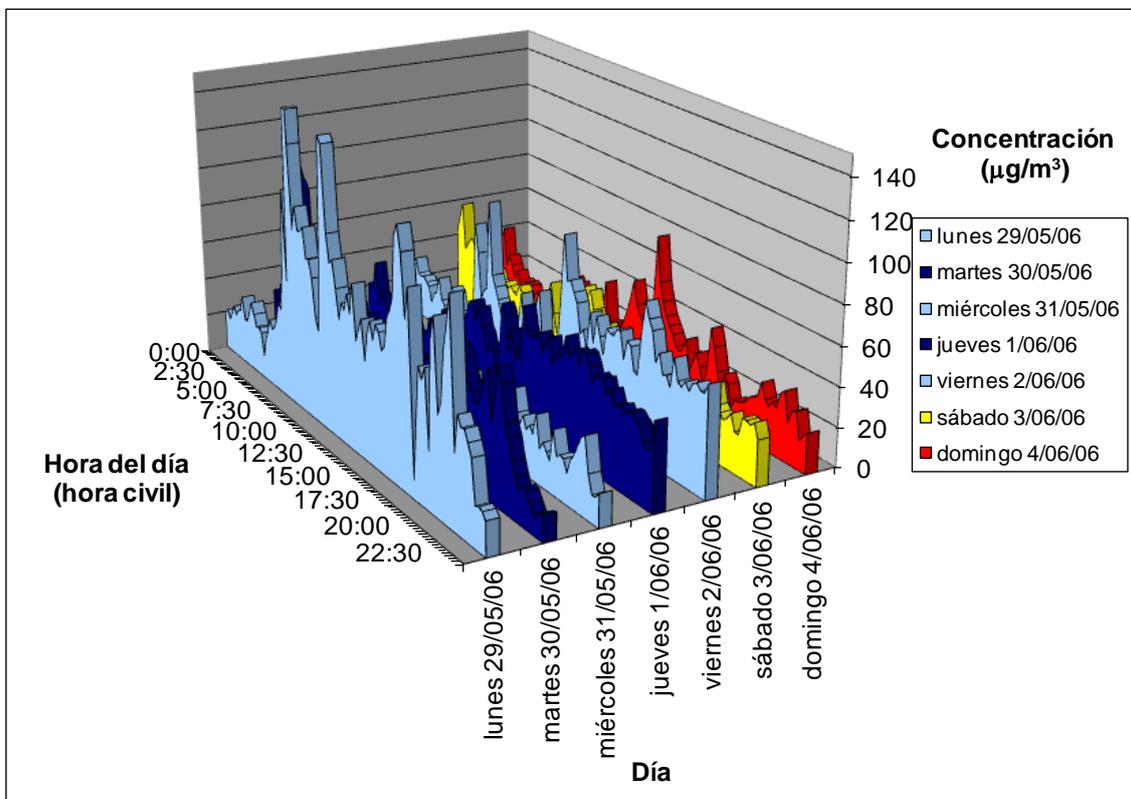


Figura I.32.

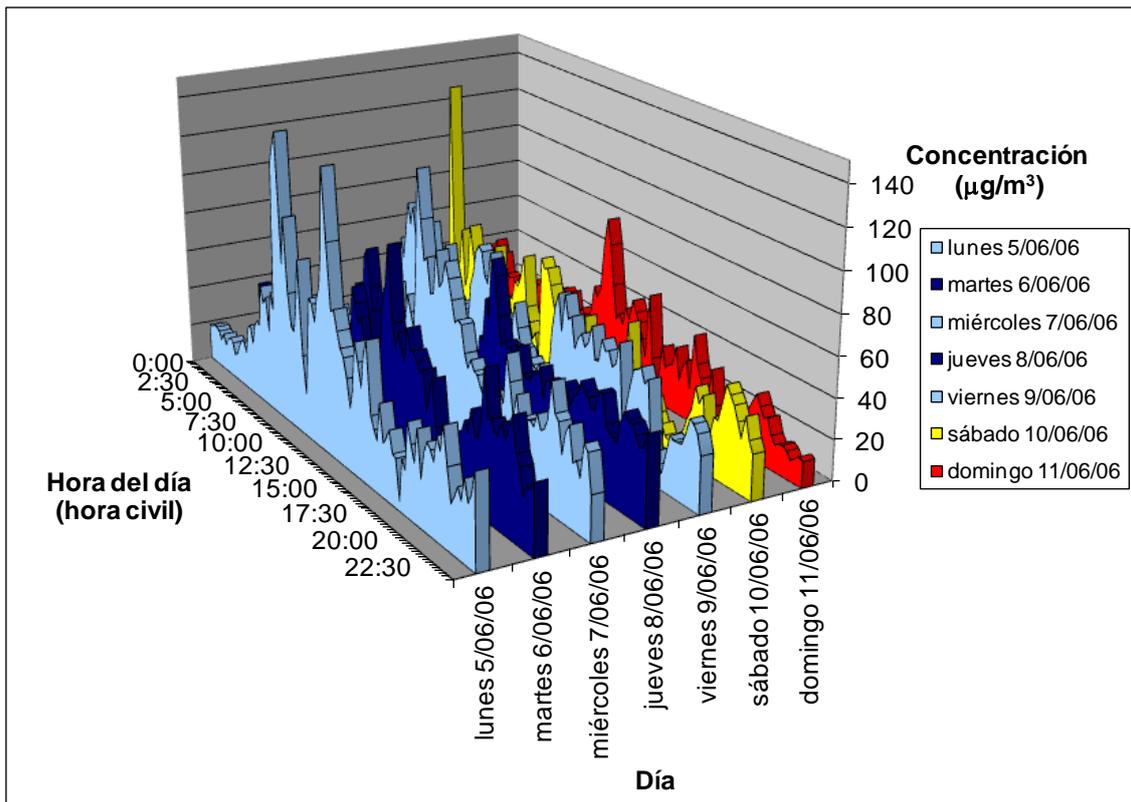


Figura I.33.

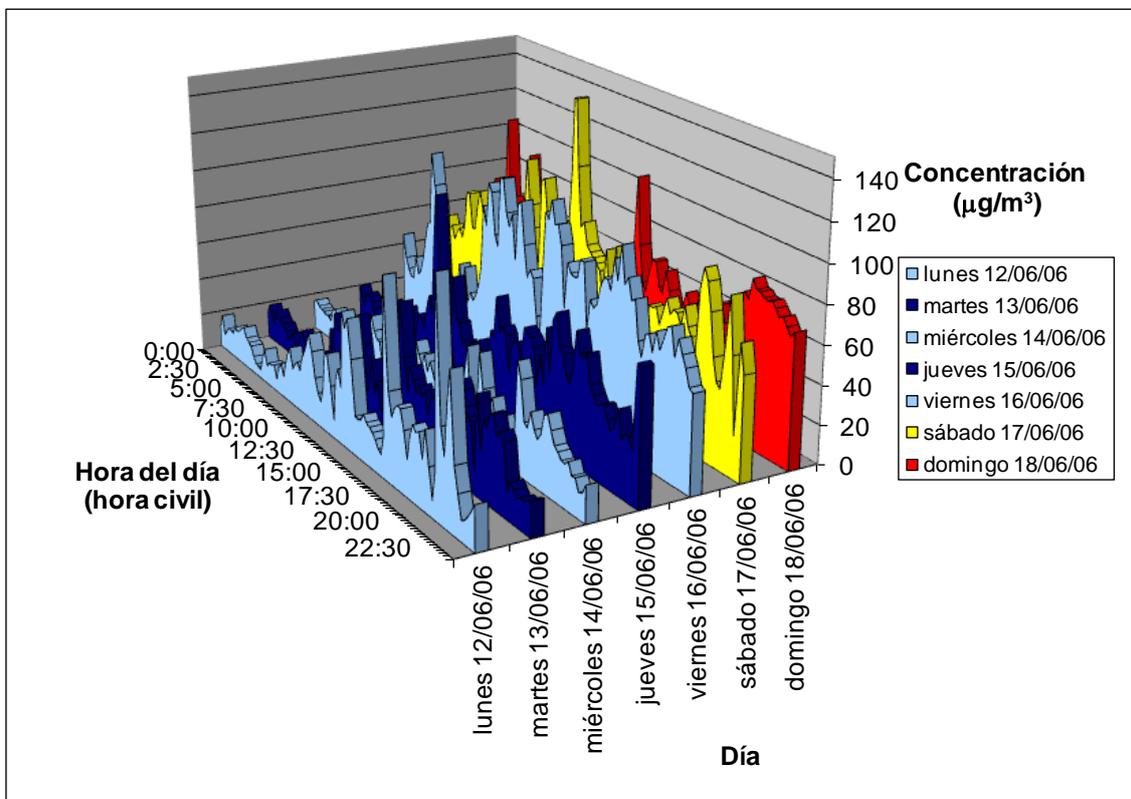


Figura I.34.

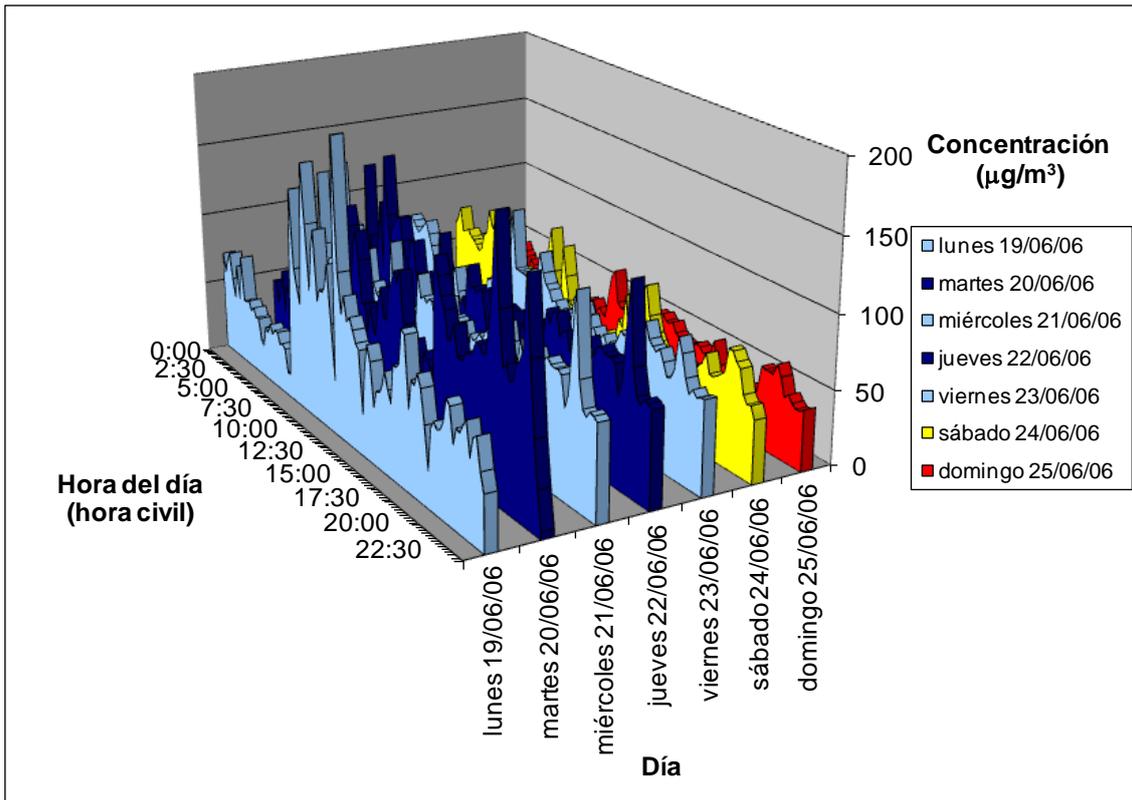


Figura I.35.

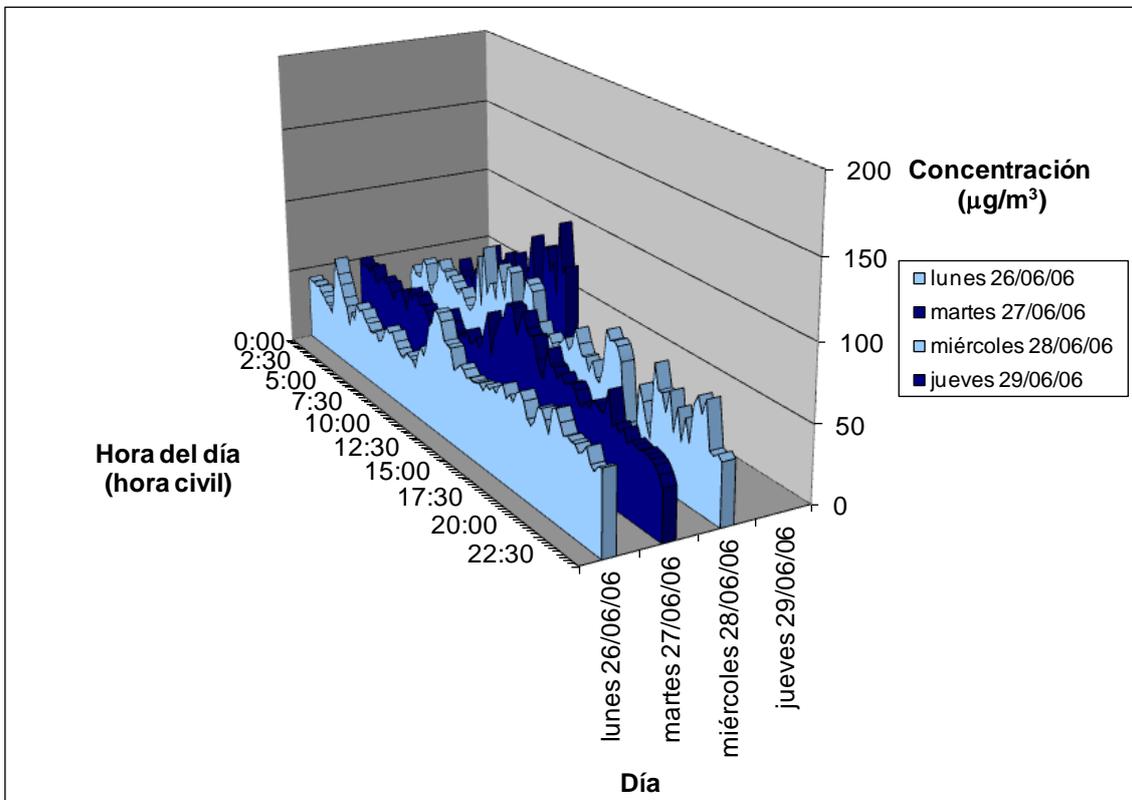


Figura I.36.

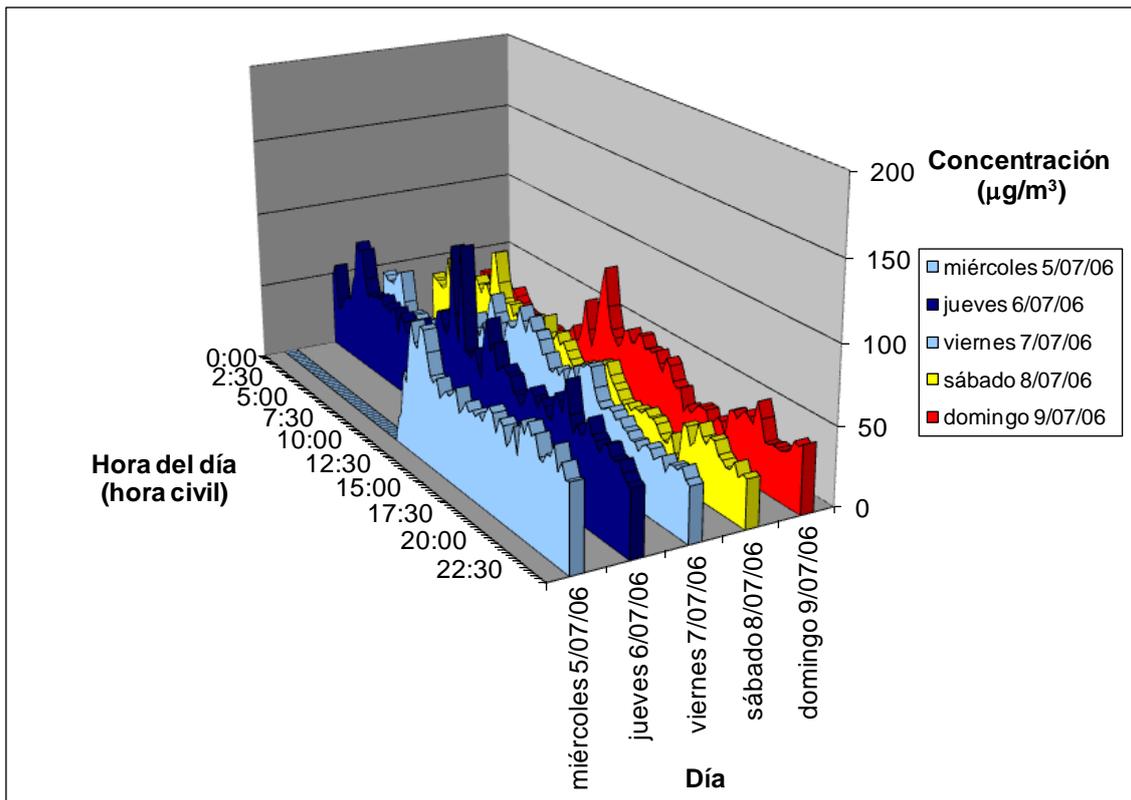


Figura I.37.

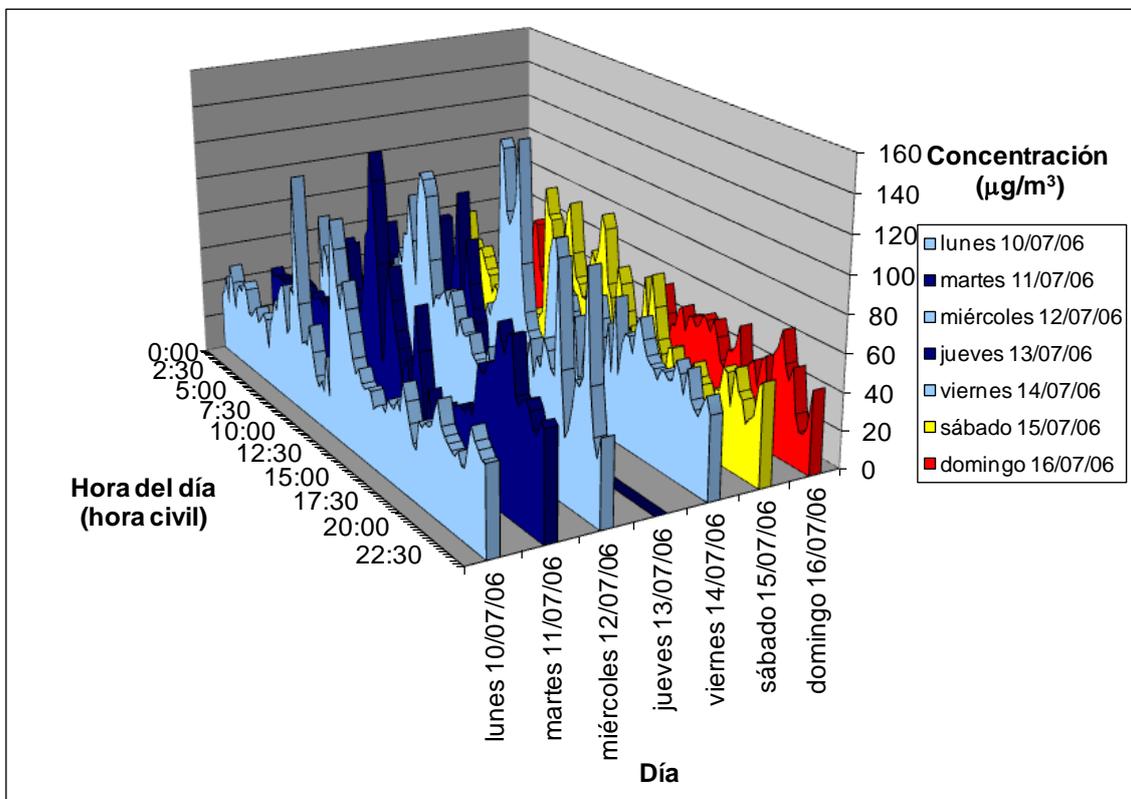


Figura I.38.

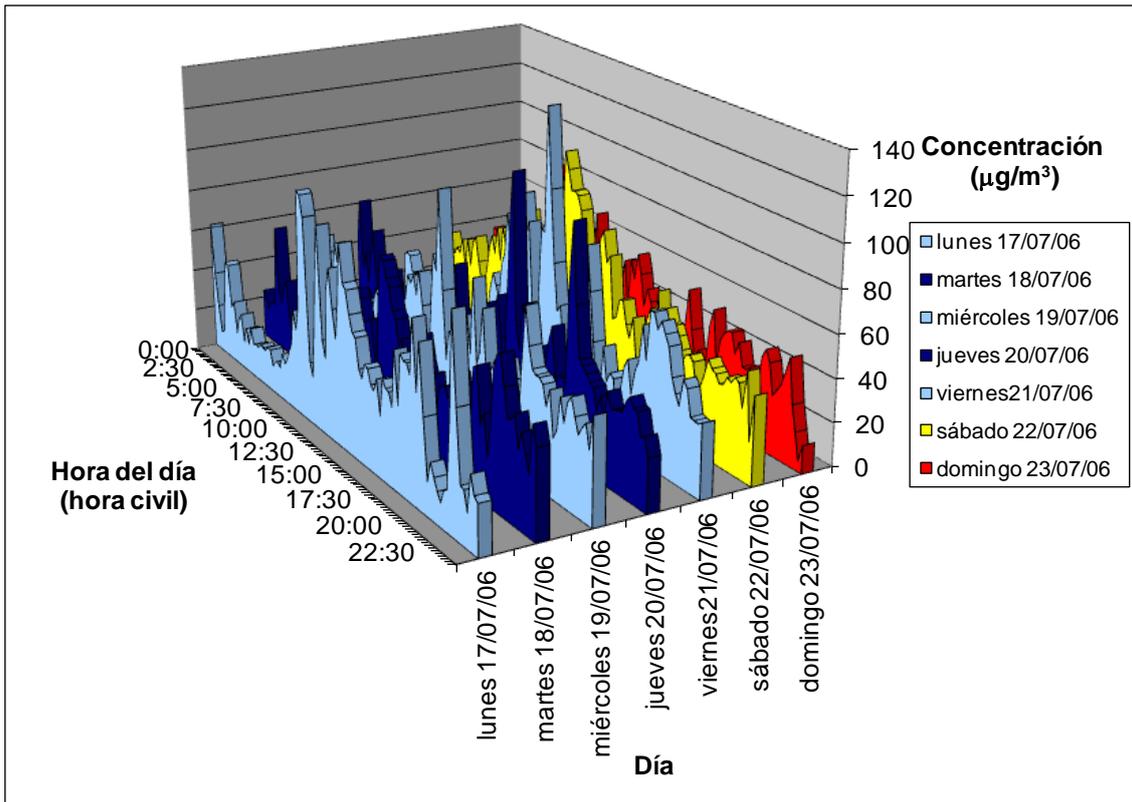


Figura I.39.

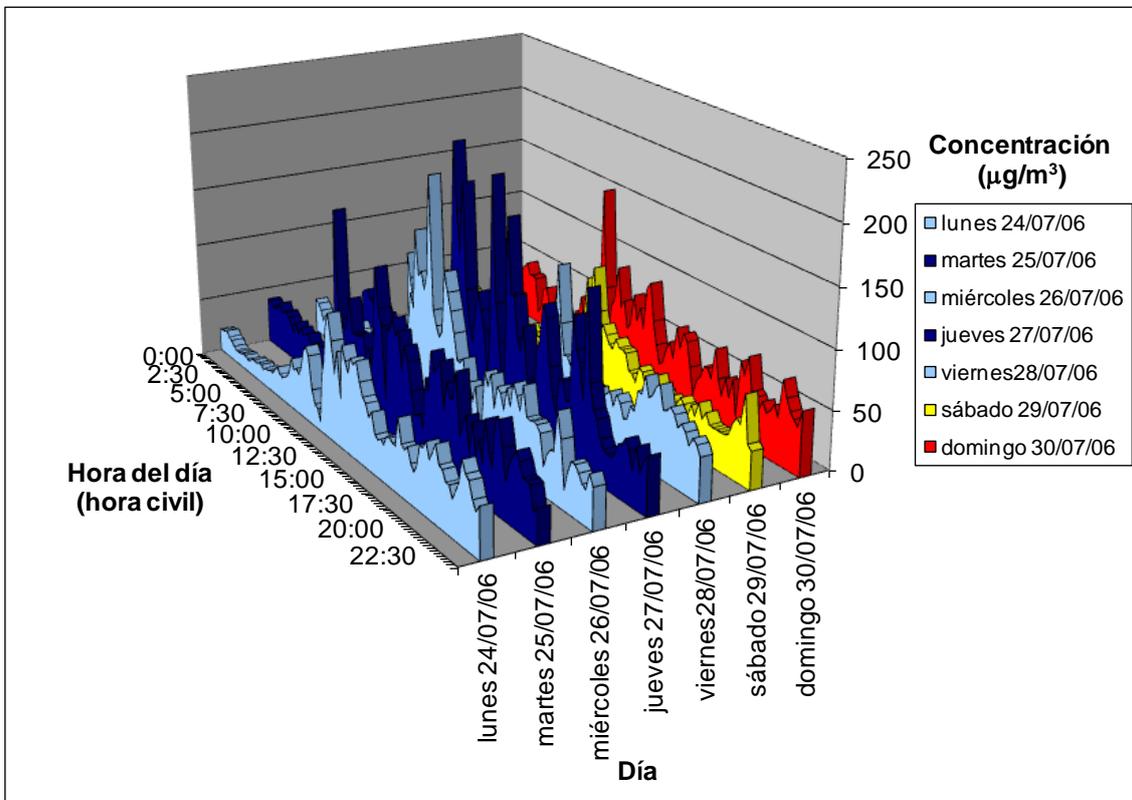


Figura I.40.

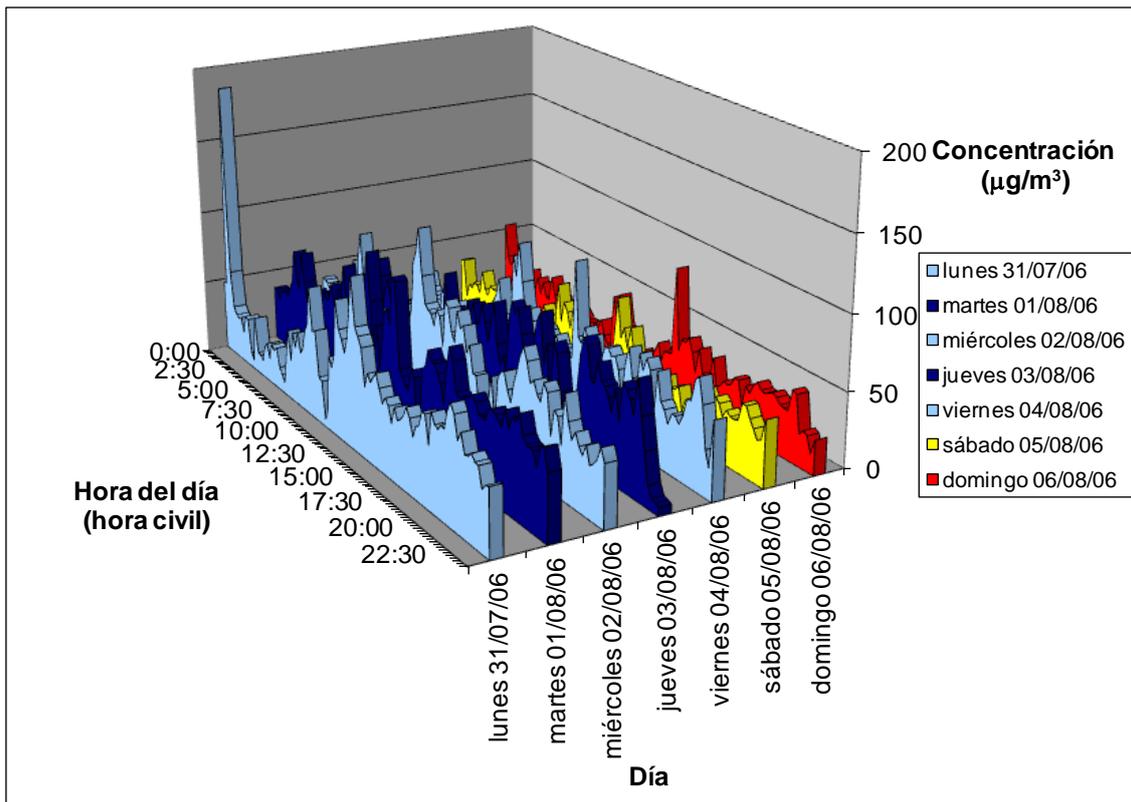


Figura I.41.

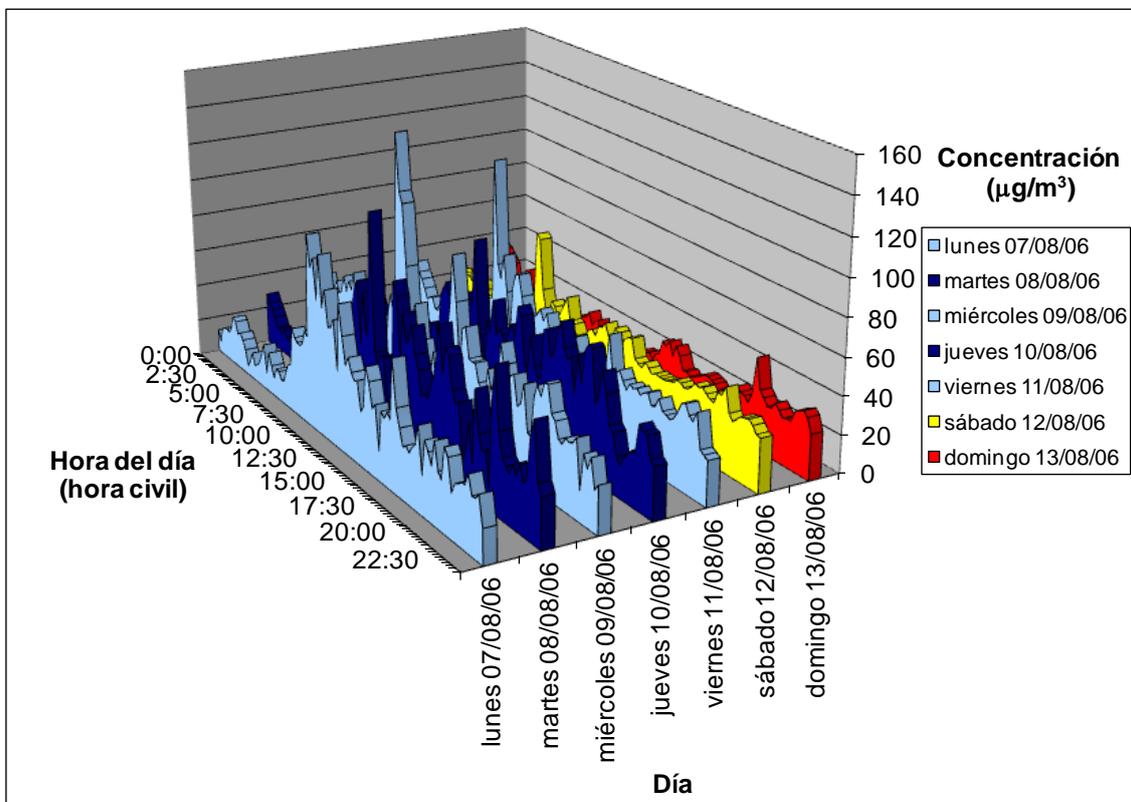


Figura I.42.

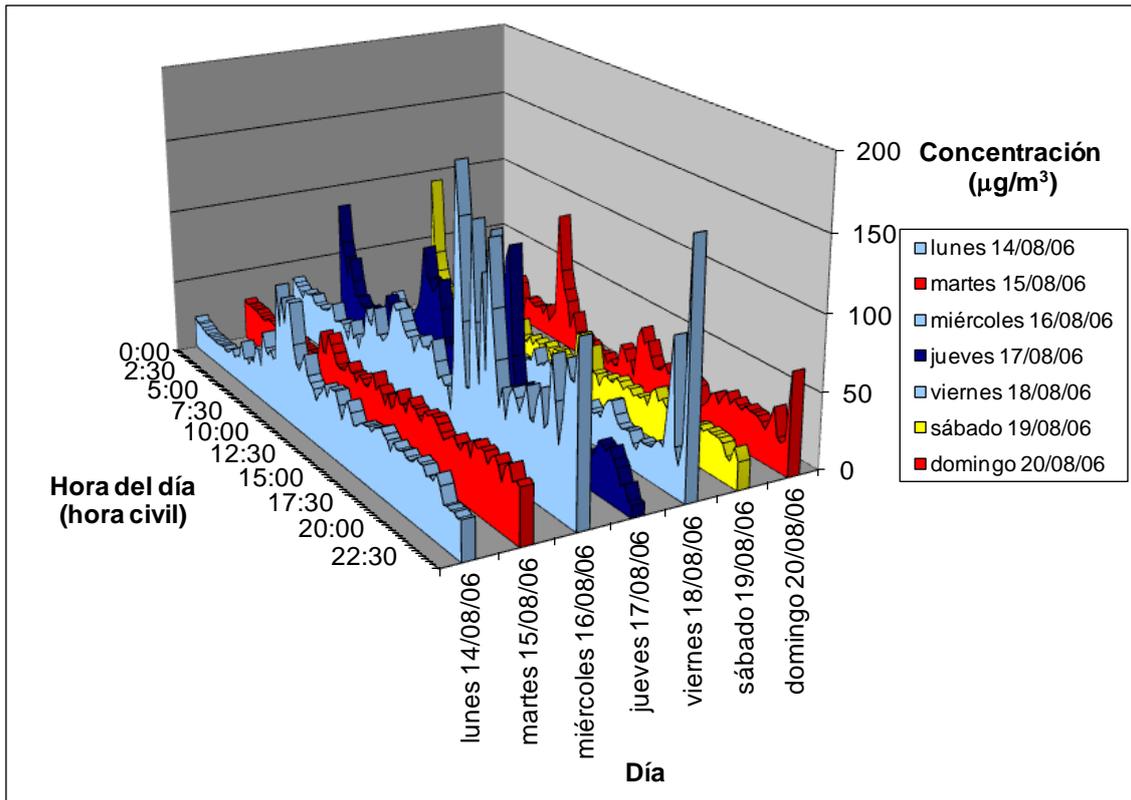


Figura I.43.

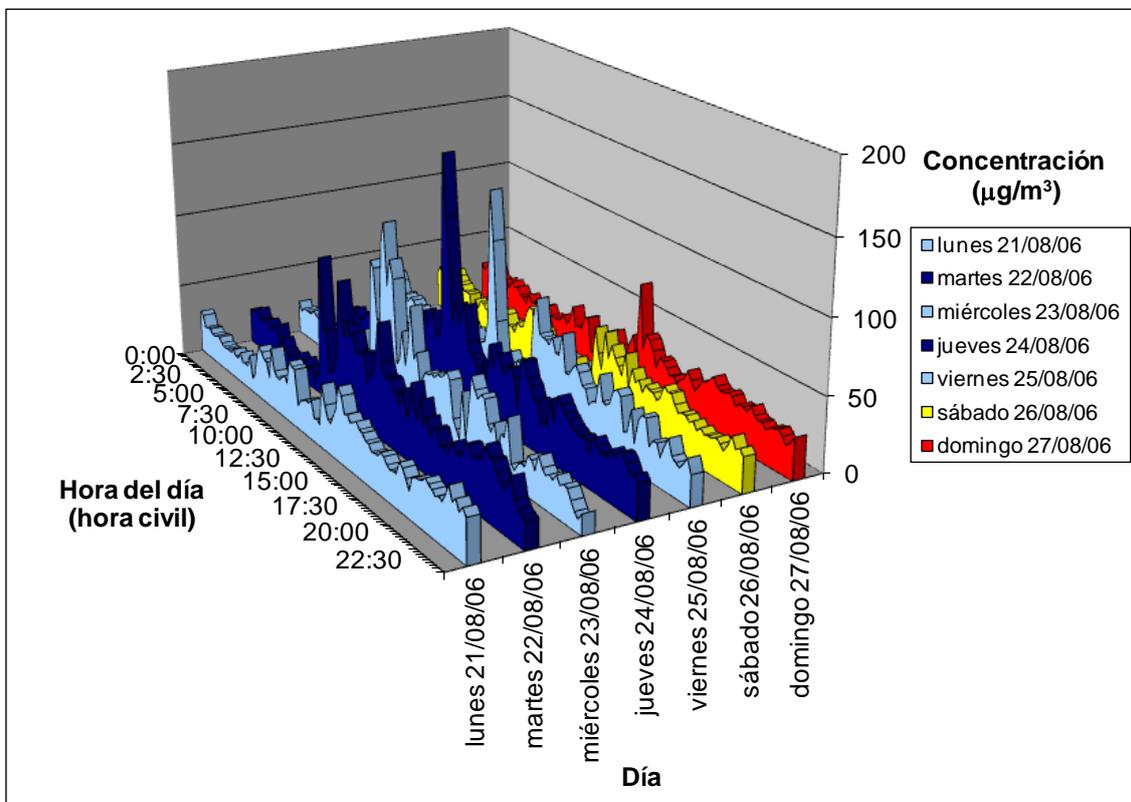


Figura I.44.

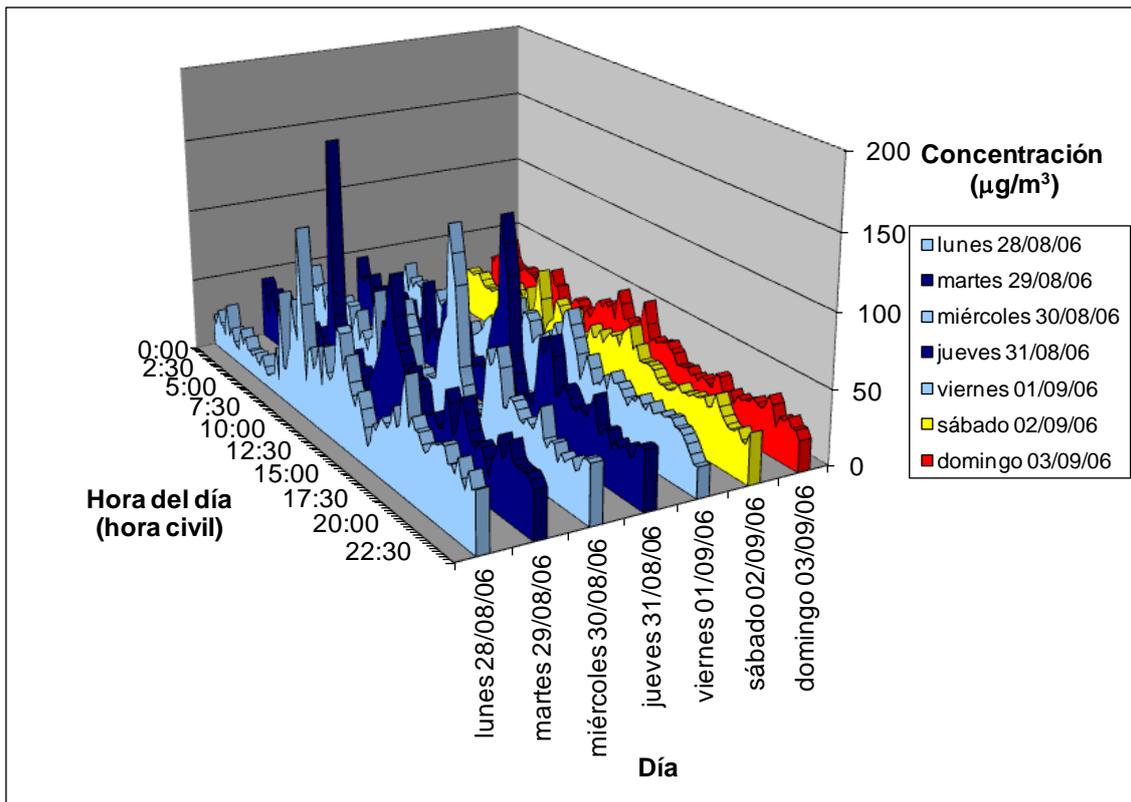


Figura I.45.

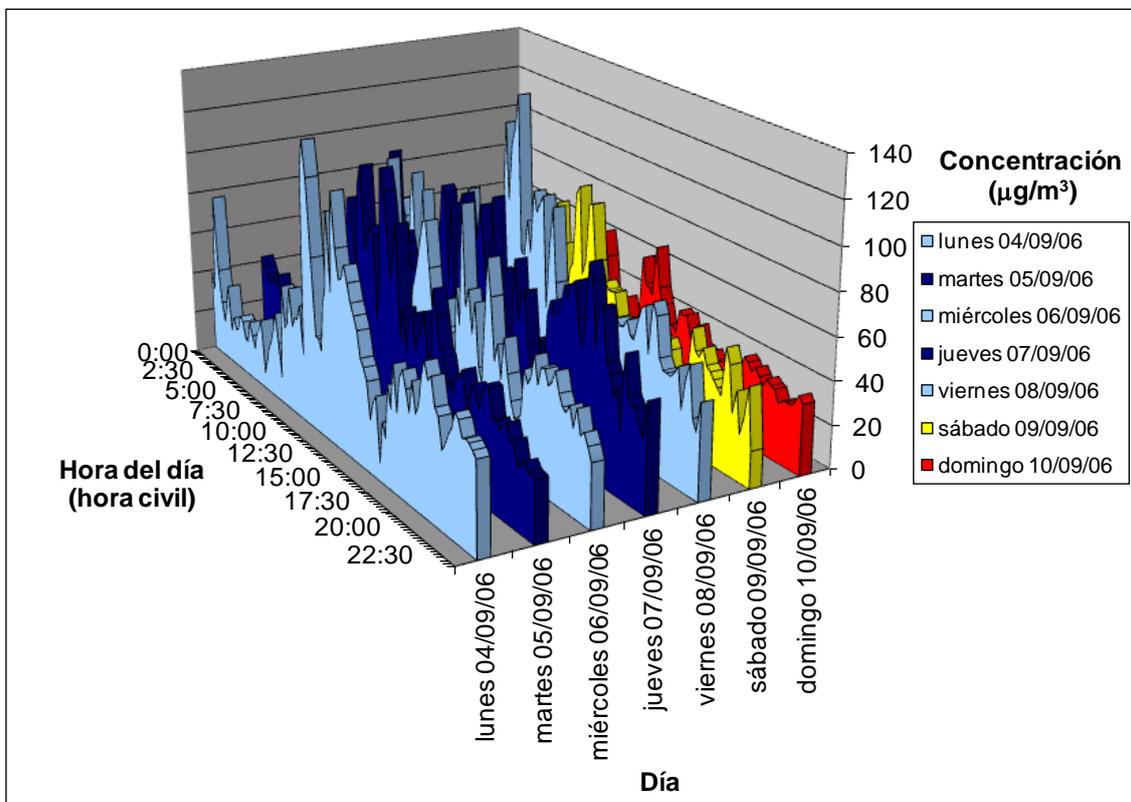


Figura I.46.

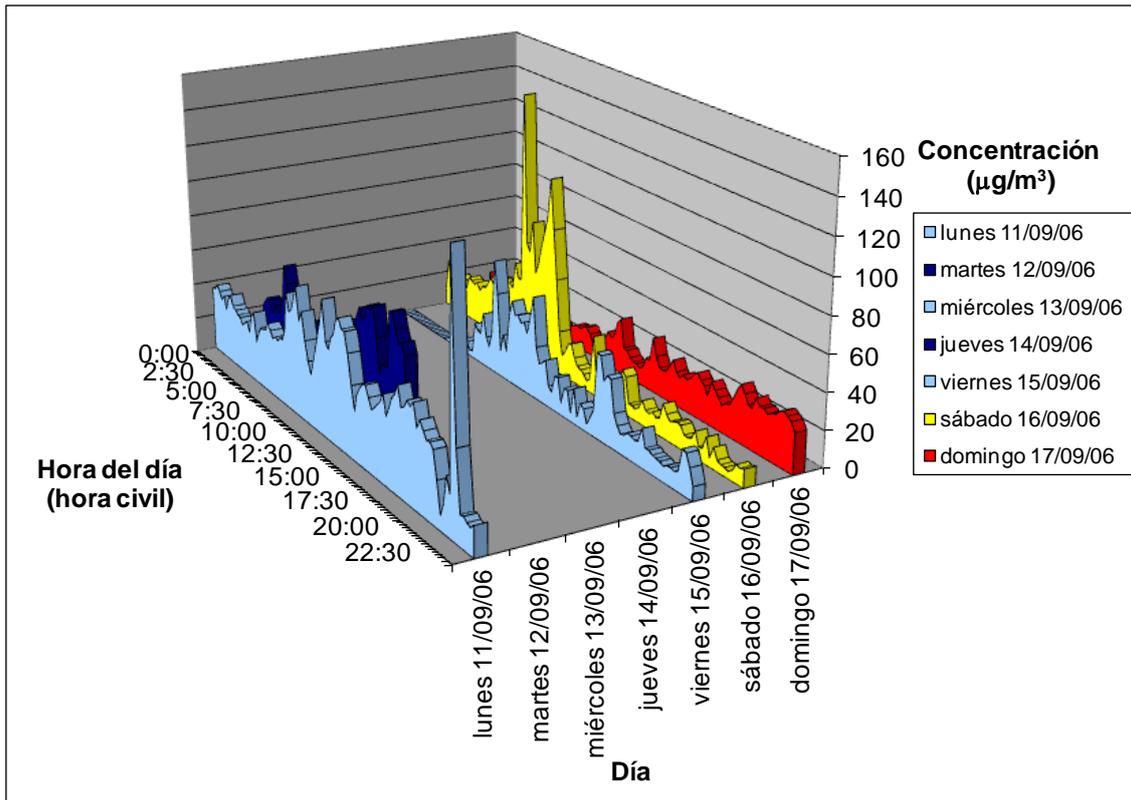


Figura I.47.

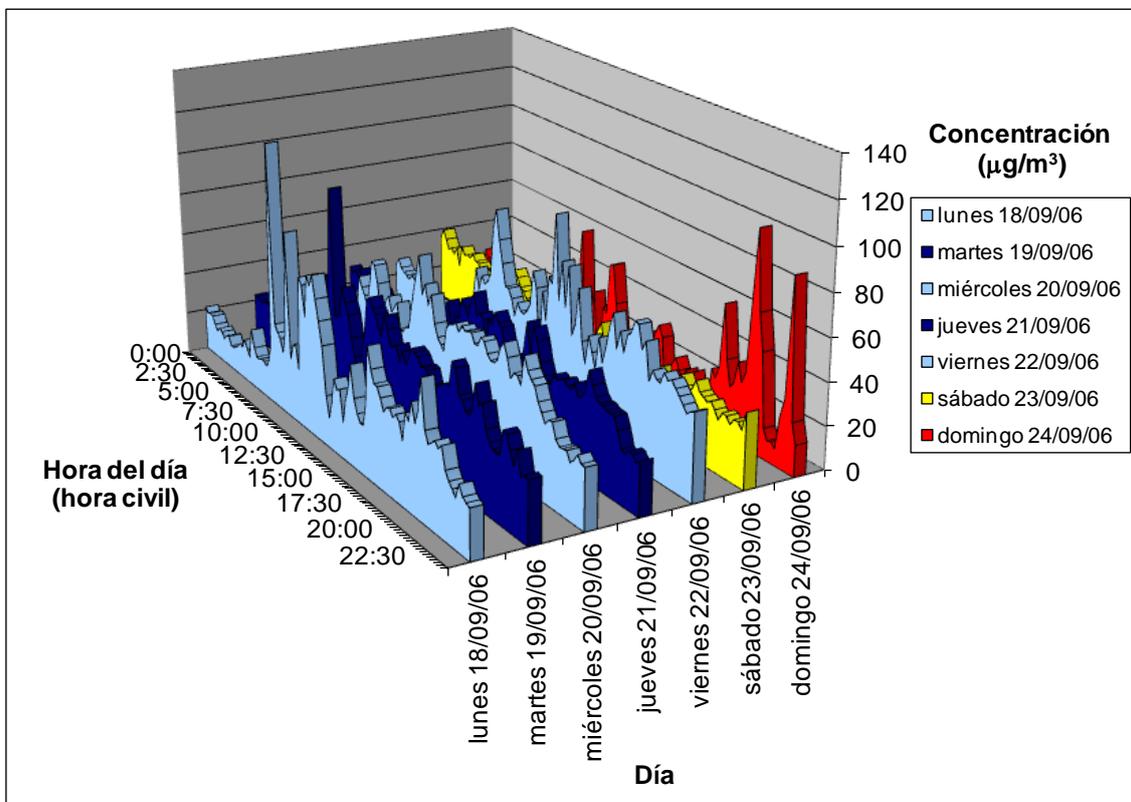


Figura I.48.

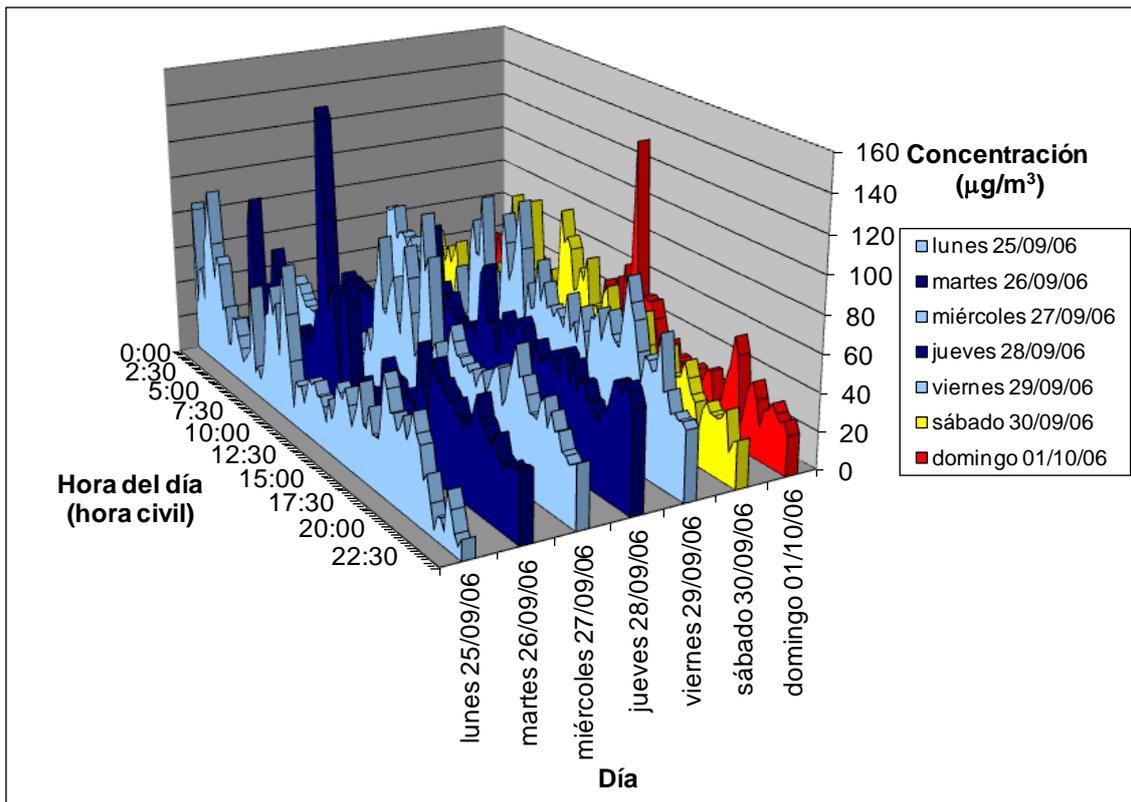


Figura I.49.

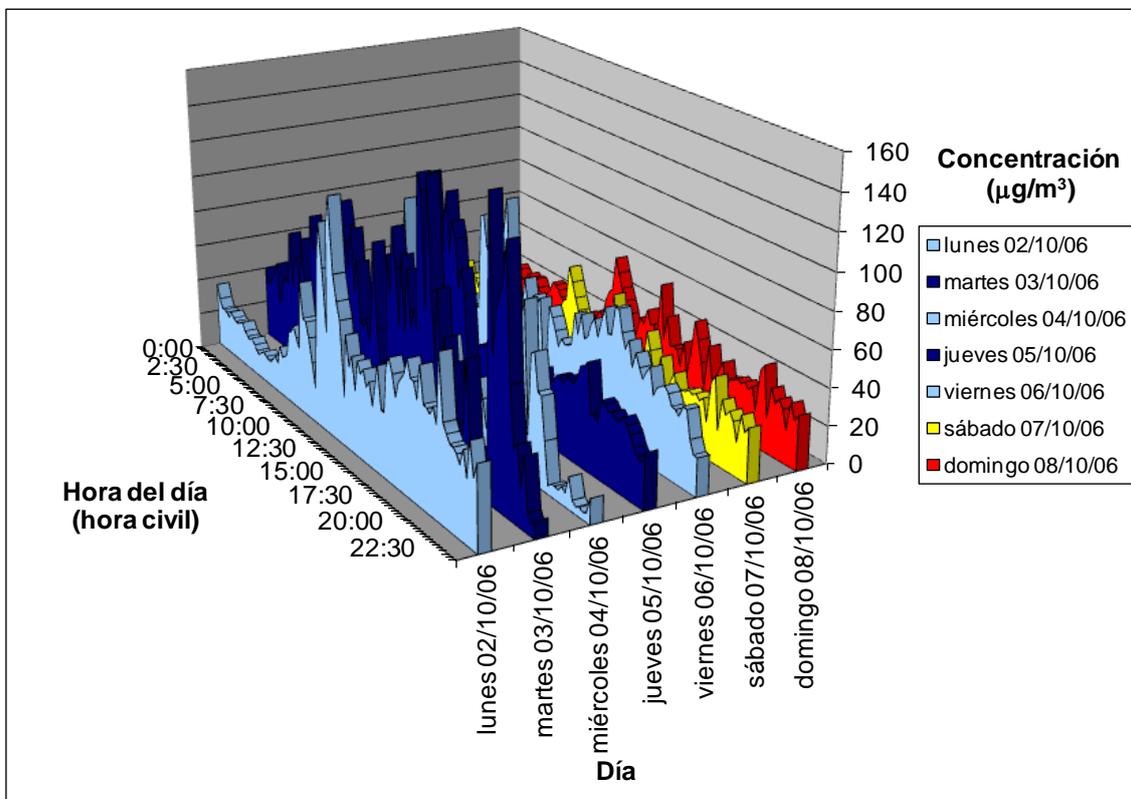


Figura I.50.

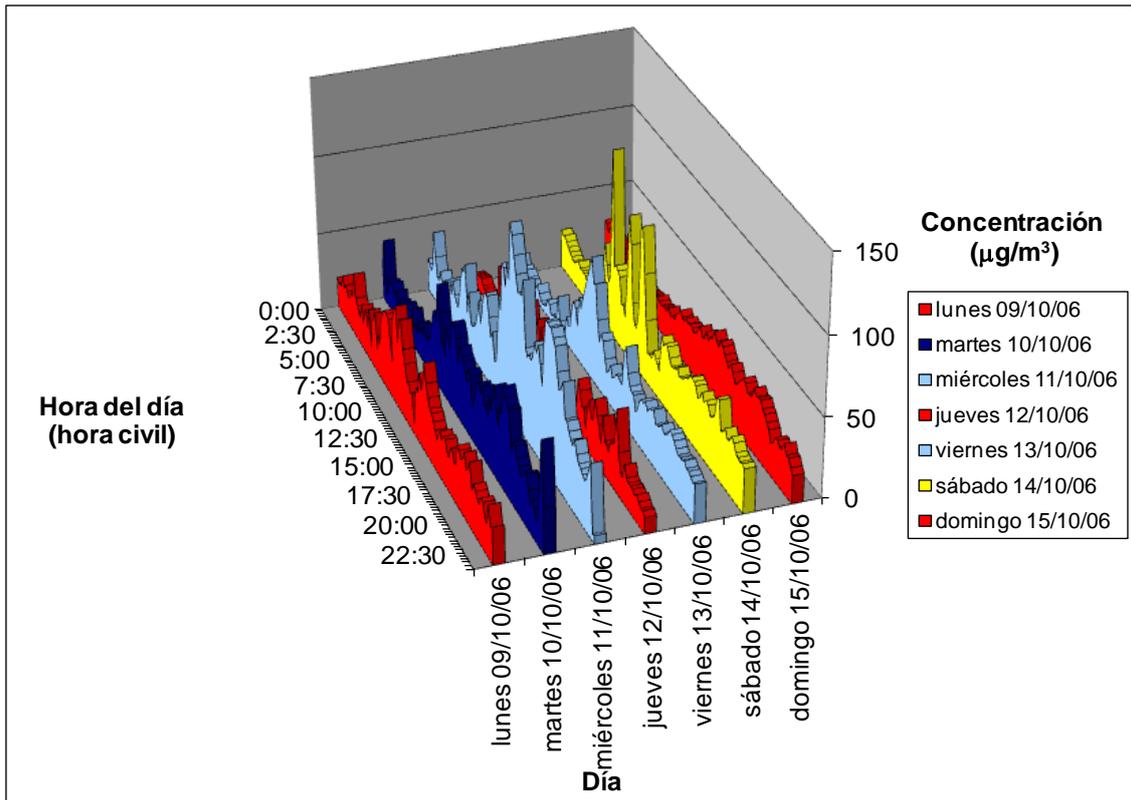


Figura I.51.

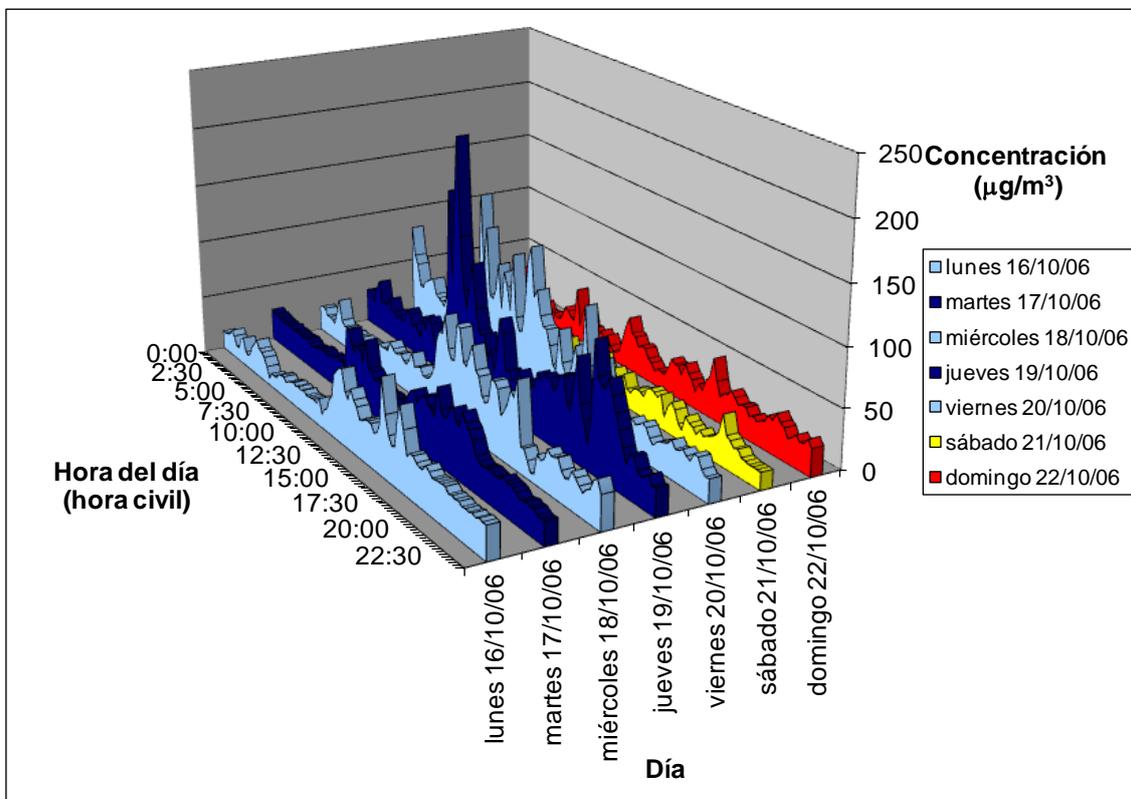


Figura I.52.

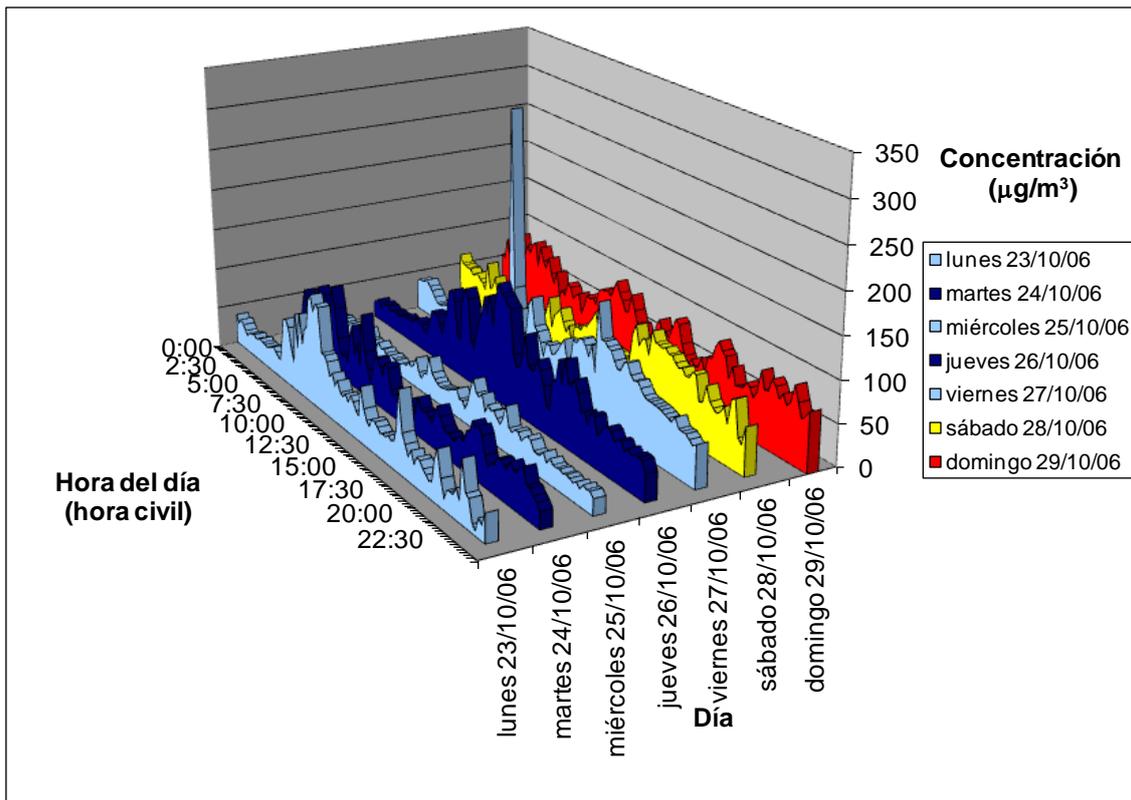


Figura I.53.

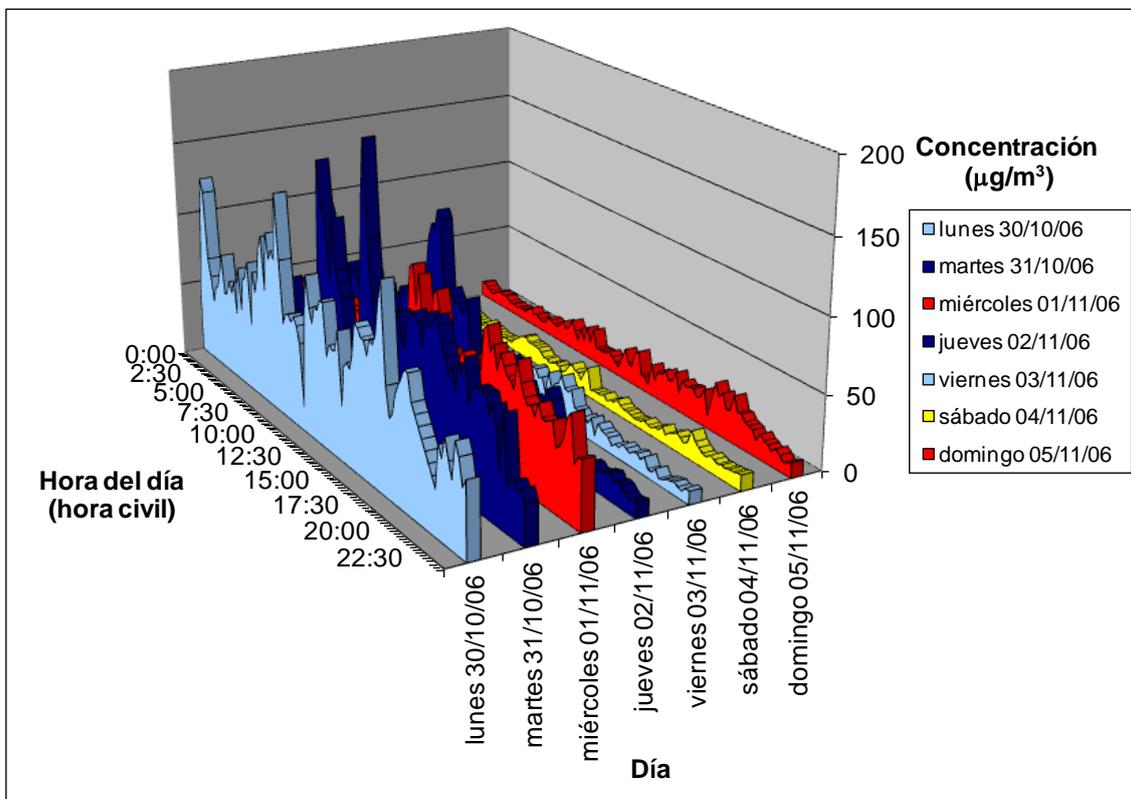


Figura I.54.

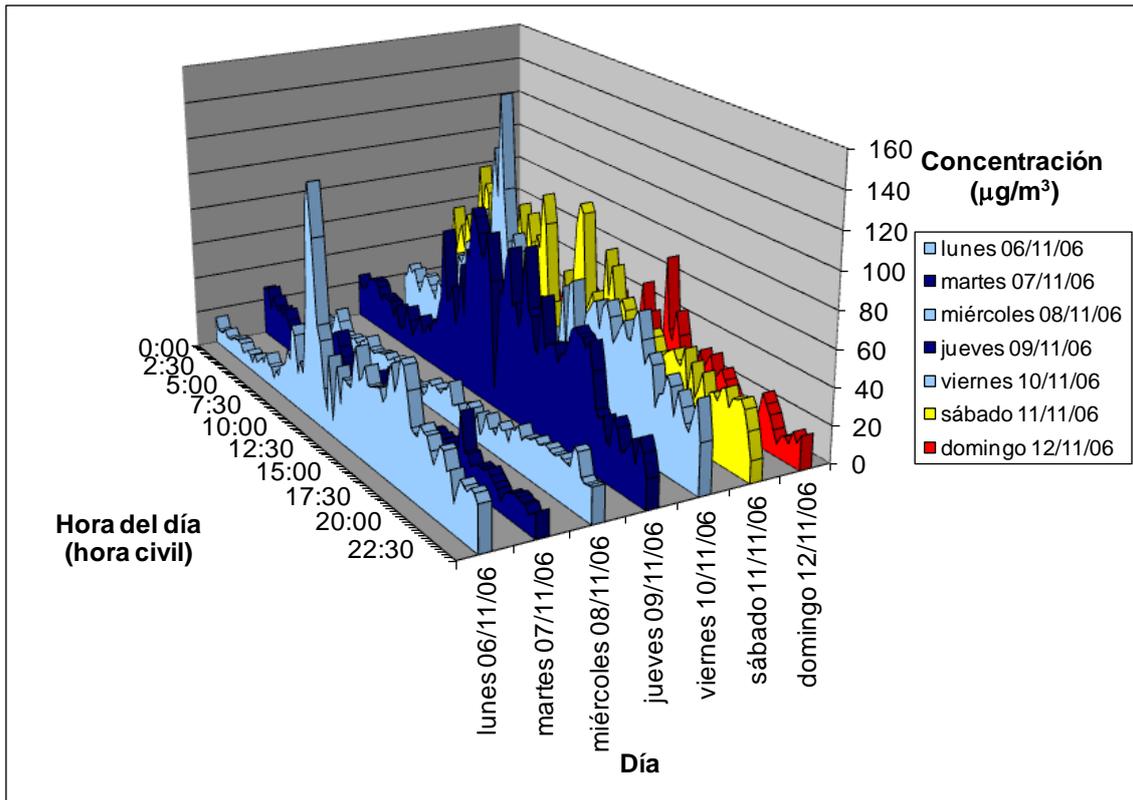


Figura I.55.

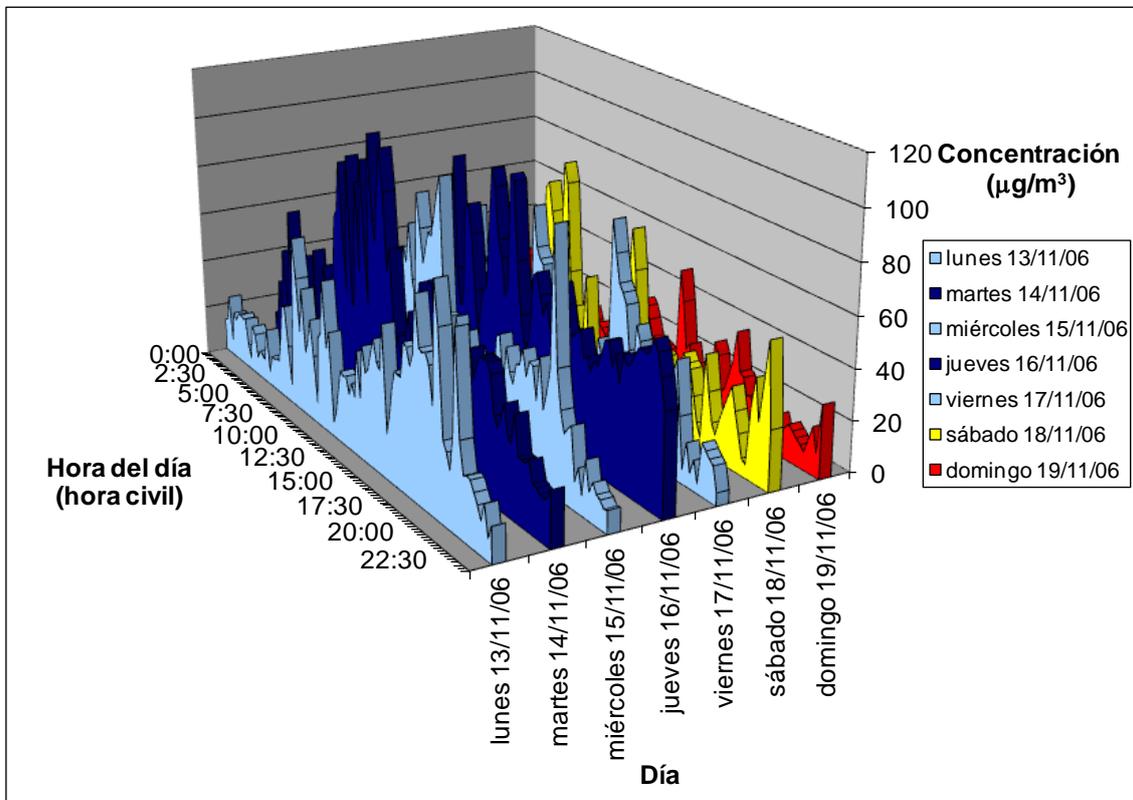


Figura I.56.

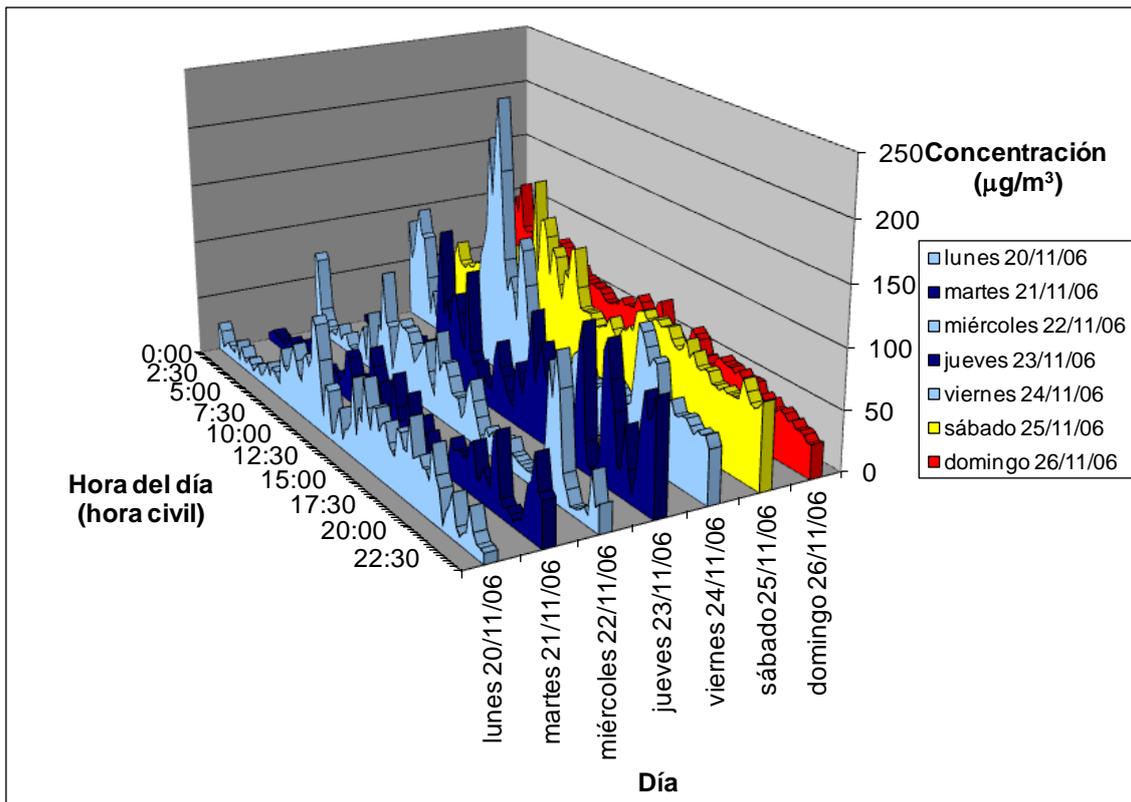


Figura I.57.

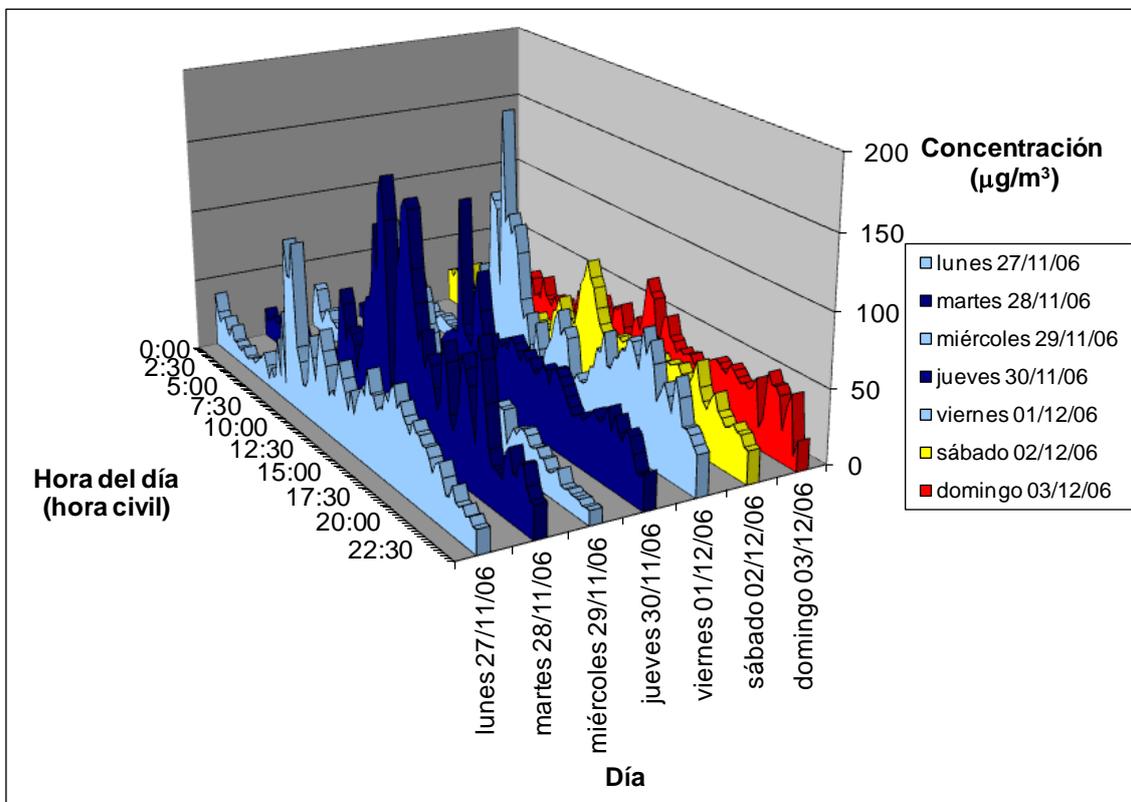


Figura I.58.

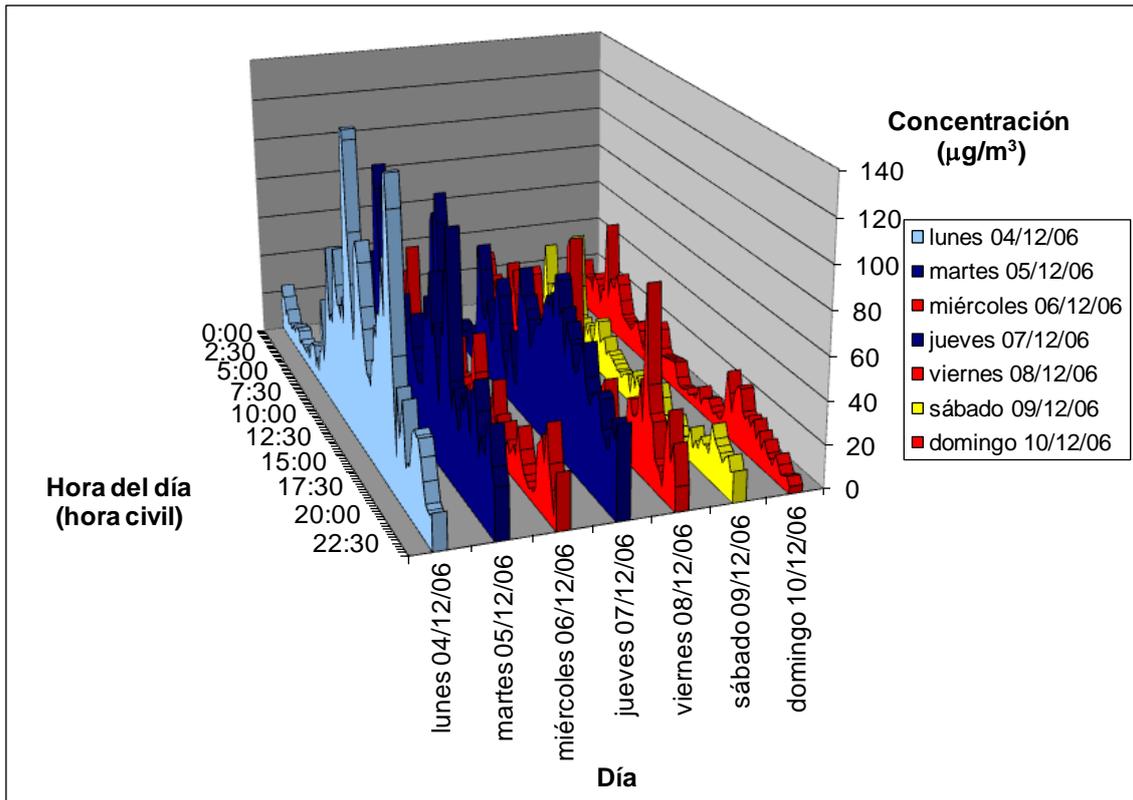


Figura I.59.

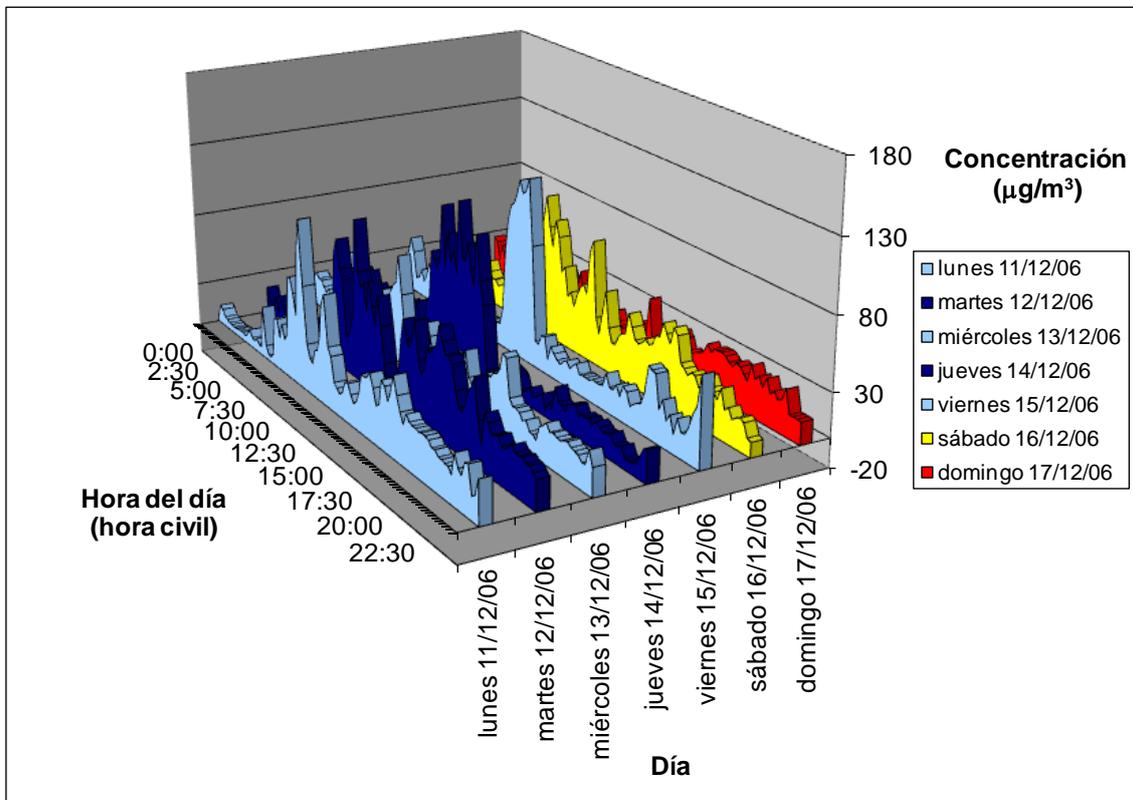


Figura I.60.

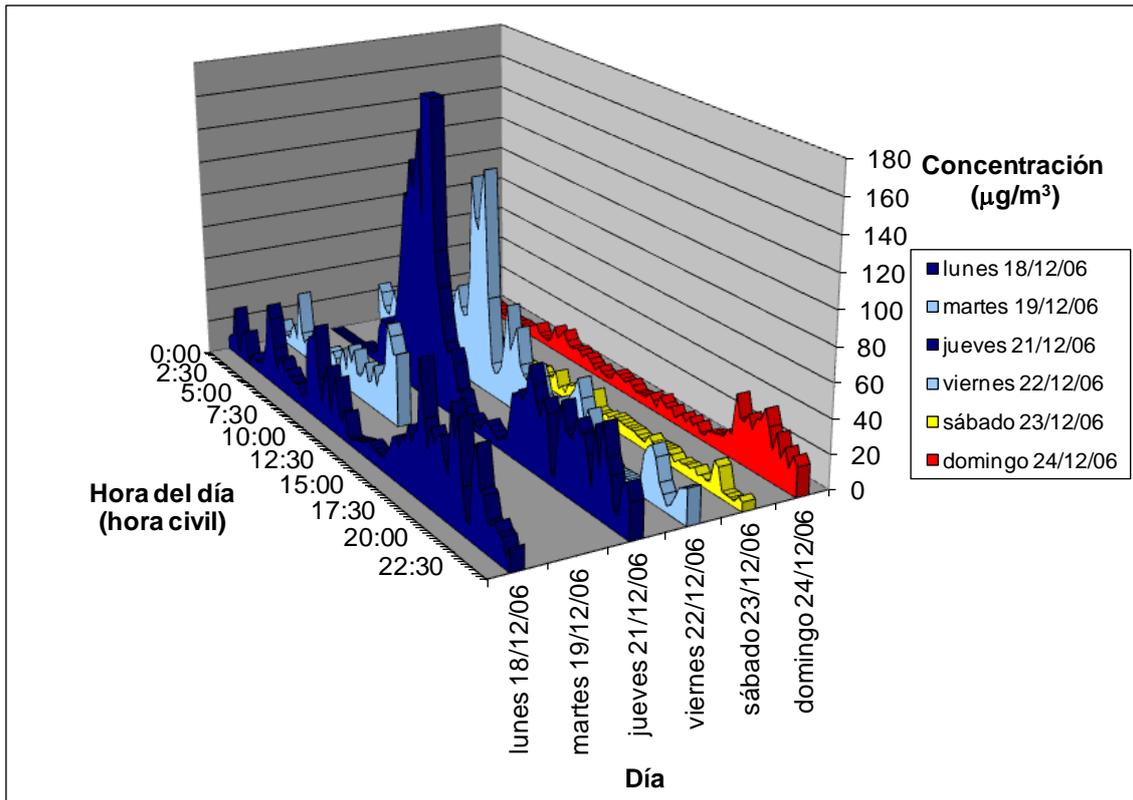


Figura I.61.

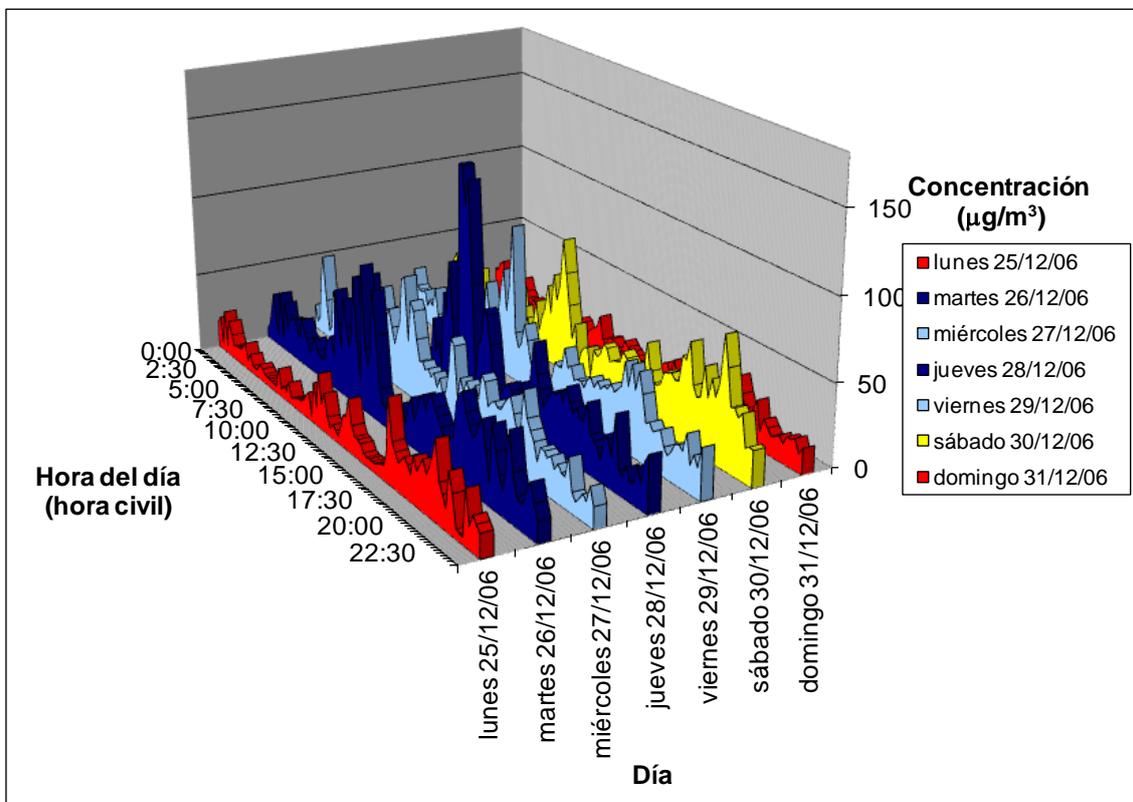


Figura I.62.

ANEXO II

Gráficas PM10 y PST, Alcora Urbana y Alcora Industrial

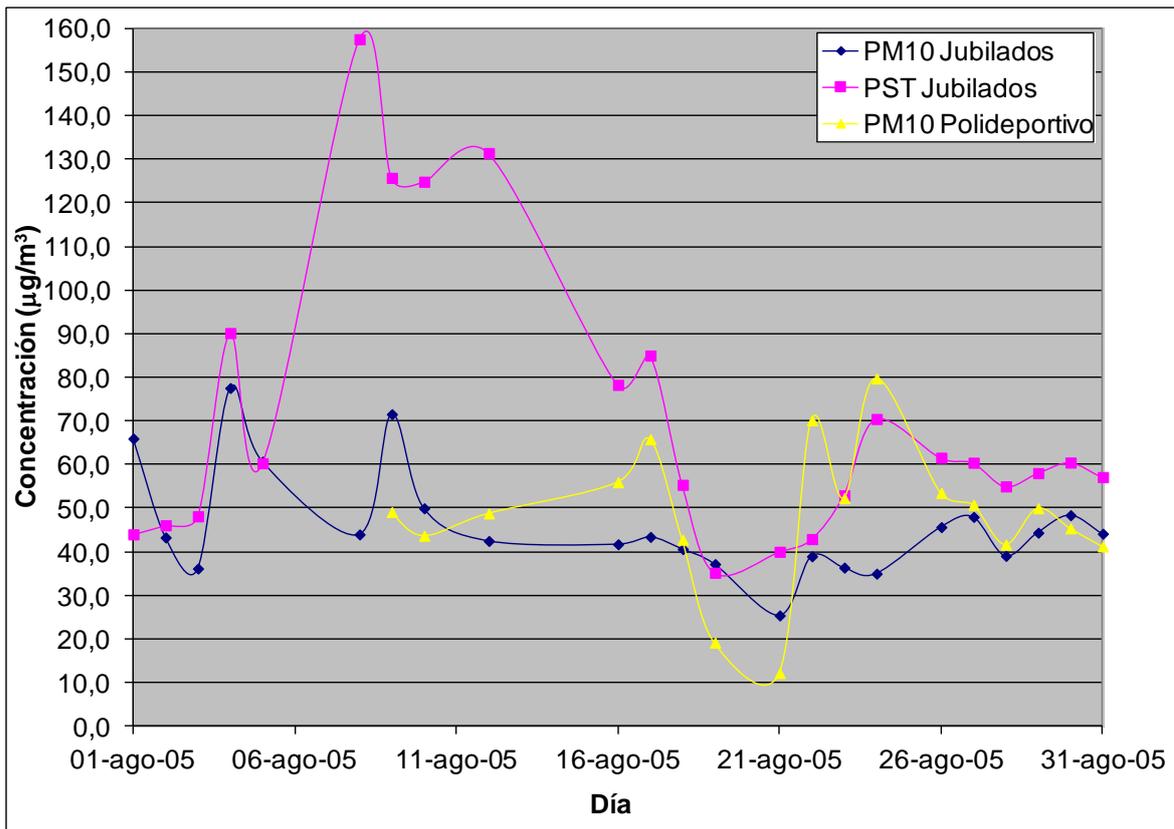


Figura II.1.

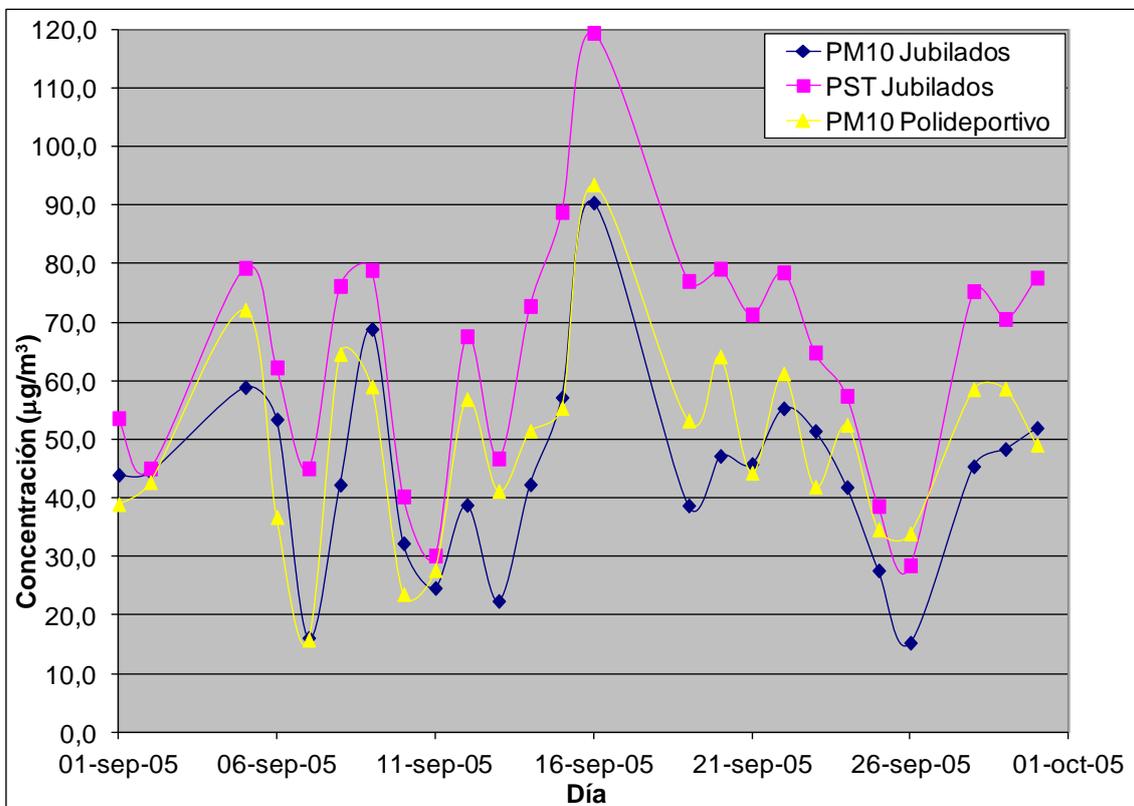


Figura II.2.

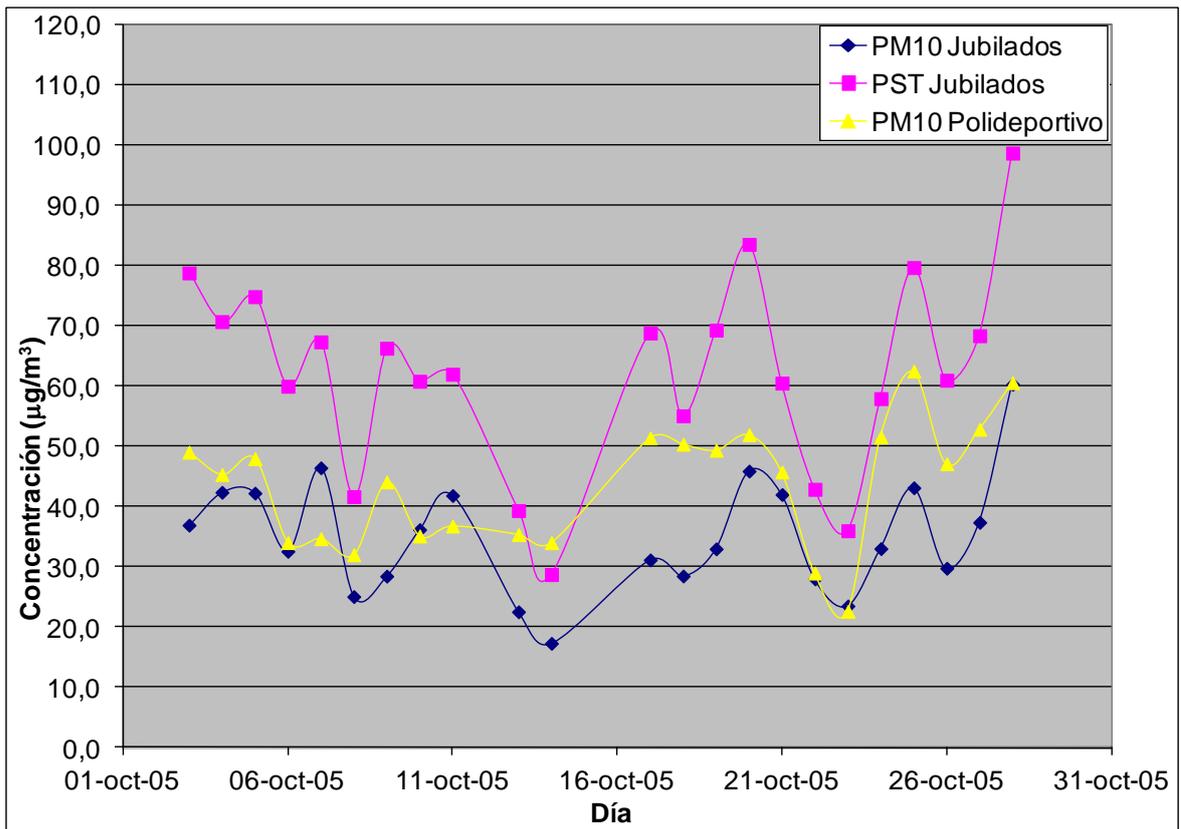


Figura II.3.

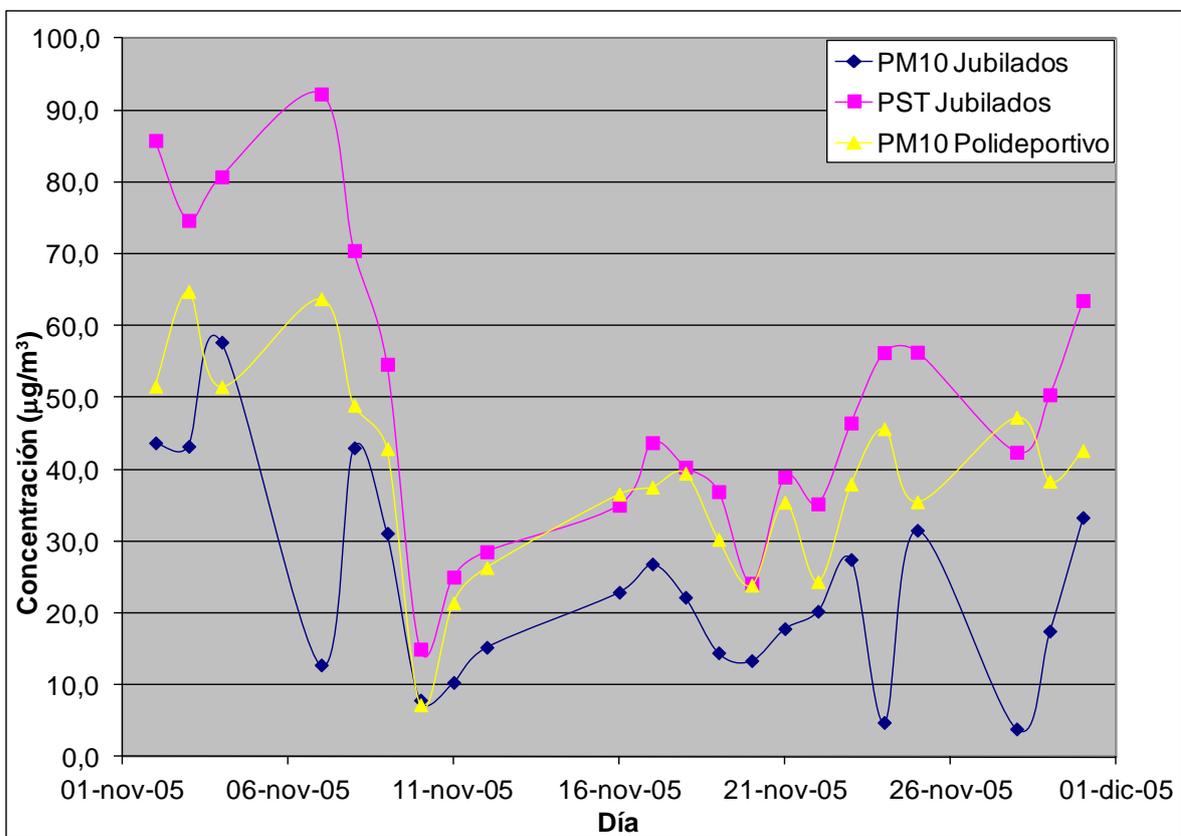


Figura II.4.

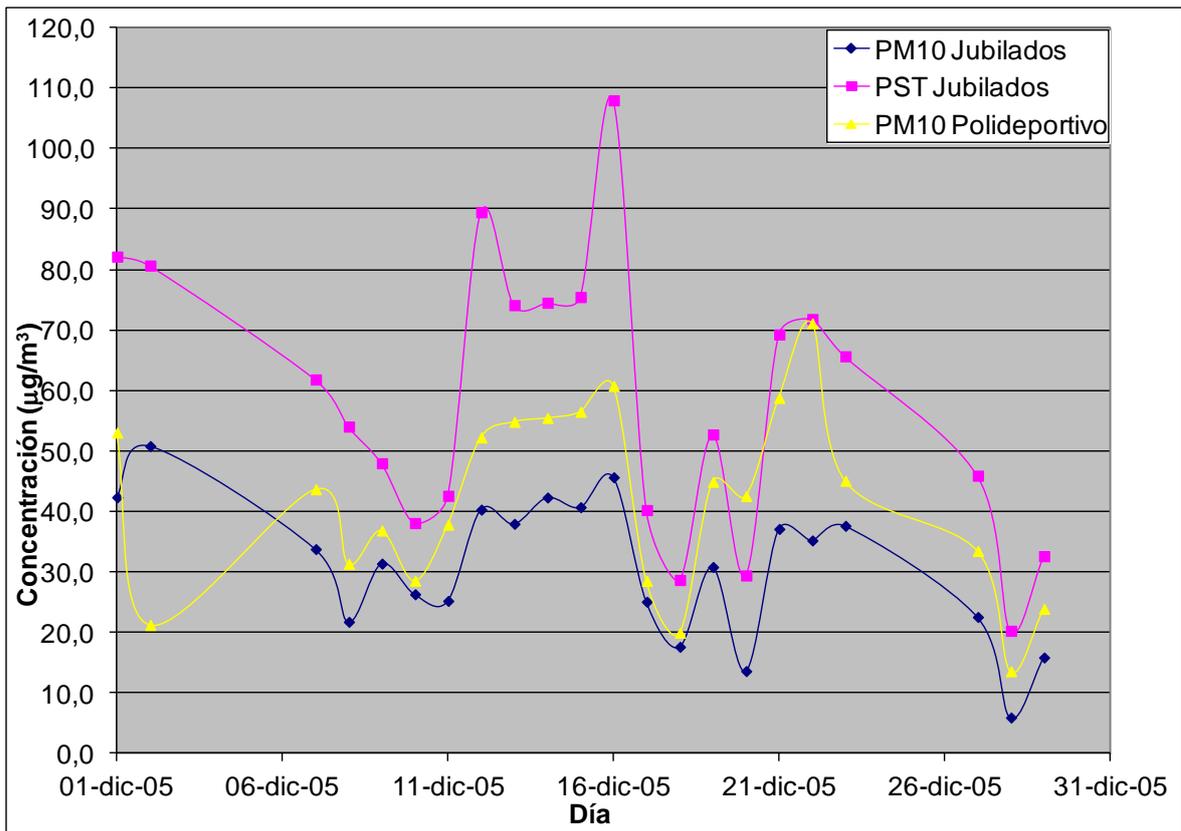


Figura II.5.

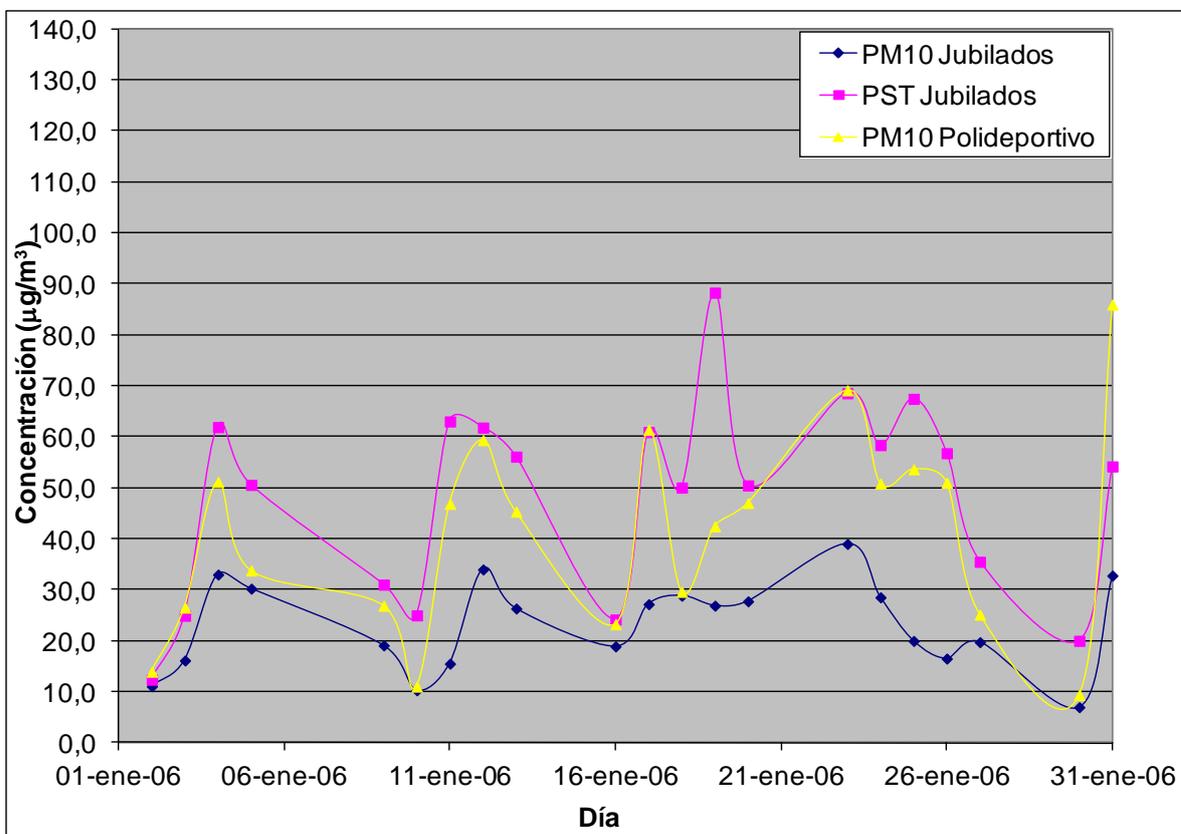


Figura II.6.

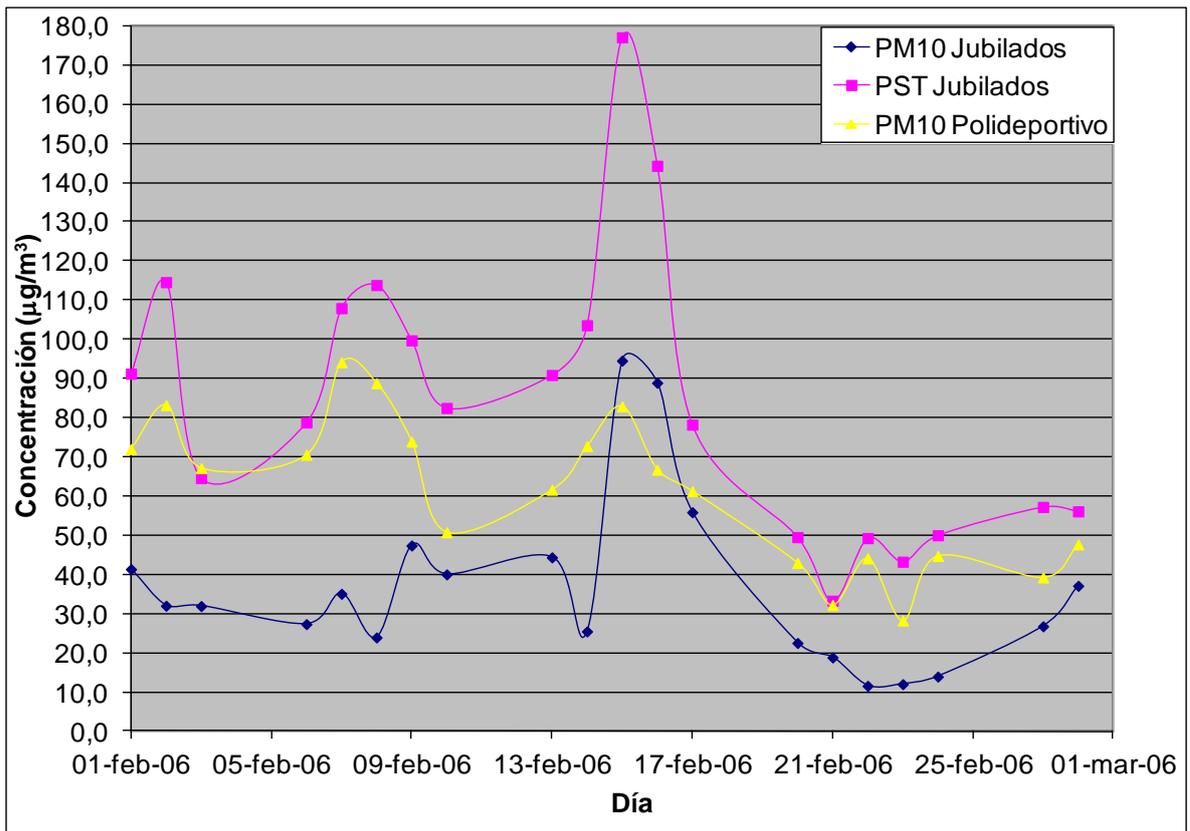


Figura II.7.

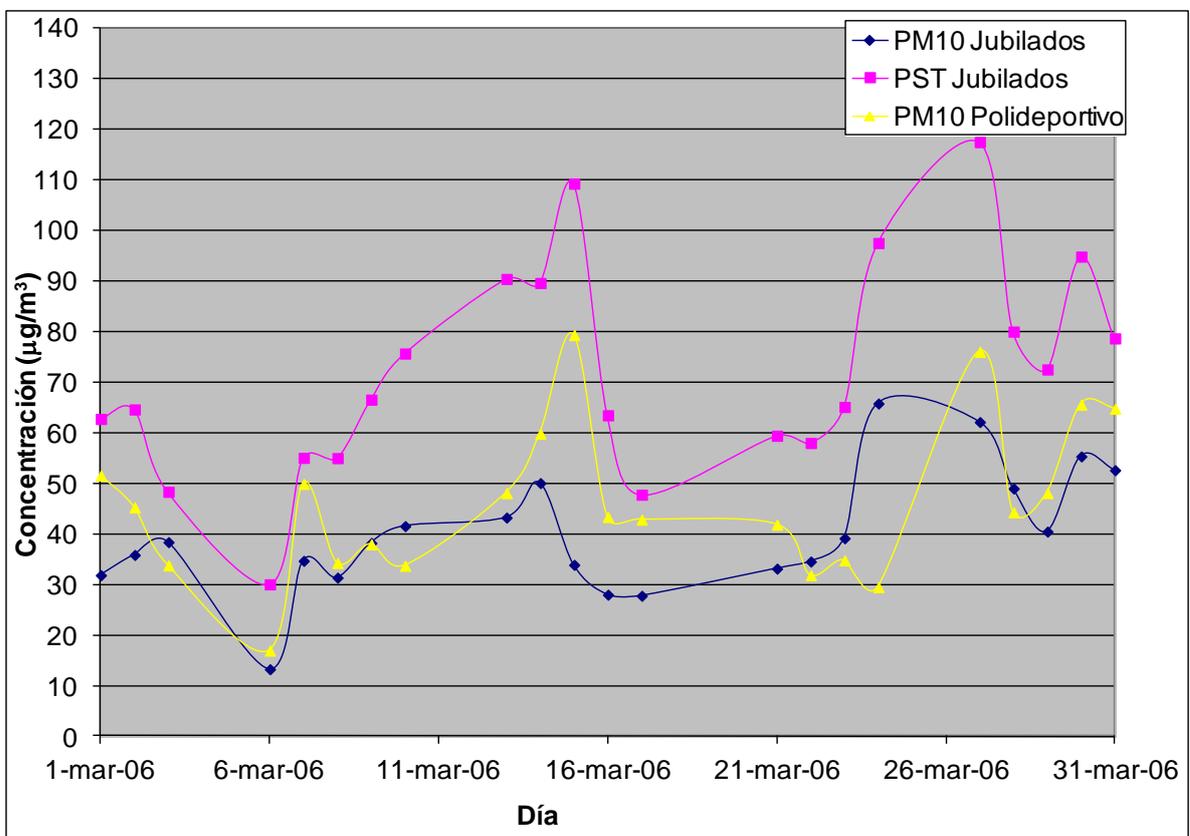


Figura II.8.

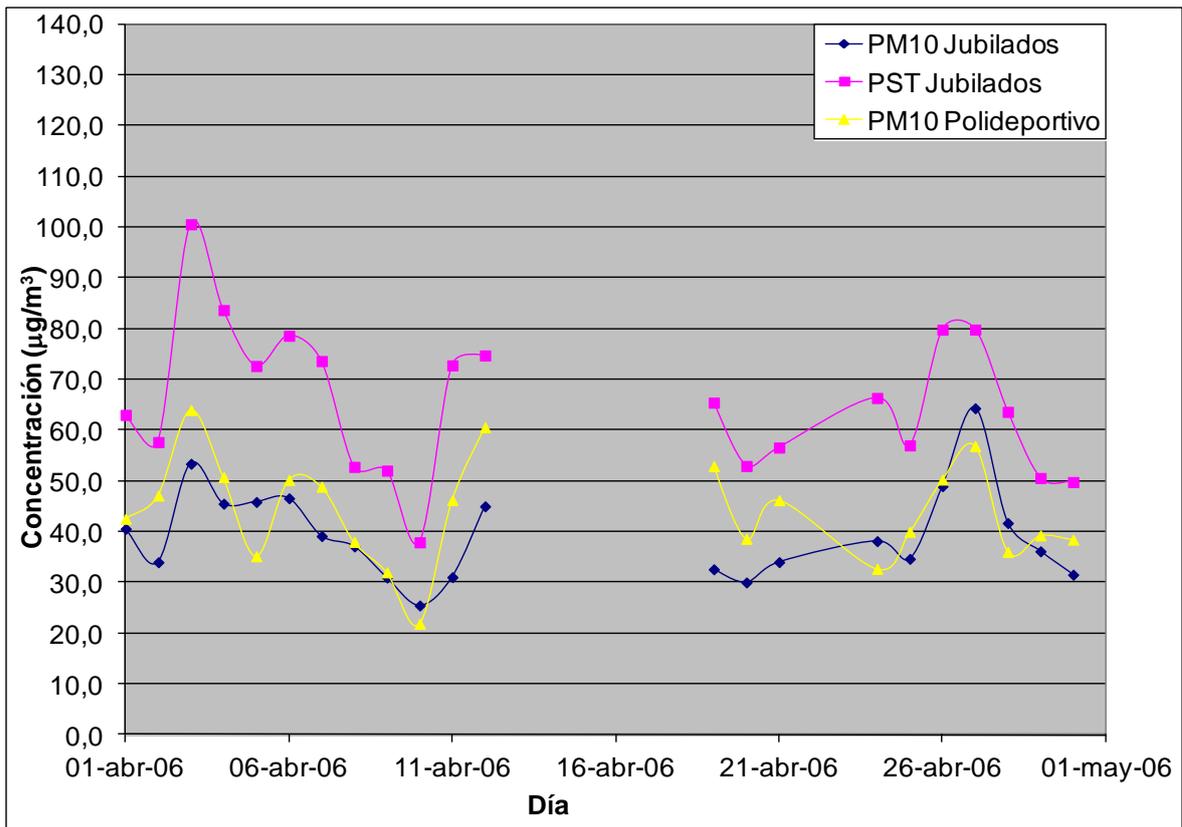


Figura II.9.

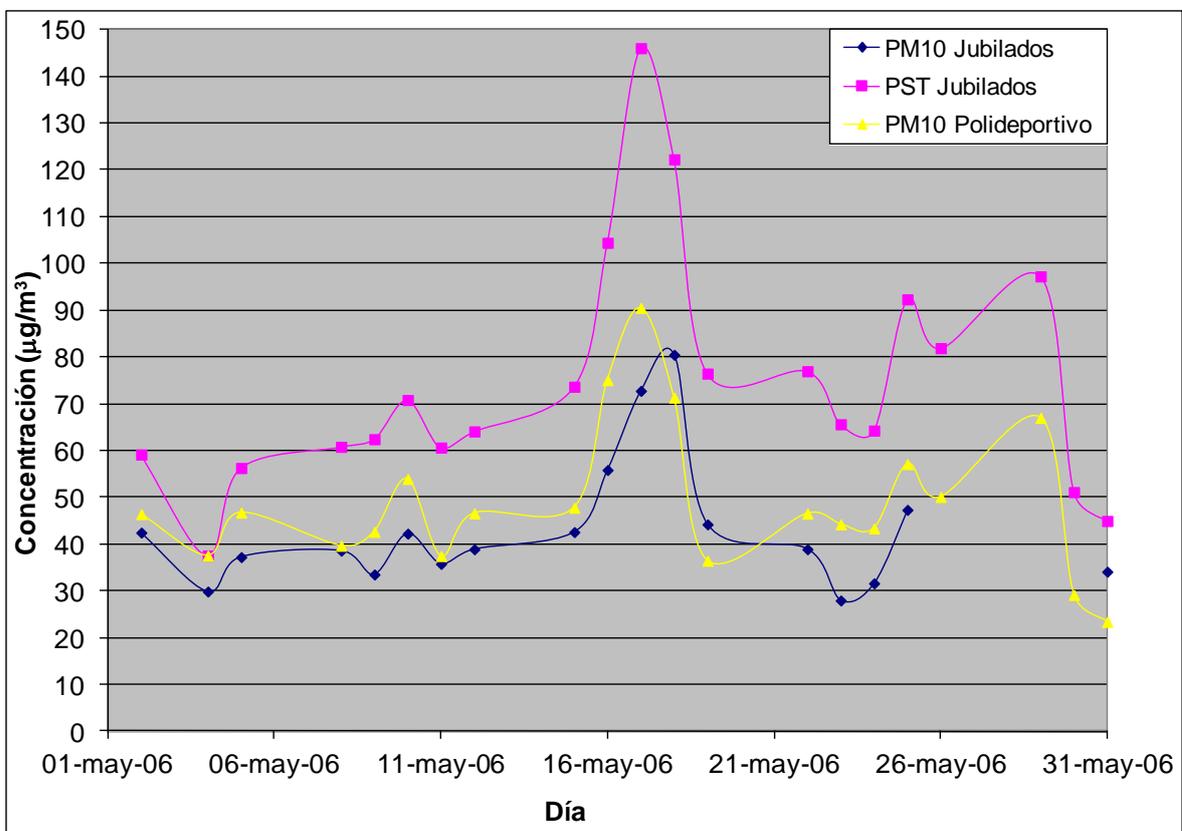


Figura II.10.

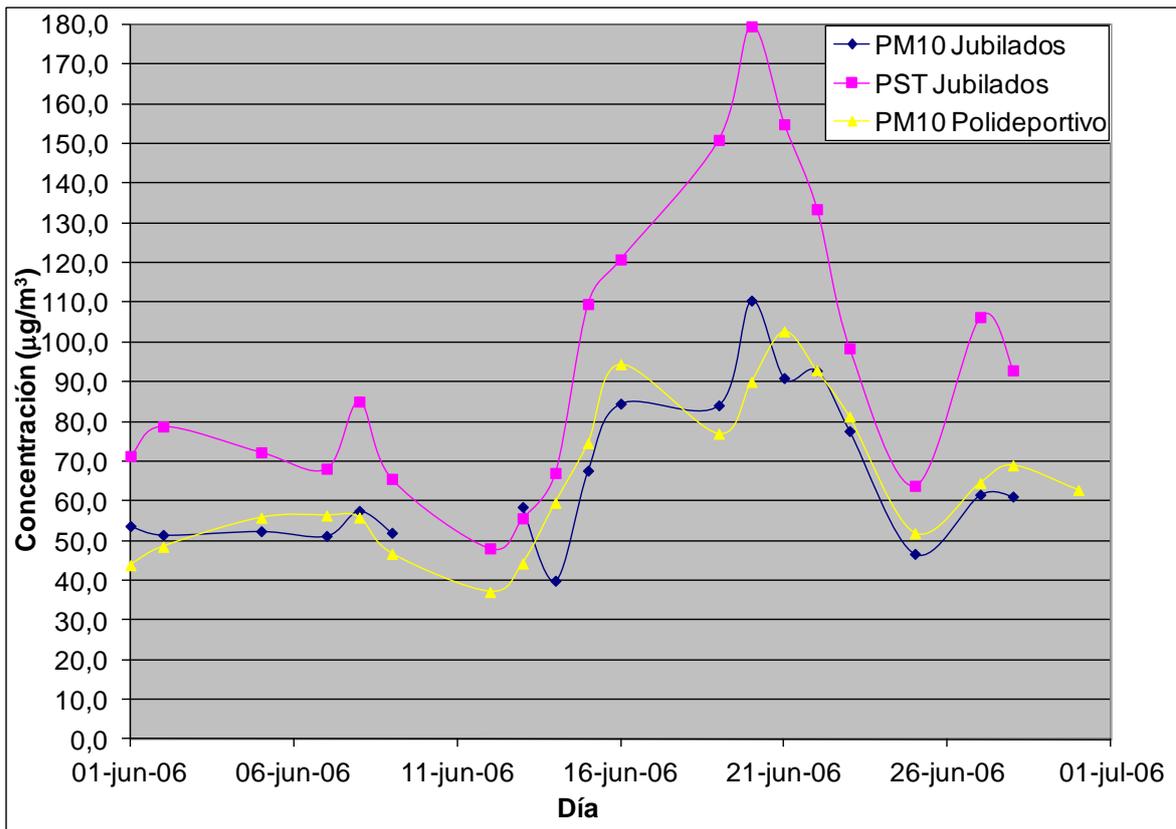


Figura II.11.

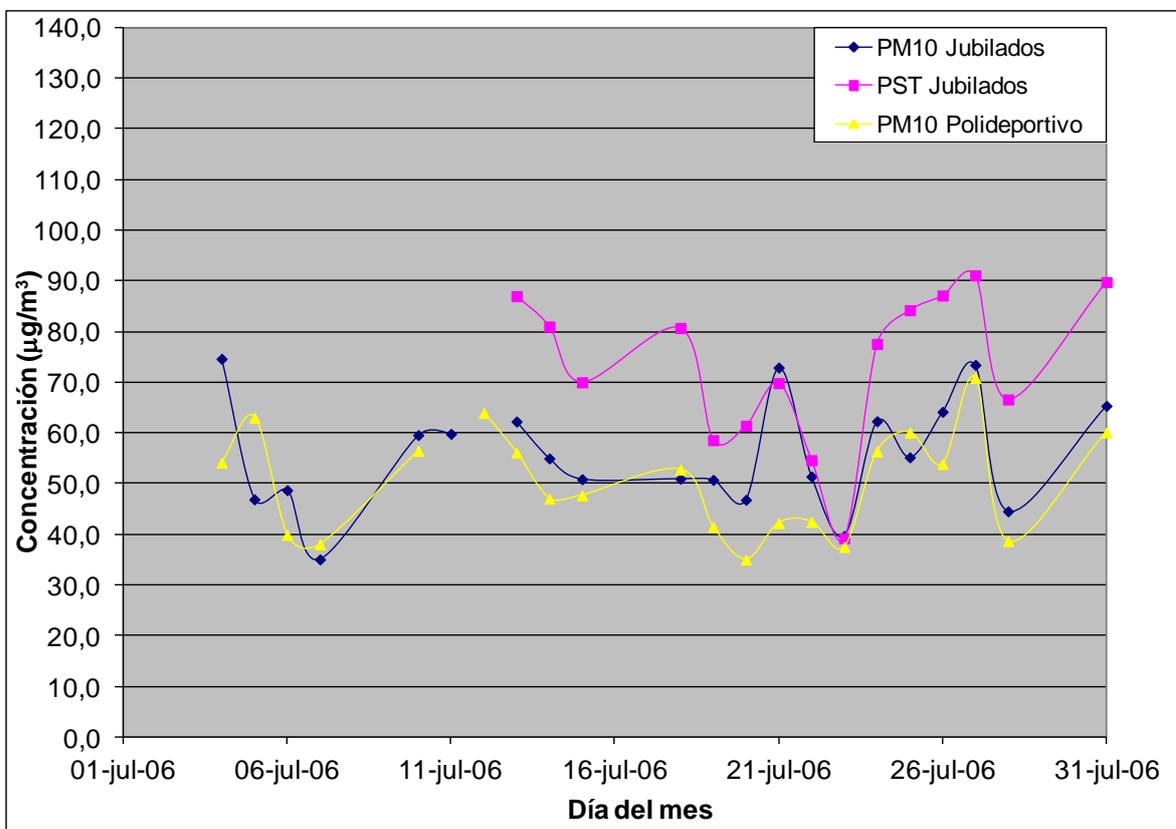


Figura II.12.

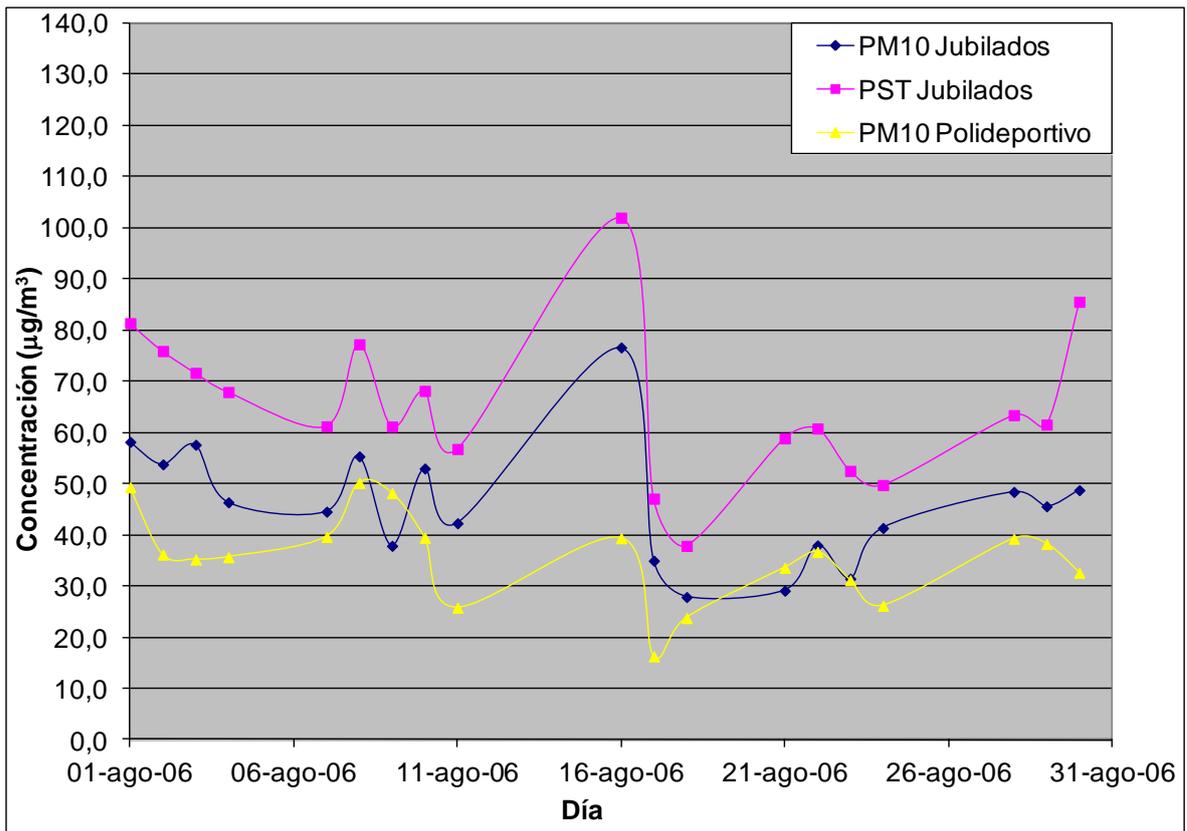


Figura II.13.

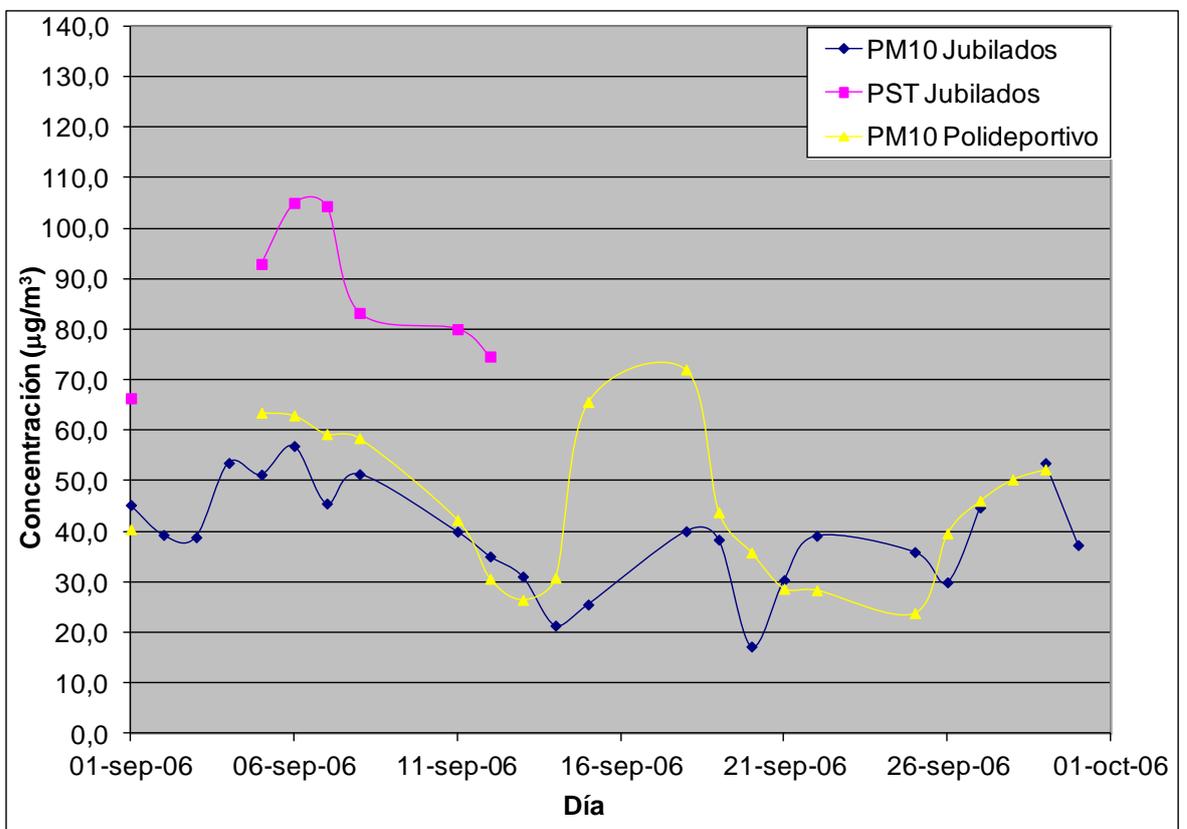


Figura II.14.

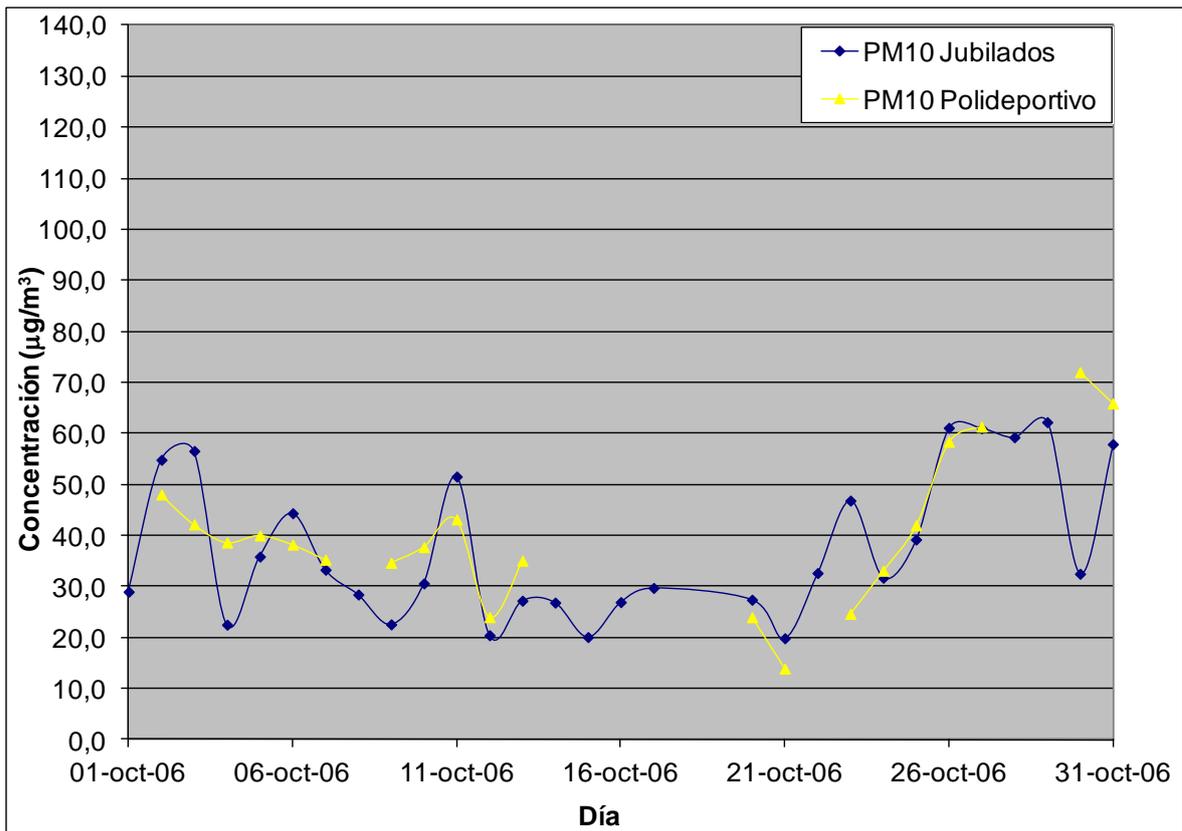


Figura II.15.

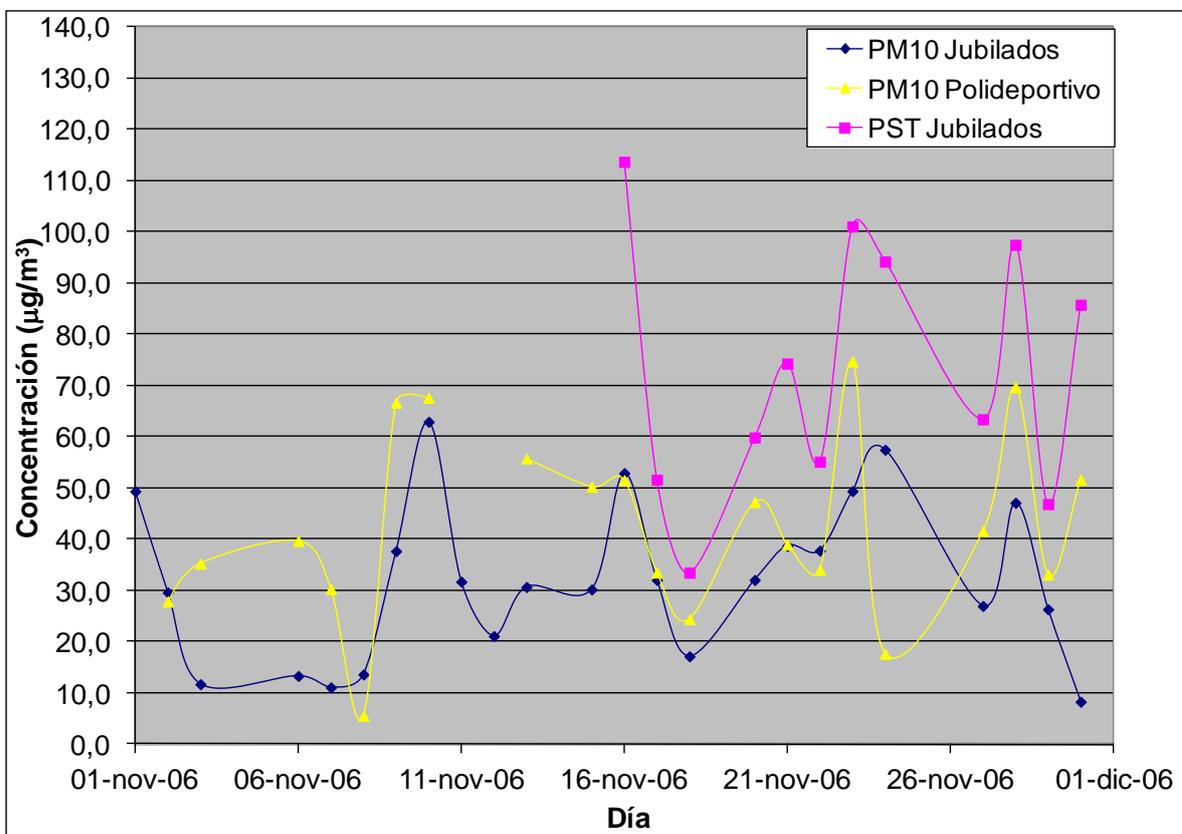


Figura II.16.

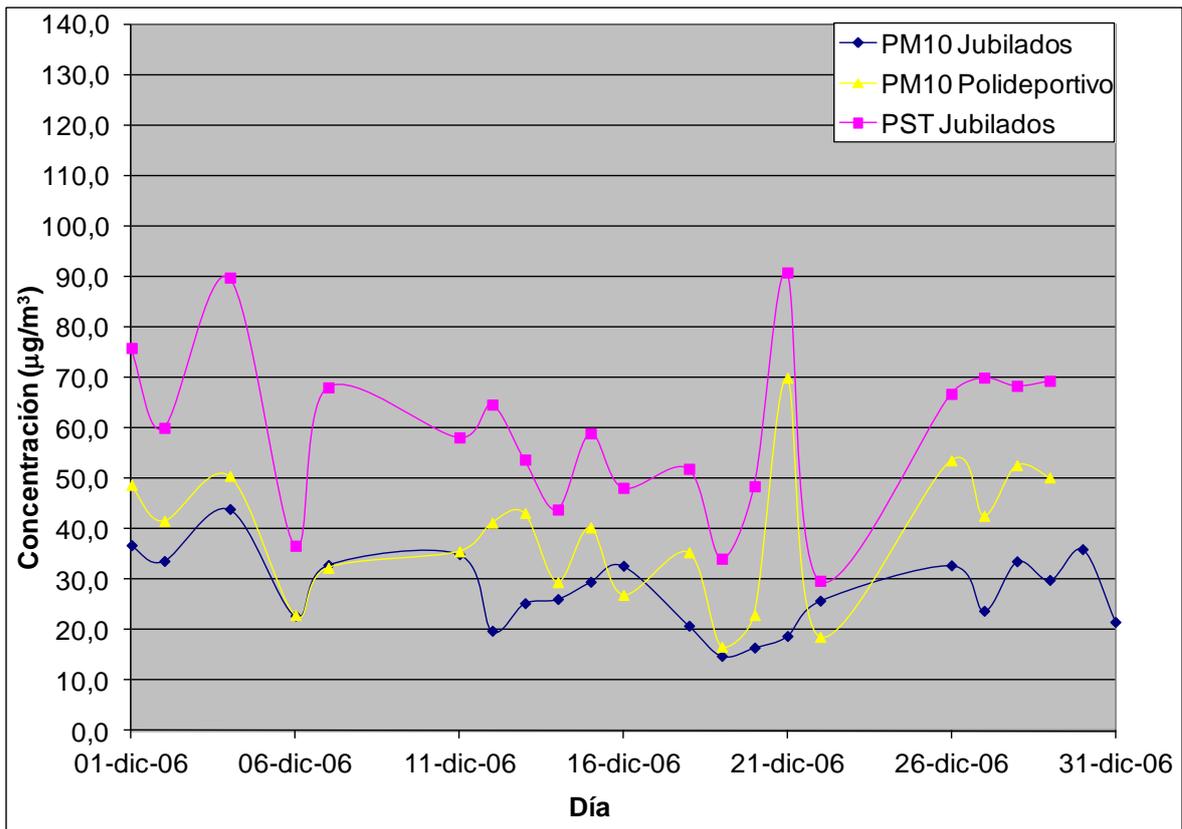


Figura II.17.

ANEXO III

**Concentraciones de Ni, As, Cd y
Pb medidas en Alcora Urbana y
Alcora Industrial.**

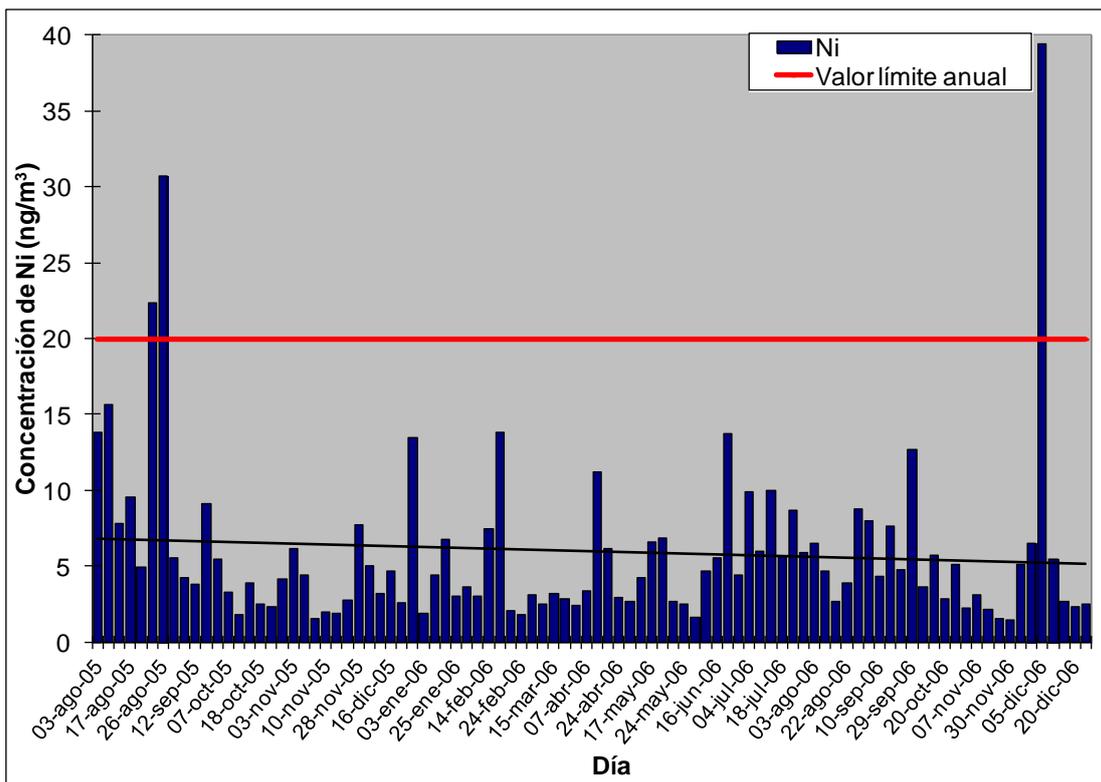


Figura III.1. Concentraciones de níquel medidas en Alcora Urbana.

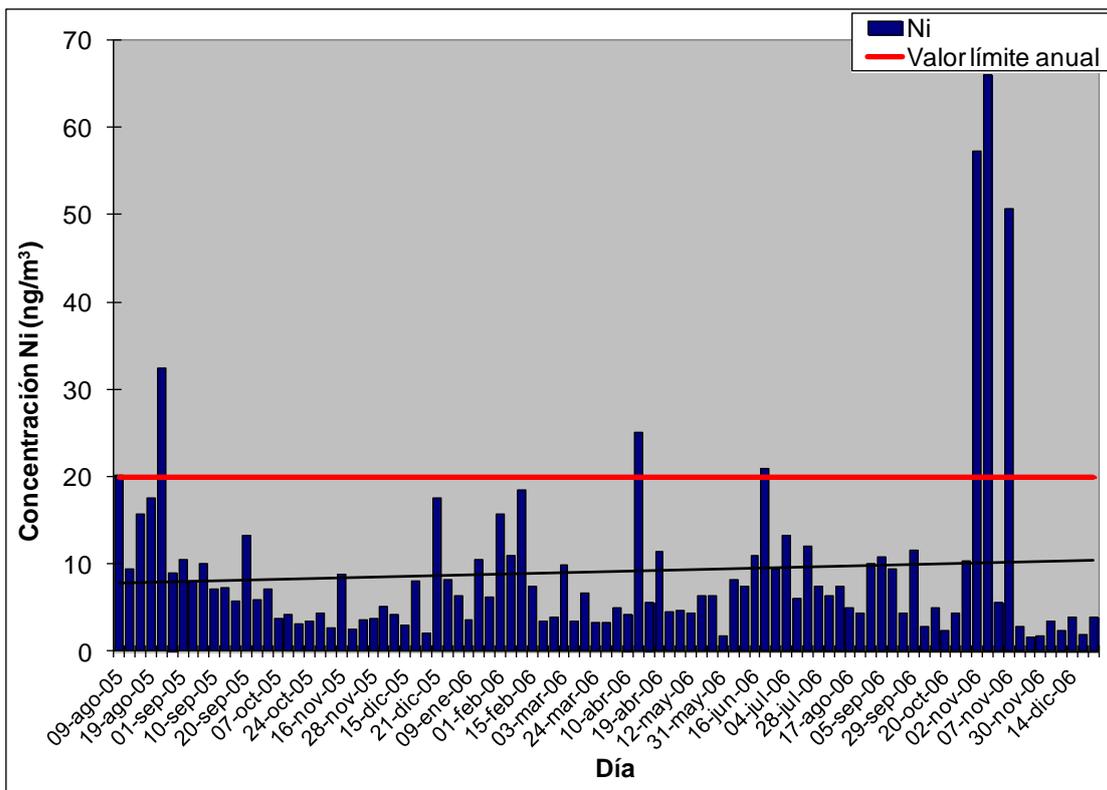


Figura III. 2. Concentraciones de níquel medidas en Alcora industrial.

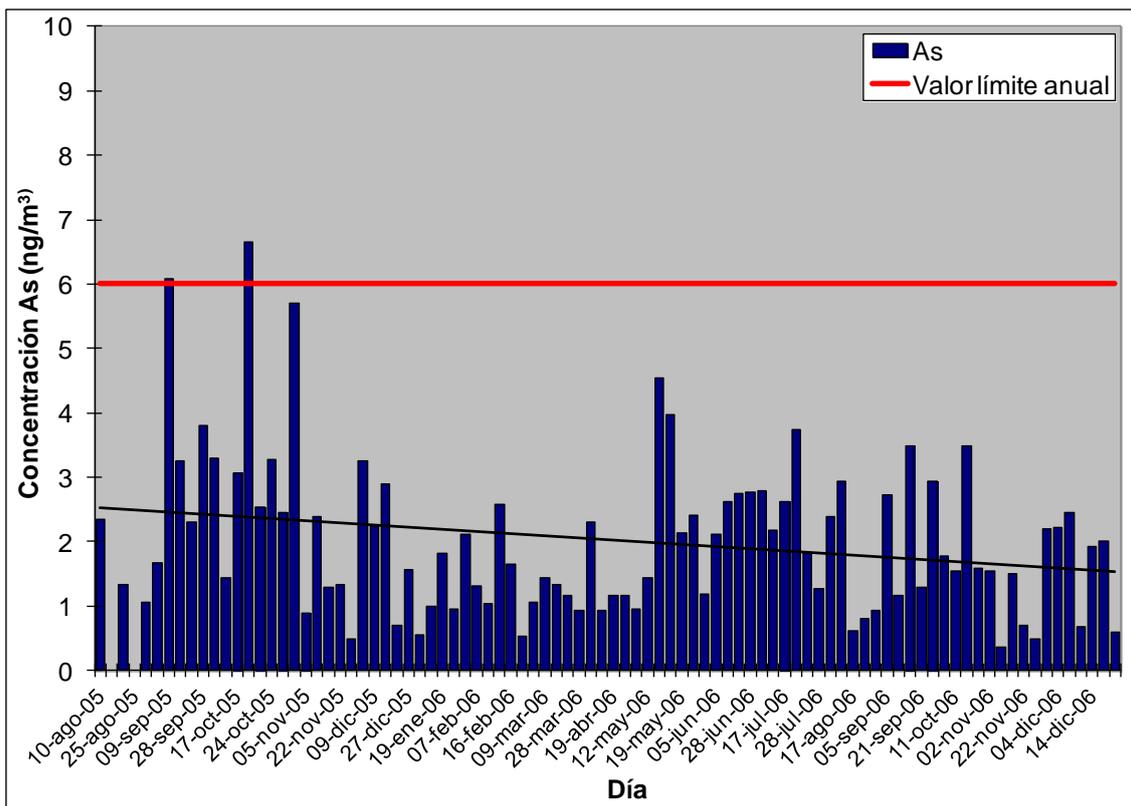


Figura III. 3. Concentraciones de arsénico medidas en Alcora Urbana.

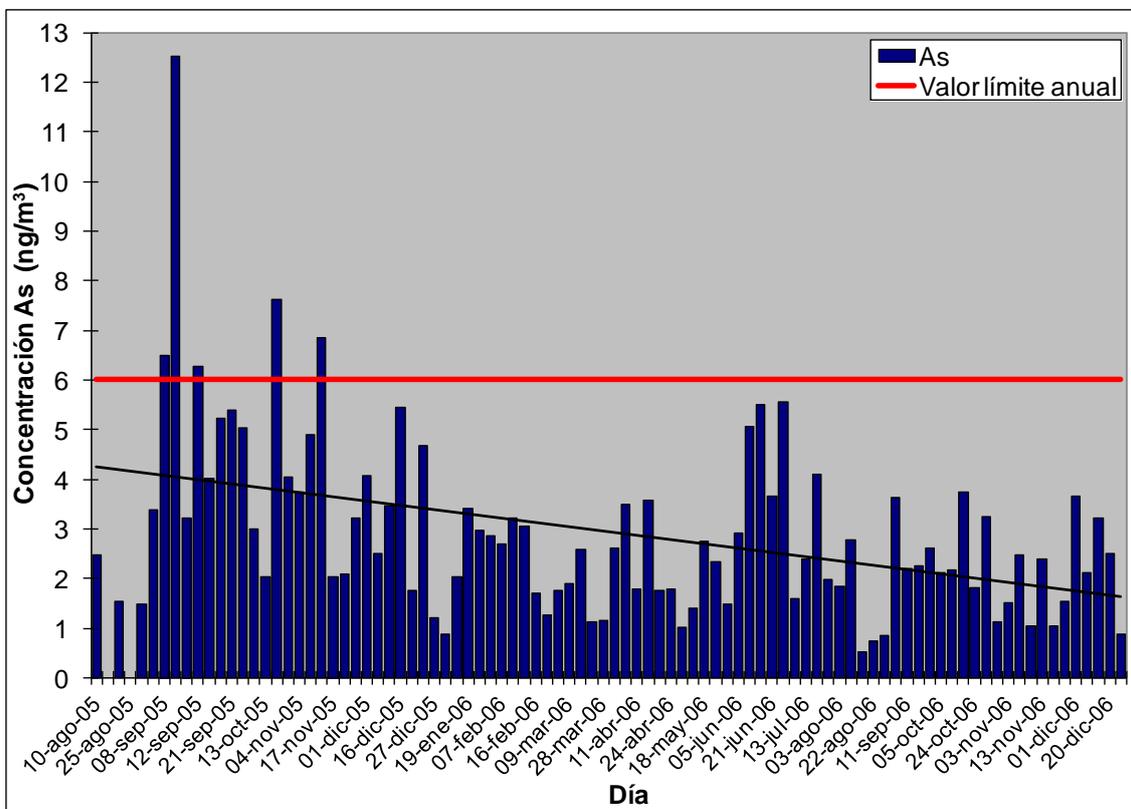


Figura III.4. Concentraciones de arsénico medidas en Alcora industrial.

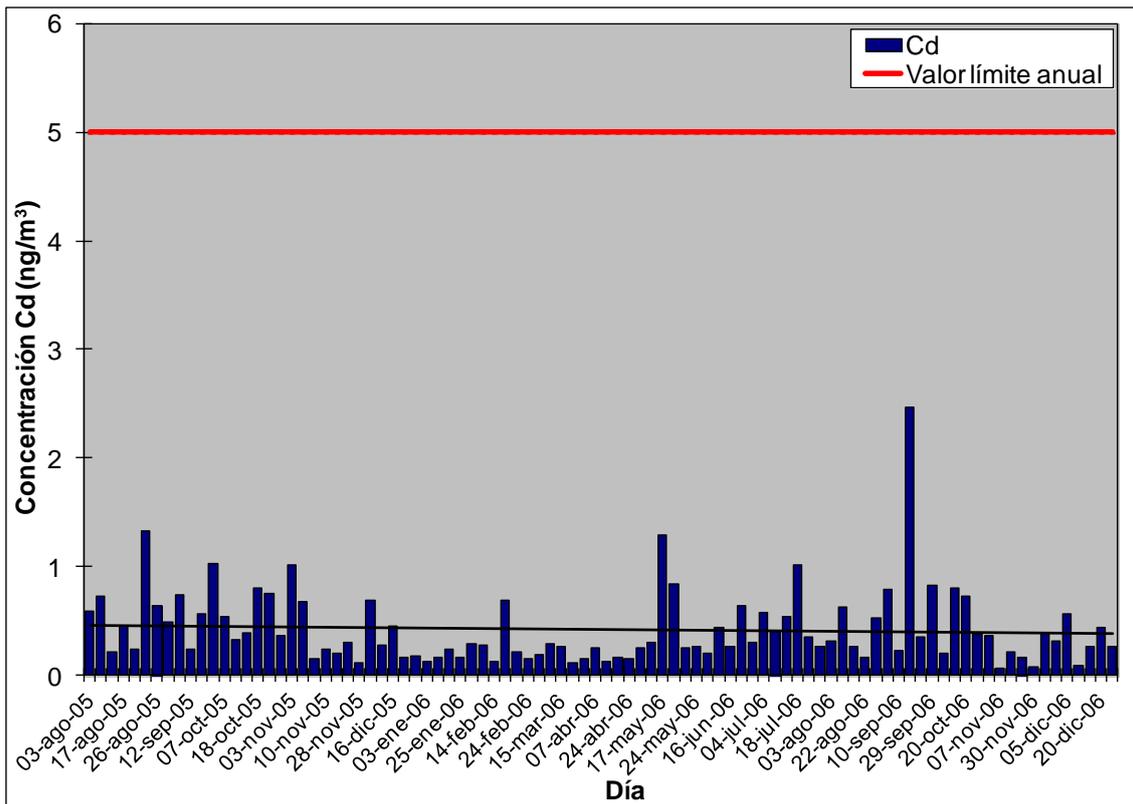


Figura III.5. Concentraciones de cadmio medidas en Alcora Urbana.

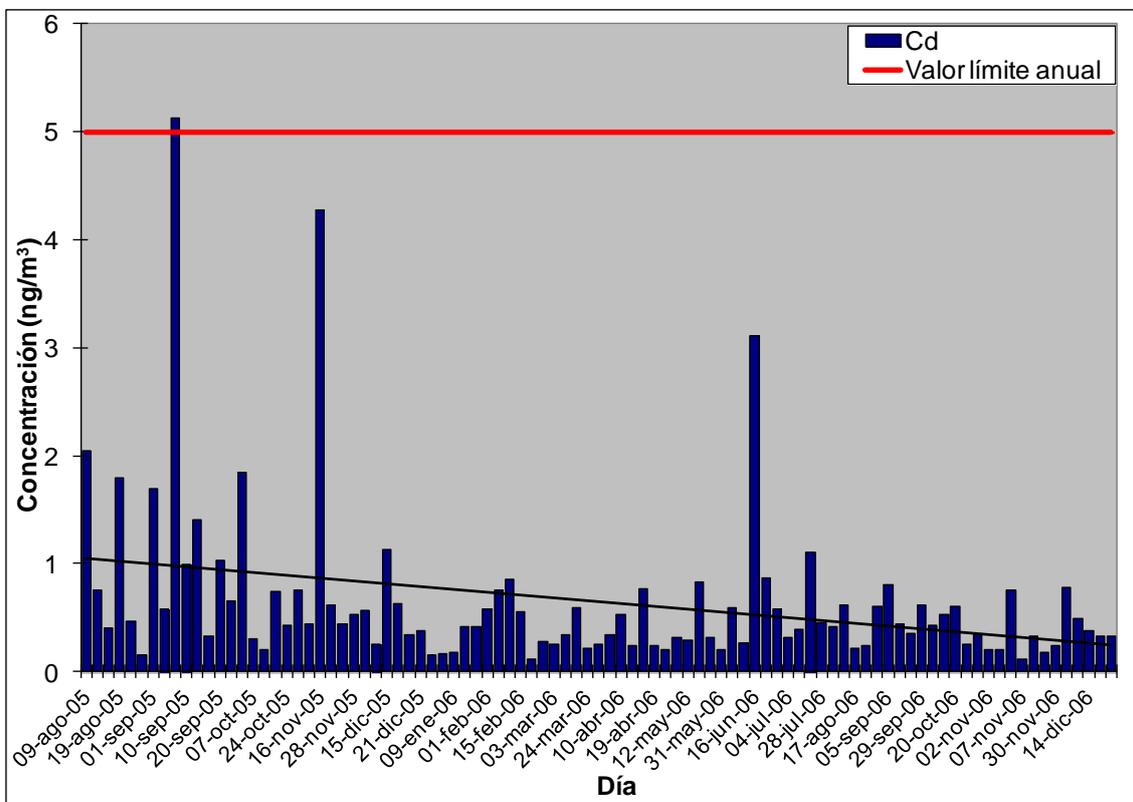


Figura III.6 Concentraciones de cadmio medidas en Alcora Industrial.

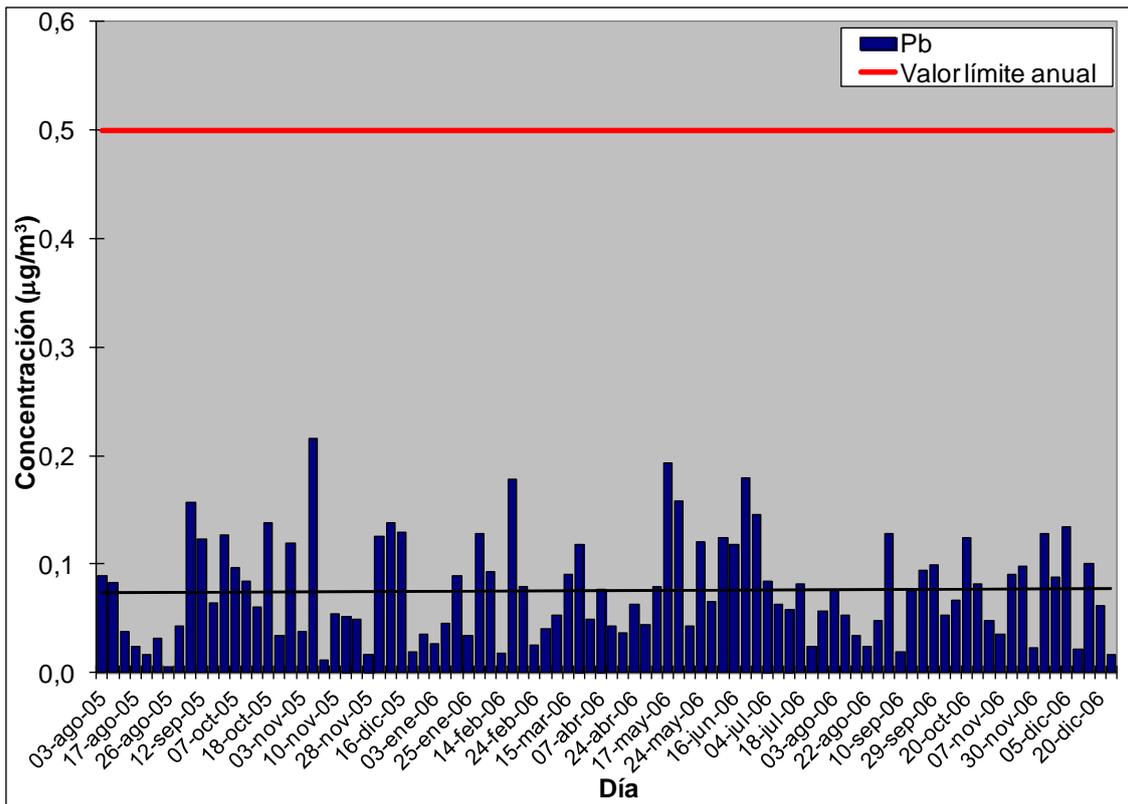


Figura III.7. Concentraciones de plomo medidas en Alcora Urbana.

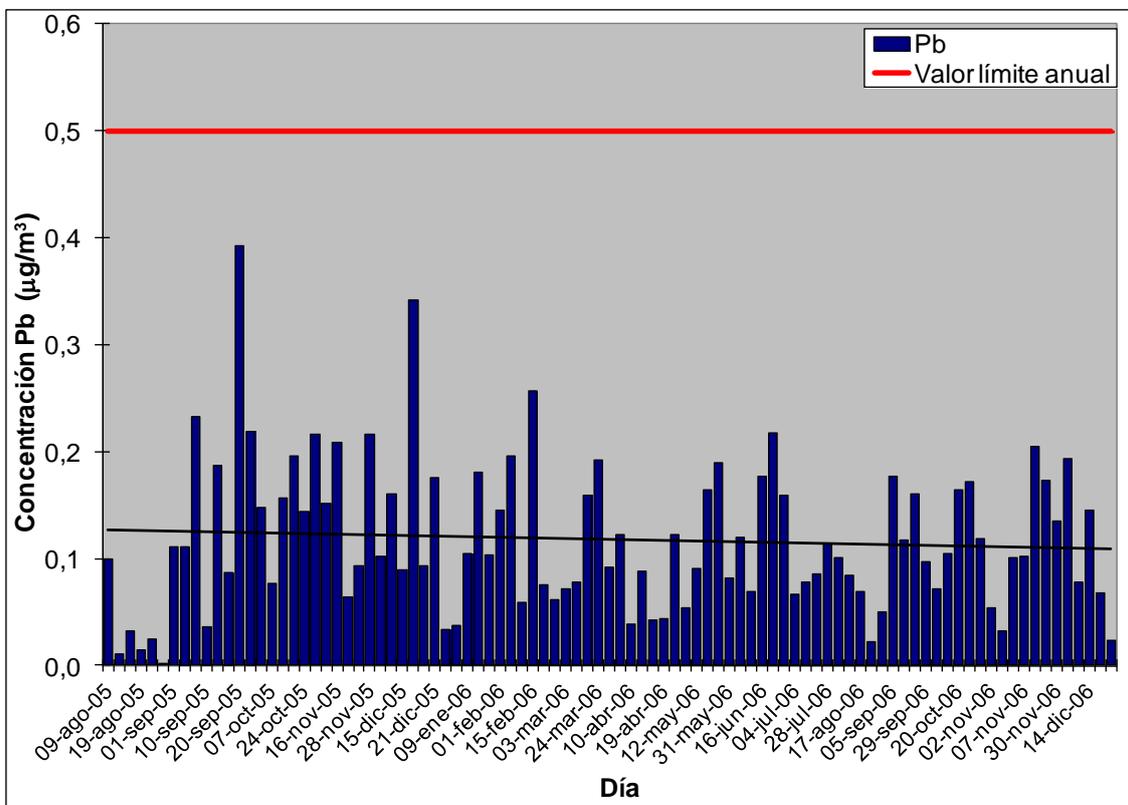


Figura III.8. Concentraciones de plomo medidas en Alcora Industrial.

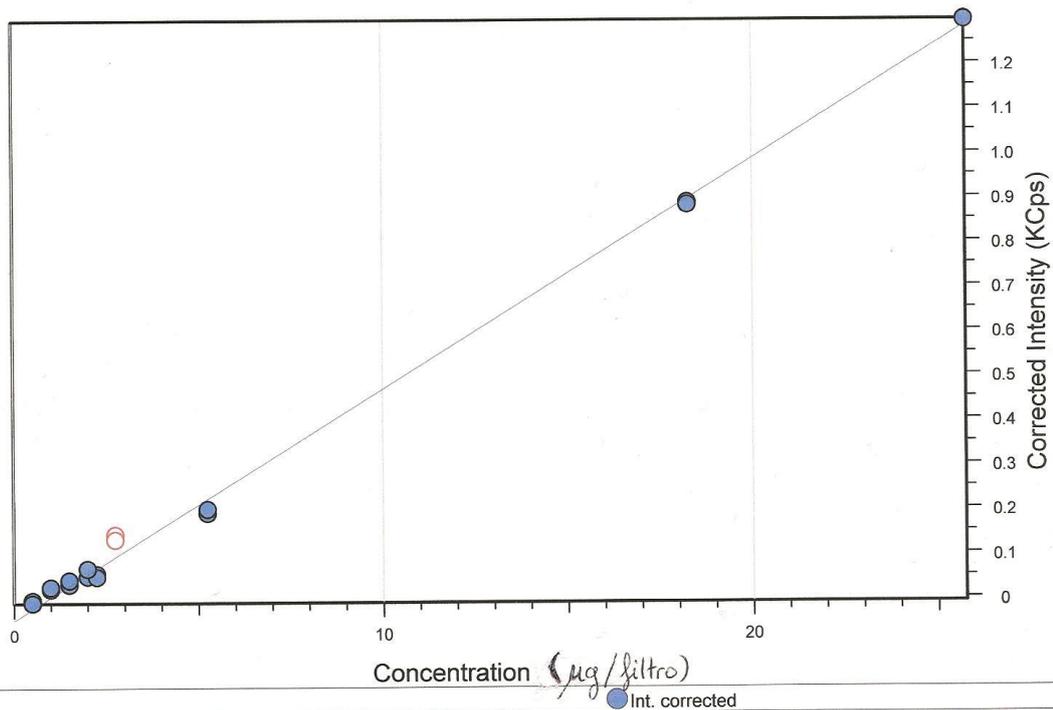
**ANEXO IV: Calibrado del equipo
de FRX para la medida de plomo
en filtros de captación de
partículas en inmisión**

Pb LA1-HS-Min/Filtros-Cu-Pb

Filtros-Cu-Pb

Abridged calibration data for line Pb LA1-HS-Min/Filtros-Cu-Pb
 Instrument# 2333, Mask: 34 mm, Mode: Vacuum, 60 kV, 67 mA, Filter: 800 µm Al
 Crystal (nominal): 2d = 4.026 Å, Collimator aperture (nominal) = 0.46 degrees
 Detector: scintillation counter LLD = 60, ULD = 140 % of nominal peak.
 Adjusted peak at 33.951 degrees 2-theta, Wavelength = 1.1752 Å
 Background 1 at 32.938 degrees 2-theta, weight 0.4862
 Background 2 at 34.908 degrees 2-theta, weight 0.5138
 Calibration data for compound Pb in original sample
 Absorption correction: None
 Intensity model: net intensity
 Minimization target: absolute error, 16 standards from 50.00 % to 2575.00 %
 Standard deviation: 32.9 %
 Slope: 1936 %/KCps / Sensitivity: 0.0005167 KCps/% (Adjustable by regression)
 Corrected intensity offset: +0.04643 KCps (Adjustable by regression) or -89.8669 %

*std: 0'33 unid.
 en
 15 filtro*



Pb LA1-HS-Min/Filtros-Cu-Pb
Filtros-Cu-Pb

#	Name	Net.Int.	Chem.Conc.	XRF.Conc.	Abs.Dev.	Rel.Dev.	LLD(PPM)
1	BAV-22-01	-0.0023	0.500	0.854	0.3541	70.830	293155.6
10	BAV-22-02	-0.0093	0.500	0.719	0.2189	43.788	294440.0
2	BAV-36-01	0.0332	1.500	1.540	0.0404	2.692	287569.7
11	BAV-36-02	0.0429	1.500	1.728	0.2285	15.233	288038.8
3	BAV-42-01	0.1439	2.750	3.684	0.9335	33.946	288851.1
12	BAV-42-02	0.1334	2.750	3.475	0.7252	26.372	290364.6
4	BAV-43-01	0.0511	2.000	1.887	-0.1129	-5.646	289727.3
13	BAV-43-02	0.0685	2.000	2.224	0.2238	11.190	290331.4
5	BAV-46-01	0.0223	1.000	1.331	0.3311	33.111	294920.3
14	BAV-46-02	0.0273	1.000	1.427	0.4272	42.722	295639.7
6	BAV-72-01	0.0565	2.250	1.993	-0.2575	-11.444	286775.1
15	BAV-72-02	0.0500	2.250	1.866	-0.3837	-17.054	287479.9
7	BAV-74-01	0.8879	18.250	18.083	-0.1665	-0.913	293762.7
16	BAV-74-02	0.8819	18.250	17.969	-0.2813	-1.542	295740.6
8	BAV-75-01	1.2966	25.750	25.994	0.2443	0.949	288543.9
17	BAV-75-02	1.2955	25.750	25.974	0.2236	0.868	289831.6
9	BAV-76-01	0.2011	5.250	4.791	-0.4589	-8.741	291267.2
18	BAV-76-02	0.1922	5.250	4.619	-0.6311	-12.020	292215.2