

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear



Evolución de la calidad del aire en el *cluster* cerámico de Castellón (y su relación con la actividad industrial). Origen y efectos de la contaminación por partículas en suspensión atmosférica

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

José Ricardo García Aleix

Dirigida por:

Dr. D. Vicente José Esteve Cano

Dr. D. Gumersindo Verdú Martín

Valencia, Junio de 2012

A mi mujer, Amparo
A mis hijos, Carlos y Victoria
A la memoria de mis padres

Agradecimientos

Durante el desarrollo de las distintas fases de trabajo que han permitido la realización de esta memoria han intervenido de diferentes maneras una serie de personas y organismos a los que desearía expresar mi gratitud.

En primer lugar al Dr. D. Juan Carlos Asensi Sempere (†), profesor de la Universidad Politécnica de Valencia, con el que durante muchos años mantuve relaciones en el campo profesional y de amistad y gracias a quien pudo iniciarse y realizarse este trabajo.

Al Dr. D. Vicente Esteve Cano, profesor de Química Inorgánica de la Universidad Jaime I de Castellón y al Dr. D. Gumersindo Verdú Martín, profesor del departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia, por compartir sus amplios conocimientos, su experiencia y su tiempo y guiarme en la realización de este trabajo.

Muchas gracias a ambos por dirigirme esta tesis.

Al Dr. D. Gonzalo Clemente Marín, profesor del departamento de Estadística de la Universidad Politécnica de Valencia por su ayuda en la aplicación del sistema informático para el tratamiento estadístico de los datos.

A Clara Vicente Mitjans, a Miriam Rubio Renau y al personal del departamento de Química de la Universidad Jaime I de Castellón por su colaboración en las tareas de laboratorio.

Al Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad Jaime I de Castellón y al Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia por el apoyo y los medios recibidos para la ejecución de los trabajos.

Al Servicio Central de Investigación Científico-técnica (SCIC) de la Universidad Jaime I de Castellón por su colaboración en la realización de los análisis químicos.

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 utilizamos en varios apartados de este proyecto.

Al Ayuntamiento de Alcora por suscribir el convenio con la Universidad Jaime I de Castellón que nos ha permitido instalar las estaciones de muestreo y recoger los datos y muestras durante todos estos años y que ha llevado a la realización de esta tesis.

A las empresas Valenciana de Cementos y Cemex en las que trabajé más de 30 años y donde adquirí conocimientos y experiencia en el campo de la contaminación atmosférica.

A mis compañeros de trabajo que durante esos años compartieron conmigo su tiempo, experiencia y conocimientos.

Por último y no por ello menos importante quiero agradecer el apoyo recibido de mi mujer, Amparo, y mis hijos, Carlos y Victoria, a quienes dedico este trabajo.

Resumen

Las partículas atmosféricas, que pueden provenir de fuentes naturales o antropogénicas, producen una serie de efectos negativos en la salud humana y en el medio ambiente, en el clima, en la visibilidad, en los materiales de las construcciones etc.

En la provincia de Castellón, en un área de aproximadamente 300 Km² se localizan más de 200 empresas relacionadas con el sector cerámico. Allí se concentra el 94 % de la producción cerámica española que supone el 43 % de la producción europea.

Desde el año 2005 existe un convenio entre el Ayuntamiento de Alcora y la Universidad Jaume I de Castellón con el objetivo de realizar un seguimiento de la contaminación en su término municipal, estudiando la zona industrial y la zona urbana de la población. Este seguimiento se refiere tanto a los niveles de PM₁₀ y de PM_{2,5} como a la composición química (contenido de níquel, cadmio, arsénico y plomo en PM₁₀ y PM_{2,5}) del material particulado muestreado.

La experiencia y datos obtenidos a partir del citado convenio llevaron a plantear como tema central de este trabajo el estudio de los niveles de contaminación y la composición química en cuanto a elementos regulados (Ni, Cd, As y Pb) de las partículas atmosféricas en ambas zonas de Alcora, su evolución entre los años 2006 y 2010 y su correspondencia con los niveles medidos por la Conselleria en el resto de localidades del *cluster* cerámico en el mismo periodo estudiado, así como el grado de cumplimiento de la legislación.

Además, se han seleccionado una serie de muestras en las zonas industrial y urbana de Alcora, PM₁₀ y PM_{2,5}, repartidas entre los años 2006 y 2010 y se han analizado determinando su composición química. La utilización de un modelo de receptor, análisis de componentes principales (PCA), a partir de los resultados de los análisis ha dado como resultado la identificación de las posibles fuentes, de origen natural y antropogénico.

A partir de los datos horarios de PM₁₀ y PM_{2,5} de las distintas estaciones que la Conselleria posee en la provincia de Castellón se ha aplicado el modelo de análisis de componentes independientes (ICA) con el fin de evaluar las fuentes contaminantes de las mismas.

Para obtener una estimación de los costes externos debidos a la contaminación generada por la industria cerámica de Alcora se ha aplicado la metodología ExternE, y se ha realizado una estimación de la rentabilidad de las inversiones medioambientales mediante la comparación de los costes externos actuales con los que resultarían una vez puestas en marcha las inversiones medioambientales pendientes previstas en el plan de mejora de la calidad del aire de la zona de la Generalitat Valenciana.

Sinopsi

Les partícules atmosfèriques, que poden provenir de fonts naturals o antropogèniques, produeixen una sèrie d'efectes negatius en la salut humana i en el medi ambient, en el clima, en la visibilitat, en els materials de les construccions etc.

En la província de Castelló, en una àrea d'aproximadament 300 Km² es localitzen més de 200 empreses relacionades amb el sector ceràmic. Allí es concentra el 94 % de la producció ceràmica espanyola que suposa el 43 % de la producció europea.

Des de l'any 2005 hi ha un conveni entre l'Ajuntament de L'Alcora i la Universitat Jaume I de Castelló amb l'objectiu de realitzar un seguiment de la contaminació en el seu terme municipal, estudiant la zona industrial i la zona urbana de la població. Este seguiment es refereix tant als nivells de PM₁₀ i de PM_{2,5} com a la composició química (contingut de níquel, cadmi, arsènic i plom en PM₁₀ i PM_{2,5}) del material particulat mestrejat.

L'experiència i dades obtinguts a partir de l'esmentat conveni van portar a plantejar com a tema central d'este treball l'estudi dels nivells de contaminació i la composició química quant a elements regulats (Ni, Cd, As i Pb) de les partícules atmosfèriques en ambdós zones de L'Alcora, la seua evolució entre els anys 2006 i 2010 i la seua correspondència amb els nivells mesurats per la Conselleria en la resta de localitats del *cluster* ceràmic en el mateix període estudiat, així com el grau de compliment de la legislació.

A més, s'han seleccionat una sèrie de mostres en les zones industrial i urbana, PM₁₀ i PM_{2,5}, repartides entre els anys 2006 i 2010 i s'han analitzat determinant la seua composició química. La utilització d'un model de receptor, anàlisi de components principals (PCA), a partir dels resultats de les anàlisis ha donat com resultat la identificació de les possibles fonts, d'origen natural i antropogènic.

A partir de les dades horàries de PM₁₀ i PM_{2,5} de les distintes estacions que la Conselleria posseeix en la província de Castelló s'ha aplicat el model d'anàlisi de components independents (ICA) a fi d'avaluar les fonts contaminants de les mateixes.

Per a obtenir una estimació dels costos externs deguts a la contaminació generada per la indústria ceràmica de L'Alcora s'ha aplicat la metodologia ExternE, i s'ha realitzat una estimació de la rendibilitat de les inversions mediambientals per mitjà de la comparació dels costos externs actuals amb els que resultarien una vegada posades en marxa les inversions mediambientals pendents previstes en el pla de millora de la qualitat de l'aire de la zona de la Generalitat Valenciana.

Abstract

Atmospheric particles can come from natural or anthropological sources. They can produce a series of negative effects on human health, environment, climate, visibility, materials of construction etc. widely studied and documented.

In the province of Castellón, in an area of approximately 300 km² there are located more than 200 companies involved in the ceramic sector. 94% of Spanish ceramic production is concentrated in this area, accounting for 43% of the whole European production.

Since 2005 there is an agreement between the City of Alcora and the University Jaume I of Castellón in order to track pollution in two different locations, one in the industrial area and one in the city center. This tracking refers to the tracking of both levels, PM₁₀ and PM_{2,5} and the chemical composition (contents of nickel, cadmium, arsenic and lead in PM₁₀ and PM_{2,5}) of the material sampled.

The experience and data obtained from that agreement led to set as the central theme of this work the study of pollution levels and the chemical composition regarding regulated elements (Ni, Cd, As y Pb) of atmospheric particles on both stations of Alcora, its evolution between 2006 and 2010 and its correspondence and degree of law compliance with the levels measured by the Conselleria in the rest of locations of the ceramic cluster during the same period.

Moreover, we have selected a number of samples of PM₁₀ and PM_{2,5} in the industrial and urban stations between 2006 and 2010 and they have been analyzed to determine their chemical composition. The use of a receptor model (PCA) from the results of the analysis has resulted in the identification of possible sources, both natural and anthropogenic.

From the hourly data of different stations that the Conselleria has in the province of Castellón, the model of independent component analysis (ICA) has been applied in order to assess the sources of these pollutants.

To obtain an estimate of external costs due to pollution from the ceramic industry in Alcora the ExternE methodology has been applied. We also estimated the profitability of environmental investments in the ceramic industries of Alcora by comparing the actual external costs with those that would be present once all the investments included in the plan to improve the air quality of the Generalitat Valenciana are accomplished.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	15
1 ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA	19
1.1 Antecedentes	19
1.2 Objetivos.....	20
1.3 Estructura.....	22
2 INTRODUCCION.....	25
2.1 El aerosol atmosférico	25
2.1.1 Definición	25
2.1.2 Tamaño de las partículas.....	25
2.1.3 Proceso de formación de partículas	26
2.1.4 Crecimiento y deposición de las partículas	29
2.1.5 Fuentes y composición de las partículas.....	30
2.1.5.1 Partículas primarias procedentes de procesos naturales.....	32
2.1.5.1.1 Materia mineral.....	32
2.1.5.1.2 Aerosol marino	37
2.1.5.1.3 Erupciones volcánicas	37
2.1.5.1.4 Partículas biogénicas	38
2.1.5.2 Partículas primarias procedentes de procesos antropogénicos.....	39
2.1.5.2.1 Tráfico rodado.....	40
2.1.5.2.2 Combustión.....	42
2.1.5.2.3 Instalaciones industriales	43
2.1.5.2.4 Actividades agrícolas y ganaderas	44
2.1.5.3 Partículas secundarias.....	44
2.1.5.3.1 Compuestos inorgánicos secundarios.....	45
2.1.5.3.2 Compuestos orgánicos secundarios	46
2.1.6 Intrusiones africanas	47
2.1.7 Efectos de los aerosoles.....	50

2.1.7.1	Influencia de las partículas sobre la salud	50
2.1.7.2	Influencia de las partículas en el cambio climático	53
2.1.7.3	Influencia de las partículas en la visibilidad.....	55
2.1.7.4	Influencia de las partículas sobre los materiales	56
2.1.7.5	Influencia de las partículas sobre la vegetación	56
2.1.7.6	Costes externos	58
2.1.8	Concentración de partículas y valores límite.....	59
2.2	Zona objeto de estudio y periodo considerado	62
2.2.1	Situación geográfica	62
2.2.2	Situación geológica.....	63
2.2.3	Localización del muestreo y periodo considerado	67
2.3	Meteorología y dispersión de contaminantes	70
2.3.1	Meteorología.....	70
2.3.1.1	Datos climáticos	70
2.3.1.2	Dinámica atmosférica en la zona estudiada.....	71
2.3.2	Dispersión de contaminantes	73
2.4	Identificación de las fuentes de partículas. Modelos de receptor	79
2.5	Actividades potencialmente contaminantes en la zona estudiada	80
2.5.1	Industria cerámica.....	80
2.5.1.1	Fabricación de baldosas cerámicas.....	80
2.5.1.2	Fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos.....	83
2.5.1.3	Emisiones generadas en la industria cerámica	85
2.5.2	Otras fuentes contaminantes	87
3	METODOLOGÍA.....	89
3.1	Metodología de muestreo	89
3.1.1	Situación de captadores	89
3.1.2	Sistemas de captación de partículas.....	90
3.1.2.1	Descripción de los equipos de muestreo.....	91
3.1.2.1.1	Captadores de medio volumen	91
3.1.2.1.2	Captador de alto volumen.....	91
3.1.3	Estudio de filtros utilizados	92
3.1.3.1	Tipos de filtros	92

3.1.4 Metodología utilizada en el muestreo.....	94
3.1.5 Almacenamiento y conservación de muestras	94
3.2 Metodología analítica	95
3.2.1 ICP-MS (Espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección de masas).....	95
3.2.1.1 Preparación de las muestras.....	97
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido	98
3.2.2.1 Introducción.....	98
3.2.2.1.1 El microscopio electrónico de barrido.....	98
3.2.2.2 Preparación de las muestras.....	102
3.2.2.2.1 Condiciones generales	102
3.2.2.2.2 Filtros utilizados	103
3.3 Modelos de receptor aplicados	103
3.3.1 Modelo de análisis de componentes principales (PCA)	103
3.3.2 Modelo de análisis de componentes independientes (ICA).....	108
3.4 Metodología ExternE (Evaluación de costes externos).....	112
4 RESULTADOS	117
4.1 Niveles de partículas.....	117
4.1.1 Concentración PM ₁₀ y PM _{2,5}	117
4.1.1.1 Niveles medios diarios PM ₁₀ y PM _{2,5} obtenidos en las estaciones instaladas en Alcora.....	117
4.1.1.2 Niveles medios diarios PM ₁₀ y PM _{2,5} obtenidos en las estaciones instaladas por la Conselleria en el periodo 2006-2010	118
4.1.1.3 Evolución de las concentraciones de partículas en Alcora en el periodo 2006-2010.....	124
4.1.1.1 Variaciones estacionales de las concentraciones PM ₁₀ y PM _{2,5}	136
4.1.1.2 Comparativo PM ₁₀ urbano- PM ₁₀ industrial.....	139
4.1.1.3 Comparación entre PM ₁₀ y PM _{2,5} en la estación urbana de Alcora	140
4.1.1.4 Evolución semanal de PM ₁₀ en estación industrial	141
4.1.1.5 Evolución semanal de PM ₁₀ en centro urbano.....	142
4.1.1.6 Evolución semanal de PM _{2,5} en estación industrial	143
4.1.1.7 Evolución semanal de PM _{2,5} en centro urbano	144

4.1.1.8 Evolución horaria de PM ₁₀ y PM _{2,5}	145
4.1.2 Episodios africanos 2006-2010	147
4.2 Composición de las partículas	150
4.2.1 Concentración de elementos regulados (Níquel, Cadmio, Arsénico y Plomo)	150
4.2.1.1 Conceptos generales	150
4.2.1.2 Concentraciones medias anuales de níquel, cadmio, arsénico y plomo en Alcora en el periodo 2006-2010.....	152
4.2.1.3 Evolución de las concentraciones de níquel, cadmio, arsénico y plomo en el periodo 2006 y 2010	155
4.2.1.4 Variación estacional de las concentraciones de níquel, cadmio, arsénico y plomo	157
4.2.1.5 Evolución semanal de las concentraciones de níquel, cadmio, arsénico y plomo	162
4.2.1.6 Diferencias entre la concentración de plomo en ambas estaciones de muestreo	164
4.2.1.7 Correlaciones entre níquel, cadmio, arsénico y plomo.....	165
4.2.1.8 Comparación entre localidades del clúster cerámico	168
4.2.1.9 Concentraciones de metales en función del tamaño de partículas.....	170
4.2.1.9.1 Concentración de níquel en estación urbana por tamaño de partículas ...	170
4.2.1.9.2 Concentración de arsénico en estación urbana por tamaño de partículas	171
4.2.1.9.3 Concentración de cadmio en estación urbana por tamaño de partículas	172
4.2.1.9.4 Concentración de plomo en estación urbana por tamaño de partículas...	172
4.2.1.10 Comparación considerando días con intrusión-días sin intrusión	173
4.2.2 Composición química de las partículas	176
4.2.2.1 Resultados análisis partículas PM ₁₀ y PM _{2,5}	176
4.2.2.2 Correlación entre los distintos elementos químicos	184
4.3 Relación con la legislación	188
4.3.1 Concentración PM ₁₀ y PM _{2,5} . Cumplimiento de la normativa vigente.....	188
4.3.2 Concentraciones de Níquel, Arsénico, Cadmio y Plomo. Cumplimiento de la normativa vigente.....	190
4.4 Identificación y contribución de fuentes	191
4.4.1 PM ₁₀ estación industrial.....	193

4.4.2 PM ₁₀ estación urbana.....	196
4.4.3 PM _{2,5} estación urbana	199
4.5 Evaluación de fuentes PM ₁₀ y PM _{2,5} en el área de Castellón	202
4.5.1 Año 2006.....	203
4.5.2 Año 2007.....	206
4.5.3 Año 2008.....	210
4.5.4 Año 2009.....	213
4.5.5 Año 2010.....	216
4.5.6 Comentarios resumen de la aplicación del modelo ICA	220
4.6 Estimación de costes externos	221
5 CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION	225
5.1 Conclusiones.....	225
5.1.1 Concentraciones PM ₁₀ y PM _{2,5} en las estaciones de Alcora.....	225
5.1.2 Concentraciones Ni, As, Cd y Pb en estaciones de Alcora.....	226
5.1.3 Identificación de fuentes en Alcora	228
5.1.4 Evaluación de fuentes en estaciones de Castellón.....	228
5.1.5 Estimación de costes externos	229
5.2 Futuras líneas de investigación.....	230
6 BIBLIOGRAFÍA.....	231
6.1 Libros y revistas.....	231
6.2 Disposiciones legales.....	247
6.3 Referencias WEB.....	248
ANEXO 1	251
Digestión microondas para metales (As, Pb, Cd, Ni).....	251
ANEXO 2	253
Estimación de los efectos del aerosol en la salud.....	253
ANEXO 3	255
Evaluación costes externos- Aplicación -ExternE- Ecosense.....	255
ANEXO 4	266
Estimación de la rentabilidad de las inversiones	266

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Imagen de partículas de diferentes tamaños captadas en Alcora	26
Figura 2-2 Distribución esquemática de tamaños de partículas en la atmósfera y su correspondiente deposición en el sistema respiratorio humano (J. Fenger , 1999)	27
Figura 2-3 Esquema de la distribución de partículas, modos, procesos de formación, crecimiento y eliminación (Whitby, 1978; Seinfeld and Pandis, 2006).....	30
Figura 2-4 Porcentajes en volumen estimados para los minerales comunes en la corteza terrestre, incluida la corteza continental y la oceánica (Ronov and Yaroshevsky, 1969; Klein, 1993).	32
Figura 2-5 Partícula de arcilla captada en la zona estudiada	33
Figura 2-6 Partícula de cuarzo captada en la zona estudiada	33
Figura 2-7 Partícula de aragonito (CaCO_3) captada en la zona estudiada.....	34
Figura 2-8 Fotografía tomada por satélite de transporte de polvo sahariano hacia las islas Canarias.....	36
Figura 2-9 Partícula de yeso captada en la zona estudiada.....	36
Figura 2-10 Predicción alcance cenizas procedentes del volcán Eyjafjalljökull el 17 Mayo 2010 y fotografía satélite Meteosat del mismo día (Schumann et al., 2011)	38
Figura 2-11 partícula biogénica captada en la zona estudiada.....	39
Figura 2-12 Participación por sectores en emisiones de $\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10} (EEA, 2011)	40
Figura 2-13 Partícula atmosférica producida por combustión (X800, 20 KV)	42
Figura 2-14 Representación esquemática de reacciones químicas y procesos de formación de partículas atmosféricas (Colbeck et al., 2010)	46
Figura 2-15 Representación gráfica de los convenios para fracción inhalable, torácica y respirable según tamaño de las partículas (Norma UNE-EN 481)	51
Figura 2-16 Forzamiento radiativo producido por el aerosol atmosférico (CCSP, 2009)	53
Figura 2-17 Mapa situación <i>cluster</i> cerámico de Castellón	63
Figura 2-18 Esquema tectónico de la zona estudiada (mapa geológico de España, Alcora, 1974)	64
Figura 2-19 Mapa geológico término Alcora (Mapa geológico de España- Alcora, 1974).....	65

Figura 2-20 Leyenda del mapa geológico de Alcora (mapa geológico de España- Alcora, 1974)	65
Figura 2-21 Plano de situación y coordenadas geográficas de Alcora	67
Figura 2-22 Localización captadores de partículas (estación urbana e industrial) (en rojo en el gráfico)	68
Figura 2-23 Localidades con estaciones de medición pertenecientes a la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana	69
Figura 2-24 Clima de Castellón (periodo 1971-2000) (fuente: Agencia estatal de meteorología. Datos climatológicos)	70
Figura 2-25 Mecanismos de formación de estratos atmosféricos contaminados y recirculación de contaminantes en zonas costeras (Millán M. Millán, 1993)	71
Figura 2-26 Esquema representativo del modelado que produce la teoría gaussiana de pluma estacionaria (Verdú, 2010)	74
Figura 2-27 Situaciones posibles según parámetros atmosféricos-dispersión de contaminantes (Verdú,2010)	76
Figura 2-28 Esquema del proceso fabricación de baldosas	82
Figura 2-29 Esquema del proceso de fabricación de fritas.....	84
Figura 3-1 Emplazamiento junto a zona industrial de Alcora	89
Figura 3-2 Emplazamiento en centro urbano de Alcora	90
Figura 3-3 Micrografía de filtro virgen realizada con microscopio modelo Jeol 7001F.....	93
Figura 3-4 Espectro y composición química de filtro QMA limpio (espectro obtenido mediante WDX utilizando cristal discriminador de boro a uranio, software INCA WAVE 200 (Oxford) y detector proporcional de flujo.....	93
Figura 3-5 Balanza para determinar el peso de las muestras y sistema de ionización del aire para evitar problemas de electricidad estática.....	94
Figura 3-6 Almacenamiento de muestras líquidas obtenidas por digestión ácida de los filtros	95
Figura 3-7 A la izquierda vemos un esquema del sistema de ionización por plasma (ICP). A la derecha vemos el analizador cuadrupolar (MS) (Web de ICP-MS de Ramón Fernandez Ruiz)	96
Figura 3-8 Sistema de inyección de la muestra.	96
Figura 3-9 Muestras en el desecador (24 horas).....	97
Figura 3-10 Digestión utilizando horno microondas.....	97

Figura 3-11 Obtención de muestras de 47 mm de diámetro a partir de filtros de 150 mm de diámetro.	98
Figura 3-12 Componentes de un microscopio electrónico de barrido. CRT = monitor del tubo de rayos X, (Chescoe & Goodhew, 1990).....	100
Figura 3-13 Representación esquemática de las interacciones entre el haz de electrones y la muestra (Morgan, 1985).....	101
Figura 3-14 Microscopio electrónico utilizado JEOL 7001F (UJI).....	102
Figura 3-15 Recta que minimiza las distancias ortogonales de los puntos a ella (Peña, 2002)	105
Figura 3-16 Elipse a partir de la nube de puntos	106
Figura 3-17 Cocktail party efect.....	110
Figura 3-18 Principales pasos para el análisis de costes externos (ExternE, European Commission, 2005).....	113
Figura 4-1 Evolución PM ₁₀ Estación industrial año 2006.....	125
Figura 4-2 Evolución PM ₁₀ Estación urbana año 2006	125
Figura 4-3 Evolución PM ₁₀ Estación industrial año 2007.....	126
Figura 4-4 Evolución PM ₁₀ Estación urbana año 2007	126
Figura 4-5 Evolución PM _{2,5} Estación urbana año 2007.....	126
Figura 4-6 Evolución PM ₁₀ Estación industrial año 2008.....	127
Figura 4-7 Evolución PM ₁₀ Estación urbana año 2008	127
Figura 4-8 Evolución PM _{2,5} Estación urbana año 2008.....	127
Figura 4-9 Evolución PM ₁₀ Estación industrial año 2009.....	128
Figura 4-10 Evolución PM ₁₀ Estación urbana año 2009	128
Figura 4-11 Evolución PM _{2,5} Estación urbana año 2009	128
Figura 4-12 Evolución PM ₁₀ Estación industrial año 2010.....	129
Figura 4-13 Evolución PM ₁₀ Estación urbana año 2010	129
Figura 4-14 Evolución PM _{2,5} Estación urbana año 2010.....	129
Figura 4-15 Evolución PM ₁₀ y PM _{2,5} promedio mensuales entre los años 2006-2010	131
Figura 4-16 Evolución PM ₁₀ y PM _{2,5} promedio anual entre los años 2006-2010	131
Figura 4-17 Evolución de las ventas totales del sector de azulejos y pavimentos cerámicos entre los años 2006-2010 (fuente: ASCER).....	132
Figura 4-18 Evolución de las ventas totales del sector de fritas, esmaltes y colores cerámicos	

entre los años 2006-2010 (fuente: ANFFECC).....	132
Figura 4-19 Evolución de las ventas totales de los sectores de azulejos y pavimentos y del de fritas, esmaltes y colores cerámicos entre los años 2006-2010 (fuentes ASCER y ANFFECC).....	132
Figura 4-20 Evolución de la suma de la intensidad media de tráfico (IMD) en las carreteras cercanas a la estación industrial (CV 16-030, CV 21-010 y CV 190-005) entre los años 2006-2010 (fuente-Generalitat Valenciana- Conselleria de infraestructuras, territorio y medio ambiente).	133
Figura 4-21 Evolución de la suma de la intensidad media de tráfico pesado (IMD) en las carreteras cercanas a la estación industrial (CV 16-030, CV 21-010 y CV 190-005) entre los años 2006-2010 (fuente Generalitat Valenciana- Conselleria de infraestructuras, territorio y medio ambiente).....	133
Figura 4-22 Comparativo evolución niveles PM- Ventas totales sector cerámico 2006-2010	134
Figura 4-23 Comparativo evolución niveles PM- IMD (suma IMD CV 21-010, CV 16-030 y CV 190-005).....	134
Figura 4-24 Comparativo evolución niveles PM- IMD tráfico pesado (suma IMD tráfico pesado CV 21-010, CV 16-030 y CV 190-005).....	134
Figura 4-25 Evolución promedio anual PM_{10} en el periodo 2006-2010 en estaciones de la Conselleria	135
Figura 4-26 Evolución promedio anual $PM_{2,5}$ en el periodo 2006-2010 en estaciones de la Conselleria	135
Figura 4-27 Variaciones trimestrales PM_{10} industrial y urbano año 2006.....	136
Figura 4-28 Variaciones trimestrales PM_{10} industrial y urbano año 2007.....	136
Figura 4-29 Variaciones trimestrales $PM_{2,5}$ urbano año 2007.....	137
Figura 4-30 Variaciones trimestrales PM_{10} industrial y urbano año 2008.....	137
Figura 4-31 Variaciones trimestrales $PM_{2,5}$ urbano año 2008.....	137
Figura 4-32 Variaciones trimestrales PM_{10} industrial y urbano año 2009.....	138
Figura 4-33 Variaciones trimestrales $PM_{2,5}$ urbano año 2009	138
Figura 4-34 Variaciones trimestrales PM_{10} industrial y urbano año 2010.....	138
Figura 4-35 Variaciones trimestrales $PM_{2,5}$ urbano año 2010	138
Figura 4-36 Gráfico comparativo concentraciones PM_{10} urbano - PM_{10} industrial años 2006-2010.....	139
Figura 4-37 Correlación entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación urbana años 2007-2010.....	140

Figura 4-38 Comparativo PM_{10} industrial días laborables-fines de semana- datos de Conselleria 2006-2010	141
Figura 4-39 Comparativo PM_{10} en estación urbana entre días laborables-fines de semana- datos de Conselleria 2006-2010	142
Figura 4-40 Comparativo $PM_{2,5}$ días laborables-fines de semana en estación industrial-datos de Conselleria 2006-2010	143
Figura 4-41 Comparativo $PM_{2,5}$ días laborables-fines de semana en estación centro urbano- datos de Conselleria 2006-2010	144
Figura 4-42 Evolución diaria PM_{10} en días laborables en estación industrial- datos de Conselleria	146
Figura 4-43 Evolución diaria PM_{10} en fines de semana en estación industrial- datos de Conselleria	146
Figura 4-44 Evolución diaria $PM_{2,5}$ en días laborables en estación industrial- datos de Conselleria	146
Figura 4-45 Evolución diaria $PM_{2,5}$ en fines de semana en estación industrial- datos de Conselleria	147
Figura 4-46 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de Ni (ng/m^3) en zona industrial y urbana.....	155
Figura 4-47 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de Cd (ng/m^3) en zona industrial y urbana.....	156
Figura 4-48 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de As (ng/m^3) en zona industrial y urbana.....	156
Figura 4-49 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de Pb ($\mu g/m^3$) en zona industrial y urbana.....	157
Figura 4-50 Evolución estacional de las concentraciones de Ni (ng/m^3) entre los años 2006-2010.....	158
Figura 4-51 Evolución estacional de las concentraciones de Cd (ng/m^3) entre los años 2006-2010.....	159
Figura 4-52 Evolución estacional de las concentraciones de As (ng/m^3) entre los años 2006-2010.....	160
Figura 4-53 Evolución estacional de las concentraciones de Pb ($\mu g/m^3$) entre los años 2006-2010.....	161

Figura 4-54 Evolución semanal concentraciones Ni (ng/m^3) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010	162
Figura 4-55 Evolución semanal concentraciones Cd (ng/m^3) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010	163
Figura 4-56 Evolución semanal concentraciones As (ng/m^3) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010	163
Figura 4-57 Evolución semanal concentraciones Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010.....	164
Figura 4-58 Comparativo niveles concentraciones Pb medidas en centro urbano y en zona industrial.....	165
Figura 4-59 Comparativo concentraciones Ni en $\text{PM}_{2,5}$ y en (PM_{10} - $\text{PM}_{2,5}$) en estación urbana	170
Figura 4-60 Comparativo concentraciones As en $\text{PM}_{2,5}$ y en (PM_{10} - $\text{PM}_{2,5}$) en estación urbana.	171
Figura 4-61 Comparativo concentraciones Cd en $\text{PM}_{2,5}$ y en (PM_{10} - $\text{PM}_{2,5}$) en estación urbana.	172
Figura 4-62 Comparativo concentraciones Pb en $\text{PM}_{2,5}$ y en (PM_{10} - $\text{PM}_{2,5}$) en estación urbana.....	173
Figura 4-63 Evolución Ni PM_{10} industrial/Ni PM_{10} urbana/ Ni $\text{PM}_{2,5}$ urbana en días con intrusión y en días sin intrusión	174
Figura 4-64 Evolución As PM_{10} industrial/As PM_{10} urbana/ As $\text{PM}_{2,5}$ urbana en días con intrusión y en días sin intrusión	175
Figura 4-65 Evolución Cd PM_{10} industrial/Cd PM_{10} urbana/ Cd $\text{PM}_{2,5}$ urbana en días con intrusión y en días sin intrusión	175
Figura 4-66 Evolución Pb PM_{10} industrial/Pb PM_{10} urbana/ Pb $\text{PM}_{2,5}$ urbana en días con intrusión y en días sin intrusión	175
Figura 4-67 Evolución Ni PM_{10} industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)	176
Figura 4-68 Evolución As PM_{10} industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)	176
Figura 4-69 Evolución Cd PM_{10} industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)	176

Figura 4-70 Evolución Pb PM ₁₀ industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)	176
Figura 4-71 Evolución concentración elementos químicos PM ₁₀ estación industrial	181
Figura 4-72 Evolución concentración elementos químicos PM ₁₀ estación urbana	182
Figura 4-73 Evolución concentración elementos químicos PM _{2,5} estación urbana.....	183
Figura 4-74 Factores de enriquecimiento (log EF) elementos en PM ₁₀ industrial	192
Figura 4-75 Factores de enriquecimiento (log EF) elementos en PM ₁₀ urbano	192
Figura 4-76 Factores de enriquecimiento (log EF) elementos en PM _{2,5} urbano	193
Figura 4-77 Contribución de fuentes al total considerado (19 elementos) (PM ₁₀ industrial). 196	
Figura 4-78 Contribución de fuentes al total considerado (19 elementos) (PM ₁₀ urbano).....	199
Figura 4-79 Contribución de fuentes al total considerado (19 elementos) (PM _{2,5} urbano) ...	202
Figura 4-80 Localidades con datos horarios de PM ₁₀ simultáneos en 2006.....	203
Figura 4-81 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM ₁₀ año 2006).....	204
Figura 4-82 Localidades con datos horarios de PM _{2,5} simultáneos en 2006	205
Figura 4-83 Evolución temporal de amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM _{2,5} año 2006)	206
Figura 4-84 Localidades con datos horarios de PM ₁₀ simultáneos año 2007.....	207
Figura 4-85 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM ₁₀ año 2007).....	207
Figura 4-86 Localidades con datos horarios de PM _{2,5} simultáneos año 2007	208
Figura 4-87 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM _{2,5} año 2007)	209
Figura 4-88 Localidades con datos horarios de PM ₁₀ simultáneos en 2008.....	210
Figura 4-89 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM ₁₀ año 2008).....	211
Figura 4-90 Localidades con datos horarios de PM _{2,5} simultáneos en 2008	212
Figura 4-91 Evolución temporal de amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM _{2,5} año 2008)	212
Figura 4-92 Localidades con datos horarios de PM ₁₀ simultáneos en 2009.....	213
Figura 4-93 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM ₁₀ año 2009).....	214

Figura 4-94 Localidades con datos horarios de $PM_{2,5}$ simultáneos en 2009	215
Figura 4-95 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado ($PM_{2,5}$ año 2009)	216
Figura 4-96 Localidades con datos horarios de PM_{10} simultáneos año 2010.....	217
Figura 4-97 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM_{10} año 2010).....	218
Figura 4-98 Localidades con datos horarios de $PM_{2,5}$ simultáneos en 2010	218
Figura 4-99 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado ($PM_{2,5}$ año 2010).....	219

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1 Características de las partículas atmosféricas gruesas y finas (ultrafinas y modo acumulación) (EPA, 2009)	28
Tabla 2-2 Constituyentes de las partículas atmosféricas y sus principales fuentes (EPA-2009)	31
Tabla 2-3 Masa (10^{24} g) y composición química promedio (% en peso) de la corteza terrestre (Yaroshevsky, 2006).....	34
Tabla 2-4 Estimación en Tg/año de emisiones globales de aerosoles según fuentes de procedencia (IPCC 1995).....	35
Tabla 2-5 Variación de la mortalidad en Europa por incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} (Katsouyanni, 2001-entre paréntesis 95% CI)	52
Tabla 2-6 Incidencia en riesgo relativo de mortalidad por incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2,5}$ (EEA report 08/10).....	52
Tabla 2-7 Promedio anual del forzamiento radiativo (W/m^2) en 2005 respecto de 1750 para diferentes agentes y mecanismos, extensión geográfica típica (escala espacial) del forzamiento y nivel de conocimiento científico (NCCE) evaluado (IPCC, 2007).....	54
Tabla 2-8 Valores límite de partículas PM_{10} que establecía el Real Decreto 1073/2002.	60
Tabla 2-9 Valores límite de las partículas PM_{10} en condiciones ambientales para la protección de la salud (R.D. 102/2011, de 28 de Enero)	61
Tabla 2-10 Valores objetivo y límite de las partículas $\text{PM}_{2,5}$ en condiciones ambientales para la protección de la salud (R.D. 102/2011, de 28 de Enero)	61
Tabla 2-11 Valor límite del plomo en condiciones ambientales para la protección de la salud (R.D. 102/2011, de 28 de Enero)	62
Tabla 2-12 Valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel en condiciones ambientales (R.D.102/2011, de 28 de Enero)	62
Tabla 2-13 Localidades y coordenadas geográficas de las estaciones de medición de la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana.....	68
Tabla 2-14 Características de las emisiones en plantas cerámicas y afines (Centro de	

tecnologías limpias (CTL), 2009)	85
Tabla 3-1 Resumen de valores de morbilidad ExternE (ExternE, European Commission, 2005)	
.....	116
Tabla 4-1 PM ₁₀ Estación industrial.....	117
Tabla 4-2 PM ₁₀ Estación urbana.....	117
Tabla 4-3 PM _{2,5} Estación urbana	118
Tabla 4-4 PM ₁₀ Estaciones Conselleria año 2006	119
Tabla 4-5 PM ₁₀ Estaciones Conselleria año 2007	119
Tabla 4-6 PM ₁₀ Estaciones Conselleria año 2008	120
Tabla 4-7 PM ₁₀ Estaciones Conselleria año 2009	120
Tabla 4-8 PM ₁₀ Estaciones Conselleria año 2010	121
Tabla 4-9 PM _{2,5} Estaciones Conselleria año 2006	121
Tabla 4-10 PM _{2,5} Estaciones Conselleria año 2007	122
Tabla 4-11 PM _{2,5} Estaciones Conselleria año 2008	122
Tabla 4-12 PM _{2,5} Estaciones Conselleria año 2009	123
Tabla 4-13 PM _{2,5} Estaciones Conselleria año 2010.....	123
Tabla 4-14 Relación de episodios de transporte de polvo debido a fenómenos naturales en la zona estudiada entre los años 2006-2010.....	147
Tabla 4-15 Promedios anuales PM ₁₀ y PM _{2,5} de días con intrusión y días sin intrusión africana	149
.....	
Tabla 4-16 Emisiones atmosféricas fuentes antropogénicas en Europa (Ton/año) (estimación proyecto ESPREME año 2000).....	152
Tabla 4-17 Valores medios anuales Ni en PM ₁₀ estación industrial y en PM ₁₀ y PM _{2,5} en estación urbana.....	154
Tabla 4-18 Valores medios anuales Cd en PM ₁₀ estación industrial y en PM ₁₀ y PM _{2,5} en estación urbana.....	154
Tabla 4-19 Valores medios anuales As en PM ₁₀ estación industrial y en PM ₁₀ y PM _{2,5} en estación urbana.....	154
Tabla 4-20 Valores medios anuales Pb en PM ₁₀ estación industrial y en PM ₁₀ y PM _{2,5} en estación urbana.....	154
Tabla 4-21 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes (PM ₁₀ , PM _{2,5} , Ni, As, Cd y Pb) en Alcora-mediciones UJI	167

Tabla 4-22 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Alcora a partir de las mediciones realizadas por Conselleria.....	168
Tabla 4-23 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Onda a partir de las mediciones realizadas por Conselleria.....	168
Tabla 4-24 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Villareal a partir de las mediciones realizadas por Conselleria.....	169
Tabla 4-25 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Burriana a partir de las mediciones realizadas por Conselleria	169
Tabla 4-26 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Castellón a partir de las mediciones realizadas por Conselleria	169
Tabla 4-27 Promedios de niveles de Ni, Cd, As y Pb en PM ₁₀ y PM _{2,5} del periodo 2006-2010 considerando días con y sin intrusión sahariana	174
Tabla 4-28 Composición química partículas (análisis semicuantitativo) PM ₁₀ estación industrial.....	177
Tabla 4-29 Composición química partículas (análisis semicuantitativo) PM ₁₀ estación urbana	178
Tabla 4-30 Composición química partículas (análisis semicuantitativo) PM _{2,5} estación urbana	179
Tabla 4-31 Coeficientes correlación Pearson estación industrial PM ₁₀	185
Tabla 4-32 Coeficientes correlación Pearson estación urbana PM ₁₀	186
Tabla 4-33 Coeficientes correlación Pearson estación urbana PM _{2,5}	187
Tabla 4-34 Concentraciones medias anuales PM ₁₀ y PM _{2,5} y número de superaciones anuales	189
Tabla 4-35 Valores medios, máximos y número de muestras Ni, As, Cd y Pb en PM ₁₀ en el periodo 2006-2010. Valores objetivo / límite vigentes	190
Tabla 4-36 Valores propios extraídos PCA (PM ₁₀ estación industrial).....	194
Tabla 4-37 Matriz de carga tras la aplicación de rotación Varimax (PM ₁₀ estación industrial)	194
Tabla 4-38 Valores propios extraídos PCA (PM ₁₀ estación urbana).....	197
Tabla 4-39 Matriz de carga tras la aplicación de rotación Varimax (PM ₁₀ estación urbana).....	197
Tabla 4-40 Valores propios extraídos PCA (PM _{2,5} estación urbana)	200
Tabla 4-41 Matriz de carga tras la aplicación de rotación Varimax (PM _{2,5} estación urbana)	200

Tabla 4-42 Modo espacial ICA-PM ₁₀ año 2006	204
Tabla 4-43 Modo espacial ICA-PM _{2,5} año 2006.....	206
Tabla 4-44 Modo espacial ICA-PM ₁₀ año 2007	208
Tabla 4-45 Modo espacial ICA-PM _{2,5} año 2007	209
Tabla 4-46 Modo espacial ICA-PM ₁₀ año 2008	211
Tabla 4-47 Modo espacial ICA-PM _{2,5} año 2008.....	213
Tabla 4-48 Modo espacial ICA-PM ₁₀ año 2009	214
Tabla 4-49 Modo espacial ICA-PM _{2,5} año 2009	215
Tabla 4-50 Modo espacial ICA-PM ₁₀ año 2010	217
Tabla 4-51 Modo espacial ICA-PM _{2,5} año 2010.....	219
Tabla 4-52 Resumen aplicación modelo ICA años 2006-2010	221
Tabla 4-53 Costes externos estimados (en millones de euros) provocados por emisiones de partículas	222
Tabla 4-54 Costes externos estimados (en millones de euros) provocados por emisiones de partículas una vez implantadas las técnicas de reducción de contaminación recomendadas en el plan de mejora de la calidad del aire de la Generalitat Valenciana (Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC et al., 2008).....	223

1 ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

1.1 Antecedentes

En la zona estudiada se han venido realizando trabajos en cuanto a obtención de niveles de concentración y caracterización química de contaminantes principalmente por parte del grupo de investigación del departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad Jaume I de Castellón (Esteve et al.,1997a, 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 y Habitatge de la Generalitat Valenciana (Querol et al., 2007a; Minguillon et al., 2007; Minguillon et al., 2009; Pandolfi et al., 2008) así como colaboraciones entre el instituto de tecnología cerámica, asociación de investigación de industrias cerámicas, la Universidad Jaume I de Castellón y empresas cerámicas (Monfort et al, 2004; Monfort et al.,2009).

La Conselleria dispone de una red de vigilancia y control de la contaminación atmosférica en la provincia de Castellón en cuyas estaciones se miden valores de niveles de contaminantes y datos meteorológicos.

En la localidad de Alcora el grupo de investigación de riesgos ambientales y laborales del departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad 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 Alcora. Se miden valores de PM_{10} , $PM_{2,5}$ diarios y 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 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 publicación de diversos artículos y 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 en ambas estaciones de Alcora y su correspondencia con los niveles medidos por la Conselleria en el resto de localidades del *clúster* cerámico en el mismo periodo estudiado, así como el grado de cumplimiento de la legislación. Asimismo, se propuso el estudio de las fuentes contaminantes de Alcora y su grado de participación en la contaminación atmosférica de la zona a partir de la composición química de las muestras recolectadas mediante la aplicación de un modelo de receptor (PCA). Por último aprovechando las mediciones horarias de PM_{10} y $PM_{2,5}$ facilitadas por Conselleria en determinadas estaciones de control de la calidad del aire de la provincia de Castellón se planteó la utilización de un modelo de receptor (ICA) para la evaluación de las fuentes. Se proponía también el análisis de los efectos estimando los costes indirectos producidos por las emisiones de la industria cerámica de Alcora.

1.2 Objetivos

En este trabajo se propuso como objetivo general el estudio de la calidad del aire en cuanto a particulado atmosférico en la localidad de Alcora y su correspondencia con otras localidades del *cluster* cerámico de Castellón, planteándose los siguientes objetivos específicos:

- Determinación de los niveles de inmisión de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la atmósfera durante los años 2006 a 2010 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 los niveles de concentraciones de los elementos regulados (Ni, As, Pb y Cd), tanto en PM_{10} como en $PM_{2,5}$, su evolución temporal, relación con la actividad industrial y el grado de cumplimiento de la normativa vigente.
- Determinación de las correlaciones existentes entre las concentraciones de los citados metales y su contenido en los diferentes tipos de partículas (PM_{10} y $PM_{2,5}$).
- Composición química de las partículas según tamaños y localización, en estación industrial

y urbana, determinando las interrelaciones entre los distintos elementos químicos y el posible origen común de los mismos.

- Aplicación de un modelo de receptor (PCA) determinando las fuentes y su grado de participación en la contaminación atmosférica de Alcora.
- Aplicación de un modelo de receptor (análisis de componente independiente-ICA), evaluando las fuentes de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las diferentes zonas de la provincia de Castellón con estaciones de muestreo de la Conselleria.
- Estimación de los costes económicos externos provocados por la contaminación originada en la industria cerámica de Alcora.

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 5 años estudiados en este trabajo diariamente se han recogido datos y muestras en las 2 estaciones situadas en Alcora (en zona urbana y en zona industrial) 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 de la Universidad Jaume I de Castellón.

Se han obtenido valores diarios de PM_{10} en la estación industrial y de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación urbana de Alcora. Se han obtenido valores semanales de As, Cd, Ni y Pb en PM_{10} en la estación industrial y en PM_{10} y $PM_{2,5}$ en la estación urbana.

Posteriormente se han seleccionado una serie de muestras representativas de cada uno de los 5 años objeto del estudio y se han analizado por espectrometría obteniendo su composición química.

Se han utilizado igualmente los datos proporcionados por Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana correspondientes a las diferentes estaciones que tiene instaladas en las localidades del *clúster* cerámico y en otras localidades de la provincia de Castellón.

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 manera en que se ha estructurado 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, geológicas 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-Metodología- En este capítulo se detallan los equipos y sistemas utilizados a lo largo del trabajo, en tres bloques, en primer lugar la metodología de muestreo, donde se describen los sistemas de captación de muestras, filtros y los pasos seguidos por las mismas, en segundo lugar la metodología analítica, donde se describen los equipos utilizados y el proceso de análisis de las muestras y en tercer lugar los modelos aplicados en este trabajo, su descripción y aplicación efectuada..

-Capítulo 4-Resultados- En este capítulo se indican los resultados obtenidos. Se dividen en varias secciones que se citan a continuación:

-Determinación de series temporales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ y su relación con la actividad industrial. En apartado 4-1 se detallan los resultados obtenidos de concentraciones PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las estaciones instaladas en Alcora, considerándose asimismo los resultados proporcionados por las estaciones de Conselleria. Se analiza la evolución temporal de las concentraciones, sus variaciones estacionales, semanales y diarias relacionándolas con los niveles de producción de la industria cerámica. En el apartado 4-3 se indica el grado de cumplimiento de la normativa en el periodo estudiado.

-Determinación de los niveles de concentraciones de elementos regulados (Ni, As, Pb y Cd). En el apartado 4.2 se detallan los resultados obtenidos de las concentraciones de los

citados metales en las estaciones instaladas en Alcora. Se analiza su evolución temporal, sus variaciones estacionales y semanales relacionándolas con la actividad industrial. Se estudia el contenido de cada uno de los metales por fracciones de tamaños ($PM_{2,5}$ y PM_{10} - $PM_{2,5}$). En el apartado 4.3 se indica el grado de cumplimiento de la normativa en el periodo estudiado.

-Correlaciones entre concentraciones de metales. En el apartado 4.2.1.7 se analizan las correlaciones existentes entre las concentraciones de Ni, As, Pb y Cd así como su comparación con los niveles obtenidos por Conselleria en otras localidades del *clúster* cerámico. Se comparan seguidamente los niveles medidos los días sin intrusión y los días con intrusión sahariana en el apartado 4.2.1.10.

-Composición química de las partículas. En el apartado 4.2.2 se detallan los resultados de los análisis químicos de las partículas en PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las estaciones de Alcora así como la correlación existente entre los diferentes elementos analizados.

-Estudio de fuentes y contribución a la contaminación de la zona mediante la aplicación de un modelo de receptor (análisis de componentes principales, PCA) en el apartado 4.4.

-Evaluación de posibles fuentes basándonos en los datos horarios de PM_{10} y $PM_{2,5}$ de las estaciones que posee Conselleria en diferentes localidades de la provincia de Castellón utilizando un modelo de receptor (análisis de componentes independientes, ICA) en el apartado 4.5.

-Estimación de costes externos. En el apartado 4.6 se hace una aproximación a los costes externos generados por el conjunto de las industrias cerámicas de Alcora utilizando los datos incluidos en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR), así como una estimación de la rentabilidad de las inversiones medioambientales.

Capítulo 5- 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 6- 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 INTRODUCCION

2.1 El aerosol atmosférico

2.1.1 Definición

Los términos partícula en suspensión y aerosol se utilizan normalmente de forma indistinta. Los aerosoles se definen como una mezcla heterogénea de partículas sólidas o líquidas suspendidas en un medio gaseoso. Los términos neblina, humo y polvo, se usan más bien para indicar orígenes de partículas atmosféricas. 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 humo y niebla juntos (Fergusson, 1982).

2.1.2 Tamaño de las partículas

Una de las características físico-químicas más importantes de las partículas en cuanto a su incidencia sobre el medio ambiente y la salud es el tamaño. Para determinar el tamaño de las partículas se considera como dimensión característica su diámetro como si fueran esféricas. Dado que en la realidad las formas de las partículas son irregulares, su tamaño se expresa en función de un diámetro equivalente. Se utiliza el diámetro aerodinámico (equivalente) que se puede definir como el diámetro de una esfera de unidad de densidad (1g/cm^3) que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula medida.

Las partículas atmosféricas se pueden dividir en dos grupos atendiendo a su tamaño:

1-Las partículas mayores de $10\ \mu\text{m}$ permanecen en suspensión en el aire durante periodos de tiempo relativamente cortos ya que por su peso tienden a precipitarse con facilidad, por lo que se las conoce como **partículas sedimentables**. Por lo general no representan riesgos significativos para la salud humana.

2-Las partículas de tamaño inferior a $10\ \mu\text{m}$ 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, pueden ser trasladadas a grandes distancias por la acción del viento y pueden ser muy perjudiciales para la salud humana.

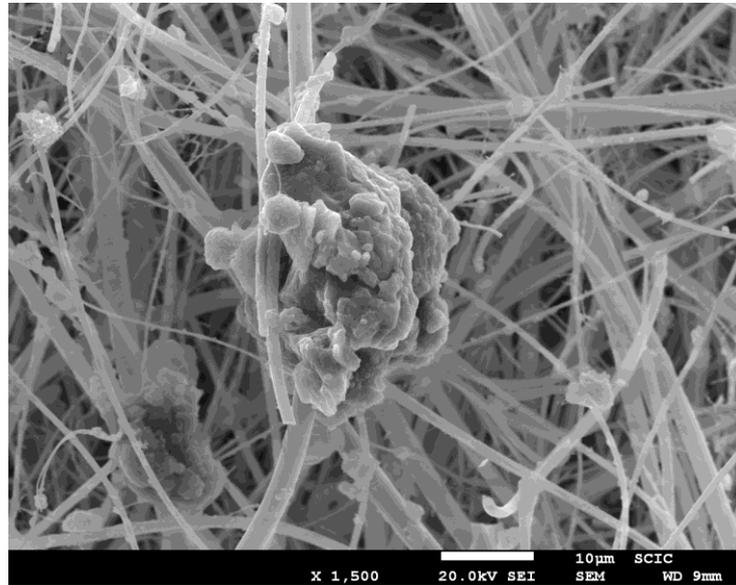


Figura 2-1 Imagen de partículas de diferentes tamaños captadas en Alcora

El término PM se refiere a las **partículas en suspensión** que se encuentran en el aire. PM seguido de un número hace referencia a todas las partículas de un tamaño máximo determinado en μm (diámetro aerodinámico equivalente) siendo las más habituales las PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 .

2.1.3 Proceso de formación de partículas

El aerosol está constituido por una mezcla de partículas de diferentes tamaños pudiendo medir desde pocos nanómetros (nm) hasta decenas de micras (μm) de diámetro. La distribución de tamaños del aerosol es un parámetro fundamental ya que determina la dinámica del aerosol en la atmósfera, su transporte, deposición y tiempo de residencia.

La mayoría de los aerosoles atmosféricos presentan una distribución de tamaños de partícula según una función log-normal. Un modo en la distribución de las partículas puede ser definido como los picos en la distribución log-normal de sus tamaños. Normalmente las partículas pueden agruparse en 3 modos dependiendo de su tamaño, nucleación ($<0,1 \mu\text{m}$), acumulación ($>0,1 \mu\text{m}$ y $< 2 \mu\text{m}$) y partículas gruesas ($> 2 \mu\text{m}$) (Whitby, 1978).

Las partículas en el rango del modo de nucleación (o Aitken) también se denominan ultrafinas y están generalmente formadas a partir de reacciones químicas o condensadas de vapores procedentes de diferentes fuentes de emisión como las chimeneas de las industrias o los tubos de escape de los vehículos. Las partículas ultrafinas y finas (modo acumulación) tienen generalmente un origen antropogénico y son las que más impacto presentan en la salud ya que se depositan en los alveolos pulmonares (figura 2-2).

Las partículas gruesas tienen un origen en su mayor parte natural y presentan menos problemas por ser menos tóxicas ya que no llegan a depositarse en el interior de los pulmones.

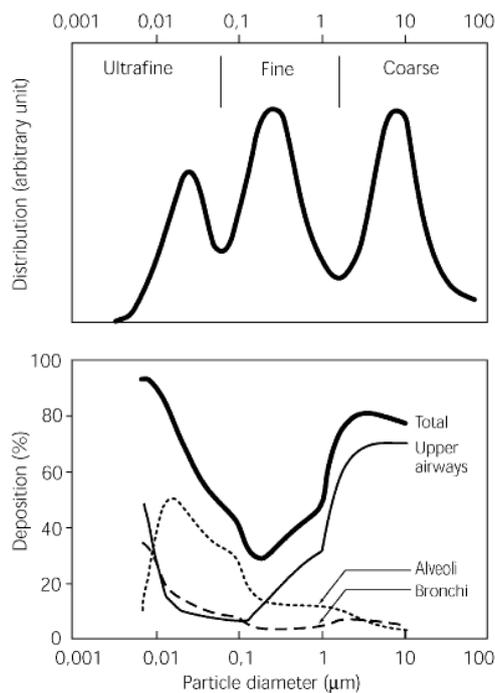


Figura 2-2 Distribución esquemática de tamaños de partículas en la atmósfera y su correspondiente deposición en el sistema respiratorio humano (J. Fenger , 1999)

Las partículas pueden originarse por nucleación de compuestos gaseosos poco o muy poco volátiles emitidos desde fuentes antropogénicas o biogénicas seguidos por un crecimiento en pequeñas partículas. La generación de nuevas partículas ha sido estudiada en gran variedad de medios, zonas boscosas, agrícolas, costeras o urbanas. Hasta hace poco tiempo no existían métodos para detectar partículas de tamaño inferior a 10 nm (representa una partícula que contiene alrededor de 10.000 moléculas pequeñas). Actualmente se puede detectar partículas tan pequeñas como 3 nm. Se ha observado que la formación de nuevas partículas depende de varios factores entre los que se incluyen la superficie del área del aerosol, edad del aerosol así como las concentraciones de la fase-gas. (N.S. Holmes, 2007).

Tabla 2-1 Características de las partículas atmosféricas gruesas y finas (ultrafinas y modo acumulación) (EPA, 2009)

	Fine		Coarse
	Ultrafine	Accumulation	
Formation Processes	Combustion, high-temperature processes, and atmospheric reactions		Break-up of large solids/droplets
Formed by	Nucleation of atmospheric gases including H ₂ SO ₄ , NH ₃ and some organic compounds Condensation of gases	Condensation of gases Coagulation of smaller particles Reactions of gases in or on particles Evaporation of fog and cloud droplets in which gases have dissolved and reacted	Mechanical disruption (crushing, grinding, abrasion of surfaces) Evaporation of sprays Suspension of dusts Reactions of gases in or on particles
Composed of	Sulfate EC Metal compounds Organic compounds with very low saturation vapor pressure at ambient temperature	Sulfate, nitrate, ammonium, and hydrogen ions EC Large variety of organic compounds Metals: compounds of Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc. Particle-bound water Bacteria, viruses	Nitrates/chlorides/sulfates from HNO ₃ /HCl/SO ₂ reactions with coarse particles Oxides of crustal elements (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl, sea salt Bacteria, pollen, mold, fungal spores, plant and animal debris
Solubility	Not well characterized	Largely soluble, hygroscopic, and deliquescent	Largely insoluble and nonhygroscopic
Sources	High temperature combustion Atmospheric reactions of primary, gaseous compounds.	Combustion of fossil and biomass fuels, and high temperature industrial processes, smelters, refineries, steel mills etc. Atmospheric oxidation of NO ₂ , SO ₂ , and organic compounds, including biogenic organic species (e.g., terpenes)	Resuspension of particles deposited onto roads Tire, brake pad, and road wear debris Suspension from disturbed soil (e.g., farming, mining, unpaved roads) Construction and demolition Fly ash from uncontrolled combustion of coal, oil, and wood Ocean spray
Atmospheric half-life	Minutes to hours	Days to weeks	Minutes to hours
Removal Processes	Grows into accumulation mode Diffuses to raindrops and other surfaces	Forms cloud droplets and rains out Dry deposition	Dry deposition by fallout Scavenging by falling rain drops
Travel distance	<1 to 10s of km	100s to 1000s of km	<1 to 10s of km (100s to 1,000s of km in dust storms for the small size tail)

En la tabla 2-1 se indican las características generales de las partículas gruesas y finas, su formación, crecimiento, composición, fuentes, tiempos de permanencia en la atmósfera y distancias a las que pueden transportarse dentro de la misma (EPA, 2009).

2.1.4 Crecimiento y deposición de las partículas

Las partículas crecen a través de procesos de coagulación y condensación.

La coagulación tiene lugar a partir de colisiones entre partículas. Estas colisiones se producen debido al movimiento entre las mismas por difusión browniana o por la acción de otras fuerzas (hidrodinámica, electrostática, gravitacional). Tras la colisión se producen partículas únicas con una masa equivalente a la suma de las originales. Disminuye el número total de partículas pero son de mayor tamaño. El proceso de coagulación es función del tamaño y número de partículas y de su coeficiente de difusión. Es más efectivo entre partículas de diferentes tamaños (Holmes, 2007).

La condensación es función de la presión de saturación de vapor y el área superficial de las partículas. Cuando la presión parcial de un compuesto en la fase de gas es mayor que la presión de vapor de ese compuesto en el aerosol se producirá el crecimiento. Las partículas pequeñas crecen por condensación mucho más rápidamente que las grandes.

El aerosol no permanece en la atmósfera indefinidamente. Las partículas gruesas tienden a depositarse rápidamente en el suelo por sedimentación. La velocidad de sedimentación depende no solo de su tamaño sino también de otros factores como los meteorológicos (velocidad del viento, precipitación o temperatura).

El proceso de eliminación de las partículas finas es lento. Se produce en gran parte por procesos de deposición seca o húmeda (*Rainout - Washout*).

La deposición seca se produce por el contacto e interacción con las superficies del suelo (terrenos, vegetación, edificios, etc.) debido a distintos procesos de fosis (mecánicos, electrostáticos, químicos) la porción de la nube contaminante que toma contacto con las citadas superficies deja en las mismas un rastro de contaminación y por tanto va disminuyendo su concentración.

La deposición húmeda se origina debido al lavado que produce la lluvia cuando atraviesa una nube contaminante y su consecuente arrastre y depósito de contaminantes en el suelo. La intensidad del depósito húmedo está entonces directamente asociada con la intensidad de la lluvia. La magnitud depositada será resultante de la integración del volumen de la nube atravesado por la lluvia, multiplicado por un coeficiente proporcional a la tasa de lluvia. Esa operación permite definir una velocidad de deposición húmeda. Las deposiciones seca y húmeda producen una acumulación de contaminantes en las superficies.

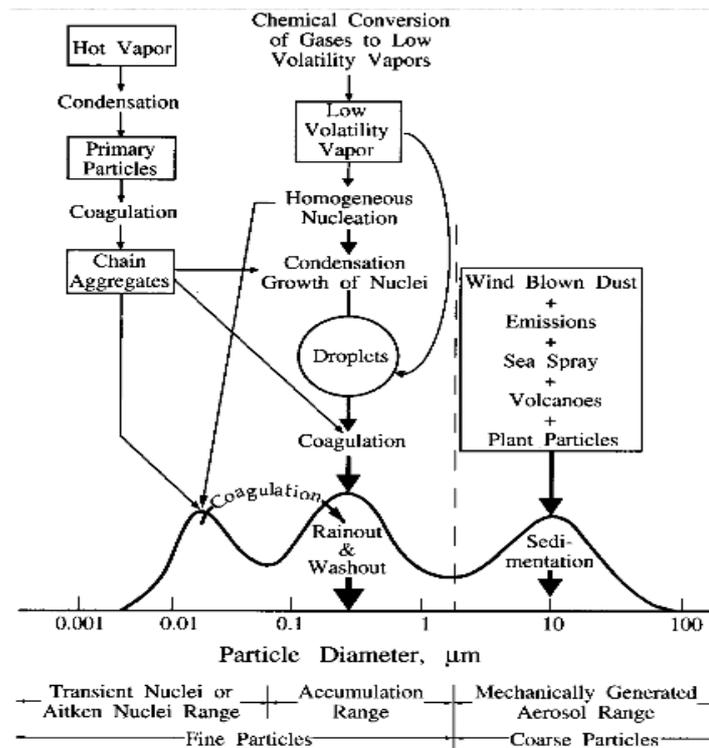


Figura 2-3 Esquema de la distribución de partículas, modos, procesos de formación, crecimiento y eliminación (Whitby, 1978; Seinfeld and Pandis, 2006)

2.1.5 Fuentes y composición de las partículas

Según su proceso de formación las partículas pueden ser de origen natural o antropogénico.

Las principales fuentes naturales de partículas son las procedentes de la resuspensión de polvo del suelo, las cenizas y polvos volcánicos, las procedentes de incendios forestales, las sales del

spray marino o los materiales biológicos.

Las partículas de origen primario son las generadas y emitidas de modo directo a la atmósfera, bien procedente de procesos naturales o generados por la actividad humana (tráfico, procesos industriales o agrícolas, actividades urbanas).

Las partículas secundarias son las producidas por transformaciones gas-partícula en la atmósfera, como las producidas por los dióxidos de azufre en sulfatos, óxidos de nitrógeno en nitratos o hidrocarburos gaseosos en compuestos orgánicos. En la tabla 2-2 se relacionan los principales constituyentes de las partículas primarias y secundarias y sus principales fuentes.

Tabla 2-2 Constituyentes de las partículas atmosféricas y sus principales fuentes (EPA-2009)

Aerosol species	Primary (PM <2.5 µm)		Primary (PM >2.5 µm)		Secondary PM Precursors (PM <2.5 µm)	
	Natural	Anthropogenic	Natural	Anthropogenic	Natural	Anthropogenic
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	Sea spray	Fossil fuel combustion	Sea spray	—	Oxidation of reduced sulfur gases emitted by the oceans and wetlands and SO ₂ and H ₂ S emitted by volcanism and forest fires	Oxidation of SO ₂ emitted from fossil fuel combustion
Nitrate (NO ₃ ⁻)	—	Mobile source exhaust	—	—	Oxidation of NO _x produced by soils, forest fires, and lightning	Oxidation of NO _x emitted from fossil fuel combustion and in motor vehicle exhaust
Minerals	Erosion and re-entrainment	Fugitive dust from paved and unpaved roads, agriculture, forestry, construction, and demolition	Erosion and re-entrainment	Fugitive dust, paved and unpaved road dust, agriculture, forestry, construction, and demolition	—	—
Ammonium (NH ₄ ⁺)	—	Mobile source exhaust	—	—	Emissions of NH ₃ from wild animals, and undisturbed soil	Emissions of NH ₃ from motor vehicles, animal husbandry, sewage, and fertilized land
Organic carbon (OC)	Wildfires	Prescribed burning, wood burning, mobile source exhaust, cooking, tire wear and industrial processes	Soil humic matter	Tire and asphalt wear, paved and unpaved road dust	Oxidation of hydrocarbons emitted by vegetation (terpenes, waxes) and wild fires	Oxidation of hydrocarbons emitted by motor vehicles, prescribed burning, wood burning, solvent use and industrial processes
EC	Wildfires	Mobile source exhaust (mainly diesel), wood biomass burning, and cooking	—	Tire and asphalt wear, paved and unpaved road dust	—	—
Metals	Volcanic activity	Fossil fuel combustion, smelting and other metallurgical processes, and brake wear	Erosion, re-entrainment, and organic debris	—	—	—
Bioaerosols	Viruses and bacteria	—	Plant and insect fragments, pollen, fungal spores, and bacterial agglomerates	—	—	—

2.1.5.1 Partículas primarias procedentes de procesos naturales

2.1.5.1.1 Materia mineral

Por efecto de la abrasión y erosión que el viento y otros fenómenos meteorológicos producen sobre la superficie terrestre se producen partículas que luego se introducen en la atmósfera en lo que hemos llamado resuspensión del polvo del suelo. La composición de este tipo de partículas es de tipo *crustal* por provenir de los componentes existentes en la corteza terrestre. Reflejan la composición de la superficie terrestre que está constituida generalmente por rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. La composición mineralógica promedio de todos estos tipos de rocas (suponiendo un espesor de la corteza continental de unos 12 km) puede ser representado tal como se muestra en figura 2-4. 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% son 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 (Klein, 1993).

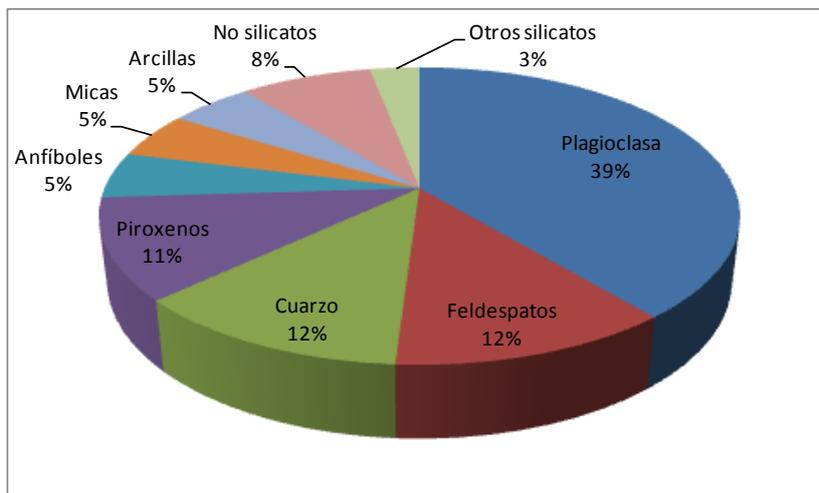


Figura 2-4 Porcentajes en volumen estimados para los minerales comunes en la corteza terrestre, incluida la corteza continental y la oceánica (Ronov and Yaroshevsky, 1969; Klein, 1993).

En las figuras 2-5, 2-6, 2-7 y 2-9 se representan como ejemplo micrografías de partículas de origen natural captadas en la zona estudiada y su espectro correspondiente.

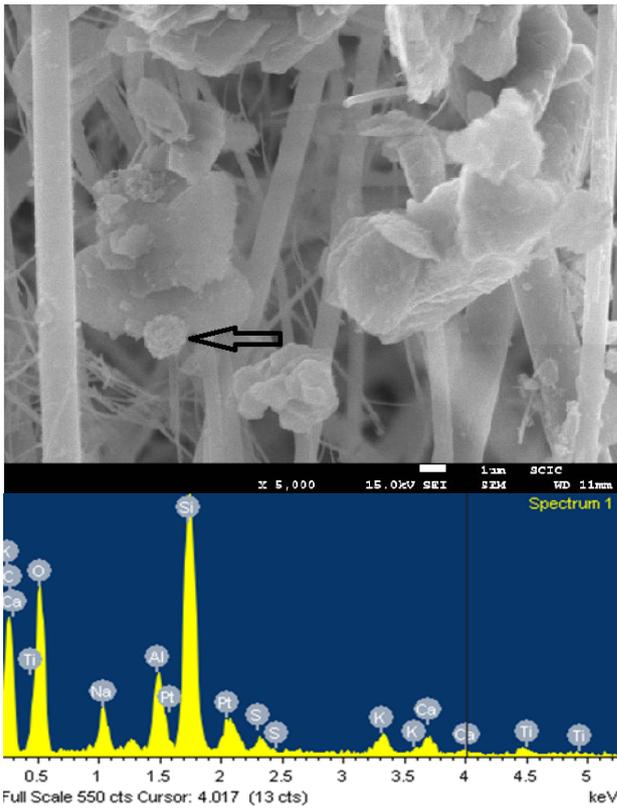


Figura 2-5 Partícula de arcilla captada en la zona estudiada

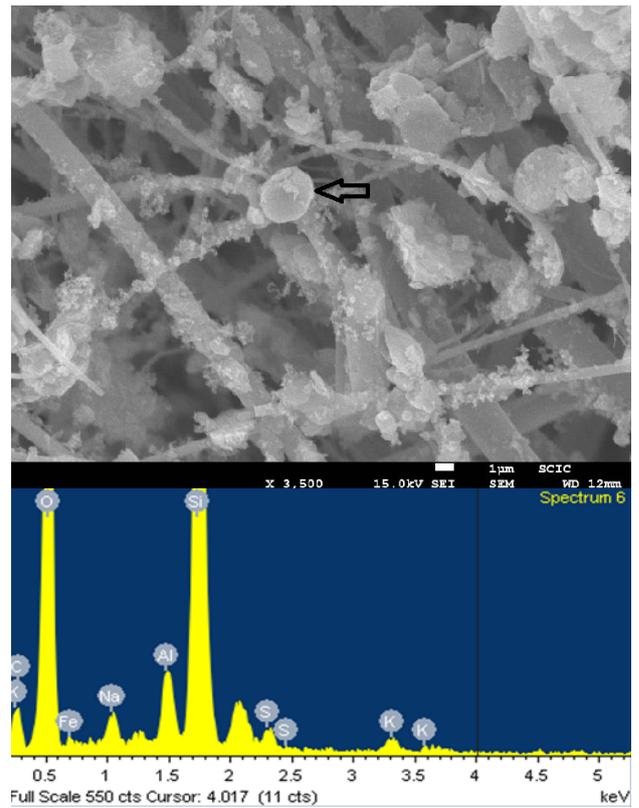


Figura 2-6 Partícula de cuarzo captada en la zona estudiada

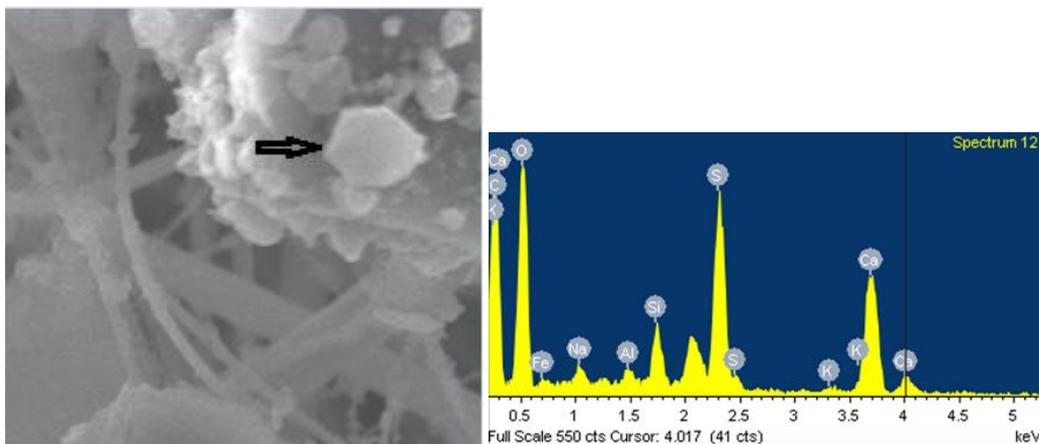


Figura 2-7 Partícula de aragonito (CaCO₃) captada en la zona estudiada

La composición química de estas partículas es muy variable pues depende del tipo de roca origen. En el artículo de Yaroshevsky (Yaroshevsky, 2006) se realiza un buen resumen de la composición promedio típica de cada tipo de rocas. En la tabla 2-3 se refleja la composición química promedio de la corteza terrestre y también diferenciada para cada tipo de roca de procedencia. El mayor porcentaje (en peso) corresponde a los óxidos de sílice y aluminio, apareciendo también en proporciones menores carbonatos, calcio, hierro, magnesio, potasio y otros elementos.

Tabla 2-3 Masa (10²⁴ g) y composición química promedio (% en peso) de la corteza terrestre (Yaroshevsky, 2006)

Component	Continental crust				Oceanic crust				Earst crust as a whole
	sedimentary shell	granite-metam shell	granulite basite shell	crust as a whole	sedimentary layer	volcanic layer	basaltic layer	crust as a whole	
SiO2	51,820	63,810	48,690	54,550	39,720	50,160	50,200	49,890	53,540
Al2O3	12,890	14,920	17,740	16,170	9,510	14,970	14,970	14,810	15,870
Fe2O3	2,500	1,750	-	0,920	3,340	1,790	1,730	1,790	1,110
FeO	2,910	3,680	10,840	7,320	1,310	8,820	8,820	8,600	7,600
MgO	3,320	2,830	6,700	4,910	2,130	7,530	7,540	7,380	5,440
CaO	9,930	4,080	11,690	8,720	19,180	11,620	11,730	11,930	9,410
Na2O	1,960	3,020	2,710	2,740	1,430	2,430	2,410	2,380	2,660
K2O	2,230	2,840	0,070	1,320	1,510	0,220	0,190	0,230	1,090
TiO2	0,659	0,537	0,120	0,855	0,563	1,440	1,400	1,381	0,970
MnO	0,115	0,086	0,220	0,159	0,260	0,180	0,180	0,181	0,164
P2O5	0,162	0,141	0,250	0,201	0,198	0,150	0,140	0,143	0,189
Corg	0,480	0,050	-	0,070	0,110	-	-	-	0,060
CO2	7,210	0,900	-	1,140	14,290	-	-	0,420	0,990
SO3	0,219	0,105	-	0,063	0,355	-	-	0,010	0,052
S	0,221	0,066	-	0,049	0,038	-	-	0,001	0,039
F	0,046	0,053	-	0,025	0,052	-	-	0,002	0,020
Cl	0,539	0,022	-	0,068	0,136	-	-	0,004	0,055
H2O	3,040	1,170	-	0,770	5,940	0,690	0,690	0,850	0,780
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Mass	2,520	8,120	11,680	22,320	0,180	1,050	4,910	6,140	28,460

Las partículas minerales de origen natural son las principales contribuyentes al aerosol continental de origen primario (44 % en peso de las emisiones globales, tabla 2-4, IPCC 1995).

Tabla 2-4 Estimación en Tg/año de emisiones globales de aerosoles según fuentes de procedencia (IPCC 1995)

Source	Flux (Tg/yr)
Natural	
Primary	
Soil dust (mineral aerosol)	1500
Sea salt	1300
Volcanic dust	33
Biological debris	50
Secondary	
Sulphates from natural precursors, as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	102
Organic matter from biogenic VOC	55
Nitrates from NO_x	22
Anthropogenic	
Primary	
Industrial dust, etc.	100
Soot (elemental carbon) from fossil fuels	8
Soot from biomass combustion	5
Secondary	
Sulphates from SO_2 as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	140
Biomass burning	80
Nitrates from NO_x	36

Las emisiones más importantes provienen de zonas desérticas. Como ejemplo, la región mediterránea es alcanzada varias veces cada año por grandes cantidades de polvo mineral que es transportado por el viento y otros fenómenos meteorológicos desde el Norte de Africa (desiertos del Sahara y Sahel). En estos casos el aire es sometido a un intenso calentamiento que hace que se creen corrientes que arrastran gran cantidad de partículas. Este transporte de polvo mineral puede observarse en cualquier época del año y puede alcanzar regiones tan lejanas como el norte de Europa (EMEP, 2010). Un ejemplo que corresponde a fotografía de transporte de polvo hacia las islas Canarias tomada por satélite puede verse en la figura 2-8.



Figura 2-8 Fotografía tomada por satélite de transporte de polvo sahariano hacia las islas Canarias

La mayor parte de emisiones de material mineral provienen de fuentes naturales. No obstante, también pueden provenir de fuentes antropogénicas como las producidas por la manipulación de las materias primas en las industrias cerámicas o cementeras, la construcción y la minería (Rodríguez et al., 2004; Querol et al., 2008; Monfort et al., 2009). También el tráfico rodado puede producir material mineral al desgastar el firme de las carreteras (Thorpe and Harrison, 2008).

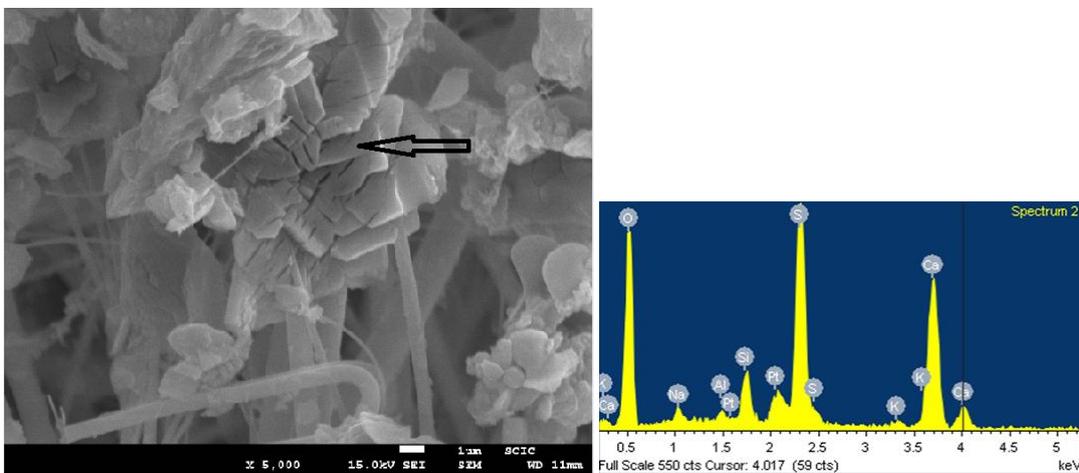


Figura 2-9 Partícula de yeso captada en la zona estudiada

2.1.5.1.2 Aerosol marino

El aerosol marino es el segundo en importancia en cuanto al volumen total de emisiones, representa un 38 % de las emisiones globales (tabla 2-4, IPCC 1995).

Las partículas del aerosol marino se forman por la acción del viento sobre la superficie de océanos y mares y por la ruptura de las burbujas de aire que alcanzan la superficie de las aguas. El número de partículas formadas es proporcional a la velocidad del viento. Se han medido concentraciones de más de $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con velocidades de viento de 15-20 m/seg (Colin et al., 2007). De una sola burbuja se pueden llegar a producir hasta 10 partículas de aerosol marino de tamaños comprendidos entre 2-4 μm (*Jet drops*) y cientos de partículas de tamaños menores a 1 μm (*Film drops*). El diámetro de las partículas así formadas es similar al de la materia mineral (Querol, 2006).

La composición química del aerosol marino proviene directamente de la composición del agua de océanos y mares, por lo que las relaciones entre los principales elementos presentes en el agua se mantienen también en el aerosol. Principalmente aparecen cloruros de sodio, magnesio y potasio y en menores proporciones sulfatos de los mismos cationes y de calcio.

Una parte del aerosol marino es transportado hasta las costas incorporándose al aire continental. Su proporción va disminuyendo conforme se introduce en el continente y va depositándose. Como ejemplo, en España, el 90 % del cloruro ya se ha depositado a una distancia de 290 km de la costa (Delalieux et al., 2006).

2.1.5.1.3 Erupciones volcánicas

Las erupciones volcánicas inyectan gran cantidad de material terrestre en la estratosfera produciendo aerosoles primarios (cenizas) y secundarios (ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre). Como ejemplo puede citarse la erupción del volcán islandés Eyjafjalljökull entre el 14 de abril y el 24 de mayo de 2010 con los graves problemas que provocó en gran parte de Europa

obligando a cerrar el espacio aéreo y despidiendo a la atmósfera alrededor de 10 (2,5-50) Tg de cenizas y alrededor de 3 (0,6-23) Tg de dióxido de azufre (Schumann et al., 2011). En la figura 2-10 se ilustra este fenómeno.

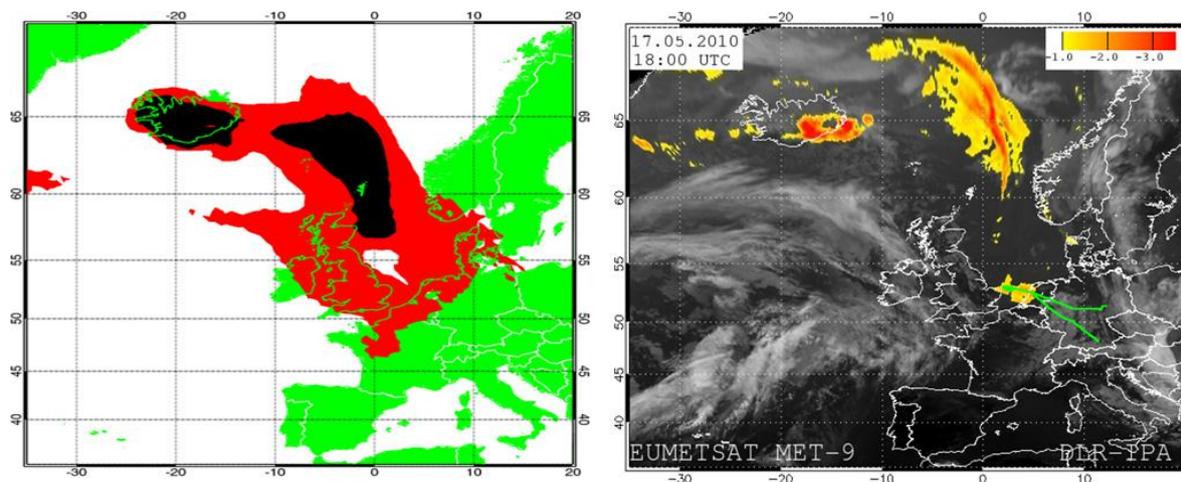


Figura 2-10 Predicción alcance cenizas procedentes del volcán Eyjafjallajökull el 17 Mayo 2010 y fotografía satélite Meteosat del mismo día (Schumann et al., 2011)

Las erupciones volcánicas liberan gases a partir de los materiales que componen el magma incandescente. Las emisiones más importantes son SO_2 y CO_2 , también SH_2 . Elementos traza presentes son Hg (generalmente en forma de sulfuros) Cl_2 y F_2 (EMEP/CORINAIR, 2007).

Erupciones muy violentas también pueden inyectar cantidades de cloro en la estratosfera en forma de cloruro de hidrógeno que induce a reacciones químicas similares a las producidas en algunas actividades humanas.

Las características del aerosol de origen volcánico varían con la altitud, decreciendo el tamaño y el área de distribución con la altura (Pueschel, 1995).

2.1.5.1.4 Partículas biogénicas

Las partículas primarias biogénicas que incluyen polen, esporas, restos de plantas, células epiteliales, bacterias, algas, protozoos y virus son componentes omnipresentes en el aerosol

atmosférico presentando todos los rangos de tamaños (ejemplo en figura 2-11). Se pueden definir como las partículas sólidas atmosféricas (vivas o muertas) que provienen de organismos vivos, incluyendo microorganismos y fragmentos de todas las variedades de seres vivos (IGAP, 1993). La definición incluye un amplio espectro de tamaños de partículas. Las más pequeñas son los virus ($\sim 0,005 \mu\text{m}$ – $\sim 0,25 \mu\text{m}$). Las mayores incluyen las bacterias ($> \sim 0,2 \mu\text{m}$), protozoos ($> \sim 2 \mu\text{m}$), algas y hongos ($> \sim 0,5 \mu\text{m}$), polen ($> \sim 5 \mu\text{m}$), restos de plantas, partes de insectos y células epiteliales ($> \sim 1 \mu\text{m}$) (Matthias-Masser and Jaenike, 1995; Brimblecombe, 1996).

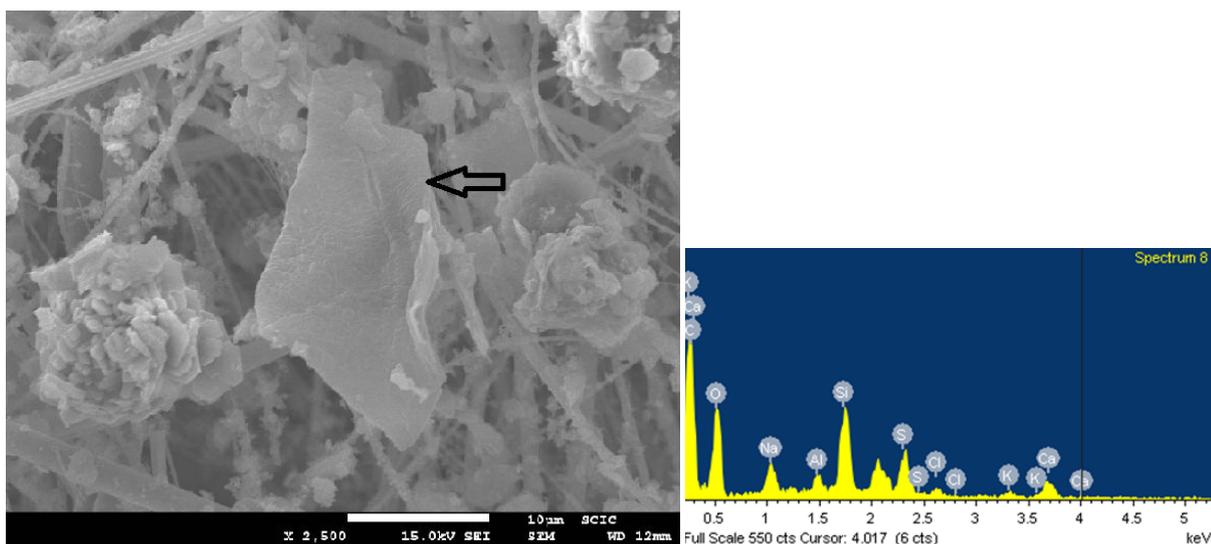


Figura 2-11 partícula biogénica captada en la zona estudiada

El origen de las partículas atmosféricas biogénicas es generalmente natural, aunque también puede deberse a fuentes antropogénicas como las actividades agrícolas (fertilización, etc.), procesos industriales (residuos, etc.) o actividades municipales tales como jardinería y gestión de residuos sólidos urbanos.

2.1.5.2 Partículas primarias procedentes de procesos antropogénicos

Las principales fuentes de emisión derivadas de las actividades humanas, o antropogénicas, son el tráfico rodado, las instalaciones de combustión, las procedentes de instalaciones industriales, construcción, minería, actividades agrícolas y otros. Como se aprecia en la figura 2-12, del total de $\text{PM}_{2,5}$ generado en la zona europea correspondería un 18 % al transporte (tráfico rodado y otros),

un 48 % a instalaciones de combustión, un 15 % a instalaciones de producción y distribución de energía, un 11 % a procesos industriales , un 4 % a las actividades agrícolas y un 4 % a tratamiento de basuras y otros (EEA, 2011) y del total de PM_{10} correspondería un 16 % al transporte (tráfico rodado y otros) , un 37 % a instalaciones de combustión, un 15 % a instalaciones de producción y distribución de energía, un 15 % a procesos industriales , un 14 % a las actividades agrícolas y un 3 % a tratamiento de basuras y otros (EEA, 2011).

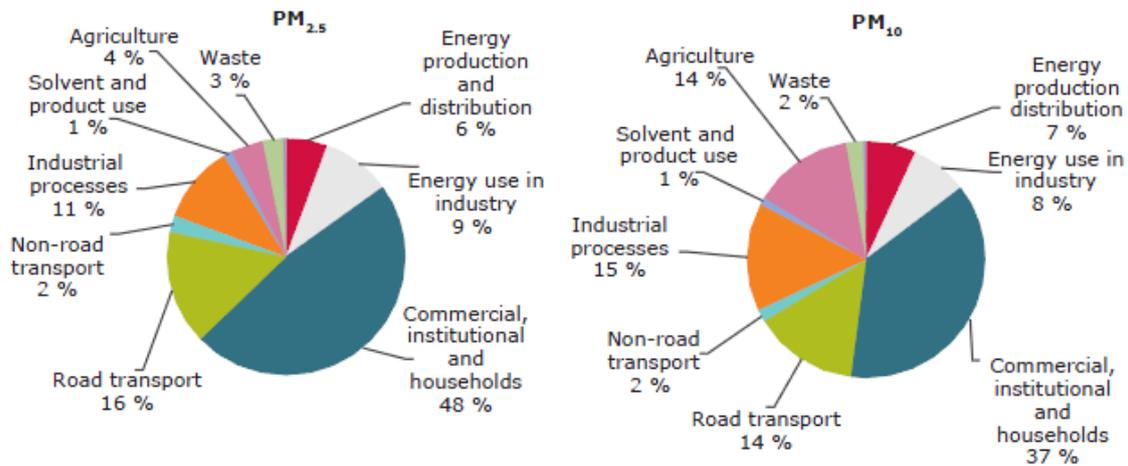


Figura 2-12 Participación por sectores en emisiones de $PM_{2.5}$ y PM_{10} (EEA, 2011)

2.1.5.2.1 Tráfico rodado

La emisión de los motores de los vehículos constituye una importante fuente de partículas ultrafinas y es la mayor fuente de contaminación en las áreas urbanas (Harrison et al., 1999; Wahlin et al., 2001; Querol, X. et al., 2004; Morawska et al., 2008). Como ejemplo, según un estudio reciente, en la ciudad de Barcelona la contribución del tráfico rodado representa un 46 % (PM_{10}), un 51% ($PM_{2.5}$) y un 48% (PM_1) (Amato et al., 2009b).

El tamaño de las partículas emitidas por los motores diesel está en el rango 20-130 nm. El tamaño de las partículas emitidas por los motores de gasolina es menor, apareciendo en el rango 20-60 nm.

Los vehículos con motores diesel emiten mayor número de partículas que los de gasolina. Los vehículos diesel pesados emiten 24, 37 y 21 veces más partículas, carbono y azufre respectivamente por unidad de combustible utilizado que los vehículos ligeros (Morawska et al., 2005a).

Respecto a su formación, las partículas procedentes del tráfico pueden ser primarias (las que salen directamente de los tubos de escape) y secundarias (las que se forman en la atmósfera tras la emisión de los tubos de escape).

Las partículas primarias son principalmente material carbonoso con un rango de tamaños de 30-500 nm y en modo acumulación. Pueden contener también cenizas metálicas y compuestos de sulfuro e hidrocarburos (Morawska et al., 2008).

Las partículas secundarias se forman tras enfriarse y condensarse los gases emitidos por el tubo de escape de los vehículos. Son volátiles y están formadas principalmente por hidrocarburos y ácido sulfúrico. El tamaño de estas partículas está en general por debajo de 30 nm y en modo nucleación (Morawska et al., 2008).

Además de las emisiones directas procedentes de los motores, el tráfico produce partículas contaminantes por otros mecanismos tales como abrasión de la capa de rodadura y resuspensión del polvo del pavimento, desgaste de ruedas y de frenos. Estas fuentes representarían un 3,1 % del total de PM_{10} y un 1,7 % del total de $PM_{2,5}$ en Europa (CEPMEIP, 2003).

El desgaste de la capa de rodadura y resuspensión del polvo da lugar a partículas con materiales tipo *crustal* reflejando la geología local (Amato et al., 2009a). El desgaste de frenos es una fuente de partículas cuya composición depende del fabricante y de la aplicación (vehículos ligeros, pesados, autobuses, etc.). Las pastillas de frenos están generalmente compuestas por algunos metales combinados con materiales silíceos. Se han detectado contenidos de Fe, Cu, Pb, Zn, Ca, Ba (EMEP/CORINAIR, 2007). La existencia de Cu y Sb en un ratio cercano a 5:1 puede utilizarse como prueba de la presencia de partículas por desgaste de frenos en el medio ambiente urbano, ya que este ratio es muy diferente del correspondiente al *crustal* (125:1). El desgaste de neumáticos da lugar a partículas con contenidos de zinc (Thorpe and Harrison, 2008).

Los tamaños de las partículas producidas están en los rangos de partículas gruesas. El 98 % en masa de las emisiones por desgaste de frenos puede ser clasificada como PM_{10} . En el caso del desgaste de neumáticos las partículas producidas son de tamaños superiores a $2,5 \mu m$ de diámetro (EMEP /CORINAIR, 2007).

2.1.5.2.2 Combustión

Las emisiones de las centrales térmicas tienen un gran impacto en el medio ambiente y en el clima, pero generalmente están lejos de los entornos urbanos más poblados y su impacto directo en el hombre es menor que el impacto de las emisiones del tráfico.

En las instalaciones de combustión se pueden producir partículas por efecto de combustiones incompletas de gas, carbón o fuel-oil (figura 2-13). Las partículas emitidas en estos casos son carbonosas. Los compuestos carbonosos presentes en la partículas atmosféricas pueden diferenciarse entre carbono elemental (EC) y materia orgánica (OM), expresándose la masa de carbono total (TC) como la suma de EC+OM.

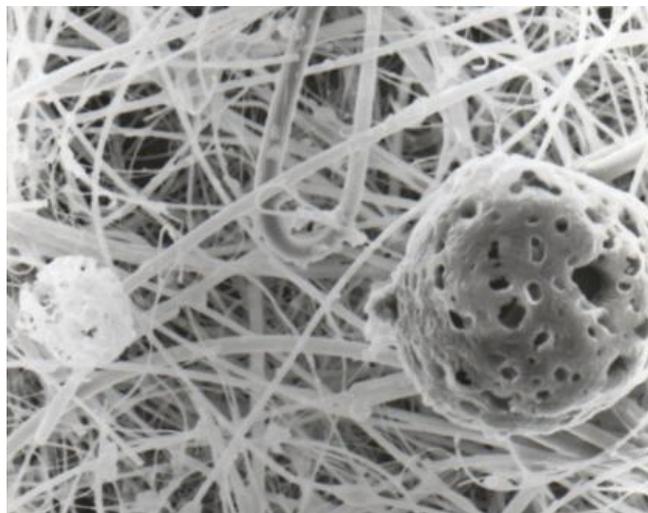


Figura 2-13 Partícula atmosférica producida por combustión (X800, 20 KV)

Históricamente las centrales térmicas de carbón eran las que más contribuían a las emisiones antropogénicas de partículas. Las reformas llevadas a cabo tanto en el tipo de combustible utilizado como en las técnicas de despulverización han conseguido una disminución muy importante en las emisiones. De todos modos aun se producen grandes emisiones de partículas en forma de cenizas volantes debido a las enormes cantidades de combustible que se consumen continuamente y al crecimiento experimentado en el consumo por países que en los últimos años se han desarrollado muy rápidamente como China e India (Zaho et al., 2008; Cohen et al.,2010).

Además de carbono las partículas emitidas por las centrales térmicas incluyen en su composición elevados porcentajes de metales pesados como arsénico, cadmio, cromo, cobre, mercurio o níquel. Más de la mitad de las emisiones antropogénicas de metales pesados en Europa se deben a las centrales térmicas (Pacyna et al., 2007)

2.1.5.2.3 Instalaciones industriales

Las instalaciones industriales capaces de producir partículas atmosféricas son muy numerosas y las partículas son de diferente composición según la industria de que se trate. La metalurgia del acero está relacionada con la existencia de Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Cd, Se y Sn. La metalurgia del cobre incorpora altos niveles de As, Bi, Ga y Cu. La metalurgia del zinc conduce a altos contenidos de Zn y Cd. La industria cerámica está asociada a elevados contenidos de metales como As, Ni, Cd, Pb, Zn, Se, Zr y Cs (Esteve y Ramos, 1999; Querol et al, 2007a).

Además de las partículas emitidas por las chimeneas se producen en algunos casos, como en las cementeras y en la cerámica, otras emisiones asociadas a la manipulación de los materiales pulverulentos. Este tipo de partículas generalmente están dentro del rango de las partículas gruesas y su composición generalmente es de tipo *crystal* como la de las materias utilizadas.

2.1.5.2.4 Actividades agrícolas y ganaderas

La agricultura comprende todo el conjunto de labores humanas que transforman el medio ambiente natural con el fin de hacerlo más apto para el desarrollo de las siembras. Todas las actividades económicas que abarcan dicho sector tienen su fundamento en la explotación de recursos que la tierra origina favorecida por la acción del hombre. Así se producen alimentos vegetales como cereales, frutas, hortalizas, pastos cultivados y forrajes, fibras etc. Además del tráfico, la industria y los hogares domésticos, las actividades agrícolas y ganaderas constituyen una importante fuente de emisión de partículas debido al movimiento de tierras, emisiones de residuos biológicos o la quema de rastrojos.

2.1.5.3 Partículas secundarias

Las partículas secundarias son aquellas que se forman a partir de sus precursores gaseosos, de emisiones de origen natural o antropogénico que reaccionan con otros gases o partículas presentes en la atmósfera.

Las fuentes naturales de partículas secundarias son principalmente, el sulfuro de hidrógeno procedente del dimetil sulfuro (DMS) del plancton acuático, el dióxido de azufre volcánico, y los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) biogénicos (Brasseur, Orlando and Tyndall, 1999). La composición de dichos gases orgánicos, así como de las partículas atmosféricas resultantes, es muy variable tanto espacial como temporalmente debido a la dependencia del tipo de vegetación y de las condiciones climáticas.

Los principales componentes de las partículas secundarias antropogénicas, al igual que ocurre con las partículas naturales, son sulfatos, nitratos y aerosoles orgánicos. Las partículas secundarias que se forman podrán ser inorgánicas u orgánicas.

La importancia de las partículas secundarias radica en que constituyen una parte importante de las partículas de origen antropogénico y además a que en su mayor parte están en el rango de las partículas finas (Alastuey et al., 2004).

2.1.5.3.1 Compuestos inorgánicos secundarios

Los componentes inorgánicos de origen secundario más abundantes en la naturaleza son los nitratos y los sulfatos.

Los nitratos se producen a partir de los óxidos de nitrógeno que pueden tener un origen antropogénico, resultado de las actividades humanas, o biogénico y natural. Las emisiones antropogénicas de NO_x se producen principalmente por la combustión de combustibles fósiles que liberan NO_x en forma mayoritariamente de NO con cantidades variables de NO_2 . El NO_2 es emitido en pequeñas cantidades junto al NO y también se forma en la atmósfera por oxidación de éste (Warneck, 1987).

La principal fuente natural de NO_x es el proceso de descomposición de compuestos nitrogenados del suelo producido por la actividad bacteriana. En su mayor parte aparece en forma de NO . Las emisiones de NO_x del suelo pueden verse incrementadas por las actividades agrícolas por el uso de fertilizantes orgánicos o sintéticos, estiércol o el cultivo de suelos con alto contenido orgánico. Además de las emisiones procedentes del suelo también pueden producirse emisiones de NO_x por la quema de biomasa. También la actividad volcánica puede dar lugar a emisiones por la alta temperatura que se produce. Durante la combustión a muy elevadas temperaturas el nitrógeno y el oxígeno del aire reaccionan produciendo NO_x .

Los sulfatos se forman a partir del dióxido de azufre que puede proceder de fuentes antropogénicas o naturales. Las principales fuentes naturales de SO_2 son las erupciones volcánicas, la quema de biomasa, los incendios y la oxidación del dimetil sulfuro (DMS) procedente de los océanos, de las plantas o del suelo (IPCC, 2001). Se considera que el DMS procedente de la actividad de los microorganismos en el plancton marino es el principal precursor natural del dióxido de azufre (EPA, 2008).

Las principales fuentes antropogénicas de dióxido de azufre son las combustiones de combustibles fósiles, las emisiones de algunas industrias como el refinado del petróleo y los gases procedentes del tráfico (EPA, 2008).

2.1.5.3.2 Compuestos orgánicos secundarios

Los aerosoles orgánicos secundarios se forman cuando compuestos orgánicos volátiles (VOCs) se oxidan en la atmósfera dando lugar a productos semivolátiles que permanecen entre fase líquida y gaseosa. El término VOC agrupa una gran cantidad de tipos de compuestos químicos entre los que se encuentran aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, alcoholes así como hidrocarburos. Pueden tener un origen natural o antropogénico. Las principales son las de origen natural produciéndose grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en las masas forestales que se emiten durante la transpiración de las plantas.

Las principales fuentes antropogénicas de VOCs son la combustión de combustibles fósiles como carbón, petróleo o gas natural y la quema de biomasa.

Se están investigando tanto los procesos químicos relacionados, como su contribución al aerosol atmosférico (Svendby et al., 2008; EPA, 2009). En la figura 2-14 se representan las reacciones químicas y los procesos asociados a la formación de partículas.

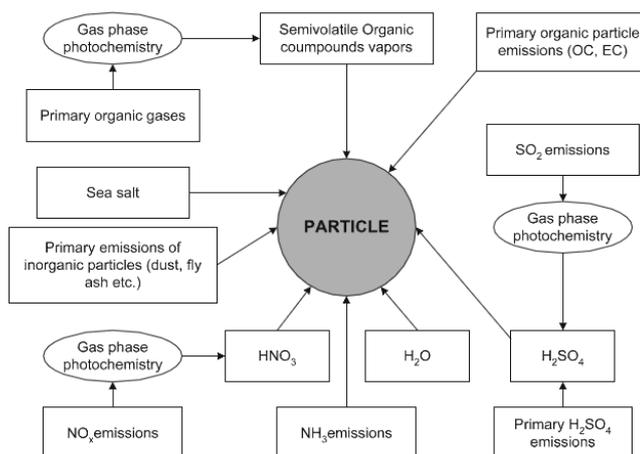


Figura 2-14 Representación esquemática de reacciones químicas y procesos de formación de partículas atmosféricas (Colbeck et al., 2010)

2.1.6 Intrusiones africanas

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., 1997b; Castillo et al., 2008). 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 o 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 las partículas de origen antropogénico (Moreno et al., 2006a). 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 PM_{10} se vean también afectadas. En algunas partes del territorio de la UE, como las Islas Canarias, los niveles de PM_{10} 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).

El artículo 5 de 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 especificaba que en aquellos lugares en los que se excedieran los valores límite debido a concentraciones de PM_{10} asociadas a fenómenos naturales que produjeran concentraciones significativamente más altas a las fuentes normales, los Estados Miembros informarían a la Comisión y suministrarían información para demostrar que tales excedencias eran debidas a eventos o causas naturales. En estos casos, los Estados miembros tendrían la obligación de ejecutar planes de actuación con arreglo al apartado 3 del artículo 8 de la Directiva 96/62/CE sólo cuando se rebasaran los valores límite por causas que no fueran tales fenómenos naturales.

El Artículo 2 de la citada Directiva definía fenómenos naturales como los debidos a:

“erupciones volcánicas, actividades sísmicas o geotérmicas, incendios forestales naturales, eventos de viento fuerte o de resuspensión atmosférica o transporte de partículas naturales desde regiones áridas”.

La Directiva 1999/30/CE ha sido sustituida por la Directiva 2008/50/CE. En España ha sido transpuesta esta directiva en el año 2011, mediante el R.D. 102/2011, de 28 de Enero. La directiva 2008/50/CE mantiene en su artículo 20 los criterios citados respecto a las superaciones provocadas por fenómenos naturales.

En España y Portugal los episodios naturales con mayor repercusión en los niveles de PM son los episodios de aporte de polvo africano, aunque en episodios y zonas concretos los incendios forestales (zonas forestales en verano), el aerosol marino (cornisa atlántica, islas Madeira y Canarias) e, incluso, la resuspensión (interior peninsular) pueden tener mucha importancia.

A efectos de descartar superaciones diarias del valor límite de PM_{10} durante los episodios africanos o de incendios 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 propone el protocolo establecido por la *Guía para los estados miembros sobre medidas de PM_{10} e intercomparación con el método de referencia* del Grupo de trabajo de la Comisión Europea sobre material particulado (CSIC et al.- 2010). En ella se propone una metodología a seguir para la detección de eventos naturales con altos niveles de PM_{10} debidos al transporte a larga distancia de polvo mineral, tales como las intrusiones de masas de aire sahariano.

Para cuantificar los niveles de PM_{10} 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 temporal de niveles de PM_{10} de cada una de las estaciones seleccionadas se propone determinar **el percentil 40**¹ media móvil mensual para cada día de medida. Para ello se redondean los valores diarios al entero más próximo, y se toma el día en evaluación en la posición 15 de 30 días, excluyendo de éstos los días con influencia de polvo africano. El valor correspondiente a este

¹ En la versión anterior del documento (CSIC et al., 2006) se proponía utilizar el Percentil 30 en lugar del Percentil 40 propuesto en la actualidad. En este trabajo se ha utilizado el Percentil 30 para los cálculos de las superaciones en el periodo estudiado (2006-2010).

percentil móvil medio mensual diario se sustraerá de la media diaria de PM_{10} determinada en la estación de fondo para cada día afectado por el aporte africano. Con ello se obtendrá la carga diaria neta de polvo a PM_{10} .

Se compararán los niveles de PM_{10} registrados en cada superación con aquellos registrados simultáneamente en las estaciones de fondo regional. Para aquellos días en que se supere el valor límite diario en una estación de tipo urbano o industrial y en los que se haya identificado un episodio de aporte de partículas africanas se realizará la sustracción de la carga neta diaria de polvo africano determinada en la estación de fondo correspondiente (la más próxima). 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 puede descontarse.

Por ejemplo: En dos estaciones, de fondo urbano y de tráfico, se registran 60 y 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, durante un día específico en el que el informe sobre episodios africanos indica que se ha producido una intrusión de masas de aire africanas. En la estación de fondo regional más próxima a las citadas estaciones se registra simultáneamente un valor diario de PM_{10} de 41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y el percentil 40 mensual para ese día, alcanza 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por tanto la carga neta de polvo africano en dicha estación de fondo regional, y por tanto en la zona que representa, será de $41-10=31 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En este caso la superación registrada en la estación de fondo urbano se atribuye a fuentes naturales ($60-31=29 \mu\text{g}/\text{m}^3 < 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pero no la registrada en la estación de tráfico ($100-31=69 \mu\text{g}/\text{m}^3 > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

En el presente trabajo y durante los 5 años de mediciones considerados se han producido 114 episodios de eventos naturales (en 2006, 21 episodios, en 2007, 29 episodios, en 2008, 23 episodios, en 2009, 22 episodios y en 2010, 19 episodios) (datos validados por la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana) y hemos seguido el procedimiento descrito anteriormente para las comprobaciones del grado de cumplimiento de la normativa en cuanto a las superaciones de PM_{10} .

2.1.7 Efectos de los aerosoles

2.1.7.1 Influencia de las partículas sobre la salud

Las partículas atmosféricas presentan un elevado riesgo para la salud. Su penetración en el cuerpo humano se produce a través del sistema respiratorio y sus efectos inmediatos afectan al mismo. El aparato respiratorio puede dividirse en dos zonas, la superior que está compuesta por fosas nasales, faringe y tráquea y la inferior que está formada por bronquios, pulmones y bronquiolos. Los bronquiolos terminan en los alvéolos pulmonares que es donde se produce el intercambio entre el aire inspirado y la sangre.

Las partículas PM_{10} son las partículas inhalables y por ello son las que presentan un gran interés a causa de sus efectos nocivos y a la dificultad de eliminación que presentan al depositarse en el tracto respiratorio.

Las partículas menores de $10\ \mu m$ se pueden subdividir en:

-La fracción comprendida entre $2,5\ \mu m$ y $10\ \mu m$ se conoce como fracción torácica. Estas partículas logran penetrar hasta los bronquios provocando irritaciones.

-La fracción menor de $2,5\ \mu m$ es conocida como la fracción respirable o alveolar, ya que puede introducirse en los pulmones y sus efectos son más perjudiciales que los de las partículas torácicas.

-Las partículas ultrafinas (fracción menor de $0,1\ \mu m$) pueden llegar a pasar al torrente circulatorio y acarrear graves problemas de salud. (Harrison et al., 2000; Morawska et al., 2005b).

En la figura 2-15 se incluye la representación gráfica de los convenios para las fracciones inhalable, torácica y respirable según tamaño de partículas (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, NTP-731).

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 (Zanobetti and Joel Schwartz, 2009). Los episodios de contaminación puntuales pueden

provocar efectos graves en personas con problemas pulmonares o cardíacos preexistentes. También es importante el efecto que la contaminación puede causar a largo plazo en personas sanas (Crosignani et al., 2002; Pope et al., 2002).

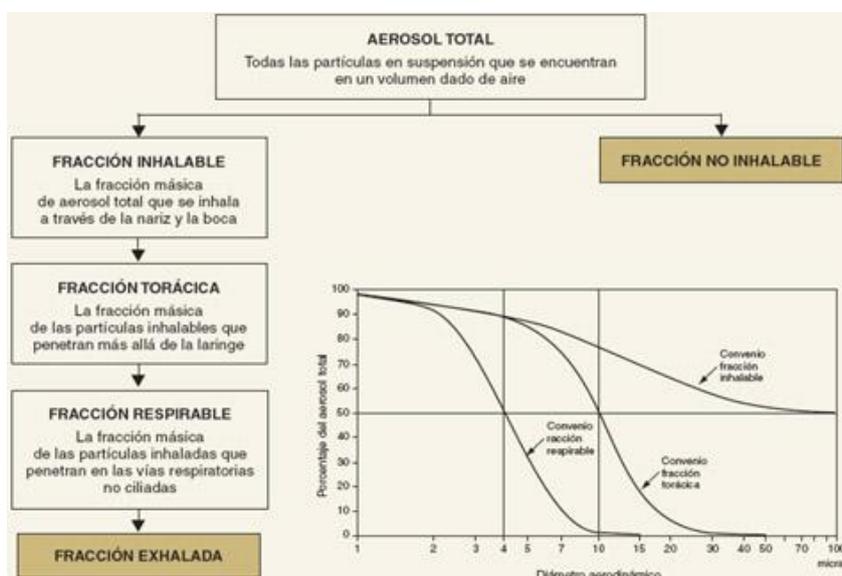


Figura 2-15 Representación gráfica de los convenios para fracción inhalable, torácica y respirable según tamaño de las partículas (Norma UNE-EN 481)

Una larga serie de trabajos ha puesto de manifiesto la relación entre contaminación atmosférica y diferentes indicadores de salud, incluso con valores de contaminación considerados moderados o bajos. Los estudios llevados a cabo en numerosas ciudades como las incluidas en el proyecto APHEA en Europa, en el estudio NMMAPS en Estados Unidos y en otras partes del mundo han concluido que la contaminación atmosférica representa un grave riesgo para la salud de la población. En España los resultados de estudios realizados en ciudades como Madrid, Barcelona, Valencia y el conjunto de las ciudades participantes en el proyecto EMECAM (Ballester et al., 1999), indican de igual modo la relación existente entre contaminación atmosférica y salud (Ballester et al., 2002).

Diversos estudios han relacionado el aumento de la mortalidad con la contaminación según tamaños de partículas (Zanobetti et al., 2003; Laden et al., 2006; Samoli et al., 2008; Perez et al., 2009; Pope et al., 2009). En la tabla 2-5 (ExternE, 2005) se incluyen los porcentajes de variación en Europa del número de muertes al incrementarse $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ la concentración PM_{10} (Katsouyanni, 2001) alcanzándose un promedio de aumento de un 0,6 %.

Tabla 2-5 Variación de la mortalidad en Europa por incremento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10} (Katsouyanni, 2001-entre paréntesis 95% CI)

	% increase per 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Average, Europe	0.60% (0.40-0.80%)
City with low average NO_2	0.19% (0.00-0.41%)
City with high average NO_2	0.80% (0.67-0.93%)
Cold climate	0.29% (0.16-0.42%)
Warm climate	0.82% (0.69-0.96%)
City with low standardised mortality rate	0.80% (0.65-0.95%)
City with high standardised mortality rate	0.43% (0.24-0.62%)

En la tabla 2-6, (EEA report 08/10) se incluye la incidencia en el riesgo relativo que tiene el aumento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la concentración $\text{PM}_{2.5}$. El estudio está realizado considerando la población adulta con edad mayor de 30 años. El riesgo relativo de mortalidad aumenta apreciablemente (1,08 en enfermedades cardiopulmonares, 1,13 en cáncer de pulmón y 1,06 en mortalidad total) con el aumento de la concentración $\text{PM}_{2.5}$.

Tabla 2-6 Incidencia en riesgo relativo de mortalidad por incremento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$ (EEA report 08/10).

Health outcome (*)	Relative risk per 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (95 % CL)
$\text{PM}_{2.5}$, Mortality from cardiopulmonary disease, adults > 30 year	1.08 (1.02–1.14)
$\text{PM}_{2.5}$, Mortality for lung cancer, adults > 30 year	1.13 (1.04–1.22)
$\text{PM}_{2.5}$, Total mortality, adults > 30 year;	1.06 (1.02–1.10)
Ozone, Total mortality, adults > 30 year	1.003 (1.001–1.004)

Note: (*) In all cases baseline incidences have been estimated excluding violent deaths.

Source: Pope et al., 2002; WHO, 2006.

En el anexo 2 se incluyen 3 tablas (EPA-2009) con una relación de investigaciones realizadas y sus resultados en cuanto a la incidencia en el riesgo relativo que tiene un aumento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en $\text{PM}_{2.5}$ a corto y a largo plazo y las fracciones $\text{PM}_{10-2.5}$ a corto plazo en diferentes enfermedades cardíacas y respiratorias y con diferentes concentraciones. En prácticamente todos los casos se documentan aumentos del riesgo relativo que es mayor cuanto más pequeñas son las partículas.

En los problemas de salud que presenta la existencia de partículas en la atmósfera es determinante el tamaño de las mismas como se ha indicado, pero también es un factor fundamental su composición química. Las concentraciones de elementos tales como metales tóxicos (plomo, arsénico, mercurio, cadmio y otros) aunque sea en proporciones mínimas pueden provocar graves

efectos, así mismo la absorción de gases en las partículas puede provocar también efectos irritantes tras penetrar en los bronquios (Harrison et al., 2000; Moreno et al., 2006b; Viana et al., 2008b).

2.1.7.2 Influencia de las partículas en el cambio climático

Las partículas pueden afectar a la temperatura atmosférica por su capacidad de absorber o emitir radiación, alterar la cubierta nebulosa y servir de medio para reacciones químicas (Harrison et al.-2001).

La importancia de un factor que puede afectar al cambio climático se evalúa en función de su forzamiento radiativo. El forzamiento radiativo es una medida de cómo varía el balance energético atmósfera-tierra cuando varían factores que pueden alterar el clima. Se utiliza el término radiativo porque estos factores modifican el balance entre la radiación solar entrante y la radiación infrarroja saliente dentro de la atmósfera. Se mide en vatios por metro cuadrado. Un valor positivo significaría un calentamiento y un valor negativo derivaría en un enfriamiento del sistema.

El aerosol atmosférico afecta al balance radiativo de la atmósfera y por consiguiente al clima global terrestre. Presenta un forzamiento radiativo directo al dispersar o absorber las radiaciones solares y un forzamiento radiativo indirecto al provocar cambios en los mecanismos de formación, evolución y comportamiento de las masas nubosas (figura 2-16).

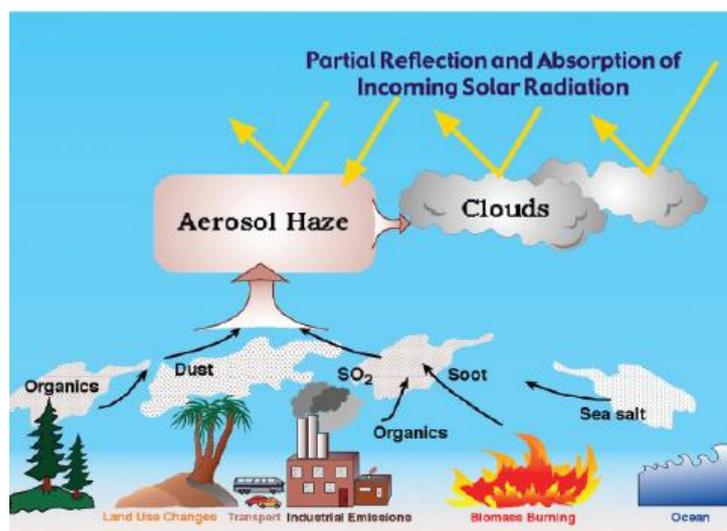
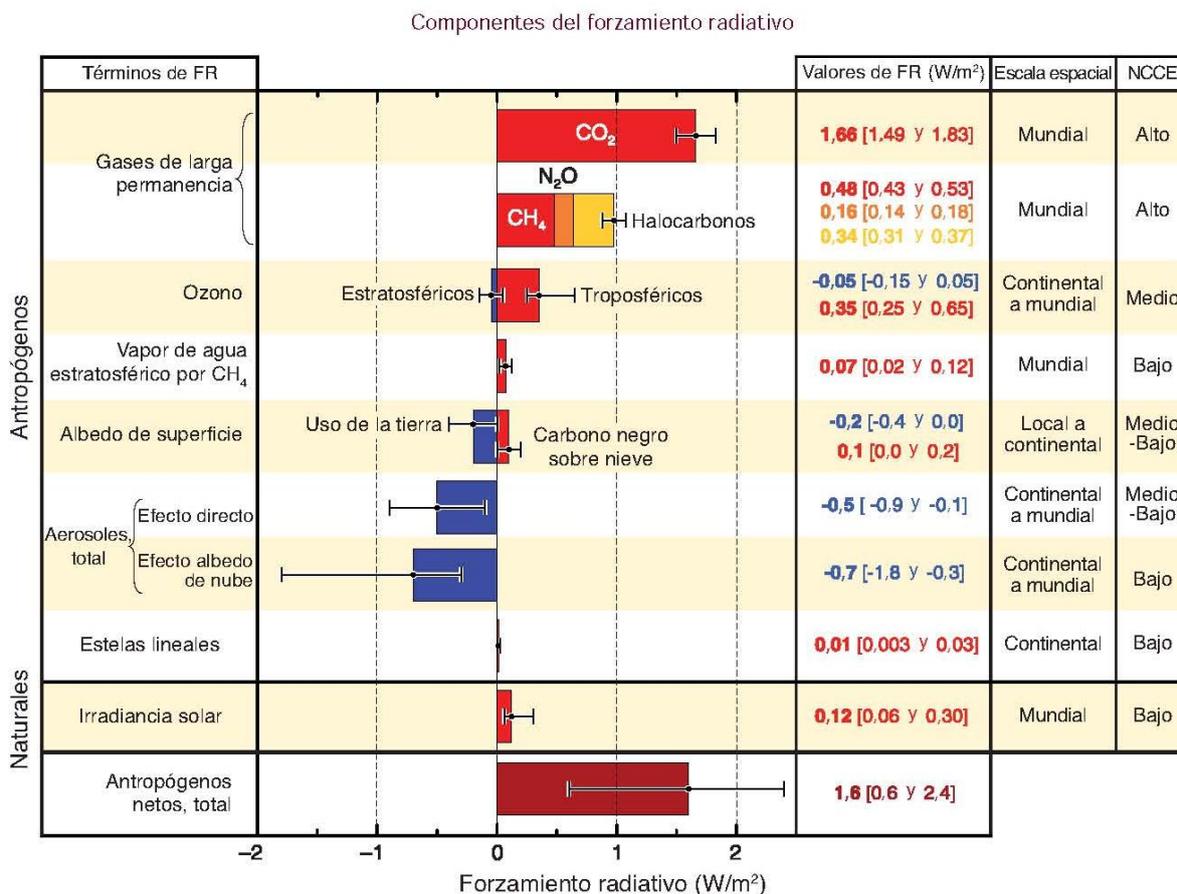


Figura 2-16 Forzamiento radiativo producido por el aerosol atmosférico (CCSP, 2009)

Originalmente se asumía que el efecto neto radiativo del polvo produciría enfriamiento de la superficie del suelo y calentamiento de los estratos superiores a las capas de polvo (Carlson and Benjamin, 1980). En realidad el polvo puede causar enfriamiento o calentamiento de la superficie del suelo dependiendo de las características de las partículas, concentración, distribución de tamaños, y variables externas como albedo y la temperatura de los estratos inferiores de la superficie de la tierra (Harrison et al., 2001).

Tabla 2-7 Promedio anual del forzamiento radiativo (W/m²) en 2005 respecto de 1750 para diferentes agentes y mecanismos, extensión geográfica típica (escala espacial) del forzamiento y nivel de conocimiento científico (NCCE) evaluado (IPCC, 2007)



Las contribuciones antropógenas a los aerosoles (principalmente sulfatos, carbono orgánico, carbono negro, nitratos y polvo) producen conjuntamente un efecto de enfriamiento, con un forzamiento radiativo directo total de -0,5 [entre -0,9 y -0,1] W/m² y un forzamiento indirecto por

albedo de nubes de $-0,7$ [entre $-1,8$ y $-0,3$] W/m^2 (tabla 2-7). Los aerosoles influyen también en la precipitación (IPCC, 2007). Aunque se está investigando acerca de todos estos fenómenos y se está avanzando gracias a la mejora de los métodos de medición y a la información proporcionada por satélites, todavía es importante la incertidumbre acerca del papel de los aerosoles en el forzamiento radiativo (Haywood et al., 2000; Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change- IPCC, 2007).

Además del efecto radiativo de las partículas (efectos de reflexión, dispersión y absorción de la radiación solar) también interfieren en el clima al actuar en la formación de nubes, ya que las gotas de las mismas se forman principalmente sobre pequeñas partículas higroscópicas que facilitan la condensación de vapor de agua sobre su superficie (núcleos de condensación). Por ello afectan a la distribución de tamaños de las gotas y tiempo de vida de las nubes y por tanto al albedo planetario (Harrison et al., 2001; Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change- IPCC, 2007).

2.1.7.3 Influencia de las partículas en la visibilidad

La visibilidad puede definirse como la distancia mayor en una dirección determinada a la que es posible ver e identificar un objeto oscuro durante el día utilizando únicamente el ojo humano.

La degradación de la visibilidad es un problema importante producido por la contaminación atmosférica especialmente en las grandes ciudades. Se considera como un indicador visual de la calidad del aire en las mismas. La presencia de partículas y de gases contaminantes como el NO_2 , NH_3 , SO_4^- o partículas carbonosas producen un efecto de absorción y dispersión (*scattering*) provocando una disminución de la luz transmitida.

La influencia de los aerosoles en la visibilidad ha sido objeto de numerosos estudios, especialmente en los últimos años, para estimar el grado de visibilidad de zonas afectadas por altas concentraciones de partículas y elaborar estrategias de mejora (Tao et al., 2009; Sabbah, 2010; Zhang et al., 2010). En episodios importantes de contaminación la visibilidad puede reducirse hasta niveles que imposibiliten el tránsito aéreo y afectar gravemente a otras actividades. Como ejemplo

en el trabajo de Zhang (Zhang et al., 2010) se estudia la mejora de la visibilidad del aire en Pekín con objeto de los juegos olímpicos de 2008.

2.1.7.4 Influencia de las partículas sobre los materiales

El depósito de partículas y en consecuencia la interacción de los contaminantes con los materiales de las edificaciones, construcciones del patrimonio cultural u obras de arte puede afectar negativamente a su conservación. Los daños pueden deberse tanto a los depósitos de partículas, que provocan una sobrecarga en las estructuras y un aumento de los costes de mantenimiento como a daños de tipo químico cuando las partículas son corrosivas o transportan elementos corrosivos (Esbert et al., 2001; Jordan et al., 2009).

2.1.7.5 Influencia de las partículas sobre la vegetación

Las plantas muestran una especial sensibilidad a la mayor parte de los contaminantes del aire, y sufren daños significativos a concentraciones mucho más bajas que las necesarias para causar efectos perjudiciales sobre la salud humana y animal.

Los daños producidos en la vegetación fueron uno de los primeros síntomas de los efectos negativos de la contaminación atmosférica. Inicialmente se observaron los efectos producidos en los alrededores de grandes núcleos industriales, principalmente en industrias que emitían gran cantidad de SO₂ y metales pesados como pueden ser las centrales térmicas y las fundiciones.

Entre los contaminantes reconocidos como dañinos para la vegetación pueden destacarse el SO₂, ozono, fluoruros, PAN (nitroperóxidos de acilo) etc. y desde hace algunos años, dado su enorme impacto sobre los bosques, la deposición ácida.

El SO_2 es el que tiene mayor importancia debido a la gran toxicidad que tiene para la vegetación. Los daños agudos se producen por exposiciones cortas de las plantas a altas concentraciones de SO_2 . Estos daños se caracterizan por la aparición de necrosis de color rojizo o anaranjado. La exposición a menores concentraciones durante largos periodos de tiempo da lugar a lesiones crónicas en la vegetación. Se manifiestan por el tono amarillento que van tomando las hojas causadas por dificultades en el mecanismo sintetizador de la clorofila. En las plantas dañadas se detectan cantidades altas de sulfato.

Las brumas de ácido sulfúrico, causadas por la presencia en el aire de los óxidos de azufre, producen daños en las hojas, caracterizados por la aparición de manchas producidas por las gotas de ácido depositadas sobre las hojas humedecidas por el rocío o la niebla. Concentraciones relativamente bajas de SO_2 pueden causar daños importantes en la vegetación sensible, como consecuencia de la acción sinérgica de este contaminante con el ozono y los óxidos de nitrógeno, aunque estos se presenten en bajas concentraciones en el aire.

El flúor y sus derivados son contaminantes del aire que se caracterizan por ser tóxicos en general para las plantas a muy pequeñas concentraciones.

Entre los óxidos de nitrógeno solo el NO_2 es tóxico para las plantas, a pequeñas concentraciones y largo tiempo de exposición. Los daños se manifiestan por la aparición de necrosis y clorosis de color negro o marrón rojizo en las hojas. Los sinergismos de NO_2 y SO_2 provocan a bajas concentraciones alteraciones en la vegetación. Este hecho se ha observado en las zonas urbanas.

La contaminación atmosférica fotoquímica produce daños en la vegetación a concentraciones que ya se están alcanzando en algunas ciudades. El ozono y el PAN son los principales causantes de estos daños. Las lesiones producidas por el ozono se manifiestan como manchas blancas o punteados claros sobre el haz de las hojas. Los daños producidos por los PAN se presentan como graves lesiones foliares caracterizadas por una tintura plateada o vidriosa en el envés de la hoja, así como por un ataque general en las hojas jóvenes.

En cuanto a las partículas su depósito puede producir efectos negativos sobre la vegetación y la superficie terrestre. La combinación de partículas con agua de lluvia o nieblas puede formar una costra sobre las hojas de las plantas que impidan el proceso de fotosíntesis y el crecimiento normal de las mismas. Además del efecto de la costra sobre la vegetación, las partículas pueden contener elementos o compuestos químicos nocivos y ser absorbidos por las plantas (Grantz, D.A. et al., 2003).

Todos estos daños sobre la vegetación pueden provocar también importantes pérdidas económicas por la merma de cultivos.

2.1.7.6 Costes externos

Un coste externo se produce cuando las actividades económicas o sociales de un grupo de personas tienen impacto sobre otro grupo. Por ejemplo una instalación industrial que genere emisiones que causen daños a la salud humana, a los cultivos, a los materiales de los edificios etc. da lugar a costes externos.

Como un principio de bienestar social deberían seguirse políticas que asegurasen que para el cálculo del coste total de una actividad se consideraran todos los costes, incluyendo los costes externos causados.

La estimación de la cuantía de los costes externos es complicada ya que cada uno de los impactos producidos por la actividad contaminante tiene diferentes unidades o medios de medición. El primer paso a realizar sería medir los daños causados, posteriormente transformar estos daños en unidades monetarias y finalmente ver la manera de considerar estos daños en el conjunto de la economía y los intereses generales de productores y consumidores.

En términos de costes los mayores valores corresponden a los efectos sobre la salud. En este caso la valoración económica es relativamente sencilla. En otro tipo de daños como los de acidificación y eutrofización o calentamiento global su valoración es más difícil.

El cálculo de los costes externos es útil para el estudio del establecimiento de nuevas industrias y su localización, para la toma de decisiones en cuanto a la tecnología a implantar o en cuanto al consumo de unas materias primas u otras (Diakoulakis et al., 2007)

Un importante campo de aplicación del análisis de los costes externos es para el análisis del coste-beneficio de las inversiones a realizar para la disminución de la contaminación. Estas inversiones provocan un coste adicional para las industrias y los consumidores. El beneficio obtenido por estas inversiones puede evaluarse por la disminución que suponen en los costes externos ya que al disminuir la contaminación se reducen los costes asociados. Para el cálculo de la rentabilidad habría que establecer 2 escenarios, uno sin las inversiones para la disminución de la contaminación y otro con ellas. La diferencia entre los costes externos calculados en cada uno de los escenarios nos representará los beneficios obtenidos. Si esta cifra es superior a la de las inversiones necesarias se puede considerar rentable para el conjunto de la sociedad (Georgopoulou et al., 2007).

2.1.8 Concentración de partículas y valores límite

El Real Decreto 1073/2002 (transposición de la directiva europea 1999/30/CE), de 18 de Octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación al dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono establecía las siguientes definiciones en relación al tamaño de partículas:

-PM₁₀: 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 %.

-PM_{2,5}: 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 el citado Real Decreto se establecían los valores límite, márgenes de tolerancia y umbrales de alerta para las concentraciones en el aire ambiente de los contaminantes referidos.

Respecto a partículas se establecían los valores límite diarios y anuales para PM₁₀ (tabla 2-8)

ya que son las que permanecen en suspensión en la atmósfera y por tanto, las que presentan efectos más perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Se establecía también la necesidad de realizar medidas de PM_{2,5} debido a que se esperaba que en un futuro se establecieran 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 para la salud humana.

Esta normativa ha sido sustituida por el R.D. 102/2011, de 28 de Enero, transposición de la directiva europea 2008/50/CE, donde se modifican los valores límite para la concentración de partículas PM₁₀ (tabla 2-9) y se regulan nuevos contaminantes como es el caso de la concentración de partículas PM_{2,5} (tabla 2-10). Se fija un límite máximo para PM₁₀ de 40 µg/m³ no permitiendo superarse el valor de 50 µg/m³ en más de 35 ocasiones al año. Respecto a PM_{2,5} se fija un valor límite de 25 µg/m³ que irá disminuyendo hasta 20 µg/m³ el 1 de Enero del año 2020.

Tabla 2-8 Valores límite de partículas PM₁₀ que establecía el Real Decreto 1073/2002.

	PERIODO DE PROMEDIO	VALOR LÍMITE	MARGEN DE TOLERANCIA	FECHA DE CUMPLIMIENTO DEL VALOR LÍMITE
<i>Fase I</i> Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 µg/m ³ no podrá superarse en más de 35 ocasiones por año	15 µg/m ³ a la entrada en vigor del presente R. D., reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 5 µg/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 µg/m ³	4,8 µg/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 µg/m ³ , hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005	1 enero 2005
<i>Fase II*</i> Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 µg/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 I	1 enero 2010
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	20 µg/m ³	20 µg/m ³ el 1 de enero de 2005, reduciendo el 1 de enero de 2006 y posteriormente cada 12 meses 4 µg/m ³ , hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010	1 enero 2010

*Valores límites indicativos que deberán revisarse a la luz de una mayor información acerca de los efectos sobre la salud y el medio ambiente, la viabilidad técnica y la experiencia en la aplicación de los valores límite de la fase I en los Estados miembros de la Unión Europea.

Tabla 2-9 Valores límite de las partículas PM₁₀ en condiciones ambientales para la protección de la salud (R.D. 102/2011, de 28 de Enero)

	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
1. Valor límite diario.	24 horas.	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año.	50% (1).	En vigor desde el 1 de enero de 2005 (2).
2. Valor límite anual.	1 año civil.	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20% (1).	En vigor desde el 1 de enero de 2005 (2).

(1) Aplicable solo mientras esté en vigor la exención de cumplimiento de los valores límite concedida de acuerdo con el artículo 23.

(2) En las zonas en las que se haya concedido exención de cumplimiento, de acuerdo con el artículo 23, el 11 de junio de 2011.

Tabla 2-10 Valores objetivo y límite de las partículas PM_{2,5} en condiciones ambientales para la protección de la salud (R.D. 102/2011, de 28 de Enero)

	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor objetivo anual.	1 año civil.	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	En vigor desde el 1 de enero de 2010.
Valor límite anual (fase I).	1 año civil.	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2008; 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2009 y 2010; 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2011; 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2012; 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2013 y 2014	1 de enero de 2015.
Valor límite anual (fase II)(1)	1 año civil	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	1 de enero de 2020

(1) Valor límite indicativo que deberá ratificarse como valor límite en 2013 a la luz de una mayor información acerca de los efectos sobre la salud y el medio ambiente, la viabilidad técnica y la experiencia obtenida con el valor objetivo en los Estados Miembros de la Unión Europea.

Respecto a la concentración de plomo el R.D. 1073/2002 fijaba un valor límite de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta normativa ha sido igualmente modificada mediante el R.D.102/2011 donde se sigue fijando un valor límite de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el plomo (tabla 2-11).

En relación a las concentraciones de los metales pesados arsénico, cadmio y níquel el R.D. 812/2007, de 22 de Junio, fijaba unos valores objetivo de $6 \text{ ng}/\text{m}^3$, $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ y $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ respectivamente. Esta normativa igualmente ha sido sustituida por el R.D.102/2011, de 28 de

Enero, donde se establecen los mismos valores objetivo marcándose como fecha de cumplimiento el 1 de Enero de 2013 (tabla 2-12).

Tabla 2-11 Valor límite del plomo en condiciones ambientales para la protección de la salud (R.D. 102/2011, de 28 de Enero)

	Periodo de promedio	Valor límite	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite anual	1 año civil.	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	En vigor desde el 1 de enero de 2005, en general. En las inmediaciones de fuentes industriales específicas, situadas en lugares contaminados a lo largo de decenios de actividad industrial, el 1 de enero de 2010.

Tabla 2-12 Valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel en condiciones ambientales (R.D.102/2011, de 28 de Enero)

Contaminante	Valor objetivo (1)	Fecha de cumplimiento
Arsénico (As).	6 ng/m^3	1 de enero de 2013
Cadmio (Cd).	5 ng/m^3	1 de enero de 2013
Níquel (Ni).	20 ng/m^3	1 de enero de 2013

(1) Niveles en aire ambiente en la fracción PM_{10} como promedio durante un año natural

2.2 Zona objeto de estudio y periodo considerado

2.2.1 Situación geográfica

La zona a que se refiere el presente trabajo es la correspondiente al *cluster* cerámico de Castellón. El *cluster* cerámico de Castellón es una zona de aproximadamente 300 km^2 , con más de 200 empresas vinculadas al sector cerámico (fritas, esmaltes, colorantes, azulejos, gres, porcelánico, canteras, atomizado, etc.). Allí se concentra el 94% de la producción española de cerámica plana y el 43% de la de la Unión Europea (Querol, M.A. et al., 2004) con una producción anual aproximada de 640.000.000 m^2 de baldosas cerámicas y 900.000 t de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos (Querol, X. et al, 2007a). Se extiende a lo largo del río Mijares y la cuenca del río Seco, desde la

costa al interior de la provincia de Castellón. En la figura 2-17 se incluye un mapa con su situación. Incluye la zona aluvial de Castellón de la Plana que está limitada al norte por la cadena montañosa del Desierto de Las Palmas (6-7 km desde la costa) y cuyo pico más alto es el monte Bartolo (780 m de altura). La rambla de la Viuda está localizada al norte de la Plana y tiene una dirección NE-SW flanqueada por la sierra Esparraguera y la sierra Galcerán. La cuenca del río Mijares con una dirección aproximada NW-SE converge en la primera cadena de montañas a unos 20 km desde la costa.



Figura 2-17 Mapa situación *cluster* cerámico de Castellón

La población total de esta zona se acerca a los 400.000 habitantes siendo las localidades más importantes en cuanto a población Castellón de la Plana (177.924 hab.) , Villarreal (50.626 hab.), Burriana (34.235 hab.), Onda (25.362 hab.), Almassora (23.891 hab.), Benicassim (17.870 hab.), Nules (13.318 hab.) y Alcora (11.068 hab.), según datos del censo del año 2008.

2.2.2 Situación geológica

El término municipal de Alcora es muy accidentado. Situada en la transición entre la zona llana costera de Castellón y las zonas montañosas interiores se destacan picos de más de 700 m de altura como el denominado Torremundo situado al oeste del término.

INTRODUCCION

La zona este de la comunidad valenciana, próxima al mar está constituida por rocas Cenozoicas formadas durante el Terciario y Cuaternario y son fundamentalmente de naturaleza terrígena (arenas y limos).

Geológicamente el municipio de Alcora se encuentra ubicado sobre un afloramiento diapírico del Triás. Está constituido por sedimentos como arcillas, margas y yesos.

Desde el punto de vista de la litología en la comunidad valenciana predominan las rocas carbonatadas, principalmente en materiales del Mesozoico y Cenozoico. Las principales manifestaciones corresponden al Cretácico inferior y a todo el Cretácico Superior, a la mayor parte de Jurásico y al Triásico medio (Muschelkalk). En la figura 2-18 puede observarse el esquema tectónico de la zona (mapa geológico de España-Alcora, 1974).

Dentro de las rocas carbonatadas predominan por su extensión las calizas, margas y dolomías, con diversas transiciones entre ellas. En segundo lugar abundan las rocas detríticas sueltas (arcillas, limos, arenas y gravas) o compactadas (arcilitas, limolitas, areniscas y conglomerados y brechas). La mayor parte se han formado en ambientes continentales, pero algunas son de origen marino. Las evaporitas (yesos y sales) aparecen en proporción muy inferior al de los grupos anteriores.

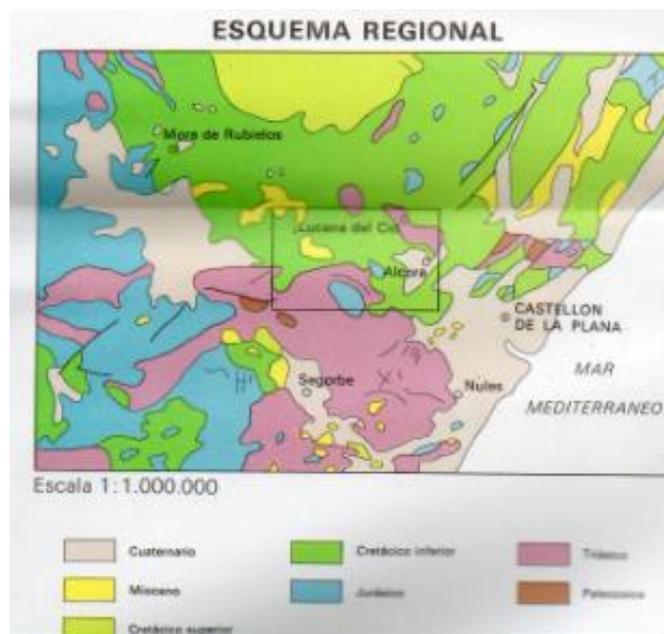


Figura 2-18 Esquema tectónico de la zona estudiada (mapa geológico de España, Alcora, 1974)

INTRODUCCION

En el municipio de Alcora existe un predominio de rocas carbonatadas, con intercalaciones detríticas, las primeras corresponden a manifestaciones del cretácico y las segundas del Neógeno (Terrasa Sales et al., 2011).

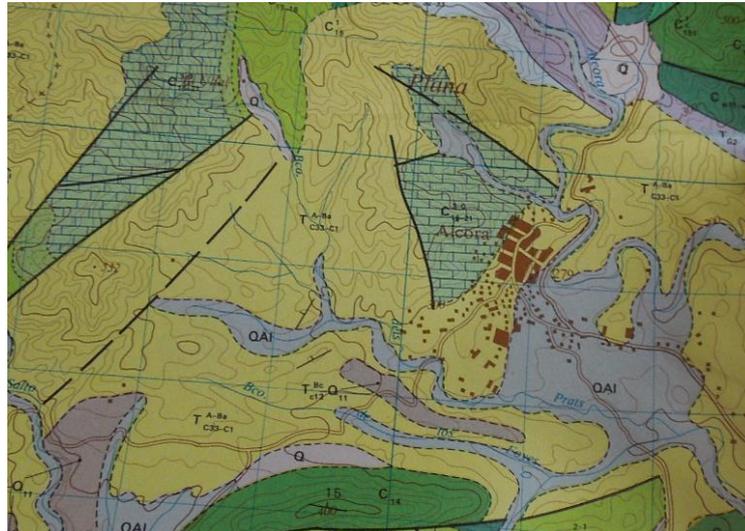


Figura 2-19 Mapa geológico término Alcora (Mapa geológico de España- Alcora, 1974)

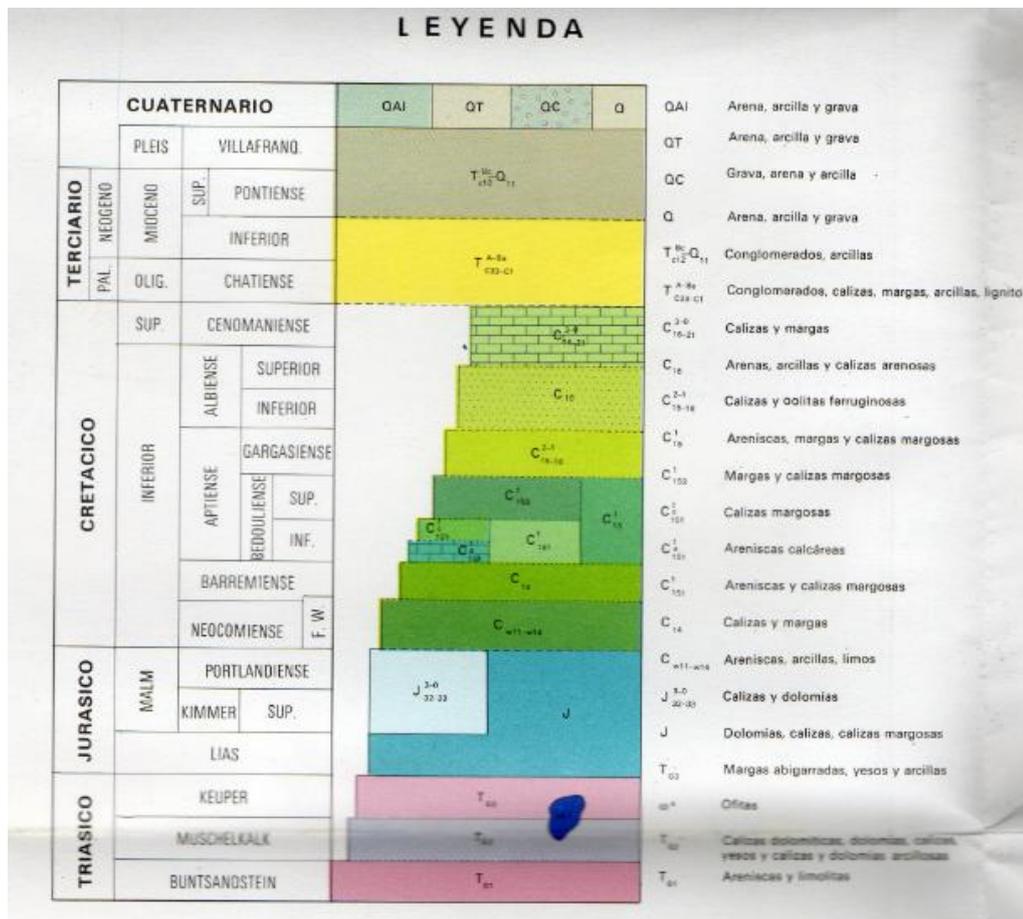


Figura 2-20 Leyenda del mapa geológico de Alcora (mapa geológico de España- Alcora, 1974)

En Alcora se encuentran numerosas explotaciones para la extracción de áridos y extracción de arcillas. Las arcillas extraídas, principalmente de color rojo, son utilizadas para la fabricación de ladrillos y tejas, pavimentos y revestimientos cerámicos y cemento.

La gran magnitud y potencia de los afloramientos del triásico hizo que éste se convirtiera en un factor de localización para la industria cerámica que ahora podemos encontrar en Alcora. En el término municipal hay 9 autorizaciones de explotación de canteras (Terrasa Sales et al., 2011).

En las figuras 2-19 y 2-20 extraídas del mapa geológico de España se observan los afloramientos estratigráficos y tipos de materiales existentes en la zona y su identificación.

Estratigrafía de la zona

-Triásico

Los materiales del Muschelkalk se encuentran ampliamente representados en la zona con calizas dolomíticas, margas, arcillas y yesos.

-Jurásico

Se constata la presencia de diferentes pisos del Jurásico en puntos de relativa proximidad geográfica. El Lías inferior está representado por dolomías y carniolas. El Lías medio y superior presenta una litología de calizas margosas y margas.

-Cretácico

Es de destacar los afloramientos de la capa cenomaniense del cretácico superior constituido principalmente por calizas y margas.

-Terciario

Se trata de una formación enteramente continental, en la que se diferencian 2 tramos, el más bajo correspondería a un Chatiense-Mioceno inferior, mayoritariamente observado en el término de Alcora y el más alto a un Pontiense-cuaternario antiguo observado en la zona sur del término.

El Chatiense-mioceno inferior lo constituyen unos conglomerados poligénicos, fundamentalmente calizas. El Pontiense-cuaternario alterna conglomerados, areniscas y arcillas de colores ocres a rosados.

-Cuaternario

Arcillas, arenas y gravas depositados en terrazas, aluviones o en laderas (mapa geológico de España-Alcora, 1974).

2.2.3 Localización del muestreo y periodo considerado

Los puntos de muestreo utilizados están situados en la localidad de Alcora, que es un municipio de alrededor de 11.000 habitantes perteneciente a la comarca de Alcalatén, situado en la Sierra de Alcora y junto al río de su mismo nombre. El término municipal tiene una extensión de 94,9 km² y es limítrofe con los términos de Castellón de la Plana, Onda, Borriol, Ribesalbes, Fanzara, Lucena del Cid, Figueroles, Costur y San Juan de Moró. En la figura 2-21 se puede observar la situación del municipio, cuyas coordenadas geográficas son: 40° 4'33" N - 0° 12' 47" W- 279 m.



Figura 2-21 Plano de situación y coordenadas geográficas de Alcora

Se han situado captadores de partículas en los dos puntos reflejados en la figura 2-22, uno de carácter industrial (PM₁₀) junto al polideportivo de Alcora (cercano a carretera e industrias) y otro que se puede considerar como estación de muestreo de fondo urbano (PM₁₀ y PM_{2,5}) situado en el centro de la población (en la azotea del edificio del hogar del jubilado) frente al ayuntamiento. Además de los captadores de partículas se dispone de una estación meteorológica situada en este último punto.



Figura 2-22 Localización captadores de partículas (estación urbana e industrial) (en rojo en el gráfico)

Tabla 2-13 Localidades y coordenadas geográficas de las estaciones de medición de la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana

Población	código	longitud	latitud	altura (m)
Almassora CP-Ochando	12009007	0° 03' 23" Oeste	39° 56' 43" Norte	27
Benicassim	12028001	0° 04' 22" Este	40° 03' 44" Norte	50
Burriana	12032001	0° 03' 54" Oeste	39° 53' 32" Norte	37
Burriana-Residencia	12032005	0° 05' 23" Oeste	39° 53' 41" Norte	20
Castelló-Penyeta	12040008	0° 03' 26" Oeste	40° 00' 41" Norte	106
Castelló-ermita	12040009	0° 02' 10" Oeste	39° 57' 33" Norte	44
Castelló-Grau	12040010	0° 00' 37" Este	39° 58' 55" Norte	10
Castelló-Patronat Sports	12040015	0° 01' 35" Oeste	39° 59' 19" Norte	18
Castelló-ITC	12040016	0° 03' 54" Oeste	39° 59' 45" Norte	30
Cirat	12046001	0° 28' 06" Oeste	40° 03' 15" Norte	466
Pobla de Benifassá	12093004	0° 05' 05" Este	40° 41' 30" Norte	1200
Vall de Uxó	12126003	0° 14' 40" Oeste	39° 49' 25" Norte	250
Alcora-PM	12005004	0° 12' 43" Oeste	40° 04' 07" Norte	175
Alcora	12005005	0° 12' 25" Oeste	40° 04' 05" Norte	160
Morella	12080007	0° 05' 33" Oeste	40° 38' 14" Norte	1153
Onda	12084003	0° 15' 00" Oeste	39° 57' 46" Norte	163
Sant Jordi	12099001	0° 22' 22" Este	40° 33' 17" Norte	181
Torre Endoménech	12120001	0° 04' 44" Este	40° 16' 10" Norte	259
Vall d'Alba	12124001	0° 02' 04" Oeste	40° 10' 30" Norte	305
Vallibona	12127002	0° 00' 34" Este	40° 35' 05" Norte	1235
Villareal	12135004	0° 06' 21" Oeste	39° 56' 30" Norte	60
Villafranca del Cid	12129001	0° 14' 57" Oeste	40° 25' 01" Norte	1125
Viver	12140002	0° 36' 12" Oeste	39° 55' 50" Norte	616
Zorita del Maestrazgo	12141002	0° 10' 10" Oeste	40° 44' 06" Norte	619



Figura 2-23 Localidades con estaciones de medición pertenecientes a la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana

Además de estos puntos de muestreo se han utilizado en diferentes fases de este trabajo los datos facilitados por la Conselleria de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda de la Generalitat Valenciana de las estaciones de muestreo que posee en diferentes localidades de Castellón, especialmente las pertenecientes al *clúster* cerámico². Las localidades de la provincia en que la Conselleria dispone de puntos de muestreo y sus coordenadas geográficas se incluyen en la tabla 2-13 y en la figura 2-23.

El período de muestreo considerado en este estudio corresponde a las mediciones realizadas durante 5 años y es el comprendido entre el 1 de Enero de 2006 y el 31 de Diciembre de 2010.

² La metodología de muestreo utilizada por Conselleria para la medición de concentraciones en inmisión de partículas difiere de la utilizada en este trabajo por lo que los valores obtenidos en cada caso pueden diferir. Nosotros hemos utilizado método gravimétrico, que es el método de referencia, y Conselleria utiliza un método aproximado consistente en el conteo de partículas por difracción laser.

2.3 Meteorología y dispersión de contaminantes

2.3.1 Meteorología

2.3.1.1 Datos climáticos

La zona estudiada presenta un clima mediterráneo típico, una variedad del clima subtropical que se caracteriza por inviernos templados debido a la característica suavizadora de la temperatura producida por el mar y veranos largos, secos y calurosos, con máximas en torno a los 30 °C. Respecto a las precipitaciones se concentran en primavera y otoño, con riesgo de *gota fría* en esta última estación. En la figura 2-24 se incluyen los datos típicos promedio de Castellón. En las zonas interiores de la provincia las temperaturas son menores y las precipitaciones en invierno son frecuentemente en forma de nieve.

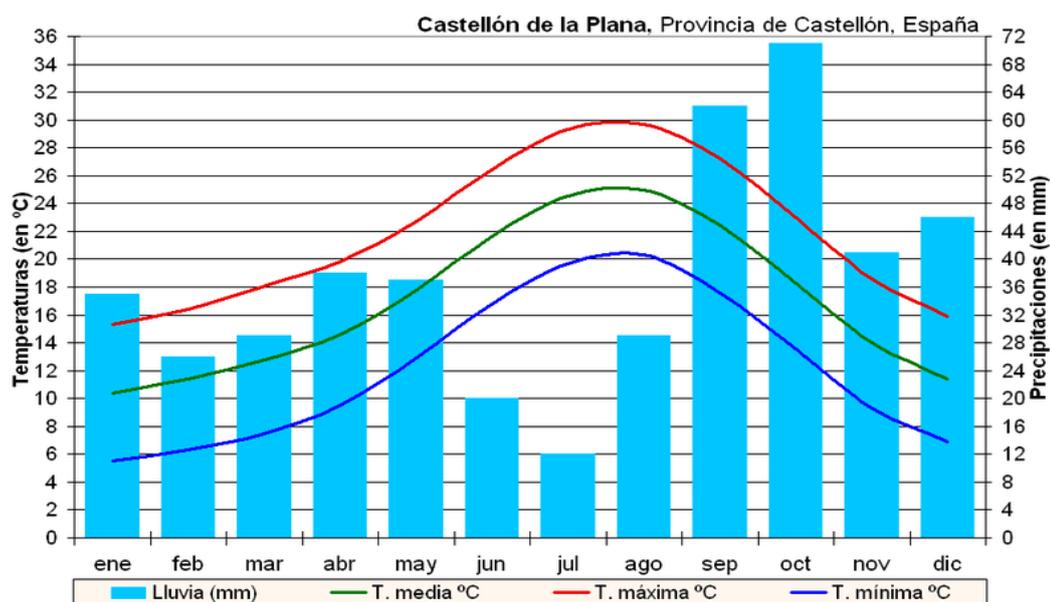


Figura 2-24 Clima de Castellón (periodo 1971-2000) (fuente: Agencia estatal de meteorología. Datos climatológicos)

2.3.1.2 Dinámica atmosférica en la zona estudiada

El análisis de la dispersión de los contaminantes en una zona costera como la de Castellón con una orografía bastante accidentada es bastante complicado debido a que deben considerarse los efectos de las brisas entre mar y tierra y también la existencia de vientos de ladera provocados por diferencias de temperatura y cuya dirección está determinada por la disposición de los valles cercanos a la costa que provocan recirculaciones de los contaminantes emitidos.

El proceso de recirculación indicado se podría resumir como se observa en la figura 2-25 (Millán Millán, 1993).

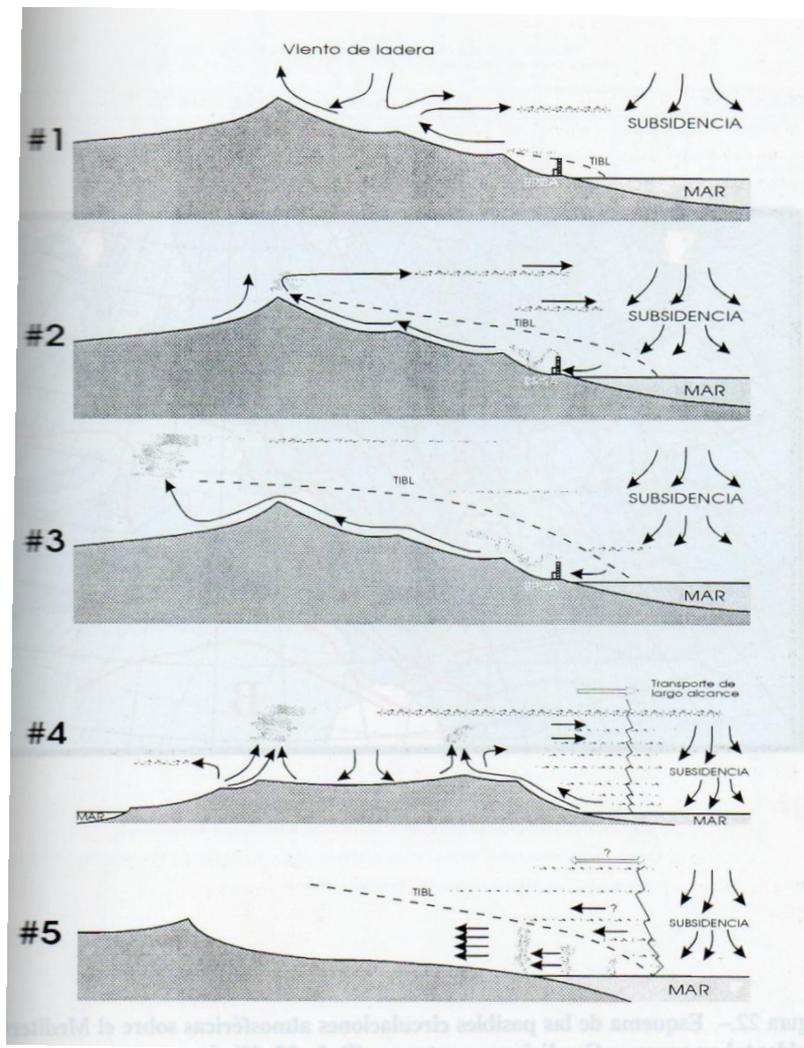


Figura 2-25 Mecanismos de formación de estratos atmosféricos contaminados y recirculación de contaminantes en zonas costeras (Millán M. Millán, 1993)

Durante el día las brisas del mar entran los contaminantes tierra adentro y los inyectan en altura al llegar a la zona de convergencia.(fig 2-25; #1,#2 y #3).

Una vez en los flujos de retorno de la brisa del mar los contaminantes son transportados hacia el mar (zona fría) donde se hunden, desarrollando inversiones de subsidencia débiles que separan los estratos que llegan a diferentes alturas y tiempos (figura 2-25; # 4).

Cuando estos ciclos se repiten durante varios días la atmósfera desarrolla una estructura multicapa sobre la zona de subsidencia.

Durante el día, y al mismo tiempo, los estratos más bajos procedentes de la acumulación de los días anteriores, son arrastrados hacia tierra como parte de la brisa del mar lo que mantiene la continuidad del flujo.

Cerca de la costa, sin embargo, existe un gradiente de temperaturas importante (de 3°C a 5°C en los primeros km del mar) que da lugar a la formación de una capa límite convectiva que mezcla los estratos conforme entran hacia tierra (figura 2-25; #5).

A través de este mecanismo algunos de los contaminantes emitidos en la zona costera durante un periodo de la brisa pueden retornar, aparentemente como originados en el mar, con la brisa de varios días más tarde.

Estudios meteorológicos como el realizado por Rosa Salvador y Millán M. Millán en 2003 (Salvador et al., 2003) en Almassora ponen de manifiesto la frecuencia e importancia de las brisas en la zona en todas las épocas del año y la influencia de la orografía en la dirección de los vientos y por tanto en la dinámica de los contaminantes.

En invierno prevalece en la zona un flujo atmosférico en dirección Noroeste. Este flujo es canalizado localmente por los valles (dirección NW-SE). De esta manera las emisiones industriales desde las plantas de producción cerámica son transportadas hacia las áreas costeras.

En verano prevalecen circulaciones locales inducidas y de meso-escala, así durante el día la

brisa del mar es canalizada a lo largo de los valles y hacia el interior hasta 60-80 km, mientras que durante la tarde y la noche se produce una brisa en sentido contrario. La brisa del mar favorece unas buenas condiciones de ventilación en los valles, pero dificulta la renovación de la masa de aire a escala regional debido a la recirculación favoreciendo la acumulación de contaminantes y la formación de contaminantes atmosféricos secundarios (Querol et al., 2007a).

En diversos estudios experimentales (Millán M. Millán, 2007) se pone de manifiesto que las circulaciones generadas en esta zona, a nivel de mesoescala, y favorecidas por fenómenos térmicos y orográficos pueden influir en el balance de contaminantes sobre toda el área mediterránea y sobre el territorio europeo.

2.3.2 Dispersión de contaminantes

El grado de calidad del aire en una zona determinada en su relación con la meteorología se ve afectado por varias circunstancias, en primer lugar por la capacidad de dilución de la contaminación local, en segundo lugar posibilitando en mayor o menor medida la formación de contaminantes secundarios y en tercer lugar favoreciendo la aportación de contaminantes desde zonas alejadas. La contaminación local, asociada a emisiones próximas, suele seguir pautas temporales marcadas por las actividades antropogénicas diarias mientras que la contaminación proveniente de zonas alejadas se encuentra en general muy mezclada presentando generalmente una mayor homogeneidad espacial y persistencia temporal.

Cuando los contaminantes son emitidos a la atmósfera se ven afectados por el campo de movimientos de la misma. Por un lado, el viento predominante en el momento de la emisión los transporta desde el punto de emisión en la dirección y sentido del viento, fenómeno que se conoce como advección de contaminantes. Por otro lado, por tener una capa límite turbulenta, la atmósfera produce una efectiva difusión conocida como difusión turbulenta. Esta difusión es tridimensional, homogénea en la horizontal y homogénea en la vertical. La combinación de la advección y la difusión se denomina dispersión atmosférica. Se genera entonces una nube contaminante a baja altura, con forma de penacho para las emisiones continuas y forma de *puffs* (soplidos) para emisiones muy cortas.

Otros fenómenos como el ascenso de los contaminantes debido a su flotabilidad respecto al aire del entorno, la limitación del movimiento y la difusión vertical debido a las inversiones térmicas, las reflexiones de los contaminantes en las superficies del suelo o en la capa de inversión térmica, la remoción de los contaminantes de la atmósfera por deposición seca y húmeda deben tenerse en cuenta a la hora de intentar modelar lo más acertadamente posible el complejo fenómeno de la dispersión en la atmósfera, o al menos ser considerados a la hora de evaluar los resultados obtenidos.

El modelado de los complejos procesos de dispersión atmosférica se puede realizar con distinto grado de profundidad dependiendo del fin para el que se llevan a cabo los estudios. El modelo basado en la *teoría gaussiana de la dispersión atmosférica estacionaria* es el de mayor aplicación para realizar evaluaciones. El modelo satisface la solución de la ecuación de transporte aplicada a la atmósfera en ciertas condiciones prefijadas, siendo algunas de las más importantes: velocidad y dirección del viento constante, condiciones de los parámetros que caracterizan las propiedades dispersivas de la atmósfera constantes y suelo uniforme y plano.

La denominación de gaussiano se debe a que la concentración presenta una distribución normal (o gaussiana) para los cortes verticales y horizontales perpendiculares a la dirección en que el penacho es transportado. En la figura 2-26 se observa un esquema que representa el modelado que produce la teoría gaussiana de pluma estacionaria.

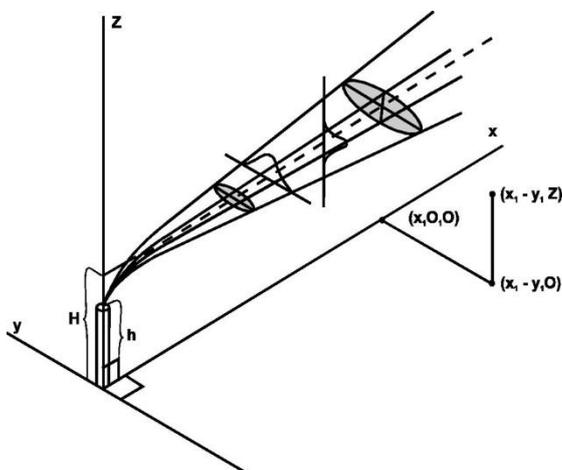


Figura 2-26 Esquema representativo del modelado que produce la teoría gaussiana de pluma estacionaria (Verdú, 2010)

A pesar de todas las aproximaciones y simplificaciones, el modelo gaussiano es físicamente consistente por ser una solución particular de la ecuación de transporte en la atmósfera. Además, está soportado por una extensa validación experimental lo que lo hace apropiado y adecuado para las evaluaciones de dispersión atmosférica.

Existe una gran variedad de modelos de aplicación en la evaluación de la dispersión atmosférica. Muchos de ellos son adaptaciones de la teoría gaussiana, fundamentalmente teniendo en cuenta la variación del viento espacio-temporal. Otros resuelven numéricamente la ecuación diferencial del transporte en la atmósfera. Es importante tener en cuenta que en la medida que un modelo se hace más detallado, en relación a la cantidad de fenómenos y situaciones que intenta modelar, los datos que requieren son cada vez más numerosos y precisos los que no son en general de fácil obtención.

La emisión de contaminantes puede hacerse con un cierto momento vertical (velocidad). Este momento se puede deber al empuje vertical debido a la diferencia de temperatura del gas emitido-atmósfera. Por otra parte, algunas instalaciones tienen ventiladores que imponen una velocidad vertical elevada a los gases con el objeto de alejar los contaminantes del suelo. Este momento vertical se va diluyendo por un proceso de mezcla con la atmósfera exterior que reduce e iguala la temperatura de los gases a la de la atmósfera. Dicho proceso de mezcla también intercambia la velocidad vertical de las emisiones con la de la atmósfera, reduciendo y anulando la diferencia (en general los movimientos verticales de la atmósfera suelen ser despreciables). Esta pérdida de momento vertical produce que la nube, luego de ser emitida, se horizontalice rápidamente una vez que alcanza lo que se denomina altura efectiva. Existen diversas fórmulas para el cálculo de la altura efectiva de la nube lo que permite la corrección de altura en las fórmulas usuales de dispersión atmosférica.

La nube contaminante se transporta en la dirección y sentidos principales del viento. El viento es en general muy variable en dirección e intensidad pero tiene valores medios suficientemente estables si se promedia durante algunos minutos (por convención se utilizan 10 minutos). Se desprecian de este modo las variaciones de alta frecuencia propias de la turbulencia. La persistencia de esos valores medios depende del sitio del emplazamiento. A pesar de esta cierta estabilidad en la

dirección promedio, por encima de la variabilidad turbulenta existe una variabilidad de unos 5°, 15° y hasta 30° que se observa si se mide el viento en promedios cada diez minutos y a lo largo de algunas horas. Esta variabilidad produce que la nube simule los meandros de un río, en forma variable, en su desplazamiento, lo que produce un incremento en el ancho efectivo de la nube. Esto debe ser considerado en los parámetros horizontales de dispersión que se utilicen.

La atmósfera se caracteriza por tener propiedades dispersivas debido a su movimiento turbulento en la capa límite cercana a la superficie del suelo en los primeros 1000 a 1500 metros de altura. El fenómeno de la turbulencia, lejos de estar matemáticamente definido, es un complejo fenómeno de difícil descripción. Su consecuencia directa es la variabilidad aleatoria de alta frecuencia en los parámetros atmosféricos tales como velocidad y dirección del viento, temperatura, presión, etc. En la figura 2-27 se presentan diversas situaciones que pueden ocurrir.

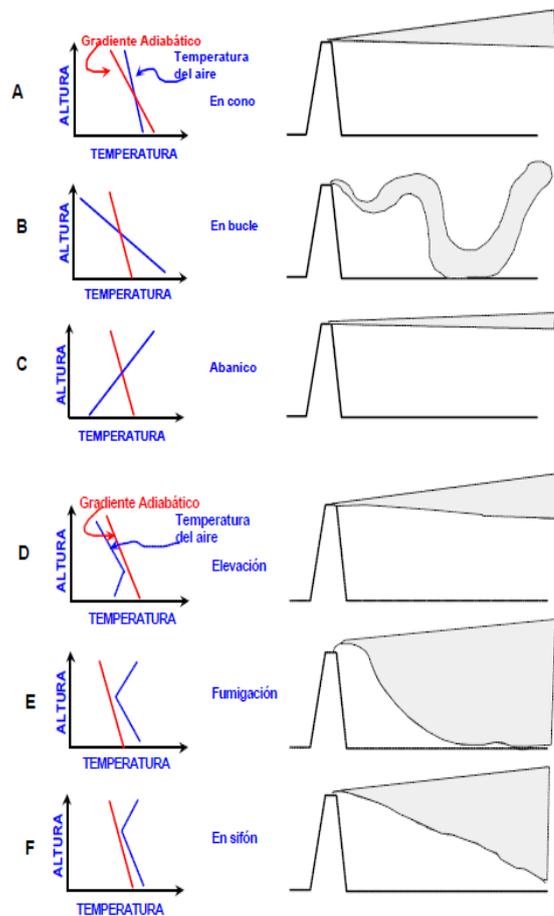


Figura 2-27 Situaciones posibles según parámetros atmosféricos-dispersión de contaminantes (Verdú,2010)

En la figura 2-27-A, aparece un gradiente superadiabático. En esas condiciones, una parcela de aire que suba y se expanda adiabáticamente, no se enfriará tan rápidamente como el aire que la rodea, llegando a estar cada vez más caliente y menos densa que la atmósfera de alrededor, con lo cual crecerá la fuerza que lo empuja hacia arriba. Análogamente, si la parcela baja, la compresión adiabática causada por el crecimiento de la presión, no es lo bastante intensa como para elevar su temperatura al nivel de la atmósfera que la rodea, con lo que la parcela estará cada vez más fría y densa que el aire que la rodea, y tenderá a bajar más rápidamente cada vez. Bajo estas condiciones se tiene una aceleración clara de todos los movimientos verticales en la atmósfera, y una inestabilidad que se manifiesta en un comportamiento del penacho realizando rizos, como en la figura 2-27-A.

Las figuras 2-27-B y 2-27-C, muestran condiciones atmosféricas progresivamente más estables, que surgen cuando el gradiente se hace subadiabático (o suave), o cuando se hace positivo, en cuyo caso se dice que hay una inversión. En estas condiciones se ven impedidos los movimientos verticales de una supuesta parcela de aire, por razonamiento inverso al realizado anteriormente. Al subir, la parcela de aire se hace cada vez más densa y más fría que el aire que la rodea, y al bajar, más caliente y menos densa, con lo cual, los movimientos verticales se ven decelerados.

Es normal que se presenten condiciones en las que el gradiente no es constante. Dos de tales situaciones se muestran en las figuras 2-27-D, 2-27-E y 2-27-F. En la figura 2-27-E, la inversión a baja altitud, provoca fumigación. Esta condición es la más severa desde el punto de vista de la concentración de contaminantes que se tendrá a nivel del suelo a cierta distancia de la fuente, que será muy alta incluso aunque la emisión tenga lugar a una altura considerable.

Típicamente, se presenta un ciclo diario en la evolución del gradiente de temperatura en la atmósfera. Es producido por el calor que absorbe la corteza terrestre, y que calienta las capas bajas de la atmósfera. Así durante el día, el gradiente tiende a ser superadiabático, debido al calentamiento del suelo, y por la noche, al enfriarse la superficie más rápidamente que la atmósfera, se originan condiciones de inversión. Su extensión depende de muchas otras condiciones locales. Por ejemplo, en días nublados y con bajas velocidades del viento, se tiende a incrementar la extensión de la zona de inversión. También son más persistentes las inversiones en invierno que en verano. Es por ello que usualmente se hace necesario recurrir a correlaciones experimentales para

predecir la probabilidad y duración de las condiciones de inversión en un lugar determinado.

En general como mecanismo de dispersión, la difusión molecular es muy poco eficiente. Por el contrario, la difusión turbulenta es altamente efectiva. Atmósferas muy turbulentas (muy inestables) serán muy dispersivas de los contaminantes mientras que atmósferas poco turbulentas (muy estables) serán poco dispersivas. Debido al escaso conocimiento teórico de la turbulencia, así como a la dificultad en la medición de sus consecuencias directas, la caracterización del estado turbulento, y por ende dispersivo, de la atmósfera, se hace algo complicado. La turbulencia atmosférica muestra dos orígenes: turbulencia de origen mecánico (poca amplitud en la variabilidad) y térmico (mayor amplitud). La turbulencia resultante es una combinación de las dos anteriores. En la teoría gaussiana la propiedad de la turbulencia de la atmósfera queda expresada en términos de parámetros de dispersión. Dichos parámetros son función de la distancia (o tiempo de viaje de la nube) y dependen de la condición turbulenta del momento de la emisión. Esa condición turbulenta está clasificada en categorías de estabilidad atmosférica y los coeficientes se tabulan para cada una de esas categorías. La determinación del tipo de categoría que está ocurriendo en la atmósfera se puede determinar con indicadores indirectos de la turbulencia, como puede ser el tipo de suelo, velocidad del viento y la cantidad de radiación incidente en el suelo.

El ajuste de los parámetros de dispersión horizontal (σ_y) y vertical (σ_z), se puede realizar por diversos métodos, de los cuales el más extendido es el de Pasquill-Gifford, que utiliza seis clases de estabilidad, desde la A o categoría "extremadamente inestable", a la F o categoría "estable", con difusión relativamente baja.

Para cada clase de estabilidad atmosférica los valores del coeficiente de dispersión horizontal (σ_y) y del coeficiente de dispersión vertical (σ_z) se determinan por ensayos experimentales, en terreno llano. Además del método de Pasquill para determinar la estabilidad atmosférica, se utilizan también otros métodos basados en el gradiente vertical de temperatura, en la fluctuación vertical y horizontal del viento, en su velocidad y otros (Verdú, 2010).

Los procesos básicos que producen la disminución de la concentración de los contaminantes atmosféricos además de su dispersión son la deposición seca y la húmeda.

2.4 Identificación de las fuentes de partículas. Modelos de receptor

La contaminación atmosférica por partículas está constituida por una mezcla de masas provenientes de diferentes fuentes (vehículos, industria, centrales productoras de energía, agricultura etc.). La identificación de estas fuentes es muy importante pues permite focalizar los esfuerzos en la dirección más conveniente para la disminución de la contaminación y por tanto de sus efectos negativos. El análisis de los datos de las partículas por medio de modelos receptores es una técnica bien establecida y ampliamente utilizada para la identificación de las fuentes (Hopke et al., 2006; Viana et al., 2008a).

El principio fundamental de los modelos de receptor de contaminantes es el de conservación de la masa. Un análisis del balance de masas puede utilizarse para identificar la aportación de cada fuente al aerosol atmosférico.

Se utilizan diferentes técnicas o modelos de receptor, métodos como el de análisis de los componentes principales (PCA) (ejemplo de aplicación en Viana et al., 2006), el de balance químico de masas (CMB) (ejemplo de aplicación en Pandolfi et al., 2008), el de factorización de matriz positiva (PMF) (ejemplo de aplicación en Chueinta et al., 2000 o el sistema informático multilineal (UNMIX) (ejemplo de aplicación en Hopke et al., 2006).

El modelo de análisis de componente independiente (ICA) es una solución particular al problema más amplio de la separación ciega de fuentes (BBS) que consiste en obtener las señales originales de un proceso a partir de una mezcla de dichas señales (ejemplo de aplicación en Hyvarinen et al., 2000).

Los modelos PCA y PMF son los más utilizados ya que requieren relativamente pocos datos cuantitativos de las fuentes de emisión. El balance químico de masas (CMB) requiere un conocimiento bastante exacto del número y la naturaleza de cada una de las fuentes contaminantes.

En nuestro trabajo hemos aplicado dos de los modelos indicados que se describen en el capítulo de metodología:

-Análisis de componentes principales (PCA), para identificar las fuentes de los contaminantes en Alcora y su grado de participación en la contaminación atmosférica (en el conjunto de elementos químicos considerados). Este modelo se ha aplicado a partir de los análisis químicos de las muestras recogidas en las estaciones de muestreo que la Universidad Jaime I de Castellón tiene instaladas en el centro urbano y en la zona industrial de Alcora.

-Análisis de componentes independientes (ICA) para evaluar las fuentes de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las diferentes zonas de la provincia de Castellón utilizando los datos horarios proporcionados por Conselleria de cada una de las estaciones de muestreo que posee.

2.5 Actividades potencialmente contaminantes en la zona estudiada

Las principales emisiones en esta zona son las partículas y metales pesados provenientes de la industria cerámica y de otras industrias asentadas en la zona costera (industria petroquímica, plantas químicas y una central térmica), también del tratamiento de basuras y residuos y del tráfico rodado.

2.5.1 Industria cerámica

2.5.1.1 Fabricación de baldosas cerámicas

El proceso de fabricación de baldosas cerámicas (figura 2-28) se desarrolla en una serie de fases sucesivas, que pueden resumirse del modo siguiente:

-Selección y preparación de las materias primas principalmente arcillas, caolines, silicatos, fritas y pigmentos. En la industria cerámica tradicional las materias primas se pueden utilizar generalmente tal como se extraen de la cantera o tras someterlas a un mínimo tratamiento. Su procedencia natural exige en la mayoría de casos una homogeneización previa que asegure la

continuidad de sus características. Esta homogeneización se consigue habitualmente mediante el proceso de atomizado.

-Molituración (vía seca o húmeda). El sistema más extendido es el de vía húmeda mediante molinos de bolas y posterior eliminación del agua por atomización. El proceso de atomización es un proceso de secado en el que el material pulverizado en finas gotas entra en contacto con aire caliente generando un producto sólido con bajo contenido de agua. Los gases de aire caliente provienen de quemadores de aire-gas natural o se aprovechan gases calientes de otros procesos como turbinas de cogeneración. El material resultante con humedades normalmente entre el 5,5-7% es almacenado en silos para su posterior prensado.

-Prensado para la conformación de las piezas utilizando prensas hidráulicas (o por extrusión en el caso de los pavimentos rústicos). El prensado por extrusión consiste en hacer pasar la columna de pasta en estado plástico a través de una matriz que conforma una pieza de sección constante.

-Secado. Las piezas cerámicas, una vez conformadas, se someten a una etapa de secado para reducir su contenido de humedad hasta niveles lo suficientemente bajos (0,2-0,5 %) para que las fases de cocción y, en su caso, esmaltado se desarrollen adecuadamente. El secado se realiza en secaderos horizontales o verticales. En su interior las piezas conformadas se ponen en contacto a contracorriente con gases calientes que provienen de quemadores aire-gas natural o de la chimenea de enfriamiento de horno.

-Esmaltado. En el caso de piezas esmaltadas se aplican una o varias capas de esmalte que cubren un espesor de 75-500 micras. Este tratamiento se utiliza para dar al producto cocido una serie de propiedades técnicas y estéticas como impermeabilidad, facilidad de limpieza, brillo, color, textura superficial y resistencia química y mecánica.

El esmaltado de las piezas cerámicas se realiza en continuo y los métodos de aplicación más usuales son en cortina, por pulverización, en seco o las decoraciones.

La serigrafía es la técnica mayoritariamente utilizada para la decoración de baldosas cerámicas, debido a su facilidad de aplicación en las líneas de esmaltado. Esta técnica se utiliza

tanto en monococción como en bicocción y tercer fuego, y consiste en la consecución de un determinado diseño que se reproduce por aplicación de una o varias pantallas superpuestas (telas tensadas de una luz de malla determinada). Estas pantallas presentan la totalidad de su superficie cerrada por un producto endurecedor, dejando libre de paso únicamente el dibujo que se va a reproducir. Al pasar sobre la pantalla un elemento que ejerce presión (rasqueta), se obliga a la pasta serigráfica a atravesarla, quedando la impresión sobre la pieza.

La cocción de los productos cerámicos es una de las etapas más importantes del proceso de fabricación, ya que de ella dependen gran parte de las características del producto cerámico: resistencia mecánica, estabilidad dimensional, resistencia a los agentes químicos, facilidad de limpieza, resistencia al fuego, etc. La operación de cocción consiste en someter a las piezas a un ciclo térmico, durante el cual tienen lugar una serie de reacciones en la pieza que provocan cambios en su microestructura y les confieren las propiedades finales deseadas. Se alcanzan temperaturas en el rango de 900°-1100°C.

Los materiales cerámicos pueden someterse a una, dos o más cocciones. Las baldosas no esmaltadas reciben una única cocción; en el caso de baldosas esmaltadas, pueden someterse a una cocción tras la aplicación del esmalte sobre las piezas crudas (proceso de monococción), o someterse a una primera cocción para obtener el soporte, al que se aplica el esmalte para someterlo luego a una segunda cocción (proceso de bicocción). En algunos materiales decorados se aplica una tercera cocción a menor temperatura.

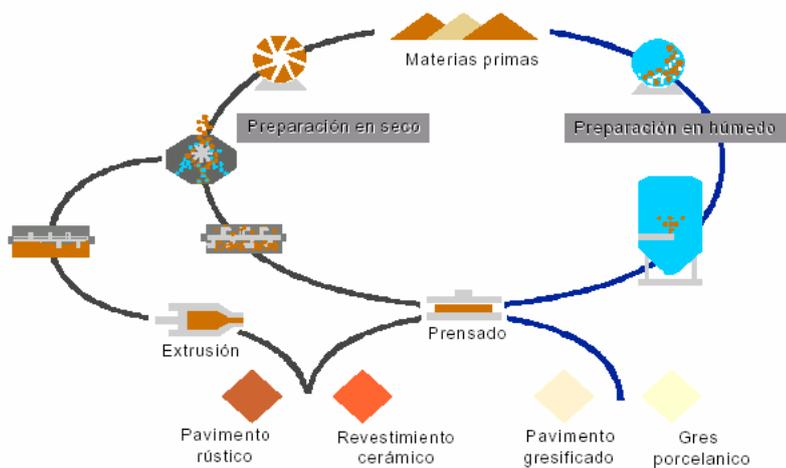


Figura 2-28 Esquema del proceso fabricación de baldosas

En ocasiones puede haber un secado adicional tras la etapa de esmaltado. Esta se lleva a cabo inmediatamente antes de introducir el material en el horno, con el fin de reducir el contenido en humedad de las piezas hasta niveles suficientemente bajos para que la etapa de cocción se desarrolle adecuadamente.

-Clasificación y almacenaje del producto. Por último con la etapa de clasificación y embalado finaliza el proceso de fabricación del producto cerámico.

La clasificación se realiza mediante sistemas automáticos con equipos mecánicos y visión superficial de las piezas. El resultado es un producto controlado en cuanto a su regularidad dimensional, aspecto superficial y características mecánicas y químicas.

2.5.1.2 Fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos

Las fritas son materiales vítreos usados como materia prima sola o mezclada con otras materias primas y pigmentos para la preparación de esmaltes. Las fritas se preparan por fusión de materias primas cristalinas como cuarzo, feldespatos sódicos y potásicos, carbonatos, silicato de circonio, bórax y en menor medida óxidos de plomo y caolín en un horno donde se alcanzan temperaturas cercanas a los 1.500 °C. Mediante un rápido enfriamiento en aire o en agua (*quenching*) del material fundido se produce la frita. Este proceso puede suponer una fuente importante de contaminación por metales pesados. Además, otras materias primas o aditivos utilizados pueden contener impurezas de otros metales. La gran mayoría de esmaltes que se utilizan en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos tienen una parte fritada en mayor o menor proporción en su composición, pudiéndose tratar en algunos casos de una sola frita o mezclas de diferentes tipos de fritas.

Los pigmentos cerámicos se preparan por calcinación de materias primas inorgánicas que contienen una amplia variedad de metales como vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, titanio, plomo, antimonio etc. (DCMA, 1991; Esteve y Ramos, 1999; IPTS, 2007) en hornos a una temperatura cercana a los 1000°C.

Las fritas pueden clasificarse atendiendo a muy diversos criterios: en función de su composición química (plúmbicas, bóricas etc.), de sus características físicas (opacas, transparentes, etc.) de su intervalo de fusión (fundentes, duras etc.).

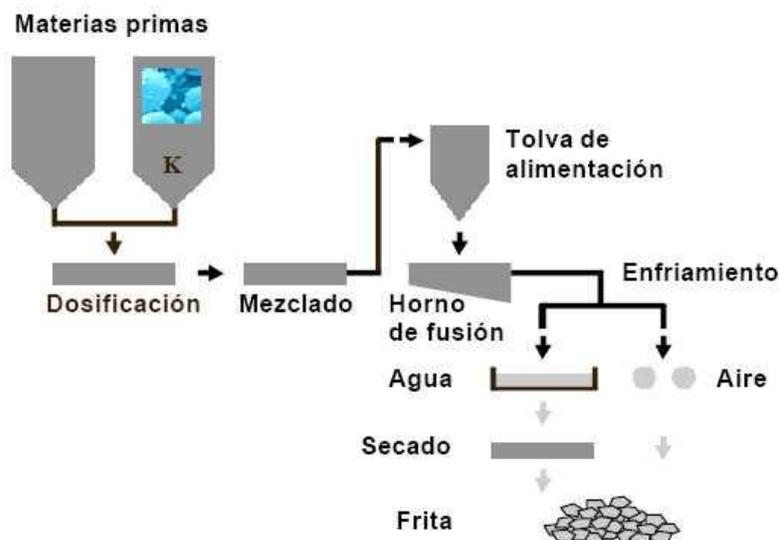


Figura 2-29 Esquema del proceso de fabricación de fritas

El proceso de fabricación de las fritas (figura 2-29) se compone de las siguientes fases:

-Dosificación de materias primas previamente seleccionadas en la proporción establecida. Las materias primas más utilizadas son cuarzo, feldespatos (sódicos y potásicos), materias primas borácicas (colemanita, ulexita, ácido bórico y bórax), carbonatos (cálcicos y magnésicos) óxido de cinc, alúmina, caolín, minerales de plomo (minio y litargirio) y silicato de circonio.

-Mezclado del producto mediante mezcladoras desde donde se lleva a la tolva de alimentación del horno.

-Calcinación. En el horno es donde se produce el fritado propiamente dicho. Están dotados por lo general de quemadores de gas natural utilizando como comburente aire, oxígeno o aire enriquecido (mezclas aire-oxígeno al 25-35 %). Se alcanzan temperaturas de 1400-1600 °C.

-Enfriamiento. Tras un rápido enfriamiento, generalmente con agua, se produce la frita que posteriormente es ensacada y distribuida.

2.5.1.3 Emisiones generadas en la industria cerámica

En las distintas fases del proceso de producción pueden producirse emisiones contaminantes. En forma de partículas se dan emisiones difusas o localizadas (tabla 2-14)

Las emisiones difusas se componen principalmente de partículas primarias que se producen en las operaciones de extracción, trituración, transporte, manipulación y almacenamiento de las materias primas. La composición de las partículas es similar a la de los materiales manipulados.

Emisiones localizadas se producen en varias etapas del proceso variando las características de las partículas según la fase en que se produzcan.

Tabla 2-14 Características de las emisiones en plantas cerámicas y afines (Centro de tecnologías limpias (CTL), 2009)

Etapa de proceso	Nivel de emisión	Caudal de emisión	Tipo	Contaminante emitido
Almacenamiento, manipulación y transporte interior de materias primas	Variable	Continuo/Discontinuo	Difusas	Partículas
Molienda en seco	Variable	Continuo/Discontinuo	Localizadas	Partículas
Molienda en húmedo	Variable	Continuo/Discontinuo	Localizadas	Partículas
Secado por atomización	Constante	Continuo	Localizadas	Partículas y gases
Conformado	Variable	Continuo	Localizadas	Partículas
Secado	Constante	Continuo	Localizadas	Partículas y gases
Preparación de esmaltes	Variable	Discontinuo	Localizadas	Partículas
Esmaltado	Variable	Continuo	Localizadas	Partículas
Cocción	Constante	Continuo	Localizadas	Partículas y gases

En las fases de trituración y molienda las emisiones son mayores en el caso de moliendas vía seca, que como se ha indicado anteriormente no son las más habituales. Por otra parte la mayor parte de instalaciones cuentan con sistemas de depuración de partículas (principalmente filtros de mangas) en estas fases.

En la fase de secado se puede producir una proporción importante de las emisiones totales, pues los sistemas de depuración en esta fase son más escasos y de más bajo rendimiento.

Las emisiones generadas en el esmaltado pueden ser más significativas por su composición que por su magnitud, así, se caracterizan por la presencia de Si, B, Zr, Na, K, Pb, Li, Ba, Ca, Mg, Zn, Al, etc.

En el secado y cocción, la emisión de material particulado es reducida, pues se procesan piezas conformadas y no material pulverulento, aunque en casos de mantenimiento deficiente la emisión puede ser significativa.

En la etapa de fusión de fritas, la emisión es elevada y varía en función de las características de cada instalación. La composición de las partículas emitidas es muy variable, dada la gran variedad de fritas existentes. No obstante, algunos elementos comunes en las composiciones de fritas son B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Zn, Zr, Ba. Otros elementos que pueden estar presentes en las fritas son Pb o As (como impureza en algunas materias primas), entre otros (Esteve, 1997a).

Las emisiones generadas en la fabricación de pigmentos cerámicos son de composición variable, dependiendo del pigmento procesado. Pueden contener Zr, Al, Zn, Cd, Ni, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Se, Sn o Pr, entre otros elementos (DCMA, 1991). Al igual que en el caso de preparación de esmaltes y esmaltado, las emisiones generadas son más importantes por su composición que por su cantidad.

Los hornos emiten productos derivados de la combustión como óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF) y compuestos orgánicos volátiles (VOC) (IPTTS-2007).

La emisión de óxidos de azufre (SO_x) está en función del contenido de azufre de las materias primas y de los combustibles utilizados en los hornos.

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) se producen por combustiones incompletas o por la existencia de materiales orgánicos asociados a las materias primas.

La industria cerámica consume una gran cantidad de arcilla de diversas procedencias, lo que provoca una actividad importante de transporte por carretera de materiales pulverulentos mediante vehículos pesados, no siempre en condiciones óptimas. Ello incrementa la contaminación producida por el tráfico y por las emisiones de materia mineral por las emisiones difusas provenientes de las cargas transportadas.

2.5.2 Otras fuentes contaminantes

Además de las industrias cerámicas también existen en el área otros complejos industriales que son fuente de contaminantes y cuyos datos aparecen publicados en el registro estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR). Entre ellos pueden citarse:

-Central térmica de Castellón. Se trata de una central de ciclo combinado situada en el Grao de Castellón que dispone de dos grupos térmicos alimentados por gas natural. Los contaminantes emitidos son: CH_4 , CO_2 , N_2O , NO_x/NO_2 , SO_x/SO_2 , As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn y PM_{10} .

-Refinería de petróleo. Situada en Castellón. Los contaminantes emitidos son: CH_4 , CO_2 , N_2O , NH_3 , compuestos orgánicos volátiles distintos de metano (COVNM), óxidos de nitrógeno (NO_x/NO_2), óxidos de azufre (SO_x/SO_2), Hg, Ni, Zn, PCB, Benceno, Hidrocarburos aromáticos policíclicos y PM_{10} .

-Industrias químicas

-Industria dedicada a la fabricación de productos químicos para perfumería situada en Benicarló con emisiones de Ni y compuestos de Ni.

-Industria dedicada a la fabricación de productos orgánicos (Caprolactama-Nylon) situada en Castellón con emisiones de CO₂, NH₃, óxidos de nitrógeno (NO_x/NO₂), óxidos de azufre (SO_x/SO₂), Ni y PM₁₀.

-Avicultura

-Industrias avícolas en varias localidades (Les Useres, Benicarló, Vinaroz y Jérica) con emisiones principalmente de NH₃ y en algún caso CH₄ y PM₁₀.

-Ganado porcino

-Industrias de ganado porcino en varias localidades (Castellón, Morella, Benlloch, San Jorge y Les Useres) con emisiones de NH₃ y CH₄.

-Fabricación de cal y dolomía calcinadas

-Industria situada en Chilches con emisiones de Cu e Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

-Vertedero provincial de residuos sólidos urbanos en Villafranca del Cid con emisiones de CH₄.

-Vertederos de residuos no peligrosos en Tales, Onda, Alcora con emisiones de CH₄.

Las actividades agrícolas son también muy importantes en la zona especialmente el cultivo de cítricos en la zona costera, y son productoras de contaminantes (PM₁₀, PM_{2,5}, compuestos orgánicos volátiles, fertilizantes, pesticidas, quemas de rastrojos etc.).

Las emisiones provocadas por las actividades urbanas también hay que tenerlas en cuenta (tráfico urbano, construcción y demolición etc.) con emisiones de partículas PM₁₀ y PM_{2,5}.

Como elementos importantes respecto al tráfico están la autopista AP-7, la autovía CV-10 y la CN-340 que cruzan de norte a sur la zona estudiada con un elevado tráfico de vehículos ligeros y pesados y su consiguiente aportación a la contaminación de la misma (PM₁₀, PM_{2,5}, emisiones carbonosas, metales pesados).

3 METODOLOGÍA

3.1 Metodología de muestreo

3.1.1 Situación de captadores

Se han establecido dos lugares de muestreo de particulado atmosférico:

-Punto 1 (Junto a zona industrial). Un captador para la recogida de muestras (PM₁₀) situado junto al polideportivo municipal (c/Concordia s/n), adosado a la estación de control de la calidad del aire de la Conselleria de Territorio y Vivienda. Está ubicado en las afueras de la localidad y próximo a las industrias principalmente cerámicas instaladas en la misma. Las coordenadas geográficas son:

40° 4' 05" N

0° 12' 24" W

240 m



Figura 3-1 Emplazamiento junto a zona industrial de Alcora

-Punto 2 (Urbano). Se sitúan en este punto dos captadores para la recogida de muestras: un captador PM_{10} y un captador $PM_{2,5}$. Se encuentran ubicados en la azotea del edificio del hogar del jubilado en el centro del municipio de Alcora. Las coordenadas geográficas son:

40° 4' 25" N

0° 12' 44" W

260 m



Figura 3-2 Emplazamiento en centro urbano de Alcora

Se han utilizado además, conforme se indicaba en el apartado 2.2.3 de la introducción, los datos de los puntos de muestreo pertenecientes a la red de la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana (tabla 2-13 y figura 2-23).

3.1.2 Sistemas de captación de partículas

Los sistemas empleados para la captación de partículas en suspensión en los puntos 1 y 2

han sido dos captadores de medio volumen equipados con cabezales PM₁₀ y PM_{2,5} y un captador de alto volumen equipado con cabezal PM₁₀.

3.1.2.1 Descripción de los equipos de muestreo

3.1.2.1.1 Captadores de medio volumen

Los captadores de medio volumen empleados son un captador marca R&P modelo Partisol dotado con cabezal PM_{2,5} y un captador marca Derenda modelo MVS 6.1 dotado con cabezal PM₁₀. 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 sistema de aspiración de estos captadores consta de una bomba con regulación de caudal automática y programador digital de caudal (el caudal se regula a 17 L/min).

El captador aspira dicho caudal 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 manual.

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

3.1.2.1.2 Captador de alto volumen

El captador de alto volumen que se emplea es de la marca MCV, modelo CAV y permite el muestreo de las partículas en suspensión. Está dotado con un cabezal PM₁₀ marca Digitel. El sistema de aspiración consta de una bomba con regulación de caudal automática y programador digital de caudal (el caudal se regula a 35 m³/h).

Aspira el citado caudal de aire y lo hace pasar a través de un filtro de 15 cm 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.

3.1.3 Estudio de filtros utilizados

3.1.3.1 Tipos de filtros

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

- Caudal empleado en la captación
- Duración del muestreo
- Análisis posteriores a los que se someterá la muestra

Atendiendo a estos 3 factores se han utilizado solamente 2 tipos de filtros: filtros de fibra de vidrio y filtros de fibra de cuarzo. Los filtros de fibra 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, tal como puede verse en la figura 3-3. 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. Las desventajas que presenta este tipo de filtros son que no tienen un tamaño de poro definido y que presentan variabilidad en su composición y propiedades (Esteve, 1994).

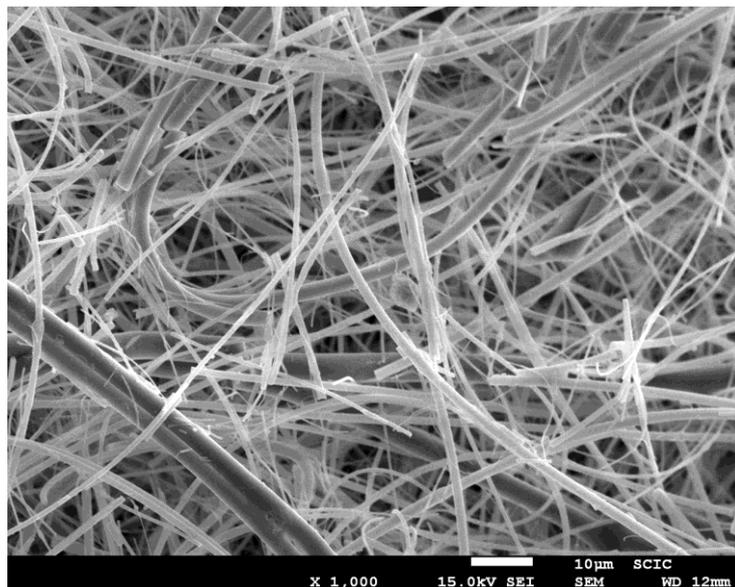


Figura 3-3 Micrografía de filtro virgen realizada con microscopio modelo Jeol 7001F

Tanto los filtros de fibra de cuarzo como los de fibra de vidrio presentan las mismas propiedades físicas y solo se diferencian en su composición química y en su precio. Por este motivo hemos utilizado los filtros de fibra de cuarzo, que no contienen impurezas metálicas, tal como puede verse en la figura 3-4 para todas aquellas captaciones en que se debía realizar un análisis químico posterior y hemos utilizado los filtros de fibra de vidrio, más baratos, para el resto de casos.

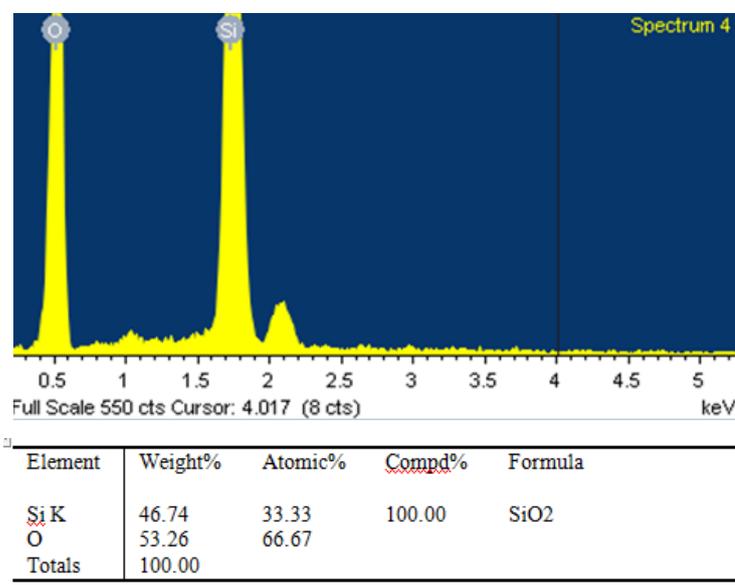


Figura 3-4 Espectro y composición química de filtro QMA limpio (espectro obtenido mediante WDX utilizando cristal discriminador de boro a uranio, software INCA WAVE 200 (Oxford) y detector proporcional de flujo

3.1.4 Metodología utilizada en el muestreo

El caudal de muestreo programado para el captador de alto volumen es de 35 m³/h y el de medio volumen es de 17 L/min. Antes de cada cambio el filtro se mantiene en un desecador durante 24 horas. Se coloca en el captador y se mantiene filtrando durante 24 horas seguidas, desde las 9:00 hasta las 9:00 del día siguiente.

Una vez recogido del captador se transporta al laboratorio en un recipiente hermético y se vuelve a colocar en el desecador durante 24 horas pesándose posteriormente.

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* y 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.



Figura 3-5 Balanza para determinar el peso de las muestras y sistema de ionización del aire para evitar problemas de electricidad estática

3.1.5 Almacenamiento y conservación de muestras

Una vez pesado, cada filtro se guarda en láminas Petri-Slide numeradas y archivadas que son almacenadas en una cámara frigorífica a 4°C.

Las muestras líquidas obtenidas por digestión ácida de los filtros se almacenan en un frigorífico en el laboratorio, a 4°C, hasta la realización de los análisis. Una vez realizados los análisis la fracción de muestra no utilizada se almacena en la misma nevera durante 12 meses por si hubiera necesidad de repetir alguno de ellos.



Figura 3-6 Almacenamiento de muestras líquidas obtenidas por digestión ácida de los filtros

3.2 Metodología analítica

3.2.1 ICP-MS (Espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección de masas)

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, 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 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 pocos minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos, digestiones de muestras de filtros en los que los elementos a analizar se encuentren en concentraciones muy bajas etc. Además, desde los últimos años la utilización del laser acoplado al ICP-MS, permite el análisis de elementos trazas en minerales, fósiles, metales, semiconductores, etc., en un área de muestra de hasta 50 μm .

La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Argón y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar (figura 3-7). Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (Cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (Skimmer).

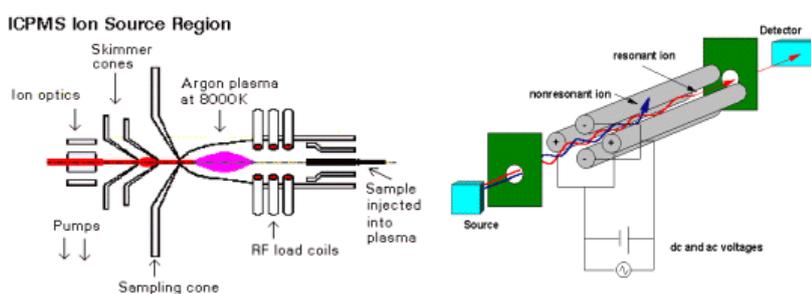


Figura 3-7 A la izquierda vemos un esquema del sistema de ionización por plasma (ICP). A la derecha vemos el analizador cuadrupolar (MS) (Web de ICP-MS de Ramón Fernandez Ruiz)

El sistema de inyección de la muestra líquida (figura 3-8) se realiza mediante un sistema nebulizador. Este sistema consigue la atomización, por efecto Venturi, de la vena líquida que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica. (Web de ICP-MS de Ramón Fernandez Ruiz).

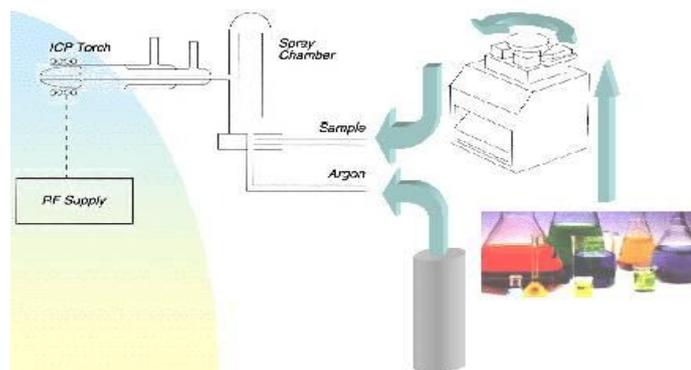


Figura 3-8 Sistema de inyección de la muestra.

3.2.1.1 Preparación de las muestras

El protocolo de análisis de los filtros consiste en lo siguiente:

Una vez pasados por el desecador (24 horas) y pesados los filtros, se tratan de forma distinta según su tamaño.



Figura 3-9 Muestras en el desecador (24 horas)

Los filtros de fibra de cuarzo de 47 mm de diámetro son digeridos utilizando una disolución ácida y reactores de teflón en un horno microondas.



Figura 3-10 Digestión utilizando horno microondas

Los filtros de fibra de cuarzo de 150 mm de diámetro son cortados previamente obteniendo alícuotas de 47 mm de diámetro, que son tratadas de la misma forma que los filtros de 47 mm.



Figura 3-11 Obtención de muestras de 47 mm de diámetro a partir de filtros de 150 mm de diámetro.

La eficiencia del procedimiento de digestión utilizado se comprobó analizando filtros cargados con 1 mg de material certificado SRM1648 (patrón de material particulado urbano) (NIST, Gaithersburg, MD USA). Además en cada lote de muestras se introducía una disolución patrón de composición certificada para comprobar la exactitud de los análisis y un filtro en blanco de cada tipo para comprobar la posible existencia de contaminación en los mismos.

El procedimiento de digestión utilizado se describe con detalle en el anexo 1 (Esteve and Peris, 2000).

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

3.2.2.1 Introducción

3.2.2.1.1 El microscopio electrónico de barrido

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 individual el instrumento más adecuado es el microscopio electrónico.

Hay dos tipos de microscopios electrónicos: de transmisión y de barrido. Ambos instrumentos pueden ser equipados con espectrómetros de rayos X con propósitos analíticos.

El microscopio electrónico de barrido, (*Scanning Electron Microscope*, SEM), equipado con un espectrómetro de emisión de Rayos X (EDS/EDX) es capaz de obtener la composición química de las partículas y además dar excelentes datos morfológicos mediante los electrones secundarios emitidos por la muestra.

La historia de la microscopía electrónica comienza hace unos ochenta años, cuando fue construido el primer microscopio electrónico en 1932. Una de las principales fuerzas conductoras para el desarrollo de todos los tipos de microscopios electrónicos de barrido ha sido el deseo de vencer algunas de las limitaciones del microscopio óptico. Podría parecer que usando electrones con longitudes de onda mucho menores de 0,1 nm (1 Å) la resolución del microscopio óptico (que está limitada por la longitud de onda de la luz visible a medio micrómetro aproximadamente) podría ser fuertemente mejorada, lo que se ha conseguido ampliamente con el microscopio electrónico. Además, con los modernos microscopios electrónicos, la profundidad de campo y la profundidad de foco han probado ser mucho mejores que las correspondientes a microscopios ópticos con igual número de aumentos (Chescoe & Goodhew, 1990).

El principio de trabajo del microscopio electrónico de barrido es muy simple y puede ser entendido observando la Figura 3-12. Un cañón de electrones, normalmente del tipo de emisión termoiónica de filamento de wolframio o de emisión de campo (LaB₆) 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 no son sino 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 como puede ser Rayos X, desde cada punto de la superficie. Al mismo tiempo, la señal producida por un segundo haz se dirige a un ordenador que la transforma en una imagen sobre un monitor convencional. De esta forma, en cada punto del monitor del ordenador 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.

El mecanismo por el cual se aumenta la imagen es extraordinariamente sencillo y no incluye ninguna lente: El área barrida por el haz electrónico sobre la muestra es más pequeña que el área representada por el monitor del ordenador. El aumento lineal es entonces el cociente entre la longitud (L) del monitor del ordenador y la longitud (l) del rectángulo correspondiente al área barrida en la muestra.

Afortunadamente, un SEM produce imágenes que son rápidas y fácilmente interpretadas porque contienen contraste entre luces y sombras tal como las imágenes diarias que son familiares a nuestros ojos: Así los agujeros aparecen oscuros y las colinas tienen una cara brillante y una cara en sombras. Es importante comprender, sin embargo, que la forma en que la imagen se forma en un SEM es radicalmente diferente a la forma en que el ojo humano percibe una imagen. Una diferencia obvia es que no hay ningún “camino de rayos” entre el objeto y la pantalla de imágenes y esto da cuenta de la importancia de la electrónica en la manipulación y formación de la imagen antes de que sea mostrada en el monitor del ordenador. Una segunda diferencia significativa es que el ojo es sensible a todos los puntos de una imagen simultáneamente (los puntos de la imagen son recibidos “en paralelo”) mientras que una imagen SEM se toma punto a punto, es decir, secuencialmente.

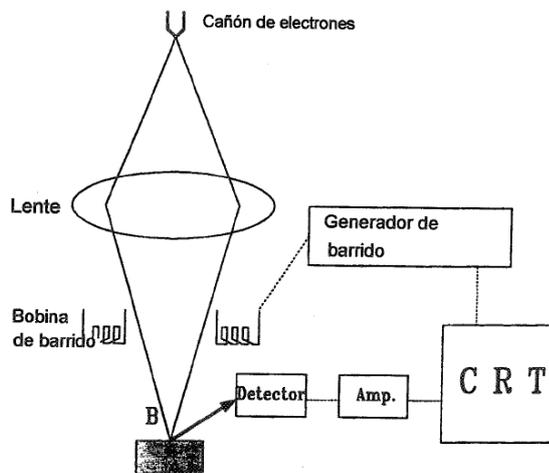


Figura 3-12 Componentes de un microscopio electrónico de barrido. CRT = monitor del tubo de rayos X, (Chescoe & Goodhew, 1990).

Una consideración más amplia e importante es que la imagen formada en un SEM no es necesariamente de la superficie de la muestra. Es posible, seleccionando la energía del electrón, controlar la profundidad a la que éste penetra y el tipo de señal emitida para formar la imagen. Esto da un gran control sobre la naturaleza de la imagen final y, sin embargo, ello también significa que se necesita comprender cómo se forma la imagen antes de ser capaz de interpretar su sentido.

En un SEM pueden formarse muchos tipos diferentes de imágenes. Así, 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).

La radiación X emitida por la muestra al ser excitada por el haz de electrones, puede ser detectada y la muestra analizada químicamente (Morgan, 1985). Una representación esquemática de las interacciones entre el haz de electrones y la muestra se puede observar en la figura 3-13.

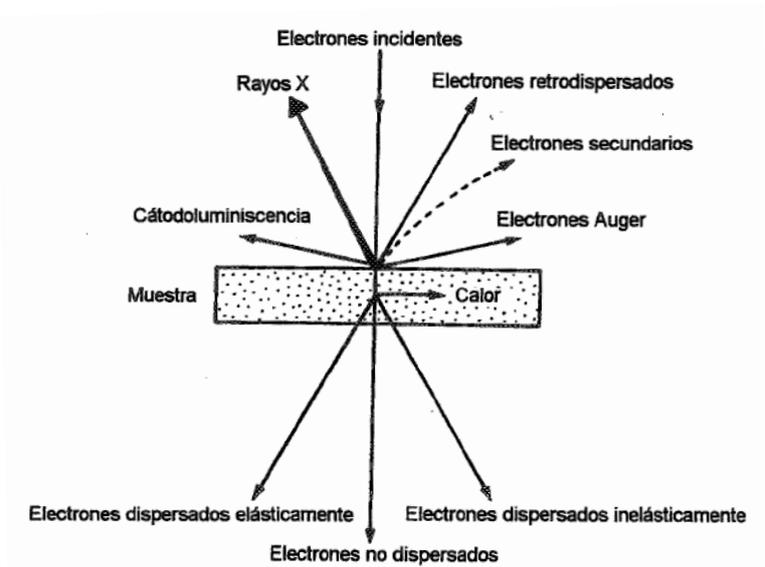


Figura 3-13 Representación esquemática de las interacciones entre el haz de electrones y la muestra (Morgan, 1985)



Figura 3-14 Microscopio electrónico utilizado JEOL 7001F (UJI)

3.2.2.2 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 quiere obtener de esas muestras.

3.2.2.2.1 Condiciones generales

Al preparar muestras para examen por SEM se debe tener en cuenta consideraciones en relación al tipo, condición y datos requeridos de la muestra. Algunos datos requieren que la muestra esté bien dispersada, suficiente para determinar el tamaño de partícula y su distribución. Dependiendo del tipo de muestra, es decir, sólido en masa, partículas de polvo a granel, o partículas de polvo sobre filtros, el método de dispersión puede requerir uno de los siguientes tratamientos: molienda con mortero, dispersión ultrasónica, o transformación en ceniza y redistribución.

Es muy recomendable que el manejo y proceso de los filtros después de su recepción por el laboratorio de análisis sea realizado en una habitación limpia y en una poyata limpia para reducir la posibilidad y fuentes de contaminación. Se deben usar pinzas para manejar los filtros; los eliminadores de electricidad estática facilitarán el manejo de los filtros, neutralizando la carga electrostática superficial, como ya se indicó en el apartado 3.1.4.

Todas las muestras propuestas para análisis usando el SEM deben ser recubiertas (sombreadas, en la terminología usual) inmediatamente con un material que conduzca las cargas eléctricas generadas por el haz de electrones (Miller, 1983). Dependiendo de la información que queramos obtener se utilizan distintos tipos de recubrimientos. Cuando es importante determinar la composición química, debe usarse una sola capa de carbón. El carbón no contribuye al espectro de fluorescencia de rayos X debido a que los detectores habituales de rayos X son insensibles a la energía de los rayos X de los elementos con número atómico inferior a 9.

Cuando se necesita conocer la morfología, se deposita una capa de oro o paladio. El elemento pesado contribuye significativamente a la emisión de electrones secundarios, produciendo con eso un mayor contraste de imagen y resolución.

Los filtros con sus portas se ponen en cajas especiales para almacenamiento de muestras para SEM numeradas y guardadas en bolsas de polietileno herméticas y se almacenan en un lugar limpio y seco, al abrigo de la luz.

3.2.2.2 Filtros utilizados

Si la muestra ha sido recogida sobre filtros de fibra de vidrio (Whatman GF/A), se pueden obtener muy pocos o ningún dato químico por SEM por lo que para obtener datos de composición química hemos utilizado filtros de fibra de cuarzo (Whatman QMA).

3.3 Modelos de receptor aplicados

3.3.1 Modelo de análisis de componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales (PCA) es uno de los sistemas utilizados para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Es decir ante un conjunto de datos con muchas variables reducirlas a un menor número de ellas perdiendo la menor cantidad de información. Estos nuevos factores o componentes principales serán una combinación lineal de las variables originales

y serán independientes entre sí. La técnica serviría para hallar los orígenes de la variabilidad de un conjunto de datos y ordenarlos según su importancia.

Se parte de un conjunto n de muestras con p variables cada una. El objetivo es que cada una de estas muestras se describa sólo con r variables, siendo $r < p$ y $r < n$. Las componentes principales son las r variables. La utilidad de PCA es doble:

- Permite representar óptimamente en un espacio de dimensión pequeña observaciones de un espacio general p -dimensional. En este sentido es el primer paso para identificar las posibles variables (fuentes) latentes, o no observadas, que generan los datos.

- Permite transformar las variables originales, en general correladas, en nuevas variables incorreladas, facilitando la interpretación de los datos.

Supongamos una matriz X de dimensiones $n \times p$, en la que las columnas contienen las variables y las filas los elementos. Previamente restamos a cada variable su media, de manera que las variables de la matriz X tienen media cero y su matriz de covarianzas es $1/n X'X$.

Se quiere obtener un subespacio de dimensión menor que p tal que al proyectar sobre él los puntos conserven su estructura con la mínima dispersión. Consideremos el caso de 2 dimensiones ($p=2$). En la figura 3-15 se indica un diagrama de dispersión y una recta que intuitivamente proporciona un buen resumen de los datos, ya que pasa cerca de todos los puntos y las distancias entre ellos se mantienen aproximadamente en su proyección sobre la recta. La condición de que la recta pase cerca de la mayoría de los puntos puede concretarse exigiendo que las distancias entre los puntos originales y sus proyecciones sobre la recta sean lo más pequeñas posible. Así si consideramos un punto x_i y una dirección $a_1 = (a_{11}, \dots, a_{1p})'$, definida por un vector a_1 de norma unidad, la proyección del punto x_i sobre esta dirección es el escalar:

$$z_i = a_{11}x_{i1} + a_{12}x_{i2} + \dots + a_{1p}x_{ip} = a_1'x_i$$

Y el vector que representa esta proyección será $z_i a_1$. Llamando r_i a la distancia entre el punto x_i y su proyección sobre la dirección a_1 , este criterio implica:

$$\text{minimizar } \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n |x_i - z_i a_1|^2 \quad \text{donde } |u| \text{ es el módulo del vector } u.$$

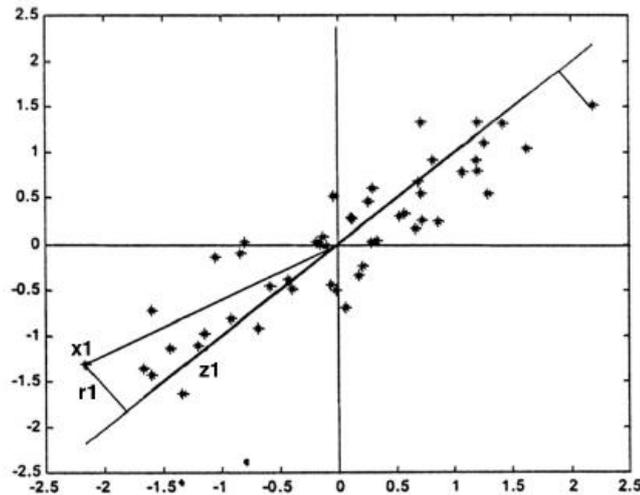


Figura 3-15 Recta que minimiza las distancias ortogonales de los puntos a ella (Peña, 2002)

La figura 3-15 muestra que al proyectar cada punto sobre la recta se forma un triángulo rectángulo de modo que la hipotenusa es la distancia al origen $(x_i' x_i)^{1/2}$, y los catetos r_i y z_i . Así:

$$x_i' x_i = r_i^2 + z_i^2$$

Y sumando la expresión para todos los puntos:

$$\sum_{i=1}^n x_i' x_i = \sum_{i=1}^n r_i^2 + \sum_{i=1}^n z_i^2$$

Como el primer miembro es constante minimizar $\sum_{i=1}^n r_i^2$ (distancias a la recta) es equivalente a maximizar $\sum_{i=1}^n z_i^2$ (proyecciones). Como las proyecciones z_i son variables de media cero, maximizar la suma de sus cuadrados equivale a maximizar su varianza obteniendo el criterio de encontrar la dirección de proyección que maximice la varianza de los datos proyectados.

El problema puede abordarse también desde un punto de vista geométrico. Si consideramos la nube de puntos de la figura 3-16 vemos que se sitúan en una elipse y podemos describirlos por su proyección en el eje mayor de la elipse. Este eje es la recta que minimiza las distancias ortogonales. En varias dimensiones tendríamos elipsoides y la mejor aproximación a los datos es la proporcionada por su proyección sobre el eje mayor de la elipsoide. Considerar los ejes de las

elipsoides como nuevas variables originales supone pasar de variables correladas a variables ortogonales o incorreladas.

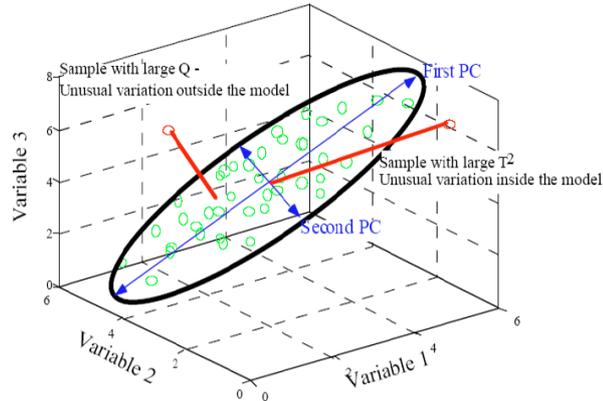


Figura 3-16 Elipse a partir de la nube de puntos

El **primer componente principal** se define como la combinación lineal de las variables originales que tienen varianza máxima. Los valores de este primer componente de los n individuos se representará por un vector z_1 dado por:

$$z_1 = Xa_1$$

Como las variables originales tienen media cero, también z_1 tendrá media cero. Su varianza será:

$$\frac{1}{n} z_1' z_1 = \frac{1}{n} a_1' X' X a_1 = a_1' S a_1 \quad (1)$$

Donde S es la matriz de varianzas y covarianzas de las observaciones. Podemos aumentar la varianza aumentando el módulo del vector a_1 . Imponiendo una restricción al módulo del vector a_1 , de modo que $a_1' a_1 = 1$. Introduciendo esta restricción mediante el multiplicador de Lagrange:

$$M = a_1' S a_1 - \lambda (a_1' a_1 - 1)$$

Maximizando esta expresión, derivando e igualando a cero.

$$\frac{\partial M}{\partial a_1} = 2S a_1 - 2\lambda a_1 = 0$$

Cuya solución es:

$$Sa_1 = \lambda a_1 \quad (2)$$

Que implica que a_1 es un vector propio de la matriz S y λ su correspondiente valor propio. Para determinar qué valor propio de S es la solución de la ecuación (2) multiplicamos por a_1' esta ecuación:

$$a_1' Sa_1 = \lambda a_1' a_1$$

Y se puede observar, por ecuación (1), que λ es la varianza de z_1 . Como z_1 es lo que queremos maximizar, λ es el mayor valor propio de la matriz S. Su vector asociado a_1 , define los coeficientes de cada variable en el primer componente principal.

La **segunda componente principal** $z_2 = Xa_2$ se podría hallar con un procedimiento análogo añadiendo la restricción adicional de que z_1 y z_2 son incorreladas.

Puede demostrarse análogamente que el espacio de dimensión r que mejor representa a los puntos viene definido por los vectores propios asociados a los r mayores valores propios de S. Estas direcciones son las direcciones principales de los datos y las nuevas variables por ellas definidas son las **componentes principales** (Peña, 2002).

Para la ejecución de un análisis de PCA han de establecerse una serie de criterios:

- Criterios estadísticos: Son los criterios mínimos que deben cumplir los datos de partida, número de muestras y calidad de la información aportada.

- Criterios de extracción: determinan el método de extracción de los factores, la matriz sobre la que se realiza el análisis y el criterio de selección de los componentes (magnitud de los valores propios de la matriz de correlación),

- Criterios de rotación: determinan el tipo de rotación a utilizar para la identificación de los componentes principales.

En este trabajo hemos utilizado el PCA para la determinación de las fuentes de contaminación. Los datos de partida son los análisis de las muestras obtenidas en las dos estaciones de toma de muestras de Alcora (urbana- PM_{10} y $PM_{2,5}$ e industrial- PM_{10}). Del total de 41 elementos

químicos analizados en cada una de las muestras se han seleccionado para el estudio estadístico 19 elementos. No se han considerado los elementos cuyos valores medios analizados son muy pequeños en comparación con el límite de detección de los instrumentos de análisis utilizados ($S/N < 2$, siendo S el valor medio y N el límite de detección) ni los elementos que en el proceso de análisis semicuantitativo realizado no reflejan correctamente su valor en la muestra inicial.

Respecto al criterio de extracción empleado en este trabajo se han seleccionado como representativos aquellos componentes cuyos valores propios fueran mayores de uno.

Para la identificación de los componentes principales se ha aplicado la rotación ortogonal Varimax. Se ha utilizado el paquete estadístico Statgraphics Centurion versión XVI.

El último paso realizado es la determinación del porcentaje de participación de cada uno de los componentes o fuentes detectadas en el conjunto de los elementos contaminantes considerados. Para ello hemos utilizado la regresión lineal múltiple. Se ha utilizado el paquete estadístico Statgraphics Centurion versión XVI, introduciendo los datos de los factores hallados tipificados y utilizando como variable dependiente la carga total (*Total1*) de concentraciones de elementos en cada factor. A partir de los coeficientes ($c_1, c_2 \dots c_n$) obtenidos en la ecuación de regresión calculamos el porcentaje de cada factor.

$$Total1 = cte + c_1 * factor1 + c_2 * factor 2 + \dots + c_n * factorn$$

3.3.2 Modelo de análisis de componentes independientes (ICA)

El análisis de componentes independientes (ICA) surgió como una generalización del análisis de componentes principales. Es una técnica estadística para obtener factores ocultos que subyacen en conjuntos de variables aleatorias, medidas o señales. En el modelo se considera que las variables datos son combinaciones lineales de algunas variables latentes desconocidas. Las variables latentes deben ser no gaussianas y mutuamente independientes y se denominan componentes independientes de los datos observados. Estos componentes independientes, también llamados fuentes o factores pueden ser determinados a través de ICA.

Un ejemplo ilustrativo de la capacidad del método podría ser el siguiente. Imaginemos que en una habitación hay 2 personas hablando simultáneamente. Hay 2 sensores colocados en diferentes sitios, que dan 2 señales que denominamos $x_1(t)$ y $x_2(t)$, siendo x_1 y x_2 las amplitudes y t el índice tiempo. Cada una de estas señales es una suma de las señales de las conversaciones emitidas por las 2 personas, que llamamos $u_1(t)$ y $u_2(t)$. Podemos expresar esto como una ecuación lineal:

$$\begin{aligned}x_1(t) &= a_{11}u_1(t) + a_{12}u_2(t) \\x_2(t) &= a_{21}u_1(t) + a_{22}u_2(t)\end{aligned}$$

o de forma análoga

$$X = A U$$

donde a_{ij} son parámetros que dependen de la distancia de los micrófonos a las personas, que agrupamos en una matriz que denominamos A . Asumimos que son desconocidos, dado que no es posible saber los valores de los coeficientes a_{ij} sin saber todas las propiedades físicas del sistema de mezclado (medio), trabajo generalmente muy complicado. Se supone que las señales originales no son conocidas, lo único que se conoce son las mezclas.

El problema planteado sería estimar las señales originales de las conversaciones de cada persona, $u_1(t)$ y $u_2(t)$, usando solo las señales mezclas, $x_1(t)$ y $x_2(t)$, observadas en los sensores. Este es el problema conocido como “Separación Ciega de Fuentes (BSS)”

Asumiendo que los coeficientes de mezclado a_{ij} toman una serie de valores que permiten que la matriz A sea invertible. Así podemos decir que existe una matriz W_{ij} tal que nos permitirá separar las señales $u_i(t)$ como

$$\begin{aligned}u_1(t) &= w_{11}x_1(t) + w_{12}x_2(t) \\u_2(t) &= w_{21}x_1(t) + w_{22}x_2(t)\end{aligned}$$

o en forma matricial

$$U = W X$$

Vemos entonces como podríamos encontrar la matriz W como la inversa de la matriz A formada por los coeficientes a_{ij} .

Tratamos ahora de determinar los valores de los coeficientes w_{ij} . Lo único que se conoce son las señales mezcla y se quiere encontrar una matriz W que nos permita estimar las señales originales de las fuentes de la manera más aproximada posible.

Una solución al problema, punto de partida de ICA, puede encontrarse suponiendo únicamente que existe independencia estadística entre las señales originales. De hecho si las señales son no-Gaussianas, esto es suficiente para determinar los coeficientes w_{ij} de modo que las señales

$$y_1(t) = w_{11}x_1(t) + w_{12}x_2(t)$$

$$y_2(t) = w_{21}x_1(t) + w_{22}x_2(t)$$

o en forma matricial

$$Y = WX$$

son estadísticamente independientes. Si las señales $y_1(t)$ y $y_2(t)$ son realmente independientes entre sí, entonces serán iguales a las señales originales $u_1(t)$ y $u_2(t)$ (salvo quizás un factor multiplicativo sin mucha importancia respecto a lo que se quiere conseguir).

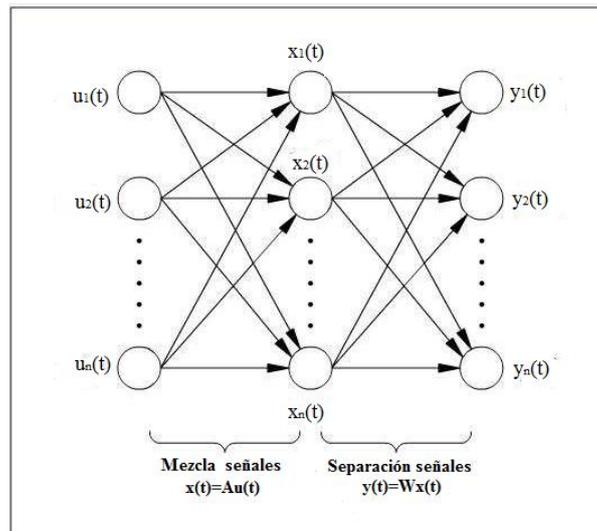


Figura 3-17 Cocktail party effect

Usando solo esta información sobre la independencia estadística de partida podemos estimar la matriz W a partir de las señales mezcla que observamos y conociéndola podremos estimar las fuentes originales.

En la figura 3-17 se esquematiza el problema a resolver. Las observaciones $x_i(t)$ con $i=1,2,\dots,n$ proceden de la mezcla de las $u_j(t)$ con $j=1,2, \dots, m$ a partir de la matriz A . Las señales estimadas $y_j(t)$ con $j=1,2,\dots,m$ se obtendrán a partir de la matriz de separación W . Para que el problema tenga solución se ha de verificar que el número de observaciones sea mayor o igual que el de señales a estimar, esto es $n \geq m$.

En este trabajo utilizamos el modelo de análisis de componente independiente (ICA) (Hyvarinen et al., 2000; Ginestar et al., 2011) para la evaluación de las fuentes de contaminación en las estaciones de control de calidad del aire de Conselleria en la provincia de Castellón. Esta técnica se ha utilizado para estudios relacionados con otros sectores como la medicina (magnetoencefalografía), reducción de ruido en imágenes naturales, telecomunicaciones o meteorología.

En nuestra aplicación el vector observable es el vector de las mediciones horarias PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las diferentes estaciones de medición. Haciendo uso del algoritmo *FastIca* que ejecutamos en entorno de simulación matemática *Matlab* se trata de evaluar las fuentes contaminantes a partir de los valores de mezcla medidos en cada una de las estaciones.

Asumimos que $U = (U_1, U_2, \dots, U_k)^T$ es una variable K dimensional no observable y no Gaussiana cuyos componentes que son estadísticamente independientes están mezclados usando una transformación lineal independiente $A_{p \times k}$, llamada matriz de mezcla, que produce el vector p -dimensional observable $X = (X_1, X_2, \dots, X_p)^T$, $p \geq k$. Esto es:

$$X = A U$$

También se puede establecer la siguiente relación

$$U = W X$$

Donde la matriz W relaciona las variables observables y no observables. Si las dimensiones p y k son iguales la matriz W es la inversa de la matriz A .

Las variables observables son las mediciones de PM_{10} y $PM_{2,5}$ de las p estaciones de

medición .

Las posibles fuentes contaminantes están representadas por los valores K .

El objetivo es determinar la matriz $A_{p \times k}$.

Utilizamos el algoritmo FastICA que ejecutamos en entorno de la simulación matemática Matlab. El pseudo-código utilizado por el algoritmo para estimar los U componentes independientes y la matriz de mezcla S a partir de los datos originales X son:

- (1) $X_0 = X - \bar{X}$
- (2) Selección de autovalores $[U, S, V] = svd(X_0)$
- (3) $R = VS^{-1}V^T$
- (4) $Y_0 = X_0 R$, (Proceso de blanqueo)
- (5) Aplicación FastICA para estimar U componentes p-independientes y la correspondiente matriz mezcla B , tal que $Y_0 = BU$
- (6) $A = R^{-1}B$

La utilidad del proceso de blanqueo reside en el hecho de que la nueva matriz de mezcla B es ortogonal, reduciendo la complejidad del problema porque solo es necesario estimar la mitad del número de parámetros de la matriz.

Así se determina la matriz A de dimensiones p (número de estaciones de muestreo) y k (posibles fuentes contaminantes). Cada una de las columnas de la matriz correspondería a una posible fuente. La primera columna representaría la principal fuente (modo espacial 1), si sus términos son coherentes (del mismo signo las p estaciones) puede considerarse como una fuente común. Efectuamos el mismo análisis con la segunda y tercera columna en todos los casos. En el capítulo de resultados se detallan los valores correspondientes.

3.4 Metodología ExterneE (Evaluación de costes externos)

Durante los últimos años se ha trabajado en la Unión Europea en la creación de una herramienta que permita calcular los costes externos generados por los productores de energía o por

la industria. Se ha desarrollado un método original, *Impact Pathway Approach*, que aborda las relaciones entre la exposición y los daños causados, especialmente los impactos contra la salud por la exposición a los contaminantes atmosféricos y el establecimiento de otros impactos como el calentamiento global, la acidificación y la eutrofización. Se han desarrollado y aplicado modelos de dispersión de contaminantes. Así se ha creado la metodología *externE*, ampliamente aceptada por la comunidad científica y considerada como una referencia mundial en este campo (ExternE, 2005).

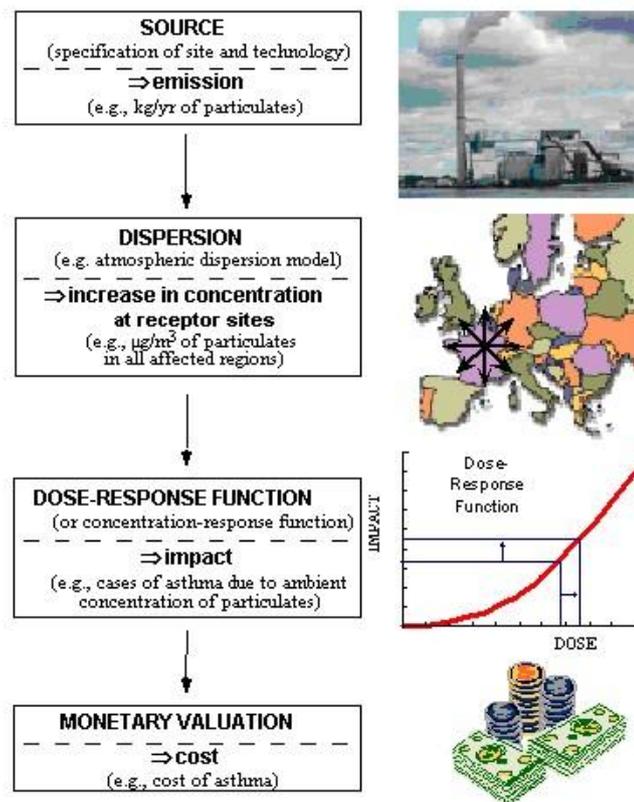


Figura 3-18 Principales pasos para el análisis de costes externos (ExternE, European Commission, 2005)

Como se indica en la figura 3-18 los principales pasos a seguir para estimar los costes externos son los siguientes:

- 1. **Emisión:** especificación de fuentes y contaminantes emitidos (por ejemplo kg PM₁₀ emitidos por año, kg de NO_x etc.).
- 2. **Dispersión:** cálculo del incremento de las concentraciones de contaminantes en las regiones afectadas utilizando modelos de dispersión (por ejemplo aumento de µg/m³ de PM₁₀).

-3. **Impacto:** cálculo de los daños en unidades físicas provocados por la exposición a los incrementos de contaminación (por ejemplo casos de asma debidos a aumento de concentración de partículas).

-4. **Valoración monetaria:** evaluación de estos impactos en términos monetarios (por ejemplo multiplicación de número de casos por el coste económico de un caso de asma).

Para el cálculo de los costes de los daños provocados, ExternE utiliza el paquete de software *EcoSense*, un modelo integrado que combina modelos atmosféricos con bases de datos de receptores (población, producción agrícola, construcciones y materiales etc.), funciones dosis-respuesta y valores monetarios.

Dispersión

El modelo *EcoSense* utiliza una base de datos medioambiental que incluye la distribución y densidad de diferentes receptores (población, cultivos, construcciones y ecosistemas naturales), concentraciones de fondo de diferentes contaminantes y datos meteorológicos que afectan a la dispersión a nivel local y regional.

La herramienta utiliza una combinación de modelos de dispersión locales y regionales para tener en cuenta todos los daños significativos. El principal modelo utilizado en el ámbito local (menos de 50 Km. desde la fuente) es el de pluma gaussiana, *Industrial Source Complex Model* (modelo ISC) que considera el transporte de contaminantes primarios (PM, NO_x, SO₂, etc.) a escala local.

A escala regional (cubre toda Europa) hay que tener en cuenta las reacciones químicas que producen contaminantes secundarios a partir de los primarios. En este caso se utiliza el modelo *Windrose Trajectory Model* (modelo WTM).

Impacto

El efecto de los cambios en la concentración de contaminantes en las diferentes categorías de receptores se estima utilizando funciones dosis-respuesta. La función dosis-respuesta (DRF)

relaciona la cantidad de un contaminante que afecta a un receptor al impacto físico producido en dicho receptor. En el caso de los efectos en la salud las funciones dosis-respuesta se aplican en base a estudios epidemiológicos especificando la relación entre concentración de contaminantes y parámetros de salud de grupos de riesgo específicos. Impactos en la mortalidad se cuantifican en términos de disminución de esperanza de vida, expresado en disminución de años de vida (YOLL) de la población.

La metodología incorpora una serie de condicionantes y ratios de los que destacamos algunos:

-Para PM y NOx, además de otros contaminantes como SO₂ y O₃, se considera que la función entre concentración y respuesta es lineal.

-En la tabla 2-5 (en introducción) se incluye el aumento de la mortalidad aguda por un aumento de 10 µg/m³ de PM₁₀.

-ExternE considera un promedio de un 0,6% de aumento de mortalidad por todos los conceptos por un aumento de 10 µg/m³ de PM₁₀.

-El ratio entre las pendientes dosis-respuesta de PM₁₀ y PM_{2,5} considerado por ExternE es de 0,6. ($S_{PM10}/S_{PM2,5}=0,6$).

-Se considera que la toxicidad de los nitratos es 0,5 veces la toxicidad de PM₁₀.

-ExternE considera un aumento del riesgo relativo (RR) en mortalidad crónica de 1,05 por un aumento de 10 µg/m³ de PM_{2,5}.

Una relación detallada de los ratios utilizados tanto en mortalidad como en morbilidad puede consultarse en la metodología ExternE (ExternE, European Commission, 2005).

Los impactos en agricultura se estiman considerando los cambios en los campos de cultivo debidos a la exposición de contaminantes como el SO₂ y O₃.

Los impactos en los materiales y construcciones se consideran utilizando funciones dosis-respuesta para cada categoría de material y las consecuencias en mantenimiento y restauración.

Valoración monetaria

La valoración monetaria es muy complicada cuando se trata de bienes que no tienen un valor de mercado, como es el caso de la vida humana o los ecosistemas. Para estimar estos valores se han utilizado técnicas directas, como encuestas acerca del coste que estaría dispuesto a asumir la población para evitar las consecuencias de la contaminación e indirectas como relacionar las

consecuencias con bienes que sí que tienen valoración en el mercado. Mediante estos procedimientos se ha llegado a unas valoraciones utilizadas en el modelo. Posteriormente las unidades valoradas se multiplican por el número de impactos que se han calculado en la etapa previa para cada tipo de receptor. La suma de estos daños da como resultado el coste externo generado.

Tabla 3-1 Resumen de valores de morbilidad ExternE (ExternE, European Commission, 2005)

Health end-point	Recommended central unit values, € price year 2000
Hospital admissions	2,000/admission
Emergency Room Visit for respiratory illness	670/visit
General Practitioner visits:	
Asthma	53/consultation
Lower respiratory symptoms	75/consultation
Respiratory symptoms in asthmatics:	
Adults	130/event
Children	280/event
Respiratory medication use – adults and children	1/day
Restricted activity days	130/day
Cough day	38/day
Symptom day	38/day
Work loss day	82/day
Minor restricted activity day	38/day
Chronic bronchitis	190,000/case

Entre las valoraciones monetarias consideradas por ExternE podemos destacar:

- Mortalidad crónica (impacto en la mortalidad tras una exposición a largo plazo): 50.000 €.
- Mortalidad aguda (impacto en la mortalidad tras pocos días de exposición): 75.000 €.

En la tabla 3-1 se incluyen valoraciones utilizadas en algunos casos de morbilidad.

La relación detallada de las valoraciones utilizadas puede consultarse en la metodología ExternE (ExternE, European Commission, 2005).

En este trabajo hemos aplicado esta metodología para la estimación de los costes externos provocados por el conjunto de las industrias cerámicas de Alcora y su evolución entre los años 2006 y 2010. Para ello hemos utilizado la información de las industrias y los datos de emisiones incorporados en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR-España) en el citado periodo.

4 RESULTADOS

4.1 Niveles de partículas

4.1.1 Concentración PM₁₀ y PM_{2,5}

4.1.1.1 Niveles medios diarios PM₁₀ y PM_{2,5} obtenidos en las estaciones instaladas en Alcora

En las tablas 4-1, 4-2 y 4-3 se indican los valores medios, máximo y mínimo anuales, así como la desviación estándar obtenidos de las concentraciones en las 2 estaciones de medición de Alcora, industrial (PM₁₀) y urbana (PM₁₀ y PM_{2,5}).

Tabla 4-1 PM₁₀ Estación industrial

AÑO	Número mediciones	PM₁₀ industrial µg/m³	Desv.Estandar µg/m³	Máximo µg/m³	Mínimo µg/m³
2006	248	46,6	17,2	103	6
2007	241	46,8	18,4	168	13
2008	225	41,2	21,1	144	2
2009	233	33,7	14,9	91	6
2010	250	27,9	12,9	104	2

Tabla 4-2 PM₁₀ Estación urbana

AÑO	Número mediciones	PM₁₀ Urbano µg/m³	Desv.Estandar µg/m³	Máximo µg/m³	Mínimo µg/m³
2006	261	40,0	16,9	110	12
2007	234	39,6	16,6	98	7
2008	239	34,3	16,7	108	2
2009	239	31,9	13,2	105	7
2010	237	24,6	13,7	117	3

Tabla 4-3 PM_{2,5} Estación urbana

AÑO	Número mediciones	PM _{2,5} Urbano µg/m ³	Desv.Estandar µg/m ³	Máximo µg/m ³	Mínimo µg/m ³
2006		-	-	-	-
2007	183	14,2	7,2	42	1
2008	197	14,6	6,7	39	1
2009	154	12,8	7,5	37	2
2010	251	12,5	8,3	52	1

En España los valores medios típicos PM₁₀ medidos en estaciones de tipo rural o lugares de fondo regional oscilan entre 14 µg/m³ y 22 µg/m³, en lugares de tipo suburbano oscilan entre 25 µg/m³ y 30 µg/m³, en estaciones de tipo industrial o urbano de fondo oscilan entre 30 µg/m³ y 46 µg/m³ y en puntos de alta densidad de tráfico oscilan entre 46 µg/m³ y 50 µg/m³ y (Querol et al., 2008). Los resultados obtenidos en Alcora en la estación industrial están en el rango de los niveles típicos de una estación de tipo industrial en España. En la estación urbana los valores obtenidos son inferiores, especialmente a partir de 2008, a los típicos de una estación urbana.

Los valores medios típicos PM_{2,5} medidos en España en estaciones de tipo rural o lugares de fondo regional oscilan entre 8 µg/m³ y 12 µg/m³, en lugares de tipo suburbano oscilan entre 15 µg/m³ y 20 µg/m³, en estaciones de tipo industrial o urbano de fondo oscilan entre 20 µg/m³ y 30 µg/m³ y en puntos de alta densidad de tráfico oscilan entre 30 µg/m³ y 35 µg/m³ y (Querol et al., 2008). Las concentraciones PM_{2,5} medidas en la estación urbana de Alcora están muy por debajo de los rangos típicos de una estación urbana en todo el periodo considerado.

4.1.1.2 Niveles medios diarios PM₁₀ y PM_{2,5} obtenidos en las estaciones instaladas por la Conselleria en el periodo 2006-2010

En las tablas 4-4 a 4-13 se indican los valores medios, máximo y mínimo, así como la desviación estándar obtenidos de las concentraciones PM₁₀ y PM_{2,5} en las estaciones de medición

RESULTADOS

instaladas por la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme y Habitatge de la Generalitat Valenciana en los años 2006 a 2010.

Tabla 4-4 PM₁₀ Estaciones Conselleria año 2006

Año 2006	PM ₁₀ promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	37,9	14,8	99,7	6
Alcora PM ayuntamiento	31,9	13,1	79	3
Almassora	29,8	10,3	61,6	7,1
Benicassim	17,8	7,2	40,9	2,1
Burriana	30,8	10,2	73,3	6,4
Burriana-residencia				
Castelló-Patronat d' Sports	34,6	15,8	90	4,4
Castelló-Penyeta				
Cirat	8	5,6	25,1	1,7
Morella	13,7	9,3	59	1
Onda	25,9	11,9	69	5
San Jorge	27,4	15,2	75	3
Villarreal	40,2	14,7	88	13
Zorita	7,7	5,5	29,7	0,1

Tabla 4-5 PM₁₀ Estaciones Conselleria año 2007

Año 2007	PM ₁₀ promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	32,3	13,3	79,8	5,6
Alcora PM ayuntamiento	30,4	12,9	78	8
Almassora	49,6	25,5	161,3	9,7
Benicassim	15,7	7,5	49,6	2,1
Burriana	26,3	9,7	64,8	7
Burriana-residencia				
Castelló-Patronat d' Sports	36,3	17,6	105	10
Castelló-Penyeta				
Cirat	12	4,7	20,9	3,8
Morella				
Onda	24,5	11,4	110	7
San Jorge	19,8	8,2	50	6
Villarreal				
Zorita	13,4	7,4	66,4	0,7

Tabla 4-6 PM₁₀ Estaciones Conselleria año 2008

Año 2008	PM ₁₀ promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	38,1	17,4	125	5
Alcora PM ayuntamiento	27,4	13,3	93	2,5
Almassora	35,3	15,1	112,5	6,7
Benicassim	20,1	11,2	86,8	3
Burriana	25,3	9,9	67,2	4,7
Burriana-residencia				
Castelló-Patronat d´Sports	31,5	15,3	100	5
Castelló-Penyeta				
Cirat	12,1	6,1	24,7	2,3
Morella	10,5	9,6	92	1
Onda	21	11,5	82	2,5
San Jorge	16,9	11,6	85	2
Villarreal	29,2	13,7	108	6
Zorita	14,1	10,5	95	1,6

Tabla 4-7 PM₁₀ Estaciones Conselleria año 2009

Año 2009	PM ₁₀ promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	37,1	15,3	89	5
Alcora PM ayuntamiento	27,1	13,9	84	5
Almassora	33,2	14,6	81	4
Benicassim	13	7	48	5
Burriana	19,4	8,4	42	3
Burriana-residencia	27,6	11,2	76	5
Castelló-Patronat d´Sports	26,8	11,9	102	4
Castelló-Penyeta	17,4	9,6	52	1
Cirat				
Morella	11,4	7,6	45	0
Onda	20,4	10,3	61	2
San Jorge	16,1	9,5	56	1
Villarreal	26,9	10,9	59	3
Zorita	14,5	9	53	1

Tabla 4-8 PM₁₀ Estaciones Conselleria año 2010

Año 2010	PM ₁₀ promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	32,1	13,1	104	5
Alcora PM ayuntamiento	21,7	10	86	5
Almassora	32,2	14,5	79	5
Benicassim	11	5,7	41	4
Burriana	18,2	7,2	55	4
Burriana-residencia	23,8	9,8	75	6
Castelló-Patronat d´Sports	23,3	9,5	81	4
Castelló-Penyeta	15,9	9,6	85	2
Cirat	11,3	6	25	1
Morella	9,8	9,1	101	1
Onda	16,7	9,8	81	3
San Jorge	13	7,3	54	1
Villarreal	24,3	10,2	95	6
Zorita	15,9	9,7	61	1

Tabla 4-9 PM_{2,5} Estaciones Conselleria año 2006

Año 2006	PM _{2,5} promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	21,9	10,9	56,5	2,8
Alcora PM ayuntamiento	24,3	9,4	59	8
Almassora	17	6,6	49,9	5
Benicassim	6	3	23	3
Burriana	17,9	7,7	48,7	1,9
Burriana-residencia				
Castelló-ITC				
Castelló-Patronat d´Sports	37,9	22,8	90	7,6
Castelló-Penyeta				
Cirat	6,6	4,4	19,9	1,3
Morella	10,9	5,6	28	0
Onda	18,8	7,8	46	7
San Jorge	17,6	8,3	43	2
Villarreal	25	9,8	64	13
Zorita	5,9	7	22	0,1

Tabla 4-10 PM_{2,5} Estaciones Conselleria año 2007

Año 2007	PM _{2,5} promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	19,2	8,7	66,3	2,6
Alcora PM ayuntamiento	22,4	9,8	56	7
Almassora	20,2	10,2	53,5	1,7
Benicassim	9,3	5,5	26,9	0,2
Burriana	16,7	7,3	46,4	2,8
Burriana-residencia				
Castelló-ITC				
Castelló-Patronat d´Sports	26,1	13,6	64	9
Castelló-Penyeta				
Cirat	13,7	10,6	29,7	3,1
Morella				
Onda	20,6	7,3	37	9
San Jorge	14,3	7,8	48	5
Villarreal				
Zorita	9,5	4,2	26,3	0,4

Tabla 4-11 PM_{2,5} Estaciones Conselleria año 2008

Año 2008	PM _{2,5} promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	20,1	9,4	62,1	1,4
Alcora PM ayuntamiento	18,7	7,99	55	6
Almassora	17,6	7,8	45,4	2,3
Benicassim	7,5	2,6	16,5	2,2
Burriana	15,1	6,2	39,5	2,6
Burriana-residencia				
Castelló-ITC				
Castelló-Patronat d´Sports	16,7	7,1	49	6
Castelló-Penyeta				
Cirat	7,3	3,9	13,7	1,9
Morella	6,6	1,9	11	3
Onda	12,3	2,8	19	7
San Jorge	9	5	19	2,5
Villarreal	17,5	6,8	45	6
Zorita	9,1	5,2	48,4	0,6

Tabla 4-12 PM_{2,5} Estaciones Conselleria año 2009

Año 2009	PM _{2,5} promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	12,3	5,8	33	2
Alcora PM ayuntamiento	17,8	7,3	37	5
Almassora	13,7	6,4	36	1
Benicassim	11,3	4,2	27	3
Burriana	16,3	7,4	43	1
Burriana-residencia	15,3	6,6	31	4
Castelló-ITC	14,1	5,7	31	3
Castelló-Patronat d' Sports				
Castelló-Penyeta	12,1	7,6	42	1
Cirat	6,5	4	17	1
Morella	4,5	0,6	7	4
Onda				
San Jorge	13,2	6,3	48	5
Villarreal	17,3	6,5	34	6
Zorita	8,8	5,8	35	1

Tabla 4-13 PM_{2,5} Estaciones Conselleria año 2010

Año 2010	PM _{2,5} promedio	Desv. Estandar	Máximo	Mínimo
Alcora industrial	9,7	5,5	44	4
Alcora PM ayuntamiento	14,1	5	29	4
Almassora	11,8	5,8	43	5
Benicassim	7,9	4	44	4
Burriana	16,7	6,8	55	4
Burriana-residencia	15	4,2	27	6
Castelló-ITC	11,4	5,7	48	2
Castelló-Patronat d' Sports				
Castelló-Penyeta	10,7	7,2	57	1
Cirat	6	4,4	22	0
Morella	4,9	1,3	14	4
Onda				
San Jorge	8,9	5,2	38	2
Villarreal	16,5	7,1	42	8
Zorita	8,3	5,3	33	1

Las estaciones de Alcora industrial, Almassora y Onda pueden considerarse de tipo industrial. Comparando los valores PM_{10} proporcionados por Conselleria con los valores típicos de una zona industrial antes mencionados se encuentran entre dichos valores los de Alcora y Almassora estando por debajo los de Onda. Respecto a los valores $PM_{2,5}$ están por debajo del rango típico de zonas industriales en las 3 localidades.

Las estaciones de Alcora-ayuntamiento, Burriana-residencia, Castelló-patronat d'sports y Villarreal son consideradas de tipo urbano. Comparando los valores $PM_{2,5}$ proporcionados por Conselleria con los valores típicos de una zona urbana antes mencionados resultan las 4 localidades con valores por debajo del rango típico de valores. Únicamente en 2006 la estación de Castelló-patronat d'sports sobrepasó dichos valores típicos. Respecto a los valores PM_{10} están en el rango típico los primeros años estando por debajo a partir de 2008.

Las estaciones de Benicassim y Burriana están situadas fuera del casco urbano, en zonas de tipo rural influenciadas por el intenso tráfico de la autopista, autovía y CN-340. Tanto los valores PM_{10} como $PM_{2,5}$ proporcionados por Conselleria en estas localidades están por debajo de los rangos típicos de una estación de tipo suburbano.

Las estaciones de Cirat, Morella, San Jorge y Zorita pueden considerarse de tipo rural. Los valores PM_{10} y $PM_{2,5}$ proporcionados por Conselleria en estas cuatro estaciones están dentro de los rangos típicos de una estación rural en España anteriormente indicados. Únicamente en el caso de San Jorge en los años 2006, 2007 y 2009 y en Cirat en 2007, aun siendo valores pequeños, se sobrepasan para $PM_{2,5}$ dichos niveles típicos.

4.1.1.3 Evolución de las concentraciones de partículas en Alcora en el periodo 2006-2010

En las figuras 4-1 a 4-14 se representa la evolución de los niveles de concentración de partículas promedio diarias obtenidas en las 2 estaciones instaladas en Alcora entre los años 2006 y

RESULTADOS

2010. En la estación industrial se ha medido PM_{10} y en la estación urbana se han medido PM_{10} y $PM_{2,5}$. Se han incluido en los gráficos las líneas de tendencia, apreciándose la evolución de los valores a la baja, descendiendo cada año tanto las concentraciones de PM_{10} como las de $PM_{2,5}$ en ambas estaciones.

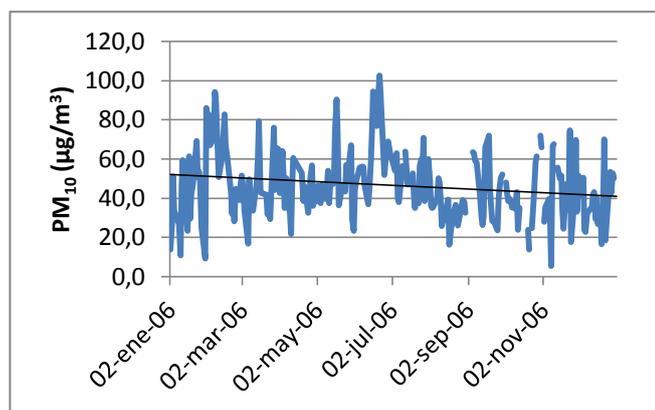


Figura 4-1 Evolución PM_{10} Estación industrial año 2006

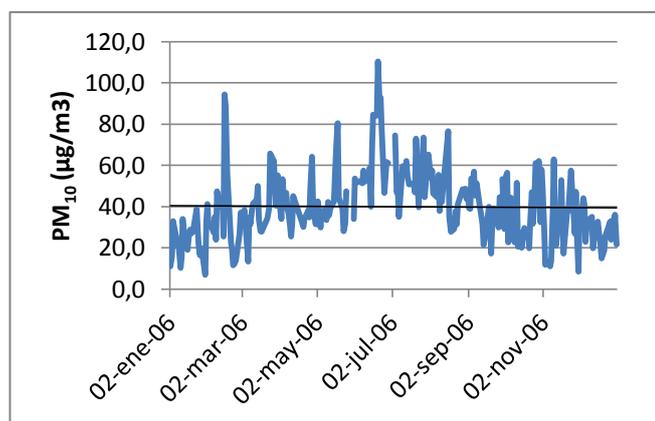


Figura 4-2 Evolución PM_{10} Estación urbana año 2006

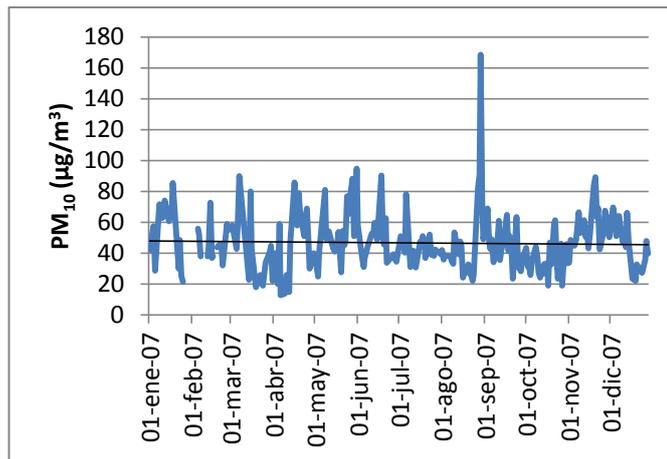


Figura 4-3 Evolución PM_{10} Estación industrial año 2007

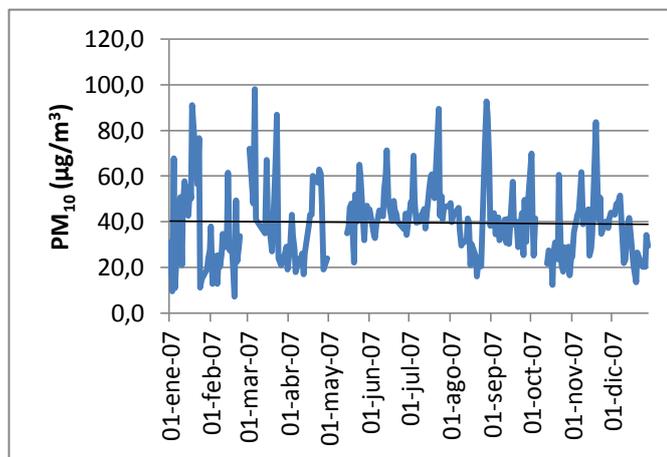


Figura 4-4 Evolución PM_{10} Estación urbana año 2007

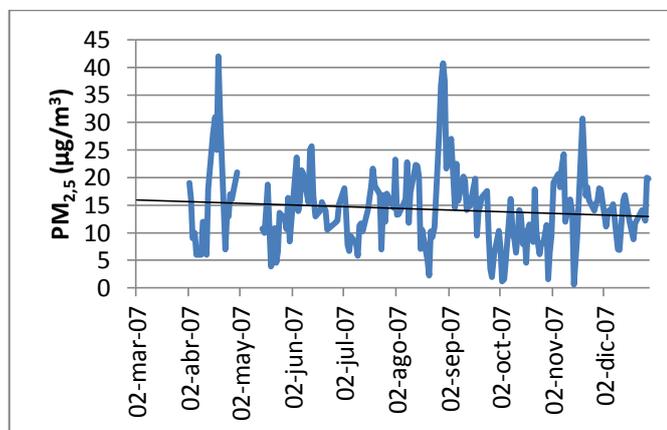


Figura 4-5 Evolución $PM_{2,5}$ Estación urbana año 2007

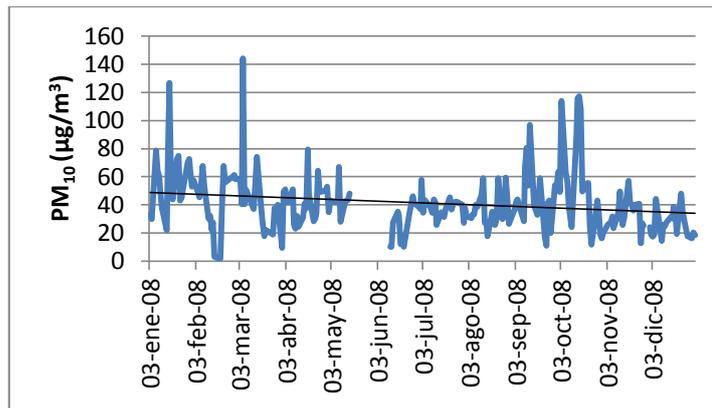


Figura 4-6 Evolución PM₁₀ Estación industrial año 2008

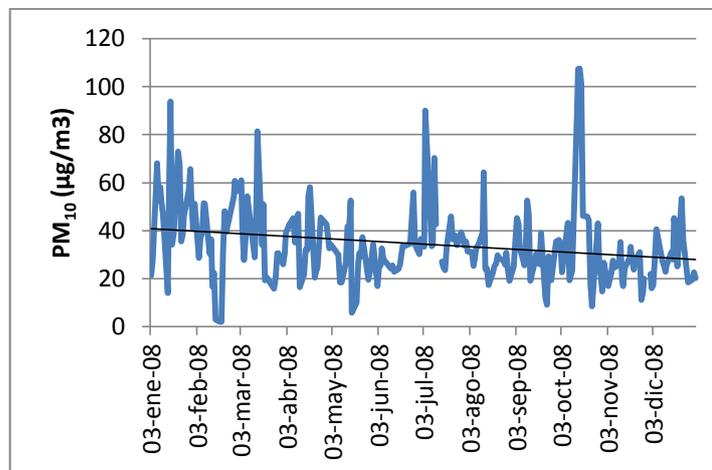


Figura 4-7 Evolución PM₁₀ Estación urbana año 2008

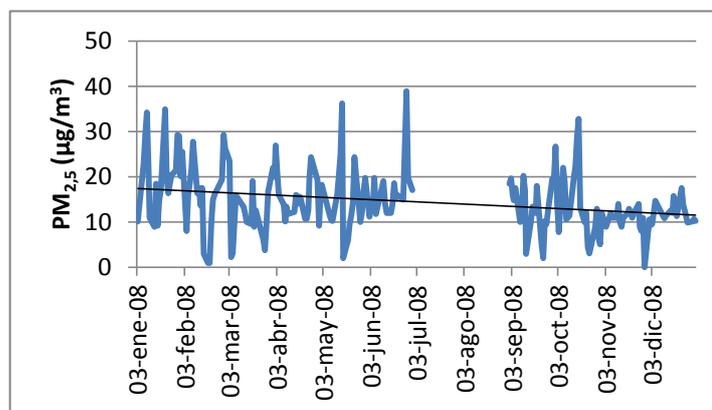


Figura 4-8 Evolución PM_{2,5} Estación urbana año 2008

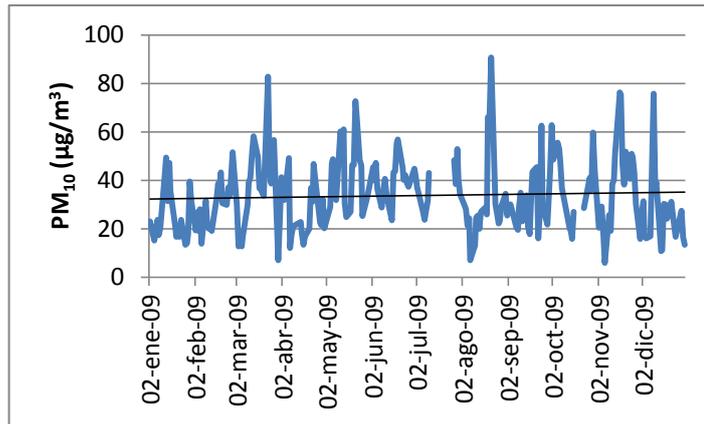


Figura 4-9 Evolución PM₁₀ Estación industrial año 2009

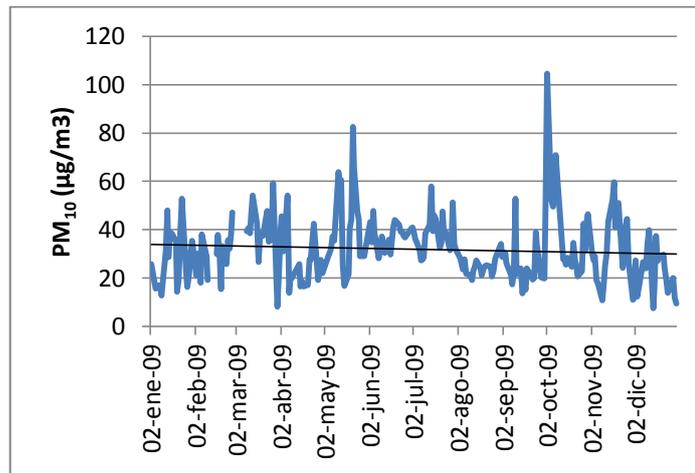


Figura 4-10 Evolución PM₁₀ Estación urbana año 2009

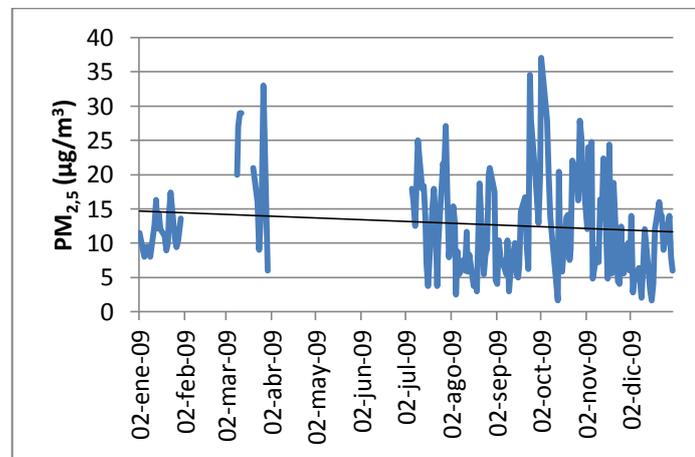


Figura 4-11 Evolución PM_{2,5} Estación urbana año 2009

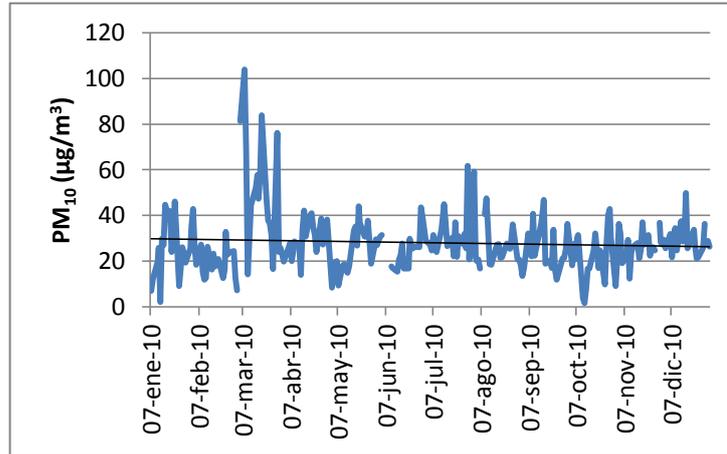


Figura 4-12 Evolución PM₁₀ Estación industrial año 2010

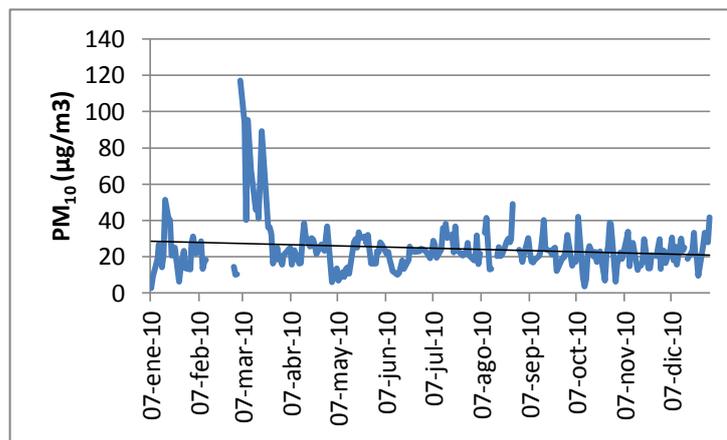


Figura 4-13 Evolución PM₁₀ Estación urbana año 2010

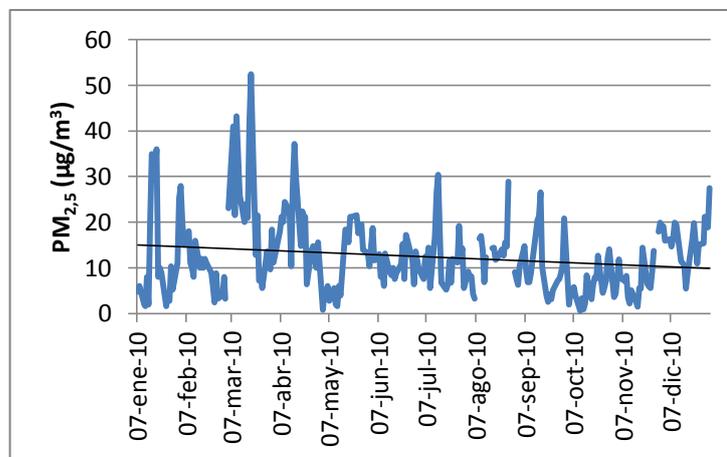


Figura 4-14 Evolución PM_{2,5} Estación urbana año 2010

La figura 4-15 muestra las evoluciones de las concentraciones medias mensuales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ durante los años 2006-2010. Se han incluido las líneas de tendencia apreciándose la disminución de los valores de PM_{10} y $PM_{2,5}$ durante estos años.

En la figura 4-16 se indica la evolución de las concentraciones medias anuales y se evidencia la bajada paulatina de los niveles y el brusco descenso experimentado entre los años 2008 y 2009. Coincide este descenso con la fuerte disminución experimentada por la actividad industrial, producto de la crisis económica que comenzó a afectar al sector especialmente a partir del año 2008. En la figura 4-17 se presenta la evolución de las ventas del sector cerámico (evolución paralela a la de la actividad industrial) en los años referidos de acuerdo con los datos proporcionados por ASCER (asociación española de fabricantes de azulejos y pavimentos cerámicos) y en la figura 4-18 se muestra la evolución de las ventas en el sector de fritas de acuerdo con los datos proporcionados por ANFFECC (Asociación nacional de fabricantes de fritas, esmaltes y colores cerámicos). En ambos casos se han corregido los valores de acuerdo con las variaciones del IPC experimentadas en este periodo para reflejarlos en los gráficos. En la figura 4-19 se refleja la suma total de las ventas en el conjunto de todos los sectores cerámicos (azulejos y pavimentos y esmaltes, fritas y colores) apreciándose la disminución conjunta de la actividad industrial en el sector cerámico a partir del año 2008.

Respecto al tráfico rodado, fuente importante de generación de partículas, también experimentó un descenso entre los años 2006-2010 en paralelo con la disminución de la actividad industrial. En la figura 4-20 se muestra la evolución de la suma de las IMD (vehículos/día) en las carreteras más cercanas (CV 21-010, CV 16-030 y CV 190-005) a la estación industrial en la que se aprecia el descenso mencionado. En la figura 4-21 se muestra la evolución de la IMD de tráfico pesado en las mismas carreteras y mismo periodo. Puede observarse una evolución similar a la de la actividad industrial ya que el movimiento de vehículos pesados (movimiento de materias primas, suministros y fabricados) está directamente relacionado con la actividad de las industrias cerámicas de la zona.

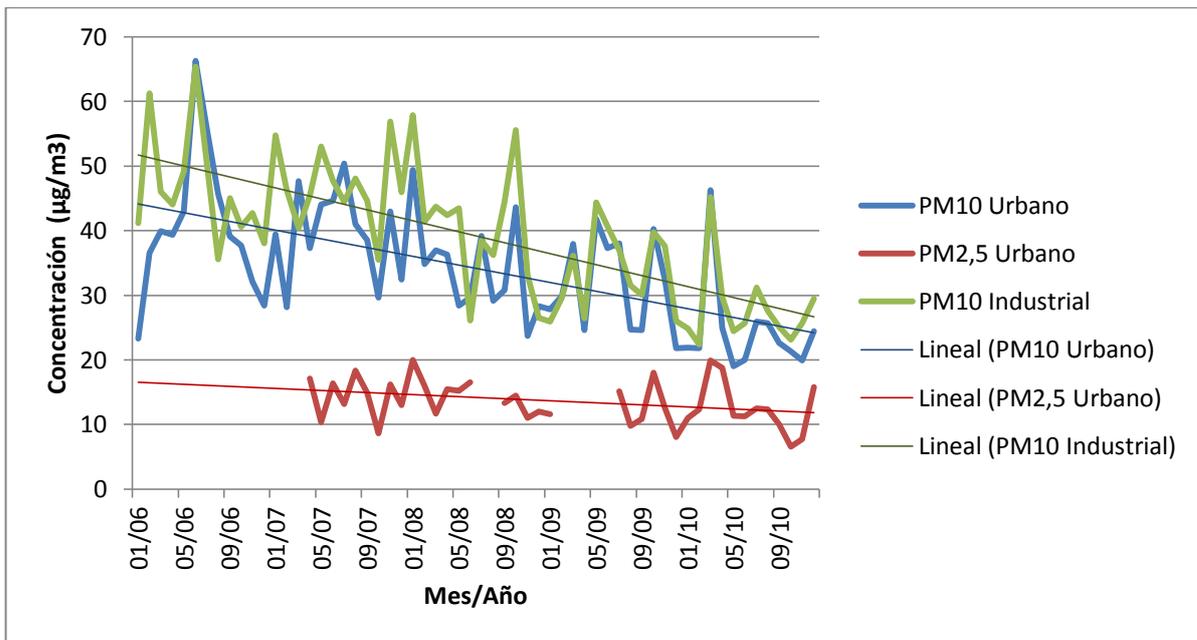


Figura 4-15 Evolución PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ promedio mensuales entre los años 2006-2010

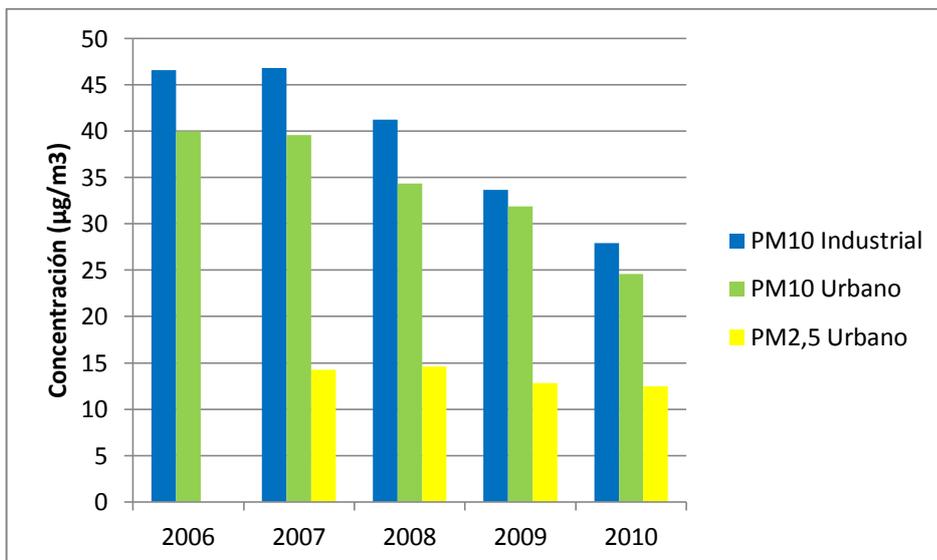


Figura 4-16 Evolución PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ promedio anual entre los años 2006-2010

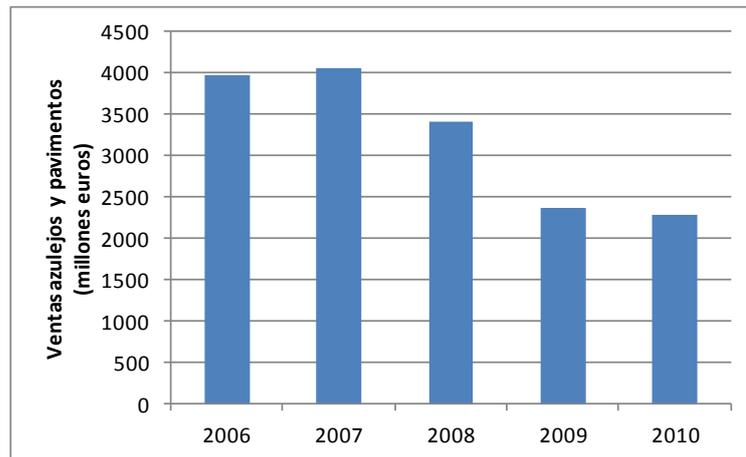


Figura 4-17 Evolución de las ventas totales del sector de azulejos y pavimentos cerámicos entre los años 2006-2010 (fuente: ASCER)

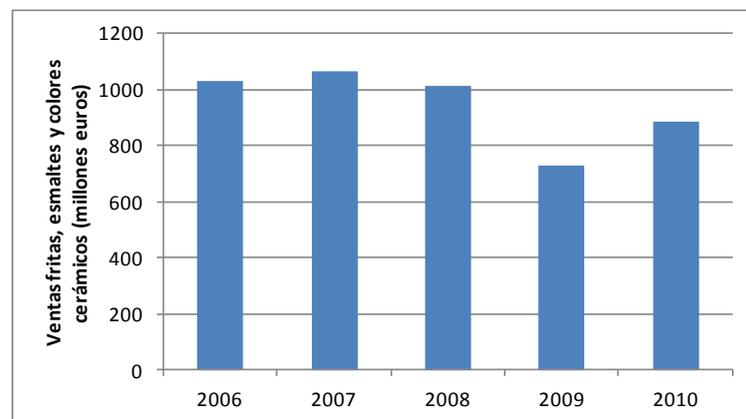


Figura 4-18 Evolución de las ventas totales del sector de fritas, esmaltes y colores cerámicos entre los años 2006-2010 (fuente: ANFFECC)

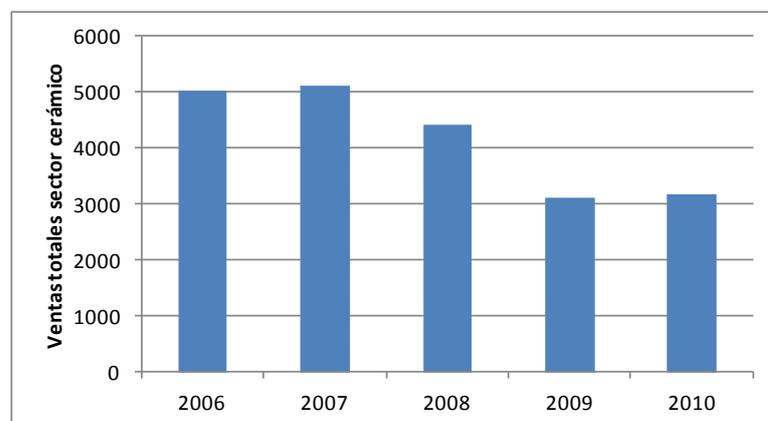


Figura 4-19 Evolución de las ventas totales de los sectores de azulejos y pavimentos y del de fritas, esmaltes y colores cerámicos entre los años 2006-2010 (fuentes ASCER y ANFFECC)

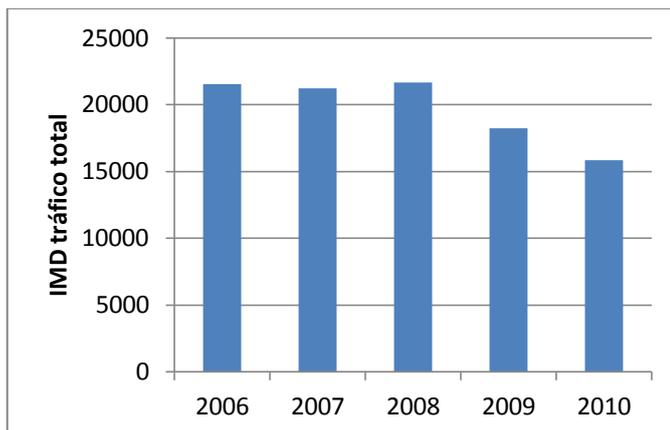


Figura 4-20 Evolución de la suma de la intensidad media de tráfico (IMD) en las carreteras cercanas a la estación industrial (CV 16-030, CV 21-010 y CV 190-005) entre los años 2006-2010 (fuente-Generalitat Valenciana- Conselleria de infraestructuras, territorio y medio ambiente).

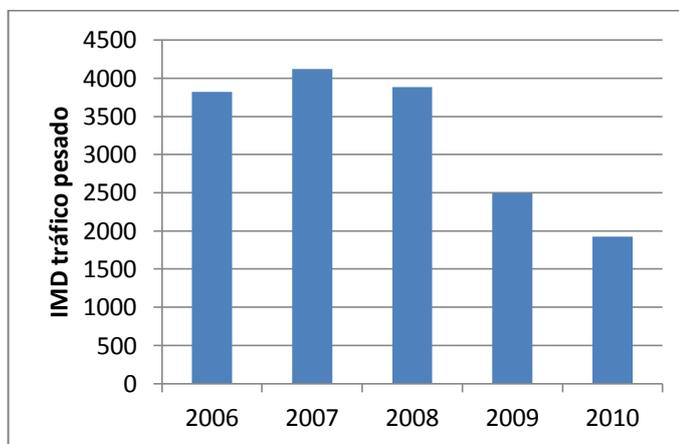


Figura 4-21 Evolución de la suma de la intensidad media de tráfico pesado (IMD) en las carreteras cercanas a la estación industrial (CV 16-030, CV 21-010 y CV 190-005) entre los años 2006-2010 (fuente Generalitat Valenciana- Conselleria de infraestructuras, territorio y medio ambiente).

En los gráficos representados en las figuras 4-22, 4-23 y 4-24 se representan las evoluciones comparativas de los niveles PM frente a las ventas totales del sector cerámico, frente a IMD de tráfico total (CV 21-010, CV 16-030 y CV 190-005) y frente a IMD de tráfico pesado (CV 21-010, CV 16-030 y CV 190-005). Conforme puede observarse en los gráficos las disminuciones de PM se corresponden con las de las ventas y las del tráfico rodado.

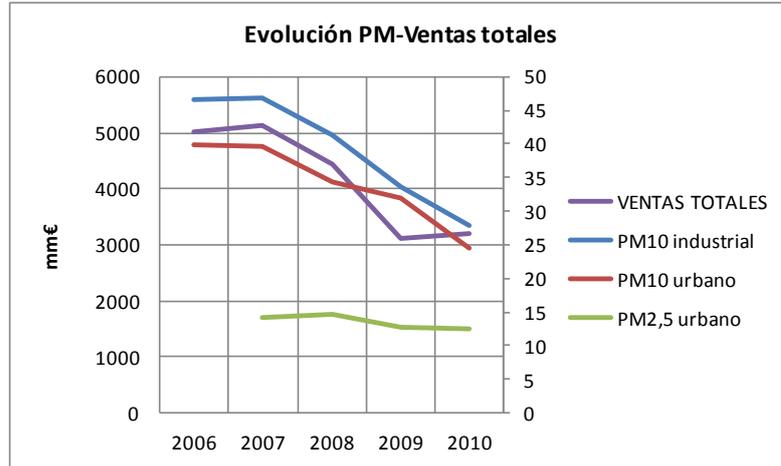


Figura 4-22 Comparativo evolución niveles PM- Ventas totales sector cerámico 2006-2010

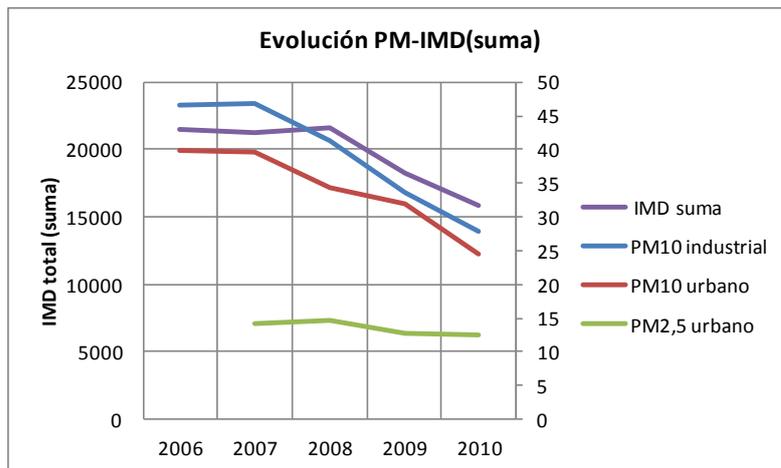


Figura 4-23 Comparativo evolución niveles PM- IMD (suma IMD CV 21-010, CV 16-030 y CV 190-005)

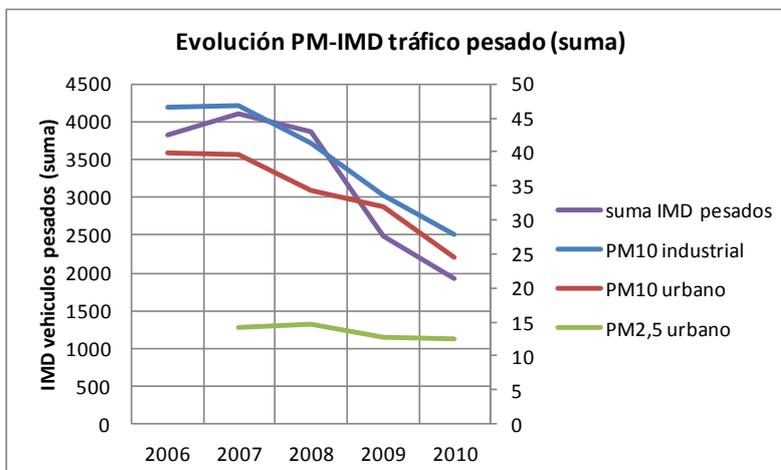


Figura 4-24 Comparativo evolución niveles PM- IMD tráfico pesado (suma IMD tráfico pesado CV 21-010, CV 16-030 y CV 190-005)

Como comparativo se adjuntan en las figuras 4-25 y 4-26 los gráficos que reflejan la evolución de los niveles promedio anuales de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en las diferentes estaciones de Conselleria. Excepto en estaciones de tipo rural, como es el caso de Zorita, Cirat o Morella donde los valores son muy bajos, se sigue la misma tendencia de disminución de PM_{10} entre los años 2006 y 2010. Un efecto similar, con tendencias generales a la baja de año en año durante este periodo, ocurre en $PM_{2,5}$.

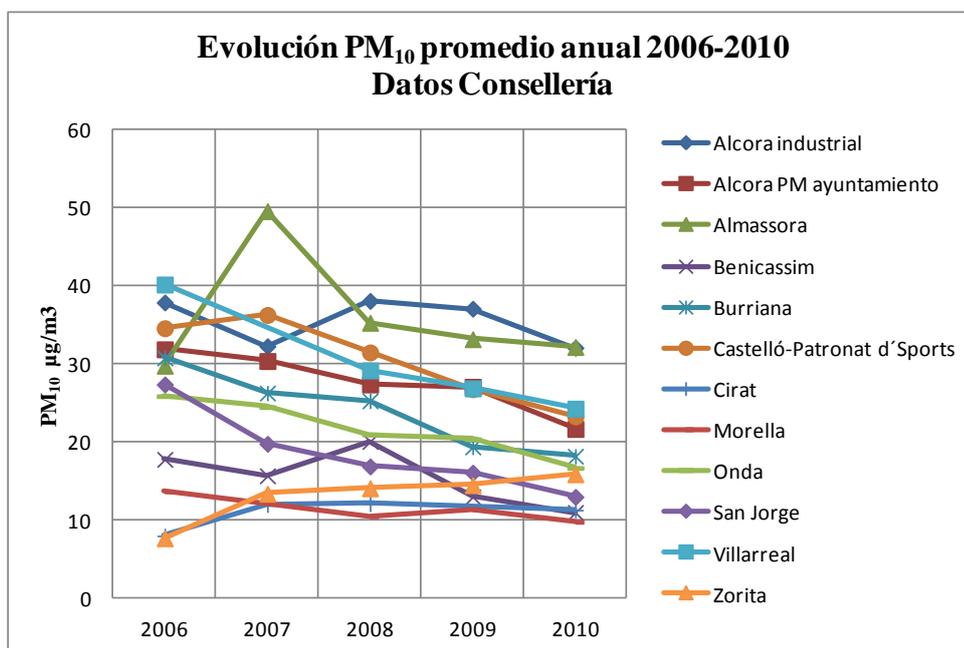


Figura 4-25 Evolución promedio anual PM_{10} en el periodo 2006-2010 en estaciones de la Conselleria

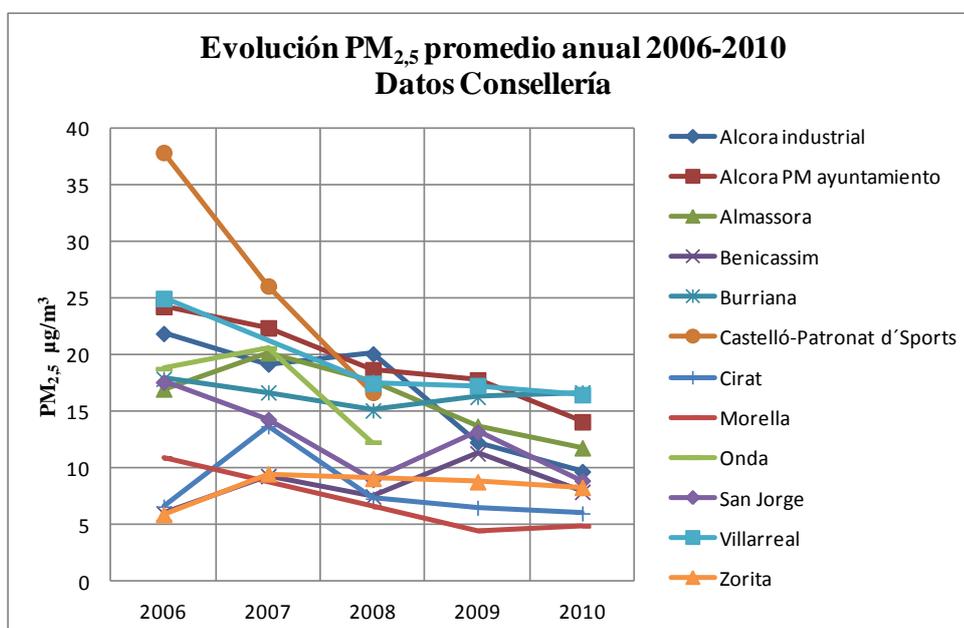


Figura 4-26 Evolución promedio anual $PM_{2,5}$ en el periodo 2006-2010 en estaciones de la Conselleria

4.1.1.1 Variaciones estacionales de las concentraciones PM_{10} y $PM_{2,5}$

En las figura 4-27 a 4-35 se muestran los gráficos correspondientes a la evolución de las concentraciones PM_{10} y $PM_{2,5}$ en el periodo de 5 años estudiado con el fin de analizar las variaciones estacionales de la contaminación por partículas en suspensión. En las figuras están representados los promedios trimestrales PM_{10} industrial, PM_{10} urbano y $PM_{2,5}$ urbano medidos.

Durante los años 2006 y 2007 (figuras 4-27 , 4-28 y 4-29) en que las industrias de cerámica estaban a plena producción se observan unos mayores niveles de PM_{10} urbano en primavera (Abril, Mayo y Junio) y verano (Julio, Agosto, Septiembre) disminuyendo en Otoño (Octubre, Noviembre, Diciembre) e invierno (Enero, Febrero y Marzo). En $PM_{2,5}$ urbano ocurre lo mismo. En PM_{10} industrial por el contrario los mayores valores se dan en invierno y primavera siendo menores en verano y otoño.

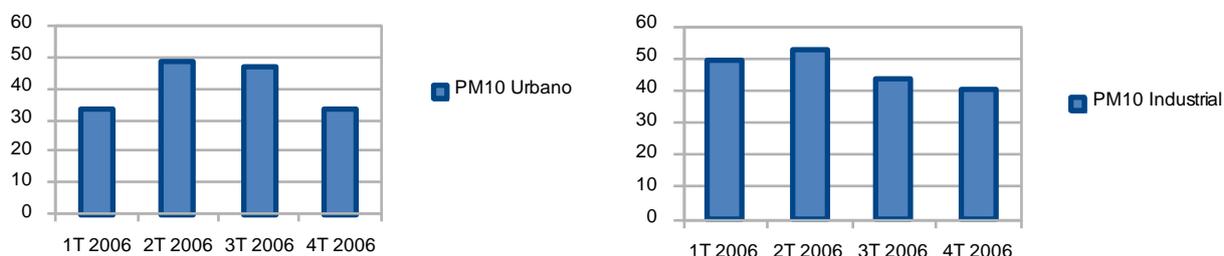


Figura 4-27 Variaciones trimestrales PM_{10} industrial y urbano año 2006

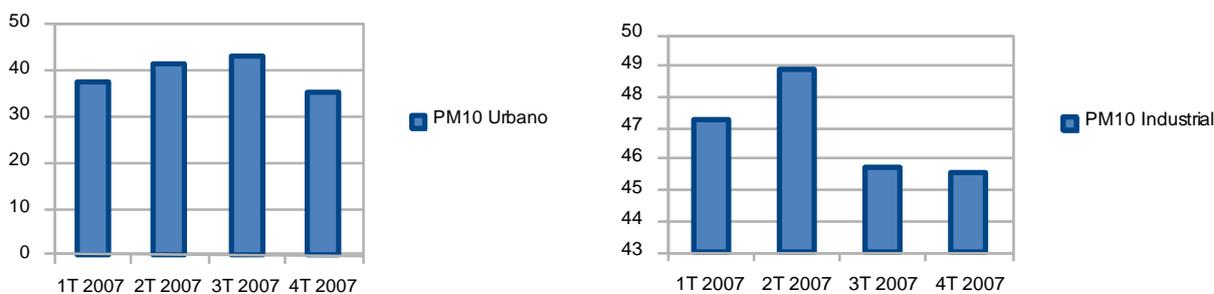


Figura 4-28 Variaciones trimestrales PM_{10} industrial y urbano año 2007

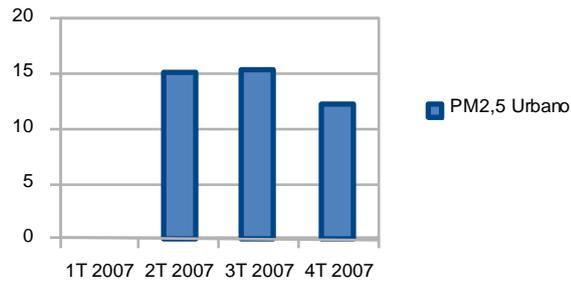


Figura 4-29 Variaciones trimestrales PM_{2,5} urbano año 2007

En el año 2008, la evolución del PM₁₀ y PM_{2,5} (figuras 4-30 y 4-31) está muy influenciada por la bajada de producción de la industria cerámica debido al inicio de la crisis económica que comenzó a notarse en mayor medida a mediados de año. Lo mismo ocurre en el año 2009 y 2010 (figuras 4-32 a 4-35) en que el funcionamiento de la industria es variable dependiendo de la evolución de las ventas, además de la caída de la IMD del tráfico asociada.

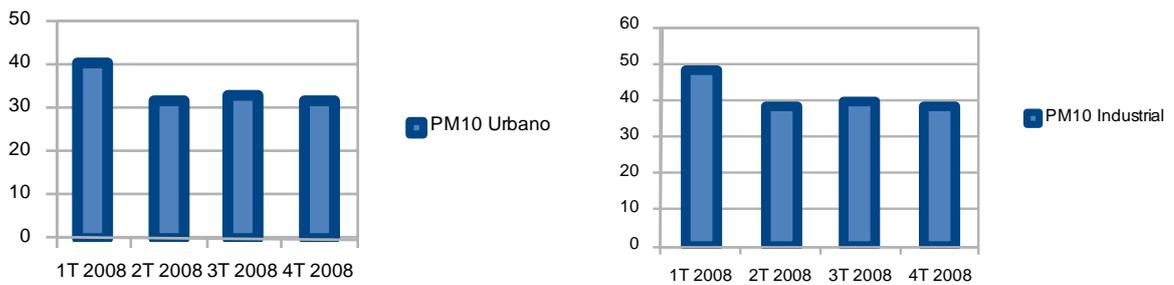


Figura 4-30 Variaciones trimestrales PM₁₀ industrial y urbano año 2008

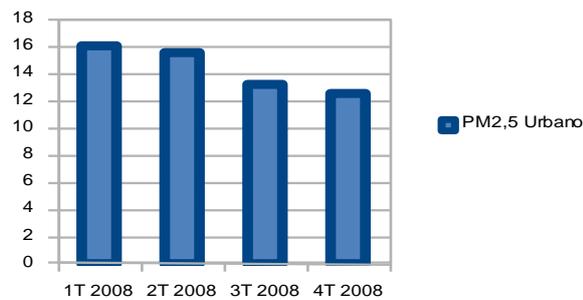


Figura 4-31 Variaciones trimestrales PM_{2,5} urbano año 2008

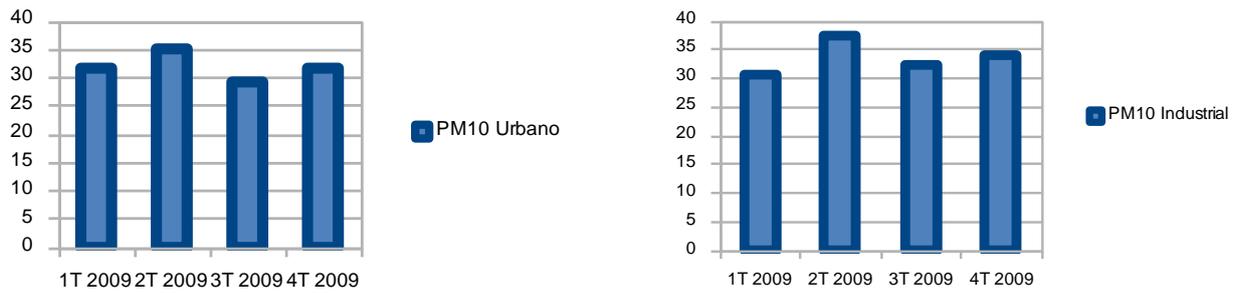


Figura 4-32 Variaciones trimestrales PM₁₀ industrial y urbano año 2009

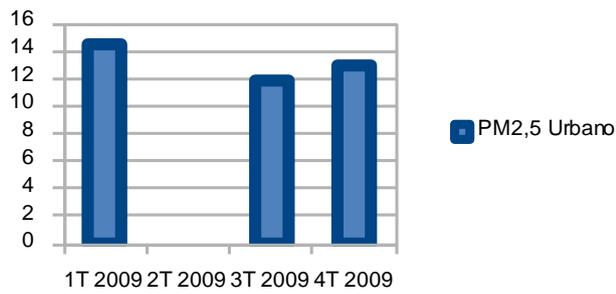


Figura 4-33 Variaciones trimestrales PM_{2,5} urbano año 2009

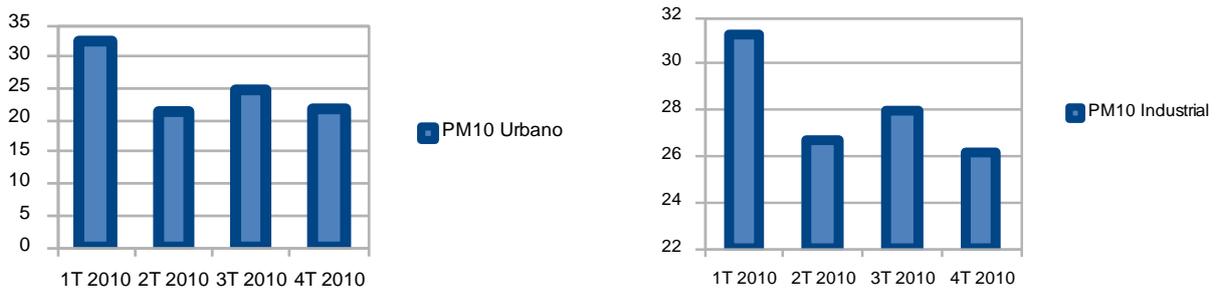


Figura 4-34 Variaciones trimestrales PM₁₀ industrial y urbano año 2010

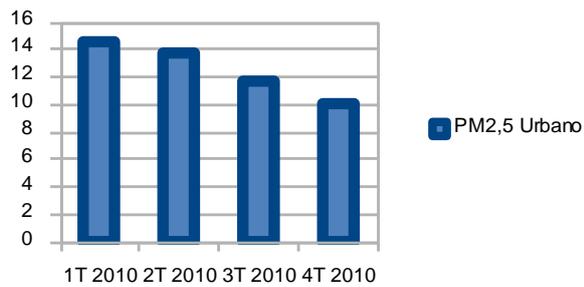


Figura 4-35 Variaciones trimestrales PM_{2,5} urbano año 2010

4.1.1.2 Comparativo PM₁₀ urbano- PM₁₀ industrial

Utilizando el paquete estadístico Statgraphics Centurion versión XVI se han realizado las comparaciones entre concentraciones de partículas PM₁₀ medidas en la estación industrial y en la estación urbana de Alcora entre 2006 y 2010.

-En la zona industrial hemos registrado 1197 valores que oscilan entre un mínimo de 2,0 µg/m³ y un máximo de 168 µg/m³ con un valor medio de 39,2 µg/m³.

-En la zona urbana hemos registrado un total de 1210 valores que oscilan entre un mínimo de 2 µg/m³ y un máximo de 117 µg/m³ con un valor medio de 34,2 µg/m³.

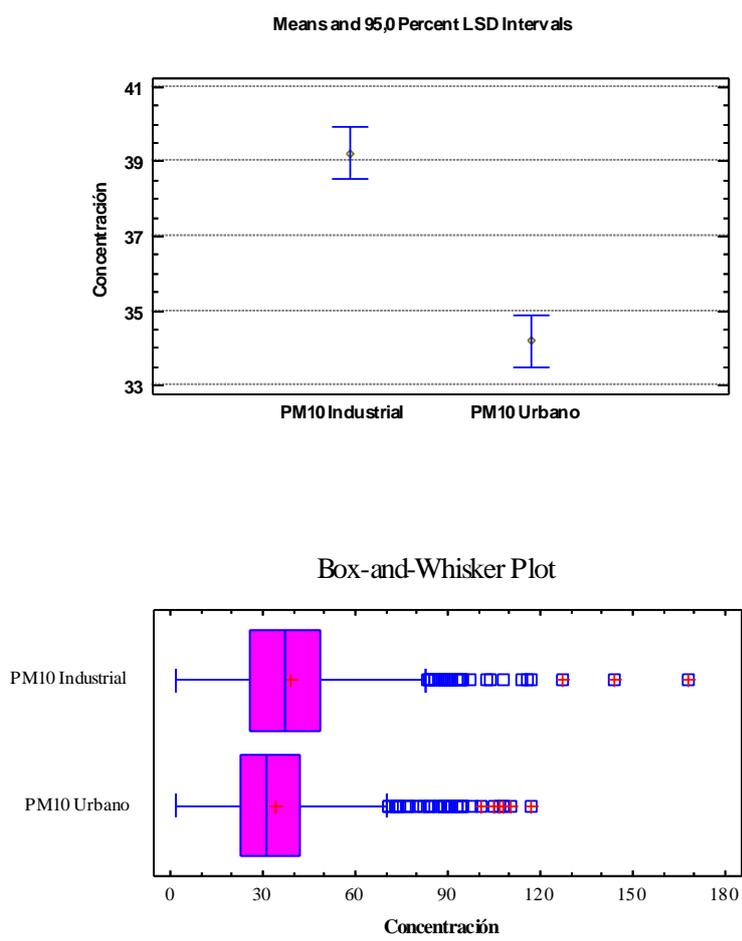


Figura 4-36 Gráfico comparativo concentraciones PM₁₀ urbano -PM₁₀ industrial años 2006-2010

Realizado el correspondiente análisis estadístico y conforme se puede apreciar en los diagramas de la figura 4-36 se denota que los valores medidos en la zona industrial son claramente superiores a los medidos en el centro urbano influenciados por la cercanía del polígono industrial y

el tráfico rodado lo que confirma la hipótesis inicial de la conveniencia de establecer dos puntos de muestreo distintos.

4.1.1.3 Comparación entre PM₁₀ y PM_{2,5} en la estación urbana de Alcora

Seguidamente comprobamos si existe una correlación entre los niveles PM₁₀ y PM_{2,5} medidos en la estación urbana.

- Se han realizado 1210 mediciones de concentración PM₁₀ que oscilan entre un mínimo de 2 µg/m³ y un máximo de 117 µg/m³.

-Se han realizado 785 mediciones de concentración PM_{2,5} que oscilan entre un mínimo de 1 µg/m³ y un máximo de 52 µg/m³. Existen menos datos de PM_{2,5} puesto que se comenzó a controlar la concentración PM_{2,5} en este punto a partir de Abril de 2007.

Para una recta de regresión lineal existe un coeficiente de correlación entre los valores de PM₁₀ y PM_{2,5} de 0,603. En la figura 4-37 se representa la correlación existente. El análisis de varianza da un p-value en la tabla Anova inferior a 0,05 lo que implica una relación estadísticamente significativa entre los valores PM₁₀ y PM_{2,5} de la estación urbana con un nivel de confianza del 95%. Dado que existe una correlación entre ambas series de valores se puede considerar que existe un mismo origen para ambos tipos de partículas.

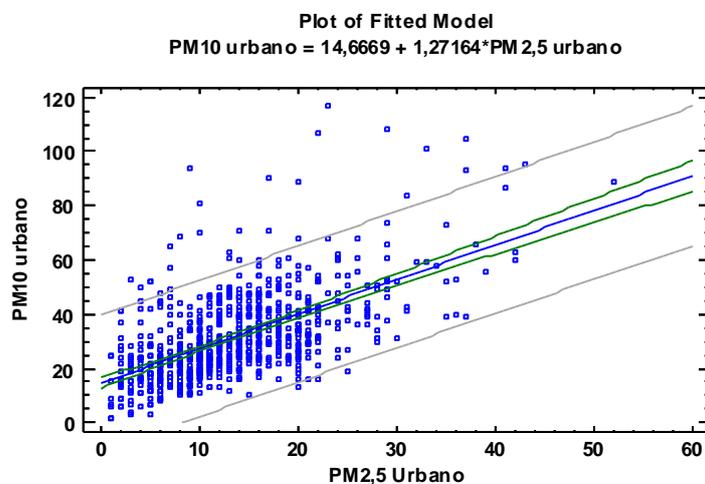


Figura 4-37 Correlación entre PM₁₀ y PM_{2,5} en la estación urbana años 2007-2010

4.1.1.4 Evolución semanal de PM₁₀ en estación industrial

El objetivo de esta comparación es establecer si el origen de la contaminación es principalmente natural o antropogénico. Se puede suponer que en caso de un origen principalmente natural los niveles no dependerían de si el día es laborable o no. De la misma forma una clara dependencia entre los niveles de contaminación y si se trata de día laborable o de fin de semana indicará un origen principalmente antropogénico.

Se dispone de 1.599 mediciones de PM₁₀ realizadas por la Conselleria en la estación situada junto al polígono industrial entre los años 2006 y 2010. Con esta información realizamos el comparativo entre los niveles de PM₁₀ entre días laborables y fines de semana. Conforme se refleja en los diagramas de la figura 4-38 los valores de PM₁₀ durante los fines de semana son claramente inferiores a los medidos en los días laborables por lo que se demuestra lo indicado anteriormente, la clara influencia del tráfico y la actividad industrial en la contaminación.

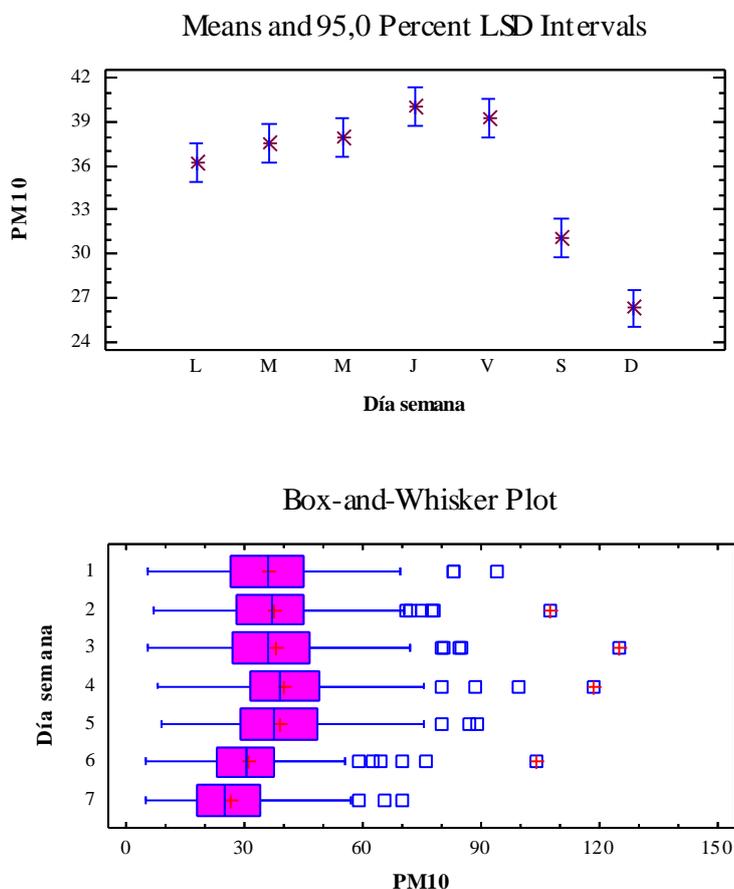


Figura 4-38 Comparativo PM₁₀ industrial días laborables-fines de semana- datos de Conselleria 2006-2010

4.1.1.5 Evolución semanal de PM₁₀ en centro urbano

Para realizar la comparación entre los días de la semana y la concentración PM₁₀ en la estación urbana utilizamos los datos disponibles entre los años 2006 y 2010 (1.231 valores) medidos por la Conselleria en la estación que posee en el centro urbano de Alcora. Del mismo modo que en la estación industrial y como se aprecia en los diagramas de la figura 4-39 los valores medidos en sábado y domingo son sensiblemente inferiores a los obtenidos de lunes a viernes. Los valores están pues claramente condicionados por la actividad industrial y el tráfico.

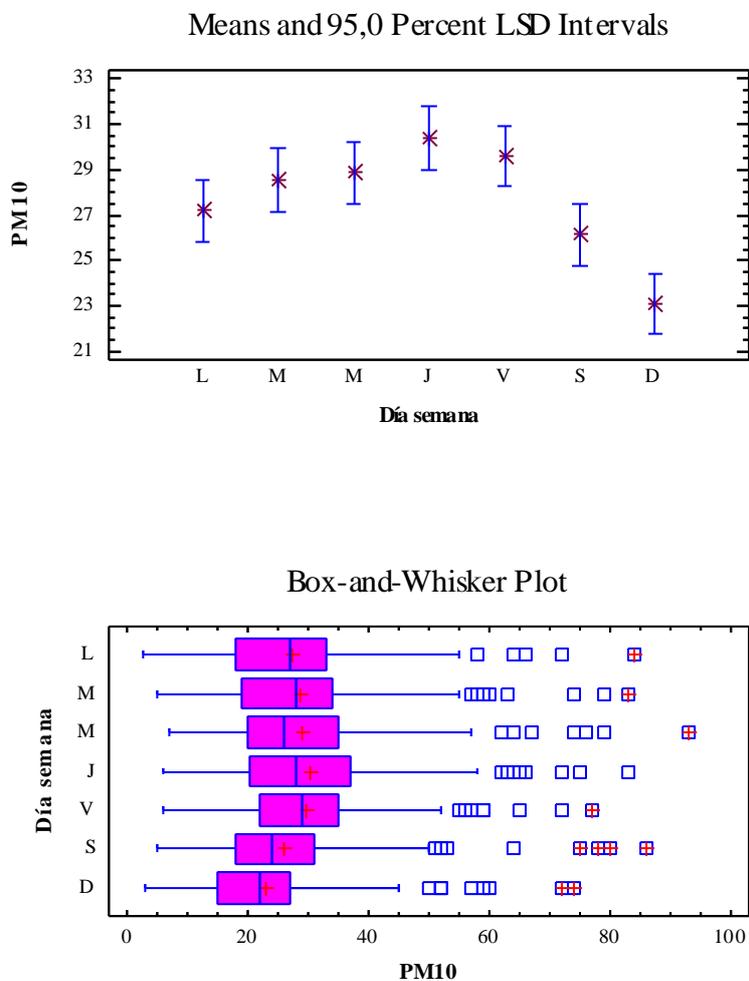


Figura 4-39 Comparativo PM₁₀ en estación urbana entre días laborables-fines de semana- datos de Conselleria 2006-2010

4.1.1.6 Evolución semanal de PM_{2,5} en estación industrial

En la estación que la Conselleria tiene instalada junto a la zona industrial de Alcora se dispone de 1.499 mediciones de PM_{2,5} en el periodo 2006-2010. Con esta información analizamos la correlación existente entre valores en días laborables y en fin de semana.

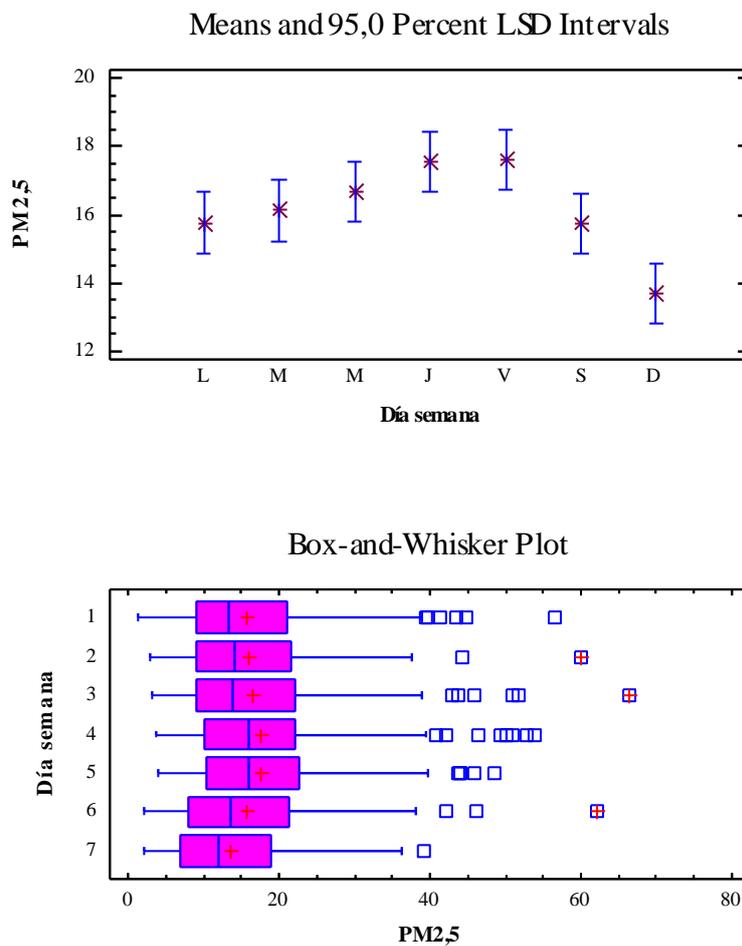


Figura 4-40 Comparativo PM_{2,5} días laborables-fines de semana en estación industrial-datos de Conselleria 2006-2010

Como se aprecia en los diagramas de la figura 4-40 los niveles de PM_{2,5} medidos de lunes a viernes igual que ocurría en el caso del PM₁₀ son claramente superiores a los medidos en fin de semana poniéndose de manifiesto un comportamiento antropogénico.

4.1.1.7 Evolución semanal de PM_{2,5} en centro urbano

En la estación que la Conselleria tiene instalada en el centro urbano de Alcora se dispone de 336 mediciones de PM_{2,5} en el periodo 2006-2010. Con estos datos analizamos la correlación existente entre valores en días laborables y en fines de semana.

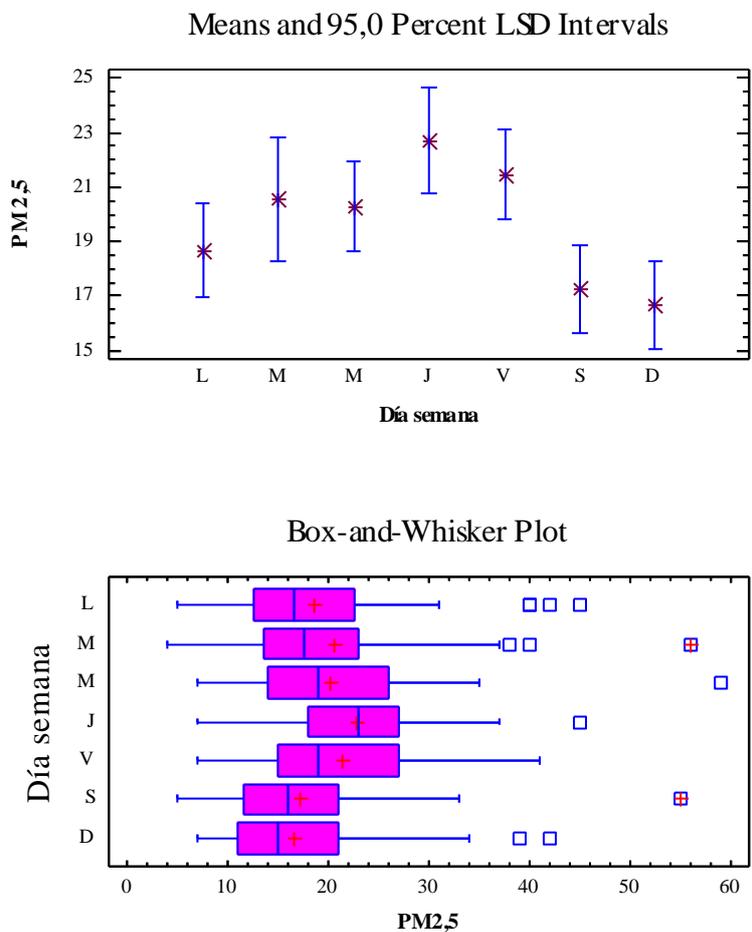


Figura 4-41 Comparativo PM_{2,5} días laborables-fines de semana en estación centro urbano- datos de Conselleria 2006-2010

Como se aprecia en los diagramas de la figura 4-41 los niveles de PM_{2,5} medidos de lunes a viernes igual que ocurría en el caso del PM₁₀ son superiores a los medidos en fines de semana reflejándose en todos los casos un comportamiento antropogénico.

4.1.1.8 Evolución horaria de PM₁₀ y PM_{2,5}

A partir de los datos horarios de PM₁₀ y PM_{2,5} que la Conselleria proporciona de la estación situada junto al polígono industrial se han estudiado las variaciones a lo largo del día. Se utilizan para el análisis estadístico 27.666 datos horarios PM₁₀ en días laborables y 11.034 en fines de semana. En los días laborables, conforme se observa en la figura 4-42, su nivel va subiendo a partir de las primeras horas del día alcanzando sus máximos valores alrededor de las 9 h y comenzando a disminuir hasta las 15 h, por la tarde vuelve a subir hasta las 19 horas, volviendo a ir rebajando su nivel progresivamente hasta las primeras horas de la madrugada. El aumento a las primeras horas de la mañana puede ser debido al comienzo de las actividades laborales y al aumento del tráfico rodado. Otra posible causa son los cambios en el régimen de brisas que podrían redistribuir las partículas.

En los fines de semana, como se observa en la figura 4-43, la evolución es similar aunque los niveles son inferiores debido a la menor actividad industrial tal como se ha visto en casos anteriores y el máximo de la tarde se alcanza sobre las 21 horas, 2 horas después que en los días laborables.

En el caso del PM_{2,5} la evolución se refleja en la figura 4-44. Se han utilizado para el análisis estadístico 26.023 datos horarios en días laborables y 10.464 en fines de semana. El comportamiento en días laborables es parecido al del PM₁₀ subiendo desde primeras horas de la mañana y alcanzando el máximo alrededor de las 9 h. descendiendo hasta las 15 horas y volviendo a subir por la tarde hasta las 19 h. para ya ir descendiendo hasta las primeras horas de la madrugada.

Durante los fines de semana (figura 4-45) el comportamiento es similar pero con un retraso de unas 2 horas, alcanzándose los máximos de la mañana a las 11 h. y los de la tarde sobre las 21 h. Asimismo por la noche se mantiene a niveles más altos hasta las 2 h. En todas estas curvas se refleja el comportamiento antropogénico de la contaminación.

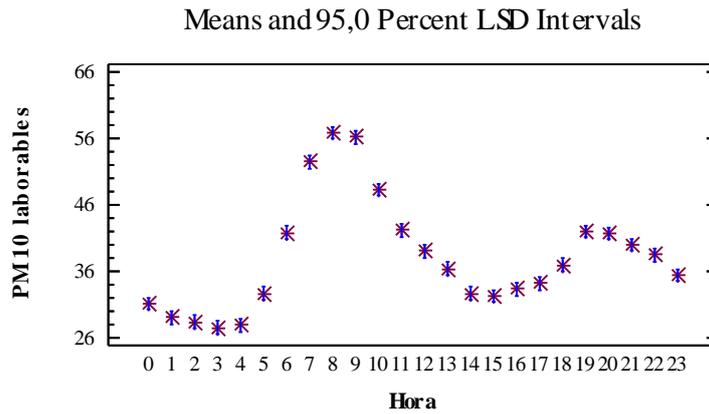


Figura 4-42 Evolución diaria PM₁₀ en días laborables en estación industrial- datos de Conselleria 2006-2010

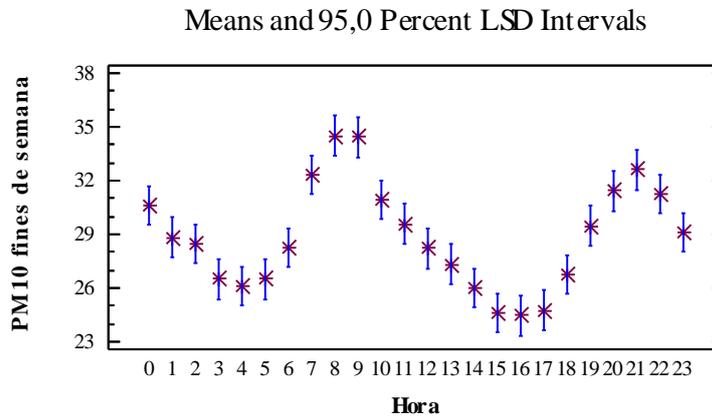


Figura 4-43 Evolución diaria PM₁₀ en fines de semana en estación industrial- datos de Conselleria 2006-2010

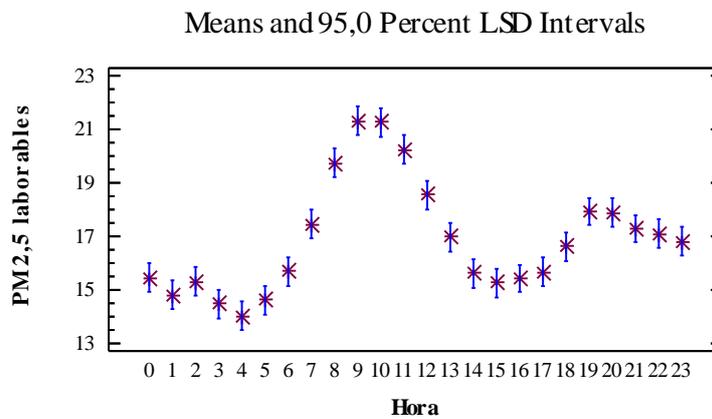


Figura 4-44 Evolución diaria PM_{2,5} en días laborables en estación industrial- datos de Conselleria 2006-2010

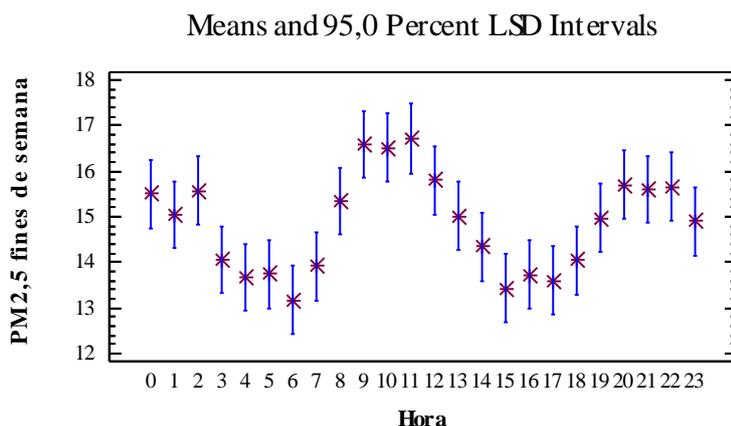


Figura 4-45 Evolución diaria PM_{2,5} en fines de semana en estación industrial- datos de Conselleria 2006-2010

4.1.2 Episodios africanos 2006-2010

Durante los años considerados en este trabajo se han producido diversos episodios de transporte de polvo debido a fenómenos naturales (transporte desde el Sahara o Sahel, incendios o transporte desde el norte de Europa) en la zona estudiada. Ha habido un total de 114 episodios contrastados entre los años 2006 y 2010. En el año 2006 hubo 73 días con intrusión, 117 días en 2007, 78 días en 2008, 76 días en 2009 y 62 días en 2010 que se detallan en la tabla 4-14.

Tabla 4-14 Relación de episodios de transporte de polvo debido a fenómenos naturales en la zona estudiada entre los años 2006-2010.

Año 2006	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO
Africanos	-	10-11	-	3-4 22-27	15-19 26-30	9 14-24 26-30
	JULIO	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE
Africanos	1 – 5 16 – 17 21 24-25	23-24	6-9	9-11 26-31	1 15-16 24-25	15-17 29-31

RESULTADOS

Año 2007	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO
Africanos	1-2 15-22 29	3-5	13-17	2-4 15-27	11-14 20-25	12-13 23-25 29-30
Europeo/Smog			15-18			
	JULIO	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE
Africanos	1 7-9 13-25 25-31	1-6 11-15 25-30	12-17 20-24 29	2-4 29	14 19-20	20-24
Combustión Biomasa		28-31				

Año 2008	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO
Africanos	22-26	14-20 24-29	1-3 14-15	6-9 16 27-28	3-7 16 25-26	23-27
	JULIO	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE
Africanos	1-2 9-11 19-20 23-25	4-7 30-31	9-11 18-19 21	11-21 25-27		

Año 2009	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO
Africanos	-	-	27 – 28	24 – 25	9 – 14 19 – 26 30 – 31	3 – 5 13 – 19 23 – 25 30
	JULIO	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE
Africanos	1 – 2 13 – 17 20 – 29	5 – 8 11 – 20 24 – 25	2 – 3 29 – 30	1 30 – 31	14 – 21	-
Combustión Biomasa	21 – 26	-	3	-	-	-

RESULTADOS

Año 2010	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO
Africanos	-	4 27-28	18-25	6 28-30	-	28-30
Combustión biomasa	-	-	-	-	-	-
	JULIO	AGOSTO	SEPTIEMBRE	OCTUBRE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE
Africanos	1 – 5 7-12 18-20	8-12 18-23 26-27	20-23	3 7-9	5-6	5-9 12-13
Combustión Biomasa	-	20-21	-	-	-	-

En la tabla 4-15 se indican los promedios anuales PM_{10} y $PM_{2,5}$ en estación urbana y PM_{10} en estación industrial considerando por una parte solo días sin intrusión y por otra parte solo días con intrusión así como los promedios anuales totales. El promedio de valores PM_{10} es mayor los días con intrusión. La diferencia oscila entre $6,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el año 2010 y $16,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el año 2006 en la estación urbana y $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el año 2010 y $13,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el año 2009 en la estación industrial. Respecto a los valores promedios $PM_{2,5}$, excepto en el año 2007 con una diferencia de $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, las variaciones son mucho menores. En las estaciones de la Conselleria las diferencias son semejantes. La incidencia calculada en cuanto a los niveles promedio anuales totales PM_{10} está en consonancia con estudios anteriores en los que se citaba que los episodios saharianos podían afectar de un modo importante al número de superaciones de los límites establecidos por la legislación, pero no representaban incrementos mayores de $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en cuanto a los valores promedio anuales (Querol et al., 2008).

Tabla 4-15 Promedios anuales PM_{10} y $PM_{2,5}$ de días con intrusión y días sin intrusión africana

Año	PM_{10} urbano ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			$PM_{2,5}$ urbano ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			PM_{10} industrial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	días con intrusión	días sin intrusión	total	días con intrusión	días sin intrusión	total	días con intrusión	días sin intrusión	total
2006	53,5	37,5	40,0				55,7	44,9	46,6
2007	46,8	36,7	39,6	17,3	12,8	14,2	52,5	44,4	46,8
2008	45,3	31,9	34,3	16,7	14,2	14,6	51,2	38,9	41,2
2009	40,2	29,5	31,9	12,3	13,1	12,8	44,2	31,1	33,7
2010	29,9	23,6	24,6	13,0	12,4	12,5	31,6	27,3	27,9

4.2 Composición de las partículas

4.2.1 Concentración de elementos regulados³ (Níquel, Cadmio, Arsénico y Plomo)

4.2.1.1 Conceptos generales

Las obras técnicas definen un metal pesado cuando su densidad es superior a 4,5 g/cm³. La definición de metal pesado únicamente se refiere a su densidad no a su posible toxicidad o comportamiento medioambiental. En la naturaleza encontramos importantes cantidades en la corteza terrestre y el subsuelo, como por ejemplo bario (650 mg/kg), cromo (83 mg/kg), manganeso (1.000 mg/kg), níquel (58 mg/kg), zinc (83 mg/kg) y hierro (aprox. el 5 %), indicación de que los metales pesados no están ausentes de la naturaleza. También se encuentran indicios de los mismos, por ejemplo, en el petróleo, el carbón y la madera. Las plantas los absorben del suelo, penetrando a través de ellas en nuestra alimentación. En el curso de la evolución, las formas de vida se han desarrollado en un entorno que contiene metales pesados de forma natural. Los organismos aprovechan estos metales pesados de distintas formas, así muchos metales pesados son oligoelementos vitales, sin los que no sería posible la vida humana o animal. Al igual que todas las demás sustancias, los metales pesados pueden considerarse nocivos para el ser humano y la naturaleza si se sobrepasan determinadas concentraciones (Esteve Cano y Ramos Lorente, 1999).

El arsénico puede favorecer el desarrollo de distintos tipos de cáncer y otros efectos sobre la salud como hipertensión y enfermedades cardio-respiratorias, afección a otros órganos y problemas en el sistema inmunológico (Duker et al., 2005). El níquel es conocido como un agente carcinogénico. El cadmio es un elemento carcinogénico y puede afectar a riñones, huesos o pulmones. El plomo es una conocida neurotoxina, tiene efectos perjudiciales entre otros en la función renal o en el sistema nervioso central, especialmente de los niños (WHO-2007).

³ Denominamos elementos regulados al Ni, Cd, As y Pb ya que son los elementos cuyas concentraciones están reguladas en el RD 102/2011, de 28 de Enero.

Tanto el arsénico como el cadmio, el níquel o el plomo pueden tener un origen natural como consecuencia de las actividades volcánicas, incendios forestales o resuspensión de las partículas del suelo sin embargo la industrialización es lo que provoca la mayor parte de su concentración en la atmósfera (Pacyna et al., 2007).

Los mayores niveles de concentración de metales en la atmósfera europea se alcanzaron en la década de 1970. Desde entonces comenzaron a ponerse en práctica diferentes mejoras que han conseguido reducir los niveles progresivamente. Entre las mejoras realizadas inicialmente están la colocación de electrofiltros y sistemas de filtración más eficientes en las instalaciones industriales. Ya en la década de 1980 se acometen la desulfurización de los gases en las instalaciones generadoras de electricidad (implantación FGD) especialmente en Europa occidental y en la década de 1990 se incorporan a las centrales de Europa Oriental. Con todas estas mejoras se consiguió que las concentraciones, principalmente de arsénico y cadmio, fueran decreciendo.

Del mismo modo la concentración de plomo ha experimentado una disminución progresiva desde los años 70 especialmente debido a la regulación de los máximos de contenido en plomo en las gasolinas (Von Storch et al., 2003) y a la utilización de eficientes sistemas de despulverización en las instalaciones industriales.

El proyecto ESPREME de la UE tiene por objetivos desarrollar métodos e identificar estrategias medioambientales europeas para reducir las emisiones y los impactos perjudiciales de los metales pesados en el medio ambiente y la salud humana considerándose las emisiones de Hg, Cd, Pb, Ni, As y Cr (ESPREME Project, 2007).

Las emisiones totales europeas de metales pesados desde fuentes antropogénicas estimadas en el año 2000 se incluyen en la tabla 4-16 (ESPREME Project, 2007). Las mayores aportaciones de arsénico provenían de la combustión de carbón en centrales eléctricas o producción de electricidad con un 35 % del total emitido. Un 48 % se repartían entre la combustión de productos derivados del petróleo, industria de hierro y acero y de metales no férreos. Las mayores aportaciones de cadmio se debían también a la combustión de carbón (34 %) y derivados del petróleo (28 %). Las mayores aportaciones de níquel se daban en la combustión de derivados del petróleo (60 %). En el caso del plomo era la utilización de gasolinas con plomo su principal fuente.

Tabla 4-16 Emisiones atmosféricas fuentes antropogénicas en Europa (Ton/año) (estimación proyecto ESPREME año 2000)

	Hg	As	Cd	Cr	Ni	Pb
Combustión de carbón (producción energía y calderas)	112,19	267,9	199,8 9	1063,45	929,24	1131,3
Combustión de petróleo (producción energía y calderas)	1,69	122,86	166,82	330,5	2865,58	491,22
Producción de cemento	30,18	32,26	64,46	322,28	322,28	644,56
Metales no féreos	15,47	132,3	51,8	54	48,9	1471,4
Producción de hierro y acero	12,49	114,17	45,61	570,65	171,25	2282,4
Eliminación de residuos	11,57	1,5	9,2		12,5	116,2
Otras fuentes	55,66	92	52	369,7	447,1	247,3
Utilización de gasolinas						6772,5
TOTALES	239,3	763	589,8	2710,6	4796,9	13156,9

Las estimaciones para las emisiones en el año 2010 suponiendo la aplicación máxima de las mejores técnicas de reducción son para Hg: 109,9 Ton; As: 456,8 Ton; Cd: 339,02 Ton; Cr: 1.606,52 Ton; Ni: 2.778,39 Ton; Pb: 5,636,51 Ton, lo que supondría reducciones de entre un 40 % y un 57 % respecto a las emisiones del año 2000 (ESPREME Project, 2007).

Respecto a datos de concentraciones de metales pesados en aire en Europa el informe EMEP-3-2011 refleja en el año 2009 promedios anuales de Ni desde 0,12 ng/m³ hasta 6,24 ng/m³; Cd desde 0,03 ng/m³ hasta 0,309 ng/m³; As desde 0,06 ng/m³ hasta 1,28 ng/m³; Pb desde 0,58 ng/m³ hasta 9,36 ng/m³ (datos de 71 estaciones de medición).

4.2.1.2 Concentraciones medias anuales de níquel, cadmio, arsénico y plomo en Alcora en el periodo 2006-2010

En lo referente al área que estamos estudiando los elementos **cadmio y níquel** están relacionados con la fabricación de pigmentos cerámicos. Se aditivan a las materias primas como elementos cromóforos o para mejorar las características de fundencia, brillo o dureza (Esteve Cano y Ramos Lorente, 1999). Los pigmentos de cadmio se utilizan habitualmente en la industria

cerámica para obtener colores que van del amarillo al rojo y los de níquel se incorporan a la frita para obtener colores azules, verdes, pardos o amarillos (Esteve Cano y Ramos Lorente, 1999). Mediciones anteriores a los de este trabajo pueden citarse de Alcora, en el año 2002 se documentan promedios anuales de $2,3 \text{ ng/m}^3$ en Cd (en PM_{10}) y $7,5 \text{ ng/m}^3$ en Ni (en PM_{10}) (Pallarés et al., 2007), entre los años 1999 y 2004 se documentan valores promedio de concentraciones de $1,4 \text{ ng/m}^3$ y 3 ng/m^3 en Cd (en PM_{10}) y Ni (en PM_{10}) respectivamente (Querol et al., 2008). En la tabla 4-17 se detallan los valores medios anuales, máximos y mínimos de níquel medidos en las estaciones industrial y urbana de Alcora entre los años 2006 y 2010 y en la tabla 4-18 los correspondientes al cadmio.

El **arsénico** proviene de la industria cerámica donde aparece como impureza en algunas materias primas (como la colemanita) utilizadas para la introducción de boro (Esteve et al., 1997a; Arslan et al., 1999; Minguillon et al., 2009). A medida que se han ido sustituyendo estos compuestos por otras materias primas de mayor calidad las emisiones de arsénico han ido disminuyendo. Valores obtenidos en estudios realizados en años anteriores ya demuestran esta paulatina disminución pues se midieron en estación urbana concentraciones de As en PM_{10} de 25 ng/m^3 en 1999 (Querol et al., 2001), de $16,0 \text{ ng/m}^3$ en 2002 (Pallarés et al., 2007), de $11,3 \text{ ng/m}^3$ en 2002, $9,9 \text{ ng/m}^3$ en 2003, 6 ng/m^3 en 2004 y $2,5 \text{ ng/m}^3$ en 2005 (Minguillon et al., 2009). En la tabla 4-19 se detallan los valores medios anuales, máximos y mínimos de arsénico medidos en las estaciones industrial y urbana de Alcora entre los años 2006 y 2010.

El **plomo** puede proceder de la industria de fritas y esmaltes, en la que se emplea como fundente (Galindo Renau, 1994) puesto que actualmente ya no se utilizan gasolinas con plomo. Se han obtenido valores de concentración muy variables, hecho que confirma la procedencia de las industrias dedicadas a la fabricación de fritas y esmaltes, que lo utilizan cada vez con menor frecuencia. Mediciones anteriores realizadas en el centro urbano de Alcora reflejaban mayores concentraciones de Pb en PM_{10} que en los últimos años; de 341 ng/m^3 en 1999 (Querol et al., 2001), de 198 ng/m^3 en 2002, 208 ng/m^3 en 2003, 181 ng/m^3 en 2004 y 92 ng/m^3 en 2005 (Minguillon et al., 2009). En la tabla 4-20 se detallan los valores medios anuales, máximos y mínimos de plomo medidos en las estaciones industrial y urbana de Alcora entre los años 2006 y 2010.

Tabla 4-17 Valores medios anuales Ni en PM₁₀ estación industrial y en PM₁₀ y PM_{2,5} en estación urbana

	Numero muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³
Año	Ni PM ₁₀ Estación industrial				Ni PM ₁₀ Estación urbana				Ni PM _{2,5} Estación urbana			
2006	52	8,8	57,2	1,6	52	5,4	39,4	1,5				
2007	49	4,6	17,0	1,3	46	3,8	11,0	1,2	36	3,3	10,8	0,9
2008	46	3,8	16,0	0,9	49	2,2	9,9	0,6	41	1,4	3,0	0,3
2009	49	2,6	7,6	0,6	50	2,1	5,3	0,6	32	1,4	4,3	0,3
2010	50	2,2	10,2	0,3	49	1,8	7,8	0,2	51	1,2	5,5	0,0

Tabla 4-18 Valores medios anuales Cd en PM₁₀ estación industrial y en PM₁₀ y PM_{2,5} en estación urbana

	Numero muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³
Año	Cd PM ₁₀ Estación industrial				Cd PM ₁₀ Estación urbana				Cd PM _{2,5} Estación urbana			
2006	52	0,5	3,1	0,1	52	0,4	2,5	0,1				
2007	49	0,6	4,7	0,1	46	0,5	1,4	0,1	36	0,4	0,8	0,1
2008	46	0,4	6,8	0,0	49	0,4	7,6	0,0	41	0,4	6,6	0,0
2009	49	0,2	0,9	0,1	50	0,2	1,0	0,0	32	0,2	1,0	0,0
2010	50	0,3	1,4	0,1	49	0,3	1,6	0,1	51	0,2	1,4	0,1

Tabla 4-19 Valores medios anuales As en PM₁₀ estación industrial y en PM₁₀ y PM_{2,5} en estación urbana

	Numero muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³
Año	As PM ₁₀ Estación industrial				As PM ₁₀ Estación urbana				As PM _{2,5} Estación urbana			
2006	52	2,2	5,6	0,5	52	1,8	4,0	0,4				
2007	49	1,9	4,4	0,4	46	2,2	5,6	0,6	36	1,4	3,2	0,3
2008	46	1,3	3,1	0,3	49	1,4	2,9	0,3	41	0,9	1,9	0,1
2009	49	0,9	2,9	0,1	50	0,8	1,7	0,2	32	0,7	1,5	0,1
2010	50	0,8	1,6	0,1	49	0,7	1,5	0,1	51	0,5	1,2	0,1

Tabla 4-20 Valores medios anuales Pb en PM₁₀ estación industrial y en PM₁₀ y PM_{2,5} en estación urbana

	Numero muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³	Número muestras	Promedio ng/m ³	Maximo ng/m ³	Minimo ng/m ³
Año	Pb PM ₁₀ Estación industrial				Pb PM ₁₀ Estación urbana				Pb PM _{2,5} Estación urbana			
2006	52	117,1	260,0	20,0	52	79,8	180,0	20,0				
2007	49	136,5	470,0	10,0	46	92,3	210,0	10,0	36	61,4	150,0	10,0
2008	46	92,8	260,0	0,0	49	67,8	170,0	0,0	41	53,2	150,0	0,0
2009	49	58,8	180,0	0,0	50	46,0	150,0	0,0	32	36,3	140,0	0,0
2010	50	50,6	120,0	10,0	49	36,3	90,0	10,0	51	33,1	150,0	0,0

4.2.1.3 Evolución de las concentraciones de níquel, cadmio, arsénico y plomo en el periodo 2006 y 2010

En los siguientes gráficos se observan las evoluciones de las concentraciones de Ni (figura 4-46) , Cd, (figura 4-47), As (figura 4-48) y Pb (figura 4-49) en PM₁₀ y PM_{2,5} tanto en la estación urbana como en la situada junto al polígono industrial en Alcora durante los 5 años estudiados en este trabajo.

Para la confección de los gráficos se han utilizado las concentraciones medias trimestrales (ng/m³) de cada uno de los contaminantes indicados y se han incluido las líneas de tendencia. Como puede apreciarse en los gráficos, las concentraciones de los 4 contaminantes han ido disminuyendo desde el año 2006 hasta 2010.

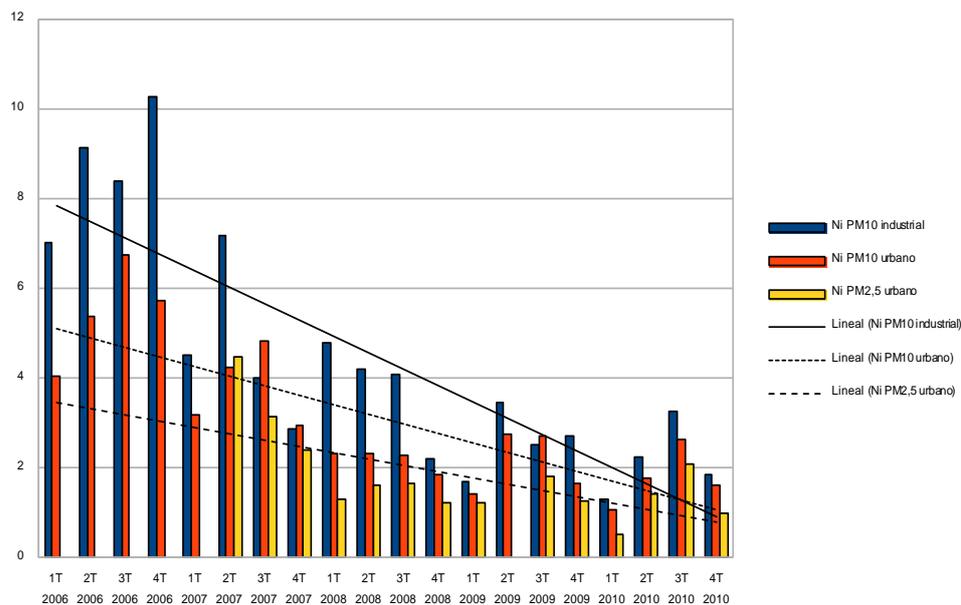


Figura 4-46 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de Ni (ng/m³) en zona industrial y urbana

RESULTADOS

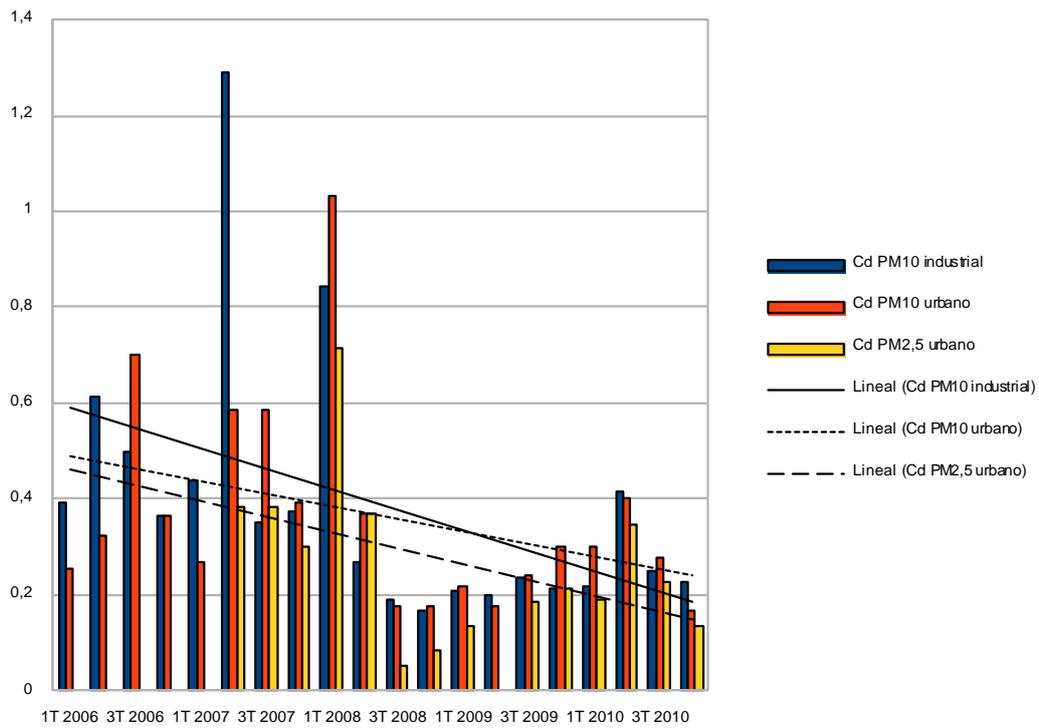


Figura 4-47 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de Cd (ng/m^3) en zona industrial y urbana

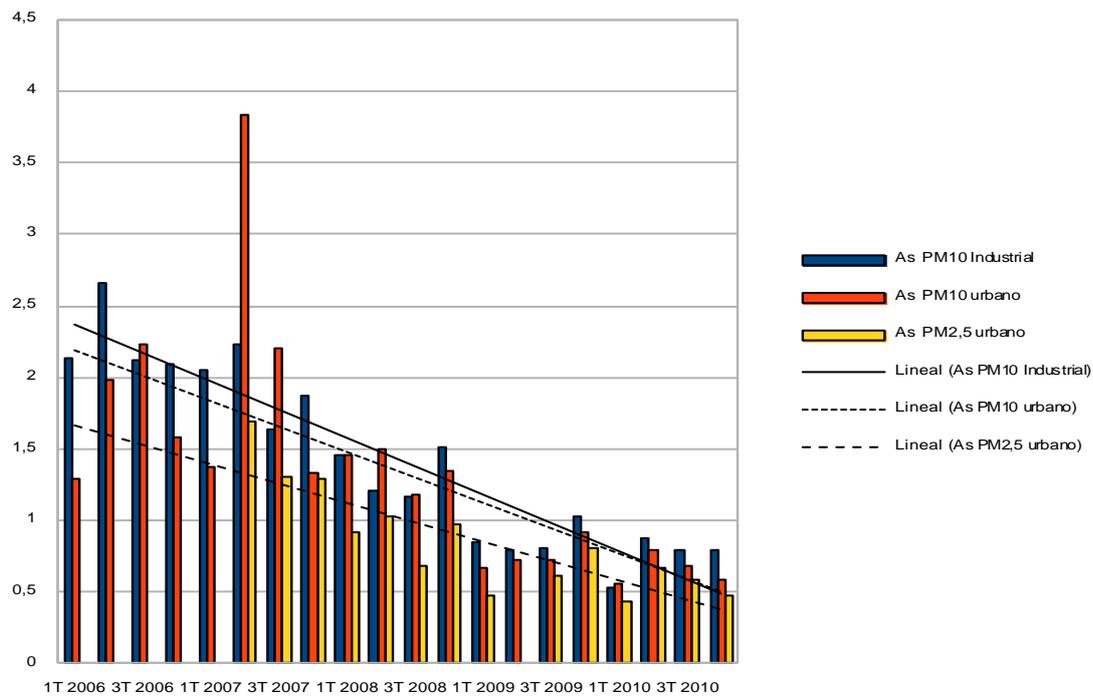


Figura 4-48 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de As (ng/m^3) en zona industrial y urbana

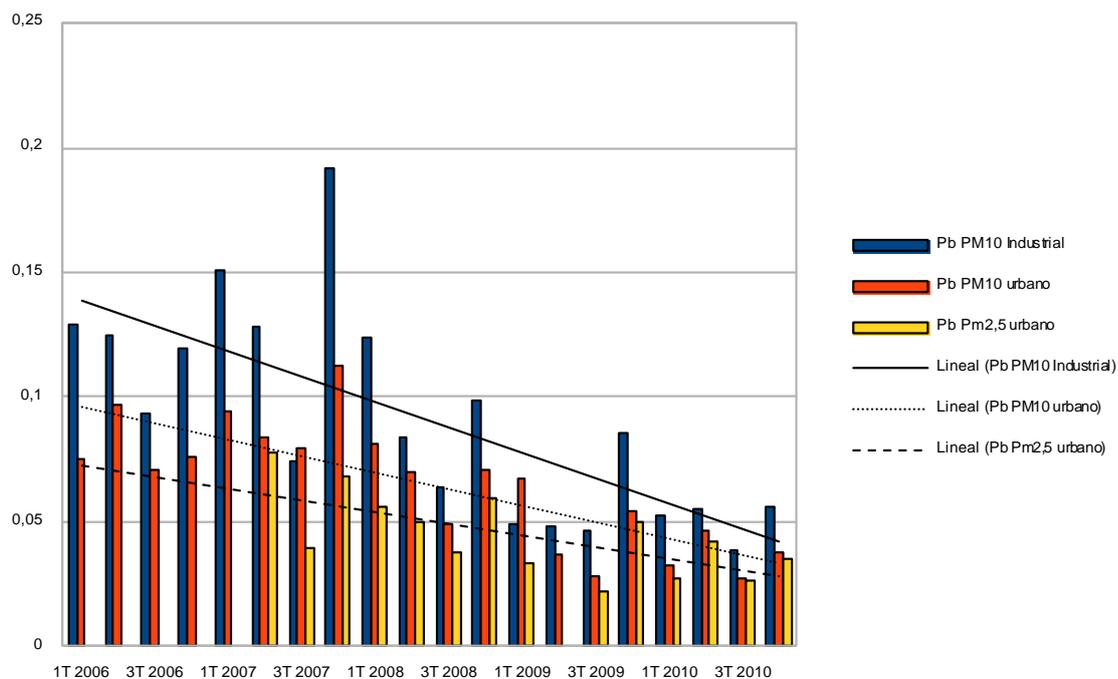


Figura 4-49 Evolución de las concentraciones medias trimestrales de Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en zona industrial y urbana

4.2.1.4 Variación estacional de las concentraciones de níquel, cadmio, arsénico y plomo

Seguidamente se muestran los gráficos correspondientes a la evolución trimestral de las concentraciones de cada uno de los contaminantes Ni (figura 4-50), Cd (figura 4-51), As (figura 4-52), Pb (figura 4-53), en las estaciones industrial y urbana en PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$, durante los 5 años estudiados con el fin de analizar la posible estacionalidad de las inmisiones.

En el caso del plomo se observan disminuciones de la concentración durante el verano en todos los años.

En el caso del arsénico se observa un mantenimiento aproximado del nivel de contaminación durante todo el año.

En los años estudiados las concentraciones de Ni y Cd suelen ser mayores en primavera y verano disminuyendo en otoño e invierno.

RESULTADOS

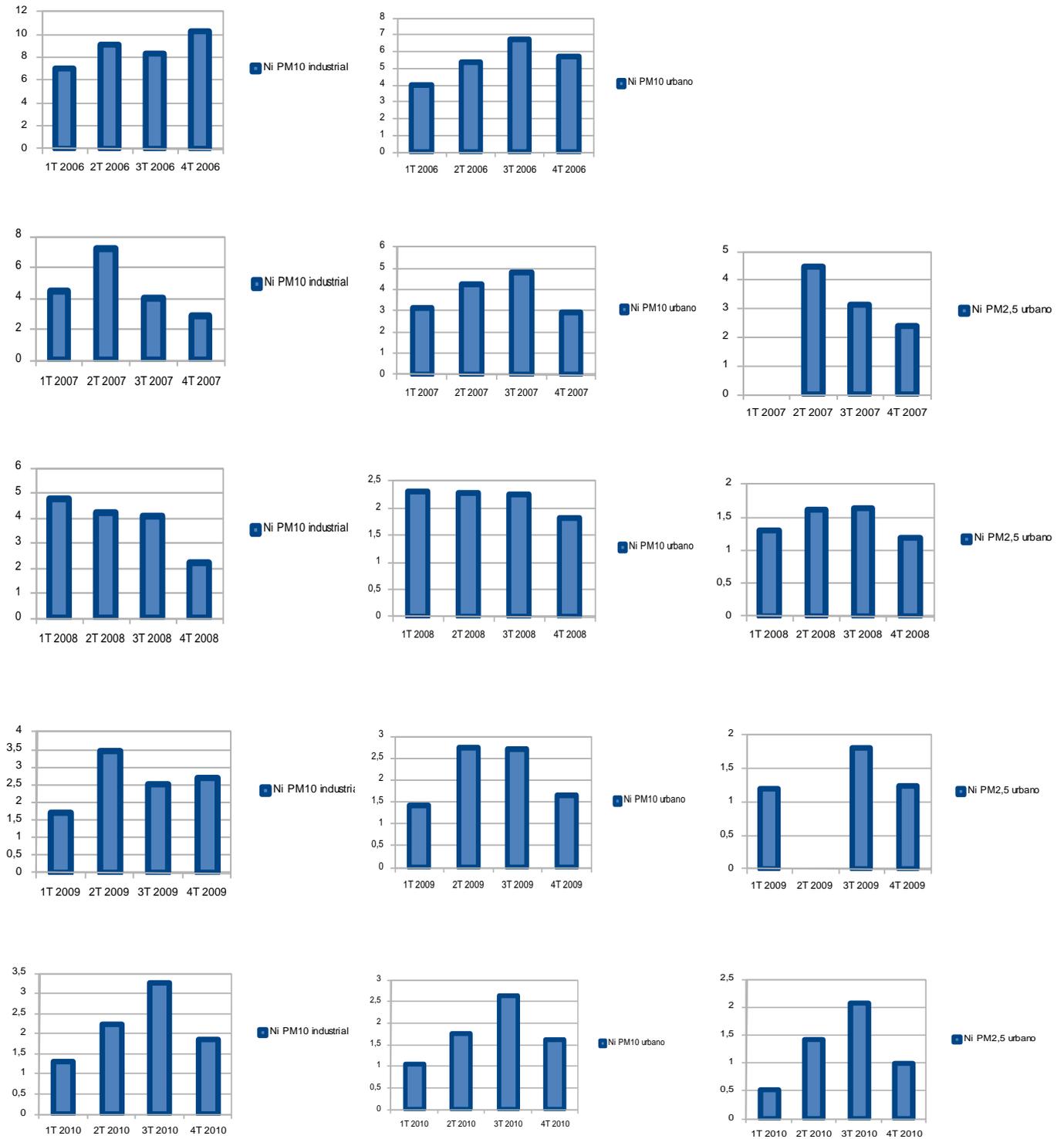


Figura 4-50 Evolución estacional de las concentraciones de Ni (ng/m^3) entre los años 2006-2010

RESULTADOS

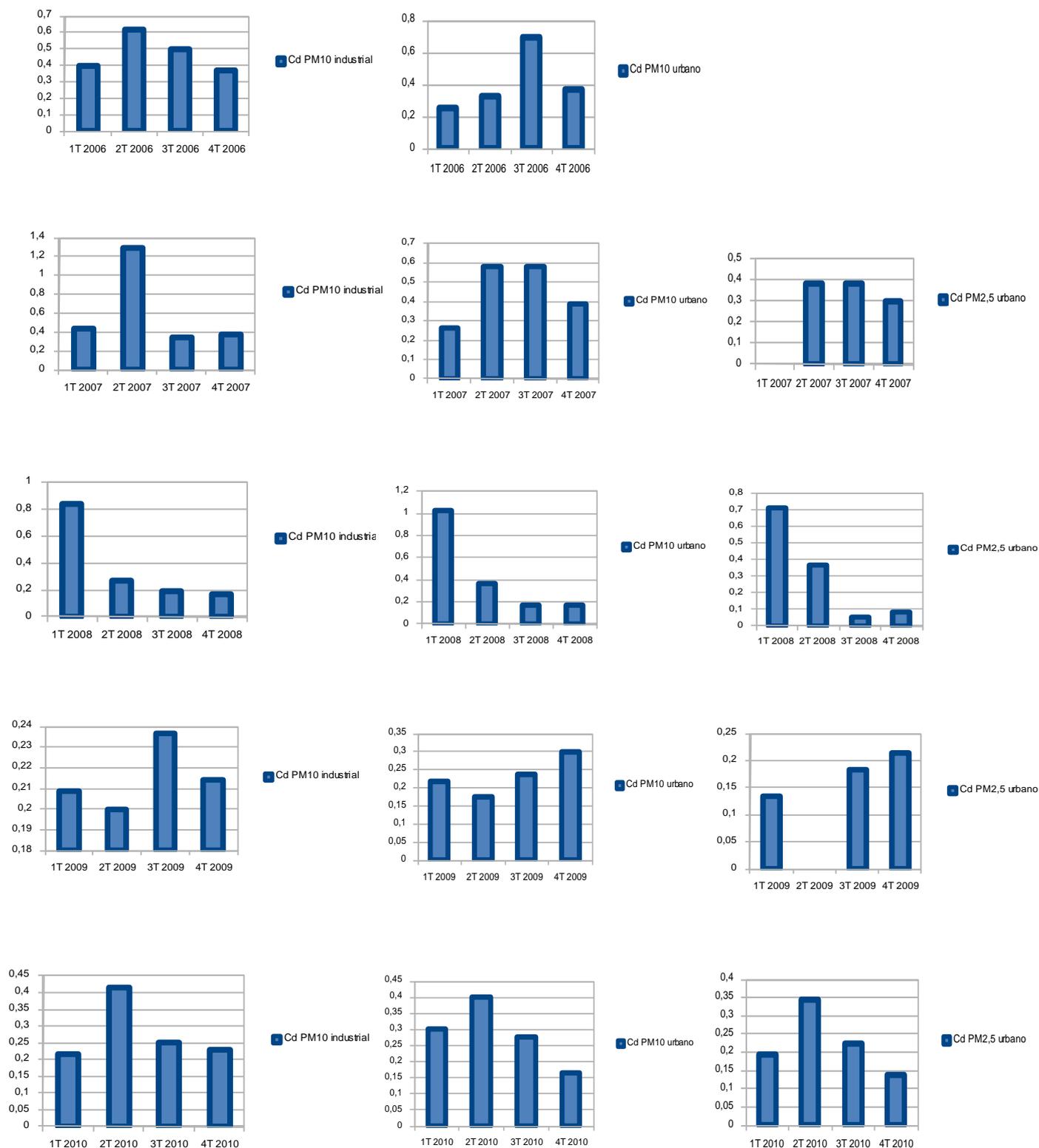


Figura 4-51 Evolución estacional de las concentraciones de Cd (ng/m^3) entre los años 2006-2010

RESULTADOS

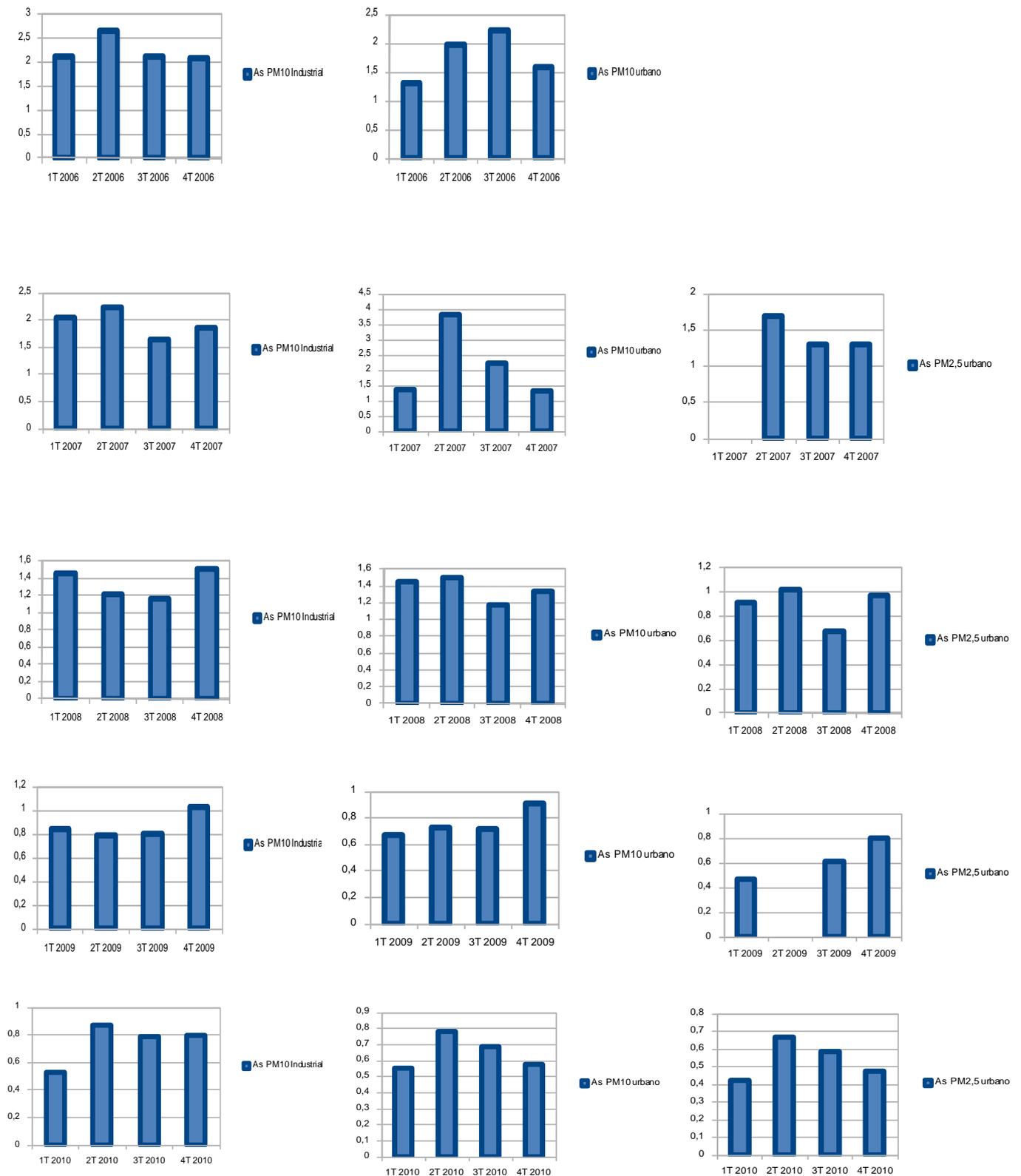


Figura 4-52 Evolución estacional de las concentraciones de As (ng/m^3) entre los años 2006-2010

RESULTADOS

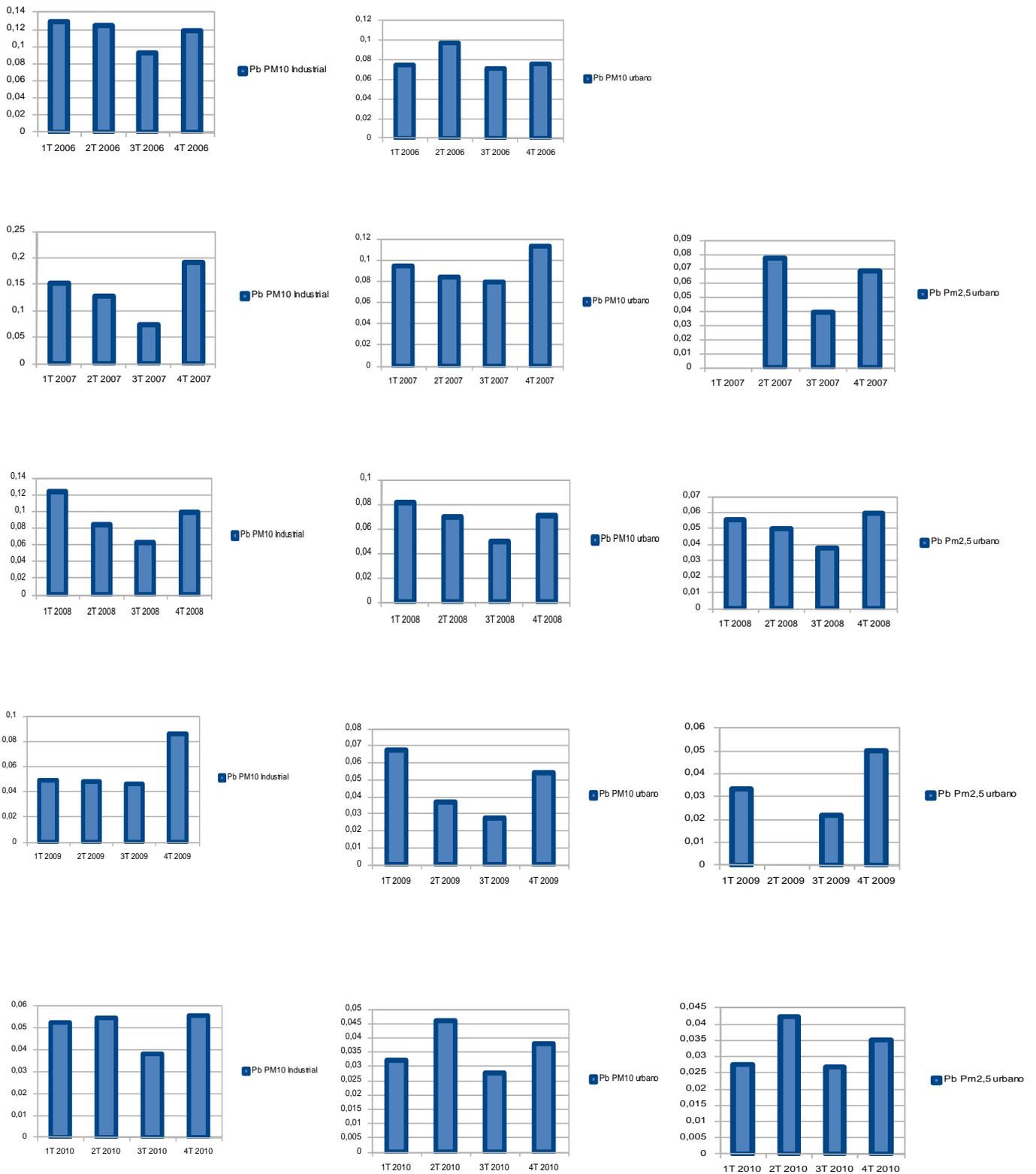


Figura 4-53 Evolución estacional de las concentraciones de Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) entre los años 2006-2010

4.2.1.5 Evolución semanal de las concentraciones de níquel, cadmio, arsénico y plomo

Seguidamente se analizan las variaciones semanales de las concentraciones de Ni, As, Cd y Pb en PM₁₀ comparando las concentraciones en días laborables y en fines de semana. Para realizar este comparativo utilizamos los análisis realizadas por la Conselleria en los 5 últimos años en la estación de control de la contaminación atmosférica que tiene instalada en el centro urbano. Se dispone de 671 datos de análisis de cada uno de los elementos.

Las comparaciones se han realizado utilizando el paquete estadístico Statgraphics Centurion versión XVI. En las figuras 4-54 a 4-57 se muestran los gráficos (promedios y diagramas Box-Whisker) correspondientes a cada uno de los contaminantes. Como se observa las concentraciones de Ni disminuyen los fines de semana, las de As, Cd y Pb son mayores desde el martes hasta el viernes siendo menores los fines de semana y lunes. Se puede deducir que el origen de estos contaminantes es antropogénico aumentando o disminuyendo según la actividad industrial.

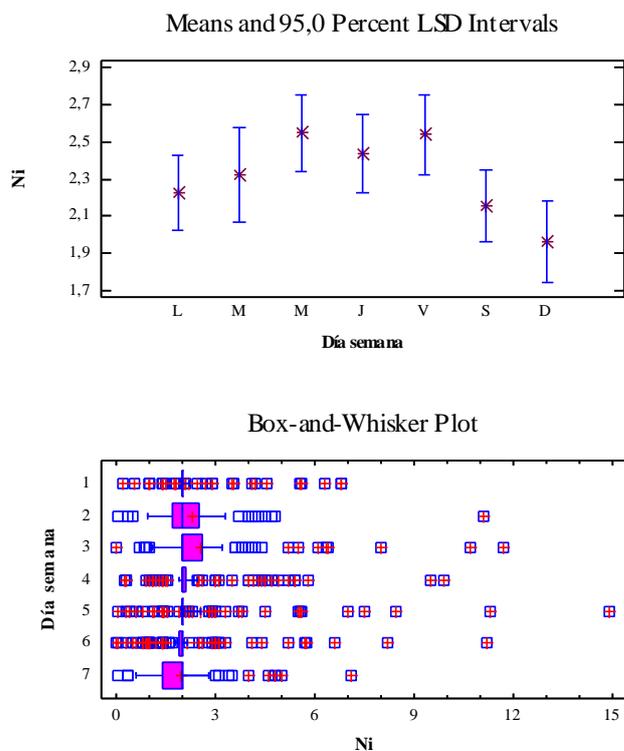


Figura 4-54 Evolución semanal concentraciones Ni (ng/m³) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010

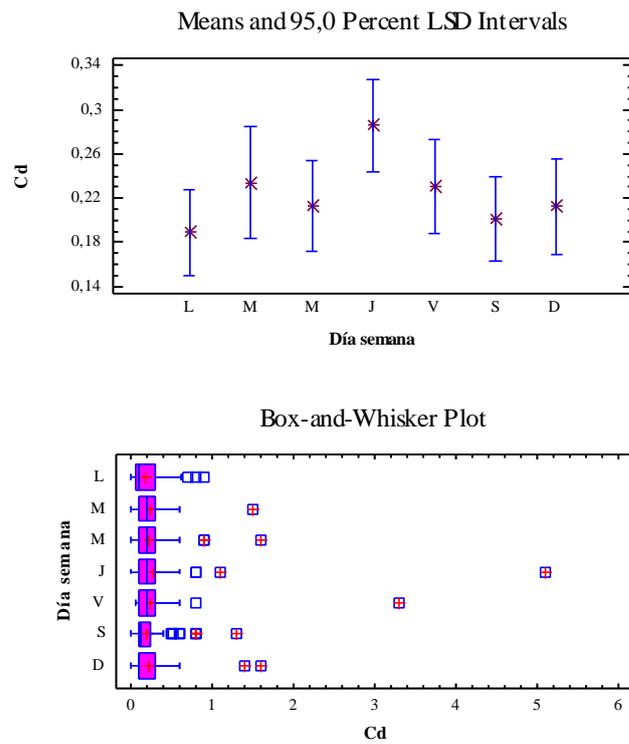


Figura 4-55 Evolución semanal concentraciones Cd (ng/m^3) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010

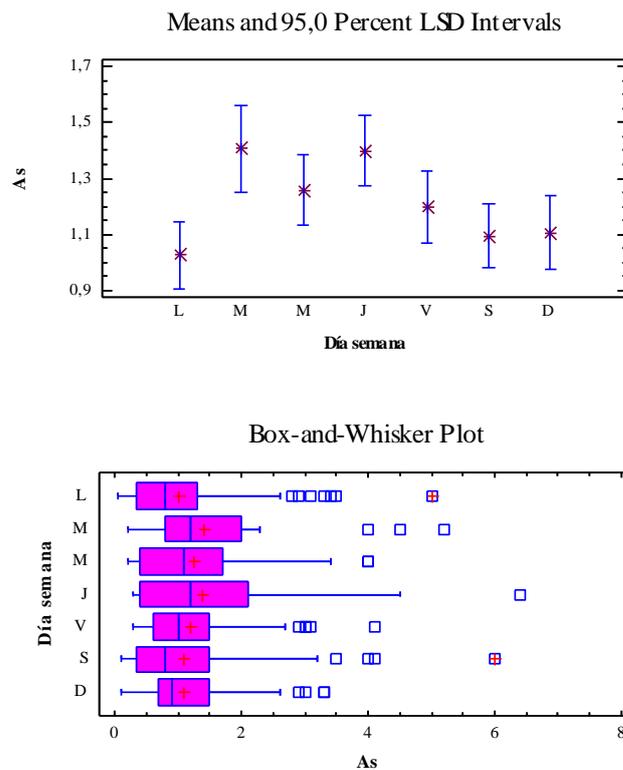


Figura 4-56 Evolución semanal concentraciones As (ng/m^3) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010

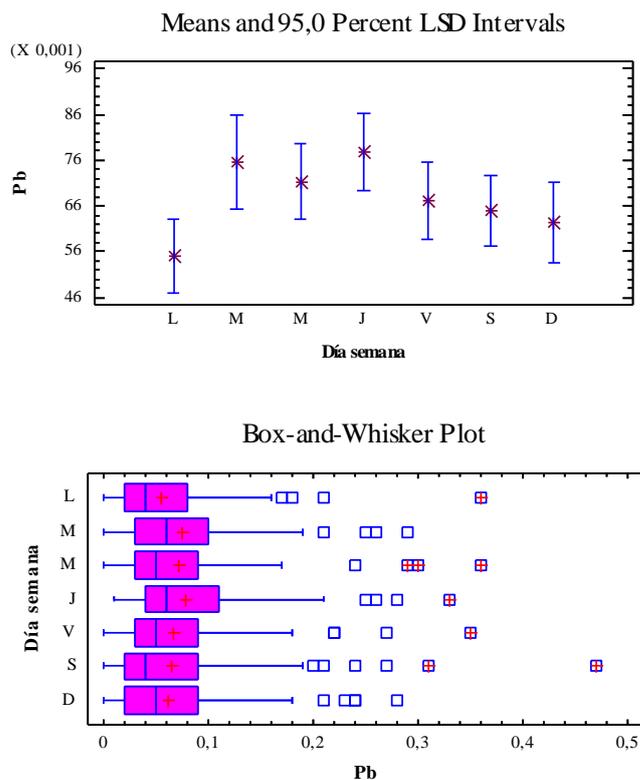


Figura 4-57 Evolución semanal concentraciones Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (datos de estación Conselleria en centro urbano de Alcora) 2006-2010

4.2.1.6 Diferencias entre la concentración de plomo en ambas estaciones de muestreo

El objetivo es determinar en cuál de los dos puntos de muestreo se encuentran mayores concentraciones de plomo con el objetivo de determinar la procedencia mayoritaria de este contaminante durante los 5 años analizados.

-Los valores de las concentraciones (246 datos) en la estación situada en el centro urbano oscilan entre $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

-Los valores de las concentraciones (246 datos) en la estación situada en la zona industrial oscilan entre $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $0,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Como se observa en el diagrama Box-Whisker representado en la figura 4-58 hay una

diferencia estadísticamente significativa entre ambas series de valores resultando mayores los valores de concentración en la zona industrial. El plomo podría proceder de los automóviles o de la industria de fritas y esmaltes donde se emplea como fundente. Dado que ya no se utiliza la gasolina con plomo el aporte mayor debe provenir de la industria

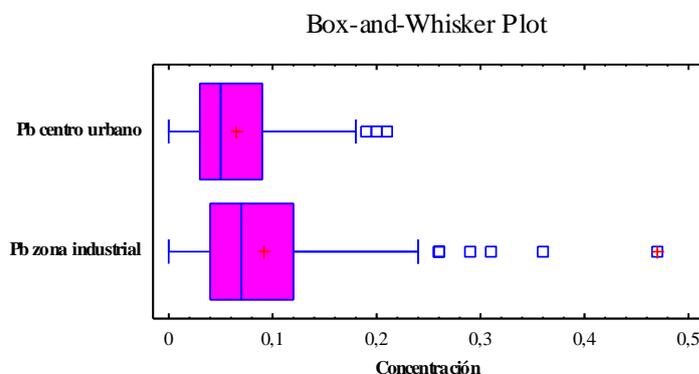


Figura 4-58 Comparativo niveles concentraciones Pb medidas en centro urbano y en zona industrial 2006-2010

4.2.1.7 Correlaciones entre níquel, cadmio, arsénico y plomo

Con el objeto de analizar el comportamiento de cada contaminante en relación con los demás y con PM_{10} y $PM_{2.5}$ se estudian seguidamente las correlaciones existentes entre ellos. Si el coeficiente de correlación entre dos metales o entre un metal y PM_{10} o $PM_{2.5}$ es alto significaría una fuente de emisión común en ambos casos (Múgica et al., 2002).

El coeficiente de correlación Pearson da una indicación del grado de relación lineal entre 2 variables cuantitativas. Es independiente de la escala de medida de las variables y su valor oscila entre “1” y “-1”. Un coeficiente “1” significaría una correlación positiva perfecta entre las dos variables. Un coeficiente “0” representaría que no hay una relación lineal entre las variables. Un coeficiente “-1” indicaría una correlación negativa perfecta.

En la tabla 4-21 se reflejan los coeficientes de correlación Pearson entre los valores de PM_{10} industrial y urbano y $PM_{2.5}$ urbano así como de las concentraciones de los 4 elementos, níquel,

RESULTADOS

arsénico, cadmio y plomo. Se han utilizado los datos obtenidos durante los años 2006 a 2010, un total de 984 (246 x 4) datos de análisis de As, Ni, Cd y Pb en PM₁₀ estación industrial, (246 x 4) datos de análisis de As, Ni, Cd y Pb en PM₁₀ estación urbana, 640 (160 x 4) análisis de As, Ni, Cd y Pb en PM_{2,5} estación urbana, 1210 datos de PM₁₀ en centro urbano, 1197 datos de PM₁₀ en zona industrial y 983 datos de PM_{2,5} en centro urbano. Se han remarcado en la tabla aquellos casos con mayor grado de correlación.

Todos los coeficientes de la tabla son positivos. Conforme puede apreciarse PM₁₀ industrial y PM₁₀ urbano están correlacionados con un coeficiente 0,6, como ya se veía en el apartado 4.1.1.2. Entre PM₁₀ urbano y PM_{2,5} urbano hay coeficiente de 0,68, como ya se veía en el apartado 4.1.1.3.

Aparece un alto grado de correlación entre los contenidos de arsénico en PM₁₀ industrial, en PM₁₀ urbano y en PM_{2,5} urbano. Lo mismo ocurre con el contenido de plomo y con el cadmio. Las correlaciones son muy bajas en el caso del níquel.

Entre contenidos de arsénico y de plomo aparecen altos grados de correlación positiva en casi todos los segmentos, en PM₁₀ industrial, PM₁₀ urbano, y PM_{2,5} urbano. No ocurre lo mismo con el níquel y cadmio.

Entre PM₁₀ y PM_{2,5} de la estación urbana aparecen correlacionadas las concentraciones de los 4 elementos. Entre PM₁₀ urbano y PM₁₀ industrial aparecen correlacionadas las concentraciones de cadmio, arsénico y plomo, no ocurre así con el níquel. El níquel en PM_{2,5} tiene un alto grado de correlación con el arsénico en PM₁₀ en el entorno urbano. No aparecen altas correlaciones entre las concentraciones de ninguno de los elementos con PM₁₀ y PM_{2,5}.

Las observaciones indicadas en cuanto a las correlaciones denotan que son elementos que provienen de una fuente común como es la industria cerámica, aunque cada uno de ellos procede de un proceso diferente y de ahí las diferencias existentes. La poca correlación hallada entre concentraciones de elementos y PM₁₀ o PM_{2,5} reflejaría procesos diferentes para las partículas y los elementos. Las partículas generalmente vienen ligadas a los procesos de transporte y preparación de materias primas mientras que los elementos citados (Ni, As, Cd y Pb) provienen de procesos de combustión y fusión.

4.2.1.8 Comparación entre localidades del clúster cerámico

Utilizando los datos de las estaciones que la Conselleria posee en Alcora, Onda, Villareal, Burriana y Castellón efectuamos el mismo estudio respecto a las correlaciones existentes entre PM₁₀ y los contenidos de Ni, As, Cd y Pb en PM₁₀. En las tablas 4-22 a 4-26 se muestran los resultados en cada una de las localidades. En Alcora resulta un alto coeficiente de correlación positiva entre el As y Pb y entre As y PM₁₀ lo que concuerda con los resultados obtenidos por las mediciones de la UJI. Resultan unas altas correlaciones entre los contenidos de arsénico y de plomo en Onda y en Villareal. Entre los datos de Burriana no aparece ninguna correlación significativa. En Castellón aparece un alto coeficiente de correlación entre el contenido de arsénico y el de níquel y entre el contenido de plomo y el de níquel.

Tabla 4-22 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Alcora a partir de las mediciones realizadas por Conselleria

Alcora	PM ₁₀	Ni PM ₁₀	As PM ₁₀	Pb PM ₁₀	Cd PM ₁₀
PM ₁₀	1,00	0,40	0,60	0,55	0,31
Ni PM ₁₀		1,00	0,32	0,28	0,15
As PM ₁₀			1,00	0,73	0,52
Pb PM ₁₀				1,00	0,36
Cd PM ₁₀					1,00

Tabla 4-23 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Onda a partir de las mediciones realizadas por Conselleria

Onda	PM ₁₀	Ni PM ₁₀	As PM ₁₀	Pb PM ₁₀	Cd PM ₁₀
PM ₁₀	1,00	0,30	0,44	0,40	0,18
Ni PM ₁₀		1,00	0,20	0,16	0,04
As PM ₁₀			1,00	0,57	0,13
Pb PM ₁₀				1,00	0,26
Cd PM ₁₀					1,00

Tabla 4-24 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Villareal a partir de las mediciones realizadas por Conselleria

Villareal	PM ₁₀	Ni PM ₁₀	As PM ₁₀	Pb PM ₁₀	Cd PM ₁₀
PM ₁₀	1,00	0,32	0,56	0,53	0,16
Ni PM ₁₀		1,00	0,25	0,25	0,06
As PM ₁₀			1,00	0,59	0,26
Pb PM ₁₀				1,00	0,20
Cd PM ₁₀					1,00

Tabla 4-25 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Burriana a partir de las mediciones realizadas por Conselleria

Burriana	PM ₁₀	Ni PM ₁₀	As PM ₁₀	Pb PM ₁₀	Cd PM ₁₀
PM ₁₀	1,00	0,30	0,34	0,26	0,18
Ni PM ₁₀		1,00	0,17	0,17	0,14
As PM ₁₀			1,00	0,27	0,21
Pb PM ₁₀				1,00	0,49
Cd PM ₁₀					1,00

Tabla 4-26 Coeficientes de correlación de Pearson entre las concentraciones de contaminantes en Castellón a partir de las mediciones realizadas por Conselleria

Castellón	PM ₁₀	Ni PM ₁₀	As PM ₁₀	Pb PM ₁₀	Cd PM ₁₀
PM ₁₀	1,00	0,02	-0,06	0,06	0,37
Ni PM ₁₀		1,00	0,57	0,80	0,14
As PM ₁₀			1,00	0,50	0,14
Pb PM ₁₀				1,00	0,48
Cd PM ₁₀					1,00

4.2.1.9 Concentraciones de metales en función del tamaño de partículas

4.2.1.9.1 Concentración de níquel en estación urbana por tamaño de partículas

Si comparamos los valores de la concentración de Ni en la estación urbana, en la fracción más fina $PM_{2,5}$ y en la correspondiente a la diferencia entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ se observa que:

-Hay 157 datos de concentración de Ni en $PM_{2,5}$ cuyos valores oscilan entre $0,0 \text{ ng/m}^3$ y $10,8 \text{ ng/m}^3$ con un valor promedio de $1,75 \text{ ng/m}^3$.

-Hay 152 datos de concentración de Ni en $(PM_{10} - PM_{2,5})$ cuyos valores oscilan entre $0,0 \text{ ng/m}^3$ y $8,2 \text{ ng/m}^3$ con un valor promedio de $0,68 \text{ ng/m}^3$.

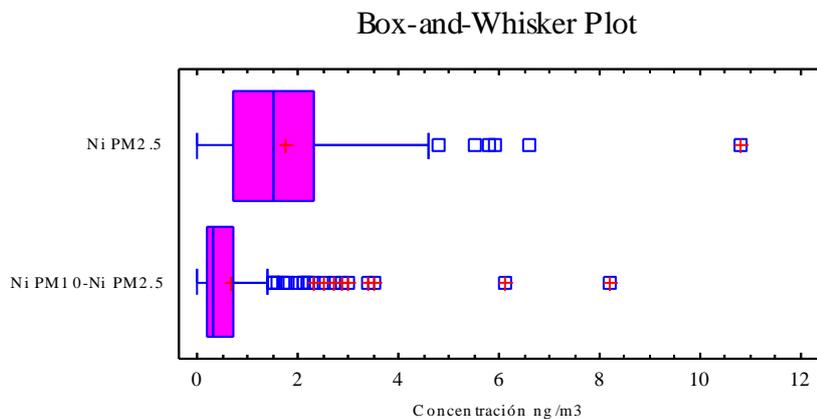


Figura 4-59 Comparativo concentraciones Ni en $PM_{2,5}$ y en $(PM_{10} - PM_{2,5})$ en estación urbana

Conforme se observa en el diagrama Box-Whisker representado en la figura 4-59 hay una diferencia estadística significativa entre ambas series de valores, resultando mayores las concentraciones medidas en la fracción $PM_{2,5}$ lo que indica que el níquel está más concentrado en la parte fina siendo por tanto más perjudicial. Proveniría en su mayor proporción de combustiones u hornos de fritado o fabricación de pigmentos.

4.2.1.9.2 Concentración de arsénico en estación urbana por tamaño de partículas

Si comparamos los valores de la concentración de As, en la estación urbana, en la fracción más fina $PM_{2,5}$ y en la correspondiente a la diferencia entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ se observa que:

-Hay 153 datos de concentración de As en $PM_{2,5}$ cuyos valores oscilan entre $0,1 \text{ ng/m}^3$ y $3,2 \text{ ng/m}^3$ con un valor promedio de $0,86 \text{ ng/m}^3$.

-Hay 148 datos de concentración de As en $(PM_{10} - PM_{2,5})$ cuyos valores oscilan entre $0,0 \text{ ng/m}^3$ y $3,0 \text{ ng/m}^3$ con un valor promedio de $0,43 \text{ ng/m}^3$.

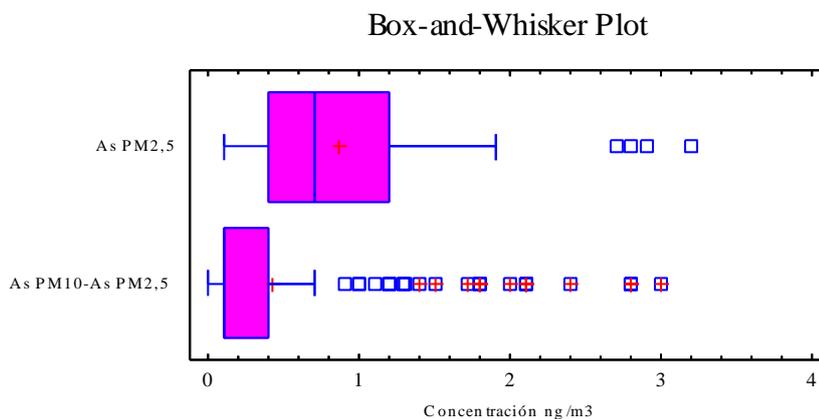


Figura 4-60 Comparativo concentraciones As en $PM_{2,5}$ y en $(PM_{10} - PM_{2,5})$ en estación urbana.

Conforme se observa en el diagrama Box-Whisker representado en la figura 4-60 hay una diferencia estadísticamente significativa entre ambas series de valores, resultando mayores las concentraciones medidas en la fracción $PM_{2,5}$ lo que indica que el arsénico está más concentrado en la parte fina siendo por tanto más perjudicial. La mayor dispersión de los valores de la fracción más gruesa implica la existencia de emisiones discontinuas, que podrían deberse a procesos discontinuos de mantenimiento u operación en las industrias de la zona.

4.2.1.9.3 Concentración de cadmio en estación urbana por tamaño de partículas

Si comparamos los valores de la concentración de Cd en la fracción $PM_{2,5}$ y en la correspondiente a la diferencia entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ se observa que:

-Hay 153 datos de concentración de Cd en $PM_{2,5}$ cuyos valores oscilan entre $0,0 \text{ ng/m}^3$ y $6,6 \text{ ng/m}^3$ con un valor promedio de $0,27 \text{ ng/m}^3$.

-Hay 148 datos de concentración de Cd en $(PM_{10} - PM_{2,5})$ cuyos valores oscilan entre $0,0 \text{ ng/m}^3$ y 1 ng/m^3 con un valor promedio de $0,12 \text{ ng/m}^3$.

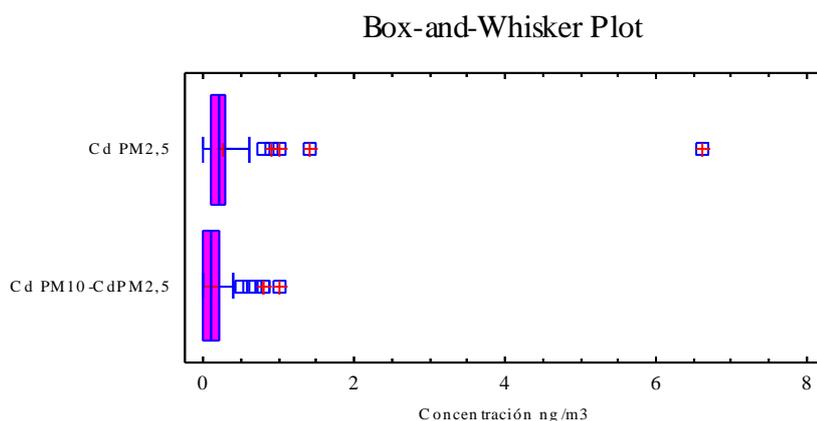


Figura 4-61 Comparativo concentraciones Cd en $PM_{2,5}$ y en $(PM_{10} - PM_{2,5})$ en estación urbana.

Conforme se observa en el diagrama Box-Whisker representado en la figura 4-61 hay una diferencia estadísticamente significativa entre ambas series de valores, resultando mayores las concentraciones medidas en la fracción $PM_{2,5}$ lo que implica que el cadmio está más concentrado en la parte fina siendo por tanto más perjudicial.

4.2.1.9.4 Concentración de plomo en estación urbana por tamaño de partículas

Si comparamos los valores de la concentración de Pb en la fracción $PM_{2,5}$ y en la correspondiente a la diferencia entre PM_{10} y $PM_{2,5}$ se observa que:

-Hay 154 datos de concentración de Pb en $PM_{2,5}$ cuyos valores oscilan entre $0,00 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ y $0,15 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ con un valor promedio de $0,04 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

-Hay 149 datos de concentración de Pb en (PM₁₀ - PM_{2,5}) cuyos valores oscilan entre 0,00 µg/m³ y 0,10 µg/m³ con un valor promedio de 0,01 µg/m³.

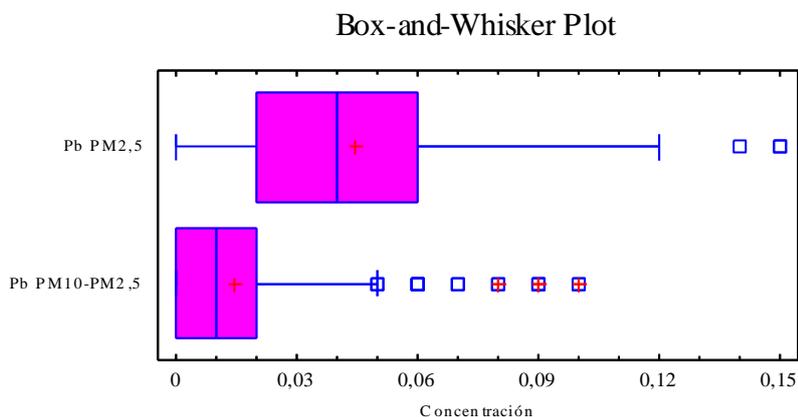


Figura 4-62 Comparativo concentraciones Pb en PM_{2,5} y en (PM₁₀- PM_{2,5}) en estación urbana.

Conforme se observa en el diagrama Box-Whisker representado en la figura 4-62 hay una diferencia estadísticamente significativas entre ambas series de valores, resultando mayores las concentraciones medidas en la fracción PM_{2,5} lo anterior indica que el plomo está más concentrado en la parte fina siendo por tanto más perjudicial.

4.2.1.10 Comparación considerando días con intrusión-días sin intrusión

Durante los 5 años objeto de este estudio y conforme se ha detallado en el apartado 4.1.2 ha habido una serie de fenómenos de intrusión de polvo debido a fenómenos naturales (principalmente de origen sahariano o del Sahel). Comparando la composición química de las partículas captadas en las estaciones de Alcora los días con intrusión y los días en que no ha habido intrusión se observan mayores valores en los niveles de Ni, Cd, As y Pb tanto en PM₁₀ como en PM_{2,5} los días en que ha ocurrido este fenómeno. En la tabla 4-27 se indican los valores promedio del periodo 2006-2010 diferenciando ambas situaciones. Los días con intrusión aumentan apreciablemente las concentraciones tanto en estación industrial PM₁₀ como en estación urbana PM₁₀ y PM_{2,5}. Los aumentos en el nivel promedio de níquel son de un 23 %, 27 % y 19 %, los aumentos del nivel de cadmio son de un 51 %, 3 % y 3 %, los aumentos en el nivel de arsénico son de un 35 %, 35 % y 19 % y los aumentos en el nivel de plomo son de un 10 %, 26 % y 17 % respectivamente.

Tabla 4-27 Promedios de niveles de Ni, Cd, As y Pb en PM₁₀ y PM_{2,5} del periodo 2006-2010 considerando días con y sin intrusión sahariana

	Estación industrial		Estación urbana		Estación urbana	
	PM ₁₀	PM ₁₀	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM _{2,5}
	con intrusión	sin intrusión	con intrusión	sin intrusión	con intrusión	sin intrusión
Ni (ng/m ³)	5,21	4,24	3,7	2,91	2,2	1,78
Cd (ng/m ³)	0,53	0,35	0,37	0,36	0,29	0,28
As (ng/m ³)	1,81	1,34	1,68	1,24	1,03	0,83
Pb (µg/m ³)	0,098	0,089	0,077	0,061	0,052	0,043

En las figuras 4-63, 4-64, 4-65 y 4-66 se muestra la evolución de las concentraciones medias anuales de Ni, As, Cd y Pb considerando solo días sin intrusión y solo días con intrusión. Como puede observarse en cada uno de los 5 años estudiados los niveles de Ni, As y Pb son mayores en los días en que existe intrusión. Esto parece indicar que el material que llega con la intrusión incorpora en su composición una proporción de estos metales que hacen aumentar la concentración de los mismos.

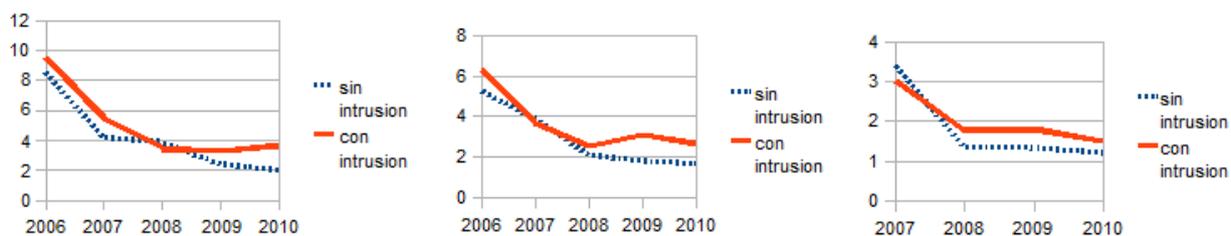


Figura 4-63 Evolución Ni PM₁₀ industrial/Ni PM₁₀ urbana/ Ni PM_{2,5} urbana en días con intrusión y en días sin intrusión

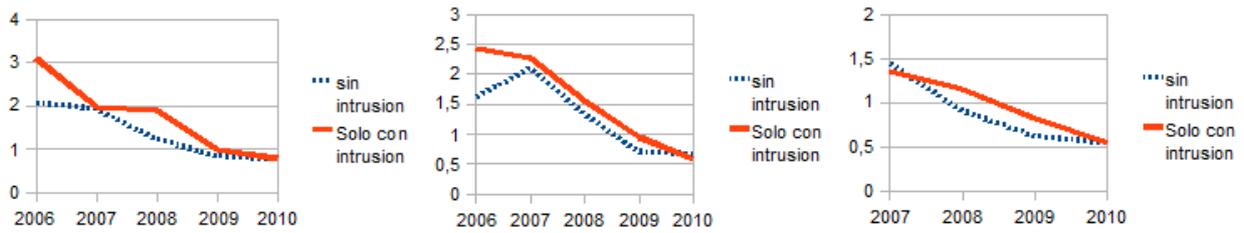


Figura 4-64 Evolución As PM₁₀ industrial/As PM₁₀ urbana/ As PM_{2,5} urbana en días con intrusión y en días sin intrusión

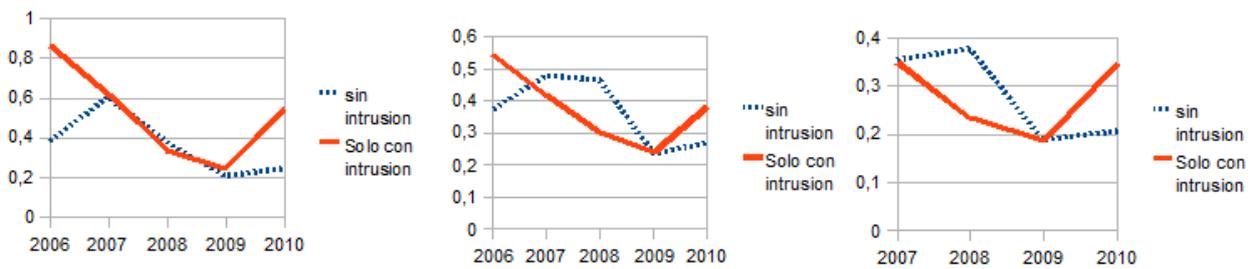


Figura 4-65 Evolución Cd PM₁₀ industrial/Cd PM₁₀ urbana/ Cd PM_{2,5} urbana en días con intrusión y en días sin intrusión

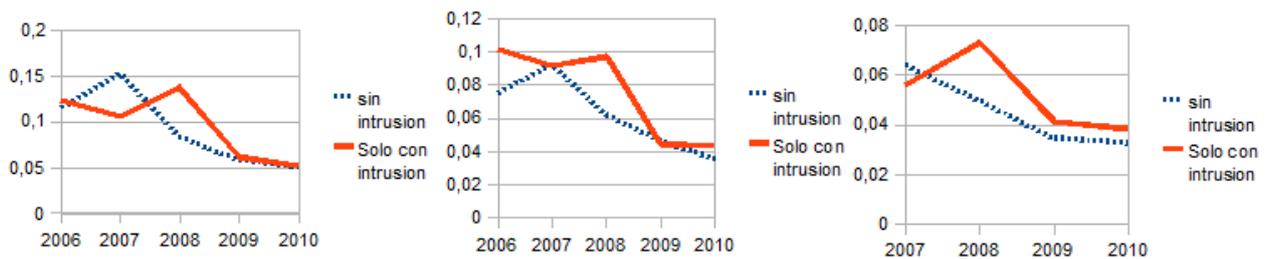


Figura 4-66 Evolución Pb PM₁₀ industrial/Pb PM₁₀ urbana/ Pb PM_{2,5} urbana en días con intrusión y en días sin intrusión

Realizando la misma comparación con los datos de la estación que tiene instalada la Conselleria de Medio Ambiente junto al polígono industrial de Alcora se llega a la misma conclusión. El resultado se observa en las figuras 4-67, 4-68, 4-69 y 4-70. Los valores son mayores los días con intrusión que los días sin intrusión en todos los años.

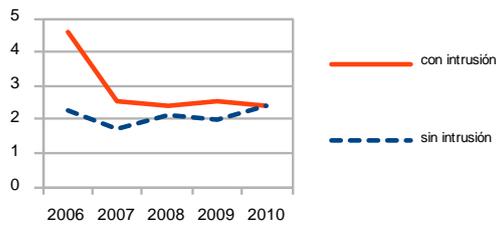


Figura 4-67 Evolución Ni PM₁₀ industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)

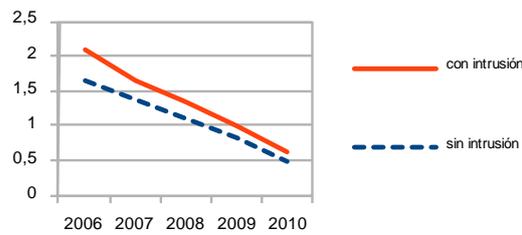


Figura 4-68 Evolución As PM₁₀ industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)

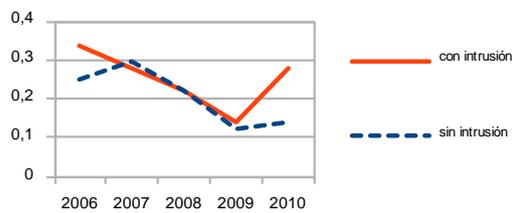


Figura 4-69 Evolución Cd PM₁₀ industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)

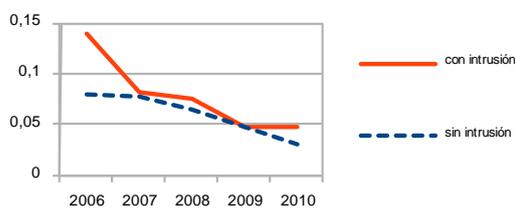


Figura 4-70 Evolución Pb PM₁₀ industrial días con intrusión días sin intrusión (datos Conselleria Alcora)

4.2.2 Composición química de las partículas

4.2.2.1 Resultados análisis partículas PM₁₀ y PM_{2,5}

En las tablas 4-28, 4-29 y 4-30 se indican los valores medios anuales de las concentraciones

RESULTADOS

de elementos químicos analizados tanto en PM₁₀ en la estación industrial como en PM₁₀ y PM_{2,5} en la estación urbana. Estos valores corresponden a los análisis de una selección pseudoaleatoria (bimensual) de las muestras recogidas durante los años 2006-2010 en las estaciones urbana (PM₁₀ y PM_{2,5}) e industrial (PM₁₀) y analizadas mediante ICP-MS (análisis semicuantitativo).

Tabla 4-28 Composición química partículas (análisis semicuantitativo) PM₁₀ estación industrial

Estación industrial	PM ₁₀	PM ₁₀	PM ₁₀	PM ₁₀
Año	2007	2008	2009	2010
Elemento	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)
B	2,04	2,04	1,91	1,70
C	113,82	310,92	626,71	613,49
Na	204,28	371,08	235,22	161,29
Mg	34,15	45,18	65,23	41,70
Al	18,70	22,84	21,13	19,82
Si	33,70	41,61	64,37	62,80
P	9,54	20,98	13,39	1,65
S	82,91	96,12	188,39	155,06
Cl	73,13	165,87	107,43	110,74
K	17,71	23,02	26,46	26,60
Ca	149,28	158,59	197,15	131,43
Ti	1,65	3,64	3,48	3,10
V	0,95	1,12	1,62	0,99
Cr	2,29	8,86	2,66	2,14
Mn	2,48	2,63	2,33	2,06
Fe	144,00	160,23	129,04	123,73
Ni	2,38	1,89	2,71	3,59
Cu	7,61	9,82	7,96	8,27
Zn	62,94	37,18	60,43	52,57
Ga	1,46	1,76	3,46	2,05
As	0,70	0,59	0,46	0,45
Se	0,85	0,75	0,78	1,09
Br	4,88	5,49	10,90	6,38
Rb	0,78	0,68	0,51	0,69
Sr	3,05	2,75	4,44	2,75
Zr	2,16	1,50	23,51	14,39
Mo	0,76	1,02	0,77	1,02
Cd	0,32	0,57	0,47	0,64
Sn	0,63	0,90	1,14	5,56
Sb	1,08	2,94	5,73	1,03
I	1,49	1,75	1,29	1,84
Ba	11,38	10,29	20,19	10,75
La	0,32	0,27	0,34	0,24
Er	0,04	1,38	0,16	1,96
Hf	0,03	0,02	0,32	0,19
Au	0,09	0,18	0,39	0,52
Pb	71,09	63,58	55,73	51,72

Tabla 4-29 Composición química partículas (análisis semicuantitativo) PM₁₀ estación urbana

Estación urbana	PM ₁₀				
Año	2006	2007	2008	2009	2010
Elemento	(ng/m ³)				
B	4,45	3,07	8,90	5,44	8,89
C	181,93	75,19	683,32	662,09	491,50
Na	265,38	162,66	515,98	361,29	313,14
Mg	29,15	18,75	46,05	43,65	35,32
Al	14,82	8,35	19,99	14,74	10,69
Si	32,53	15,87	39,12	52,03	32,99
P	16,06	12,56	40,49	27,42	1,14
S	105,55	68,98	137,55	169,62	105,13
Cl	31,03	42,72	95,66	136,98	118,27
K	15,25	8,87	25,84	24,75	22,11
Ca	114,98	93,81	145,49	171,73	105,70
Ti	1,27	0,90	1,36	2,71	2,18
V	2,10	0,62	0,83	1,36	0,84
Cr	2,02	1,48	2,87	1,58	1,26
Mn	2,04	1,35	2,35	1,88	1,42
Fe	112,43	79,37	130,43	100,93	76,14
Ni	3,04	0,90	1,49	1,78	1,18
Cu	6,67	8,55	20,47	19,35	15,23
Zn	58,71	27,20	54,80	69,55	66,01
Ga	1,63	0,74	2,01	1,31	2,39
As	0,68	0,62	0,63	0,40	0,43
Se	0,48	0,72	0,83	0,64	0,92
Br	2,72	3,53	4,69	5,07	8,34
Rb	0,52	0,44	0,55	0,35	0,48
Sr	2,45	1,61	2,82	3,33	2,02
Zr	2,02	1,05	1,50	17,60	12,38
Mo	0,82	0,59	0,91	0,63	1,40
Cd	0,17	0,19	0,23	0,33	0,32
Sn	0,61	0,53	0,91	1,42	4,94
Sb	0,62	0,54	1,37	0,65	0,94
I	0,98	1,10	1,56	1,24	1,74
Ba	12,50	5,98	9,23	8,44	13,01
La	0,30	0,18	0,20	0,23	0,22
Er	0,03	0,01	0,03	0,36	2,32
Hf	0,03	0,02	0,02	0,25	0,16
Au	0,07	0,07	0,22	0,57	0,23
Pb	31,21	37,11	49,27	19,54	34,78

Tabla 4-30 Composición química partículas (análisis semicuantitativo) PM_{2,5} estación urbana

Estación urbana	PM _{2,5}	PM _{2,5}	PM _{2,5}	PM _{2,5}
Año	2007	2008	2009	2010
Elemento	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)
B	2,50	3,86	1,76	1,96
C	226,48	685,77	1248,25	1278,91
Na	280,71	1200,36	95,26	55,59
Mg	8,77	23,81	12,68	8,82
Al	4,59	7,15	4,89	5,91
Si	22,25	40,37	66,93	67,15
P	15,72	54,36	4,91	1,02
S	139,34	211,44	192,31	139,24
Cl	42,82	146,58	83,78	97,75
K	12,47	31,53	18,45	18,74
Ca	40,11	61,79	53,20	48,62
Ti	0,43	0,96	1,36	3,54
V	0,88	0,89	1,15	0,74
Cr	2,55	4,17	2,09	1,67
Mn	0,60	0,78	0,51	0,52
Fe	30,79	39,38	29,88	28,75
Ni	1,44	2,07	2,01	1,78
Cu	3,12	8,42	5,88	13,19
Zn	52,17	43,20	58,90	67,29
Ga	0,96	1,10	0,85	1,75
As	0,50	0,59	0,26	0,38
Se	0,76	0,97	0,97	1,40
Br	3,28	4,16	7,78	6,69
Rb	0,34	0,39	0,21	0,43
Sr	0,92	1,33	1,60	1,55
Zr	0,69	1,34	25,54	41,51
Mo	0,67	0,97	0,65	1,32
Cd	0,28	0,24	0,35	0,83
Sn	0,76	1,23	1,90	15,92
Sb	0,42	1,27	0,59	0,78
I	1,44	1,92	1,09	1,78
Ba	8,10	4,97	5,67	9,41
La	0,19	0,14	0,20	0,15
Er	0,02	0,04	3,68	22,31
Hf	0,01	0,01	0,33	0,61
Au	0,13	0,73	0,10	0,32
Pb	48,45	59,85	16,98	34,13

En las figura 4-71 a 4-73 aparecen los gráficos con las concentraciones promedio de los distintos elementos en el periodo estudiado.

En PM_{10} los valores promedio de las concentraciones de los elementos decrecen en el siguiente orden aproximado C>Na>Ca-Fe-S-Cl>Pb-Si-Mg-Zn>K-Tl-Ce-Y-Co-Al-P-Tl>Ba-P-Cu-Zr-Br>Cr-Sr-Ti-Sb-Sn-Ni-Mn-Ga-B>I-Er-V-Mo-Se-Rb-As-Cd>Au-La-Hf.

En $PM_{2,5}$ las concentraciones de los elementos decrecen de un modo análogo en el siguiente orden aproximado C>Na>S-Cl>Zn-Si-Ca-Y-Tl-Ce-Co-Pb-Fe>Zr-K>P-Mg-Er-Cu-Cr-Sn-Ba-Br-Al>B-Ti-Ni-I-Sr-Ga-Se-Mo>V-Sb-Mn-Cd-As-Rb>Au-Hf-La.

A partir de la bibliografía existente acerca de las procedencias de cada elemento se puede indicar que:

El Fe, Al, Si, Ca, Mn, K provienen principalmente del suelo natural (arcillas, calizas y dolomitas) y su utilización como materias primas en la industria cerámica (Gomez et al., 2004; Yaroshevsky, 2006; Viana et al., 2008a).

El Na, Cl, Mg provienen del spray marino principalmente arrastrado por las brisas (Delalieux et al., 2006; Viana et al., 2008a).

El C proviene tanto de productos de combustión como de las calizas y dolomita presentes en el suelo de la zona.

El S proviene de combustiones y de aerosoles secundarios (Alastuey et al., 2004).

El Zn, Ba, Cu, Sb pueden provenir del tráfico rodado (Querol et al., 2007b; Thorpe and Harrison, 2008) y de residuos sólidos urbanos.

El P puede provenir de los fosfatos que se utilizan para el tratamiento de las arcillas en el proceso de atomización de la industria cerámica (Gómez et al., 2004) y también del uso de fertilizantes agrícolas.

El Zr, Zn, Ti, Pb, As y otros elementos minoritarios pueden provenir de la fabricación de fritas de la industria cerámica (Esteve y Ramos, 1999; Querol et al., 2007b)

El Ce, Tl, Co, Zr, Ba, Cd, Ni y otros elementos minoritarios pueden proceder de la fabricación de esmaltes y pigmentos de la industria cerámica (Esteve y Ramos, 1999; Querol et al, 2007b).

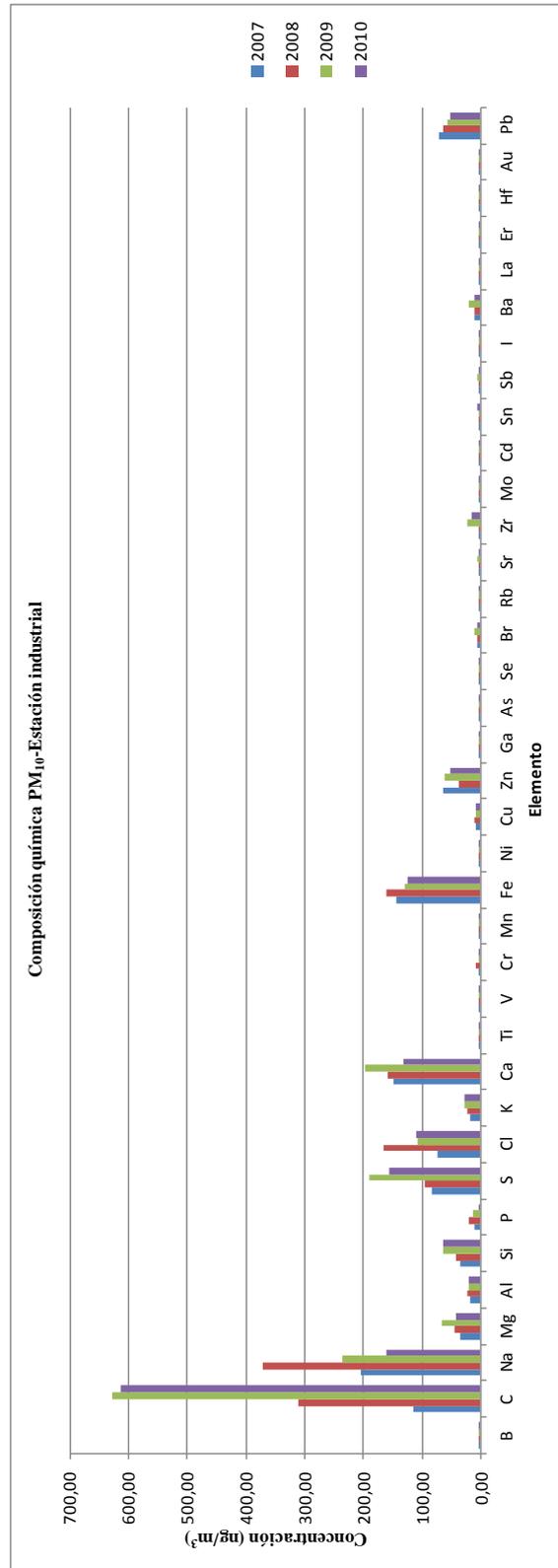


Figura 4-71 Evolución concentración elementos químicos PM₁₀ estación industrial

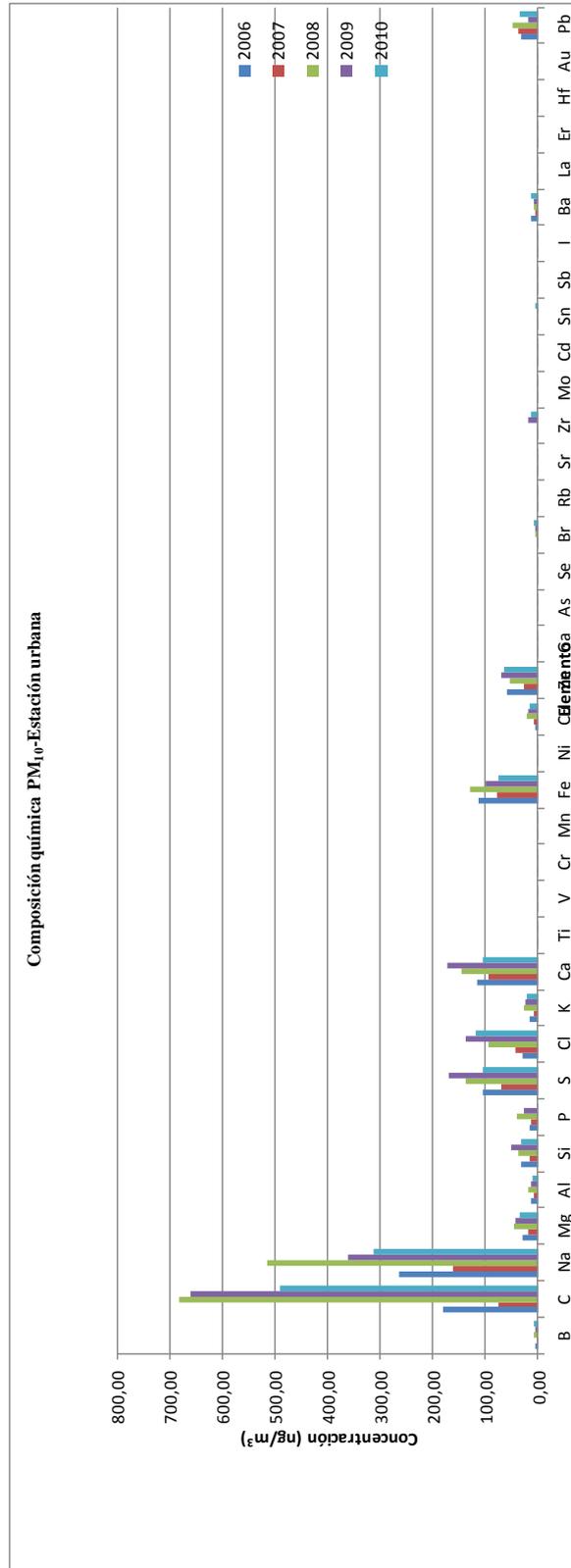


Figura 4-72 Evolución concentración elementos químicos PM₁₀ estación urbana

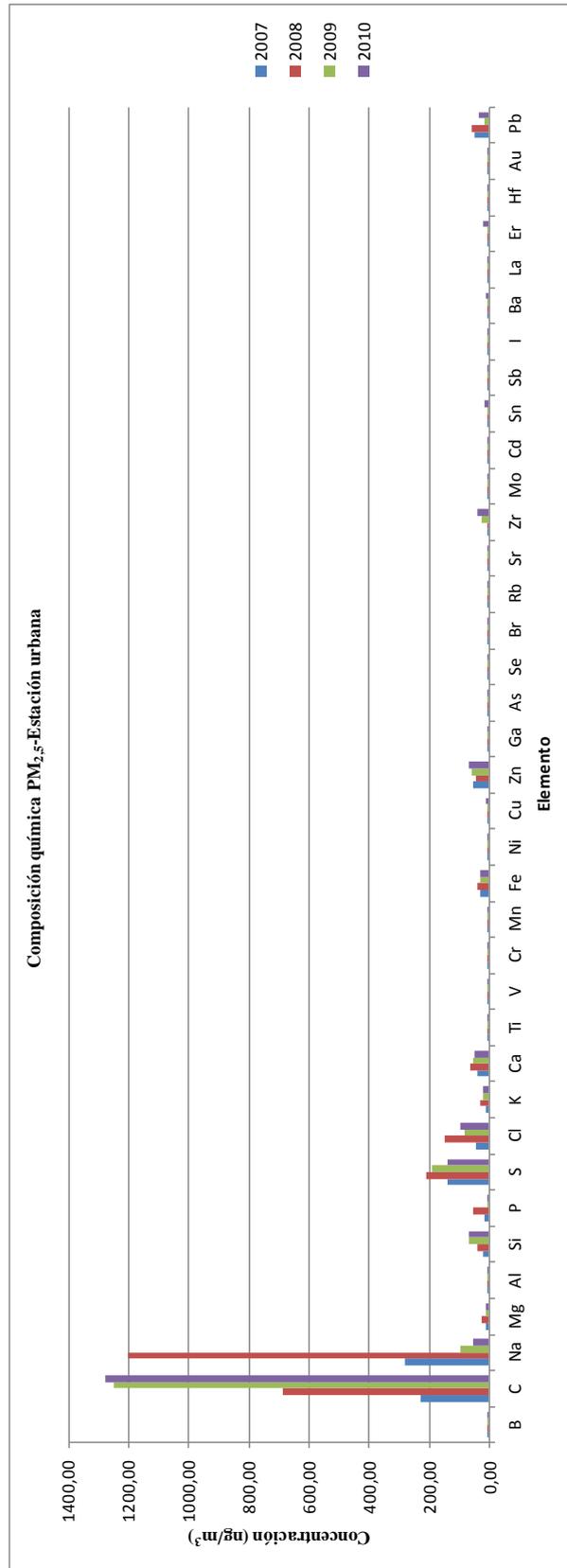


Figura 4-73 Evolución concentración elementos químicos PM_{2,5} estación urbana

4.2.2.2 Correlación entre los distintos elementos químicos

En las tablas 4-31, 4-32 y 4-33 se detalla el coeficiente de correlación Pearson entre los diferentes elementos analizados en las muestras. Se muestran 3 tablas correspondientes a los tamaños PM_{10} en estación industrial y en PM_{10} y $PM_{2,5}$ en estación urbana. Hemos considerado en este estudio los coeficientes superiores a 0,6 como significativos. Los que sobrepasan dicho valor se marcan en rojo.

Tanto en PM_{10} en ambas estaciones como en $PM_{2,5}$ se observan correlaciones positivas entre elementos de origen natural por una parte (por ejemplo entre Ca, Mn, Al y Si o entre Cl, Na y Mg) y por otra entre elementos de origen antropogénico (por ejemplo Pb y As o Zr y Sn). Es de destacar la fuerte correlación positiva existente entre los elementos Sn, Zr, Er y Hf con coeficientes mayores de 0,8 especialmente en el caso de las partículas más pequeñas ($PM_{2,5}$).

En $PM_{2,5}$ aparecen altas correlaciones positivas entre algunos elementos que no se dan en tamaños mayores PM_{10} . Así ocurre entre Zr y Se (0,80), Zr y Sr (0,81) o entre Sr y Se (0,80), Sr y Er (0,83), Sr y Hf (0,81).

No se dan correlaciones negativas de valores muy altos. Tendencias a correlaciones negativas sí que se observan entre elementos de orígenes diferentes (por ejemplo entre Na y Cd, Sn, Er o Hf o entre Ca y Zr o entre Si y Pb).

Tabla 4-31 Coeficientes correlación Pearson estación industrial PM₁₀

B	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Br	Rb	Sr	Zr	Mo	Cd	Sn	Sb	I	Ba	La	Er	Hf	Au	Pb		
1,00	0,07	0,54	0,38	0,20	0,05	0,57	0,31	0,37	0,44	0,39	0,08	0,33	-0,07	0,24	0,25	0,03	0,36	0,34	0,68	0,48	0,44	-0,12	0,30	0,28	-0,17	0,46	0,01	-0,24	0,26	0,48	0,67	0,25	-0,31	-0,16	0,13	0,39	B	
	1,00	0,07	0,11	-0,01	0,41	-0,06	0,40	0,37	0,56	0,23	0,06	-0,07	-0,22	-0,11	-0,20	0,21	0,05	0,12	0,21	-0,23	0,14	0,21	-0,24	0,04	0,34	0,09	0,13	0,55	0,03	-0,09	0,16	-0,31	0,34	0,33	0,08	0,05	C	
		1,00	0,54	0,15	-0,03	0,77	0,38	0,64	0,24	0,25	0,07	0,45	0,24	0,14	0,06	0,13	0,10	-0,07	0,31	0,04	-0,12	-0,07	-0,09	0,24	-0,15	0,20	0,01	-0,25	0,18	0,05	0,29	0,15	-0,17	-0,12	0,29	0,21	Na	
			1,00	0,59	0,55	0,64	0,41	0,41	0,43	0,60	0,23	0,09	0,05	0,35	0,37	0,06	0,31	0,09	0,23	0,13	0,13	-0,07	0,28	0,63	-0,07	0,06	-0,14	-0,11	0,29	0,07	0,22	0,45	-0,02	-0,02	0,71	0,56	Mg	
				1,00	0,76	0,30	0,19	0,23	0,49	0,75	-0,01	0,02	0,18	0,89	0,90	0,07	0,58	0,13	0,27	0,38	0,24	-0,18	0,64	0,34	-0,25	0,00	-0,28	-0,14	-0,04	0,30	0,27	0,51	0,08	-0,22	0,37	0,37	Al	
					1,00	0,00	0,50	0,26	0,68	0,63	0,04	-0,04	-0,08	0,54	0,55	0,10	0,43	0,23	0,27	0,01	0,27	0,13	0,29	0,34	-0,15	0,03	-0,09	0,05	0,04	0,18	0,25	0,20	0,07	-0,12	0,55	0,18	Si	
						1,00	0,14	0,47	0,16	0,44	0,18	0,19	0,14	0,22	0,23	-0,01	0,25	-0,05	0,29	0,25	-0,04	-0,11	0,14	0,41	-0,11	0,07	-0,01	-0,23	0,27	0,03	0,29	0,33	-0,12	-0,08	0,19	0,44	P	
							1,00	0,17	0,43	0,43	0,25	0,59	-0,13	0,17	0,01	0,44	0,03	0,12	0,17	0,10	0,23	0,30	0,08	-0,30	0,39	0,16	-0,11	0,21	-0,02	0,28	0,00	0,46	0,14	-0,04	0,20	0,48	-0,19	S
								1,00	0,50	0,27	0,08	0,07	0,07	0,15	0,20	0,03	0,43	0,12	0,17	0,10	0,23	0,30	0,08	0,17	-0,09	0,43	0,09	0,04	0,12	0,36	0,12	-0,06	0,03	-0,07	0,32	0,31	Cl	
									1,00	0,51	-0,08	0,04	-0,08	0,37	0,43	0,06	0,59	0,39	0,33	0,54	0,14	0,39	0,18	-0,28	0,26	-0,01	-0,14	0,06	0,51	0,35	0,07	-0,17	-0,27	0,41	0,31	K		
										1,00	0,28	0,03	0,09	0,69	0,63	0,13	0,54	0,32	0,40	0,29	0,11	-0,09	0,36	0,68	0,03	-0,09	-0,19	-0,06	0,40	0,14	0,42	0,26	0,13	0,10	0,24	0,30	Ca	
											1,00	-0,09	0,13	-0,02	-0,03	-0,12	0,14	-0,16	-0,12	-0,17	-0,04	-0,15	0,69	0,22	-0,22	0,11	0,25	0,70	-0,07	-0,11	-0,15	0,21	0,30	0,20	0,08	Ti		
												1,00	0,02	0,24	0,07	0,44	-0,10	0,05	0,52	-0,07	-0,04	-0,11	-0,23	-0,06	0,16	0,02	0,10	-0,22	-0,14	0,18	0,52	0,45	-0,19	0,13	0,12	-0,21	V	
													1,00	0,27	0,20	-0,15	0,00	-0,27	-0,01	0,10	-0,17	-0,15	0,10	0,08	-0,15	-0,09	-0,22	-0,12	0,03	0,02	0,01	0,07	0,00	-0,15	-0,14	0,12	Cr	
														1,00	0,93	0,16	0,55	0,17	0,31	0,45	0,20	-0,22	0,59	0,26	-0,18	0,01	-0,27	-0,19	-0,10	0,36	0,34	0,56	0,08	-0,16	0,10	0,22	Mn	
															1,00	-0,04	0,75	0,23	0,22	0,60	0,38	-0,13	0,75	0,23	-0,34	0,08	-0,26	-0,25	-0,07	0,54	0,23	0,54	-0,08	-0,32	0,20	0,37	Fe	
																1,00	-0,15	0,24	0,27	-0,21	-0,04	0,05	-0,14	0,01	0,40	-0,11	0,29	0,17	-0,16	-0,10	0,26	0,18	0,42	0,41	0,07	-0,30	Ni	
																	1,00	0,38	0,14	0,64	0,58	0,12	0,63	0,32	-0,27	0,24	-0,11	-0,16	0,27	0,68	0,10	0,23	-0,13	-0,22	0,31	0,38	Cu	
																		1,00	0,42	0,36	0,35	0,53	0,22	0,10	-0,16	0,03	0,29	-0,18	0,06	0,31	0,43	0,09	-0,23	-0,15	0,14	0,10	Zn	
																			1,00	0,22	0,27	0,00	0,09	0,05	0,02	0,29	0,10	-0,12	-0,05	0,28	0,99	0,35	-0,17	0,00	0,11	0,02	Ga	
																				1,00	0,60	-0,18	0,74	0,08	-0,26	0,27	-0,40	0,24	0,05	0,65	0,22	0,37	-0,31	-0,27	-0,08	0,53	As	
																					1,00	0,02	0,62	0,06	-0,15	0,40	-0,04	0,04	-0,07	0,77	0,24	0,21	-0,17	-0,17	0,19	0,46	Se	
																						1,00	-0,28	-0,11	-0,07	0,02	0,48	-0,04	-0,04	0,01	-0,01	-0,22	-0,12	-0,08	0,08	-0,16	Br	
																							1,00	0,13	-0,38	0,11	-0,24	-0,18	-0,12	0,60	0,10	0,40	-0,10	-0,38	0,19	0,62	Rb	
																								1,00	0,13	-0,38	0,11	-0,24	-0,18	-0,12	0,60	0,10	0,40	-0,10	-0,38	0,19	0,62	Rb
																									1,00	0,13	-0,15	-0,21	-0,01	0,81	-0,03	0,07	0,12	0,06	0,24	0,37	0,29	Sr
																										1,00	-0,07	0,02	0,64	0,09	-0,27	0,00	0,07	0,63	0,99	-0,18	-0,16	Zr
																										1,00	-0,19	-0,11	-0,06	0,39	0,26	0,10	-0,14	-0,08	-0,01	0,08	0,08	Mo
																										1,00	0,12	-0,17	-0,04	0,11	-0,15	0,17	0,01	0,10	-0,25	0,08	0,08	Cd
																										1,00	-0,07	-0,15	-0,22	0,74	-0,17	0,61	-0,09	0,08	0,08	Sn		
																										1,00	-0,06	-0,06	-0,21	-0,09	0,20	0,22	0,06	0,06	0,06	Sb		
																										1,00	0,25	0,24	-0,27	-0,28	0,16	0,35	I					
																										1,00	0,37	-0,18	-0,02	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	Ba		
																										1,00	0,08	0,05	0,23	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	La	
																										1,00	0,65	-0,16	-0,15	Er								
																										1,00	-0,14	-0,17	Hf									
																										1,00	0,31	Au										
																										1,00	0,00	Pb										

Tabla 4-32 Coeficientes correlación Pearson estación urbana PM₁₀

	B	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Br	Rb	Sr	Zr	Mo	Cd	Sn	Sb	I	Ba	La	Er	Hf	Au	Pb
B	1.00	0.13	0.82	0.55	0.23	0.42	0.33	0.08	0.46	0.55	0.57	0.17	-0.16	0.49	0.29	0.22	-0.09	0.53	0.39	0.70	0.17	0.13	0.48	0.44	0.11	-0.27	0.21	-0.05	-0.22	0.33	0.55	0.66	0.04	-0.22	-0.28	0.51	0.24
C	1.00	0.28	0.35	-0.01	0.29	0.17	0.42	0.54	0.38	0.22	0.18	-0.15	0.16	-0.01	-0.07	-0.11	0.30	0.22	0.26	-0.02	0.13	0.18	-0.12	0.10	0.14	0.11	0.20	0.12	0.13	0.18	-0.10	0.20	0.20	0.09	0.05	0.03	
Na	1.00	0.82	0.42	0.61	0.69	0.45	0.54	0.68	0.73	0.22	0.06	0.71	0.44	0.33	0.13	0.67	0.46	0.48	0.27	0.09	0.22	0.40	0.31	-0.29	0.19	-0.07	-0.30	0.31	0.44	0.42	0.12	-0.31	-0.30	0.64	0.20	0.20	0.64
Mg	1.00	0.63	0.69	0.51	0.61	0.58	0.78	0.78	0.42	0.20	0.53	0.58	0.48	0.24	0.58	0.44	0.36	0.27	0.20	0.24	0.42	0.57	-0.18	0.23	0.16	-0.25	0.22	0.42	0.31	0.22	-0.23	-0.18	0.54	0.21	0.18	0.54	
Al	1.00	0.67	0.48	0.23	0.18	0.54	0.66	0.09	0.29	0.57	0.92	0.90	0.39	0.32	0.20	0.18	0.45	0.20	-0.04	0.67	0.51	-0.07	-0.07	0.00	-0.21	0.15	0.31	0.19	0.47	-0.11	-0.08	0.33	0.36	0.33	0.36	0.36	
Si	1.00	0.63	0.38	0.61	0.71	0.76	0.17	0.07	0.55	0.56	0.50	0.23	0.63	0.62	0.20	0.15	0.12	0.15	0.36	0.46	0.20	-0.04	0.67	0.51	-0.07	-0.07	0.00	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
P	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
K	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Ca	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Ti	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
V	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Cr	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Mn	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Fe	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Ni	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Cu	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Zn	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Ga	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
As	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Se	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Br	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Rb	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Sr	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Zr	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Mo	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Cd	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Sn	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Sb	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
I	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Ba	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
La	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	
Er	1.00	0.44	0.27	0.44	0.68	0.12	0.10	0.80	0.44	0.35	0.22	0.62	0.42	-0.09	0.24	-0.02	-0.20	0.20	0.45	-0.13	-0.17	-0.12	-0.19	0.16	-0.10	0.11	-0.19	-0.12	0.09	0.33	0.21	0.24	-0.04	-0.05	0.78	0.06	

4.3 Relación con la legislación

4.3.1 Concentración PM₁₀ y PM_{2,5}. Cumplimiento de la normativa vigente

El R.D. 1073/2002, transposición de la directiva europea 1999/30/CE, proponía un valor límite para la concentración de partículas PM₁₀ que iría disminuyendo año a año hasta que el 1 de Enero de 2010 se alcanzaría un límite máximo de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (en promedio anual) y un número anual de superaciones del nivel de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (en promedio diario) máximo de 7 ocasiones. Esta normativa ha sido sustituida por el R.D. 102/2011, transposición de la directiva europea 2008/50/CE, donde se modifican los valores límite para la concentración de partículas PM₁₀ y se regulan nuevos contaminantes como es el caso de la concentración de partículas PM_{2,5}. Se fija un límite máximo para el PM₁₀ de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (en promedio anual) no permitiéndose superar el valor de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (en promedio diario) en más de 35 ocasiones al año. Respecto al PM_{2,5} se fija un valor límite de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (en promedio anual) que irá disminuyendo hasta 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (en promedio anual) el 1 de Enero del año 2020.

En la tabla 4-34 se indican los valores promedios anuales de PM₁₀ (estaciones industrial y urbana) y PM_{2,5} (estación urbana) y el número de superaciones anuales para analizar el grado de cumplimiento de la normativa en estos años. Entre paréntesis están indicadas las concentraciones y el número de superaciones si se descuentan los días en que hubo episodios naturales de intrusión, detallados en el apartado anterior, que provocaron aumentos del PM₁₀ en la zona estudiada (intrusiones saharianas, europeas o incendios forestales) según el procedimiento establecido indicado en el apartado 1.1.1.5.

En lo que respecta al cumplimiento de los límites marcados en la legislación⁴, los valores promedio anual de PM₁₀ en la estación industrial superaron en todo el periodo los límites que establecía el R.D. 1073/2002. En la estación urbana tampoco se cumplieron en todo el periodo los

⁴ A efectos del cumplimiento de la normativa en este trabajo se ha considerado estrictamente lo marcado en el RD 1073/2002 aunque la fase II del mismo (2006-2010) no llegó a aplicarse como consecuencia de la Directiva 2008/50/CE que modificaba los valores, permitiendo en algunos casos límites mayores.

límites establecidos (R.D. 1073/2002-fase II).

En lo que respecta al número de superaciones de los valores límite establecidos en el R.D. 1073/2002, las mediciones de la estación industrial no cumplen la normativa en los años 2006, 2007 2008 y 2010. Sí que se cumple en el año 2009.

En la estación urbana sí que se cumple con lo establecido por el R.D. 1073/2002 respecto al número de superaciones todos los años del periodo, excepto el correspondiente al año 2006.

Los valores de $PM_{2,5}$ no estaban regulados en la anterior legislación. Se han fijado sus límites en la nueva normativa, R.D. 102/2011, de 28 de Enero. Los valores de $PM_{2,5}$ medidos en el periodo estudiado fueron muy inferiores a los límites marcados en este real decreto por lo que hubiera cumplido con la legislación actual en todos los casos.

Las concentraciones PM_{10} en la estación industrial superaron los valores propuestos en el R.D. 1073/2002 todos los años, sin embargo si hubiera estado en vigor la nueva normativa, no se habrían superado los valores establecidos en el R.D. 102/2011 a partir del año 2009. Las concentraciones PM_{10} medidas en la zona urbana cumplirían la nueva normativa R.D. 102/2011 a partir del año 2007.

Tabla 4-34 Concentraciones medias anuales PM_{10} y $PM_{2,5}$ y número de superaciones anuales

	Estación industrial		Estación urbana		
	PM_{10}	num. Sup.	PM_{10}	num. Sup	$PM_{2,5}$
2006	46,6 (45,8)	93(86)	40 (39,3)	66(62)	
2007	46,8 (43,7)	88(79)	39,6 (36,5)	47(32)	14,2
2008	41,2 (38,4)	55(45)	34,3 (31,6)	34(28)	14,6
2009	33,7 (31,8)	27(19)	31,9 (29,7)	19(10)	12,8
2010	27,9 (26,0)	10(9)	24,6 (22,6)	7(7)	12,5

4.3.2 Concentraciones de Níquel, Arsénico, Cadmio y Plomo. Cumplimiento de la normativa vigente

El R.D. 812/2007, transposición de la directiva europea 2004/107/CE, establecía los valores objetivo para las concentraciones medias anuales de algunos contaminantes entre los que se encontraban el níquel, cadmio y arsénico. Se fijaban unos valores objetivo de 20 ng/m³ para el níquel, 5 ng/m³ para el cadmio y 6 ng/m³ para el arsénico en promedio anual PM₁₀. El R.D. 1073/2002, transposición de la directiva europea 1999/30/CE del consejo establecía un valor límite para las concentraciones de algunos contaminantes entre los que se encontraba el plomo. Se establecía un valor límite de 0,5 µg/m³. Tanto el R.D. 812/2007 como el R.D.1073/2002 han sido sustituidos por el R.D.102/2011, transposición de la directiva europea 2008/50/CE. Se han mantenido los valores objetivo para el níquel (20 ng/m³), cadmio (5 ng/m³) y arsénico (6 ng/m³) fijándose la fecha de cumplimiento el 1 de Enero de 2013 y el valor límite del plomo en 0,5 µg/m³ en vigor desde el 1 de Enero de 2005.

Los citados límites marcados por la legislación se cumplen en los 4 metales en todos los años del periodo estudiado. En la tabla 4-35 se relacionan los valores medios y máximos alcanzados en cada año.

Tabla 4-35 Valores medios, máximos y número de muestras Ni, As, Cd y Pb en PM₁₀ en el periodo 2006-2010. Valores objetivo / límite vigentes

		Estación Industrial				Estación urbana			
		Ni ng/m3	As ng/m3	Cd ng/m3	Pb µg/m3	Ni ng/m3	As ng/m3	Cd ng/m3	Pb µg/m3
2006	Media anual	8,8	2,2	0,5	0,12	5,4	1,8	0,4	0,08
	Máximo anual	57,2	5,6	3,1	0,26	39,4	4,0	2,5	0,18
	Número muestras	52	52	52	52	52	52	52	52
2007	Media anual	4,6	1,9	0,6	0,14	3,8	2,2	0,5	0,09
	Máximo anual	17,0	4,4	4,7	0,47	11,0	5,6	1,4	0,21
	Número muestras	49	49	49	49	46	46	46	46
2008	Media anual	3,8	1,34	0,37	0,09	2,2	1,4	0,4	0,07
	Máximo anual	16	3,1	6,8	0,26	9,9	2,9	7,6	0,17
	Número muestras	46	46	46	46	49	49	49	49
2009	Media anual	2,6	0,9	0,2	0,06	2,1	0,8	0,2	0,05
	Máximo anual	7,6	2,9	0,9	0,18	5,3	1,7	1,0	0,15
	Número muestras	49	49	49	49	50	50	50	50
2010	Media anual	2,2	0,8	0,3	0,05	1,8	0,7	0,3	0,04
	Máximo anual	10,2	1,6	1,4	0,12	7,8	1,5	1,6	0,09
	Número muestras	50	50	50	50	49	49	49	49
Valores objetivo/límite		20	6	5	0,5	20	6	5	0,5

4.4 Identificación y contribución de fuentes

La identificación de fuentes de la contaminación por partículas en Alcora se ha llevado a cabo mediante la aplicación de un modelo de receptores (análisis de componentes principales, PCA) basado en la caracterización química de muestras recolectadas en las 2 estaciones de muestreo. Se considera el periodo entre el segundo trimestre de 2008 y el 2010. Se dispone de 68 muestras analizadas.

Para la identificación de las fuentes se considera el contenido de los siguientes 19 elementos traza

Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Zr	Cd	Sn	Sb	Pb
----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Los resultados obtenidos hacen referencia a las tres situaciones para las que se ha ejecutado el modelo: PM₁₀ en zona industrial, PM₁₀ en zona urbana y PM_{2,5} en zona urbana.

Factor de enriquecimiento EF

Para identificar si un elemento proviene de fuentes antropogénicas o naturales puede dar una indicación el factor de enriquecimiento (EF) (Vieira et al., 2006; Caggiano et al., 2009). Se determina mediante la fórmula (4-1) donde $(X/Y)_{aerosol}$ es el ratio entre la concentración del elemento X con la del elemento referencia en el aerosol y $(X/Y)_{crystal}$ es el ratio entre la concentración del elemento X con el elemento referencia en el suelo natural o *crystal*.

$$EF_x = \frac{(X/Y)_{aerosol}}{(X/Y)_{crystal}} \quad (4-1)$$

Valores EF por debajo de 10 indicarían que el elemento investigado proviene de una fuente mineral o crustal mientras que elementos con valores superiores a 10 serían elementos de origen antropogénico. Como elemento de referencia en este estudio para calcular los factores EF hemos utilizado el aluminio. El contenido en la materia mineral de los diferentes elementos se ha obtenido de Wedepohl (Wedepohl, 1995).

En los gráficos (figuras 4-74, 4-75 y 4-76) se detallan en escala logarítmica los valores correspondientes a PM₁₀ industrial, PM₁₀ urbano y PM_{2,5} urbano. En los 3 casos los elementos con *log (EF)* cercanos a la unidad o por debajo de ella y que por tanto podrían considerarse de origen natural por este procedimiento resultan el Mg, Si, K, Ca, Mn, Fe además del Al.

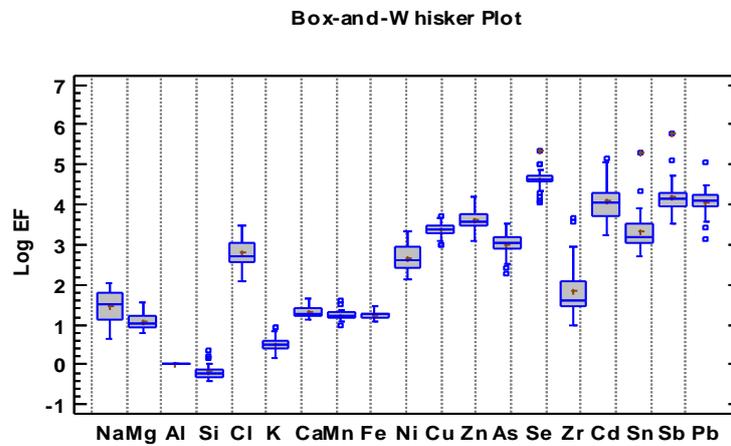


Figura 4-74 Factores de enriquecimiento (*log EF*) elementos en PM₁₀ industrial

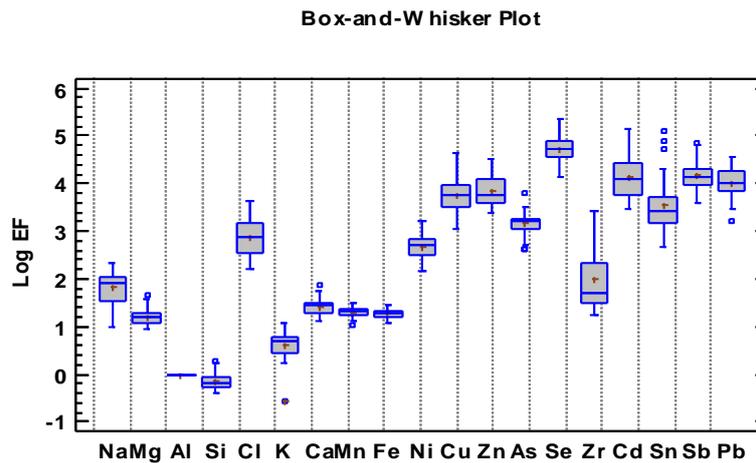


Figura 4-75 Factores de enriquecimiento (*log EF*) elementos en PM₁₀ urbano

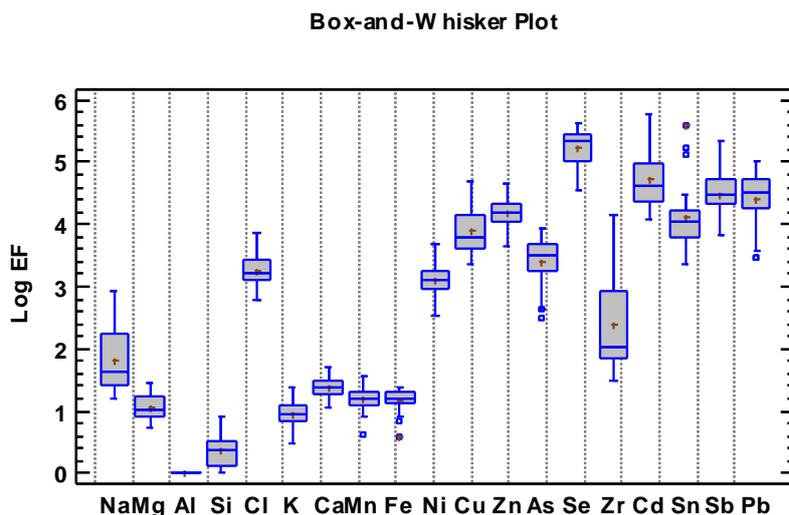


Figura 4-76 Factores de enriquecimiento (log EF) elementos en PM_{2,5} urbano

4.4.1 PM₁₀ estación industrial

Análisis multivariante-Modelo PCA

Para la ejecución del modelo con el muestreo PM₁₀ de la estación industrial se parte de las premisas siguientes:

- Se dispone de 22 muestras analizadas.

- Se incluyen los resultados de las concentraciones de 19 elementos de cada una de las muestras.

La tabla 4-36 presenta los valores propios de los componentes extraídos mediante el análisis PCA y la varianza explicada para cada uno de ellos. Se identifican 6 factores o valores propios cuya dimensión es superior a la unidad y para los que se explica el 83,24 % de la varianza total. Esto significa que se cuenta con 6 fuentes que generan un aporte significativo a la masa de material particulado considerada.

Tabla 4-36 Valores propios extraídos PCA (PM₁₀ estación industrial)

Factor Analysis

Factor Number	Eigenvalue	Percent of Variance	Cumulative Percentage
1	6,10606	32,137	32,137
2	2,3725	12,487	44,624
3	2,30767	12,146	56,770
4	2,08746	10,987	67,756
5	1,65501	8,711	76,467
6	1,2873	6,775	83,242
7	0,885542	4,661	87,903
8	0,713692	3,756	91,659
9	0,516302	2,717	94,376
10	0,340688	1,793	96,170
11	0,264542	1,392	97,562
12	0,165391	0,870	98,432
13	0,116846	0,615	99,047
14	0,089698	0,472	99,519
15	0,0423797	0,223	99,743
16	0,0294246	0,155	99,897
17	0,0143527	0,076	99,973
18	0,00477792	0,025	99,998
19	0,00036528	0,002	100,000

Tabla 4-37 Matriz de carga tras la aplicación de rotación Varimax (PM₁₀ estación industrial)

Factor Loading Matrix After Varimax Rotation

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Na	-0,035001	-0,296702	0,0616449	0,700179	-0,251977	0,310723
Mg	0,480105	-0,0207926	-0,106271	0,766072	0,0425483	0,153551
Al	0,95856	0,121511	-0,12706	0,111251	-0,0944343	-0,0773051
Si	0,781285	0,156477	0,165155	0,249458	-0,0840875	-0,223642
Cl	-0,129631	0,306113	0,210678	0,651265	-0,0891258	0,0541488
K	0,358926	0,569568	0,284197	0,367708	-0,266235	-0,0704095
Ca	0,790126	0,103102	0,114186	0,208975	0,080108	0,476159
Mn	0,922492	0,074495	-0,0412948	-0,1242	-0,110467	0,0285306
Fe	0,846932	0,36496	-0,149888	-0,122328	-0,205688	-0,00816317
Ni	0,143127	-0,307812	0,701833	-0,120864	0,327413	-0,0237533
Cu	0,403216	0,766751	0,00449453	-0,0410375	-0,181517	0,315239
Zn	0,127879	0,51705	0,722909	0,0874103	-0,19055	0,147855
As	0,27553	0,788803	-0,303214	-0,0413961	-0,105038	0,187579
Se	0,032554	0,865577	0,0103996	0,0752017	0,0536681	-0,195317
Zr	-0,161131	-0,216471	0,0981061	-0,169284	0,837365	0,240058
Cd	-0,227998	-0,0589216	0,860798	0,152328	0,0614479	-0,188254
Sn	-0,140447	0,027722	0,0289775	0,00311313	0,878134	-0,186696
Sb	-0,0599649	0,053853	-0,103223	0,226386	-0,00202984	0,877671
Pb	0,14048	0,481154	-0,473563	0,573871	0,217137	-0,119568

La tabla 4-37 representa la matriz rotada de cargas para los componentes retenidos. Dichas cargas permiten evaluar las variables predominantes en cada factor extraído para poder así determinar la identidad de la fuente o fuentes representada por cada componente. En términos

generales se considera que variables con carga superior a 0,7 son representativas de la identidad del componente y resultan útiles para su identificación (Garson, 2012).

De acuerdo con la matriz de componentes rotados encontrada los elementos predominantes en cada factor extraído presentan identidades diferentes que pueden considerarse como trazadores de fuentes de emisión. Así se pueden identificar las siguientes fuentes:

-Factor 1: Origen mineral o *crustal* con cargas elevadas para elementos considerados de origen natural (Al, Si, Ca, Mn, Fe). Está constituido por partículas que pueden proceder del suelo natural, intrusiones o emisiones fugitivas de las primeras materias de la industria cerámica. Explica el 32 % de la varianza total de los datos.

-Factor 2: Origen industrial-1 con cargas elevadas en As y Se, elementos provenientes de la industria cerámica, y Cu cuya procedencia podría ser también de la industria cerámica o del tráfico rodado. Explica el 12 % de la varianza total de los datos.

-Factor 3: Origen industrial-2 con cargas elevadas de Ni, Zn y Cd (industria cerámica-pigmentos). Explica el 12 % de la varianza total de los datos.

-Factor 4:-Origen natural-marino con cargas elevadas de Na, Mg y Cl. Explica el 11 % de la varianza total de los datos.

-Factor 5: Origen industrial-3 con cargas elevadas de Zr y Sn, característicos trazadores también de la industria cerámica (pigmentos). Explica el 9 % de la varianza total de los datos.

-Factor 6: Origen tráfico rodado con cargas elevadas de Sb. El antimonio es un indicador de partículas atmosféricas producidas por el tráfico rodado. Explica el 7 % de la varianza total de los datos.

Regresión lineal múltiple

Los factores o fuentes obtenidas se relacionan con el conjunto de las concentraciones de los elementos considerados mediante regresión lineal múltiple resultando la siguiente igualdad:

$$Total\ 1 = 0,565\ F1 + 0,016\ F2 + 0,082\ F3 + 0,745\ F4 + 0,116\ F5 + 0,032\ F6$$

A partir de los coeficientes hallados en la ecuación anterior obtenemos la contribución

porcentual de cada una de las fuentes al conjunto de los elementos analizados considerados. De los elementos citados un 84,2 % serían de origen natural (mineral y marino), un 13,7 % de origen industrial y un 2,1 % del tráfico rodado. Su distribución se representa en la figura 4-77.

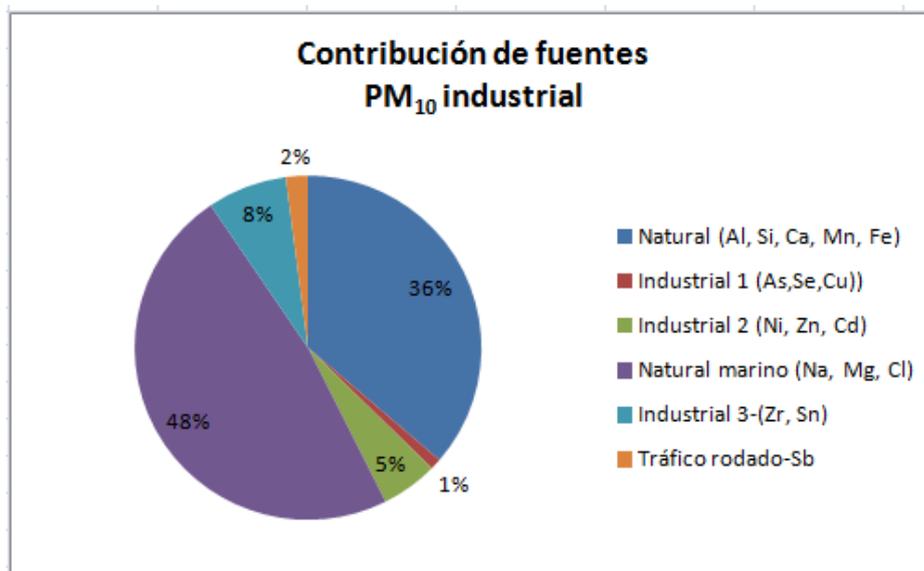


Figura 4-77 Contribución de fuentes al total considerado (19 elementos) (PM₁₀ industrial)

4.4.2 PM₁₀ estación urbana

Análisis multivariante-Modelo PCA

En el caso de la estación urbana se dispone de 23 muestras PM₁₀ analizadas con los datos de las concentraciones de 19 elementos químicos.

La tabla 4-38 presenta los valores propios de los componentes extraídos mediante el análisis PCA y la varianza explicada para cada uno de ellos. Se identifican 5 factores o valores propios cuya dimensión es superior a la unidad y para los que se explica el 86,55 % de la varianza total. Esto significa que se cuenta con 5 fuentes que generan un aporte significativo a la masa de material particulado.

Tabla 4-38 Valores propios extraídos PCA (PM₁₀ estación urbana)

Factor Analysis

Factor Number	Eigenvalue	Percent of Variance	Cumulative Percentage
1	7,91027	41,633	41,633
2	3,55284	18,699	60,332
3	2,21565	11,661	71,993
4	1,61686	8,510	80,503
5	1,15001	6,053	86,556
6	0,539451	2,839	89,395
7	0,500023	2,632	92,027
8	0,407816	2,146	94,173
9	0,281194	1,480	95,653
10	0,205769	1,083	96,736
11	0,174837	0,920	97,656
12	0,151747	0,799	98,455
13	0,123911	0,652	99,107
14	0,0703336	0,370	99,477
15	0,0494651	0,260	99,738
16	0,0271797	0,143	99,881
17	0,0132407	0,070	99,951
18	0,00801583	0,042	99,993
19	0,00138094	0,007	100,000

Tabla 4-39 Matriz de carga tras la aplicación de rotación Varimax (PM₁₀ estación urbana)

Factor Loading Matrix After Varimax Rotation

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
Na	0,626733	0,364786	0,233994	-0,516558	0,0279021
Mg	0,587298	0,510457	0,140298	-0,456765	0,231985
Al	0,31742	0,845136	0,0365063	-0,121949	-0,112204
Si	0,795722	0,417248	-0,231359	-0,0666237	-0,151067
Cl	0,84484	-0,00400558	0,227497	0,0585317	-0,179303
K	0,76826	0,323454	0,470608	-0,129953	0,0733215
Ca	0,73	0,527075	0,0444425	-0,178506	0,00229082
Mn	0,201397	0,927513	0,193494	-0,0584716	-0,0669642
Fe	0,086544	0,923312	0,217871	-0,00444717	-0,165953
Ni	0,133779	0,706733	0,0551602	0,139648	0,428993
Cu	0,835616	0,188663	0,159065	0,0170373	0,0553876
Zn	0,857516	-0,0194704	0,143669	0,0969229	0,0686426
As	0,252304	0,402518	0,812393	0,0249816	0,0412087
Se	0,21654	0,147298	0,76914	0,51484	0,149604
Zr	-0,092951	0,182421	0,152468	0,926055	0,0290173
Cd	-0,0563952	-0,102459	-0,0548585	0,112942	0,922187
Sn	0,0670981	-0,282097	0,246305	0,859525	0,184446
Sb	0,209355	-0,0438427	0,834186	0,141282	-0,0914717
Pb	0,00517	0,126105	0,953431	0,0226057	-0,0596929

La tabla 4-39 representa la matriz rotada de cargas para los componentes retenidos. De acuerdo con la matriz de componentes rotados encontrada los elementos predominantes en cada factor extraído presentan identidades diferentes que pueden considerarse como trazadores de fuentes de emisión. Así se pueden identificar las siguientes fuentes:

-Factor 1: Origen mineral o *crustal* y marino con cargas elevadas para elementos considerados de origen mineral (Si, Ca, K) y marino (Cl, Na, Mg). También con elementos representativos del tráfico rodado (Cu, Zn). Está constituido por partículas del suelo, polvo resuspendido o emisiones fugitivas de las primeras materias de la industria cerámica y sal marina y el tráfico rodado. Explica el 41 % de la varianza total de los datos.

-Factor 2: Origen natural con cargas elevadas de Al, Mn y Fe. Proviene de polvo resuspendido del suelo, intrusiones o emisiones fugitivas de las primeras materias de la industria cerámica. El Ni que presenta también una carga elevada en este factor puede proceder de la fabricación y uso de determinados pigmentos en la industria cerámica. Explica el 19% de la varianza total de los datos.

-Factor 3: Origen industrial-1 con cargas elevadas de As, Se, Sb y Pb, provenientes de la industria cerámica (fabricación de fritas y pigmentos). El Sb puede también representar las emisiones procedentes del tráfico rodado. Explica el 11% de la varianza total de los datos.

-Factor 4: Origen industrial-2 con cargas de Zr y Sn que pueden provenir también de la industria cerámica (fritas y pigmentos). Explica el 9 % de la varianza total de los datos.

-Factor 5: Origen industrial-3 con cargas elevadas de Cd (industria cerámica-pigmentos). Explica el 6 % de la varianza total de los datos.

Regresión lineal múltiple

Los factores o fuentes obtenidas se relacionan con el conjunto de las concentraciones de los elementos considerados mediante regresión lineal múltiple resultando la siguiente igualdad:

$$Total\ 1 = 0,950\ F1 + 0,095\ F2 + 0,044\ F3 + 0,052\ F4 + 0,001\ F5$$

A partir de los coeficientes hallados en la ecuación anterior obtenemos la contribución porcentual de cada una de las fuentes al conjunto de los elementos analizados considerados. De los elementos citados un 91,5 % serían de origen natural (mineral y marino), un 8,5 % de origen industrial y tráfico rodado. Su distribución se representa en la figura 4-78.

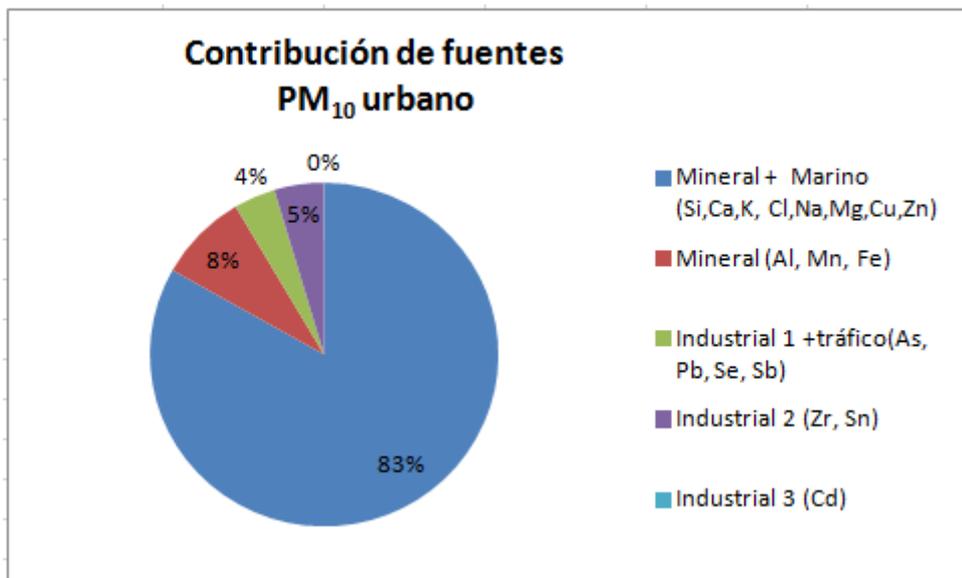


Figura 4-78 Contribución de fuentes al total considerado (19 elementos) (PM₁₀ urbano)

4.4.3 PM_{2,5} estación urbana

Análisis multivariante-Modelo PCA

En el caso de la estación urbana se dispone de 23 muestras PM_{2,5} analizadas con los datos de las concentraciones de 19 elementos químicos.

La tabla 4-40 presenta los valores propios de los componentes extraídos mediante el análisis PCA y la varianza explicada para cada uno de ellos. Se identifican 6 factores o valores propios cuya dimensión es superior a la unidad y para los que se explica el 84,04 % de la varianza total. Esto significa que se cuenta con 6 fuentes que generan un aporte significativo a la masa de material particulado.

Tabla 4-40 Valores propios extraídos PCA (PM_{2,5} estación urbana)

Factor Analysis

Factor Number	Eigenvalue	Percent of Variance	Cumulative Percentage
1	5,58414	29,390	29,390
2	3,53796	18,621	48,011
3	2,90429	15,286	63,297
4	1,66535	8,765	72,062
5	1,24145	6,534	78,596
6	1,03435	5,444	84,040
7	0,92655	4,877	88,916
8	0,507017	2,669	91,585
9	0,445766	2,346	93,931
10	0,414377	2,181	96,112
11	0,232989	1,226	97,338
12	0,180698	0,951	98,289
13	0,116436	0,613	98,902
14	0,0903014	0,475	99,377
15	0,0607307	0,320	99,697
16	0,0332989	0,175	99,872
17	0,0160323	0,084	99,956
18	0,00571574	0,030	99,987
19	0,00255397	0,013	100,000

Tabla 4-41 Matriz de carga tras la aplicación de rotación Varimax (PM_{2,5} estación urbana)

Factor Loading Matrix After Varimax Rotation

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Na	-0,0794002	0,306638	0,1522	0,850709	-0,105397	-0,0901244
Mg	0,3202	0,00877017	0,477208	0,701816	0,305866	0,0333097
Al	0,811663	-0,163585	0,350499	0,147684	0,275883	-0,0605667
Si	0,133269	-0,274245	0,322969	-0,0793285	0,767667	0,296227
Cl	0,612911	0,329556	-0,0515484	0,111403	0,647805	-0,170006
K	0,132699	0,525096	0,207428	0,0880128	0,733347	-0,124348
Ca	0,562274	-0,191327	0,325717	0,396582	0,175518	0,396483
Mn	0,0124232	0,189367	0,90827	0,173747	0,0370093	0,0326393
Fe	-0,0562147	-0,04765	0,894174	0,068658	0,282079	0,0795256
Ni	0,0220371	0,0744016	0,461525	0,0749231	-0,082001	0,622278
Cu	0,0524933	0,499247	0,0371058	-0,559761	0,03235	-0,0639023
Zn	0,778393	-0,0717939	0,387275	-0,188728	0,208253	0,00443292
As	-0,0585223	0,916037	0,0888735	-0,0655274	-0,0961919	-0,00869271
Se	0,891136	0,133784	0,0431251	0,0320528	0,0000332787	0,080034
Zr	0,946158	-0,130534	-0,223628	0,0213336	-0,070534	-0,0221998
Cd	-0,0178995	-0,101095	-0,0815554	-0,0782178	0,0733713	0,885844
Sn	0,887385	0,00383272	-0,259013	-0,00338977	0,12246	-0,00943242
Sb	0,105007	0,662951	-0,0991629	0,443627	0,197864	-0,0533313
Pb	-0,139359	0,924069	0,0514469	0,0750497	0,0749607	-0,0294174

La tabla 4-41 representa la matriz rotada de cargas para los componentes retenidos. De acuerdo con la matriz de componentes rotados encontrada los elementos predominantes en cada factor extraído presentan identidades diferentes que pueden considerarse como trazadores de

fuentes de emisión. Así se pueden identificar las siguientes fuentes:

-Factor 1: Origen industrial-1 con cargas elevadas de Zr, Se, Sn, Zn y Al (fritas y pigmentos cerámicos). Explica el 29 % de la varianza total de los datos.

-Factor 2: Origen industrial-2 con cargas elevadas de As, Sb y Pb (industria cerámica-fritas y pigmentos cerámicos). El Sb puede representar también las emisiones de tráfico rodado. Explica el 19 % de la varianza total de los datos.

-Factor 3: Origen mineral con cargas elevadas de Fe y Mn. Puede provenir del polvo resuspendido del suelo, intrusiones o emisiones fugitivas de las primeras materias de la industria cerámica. Explica el 15% de la varianza total de los datos.

-Factor 4: Origen natural-marino con cargas elevadas de Na y Mg. Explica el 9 % de la varianza total de los datos.

-Factor 5: Origen natural con cargas elevadas de Si, K y Cl. Puede provenir del polvo resuspendido del suelo, intrusiones o emisiones fugitivas de las primeras materias de la industria cerámica (arcilla). Explica el 6% de la varianza total de los datos.

-Factor 6: Origen industrial-3 con cargas elevadas de Cd y Ni (pigmentos cerámicos). Explica el 6 % de la varianza total de los datos.

Regresión lineal múltiple

Los factores o fuentes obtenidas se relacionan con el conjunto de las concentraciones de los elementos considerados mediante regresión lineal múltiple resultando la siguiente igualdad:

$$Total\ 1 = 0,275\ F1 + 0,046\ F2 + 0,028\ F3 + 0,928\ F4 + 0,211\ F5 + 0,004\ F6$$

A partir de los coeficientes hallados en la ecuación anterior obtenemos la contribución porcentual de cada una de las fuentes al conjunto de los elementos analizados considerados. De los elementos citados un 78 % serían de origen natural (mineral y marino) y un 22 % de origen industrial y tráfico rodado. Su distribución se representa en la figura 4-79.

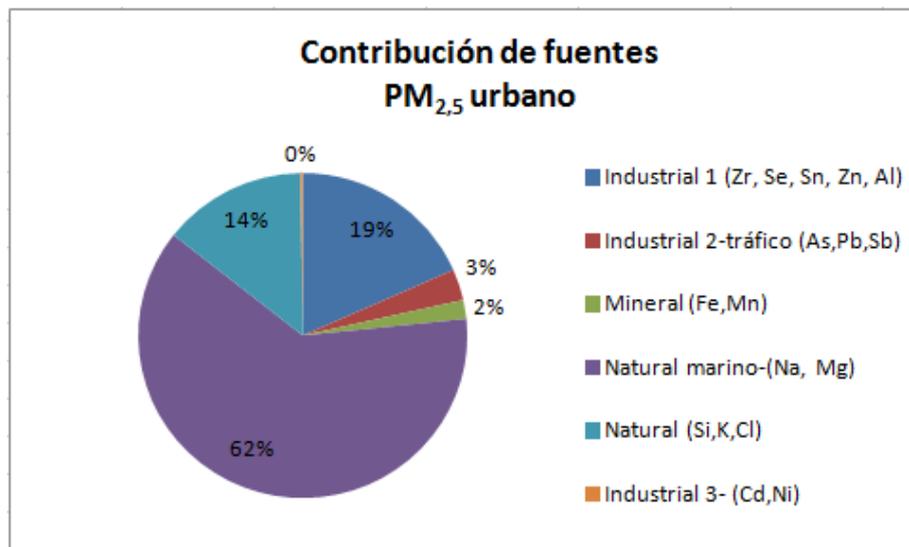


Figura 4-79 Contribución de fuentes al total considerado (19 elementos) (PM_{2,5} urbano)

4.5 Evaluación de fuentes PM₁₀ y PM_{2,5} en el área de Castellón

Conforme se indica en el apartado 3.3.2 hemos aplicado el modelo de análisis de componentes independientes (ICA) para evaluar las fuentes de PM₁₀ y PM_{2,5} en las diferentes zonas de Castellón. Para ello hemos utilizado los datos horarios de PM₁₀ y PM_{2,5}, entre los años 2006 y 2010, proporcionados por la red de vigilancia de la calidad del aire que Conselleria tiene instalados en diferentes localidades de la provincia. Hay que tener en cuenta que cada año se han ido incorporando o cambiando las estaciones donde se disponía de mediciones horarias. Hemos realizado el cálculo de todos los años aunque al principio el número de estaciones con mediciones horarias era muy pequeño. En 2006 solo se disponía de información horaria de PM₁₀ en 4 estaciones y en 2010 ya eran 8. Respecto a PM_{2,5} había información horaria en 2006 en 4 estaciones y en 2010 ya eran 10.

Como se ha explicado en el apartado 3.3.2 con la aplicación de este modelo, a través del algoritmo Fastica, se obtiene una matriz cuyas columnas, si los valores resultantes son coherentes (con el mismo signo), son representativas de los factores o fuentes que afectan a la contaminación, PM₁₀ o PM_{2,5}, de las estaciones consideradas.

Para cada año, en PM_{10} y $PM_{2,5}$, hemos reflejado el modo espacial ICA (modo espacial 1, 2 y 3) resultante que son columnas de la matriz. El modo espacial 1 ha resultado coherente en todos los casos. Sus valores representan la mayor o menor incidencia de la fuente en la estación correspondiente que se indica.

Una vez establecido que el vector correspondiente a la fuente es coherente, y con la información de las estaciones a las que afecta en mayor medida, se estima cual es su procedencia.

En cada caso se incluye el gráfico que representa las variaciones de las amplitudes de la fuente a lo largo del tiempo.

4.5.1 Año 2006

Aplicación ICA con datos PM_{10} -año 2006

En el año 2006 partimos de los datos horarios de PM_{10} en las estaciones de Alcora, Benicasim, Burriana y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la figura 4-80. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado para el cálculo un total de 6.311 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-80 Localidades con datos horarios de PM_{10} simultáneos en 2006

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de PM₁₀ que se refleja en Alcora y Burriana por encima del resto de localidades (tabla 4-42). En la figura 4-81 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Es clara la incidencia de la industria cerámica en los niveles PM₁₀ en Alcora conforme ha quedado reflejado en diferentes fases de este trabajo.

Tabla 4-42 Modo espacial ICA-PM₁₀ año 2006

Modo espacial 1

0,7455	0,1465	0,3198	0,5661
Alcora	Zorita	Benicassim	Burriana

Modo espacial 2

-0,6563	0,1140	0,2118	0,7151
Alcora	Zorita	Benicassim	Burriana

Modo espacial 3

0,0723	-0,9178	-0,2615	0,2900
Alcora	Zorita	Benicassim	Burriana

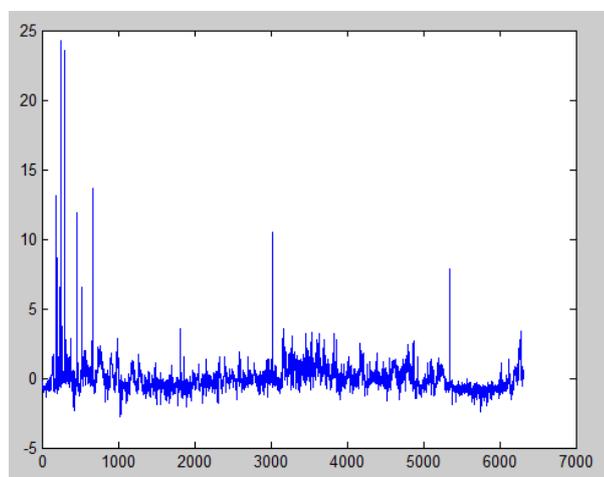


Figura 4-81 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM₁₀ año 2006)
 (en ordenadas, valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

Aplicación ICA con datos $PM_{2,5}$ -año 2006

En el año 2006 partimos de los datos horarios de $PM_{2,5}$ en las estaciones de Alcora, Benicasim, Burriana y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en el gráfico 4-82. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado para el cálculo un total de 4.970 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-82 Localidades con datos horarios de $PM_{2,5}$ simultáneos en 2006

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de $PM_{2,5}$ que se refleja con mayor incidencia en Alcora y Burriana por encima del resto de localidades (tabla 4-43). En la figura 4-83 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. El año 2006 fue de plena producción de la industria cerámica con el consiguiente reflejo en el aumento del tráfico rodado. Ambos factores presentan una gran incidencia en los niveles $PM_{2,5}$ de Alcora.

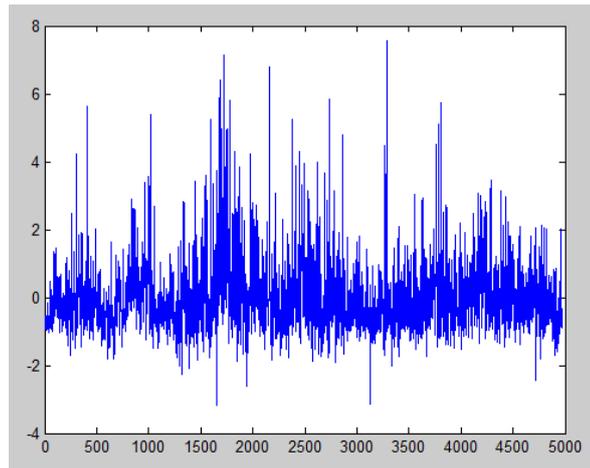


Figura 4-83 Evolución temporal de amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM_{2,5} año 2006)
 (en ordenadas, valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

Tabla 4-43 Modo espacial ICA-PM_{2,5} año 2006

Modo espacial 1

-0,7344	-0,1809	-0,5807	-0,3011
Alcora	Zorita	Buriana	Benicassim

Modo espacial 2

-0,6500	0,0296	0,7495	0,1220
Alcora	Zorita	Buriana	Benicassim

Modo espacial 3

0,1879	-0,7765	0,2802	-0,5323
Alcora	Zorita	Buriana	Benicassim

4.5.2 Año 2007

Aplicación ICA con datos PM₁₀-año 2007

En el año 2007 partimos de los datos horarios de PM₁₀ en las estaciones de Alcora, Almassora, Benicasim, Burriana y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la

figura 4-84. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado para el cálculo un total de 6.121 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-84 Localidades con datos horarios de PM₁₀ simultáneos año 2007

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de PM₁₀ que se refleja en Almassora y Alcora por encima del resto de localidades (tabla 4-44). En la figura 4-85 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Es clara la incidencia de la industria cerámica unida a la incidencia de las brisas en los niveles PM₁₀ en Alcora y Almassora.

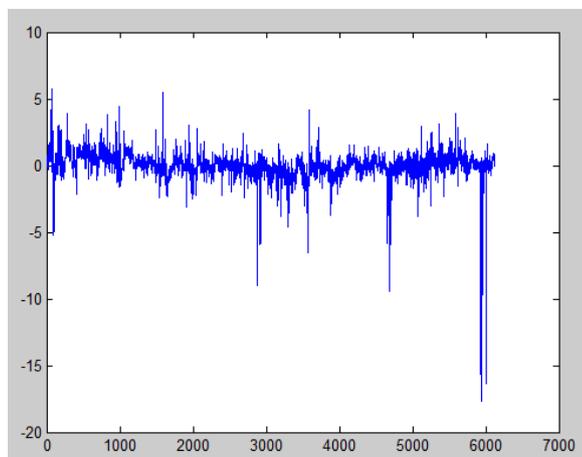


Figura 4-85 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM₁₀ año 2007)
(en ordenadas, valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

Tabla 4-44 Modo espacial ICA-PM₁₀ año 2007

Modo espacial 1

0,4513	0.1652	0,2052	0,7725	0,3608
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

Modo espacial 2

0,6548	0,2877	0,2218	-0,6165	0,2433
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

Modo espacial 3

-0,5747	0,6779	0,2766	-0,0518	0,3619
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

Aplicación ICA con datos PM_{2,5}-año 2007

En el año 2007 partimos de los datos horarios de PM_{2,5} en las estaciones de Alcora, Almassora, Benicasim, Burriana y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la figura 4-86. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado para el cálculo un total de 4.744 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-86 Localidades con datos horarios de PM_{2,5} simultáneos año 2007

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de $PM_{2,5}$ que se refleja en Almassora , Alcora y Burriana por encima del resto de localidades (tabla 4-45). En la figura 4-87 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. En el año 2007 la industria cerámica estaba a plena producción, así como el tráfico pesado asociado a la misma provocando sus emisiones una clara incidencia en los niveles $PM_{2,5}$ en Alcora y Almassora.

Tabla 4-45 Modo espacial ICA- $PM_{2,5}$ año 2007

Modo espacial 1

0,5720	0.2370	0,2323	0,5835	0,4714
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

Modo espacial 2

0,7482	0,0493	0,0316	-0,6413	-0,1523
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

Modo espacial 3

-0,3274	0,3835	0,6418	-0,4151	0,4020
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

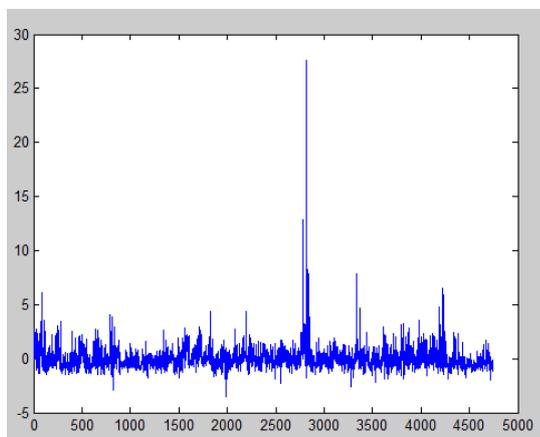


Figura 4-87 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado ($PM_{2,5}$ año 2007)
 (en ordenadas, valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

4.5.3 Año 2008

Aplicación ICA con datos PM_{10} -año 2008

En el año 2008 partimos de los datos horarios de PM_{10} en las estaciones de Alcora, Almassora, Burriana, Benicassim y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la figura 4-88. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado un total de 3.785 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-88 Localidades con datos horarios de PM_{10} simultáneos en 2008

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de PM_{10} que se refleja en Almassora y Alcora por encima del resto de localidades (tabla 4-46). En la figura 4-89 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Es clara la incidencia de las emisiones de la industria cerámica, combinada con la dinámica de las brisas, en los niveles PM_{10} en Alcora y Almassora, como se ha estudiado en diferentes fases de este trabajo.

Tabla 4-46 Modo espacial ICA-PM₁₀ año 2008

Modo espacial 1

0,6076	0,2240	0,2772	0,5911	0,3930
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

Modo espacial 2

0,6435	0,1768	0,1526	-0,7186	-0,1224
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

Modo espacial 3

-0,4092	0,8496	0,2831	-0,1191	0,1279
Alcora	Zorita	Benicassim	Almassora	Burriana

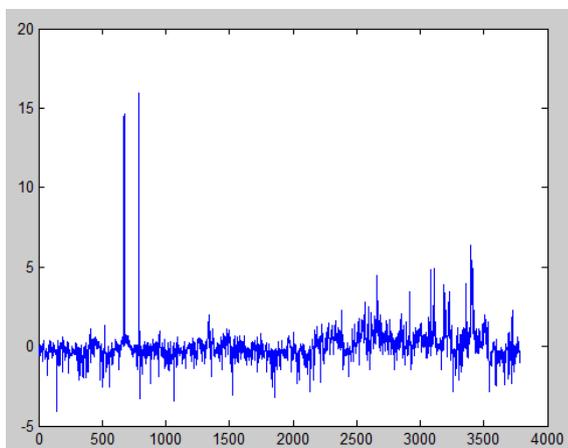


Figura 4-89 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM₁₀ año 2008)
 (en ordenadas, valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

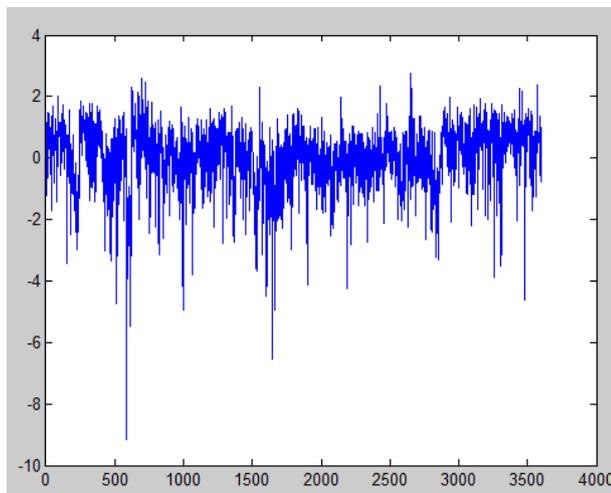
Aplicación ICA con datos PM_{2,5}-año 2008

En el año 2008 partimos de los datos horarios de PM_{2,5} en las estaciones de Alcora, Almassora, Burriana, Benicassim y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la figura 4-90. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado un total de 3.600 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-90 Localidades con datos horarios de $PM_{2,5}$ simultáneos en 2008

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de $PM_{2,5}$ que se refleja en Almassora, Alcora y Burriana por encima del resto de localidades (tabla 4-47). En la figura 4-91 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Es importante la incidencia de la industria cerámica y el tráfico rodado que lleva aparejado en los niveles $PM_{2,5}$ en Alcora y Almassora.



**Figura 4-91 Evolución temporal de amplitudes del 1º componente independiente identificado ($PM_{2,5}$ año 2008)
(en ordenadas valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)**

Tabla 4-47 Modo espacial ICA-PM_{2,5} año 2008

Modo espacial 1

0,6410	0,2578	0,5213	0,4600	0,1984
Alcora	Zorita	Almassora	Burriana	Benicassim

Modo espacial 2

-0,6973	-0,0712	0,6613	0,2671	-0,0116
Alcora	Zorita	Almassora	Burriana	Benicassim

Modo espacial 3

-0,3106	0,7759	-0,3805	0,3464	0,1917
Alcora	Zorita	Almassora	Burriana	Benicassim

4.5.4 Año 2009

Aplicación ICA con datos PM₁₀-año 2009 .

En el año 2009 partimos de los datos horarios de PM₁₀ en las estaciones de Alcora, Almassora, Burriana, Castelló Penyeta, Viver y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la figura 4-92. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado un total de 4.477 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-92 Localidades con datos horarios de PM₁₀ simultáneos en 2009

RESULTADOS

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de PM_{10} que se refleja en Almassora y Alcora por encima del resto de localidades (tabla 4-48). En la figura 4-93 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Es muy importante la incidencia de la industria cerámica en los niveles PM_{10} en Alcora y Almassora.

Tabla 4-48 Modo espacial ICA- PM_{10} año 2009

Modo espacial 1

0,5930	0,2358	0,2769	0,5341	0,3010	0,3746
Alcora	Zorita	Castelló P.	Almassora	Buriana	Viver

Modo espacial 2

0,2628	0,1555	-0,0203	-0,6863	-0,1897	0,6319
Alcora	Zorita	Castelló P.	Almassora	Buriana	Viver

Modo espacial 3

-0,7497	0,1997	0,0645	0,2387	0,1351	0,5645
Alcora	Zorita	Castelló P.	Almassora	Buriana	Viver

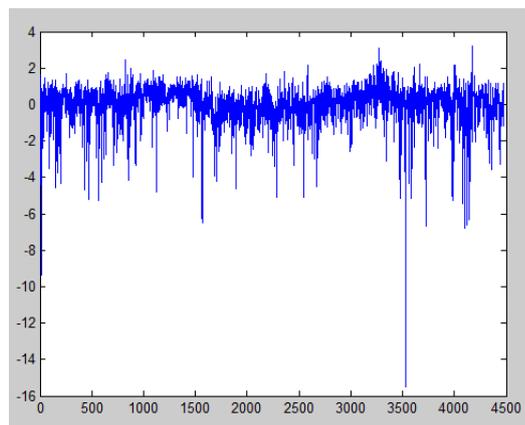


Figura 4-93 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM_{10} año 2009)
 (en ordenadas valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

Aplicación ICA con datos PM_{2,5}

En el año 2009 partimos de los datos horarios de PM_{2,5} en las estaciones de Alcora, Almassora, Burriana, Morella, Onda, Viver y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la figura 4-94. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado un total de 4.060 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-94 Localidades con datos horarios de PM_{2,5} simultáneos en 2009

Tabla 4-49 Modo espacial ICA-PM_{2,5} año 2009

Modo espacial 1

0,3454	0,2512	0,3809	0,4667	0,6021	0,2872	0,0983
Alcora	Zorita	Almassora	Burriana	Onda	Viver	Morella

Modo espacial 2

0,1622	0,1357	0,3891	0,4594	-0,7681	0,0164	0,0508
Alcora	Zorita	Almassora	Burriana	Onda	Viver	Morella

Modo espacial 3

0,1257	0,5069	-0,2719	-0,3367	-0,2012	0,6993	0,1074
Alcora	Zorita	Almassora	Burriana	Onda	Viver	Morella

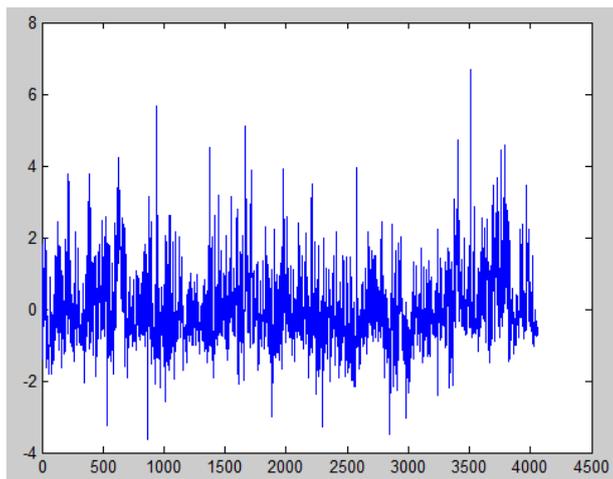


Figura 4-95 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM_{2,5} año 2009)
(en ordenadas valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de PM_{2,5} que se refleja en Onda y Burriana por encima del resto de localidades (tabla 4-49). En la figura 4-95 se indica la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Onda es una localidad con gran protagonismo industrial cerámico con el tráfico rodado asociado, mientras que Burriana es una localidad costera, agrícola y turística cercana a la autopista AP-7, a la autovía de la Plana y CN-340.

4.5.5 Año 2010

Aplicación ICA con datos PM₁₀-año 2010

En el año 2010 partimos de los datos horarios de PM₁₀ en las estaciones de Alcora, Almassora, Benicasim, Burriana, Castelló-ermita, Castelló-Penyeta, Viver y Zorita que se sitúan en el mapa de la provincia de Castellón en la figura 4-96. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado en el cálculo un total de 1.540 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-96 Localidades con datos horarios de PM₁₀ simultáneos año 2010

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de PM₁₀ que se refleja en Alcora y Almassora por encima del resto de localidades (tabla 4-50). En la figura 4-97 se observa la evolución de sus amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Es clara la incidencia de la industria cerámica en el PM₁₀ en Alcora, en el caso de Almassora estaría determinada por la contaminación cerámica asociada a la incidencia de los vientos. Como se ha indicado en el apartado 1.3.1 la contaminación procedente de las industrias cerámicas llega a esta zona debido a la acción de los vientos de brisa combinados con los vientos de ladera que siguen la orientación de los valle alcanzando toda el área.

Tabla 4-50 Modo espacial ICA-PM₁₀ año 2010

Modo espacial 1

0,5382	0,3359	0,2854	0,1717	0,2804	0,2526	0,5158	0,2794
Alcora	Viver	Zorita	Benicassim	Castelló P.	Castelló E.	Almassora	Buriana

Modo espacial 2

-0,1894	-0,3981	-0,2708	-0,0911	-0,2990	-0,0224	0,7962	-0,014
Alcora	Viver	Zorita	Benicassim	Castelló P.	Castelló E.	Almassora	Buriana

Modo espacial 3

0,7973	-0,3824	-0,3793	-0,0834	-0,1006	-0,1335	-0,1757	-0,0914
Alcora	Viver	Zorita	Benicassim	Castelló P.	Castelló E.	Almassora	Buriana

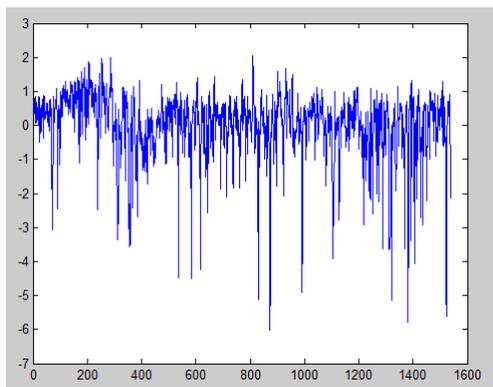


Figura 4-97 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM₁₀ año 2010)
 (en ordenadas valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

Aplicación ICA con datos PM_{2,5}

En el año 2010 partimos de los datos horarios de PM_{2,5} en las estaciones de Alcora, Almassora, Benicasim, Burriana, Castelló-Penyeta, Morella, San Jorge, Villafranca, Viver y Zorita que se sitúan en la provincia de Castellón en la figura 4-98. A efectos de que las comparaciones fueran correctas únicamente consideramos las horas de medición en que existían datos en todas las estaciones simultáneamente. De este modo hemos utilizado para el cálculo un total de 2.198 datos en cada una de las estaciones.



Figura 4-98 Localidades con datos horarios de PM_{2,5} simultáneos en 2010

Aplicando los datos mediante el modelo ICA aparecen valores coherentes para el modo espacial 1 que indican la existencia de una componente o fuente común de PM_{2,5} que se refleja en

RESULTADOS

Benicassim y Burriana por encima del resto de localidades (tabla 4-51). En la figura 4-99 se indica la evolución de las amplitudes a lo largo del tiempo durante el año. Dada la ubicación de estas localidades, ciudades costeras, residenciales, poco industrializadas, con importancia en actividades turísticas y agrícolas (cítricos) y atravesadas por la autopista AP-7 y la autovía de la Plana (CV-10) y tratándose del PM_{2,5}, partículas de pequeño tamaño, sería el tráfico la fuente común que determinaría la contaminación.

Tabla 4-51 Modo espacial ICA-PM_{2,5} año 2010

Modo espacial 1

0,2274	0,2066	0,2251	0,6775	0,2783	0,2986	0,3857	0,1016	0,2199	0,1480
Alcora	Viver	Zorita	Benicassim	Castelló	Almassora	Burriana	Morella	San Jorge	Villafranca

Modo espacial 2

0,2858	0,1991	0,2424	-0,6917	0,3986	0,0403	0,2401	0,0626	0,3359	0,0815
Alcora	Viver	Zorita	Benicassim	Castelló	Almassora	Burriana	Morella	San Jorge	Villafranca

Modo espacial 3

-0,1062	0,3513	0,4265	0,1066	-0,0999	-0,3745	-0,5190	0,1605	0,1929	0,4353
Alcora	Viver	Zorita	Benicassim	Castelló	Almassora	Burriana	Morella	San Jorge	Villafranca

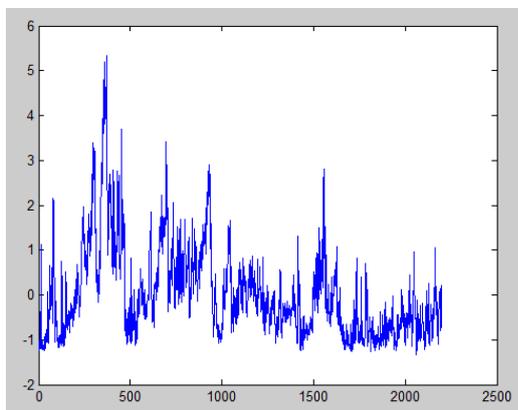


Figura 4-99 Evolución temporal de las amplitudes del 1º componente independiente identificado (PM_{2,5} año 2010)

(en ordenadas valor-valor medio, $U_1 - \bar{U}_1$) (en abscisas factor tiempo)

4.5.6 Comentarios resumen de la aplicación del modelo ICA

En la tabla 4-52 se presenta el resumen de los resultados de la aplicación del modelo entre los años 2006 y 2010. El número de estaciones considerado cada año se indica en la tabla. Hay que tener en cuenta que han ido variando y que hay estaciones que aparecen solo un año como es el caso de Onda en 2009 y Castellón-ermita en 2010.

En todos los casos aparece un modo espacial coherente que nos indica la existencia de una fuente que afecta a todas las estaciones consideradas.

En el caso de PM_{10} todos los años aparecen las estaciones de Alcora y Almassora como las de mayor incidencia. Los niveles de PM_{10} en Alcora, como se ha visto en diferentes fases de este estudio están directamente relacionados con la industria cerámica. Por otra parte, como se ha indicado en el apartado 2.3.1.2, la dinámica de brisas en esta zona hace que las emisiones industriales desde las plantas de producción cerámica sean transportadas hacia las áreas costeras afectando a las localidades allí situadas como es el caso de Almassora. Por estos motivos podemos considerar que la fuente detectada por el modelo y que afecta a todas las zonas es la industria cerámica.

En el caso de $PM_{2,5}$ aparece en todo el periodo con una mayor incidencia la estación de Burriana, acompañada en los años de mayor producción cerámica por Alcora (2006, 2007 y 2008) y por Almassora (2007 y 2008). En 2009 es acompañada por Onda y en 2010 por la estación de Benicassim. Los principales causantes de contaminación por partículas más pequeñas ($PM_{2,5}$) son los procesos de combustión de las industrias y el tráfico rodado. Podemos considerar que en los años de plena producción cerámica la influencia de las industrias en el nivel conjunto de $PM_{2,5}$ era más importante que en los años de crisis, en los que ha ido adquiriendo mayor protagonismo la parte aportada por el tráfico. Como se ha indicado anteriormente Burriana y Benicassim son poblaciones costeras, con importancia en actividades turísticas y agrícolas y atravesadas por la autopista AP-7, la autovía de la Plana (A-7, CV-10) y la CN-340. Por estos motivos estimamos que la fuente detectada en el modelo sería el tráfico rodado, unido en los primeros años a las actividades de la industria cerámica.

Tabla 4-52 Resumen aplicación modelo ICA años 2006-2010

PM ₁₀	Año	Número de estaciones	Modo espacial coherente	Incidencia principal	Fuente estimada
	2006	4	si	<u>Alcora y Burriana</u>	Industria cerámica
	2007	5	si	<u>Alcora y Almassora</u>	Industria cerámica
	2008	5	si	<u>Alcora y Almassora</u>	Industria cerámica
	2009	6	si	<u>Alcora y Almassora</u>	Industria cerámica
	2010	8	si	<u>Alcora y Almassora</u>	Industria cerámica
PM _{2.5}					
	2006	4	si	<u>Alcora y Burriana</u>	Industria cerámica-tráfico rodado
	2007	5	si	<u>Alcora, Almassora y Burriana</u>	Industria cerámica-tráfico rodado
	2008	5	si	<u>Alcora, Almassora y Burriana</u>	Industria cerámica-tráfico rodado
	2009	7	si	<u>Onda y Burriana</u>	Industria cerámica-tráfico rodado
	2010	10	si	<u>Benicassim y Burriana</u>	Tráfico rodado

4.6 Estimación de costes externos

Para obtener una estimación de los costes externos debidos a la contaminación generada por la industria cerámica de Alcora se ha utilizado la metodología ExternE como se ha indicado en el capítulo 3 (apartado 3-4). No se han encontrado en la bibliografía análisis anteriores similares en esta zona. Sí que hay ejemplos de otras áreas industriales como el realizado para el área de Atenas (Mirasgedis et al.-2008) en que se estimaban unos costes externos de 211 M€ anuales.

Para la simulación se han utilizado los datos disponibles de las emisiones generadas por cada una de las industrias y declaradas en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes

(PRTR-España). Se ha considerado la suma de las emisiones anuales de todas las industrias declarantes de PRTR localizadas en Alcora como una emisión conjunta evaluándose los costes externos a nivel local, regional y global.

En la tabla 4-53 se detallan los costes estimados entre los años 2006 y 2010 (Euros valor año 2000) considerando las emisiones de partículas declaradas en el registro PRTR-España por las industrias cerámicas. Con la disminución año a año de las emisiones han ido disminuyendo los costes externos entre 2006 y 2010.

Tabla 4-53 Costes externos estimados (en millones de euros) provocados por emisiones de partículas⁵

Año	2006	2007	2008	2009	2010
Escala Local	7,30	1,25	1,15	0,58	0,68
Escala Local/regional	28,62	4,89	4,60	2,30	2,70
Escala Local/regional/hemisferica	28,80	4,92	4,63	2,31	2,71
Total	28,80	4,92	4,63	2,31	2,71

Hay que tener en cuenta que, además de partículas, en la industria cerámica se emiten, y se declaran en PRTR, otros contaminantes como NOx que también dan lugar a costes externos. Dado que este trabajo lo hemos dedicado a la contaminación por partículas los valores que se han dado en la tabla 4-53 hacen referencia únicamente a este tipo de contaminante. No obstante en el anexo 3 hemos incluido las estimaciones de los costes externos provocadas por el conjunto de contaminantes, partículas y NOx. Asimismo se detalla un resumen de los resultados, proporcionados por la herramienta informática (Ecosense).

Conforme se ha indicado en el apartado 1.1.7.6 una manera de determinar si las inversiones medioambientales pueden considerarse rentables es calculando la diferencia de costes externos provocados entre los dos escenarios, uno sin las inversiones para la disminución de la contaminación y otro con ellas. Utilizando los supuestos del plan de mejora de la calidad del aire

⁵ En el año 2006 la declaración de emisiones de PM₁₀ de las industrias de Alcora en PRTR fueron muy elevadas en comparación con las de 2005 y anteriores y mucho más elevadas que las de 2007 y posteriores (suma de declaración de PM₁₀ industrias PRTR ,año 2005: 1.148 t;año 2006: 4.607 t; año 2007: 787 t; año 2008: 643 t; año 2009: 338 t, año 2010: 396 t). Por este motivo los costes externos estimados en 2006 son mucho mayores.

publicado por la Generalitat valenciana (Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC et al., 2008) calculamos el coste de las inversiones pendientes necesarias y la disminución de contaminación que llevaría aparejada.

En el citado informe se hace una estimación del coste de las inversiones necesarias en emisiones de partículas canalizadas pendientes en cada tipo de industria distinguiendo entre atomizadoras (60.000 € por acciones de reducción en emisiones canalizadas de focos fríos y 578.000 € en emisiones canalizadas de combustión), fábricas de baldosas (37.500 € por acciones de reducción en canalizaciones frías) y fábricas de fritas y esmaltes cerámicos (30.000 € por acciones de reducción en canalizaciones frías y 110.000 € en canalizaciones de combustión). Con estas premisas las inversiones que se estima que habría que realizar en el conjunto de las industrias cerámicas de Alcora sería de 3,16 M€.

Una vez realizadas las inversiones indicadas se considera en el mismo documento que se alcanzaría una disminución promedio de un 31 % de las emisiones PM₁₀ en las fábricas de baldosas y atomizadoras y un promedio de un 51% en las de fritas y esmaltes. Con estas premisas hemos calculado los costes externos estimados que se producirían, utilizando para ello nuevamente la metodología ExternE. Los resultados se indican en la tabla 4-56.

Tabla 4-54 Costes externos estimados (en millones de euros) provocados por emisiones de partículas una vez implantadas las técnicas de reducción de contaminación recomendadas en el plan de mejora de la calidad del aire de la Generalitat Valenciana (Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC et al., 2008)

Año	2010
Escala Local	0,43
Escala Local/regional	1,72
Escala Local/regional/hemisferica	1,73
Total	1,73

La diferencia entre los costes externos estimados en 2010 (2,71 M€) y los que se producirían una vez implantadas las mejoras (1,73 M€) asciende a 0,98 M€. Estos valores corresponden a euros-valor año 2000. Si los transformamos en euros valor 2010 (diferencia IPC- 31,7 %, según instituto nacional de estadística, INE) corresponden a un total de 1,30 M€.

La inversión total estimada necesaria de 3,16 M€ fue calculada en 2008, si los transformamos igualmente a euros valor 2010 (diferencia IPC- 3,7% según instituto nacional de estadística, INE) corresponderían a una inversión de 3,28 M€.

Realizando con los valores indicados el cálculo de la rentabilidad de la inversión resultaría un periodo de retorno de 4,2 años y una tasa interna de retorno (TIR) de 21,33 %. En el anexo 4 se incluyen los cálculos de la rentabilidad de la inversión.

Hay que tener en cuenta que cuando hablamos en este caso de rentabilidad se trata de una rentabilidad “teórica” puesto que para su cálculo se consideran unos costes externos producidos por las industrias , y no incluidos en su coste, por lo que , los beneficios teóricos tampoco repercutirían en las mismas.

5 CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

5.1 Conclusiones

5.1.1 Concentraciones PM₁₀ y PM_{2,5} en las estaciones de Alcora

Los niveles PM₁₀ han ido disminuyendo en Alcora cada año durante el periodo estudiado desde valores de 40,0 µg/m³ hasta 24,6 µg/m³ en la estación urbana y desde 46,6 µg/m³ hasta 27,9 µg/m³ en la estación industrial. Los valores de PM_{2,5} medidos en la estación urbana de Alcora entre los años 2007 y 2010 también fueron disminuyendo desde valores de 14,6 µg/m³ hasta 12,5 µg/m³.

La disminución continua en el periodo de los niveles PM₁₀ y PM_{2,5} coincide con la disminución contrastada de la actividad industrial que se produjo especialmente a partir del año 2008.

Durante los años 2006 a 2010 se documentaron un total de 114 episodios de transporte de polvo por fenómenos naturales (transporte desde el Sahara o Sahel, incendios o transporte desde el norte de Europa) que se manifestaron durante 406 días. En el año 2006 hubo 73 días con intrusión, 117 días en 2007, 78 días en 2008, 76 días en 2009 y 62 días en 2010. La contribución media anual de estos episodios, calculada a partir de los datos registrados para la estación de fondo considerada (Zorita del Maestrazgo), oscila entre 0,7 µg/m³ y 3,1 µg/m³.

En lo que respecta al cumplimiento de los límites marcados en la legislación⁶, los valores promedio anual de PM₁₀ en la estación industrial superaron en todo el periodo los límites que establecía el R.D. 1073/2002. En la estación urbana también se superaron en todo el periodo los límites establecidos.

⁶ A efectos del cumplimiento de la normativa en este trabajo se ha considerado estrictamente lo marcado en el R.D. 1073/2002 aunque la fase II del mismo (2006-2010) no llegó a aplicarse como consecuencia de la Directiva 2008/50/CE que modificaba los valores, permitiendo en algunos casos límites mayores.

En lo que respecta al número de superaciones de los valores límite establecidos en el R.D. 1073/2002, las mediciones de la estación industrial no cumplen la normativa en los años 2006, 2007, 2008 y 2010. Sí que se cumple en el año 2009.

En la estación urbana se cumple con lo establecido por el R.D. 1073/2002 respecto al número de superaciones todos los años del periodo excepto el correspondiente al año 2006.

Los valores de $PM_{2,5}$ no estaban regulados en la anterior legislación. Se han fijado sus límites en la nueva normativa, R.D. 102/2011, de 28 de Enero. Los valores de $PM_{2,5}$ medidos en el periodo estudiado fueron muy inferiores a los límites marcados en este real decreto por lo que hubiera cumplido con la legislación actual en todos los casos.

En los años de plena producción de la industria cerámica (2006 y 2007) en la estación urbana se observa una evolución estacional anual similar en PM_{10} y $PM_{2,5}$. En este periodo las concentraciones aumentaron en primavera y verano siendo menores en otoño e invierno.

La evolución semanal de los niveles PM_{10} y $PM_{2,5}$ denota el carácter antropogénico de la contaminación, descendiendo los fines de semana y aumentando de lunes a viernes. Del mismo modo la evolución horaria durante el día sigue estos comportamientos también influenciada por la dinámica de vientos. El nivel va subiendo a partir de las primeras horas del día, alrededor de las 6 h, alcanzando sus máximos valores en días laborables alrededor de las 9 h y comenzando a disminuir hasta las 15 h, por la tarde vuelve a subir hasta las 19 horas, volviendo a ir rebajando su nivel progresivamente hasta las primeras horas de la madrugada. En días festivos el comportamiento es similar pero con unas 2 horas de retraso y alcanzando niveles inferiores.

5.1.2 Concentraciones Ni, As, Cd y Pb en estaciones de Alcora

Las concentraciones de Ni, As, Cd y Pb medidas en las estaciones urbana e industrial de Alcora han ido disminuyendo cada año desde 2006 hasta 2010.

Los contenidos de Ni, Cd y As cumplen, entre los años 2006 y 2010, con los límites que establecía el R.D. 812/2007 tanto en la estación urbana como en la estación industrial.

El contenido de Pb cumple, entre los años 2006 y 2010, con el límite que establecía el R.D. 1073/2002 tanto en la estación urbana como en la estación industrial.

Las concentraciones de Ni, As, Cd y Pb son mucho mayores en la fracción $PM_{2,5}$ que en el intervalo de tamaños entre $PM_{2,5}$ y PM_{10} lo que implica que están más concentrados en la parte fina, siendo por tanto más perjudiciales. Por este motivo parece aconsejable regular en el futuro el contenido de estos metales en la fracción $PM_{2,5}$ en lugar de hacerlo en la fracción PM_{10} como se hace actualmente.

Comparando las concentraciones de Ni, As, Cd y Pb, medidas en las estaciones industrial y urbana de Alcora, en los días con intrusión y en los días sin intrusión resultan mayores las correspondientes a los días con intrusión, lo que puede indicar que el material que llega con estos fenómenos, procedentes generalmente del Sahara o Sahel, incorpora en su composición una proporción de estos metales que hacen aumentar la concentración de los mismos. Esta misma comparación se ha realizado con los valores medidos por la Conselleria con los mismos resultados.

La concentración de plomo disminuye en verano en todos los años analizados en este trabajo. Esta tendencia se aprecia tanto en las muestras correspondientes a PM_{10} como a $PM_{2,5}$.

La concentración promedio de arsénico en las distintas estaciones meteorológicas se mantiene aproximadamente constante durante el periodo estudiado.

Las concentraciones de Ni medidas en la estación industrial de la Conselleria son mayores de lunes a viernes disminuyendo los fines de semana. Las concentraciones de As, Cd y Pb son mayores de martes a viernes disminuyendo los fines de semana y los lunes.

Existe un alto grado de correlación entre la concentración de As y de Pb y entre el contenido de As en PM_{10} industrial, PM_{10} urbano y $PM_{2,5}$ urbano. Lo mismo ocurre con el contenido de Pb y con el Cd.

5.1.3 Identificación de fuentes en Alcora

Se han seleccionado una serie de muestras en las estaciones industrial y urbana, PM_{10} y $PM_{2,5}$, repartidas entre los años 2006 y 2010 y se han analizado determinando su composición química. La utilización de un modelo de receptor (análisis de componentes principales, PCA) a partir de los resultados de los análisis ha dado como resultado la identificación de las posibles fuentes y su grado de participación en el conjunto de los elementos contaminantes considerados.

En la estación industrial se han identificado 6 fuentes de PM_{10} (mineral, industrial 1, industrial 2 e industrial 3, natural-sal marina y tráfico rodado) (84,2 % de origen natural, 13,7 % origen industrial, 2,1 % tráfico rodado). En la estación urbana se han identificado 5 fuentes de PM_{10} (mineral y sal marina, industrial 1 y tráfico rodado, industrial 2 e industrial 3) (91,5 % de origen natural, 8,5 % origen industrial y tráfico rodado) y 6 fuentes de $PM_{2,5}$ (industrial 1, industrial 2, natural, mineral-sal marina, mineral e industrial 3) (78 % de origen natural, 22 % origen industrial y tráfico rodado). Los elementos traza analizados relacionados con cada actividad son:

- Fracción mineral o *crustal* : Si, Ca, Fe, Mn, Al, K
- Fracción natural-sal marina: Na, Mg, Cl
- Fabricación de pigmentos cerámicos: Cd, Ni, Se, Sn, Cu
- Fabricación de fritas cerámicas: Zr, Zn, Pb, As
- Tráfico rodado: Sb, Cu, Zn

5.1.4 Evaluación de fuentes en estaciones de Castellón

A partir de los datos horarios de PM_{10} y $PM_{2,5}$ de las distintas estaciones de control de la calidad del aire que la Conselleria posee en la provincia de Castellón, se ha aplicado el modelo de análisis de componentes independientes (ICA) con el fin de evaluar las fuentes contaminantes de las mismas. El número de estaciones considerado en el estudio ha ido variando desde 2006 hasta 2010 conforme se han ido incorporando mediciones horarias a las mismas. Así, en 2006 solo había 4 estaciones con mediciones horarias en PM_{10} y en $PM_{2,5}$ y en 2010 ya había 8 estaciones con

mediciones en PM_{10} y 10 estaciones con mediciones en $PM_{2,5}$. Los resultados obtenidos en la simulación respecto a PM_{10} reflejan la existencia de una fuente que afecta a todas las estaciones consideradas, con mayor incidencia en todo el periodo estudiado en las localidades de Alcora y Almassora. Esta fuente se ha identificado como la industria cerámica pues los niveles de PM_{10} en Alcora, como se ha visto en diferentes fases de este estudio, están directamente relacionados con la industria cerámica y por otra parte la dinámica de brisas en esta zona hace que las emisiones industriales desde las plantas de producción cerámica sean transportadas hacia las áreas costeras manifestándose en las localidades allí situadas como es el caso de Almassora.

En el caso de $PM_{2,5}$ resulta, en la simulación, la existencia de una fuente que afecta a todas las estaciones consideradas en todo el periodo con una mayor incidencia en Burriana, acompañada en los años de mayor producción cerámica por Alcora (2006, 2007 y 2008) y por Almassora (2007 y 2008). En 2009 es acompañada por Onda y en 2010 por la estación de Benicassim. La fuente detectada en el modelo sería el tráfico rodado, unido en los primeros años a las actividades de la industria cerámica.

5.1.5 Estimación de costes externos

Se ha utilizado la metodología ExternE para la estimación de los costes externos generados por las partículas atmosféricas procedentes de la industria cerámica de Alcora. Los costes externos estimados han ido disminuyendo cada año a la par que las emisiones, resultando 28,80 M€ en 2006, 4,92 M€ en 2007, 4,63 M€ en 2008, 2,31 M€ en 2009 y 2,71 M€ en 2010.

Se ha estimado la rentabilidad teórica de las inversiones medioambientales en las industrias cerámicas de Alcora mediante la comparación de los costes externos actuales con los que resultarían una vez puestas en marcha las inversiones medioambientales previstas en el plan de mejora de la calidad del aire de la zona de la Generalitat Valenciana. Se obtendría una TIR estimada de 21,33 % y un periodo de retorno de la inversión de 4,2 años.

5.2 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_{10} y $PM_{2,5}$ con mayor número de muestras que permita aplicar otros modelos de receptor a una mayor amplitud 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 micrometeorológicos.

6 BIBLIOGRAFÍA

6.1 Libros y revistas

- Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., Plana, F., Lopez-Soler, A., Ruiz, C., Mantilla, E. (2004). Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 4979-4992.
- 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.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T. (2009a). Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric environment* 43, 1650-1659.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P. K. (2009b). Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric environment* 43, 2770-2780.
- Arslan Fatma, Cüneyt Arslan, Mehmet S. Çelic. (1999) Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores. *Powder technolog* 103, 260-264
- Ballester Díez, J, Saez Zafra, Marc, Alonso Fustel, M^a Eva, Taracido Trunk, Margarita, Ordoñez

BIBLIOGRAFÍA

- Iriarte, José María, Aguinaga Ontoso, Inés, Daponte Codina, Antonio, Bellido Blasco, Juan, Guillén Perez, José Jesús, Perez Boillos, M^a José, Cañada Martinez, Alvaro, Arribas Monzón, Federico, y Perez Hoyos, Santiago por el grupo EMECAM (1999). El proyecto EMECAM: estudio multicéntrico español sobre la relación entre la contaminación atmosférica y la mortalidad. Antecedentes, participantes, objetivo y metodología. *Rev. Esp. Salud pública* 73, 165-175.
- Ballester, F., Iñiguez, C., Perez-Hoyos, S., Tenías, J.M. (2002). Contaminación atmosférica por partículas y salud en Valencia, 1994-1996. *Gaceta Sanitaria* 16, 464-479.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J. and Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. O. U. Press Oxford University Press, Inc. New York, USA.
- Brimblecombe, Peter (1996). *Air composition and chemistry*. University Press. Cambridge.
- Caggiano, Rosa, Macchiato María, Trippetta, Serena (2010). Levels, chemical composition and sources of fine particles (PM1) in an area of the Mediterranean basin. *Science of the total environment* 408, 884-895.
- Carlson , T. N. and Benjamin, Stanley G. (1980). Radative heating rates for sahara dust. *Journal of the atmospheric sciences* 37, 193-213.
- Castillo, Sonia, Moreno, Teresa, Querol, Xavier, Alastuey, Andrés, Cuevas, Emilio, Ludger Herrmann, Ludger, Mounkaila, Mohamed, Gibbons, Wes (2008). Trace element variation in size fractioned African desert dusts. *Journal of arids environments* 72, 1034-1045.
- CCSP 2009: *Atmospheric Aerosol Properties and Climate Impacts*. A Report by the U.S. Climate Change Science Program and the Subcommittee on Global Change Research. [Mian Chin, Ralph A. Kahn, and Stephen E. Schwartz (eds.)]. National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., USA.

- Centro de tecnologías limpias (CTL) (2009) Guía de mejores técnicas disponibles para el sector de baldosas cerámicas en la comunidad valenciana. *Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatg. Generalitat Valenciana.*
- Chescoe, D, Goodhew, P. J. (1990). *The operation of transmission and scanning electron microscopes.* Oxford University Press. Oxford.
- Chueinta Wanna, Hopke, Philip K. , Paatero, Pentti (2000). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment 34, 3319-3329.*
- Cohen, David D., Crawford, Jagoda, Stelcer, Eduard, Thu Bac, Vuong (2010). Long range transport of fine particle windblown soils and coal fired power station emissions into Hanoi between 2001 to 2008. *Atmospheric Environment 44, 3761-3769.*
- Colbeck, Ian, Lazaridis, Mihalis (2010). Aerosols and environmental pollution. *Naturwissenschaften 97, 117-131.*
- Colin, D. O'Dowd and Gerrit de Leeuw (2007). Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical transactions of the royal society A 365, 1753-1774.*
- Crosignani, P, Borgini, A., Cadum, E., Mirabelli, D., Porro, E. (2002). New Directions; Air Pollution-how many victims ?. *Atmospheric environment 36, 4705-4706.*
- CSIC-Instituto de ciencias de la tierra, Universidad Nova de Lisboa, INM-Izaña, CIEMAT, Universidad de Huelva (2006). Procedimiento para identificación de episodios naturales africanos de PM₁₀ y PM_{2,5} y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM₁₀. *Ministerio de medio ambiente de España, (Dirección general de calidad y evaluación ambiental), Ministério do Ambiente, ordenamento do território e desenvolvimento regional-Portugal (Instituto do Ambiente).*

BIBLIOGRAFÍA

- CSIC-Instituto de diagnóstico ambiental y estudios del agua, Universidad Nova de Lisboa, AEMet-Izaña, CIEMAT, Universidad de Huelva (2010). Procedimiento para identificación de episodios naturales africanos de PM₁₀ y PM_{2,5} y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM₁₀. *Ministerio de medio ambiente, medio rural y marino España, S.G. de Calidad del aire y medio ambiente industrial (Dirección general de calidad y evaluación ambiental, DGCEA) , Ministério do ambiente, ordenamento do território e desenvolvimento regional-Portugal, Agencia portuguesa do ambiente.*

- DCMA, 1991. Safe handling of colour pigments. *Raw materials data handbook, volume 4, pigments.*

- Delalieux, F., , Van Grieken, R., Potgieter, J. H. (2006). Distribution of atmospheric marine salt depositions over Continental Western Europe. *Marine Pollution Bulletin 52, 606-611.*

- Diakoulaki, D., Mirasgedis, S., Tourkolias, C. (2007). Assessment and exploitation of energy-related externalities in the industrial sector. *Energy Policy 35, 2925–2938.*

- 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.*

- Duker Alfred A., Carranza, E. J. M., Hale, Martin (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environment International 31, 631– 641.*

- Esbert, R.M., Diaz Pache, F., Grossi, C. M., Alonso, F. J., Ordaz, J. (2001). Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y Leon, Spain). *Atmospheric environment 35, 441-452.*

- Esteve, V.(1994) Tesis doctoral. *Metodología y técnicas analíticas para el estudio y*

BIBLIOGRAFÍA

caracterización del particulado mineral del aerosol atmosférico de Castellón. Valencia.

- Esteve Cano y Ramos Lorente, 1999. Materiales para la Decoración Cerámica. Recomendaciones para su correcta manipulación. *ANFFECC.Castellón.*

- 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. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Castellón.

- Esteve, V., Rius, J., Ochando, L. E. and Amigo, J. M. (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). *J. Aerosol Sci.* **31**, 346-348.

- Fenger J. (1999). Urban air quality. *Atmospheric Environment* **33**, 4877-4900.

- Fergusson, J. E. (1982). *Inorganic chemistry and the earth.* Pergamon press. New York.

- Galindo Renau, Rafael (1994) *Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.* Faenza Editrice Iberica S.L.

- Georgopoulou, E., Mirasgedis, S., Sarafidis, Y., Hontou, V., Gakis, N., Lalas, D. P., Loukatos, A., Gargoulas, N., Mentzis, A., Economidis, D., Triantafilopoulos, T., Korizi, K., Mavrotas, G. (2007). A Decision-Aid Framework to Provide Guidance for the Enhanced Use of Best Available Techniques in Industry. *Environ Manage* **40**, 413–429.

- Ginestar, D., Miró, R., Verdú, G., Barrachina, T. (2011). Modal processing of the Local Power Range Monitors signals in BWR NPP. *Annals of Nuclear Energy* vol.38, 11 2441-2455.

BIBLIOGRAFÍA

- 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.
- Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W. (2003). Ecological effects of particulate matter. *Environment International* 29, 213-239.
- 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, Roy M., Jones, Marcus, Collins, Gareth (1999). Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric environment* 33, 309-321.
- Harrison, Roy M. and Yin, Jianyin (2000). Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of The Total Environment* 249(1-3), 85-101.
- Harrison, Sandy P., Kohfeld, Karen E., Caroline Roelandt , Caroline, Tanguy Claquin (2001). The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future. *Earth-Science Reviews* 54, 43–80.
- Haywood, James and Boucher, Olivier (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Reviews of Geophysics* 38,4 513-543.
- Holmes, N. S. (2007). A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment* 41, 2183-2201.
- Hopke, Philip K., Ito, Kazuhiko , Mar, Therese, Christensen, William, , Eatough, Delbert J.,

BIBLIOGRAFÍA

- Henry, Ronald, Kim, Eugene, Laden, Francine, Lall, Ramona, Larson, Timothy, Liu, Hao, Neas, Lucas, Pinto, Joseph, Stölzel, Matthias, Suh, Helen, Pentti Paaterom and George D. Thurston(2006). PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275–286.
- Hyvarinen A., Oja, E. (2000). Independent component analysis: algorithms and applications. *Neural Networks* 13, 411–430.
- IGAP (International Global Aerosol Programme) (1993) *Geneve*.
- IPCC, 1995 *Climate change 1995. The Science of Climate Change*. Houghton, J.T., Meira Filho, L.G, Callander, B.A.; Harris, N., Kattenberg, A and Maskell, K..Cambridge U.K. Cambridge University Press.
- IPCC, 2007: *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático* [Equipo de redacción principal: Pachauri,R.K. y Reisinger, A. (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
- 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.
- Katsouyanni, Klea, Touloumi,Giota, Samoli,Evangelia, Gryparis,Alexandros, Le Tertre, Alain, Monopolis, Yannis, Rossi,Giuseppe, Zmirou, Denis, Ballester, Ferran, Boumghar,Azedine, Anderson, Hugh Ross, Wojtyniak, Bogdan, Paldy, Anna. Braunstein,Rony, Juha Pekkanen,1Juha, Christian Schindler,Christian and Schwartz, Joel (2001). *Confounding and*

BIBLIOGRAFÍA

- Effect Modification in the Short- Term Effects of Ambient Particles on Total Mortality: Results from 29 European Cities within the APHEA2 Project.* *Epidemiology* vol. 12 num. 5.
- Klein C. and Hurlbut, C. S., Jr. (1993). *Manual of Mineralogy*. J. W. a. Sons. New York.
- Laden, Francine, Schwartz, Joel, Speicer, Frank E., Dockery, Douglas W. (2006) Reduccion in fine particulate air pollution and mortality. *Am J Respir Crit Care Med* 173, 667-672.
- Mapa geológico de España. E. 1:50.000. Alcora. Hoja 625 (29-24). Instituto geológico y minero de España (1979). *Servicio de publicaciones ministerio de industria*.
- Matthias-Maser, S. and Jaenicke, R. (1995) . The size distribution of primary biological aerosol particles with radii > 0,2 µm in an urban/rural influenced region. *Atmospheric Research* 39, 279-286.
- Millán M. Millán and M^a José Sanz (1993). *La contaminación atmosférica en la comunidad valenciana. Estado de conocimientos sobre los problemas en el Mestrazgo y Els Ports de Castellón*. Centro de estudio ambientales del mediterráneo. Informe CEAM.
- Millán M. Millán (2007). Climate/water-cycle feedbacks in the mediterranean: the role of land-use changes and the propagation of perturbations at the regional and global scale. *A. Mellouki and A.R. Ravishankara (eds.), Regional Climate Variability and its Impacts in the Mediterranean Area, 83–101*.
- Minguillon, Maria Cruz, Querol, Xavier, Alastuey, Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felix, C., Miró, J.V., Artiñano (2007). PM₁₀ speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain. *Science of the total environment* 372, 382-396.
- Minguillon, Maria Cruz, Monfort, Eliseo, Querol, Xavier, Alastuey, Andrés, Celades, Irina, Miró,

BIBLIOGRAFÍA

- José Vicente (2009). Effect of ceramic industrial particulate emission control on key components of ambient PM₁₀. *Journal of environmental management* 90, 2558-2567.
- Mirasgedis, S., Hontou, V., Georgopoulou ,E., Sarafidis ,Y., Gakis ,N., Lalas, D. P., Loukatos , A., Gargoulas N., Mentzis b, A., Economidis , D., Triantafilopoulos , T., Korizi ,K., Mavrotas, G. (2008). Environmental damage costs from airborne pollution of industrial activities in the greater Athens, Greece area and the resulting benefits from the introduction of BAT. *Environmental Impact Assessment Review* 28, 39–56.
- 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.
- Morawska Lidia, Jamriska, Milan, Thomas, Stephen, Ferreira, Luis, Mengersen, Kerrie, Wraith, Darren, Mcgregor, Fraser (2005a). Quantification of Particle number emission factors for motor vehicles from on-road measurements. *Environmental science and technology* 39, 9130-9139.
- Morawska, Lidia, Hofmann, Werner, Hitchins-Loveday, Jane, Swanson, Cheryl, Mengersen, Kerrie (2005b). Experimental study of the deposition of combustion aerosols in the human respiratory tract. *Aerosol Science* 36, 939-957.
- Morawska, L., Z. Ristovski, E.R. Jayaratne, D. U. Keogh, X. Ling (2008). Ambient nano and untrafine particles from motor vehicles emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric environment* 42 (2008) 8113-8138.
- Moreno, Teresa, Querol, Xavier, Castillo, Sonia, Alastuey, Andrés, Cuevas, Emilio, Herrmann,

BIBLIOGRAFÍA

- Ludger, Mounkaila, Mohammed, Elvira, Josep, Gibbons, Wes (2006a). Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. *Chemosfere* 65, 261-270.
- Moreno, Teresa, Querol, Xavier, Alastuey, Andrés, Viana, Mar, Salvador, Pedro, Sanchez de la Campa, Ana, Artiñano, Begoña, de la Rosa, Jesús, Gibbons, Wes (2006b). Variations in atmospheric PM trace metal content in spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Research* 40, 6791-6803.
- Morgan, A. John (1985). *X-ray microanalysis in electron microscopy for biologists*. Royal Microscopical Society. Microscopy handbooks. Oxford University Press, Walton Street, Oxford.
- Múgica, Violeta, Maubert, Marisela, Torre, Miguel, Muñoz, José, Rico, Enrique (2002). Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM₁₀ in Mexico City during 1996-1998. *Aerosol Science* 33, 91-102.
- Pacyna, Elisabeth G., M. Pacyna, Jozef, Fudala, Janina, Strzelecka-Jastrzab, Ewa, Hlawiczka, Stanislaw, Panasiuk, Damian, Nitter, Steffen, Pregger, Thomas, Pfeiffer, Heiko, Friedrich, Rainer (2007) Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 41, 8557-8566.
- Pallarés, S., Vicente, A.B., Jordán, M.M., Sanfeliu, T. (2007). Study of the levels of concentration of As, Cd y Ni in a ceramic clúster. *Water Air Soil Pollut* 180: 51-64.
- 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.

BIBLIOGRAFÍA

- Peña, Daniel (2002). Análisis de datos multivariantes. *McGraw-Hill Interamericana de España, S.A.U.*
- Perez, L., Medina-Ramón, M., Kunzli, N., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., García, R., Tobías, A., Querol, X., Sunyer, J. (2009). Size fractionated particulate matter, vehicle traffic and case specific Daily Mortality in Barcelona, Spain. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4707-4714.
- Pope, C. Arden, Burnett, Richard T., Thun, Michael J., Calle, Eugenia E., Krewski, Daniel, Kazuhiko, Ito, Thurston, George D. (2002) Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *J. Amer. Med Ass.* 287, 1132-1141.
- Pope, C. Arden, Burnett, Richard T., Krewski, Daniel, Jerrett, Michael, Shi, Yuanli, Calle, Eugenia E., and Thun, Michael J. (2009). Cardiovascular mortality and Exposure to Airborne Fine Particulate matter and cigarette smoke: shape of the exposure-response relationship. *Circulation* 120, 941-948.
- Pueschel, Rudolph F., (1995). Stratospheric aerosols: formation, properties, effects. *J. Aerosol Sci* 27, 383-402.
- Querol, M. A., Delgado, J. M. and Esteve, V. (2004). Informe sobre el proyecto Caracterización y evaluación del particulado en suspensión atmosférica en el municipio de Ribesalbes (Castellón). Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Castellón.
- Querol, Xavier, Alastuey, Andrés, Rodriguez, Sergio, Plana, Felicia, Mantilla, Enrique, Ruiz, Carmen R. (2001). Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment* 35 845-858.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C. R., Artinano, B., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Buringh, E., ten Brink, H. M., Lutz, M. and Bruckmann, P. (2004). Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38(38): 6547-6555.

- Querol, Xavier (2006). Aerosoles atmosféricos. Características y efectos en el balance climático y en la calidad del aire. *Congreso nacional de medio ambiente (CONAMA8)*.
- 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. (2007a). 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.
- Querol, X. , Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L. A., Santamaría, J. M., Zabalza, J. (2007b). Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., Garcia Dos Santos, S., Hecce Garraleta, M.D., Fernandez-Patier, R., Moreno-Graud, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. (2008). Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment* 42, 3964-3979.
- Rodriguez, Sergio, Querol, Xavier, Alastuey, Andrés, Viana, Maria-Mar, Alarcón, Marta, Mantilla, Enrique, Ruiz, C.R. (2004). Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment* 328, 95-113.
- Ronov, A. B. and Yaroshevsky, A. A. (1969). *Chemical composition of the Earth's crust*. American Geophysical Union. Washington.

- Sabbah I., (2010). Impact of aerosol on air temperature in Kuwait. *Atmospheric Research* 97, 303–314.
- Salvador, Rosa y Millán M. M. (2003). Análisis histórico de las brisas en Castellón. *TETHYS, revista de meteorología* 2, 1-19.
- Samoli, Evangelia, Peng, Roger, Ramsay, Tim, Pipikou, Marina, Touloumi, Giota, Dominici, Francesca, Burnett, Rick, Cohen, Aaron, Krewski, Daniel, Samet, Jon and Katsouyanni, Klea (2008). Acute Effects of Ambient Particulate Matter on Mortality in Europe and North America: Results from the APHENA Study. *Environmental Health Perspectives Volume 116 Number 11*.
- Schumann, U., Weinzierl, B., Reitebuch, O., Schlager, H., Minikin, A., Forster, C., Baumann, R., Sailer, T., Graf, K., Mannstein, H., Voigt, C., Rahm, S., Simmet, R., Scheibe, M., Lichtenstern, M., Stock, P., Rüba, D. H., Schäuble, Taffer, A., Rautenhaus, M., Gerz, T., Ziereis, H., Krautstrunk, M., Mallaun, C., Gayet, J. F., Lieke, K., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., Stohl, A., Gasteiger, J., Groß, S., Freudenthaler, V., Wiegner, M., Ansmann, A., Tesche, M., Olafsson, H., and Sturm, K. (2011). Airborne observations of the Eyjafjalla volcano ash cloud over Europe during air space closure in April and May 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2245-2279.
- 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.
- Seinfeld, John H. and Pandis, Spyros N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to Climate Change*. John Wiley and sons. New Jersey. 1225 pag.
- Svendby T.M., Lazaridis, M., Torsteh, K. (2008). Temperature dependent secondary organic aerosol formation from terpenes and aromatics. *J. Atmos Chem* 59, 25-46

- Tao Jun, Kin-Fai Ho, Laiguo Chen, Lihua Zhu, Jinglei Han, Zhencheng Xu (2009) . Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring. *Particuology* 7, 68–75.
- Terrasa Sales, Oscar, Merino Sanjuan, Lola, García Esteve, M^a Desamparados, Oliver Sanjuan, Jorge, Mirabda Guerrero, María, Moliner Fas, Esmeralda, Barelles Adsuara, Juan Luis, Terrasa Sales, Jorge Miguel, Quesada Muelas, Luis, Sanchez Cabrera , José Vicente, Poyatos Benadero, Moises, Torrijos Gomez, Pedro Alejandro, Galindo Alonso, Jorge, Martín Rodriguez, Beatriz, Martinez Pablo, David, Ruiz García, Juan, Ibarz Roger, Mercé, Gaja Silvestre, Pau, Belda Calatayud, Noelia, Valenciano Gimeno, Silvia (2011). Informe de sostenibilidad ambiental. Tomo II. *Ayuntamiento de Alcora. Mayo de 2011*.
- Thorpe, Allistair, Harrison, Roy M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the total environment* 400, 270-282.
- Verdú, Gumersindo (2010). *Apuntes de dispersión atmosférica*. Curso de especialista en protección radiológica. Universidad Politécnica de Valencia.
- Viana M., Querol , X., Alastuey, A., Gil, J. I., Menendez , M.(2006). Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere* 65, 2411–2418.
- 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. (2008a). Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Aerosol Science* 39, 827-849.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Ballester, F., Llop, S., Esplugues, A., Fernandez-Patier, R.,

BIBLIOGRAFÍA

- García Dos Santos, S., Herce, M. D. (2008b). Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmospheric environment* 42, 1552-1568.
- Vicente, Ana Belén, Pallarés, Susana, Soriano, Amparo, SanFeliu, Teófilo, Jordán, Manuel Miguel (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.
- Vieira, B.J., Biegalski, Freitas, M.C., Landsberger, S. (2006). Atmospheric trace metals characterization in industrial area of Lisbon, Portugal. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry vol. 270 1*, 55-62.
- Von Storch, Hans, Costa-Cabral, Mariza, Hagner, Charlotte, Frauke Feser, Pacyna, Jòzef, Pacyna, Elisabeth, Kolb, Steffen (2003) Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *The Science of the Total Environment* 311, 151–176.
- Wahlin, Peter, Palmgren, Finn, Van Dingenen, Rita (2001). Experimental studies of ultrafine particles in streets and the relationship to traffic. *Atmospheric environment* 35, S63-S69.
- Warneck, P. (1987). Chemistry of the natural atmosphere. A. Press Academic Press Inc. San Diego.
- Wedepohl, k. Hans (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta vol. 59, 7* 1217-1232.
- Whitby, Kenneth T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* 41, 25–49.
- WHO 2006 Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide. *World Health Organization. Regional office for Europe, Copenhagen, Denmark.*

BIBLIOGRAFÍA

- WHO 2007. Health risks of heavy metals from long range transboundary air pollution. *World Health Organization. Regional office for Europe, Copenhagen, Denmark.*

- 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.*

- Yaroshevsky A.A. (2006) Abundances of chemical elements in the Earth's Crust. *Geochemistry International, vol.44, n° 1, 48-55.*

- Zaho Yu, Shuxiao Wang, Lei Duan, Yu Lei, Pengfei Kao, Jiming Hao (2008). Primary air pollutant emissions of coal-fired power plants in China: Current status and future prediction. *Atmospheric Environment 42, 8442-8452.*

- Zanobetti, Antonella, Schwartz, Joel, Samoli, Evi, Gryparis, Alexandros, Touloumi, Giota, Peacock, Janet, Anderson, Ross H., Le Tertre, Alain, Bobros, Janos, Celko, Martin, Goren, Avana, Forsberg, Bertil, Michelozzi, Paola, Rabczenko, Daniel, Perez Hoyos, Santiago, Wichmann, H. Erich, and Katsouyanni, Klea (2003). The Temporal Pattern of Respiratory and Heart Disease Mortality in Response to Air Pollution. *Environmental health perspectives. Volume 111. Number 9.*

- Zanobetti, Antonella and Swartz, Joel (2009). The Effect of Fine and Coarse Particulate Air Pollution on Mortality: A national analysis. *Environmental Health perspectives volume 117-number 6.*

- Zhang, Q. H., Zhang, J. P. and Xue, H. W. (2010). The challenge of improving visibility in Beijing. *Atmospheric Chemistry Physics, 10, 7821-7827.*

6.2 Disposiciones legales

- Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire.

- 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 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

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

6.3 Referencias WEB

- Agencia Nacional de meteorología- servicios climáticos-
<http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos>
- ANFFECC- Asociación nacional de fabricantes de fritas, esmaltes y colores cerámicos.
<http://www.anffecc.com>
- ASCER- Asociación española de Fabricantes de azulejos y pavimentos cerámicos.
www.CeramicaDeEspaña.es
- CEPMEIP (2003) Road vehicle tyre- Brake wear-Road surface wear Emission inventory guide book. *<http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR5/page016.html>*
- EEA report 08/10. Impact of selected policy measures on Europe's air quality. European environment agency. *<http://www.eea.europa.eu/publications/impact-of-selected-policy-measures>*
- EEA (2011). Technical report 09/2011. European Union emission inventory report 1990–2009 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP).
<http://www.eea.europa.eu/publications/eu-emission-inventory-report-1990-2009>
- EMEP/CORINAIR (2007). Emission inventory guidebook 2007.
<http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR5>

BIBLIOGRAFÍA

- EMEP-2010- Status Report-4/2010- Transboundary particulate matter in Europe-
<http://www.nilu.no/projects/ccc/reports/index.htm>

- EMEP/CCC-Report-3/2011. Heavy metals and POP measurement, 2009.
<http://www.nilu.no/projects/ccc/reports/index.htm>

- EPA, United States Environmental Protection Agency (2008). Integrated Science Assessment for Oxides of Nitrogen and Sulfur –Ecological Criteria. *www.epa.gov/ncea/isa/*

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

- ESPreme EU project (2007). Integrated assessment of heavy metal releases in Europe-
<http://espreme.ier.uni-stuttgart.de/>

- ExternE, European Commission (2005). Externalities of energy. A Research Project of the European Commission. *<http://www.externe.info/>*

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

- Garson, David (2012). Statnotes: Topics in multivariate analysis.
<http://faculty.chass.ncsu.edu/garson/PA765/statnote.htm>

- Generalitat Valenciana- Conselleria d'Infraestructures Territori i Medi Ambient.
<http://www.cma.gva.es/web/indice.aspx?nodo=35&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

BIBLIOGRAFÍA

(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>

-Instituto Nacional de Estadística, INE- <http://www.ine.es/varipc/index.do>

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

-IPCC (2001) – Third Assessment Report Climate Change 2001- Working group I-The scientific basis- http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/160.htm

-IPTS (2007) Best available techniques in the ceramic manufacturing industrie. European commission. http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/cer_bref_0807.pdf

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

ANEXO 1

Digestión microondas para metales (As, Pb, Cd, Ni)

Preparación del ácido nítrico

Al realizar los análisis por Plasma (ICP), el As presenta interferencias con el Cl^- , por ello utilizamos una disolución de ácido nítrico en lugar de utilizar agua regia.

Para preparar 500 ml

-32,3 ml de ácido nítrico al 66 %.

-Aforar hasta 500 ml con agua destilada.

Limpieza de los botes de plástico

-Se enjuagan 3 veces con agua destilada los recipientes y sus tapones.

-Se prepara agua regia más diluida con ácido nítrico al 60 % y clorhídrico al 35 % de manera que para 500 ml se pongan: 16,15 HNO_3 + 45,5 HCl ml.

-Se dejan los botes y los tapones sumergidos en la solución durante 24 horas.

-Se enjuagan 3 veces con agua destilada.

Procedimiento

Realizar los siguientes pasos:

-Se introduce el filtro en el reactor de teflón de forma que las partes cargadas queden hacia

dentro, es decir, estén en contacto con la solución.

-Se introducen 10 ml de solución de ácido en el reactor de teflón, cerrar correctamente el reactor.

-1 minuto al microondas y se deja enfriar 3 minutos.

-1 minuto al microondas y se deja enfriar 5 minutos.

-Vertemos el contenido del reactor, ya enfriado, en uno de los recipientes de plástico.

-Se introducen 10 mL de agua destilada en el digestor.

-1 minuto al microondas y se deja enfriar 10 minutos.

-Se vierte en el recipiente.

-A medida que se hacen las digestiones, los reactores alcanzan mucha temperatura por lo que se recomienda que se pongan a enfriar al “Baño María”

-Se filtra la muestra con una jeringuilla y un prefiltro Whatman 0,45 μm .

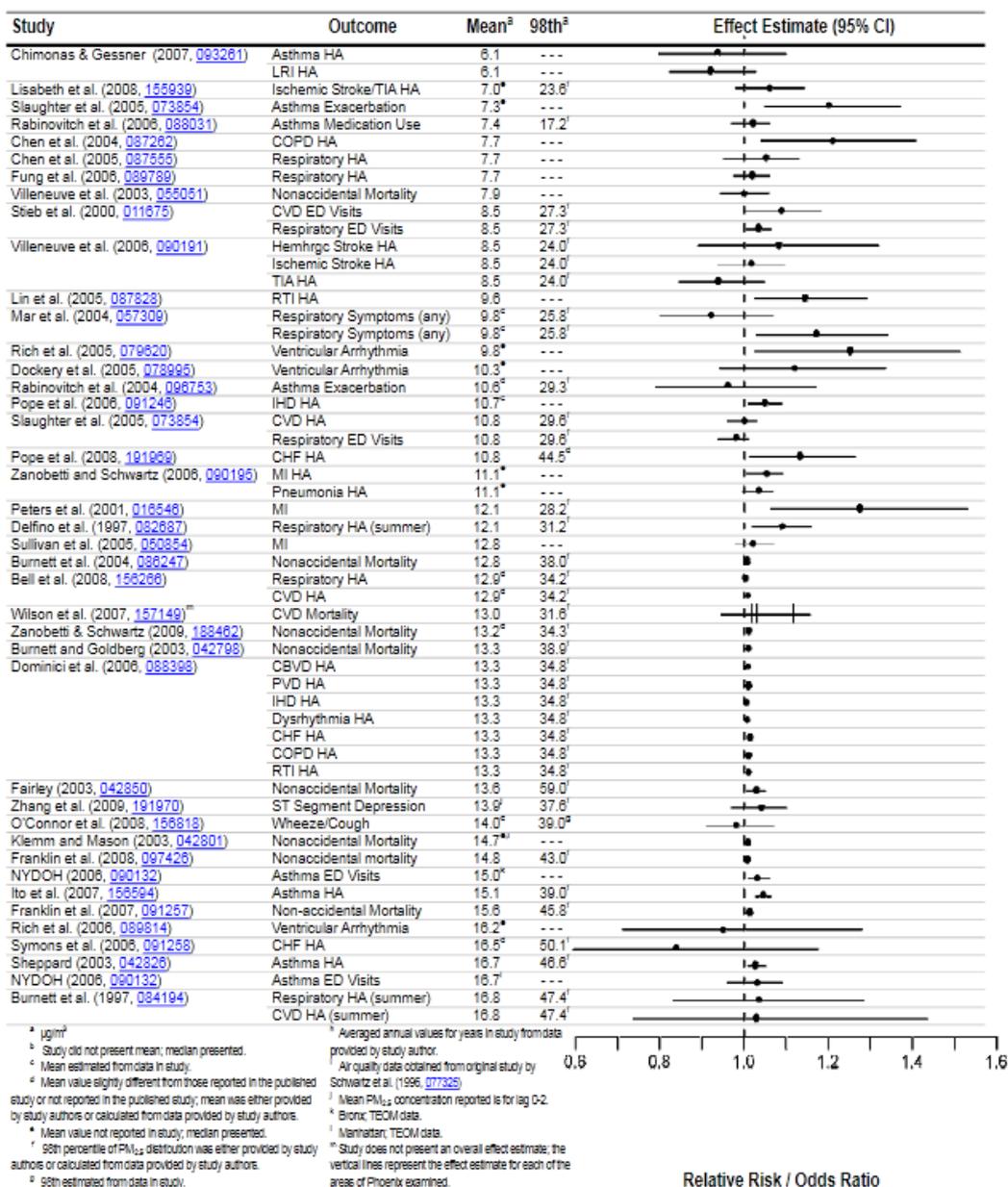
-Se ponen unos mililitros de agua destilada en el recipiente de plástico para enjuagarlo. Se pasan por el prefiltro, así logramos arrastrar las partículas que se hayan quedado en él.

-Aforamos con agua destilada hasta 25 ml.

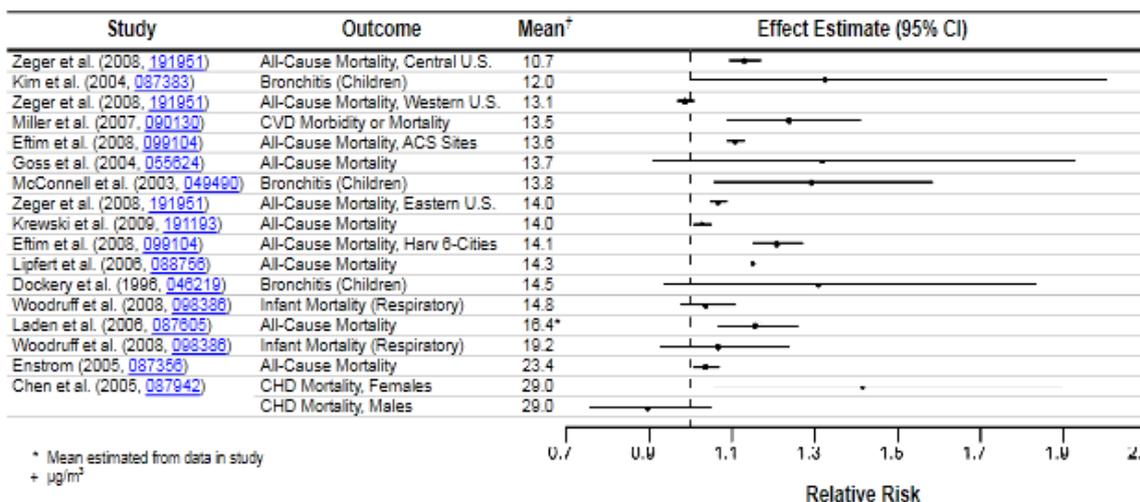
ANEXO 2

Estimación de los efectos del aerosol en la salud

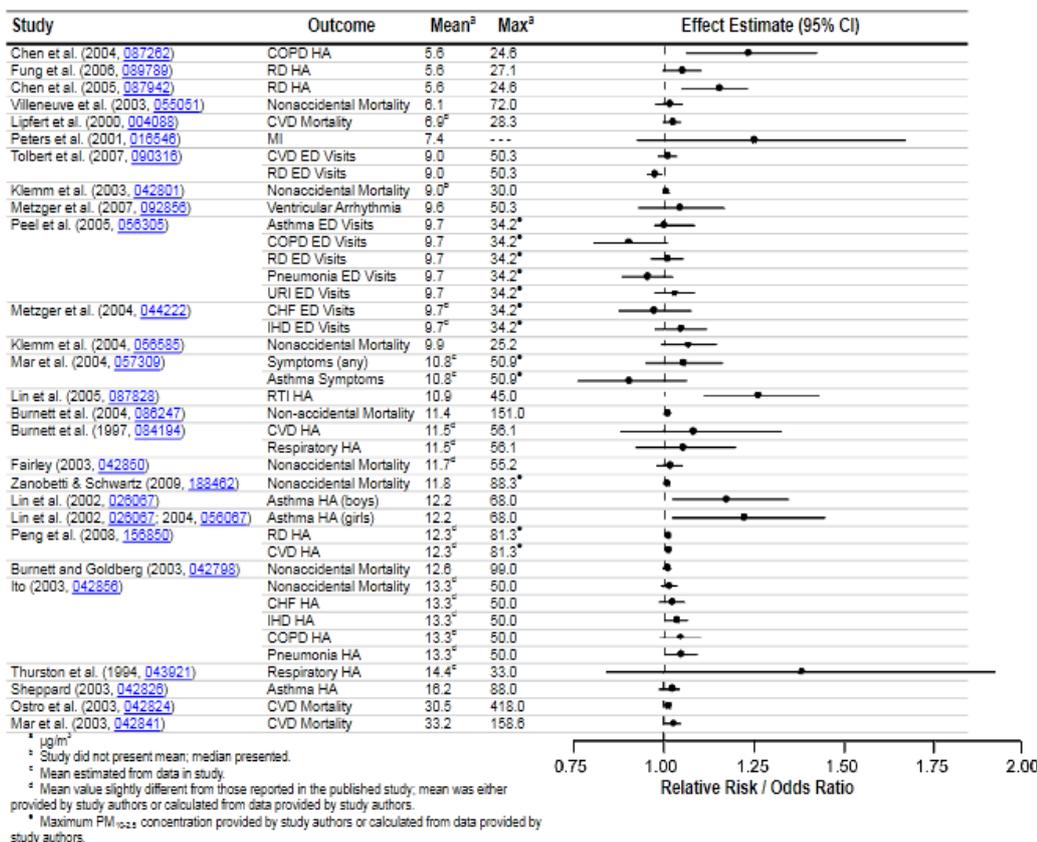
Resumen de efectos estimados (por aumento de 10 µg/m³) evaluando la asociación entre exposición a corto plazo a PM_{2,5} y sus efectos cardíacos y respiratorios y mortalidad (en localidades donde las concentraciones eran inferiores a 17 µg/m³) (EPA-2009).



Resumen de efectos estimados (por aumento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) evaluando la asociación entre exposición a largo plazo a $\text{PM}_{2,5}$ y sus efectos cardíacos y respiratorios y mortalidad) (EPA-2009).



Resumen de efectos estimados (por aumento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) evaluando la asociación entre exposición a corto plazo a $\text{PM}_{10-2,5}$ y sus efectos cardíacos y respiratorios y mortalidad (EPA-2009).



ANEXO 3

Evaluación costes externos- Aplicación -ExternE- Ecosense

Costes externos estimados (en millones de euros valor año 2000) provocados por emisiones de partículas y NO_x

Año	2006	2007	2008	2009	2010
Escala Local	7,30	1,25	1,15	0,58	0,68
Escala Local/regional	36,70	12,67	11,53	4,90	4,91
Escala Local/regional/hemisferica	37,23	13,04	11,86	5,02	5,03
Acidificación/Eutroficación	1,43	1,37	1,23	0,46	0,39
Total	38,66	14,41	13,08	5,48	5,42

Resultados de los cálculos proporcionados por la herramienta informática (Ecosense)

Año 2006

EcoSenseWeb
Legal Notice
Contact

>> Current user: rmiro
Logout

Description of the facility

Name: ceramica
 Description: Industria cerámica (con datos EPER) -Alcora -año 2006
 Country: ES
 Site: Alcora (Castelló)
 Status of the calculation: Calculated
 EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_LUC-1.1_HEM-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

DETAILS

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Local/Regional/Hemispheric Scale (human health, material and crops)			
Local Scale	7.297	83.8736	
Regional Scale	29.6716	341.053	<input type="button" value="Details"/>
Local/Regional Scale	36.7016	421.8576	
Hemispheric Scale	28.4003	326.4401	<input type="button" value="Details"/>
Local/Regional/Hemispheric Scale	37.2332	427.9685	
Biodiversity Losses			
Due To Landuse Change	0	0	--
Due To Acidification Eutrophication	1.4276	16.4092	<input type="button" value="Details"/>

Description of the facility

Name: ceramica
 Description: Industria cerámica (con datos EPER) -Alcora -año 2006
 Country: ES
 Site: Alcora (Castelló)
 Status of the calculation: Calculated
 EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_LUC-1.1_HEM-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Local/Regional Scale			
Local: SIA_E_PPM	7.297	83.8736	Detailed report
Regional: building material	0.0475	0.5462	
Regional: crops Acid Deposition	0	0	
Regional: crops N deposition	-0.1818	-2.0897	Detailed report
Regional: crops O3	0.9959	11.4471	Detailed report
Regional: SIA_E_PPM	28.81	331.1494	Detailed report
Loc+Reg: building material	0.0475	0.5462	
Loc+Reg: crops Acid Deposition	0	0	
Loc+Reg: crops N deposition	-0.1818	-2.0897	Detailed report
Loc+Reg: crops O3	0.9959	11.4471	Detailed report
Loc+Reg: SIA_E_PPM	35.84	411.954	Detailed report

Description of the facility

Name: ceramica
 Description: Industria cerámica (con datos EPER) -Alcora -año 2006
 Country: ES
 Site: Alcora (Castelló)
 Status of the calculation: Calculated
 EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_LUC-1.1_HEM-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for the Hemispheric Scales			
Hemispheric scale model, PPM25	15.194	174.644	--
Hemispheric scale model, PPM10	4.3922	50.4848	--
Hemispheric scale model, SIA	1.6197	18.6168	--
Hemispheric scale model, SIA25	7.0279	80.7808	--
Hemispheric scale model, SOMO35	0.1665	1.9138	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM25	0.1505	1.7293	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM10	0.0316	0.363	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA	0.0696	0.7995	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA25	0.2703	3.1064	--
Hemispheric scale model without regional area, SOMO35	0.0098	0.1127	--

DETAILS			
Country	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Biodiversity Losses due to Acidification Eutrophication			
AT (Austria)	0.04441	0.5104	--
BE (Belgium)	0.0134	0.154	--
BG (Bulgaria)	0.00225	0.0259	--
CH (Switzerland)	0.05633	0.6475	--
CY (Cyprus)	1.0E-5	0.0001	--
CZ (Czech Republic)	0.0142	0.1632	--
DE (Germany)	0.15984	1.8372	--
DK (Denmark)	0.00123	0.0141	--
EE (Estonia)	0.00345	0.0397	--
ES (Spain)	0.16119	1.8528	--
FI (Finland)	0.01064	0.1223	--
FR (France)	0.56644	6.5108	--
GR (Greece)	0.00056	0.0064	--
HR (Croatia)	0.0382	0.4391	--
HU (Hungary)	0.00916	0.1052	--
IE (Ireland)	0.0005	0.0058	--
IS (Iceland)	0.0004	0.0046	--
IT (Italy)	0.19925	2.2903	--
LT (Lithuania)	0.00211	0.0243	--
LU (Luxembourg)	0.00242	0.0278	--
LV (Latvia)	0.00256	0.0294	--
MT (Malta)	0	0	--
NL (Netherlands)	0.0064	0.0735	--
NO (Norway)	0.0102	0.1172	--
PL (Poland)	0.02914	0.3349	--
PT (Portugal)	0.00371	0.0427	--
RO (Romania)	0.01137	0.1307	--
SE (Sweden)	0.02729	0.3137	--
SI (Slovenia)	0.02338	0.2688	--
SK (Slovakia)	0.01487	0.1709	--
TR (Turkey)	0.00152	0.0175	--
UK (United Kingdom)	0.01118	0.1285	--

Año 2007

EcoSenseWeb

[Legal Notice](#)
[Contact](#)

>> Current user: rmiro
Logout

Description of the facility

Name:

Description:

Country:

Site:

Status of the calculation:

EcoSense Web Version:

DETAILS

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Local/Regional/Hemispheric Scale (human health, material and crops)			
Local Scale	1.248	14.3448	
Regional Scale	11.4588	131.7103	<input type="button" value="Details"/>
Local/Regional Scale	12.6688	145.6184	
Hemispheric Scale	11.826	135.9312	<input type="button" value="Details"/>
Local/Regional/Hemispheric Scale	13.0362	149.8414	
Biodiversity Losses			
Due To Landuse Change	0	0	--
Due To Acidification Eutrophication	1.3731	15.7832	<input type="button" value="Details"/>

Description of the facility

Name:	ceramica 1
Description:	Industria cerámica (con datos EPER) -Alcora -año 2007
Country:	ES
Site:	Alcora (Castelló)
Status of the calculation:	Calculated
EcoSense Web Version:	1.3 (SRM-1.1_LOC-1.1_ECO-1.0_LUC-1.1_HEM-1.1_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Local/Regional Scale			
Local: SIA_E_PPM	1.248	14.3448	Detailed report
Regional: building material	0.0457	0.5253	
Regional: crops Acid Deposition	0	0	
Regional: crops N deposition	-0.1748	-2.0092	Detailed report
Regional: crops O3	0.9579	11.0103	Detailed report
Regional: SIA_E_PPM	10.63	122.1839	Detailed report
Loc+Reg: building material	0.0457	0.5253	
Loc+Reg: crops Acid Deposition	0	0	
Loc+Reg: crops N deposition	-0.1748	-2.0092	Detailed report
Loc+Reg: crops O3	0.9579	11.0103	Detailed report
Loc+Reg: SIA_E_PPM	11.84	136.092	Detailed report

Description of the facility

Name:	ceramica 1
Description:	Industria cerámica (con datos EPER) -Alcora -año 2007
Country:	ES
Site:	Alcora (Castelló)
Status of the calculation:	Calculated
EcoSense Web Version:	1.3 (SRM-1.1_LOC-1.1_ECO-1.0_LUC-1.1_HEM-1.1_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for the Hemispheric Scales			
Hemispheric scale model, PPM25	2.5973	29.8537	--
Hemispheric scale model, PPM10	0.7509	8.6315	--
Hemispheric scale model, SIA	1.5579	17.9065	--
Hemispheric scale model, SIA25	6.7598	77.6988	--
Hemispheric scale model, SOMO35	0.1601	1.8408	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM25	0.0257	0.2956	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM10	0.0054	0.062	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA	0.0669	0.769	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA25	0.2599	2.9879	--
Hemispheric scale model without regional area, SOMO35	0.0094	0.1084	--

DETAILS			
Country	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Biodiversity Losses due to Acidification Eutrophication			
AT (Austria)	0.04271	0.4909	--
BE (Belgium)	0.01289	0.1481	--
BG (Bulgaria)	0.00217	0.0249	--
CH (Switzerland)	0.05418	0.6228	--
CY (Cyprus)	1.0E-5	0.0001	--
CZ (Czech Republic)	0.01366	0.157	--
DE (Germany)	0.15374	1.7671	--
DK (Denmark)	0.00118	0.0136	--
EE (Estonia)	0.00332	0.0382	--
ES (Spain)	0.15504	1.7821	--
FI (Finland)	0.01023	0.1176	--
FR (France)	0.54483	6.2624	--
GR (Greece)	0.00054	0.0062	--
HR (Croatia)	0.03674	0.4224	--
HU (Hungary)	0.00881	0.1012	--
IE (Ireland)	0.00048	0.0056	--
IS (Iceland)	0.00039	0.0045	--
IT (Italy)	0.19165	2.2029	--
LT (Lithuania)	0.00203	0.0234	--
LU (Luxembourg)	0.00233	0.0267	--
LV (Latvia)	0.00246	0.0283	--
MT (Malta)	0	0	--
NL (Netherlands)	0.00615	0.0707	--
NO (Norway)	0.00981	0.1127	--
PL (Poland)	0.02802	0.3221	--
PT (Portugal)	0.00357	0.041	--
RO (Romania)	0.01094	0.1257	--
SE (Sweden)	0.02625	0.3017	--
SI (Slovenia)	0.02249	0.2585	--
SK (Slovakia)	0.0143	0.1644	--
TR (Turkey)	0.00146	0.0168	--
UK (United Kingdom)	0.01075	0.1236	--

Año 2008

EcoSenseWeb

[Legal Notice](#)
[Contact](#)

>> Current user: rmiro
Logout

Description of the facility

Name: Cerámica 2
Description: Conjunto industrias cerámicas Alcora con datos en EPER (PM y NOx) año 2008
Country: ES
Site: Alcora
Status of the calculation: Calculated
EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

DETAILS

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Local/Regional/Hemispheric Scale (human health, material and crops)			
Local Scale	1.145	13.1609	
Regional Scale	10.4303	119.8882	Details
Local/Regional Scale	11.5293	132.5204	
Hemispheric Scale	10.7422	123.4733	Details
Local/Regional/Hemispheric Scale	11.8593	136.3133	
Biodiversity Losses			
Due To Landuse Change	0	0	--
Due To Acidification Eutrophication	1.225	14.0801	Details

Description of the facility

Name: Cerámica 2
 Description: Conjunto industrias cerámicas Alcora con datos en EPER (PM y NOx) año 2008
 Country: ES
 Site: Alcora
 Status of the calculation: Calculated
 EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Local/Regional Scale			
Local: SIA_E_PPM	1.145	13.1609	Detailed report
Regional: building material	0.0408	0.4687	
Regional: crops Acid Deposition	0	0	
Regional: crops N deposition	-0.156	-1.7931	Detailed report
Regional: crops O3	0.8545	9.8218	Detailed report
Regional: SIA_E_PPM	9.691	111.3908	Detailed report
Loc+Reg: building material	0.0408	0.4687	
Loc+Reg: crops Acid Deposition	0	0	
Loc+Reg: crops N deposition	-0.156	-1.7931	Detailed report
Loc+Reg: crops O3	0.8545	9.8218	Detailed report
Loc+Reg: SIA_E_PPM	10.79	124.023	Detailed report

Description of the facility

Name: Cerámica 2
 Description: Conjunto industrias cerámicas Alcora con datos en EPER (PM y NOx) año 2008
 Country: ES
 Site: Alcora
 Status of the calculation: Calculated
 EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for the Hemispheric Scales			
Hemispheric scale model, PPM25	2.5176	28.9377	--
Hemispheric scale model, PPM10	0.6616	7.6047	--
Hemispheric scale model, SIA	1.3898	15.9742	--
Hemispheric scale model, SIA25	6.0304	69.3145	--
Hemispheric scale model, SOMO35	0.1429	1.6421	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM25	0.0249	0.2865	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM10	0.0051	0.0582	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA	0.0597	0.686	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA25	0.2319	2.6655	--
Hemispheric scale model without regional area, SOMO35	0.0084	0.0967	--

DETAILS			
Country	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Biodiversity Losses due to Acidification Eutrophication			
AT (Austria)	0.0381	0.438	--
BE (Belgium)	0.0115	0.1321	--
BG (Bulgaria)	0.00193	0.0222	--
CH (Switzerland)	0.04834	0.5556	--
CY (Cyprus)	1.0E-5	0.0001	--
CZ (Czech Republic)	0.01218	0.14	--
DE (Germany)	0.13715	1.5765	--
DK (Denmark)	0.00106	0.0121	--
EE (Estonia)	0.00296	0.0341	--
ES (Spain)	0.13831	1.5898	--
FI (Finland)	0.00913	0.1049	--
FR (France)	0.48604	5.5866	--
GR (Greece)	0.00048	0.0055	--
HR (Croatia)	0.03278	0.3768	--
HU (Hungary)	0.00786	0.0903	--
IE (Ireland)	0.00043	0.005	--
IS (Iceland)	0.00035	0.004	--
IT (Italy)	0.17097	1.9652	--
LT (Lithuania)	0.00181	0.0208	--
LU (Luxembourg)	0.00208	0.0239	--
LV (Latvia)	0.00219	0.0252	--
MT (Malta)	0	0	--
NL (Netherlands)	0.00549	0.0631	--
NO (Norway)	0.00875	0.1006	--
PL (Poland)	0.025	0.2874	--
PT (Portugal)	0.00318	0.0366	--
RO (Romania)	0.00976	0.1121	--
SE (Sweden)	0.02342	0.2692	--
SI (Slovenia)	0.02006	0.2306	--
SK (Slovakia)	0.01276	0.1467	--
TR (Turkey)	0.00131	0.015	--
UK (United Kingdom)	0.00959	0.1102	--

Año 2009

EcoSenseWeb

[Legal Notice](#)
[Contact](#)

>> Current user: miro
Logout

Description of the facility

Name: ceramica 3
Description: Industrias cerámicas Alcora (con datos en EPER) año 2009
Country: ES
Site: Alcora (Castelló)
Status of the calculation: Calculated
EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

DETAILS

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Local/Regional/Hemispheric Scale (human health, material and crops)			
Local Scale	0.577	6.6322	
Regional Scale	4.3421	49.9094	Details
Local/Regional Scale	4.8971	56.2887	
Hemispheric Scale	4.4185	50.7872	Details
Local/Regional/Hemispheric Scale	5.0244	57.7521	
Biodiversity Losses			
Due To Landuse Change	0	0	--
Due To Acidification Eutrophication	0.4592	5.2777	Details

Description of the facility

Name:	ceramica 3
Description:	Industrias cerámicas Alcora (con datos en EPER) año 2009
Country:	ES
Site:	Alcora (Castelló)
Status of the calculation:	Calculated
EcoSense Web Version:	1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Local/Regional Scale			
Local: SIA_E_PPM	0.577	6.6322	Detailed report
Regional: building material	0.0153	0.1757	
Regional: crops Acid Deposition	0	0	
Regional: crops N deposition	-0.0585	-0.672	Detailed report
Regional: crops O3	0.3203	3.6816	Detailed report
Regional: SIA_E_PPM	4.065	46.7241	Detailed report
Loc+Reg: building material	0.0153	0.1757	
Loc+Reg: crops Acid Deposition	0	0	
Loc+Reg: crops N deposition	-0.0585	-0.672	Detailed report
Loc+Reg: crops O3	0.3203	3.6816	Detailed report
Loc+Reg: SIA_E_PPM	4.62	53.1034	Detailed report

Description of the facility

Name:	ceramica 3
Description:	Industrias cerámicas Alcora (con datos en EPER) año 2009
Country:	ES
Site:	Alcora (Castelló)
Status of the calculation:	Calculated
EcoSense Web Version:	1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for the Hemispheric Scales			
Hemispheric scale model, PPM25	1.2455	14.3162	--
Hemispheric scale model, PPM10	0.3381	3.8865	--
Hemispheric scale model, SIA	0.5209	5.9877	--
Hemispheric scale model, SIA25	2.2604	25.9813	--
Hemispheric scale model, SOMO35	0.0536	0.6155	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM25	0.0123	0.1418	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM10	0.0025	0.0291	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA	0.0224	0.2572	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA25	0.0869	0.9991	--
Hemispheric scale model without regional area, SOMO35	0.0032	0.0362	--

DETAILS			
Country	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Biodiversity Losses due to Acidification Eutrophication			
AT (Austria)	0.01428	0.1642	--
BE (Belgium)	0.00431	0.0495	--
BG (Bulgaria)	0.00072	0.0083	--
CH (Switzerland)	0.01812	0.2083	--
CY (Cyprus)	0	0	--
CZ (Czech Republic)	0.00457	0.0525	--
DE (Germany)	0.05141	0.5909	--
DK (Denmark)	0.0004	0.0045	--
EE (Estonia)	0.00111	0.0128	--
ES (Spain)	0.05184	0.5959	--
FI (Finland)	0.00342	0.0393	--
FR (France)	0.18218	2.094	--
GR (Greece)	0.00018	0.0021	--
HR (Croatia)	0.01229	0.1412	--
HU (Hungary)	0.00294	0.0339	--
IE (Ireland)	0.00016	0.0019	--
IS (Iceland)	0.00013	0.0015	--
IT (Italy)	0.06409	0.7366	--
LT (Lithuania)	0.00068	0.0078	--
LU (Luxembourg)	0.00078	0.0089	--
LV (Latvia)	0.00082	0.0095	--
MT (Malta)	0	0	--
NL (Netherlands)	0.00206	0.0236	--
NO (Norway)	0.00328	0.0377	--
PL (Poland)	0.00937	0.1077	--
PT (Portugal)	0.00119	0.0137	--
RO (Romania)	0.00366	0.042	--
SE (Sweden)	0.00878	0.1009	--
SI (Slovenia)	0.00752	0.0864	--
SK (Slovakia)	0.00478	0.055	--
TR (Turkey)	0.00049	0.0056	--
UK (United Kingdom)	0.00359	0.0413	--

Año 2010

EcoSenseWeb

[Legal Notice](#)
[Contact](#)

>> Current user: rmiro
Logout

Description of the facility

Name: Cerámica 4
Description: Industrias cerámicas Alcora (con datos en EPER) año 2010
Country: ES
Site: Alcora (Castelló)
Status of the calculation: Calculated
EcoSense Web Version: 1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

DETAILS

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Local/Regional/Hemispheric Scale (human health, material and crops)			
Local Scale	0.6766	7.777	
Regional Scale	4.2625	48.9947	Details
Local/Regional Scale	4.9145	56.4889	
Hemispheric Scale	4.2771	49.1623	Details
Local/Regional/Hemispheric Scale	5.0279	57.7926	
Biodiversity Losses			
Due To Landuse Change	0	0	--
Due To Acidification Eutrophication	0.3919	4.5049	Details

Description of the facility

Name:	Cerámica 4
Description:	Industrias cerámicas Alcora (con datos en EPER) año 2010
Country:	ES
Site:	Alcora (Castelló)
Status of the calculation:	Calculated
EcoSense Web Version:	1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Local/Regional Scale			
Local: SIA_E_PPM	0.6766	7.777	Detailed report
Regional: building material	0.013	0.1499	
Regional: crops Acid Deposition	0	0	
Regional: crops N deposition	-0.0499	-0.5736	Detailed report
Regional: crops O3	0.2734	3.1425	Detailed report
Regional: SIA_E_PPM	4.026	46.2759	Detailed report
Loc+Reg: building material	0.013	0.1499	
Loc+Reg: crops Acid Deposition	0	0	
Loc+Reg: crops N deposition	-0.0499	-0.5736	Detailed report
Loc+Reg: crops O3	0.2734	3.1425	Detailed report
Loc+Reg: SIA_E_PPM	4.678	53.7701	Detailed report

Description of the facility

Name:	Cerámica 4
Description:	Industrias cerámicas Alcora (con datos en EPER) año 2010
Country:	ES
Site:	Alcora (Castelló)
Status of the calculation:	Calculated
EcoSense Web Version:	1.3 (LOC-1.1_SRM-1.1_HEM-1.1_LUC-1.1_ECO-1.0_GEN-1.0_REC-5.0_SPA-5.0_SVR-1.0_REP-5.0_)

Results for the facility

Module	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for the Hemispheric Scales			
Hemispheric scale model, PPM25	1.461	16.7927	--
Hemispheric scale model, PPM10	0.3964	4.5564	--
Hemispheric scale model, SIA	0.4446	5.1109	--
Hemispheric scale model, SIA25	1.9294	22.1769	--
Hemispheric scale model, SOMO35	0.0457	0.5254	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM25	0.0145	0.1663	--
Hemispheric scale model without regional area, PPM10	0.003	0.0341	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA	0.0191	0.2195	--
Hemispheric scale model without regional area, SIA25	0.0742	0.8528	--
Hemispheric scale model without regional area, SOMO35	0.0027	0.0309	--

DETAILS			
Country	Damages (Mio. EURO ₂₀₀₀ per Year)	Damages (Cent ₂₀₀₀ per kWh)	Detailed Information
Details for Biodiversity Losses due to Acidification Eutrophication			
AT (Austria)	0.01219	0.1401	--
BE (Belgium)	0.00368	0.0423	--
BG (Bulgaria)	0.00062	0.0071	--
CH (Switzerland)	0.01547	0.1778	--
CY (Cyprus)	0	0	--
CZ (Czech Republic)	0.0039	0.0448	--
DE (Germany)	0.04388	0.5044	--
DK (Denmark)	0.00034	0.0039	--
EE (Estonia)	0.00095	0.0109	--
ES (Spain)	0.04425	0.5086	--
FI (Finland)	0.00292	0.0336	--
FR (France)	0.15551	1.7874	--
GR (Greece)	0.00015	0.0018	--
HR (Croatia)	0.01049	0.1205	--
HU (Hungary)	0.00251	0.0289	--
IE (Ireland)	0.00014	0.0016	--
IS (Iceland)	0.00011	0.0013	--
IT (Italy)	0.0547	0.6287	--
LT (Lithuania)	0.00058	0.0067	--
LU (Luxembourg)	0.00066	0.0076	--
LV (Latvia)	0.0007	0.0081	--
MT (Malta)	0	0	--
NL (Netherlands)	0.00176	0.0202	--
NO (Norway)	0.0028	0.0322	--
PL (Poland)	0.008	0.0919	--
PT (Portugal)	0.00102	0.0117	--
RO (Romania)	0.00312	0.0359	--
SE (Sweden)	0.00749	0.0861	--
SI (Slovenia)	0.00642	0.0738	--
SK (Slovakia)	0.00408	0.0469	--
TR (Turkey)	0.00042	0.0048	--
UK (United Kingdom)	0.00307	0.0353	--

ANEXO 4

Estimación de la rentabilidad de las inversiones

Cálculo de la tasa interna de retorno (TIR)

CALCULO DE LA TIR

Nombre del Proyecto: INVERSIONES INDUSTRIAS CERAMICAS ALCORA (Partículas)

1.-INVERSION PREVISTA

	AÑO			TOTAL
	1	2	3	
Activo fijo	3.280.000	0	0	3.280.000
* Capital de trabajo	0	0	0	0
Gastos capitalizables	0	0	0	0
TOTAL	3.280.000	0	0	3.280.000

* Incremento de inventarios-variación efectos a pagar proveedores+variación efectos cobrar de clientes

2.-INGRESOS POR INVERSION

	AÑO									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Incremento beneficios	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ahorro anual	0	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000
TOTAL PREVISTO	0	1.300.000								

3.-AMORTIZACION

La consideramos a 10 años, con un mismo factor anual.

	AÑO									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Amortiz.	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000

5.-FLUJO DEL PROYECTO

	AÑO									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ingresos por inversión	0	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000	1.300.000
Gastos no amortiz.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Amortización	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000
Resultado a.i.	-328.000	972.000	972.000	972.000	972.000	972.000	972.000	972.000	972.000	972.000
Base imponible	0	644.000	644.000	644.000	644.000	644.000	644.000	644.000	644.000	644.000
Resultado neto	-328.000	778.800	680.400	680.400	680.400	680.400	680.400	680.400	680.400	680.400
Amortización	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000	328.000
Flujo anual	0	1.106.800	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400
Inc. Capital trabajo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Inversión	-3.280.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flujo anual - Inversiones	-3.280.000	1.106.800	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400
Nota. Consideramos como impuestos el 30% del beneficio										
	-3.280.000	1.106.800	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400	1.008.400

6.-PERIODO DE RECUPERACION

	-3.280.000	-2.173.200	-1.164.800	-156.400	852.000	1.860.400	2.868.800	3.877.200	4.885.600	5.894.000
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	0	92.233	84.033	84.033	84.033	84.033	84.033	84.033	84.033	

PERIODO **4,2** AÑOS

7.-CALCULO DE LA TIR

TIR % **21,33%**