



**Evaluación de episodios de alta contaminación por
particulado en el Clúster Cerámico de Castellón.
Propuesta de índices de calidad de
PM10, As, Cd, Ni y Pb**

Autor: Ana Belén Vicente Fortea

Institución: Universidad Jaume I

Otros autores: Teófilo Sanfeliu Montolio (Universidad Jaume I), Manuel Miguel Jordán Vidal (Universidad Miguel Hernández), Francisco Pardo Fabregat (Universidad Jaume I), David Blanco Fernández (Universidad Jaume I).

Resumen

El control del material particulado atmosférico es un desafío al cual se enfrenta la Unión Europea (UE) y dentro de ella España. Se han desarrollado una serie de normas específicas sobre este tema (Directiva 2004/107/CE, Directiva 2008/50/CE trasposición Real Decreto 102/2011) a fin de reducir los posibles efectos adversos sobre la salud humana en núcleos urbanos que pudiera causar este tipo de contaminante. En este trabajo se describe la evaluación de la calidad del aire en cuanto a los niveles de partículas atmosféricas en suspensión (PM10) y de los elementos que contiene (Pb, As, Cd y Ni), de acuerdo a la legislación de la UE durante un periodo de 5 años. Se ha escogido como área de estudio una zona de la costa Este española fuertemente industrializada en la provincia de Castellón. Esta provincia es una zona estratégica dentro de la UE en el control de la contaminación ambiental. Aproximadamente el 80% de la fabricación europea de azulejos cerámicos y de las materias primas necesarias para dicha fabricación, están concentradas en dos áreas, formando el llamado 'Clúster Cerámico', una está en Módena (Italia) y la otra en Castellón. En este tipo de zonas industrializadas hay una gran cantidad de contaminantes en el aire procedentes de este sector industrial. Este hecho lleva a que sea difícil el cumplimiento de los límites establecidos por la UE. Así se ve necesario la caracterización y el control de la calidad del aire en estas zonas. A partir de los datos obtenidos se evaluaron las diferencias estacionales en el número de los días en los cuales se superan los límites establecidos por la legislación, con el fin de identificar las fuentes de contaminación. Se han propuesto una serie de índices de calidad del aire para cada contaminante que ha tenido como base el poder establecer un criterio que sirva como herramienta para comprender de una manera fácil y clara la calidad del aire que se respira en el área de control. Además, al amparo de la legislación, se ha propuesto un Plan de Calidad del Aire para proteger la salud humana y el medio ambiente en su conjunto en esta área de estudio. En este Plan se han descrito medidas correctivas generales y específicas de las fuentes principales de emisión de contaminantes. Así pues, se presenta en este trabajo una estrategia para la gestión de la contaminación del aire que puede ser modelo a seguir en otras zonas fuertemente industrializadas.

Palabras claves: Contaminación atmosférica. PM10, As, Cd, Ni, Pb, Clúster Cerámico. Plan de Calidad del aire. Castellón

Introducción

Recientemente, los avances tecnológicos han llevado al desarrollo de leyes en temas medio ambientales así como a las inversiones en la gestión y control de la contaminación. El control de la contaminación atmosférica es un reto que se le presenta a España como miembro de la Unión Europea. Normas específicas en esta materia (Directiva 2004/107/CE, Directiva 2008/50/CE) están siendo desarrolladas con el objetivo de reducir los posibles efectos nocivos causados por la contaminación atmosférica en la salud humana. Además, este tipo de contaminación también produce otros efectos adversos como la reducción de la visibilidad y aumento de los problemas que afectan al clima (Kelessis, 2001), como son el calentamiento global, la acidificación del medio natural, el smog fotoquímico y la reducción de la capa de ozono (Kantarci and Karaöz, 2001; McMichael et al., 2006; Sivakumar, 2007). El parlamento europeo ha puesto de manifiesto la necesidad de reducir la contaminación atmosférica a niveles que se minimicen los efectos perjudiciales sobre la salud humana, particularmente en los grupos sensibles, y sobre el medio ambiente en general. Para poder cumplir este objetivo de reducción se debe aumentar la evaluación de la calidad del aire incluyendo el estudio de las emisiones además de informar a la población de los resultados obtenidos.

Para poder garantizar que la información obtenida en el estudio de la calidad del aire sea suficientemente representativa y comparables entre todos los países de la Unión Europea, es importante establecer técnicas de medida estandarizadas y criterios comunes en cuanto al número y ubicación de las estaciones de medida de los contaminantes. Además, se deben desarrollar planes de saneamiento atmosférico en zonas de aglomeraciones donde se superen los límites establecidos por la normativa.

En este estudio, se realizó una evaluación de la calidad del aire en cuanto al contaminante PM₁₀ (materia particulada <10µm) en una zona costera española (municipio Vila-real, Castellón) en el periodo de 2001 a 2005, con el fin de poder comparar los resultados obtenidos con otros de zonas de la cuenca Mediterránea que presenten condiciones meteorológicas diferentes a las del Norte de Europa. La razón por la que se estudió la materia particulada y no otro contaminante es porque a pesar de su baja representatividad frente al grupo de contaminantes gaseosos puede mostrar un riesgo potencial mucho mayor que éstos. Penetran en el organismo humano casi exclusivamente a través del sistema respiratorio. Los efectos dependen de las propiedades de inhabilidad de las partículas, es decir de la capacidad de entrar o no en las vías respiratorias y la profundidad de entrada, en función del tamaño de las mismas (Foster, 1999). Estudio recientes muestras una correlación positiva entre las concentraciones altas de partículas y un aumento de las afecciones en la salud humana (Kappo et al., 2004; Neuberger et al., 2004; Le Tertre et al., 2005; Wilson et al., 2005). Aunque, las causas biológicas por las cuales las partículas afectan a la salud humana no están claras, la investigación de las propiedades físicas y químicas de este tipo de contaminantes es importante a la hora de dilucidar su toxicidad (Marcazzan et al., 2001).

Además, las partículas pueden tener un efecto tóxico, porque pueden ser intrínsecamente tóxicas debido a sus características inherentes químicas y/o físicas, porque pueden interferir con uno o más de los mecanismos que despejan usualmente el aparato respiratorio, o porque pueden actuar como conductor a una sustancia tóxica absorbida (López et al., 2005). Por ejemplo, actúan como conductor de los metales pesados, que

presentan una amenaza porque tienen tendencia a acumularse en los organismos. Generalmente cuando las partículas son más finas, éstas son mejores conductoras de los elementos metálicos que las más gruesas (Shah et al., 2006). Teniendo en cuenta este hecho, también se ha realizado la evaluación de los niveles de concentración de arsénico, cadmio, níquel y plomo en la fracción PM10 siguiendo las normas europeas (Directiva 2004/107/CE y Directiva 2008/50/CE). Además, los elementos químicos pueden ser trazadores de las emisiones. Por lo que el conocimiento de la composición química de la materia particulada puede ser usado para evaluar el impacto producido sobre la calidad del aire por diversos contaminantes (Mazzei et al., 2008).

Considerando la Directiva 2008/50/CE también se plantea en este trabajo un Plan de Saneamiento atmosférico con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente como un todo en el área de estudio. Además, se han establecido índices de calidad para los contaminantes estudiados con el fin de establecer un criterio que sea fácil y claro de entender por la población y así conocer el aire que se respire en el área de estudio. El índice de calidad es un escala de color que ayuda a comprender el impacto de la calidad del aire sobre la salud humana. Es una herramienta útil que lleva a poder tomar decisiones a la hora de reducir a corto plazo la exposición a la contaminación y así ajustar los niveles de actividad antropogénica durante episodios de alta contaminación atmosférica.

El área de estudio

El área de estudio está localizada al Sureste del municipio de Vila-real. Esta ciudad industrializada está situada al Este de la provincia de Castellón, a 46m sobre el nivel del mar en la comarca de la Plana Baixa. Esta provincia es una zona estratégica para el control de la calidad del aire dentro de la Unión Europea. Aproximadamente el 80% de la fabricación europea de azulejos y fritas (materia prima de éstos) se concentra en dos áreas formando el que se nombra “clúster cerámico”. Una zona está en Módena (Italia) y la otra en Castellón. Basados en estudios recientes (Querol et al., 2008) y en datos que facilita la Generalitat Valenciana por internet de esta área, la materia particulada y los metales encontrados en el aire son dos importantes parámetros a tener en cuenta en la evaluación de la calidad del aire siguiendo los patrones de la normativa europea (Minguillón et al., 2007).

El clima de Vila-real es del tipo Mediterráneo, una variedad del clima subtropical caracterizado por inviernos húmedos y templados, veranos secos y calurosos, con una oscilación de 13,5°C. Las precipitaciones son abundantes en primavera y otoño coincidiendo con el predominio de los vientos del Oeste. Las lluvias no suelen superar los 400 mm anuales. El verano está dominado por el anticiclón de las Azores (Vicente et al., 2011).

El área de estudio presenta un medioambiente complejo, con pocas precipitaciones, suelos con poca cobertura vegetal y frecuentes intrusiones de material particulado del Sahara (Rodríguez et al., 2002). Existe en la zona un sistema de local de brisas dadas las características geográficas y la proximidad al mar. Estos vientos periódicos tierra-mar que han sido estudiados ampliamente por varios autores (Martín et al., 1991; Boix et al., 1995; Millán et al., 2001; Sanfeliu et al., 2002), gobiernan el microclima de esta área y tiene

como resultado un efecto suavizante de las temperaturas (Posgosyan et al., 1965). Debido a este sistema de brisas, la concentración de los contaminantes en el aire pueden verse afectados por las emisiones de fuentes ubicada fuera del municipio de Vila-real siguiendo un patrón diario (Figura 1).

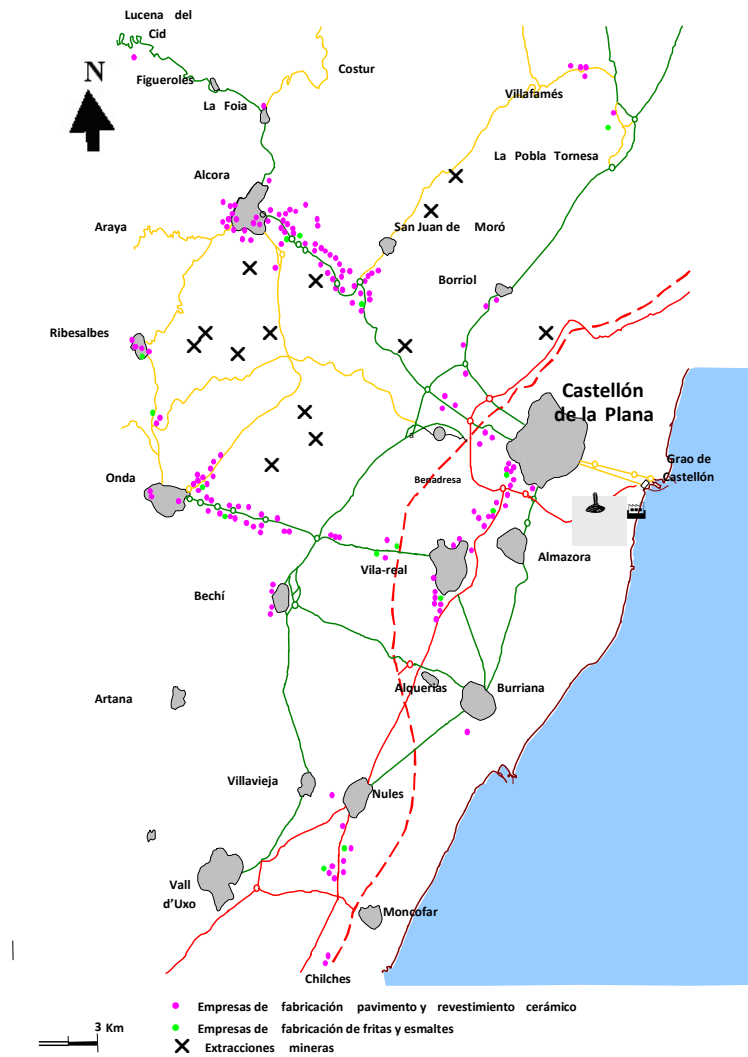


Figura 1. Mapa de situación de focos emisores.

Durante el ciclo nocturno, la brisa desplaza los contaminantes emitidos en las industrias de los polígonos ubicados al Oeste de Vila-real, empresas del sector cerámico ubicadas entre Onda y Vila-real, desde el interior hacia el litoral mediterráneo justificando el elevado nivel de concentración que se registra. Con el ciclo diurno la componente marina lleva un frente rico en estos contaminantes más los que se le suman de los focos situados al Este del municipio (complejo petroquímico-energético ubicado en el polígono “El Serrallo” en el Grao de Castellón, empresas del sector cerámico, tráfico etc...)

justificando así en las primeras brisas de la mañana el elevado nivel de concentración de los diferentes contaminantes atmosféricos. Cerrando esta dinámica de comportamiento, la disminución a últimas horas de la tarde en la intensidad de la componente marina, sumada a la consecución de un breve período de vientos de muy baja intensidad y dirección variable, justifica la existencia de un segundo máximo de menor intensidad (Álvarez et al., 2004).

A la hora de planificar estrategias efectivas para reducir la concentración de la materia particulada en aire ambiente se requiere la evaluación de la fuentes de estos contaminantes (Bernadoni et al., 2011). El origen del PM₁₀ en esta área es de tipo natural y antropogénico. El origen natural va ligado a la resuspensión de los materiales minerales que conforman las montañas cercanas con escasa cobertura vegetal, además de las intrusiones de material particulado de largo transporte proveniente del Norte de África (Rodríguez et al., 2001; Pérez et al., 2006). Estas intrusiones de polvo producen un aumento de los niveles de concentración de PM₁₀ en el área de estudio de alrededor de 2 μ /m³ de su nivel base (Minguillón et al., 2009). Estas fuentes de particulado pueden ser estudiadas pero no controladas.

Las fuentes antropogénicas son el tráfico (fuentes móviles) y la actividad industrial (fuentes fijas). La principal actividad industrial en el área de estudio es la basada en la producción de baldosas cerámicas (Vicente et al., 2007). Este sector industrial lo conforman fundamentalmente dos tipos de empresas, por un lado las que fabrican los azulejos y por otra las que abastecen o fabrican las materias primas necesarias en la producción de estas baldosas. Las materias primas que conforman la base del azulejo con las arcillas, las cuales provienen de minas a cielo abierto situadas en el área del clúster cerámico (Jordán et al., 2009). Las materias primas usadas en la decoración de los azulejos son fritas, esmaltes y productos que le dan color, los cuales son fabricados por firmas locales (Jordán et al., 2006). Las emisiones producidas en los procesos de fabricación, almacenaje, embalado y transporte de azulejos son de dos tipos, canalizadas y difusas. Estas emisiones contribuyen a aumentar la concentración de PM₁₀ en el aire (Sanfeliu et al., 2002). Sin embargo, aunque sean en menor número las emisiones provenientes de la fabricación de pigmentos, fritas y esmaltes probablemente éstas tienen un mayor impacto en los niveles de concentración de los metales en el PM₁₀ (Minguillón et al., 2007).

Además, también hay que considerar como fuente importante la central térmica, la refinería y diversas industrias químicas que están situadas al Este del área de estudio (Boix et al., 2001). Todas estas industrias juntas contribuyen a la contaminación del área.

Finalmente, destacar como fuente de materia particulada de origen secundario los precursores de emisiones de compuestos volátiles orgánicos (VOC's), NO_x y SO₂ provenientes de los procesos de cerámicos de alta temperatura, de la central térmica, de la petroquímica y de la combustión de biomasa (Minguillón et al., 2007).

En el caso de los elementos químicos en el PM₁₀, los niveles de concentración de arsénico están asociados a la combustión de combustibles fósiles (tráfico, central térmica, refinería e industrias químicas; Ghio y Samet, 1999). Además, la fuente principal de este contaminante en el área de estudio está relacionada con los procesos de producción del sector cerámico. Este elemento se encuentra como impureza en compuestos borácicos

(colemanita e hidroboracita) que están presentes en la formulación de fritas y esmaltes. Así pues, el arsénico presente en estas materia primas puede pasar al aire por volatilización y/o fusión en la fabricación de baldosas cerámicas (Pallarés et al., 2007).

El níquel se encuentra como traza en el petróleo, entra en la atmósfera por volatilización en los procesos de combustión de los combustibles fósiles (carbón o gasolina), en la producción de energía eléctrica y calefacción, así como de las emisiones provenientes del tráfico (Pacyna et al., 2007; Ghio and Samer, 1999). Además, los óxidos de níquel son usados ampliamente como componentes de los pigmentos usados en la industria cerámica.

Los niveles de cadmio en aire ambiente están asociados a procesos industriales en la fabricación de fritas y esmaltes para uso cerámico. También se producen emisiones de cadmio en los procesos que se llevan a cabo en la central térmica (Boix et al., 2001).

La fuente más importante de plomo es el tráfico. Los aditivos de la gasolina continene plomo (Parekh et al., 2002) los cuales al quemarse entran en la atmósfera como plomo orgánico (bromuro de plomo y cloro-bromuro de plomo) (Payna, 1998). Con la introducción de las nuevas leyes internacionales el uso de plomo en gasolinas ha sido prohibido, por tanto la contribución de esta fuente es mínima y solo se reduce a vehículos obsoletos. En la industria cerámica los óxidos de plomo son usados ampliamente como componentes de los pigmentos. Se han identificados relaciones entre las emisiones provenientes del sector cerámico y los niveles de plomo en aire ambiente en áreas urbanas cercanas al área de estudio (Sanfeliu et al., 2002; Gómez et al., 2005).

Teniendo en cuenta que las emisiones de tipo antropogénico se pueden controlar, es importante la evaluación y el control de la calidad del aire para poder reducir la contaminación en su origen.

Metodología

Condiciones de muestreo

La estación de muestreo se estableció al Suroeste del municipio (UTM:X746,543 Y 4,424,906) de acuerdo con la legislación europea en esta materia (Directiva 2008/50/CE) Por ello se han situado los captadores de particulado, de manera que se ha evitado la medición de microambientes, en una zona abierta que ha abarcado al menos los 500 m². No ha habido restricciones al flujo de aire alrededor del punto de entrada de muestreo, establecido éste a unos tres metros de altura sobre una plataforma especial metálica, en el caso de la estación fija, y sobre el techo de la furgoneta en el caso de la estación móvil. No han habido fuentes de emisión locales cercanas, evitando así la distorsión de la muestra por la influencia de penachos de contaminantes concretos.

El equipo utilizado de medio volumen con cabezal PM10 es de la marca Kleinfirtergerät, modelo IND-LVS3. Este equipo es considerado de referencia según las normas europeas (Directiva 2008/50/CE; EN-UNE 12341:1999). La técnica operativa de estos equipos consiste en aspirar aire a través del cabezal mediante una bomba de vacío y depositar

las partículas atmosféricas sobre soporte permeable. La materia particulada es aspirada por la abertura circunferencial entre el armazón y la tapa redonda montada encima. Dentro de este cabezal de muestreo, el flujo de aire es acelerado a través de 8 boquillas impactadoras y dirigido después hacia la superficie de impactación. A continuación es conducido mediante un tubo al portafiltros, allí las partículas son depositadas en filtros permeables de 47 mm de diámetro. Estos filtros están fabricados a base de SiO₂ puro, con ausencia total de ligantes y aditivos. Característica que les hace ser tener una gran estabilidad química a la hora de la disolución ácida de las muestras que contienen para su posterior análisis, sin apenas pérdida de masa de filtro debida a reacciones químicas en condiciones extremas de gases ácidos. Estos filtros permiten una eficiencia de separación mayor del 99.5%. El equipo dispone de un sensor de temperatura, con un escudo protector de radiación que elimina las desviaciones en la lectura debidas a la radiación solar, y uno de presión. El caudal de muestreo programado fue de 2,3 m³/h, durante periodos de 24 horas. En el periodo de estudio (2001 a 2005), se recogieron un total de 887 muestras diarias de la fracción PM10.

Análisis Gravimétrico

Los niveles de concentración de partículas fueron determinados por medio de análisis gravimétrico. Este método consiste en pesar los filtros antes y después del muestreo. Para poder realizar las pesadas de una manera correcta, las muestras deben ser acondicionadas al menos 48 horas en una cámara a 50% de humedad y 20°C de temperatura de acuerdo a la norma EN-UN12341:1999. La balanza utilizada para este tipo de análisis tiene una precisión de 0,1 mg. Los niveles de concentración de PM10 fueron determinados a través de los datos de las cantidades de muestra obtenida y el volumen de aire aspirado.

Análisis Químico

Los niveles de concentración de arsénico, cadmio, níquel y plomo en PM10 fueron determinados por ICP-MS (Inductive Coupled Plasma Spectrometry) mediante el equipo Agilent modelo 7500CX, el cual incluye un cuadrupolo, una celda de colisión y un automuestreador. Este equipo fue instalado en una cámara con aire limpio con un sistema de aire acondicionado independiente. Esta técnica de análisis permite obtener los niveles de concentración de los contaminantes de una manera sencilla y rápida previa disolución de la muestra. Su disolución se obtiene por digestión ácida en recipientes herméticos de teflón. Esta disolución facilita la disgregación de las estructuras cristalinas, hecho que permite la determinación de la cantidad total de los elementos químicos presentes en la muestra. Esta metodología ha sido utilizada por varios autores (Kubilay and Saydam, 1995; Querol et al., 2000).

Para determinar las posibles trazas de metales, que puedan contener los reactivos y los filtros de fibra de cuarzo utilizados, que den lugar a la contaminación de la muestra, se realizan digestiones colocando solo reactivos (blanco de reactivos) y filtros sin muestra (blanco de filtros). En la validación de los resultados se ha utilizado el patrón SRM 1648

“urban particulate matter”, cuya composición es materia particulada de origen antropogénico recogida en un ambiente urbano industrializado y adecuada para el uso como estándar de referencia.

Resultados y discusión

PM10

En la tabla 1 se muestra la valoración de la calidad del aire según los niveles de concentración de PM10 obtenidos de acuerdo con los valores límites establecidos por la legislación vigente (Directiva 2008/50/CE). En el año 2005 se ha detectado el número más alto de superaciones del valor límite diario. También se obtiene la media anual más alta de los cinco años estudiados. Los valores obtenidos en el 2005 se acercan a los del 2001. Del 2001 al 2004 se aprecia una disminución progresiva de los niveles de concentración del PM10, esta tendencia no ha seguido en el año 2005.

Tabla 1 Evaluación de la calidad del aire según el PM10 en los cinco años de estudio

Periodo	Valor límite	2001	2002	2003	2004	2005
	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
Valor límite diario 24 horas	50 no debe ser excedido más de 35 veces en un año	87 superaciones	70 superaciones	70 superaciones	77 superaciones	94 superaciones
Valor límite anual	40,0	52,0	51,0	47,2	46,3	52,3

La anterior valoración corresponde a los días muestreados cada año y no a los 365 días que marca la Directiva 2008/50/CE por año. Los 35 días de superación del valor límite diario que marca la legislación corresponden al 9,6% del año completo, en la tabla 2 se presentan los porcentajes de días superados en los cinco años de estudio.

Tabla 2 Porcentajes de superación del valor límite diario.

Porcentaje superación límite PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) n=365 días	Porcentaje estación fija				
	2001 n=184	2002 n=150	2003 n=178	2004 n=194	2005 n=181
9,6%	47,3%	46,7%	39,9%	39,7%	51,9%

Teniendo en cuenta esta nueva valoración se observa una disminución de los días de superación del 2001 al 2004 incrementándose nuevamente en el 2005. Aún así, los porcentajes de superación del valor límite diario obtenidos, en los cinco años de estudio,

son superiores al porcentaje límite por lo que no se han cumplido los valores límite aconsejados por la legislación para la protección de la salud humana y de los ecosistemas en el área de estudio.

La evolución estacional del número de superaciones del valor límite de PM10 proporciona información importante sobre el origen de este contaminante. Esta variación estacional esta influenciada por cambios en las condiciones meteorológicas (Chang y Lee, 2008). Presenta una tendencia trimodal con máximos en primavera, verano y otoño (figura 2). Esta misma tendencia fue estudiada por Alastuey *et al.* (2000) en la ciudad de Onda, municipio próximo a Vila-real (15 Km).

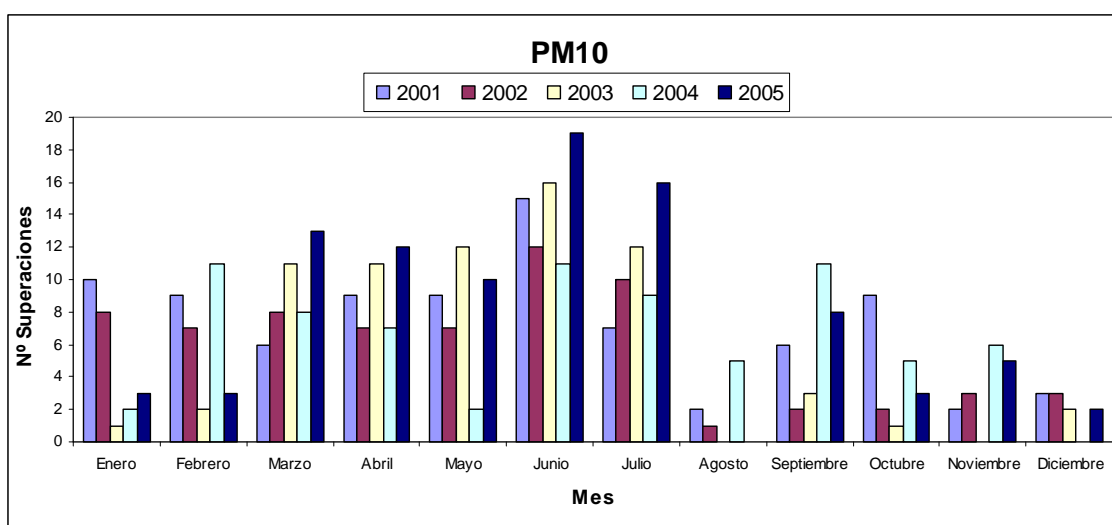


Figura 2 Número de superaciones del valor guía PM10 ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$) por mes.

Los niveles de concentración de PM10 aumentan durante los meses de con altas temperaturas (de Junio a Agosto) por un descenso de las precipitaciones hecho que provoca un menor efecto del lavado de la atmósfera (Bergametti *et al.*, 1989), y por tanto una mayor concentración de contaminante. Se registran también, las temperaturas más altas durante estos meses provocando una mayor sequedad del terreno, que favorece la resuspensión del sustrato arcilloso-margoso de la zona (Gómez *et al.*, 2001). Al mismo tiempo, la capa de mezcla, zona más baja de la troposfera donde los contaminantes son libres de desplazarse gracias a las turbulencias que se generan en las capas bajas de la atmósfera (Wark *et al.*, 2000), aumenta su espesor y facilita la mezcla de las masas de aire procedentes del Norte de África en capas bajas (Kubilay y Saydam *et al.*, 1995), apareciendo así episodios de intrusiones de material de larga distancia que llevan a un aumento de la concentración de PM10. Los días en que se detectaron intrusiones de material de largo transporte se presentan en la tabla 3.

Tabla 3 Días de intrusión de materia particulada sobre el área de estudio.

Mes	2001	2002	2003	2004	2005
Enero	4,8,9,11,22,24	11-13, 30-31	-	8	-
Febrero	23,24	2-3, 11-13	24-26	8-9;20-21	8
Marzo	6,7,8,16	12-13, 21-23	12-15, 18-19 22-27	6, 9-10, 16-20, 28-29	13-25
Abril	7,20,22	7-9	7-9, 14-19	15, 29	8, 28-30
Mayo	7,9,10,20,21	15-17, 29-31	3-10, 30-31	3-4, 11-12, 20-24	1-5, 21, 30-31
Junio	24-26	1-4, 15-27	1-2, 7-18, 26-26	7-13, 27-28	1-6, 12, 26-28
Julio	21-25, 29-31	7-8, 19-23, 27-29	7-15, 17-24, 30-31	6-7,17-19, 21-25, 28-29	17-18, 27-28
Agosto	1,2,11-14,26	4-5, 14-15, 19-20	2-3, 13, 16-17, 21-24	2-3, 7-9, 22-28	9-10, 17-18
Septiembre	-	2-4	3-5	1-14	4-5
Octubre	5,12	7-8, 20-21	-	4-9, 23-25	16, 29-31
Noviembre	-	-	9, 17-23	30	3-4, 8
Diciembre	-	-	6-7	4, 5	-

Fuente: Generalitat Valenciana www.gva.es

En los meses de invierno se producen inversiones térmicas. Este fenómeno se presenta cuando en las noches despejadas el suelo ha perdido calor por radiación, las capas de aire cercanas a él se enfrían más rápido que las capas superiores del aire (Wallace et al., 2010), lo cual provoca que se genere un gradiente positivo de temperatura con la altitud, fenómeno contrario al que se presenta normalmente, la temperatura de la troposfera disminuye con la altitud (Canter, 1998). Esto provoca que la capa del aire caliente quede atrapada entre las dos capas de aire frío sin poder circular, ya que la presencia de la capa de aire frío cercana al suelo le da gran estabilidad a la atmósfera porque prácticamente no hay convección térmica, ni fenómenos de transporte y difusión de gases, y esto hace que disminuya la velocidad de mezclado vertical entre la región que hay entre las dos capas frías del aire. Cuando se emiten contaminantes al aire en condiciones de inversión térmica, se produce una acumulación de éstos en las capas de la troposfera cercanas a la tierra. Este fenómeno hace que el transporte a través de estas capas, bajo estas circunstancias, ocurra demasiado lento y como consecuencia hay un aumento de la concentración de los contaminantes (Monn et al., 1995). Esta acumulación de contaminantes debida al fenómeno de inversión térmica también ha sido estudiada en Milán por el autor Marcazzan et al., 2001.

Durante los meses de otoño se detectaron los valores más bajos de PM10 debido a que se produce una inestabilidad atmosférica, cambio de las condiciones climáticas globales, disminuyen así la frecuencia de entrada de masas de aire procedentes del Norte de África (disminuye la capa de mezcla), aumentan las precipitaciones y se produce un mayor efecto de lavado en la atmósfera (Querol et al., 2002).

Índice de calidad según el PM10

En la tabla 4 se presenta el criterio del Índice de Calidad diario adoptado para el contaminante PM10 considerando su valor límite diario especificado en la legislación.

Tabla 4 Criterio Índice de Calidad Diario según PM10

Rango PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Calidad	Contaminación	Color asociado
0-25	Excelente	Muy Baja	■
25-50	Buena	Baja	■
50-75	Mejorable	Elevada	■
>75	Deficiente	Muy elevada	■

En la figura 3 se muestra en porcentaje los días de cada rango establecido en el criterio para el contaminante PM10. Los colores verde y azul, asociados a una buena calidad del aire, y los colores amarillo y rojo, que corresponden a una calidad del aire deficiente, se reparten por igual. Se observa así de una manera clara que se reparten por igual los días que se supera el valor límite con los que no. El año 2004 es el que tiene una mejor calidad del aire y el 2005 el peor según este criterio.

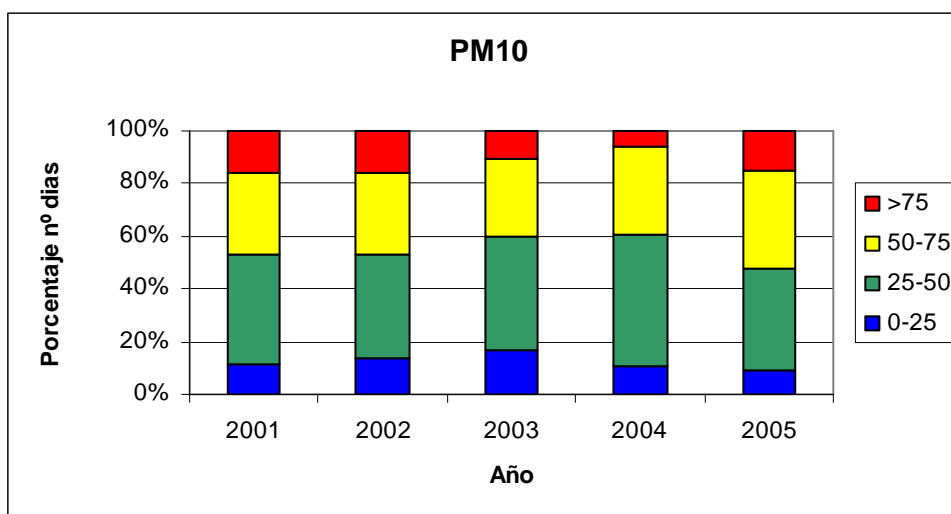


Figura 3 Porcentajes nº de días en cada rango de PM10.

As, Cd, Ni y Pb en PM10

La tabla 5 muestra la evaluación de la calidad del aire según los contaminantes plomo, arsénico, cadmio y níquel en la fracción PM10 en relación a la legislación (Directiva 1999/30/CE para el plomo y Directiva 2008/50/CE para el resto de elementos nombrados). Los valores medios anuales obtenidos para el plomo, cadmio y níquel están por debajo del límite establecido por la legislación en cada caso durante todo el periodo de estudio. Por lo que la deficiencia en la calidad del en este periodo no se asocia a estos elementos.

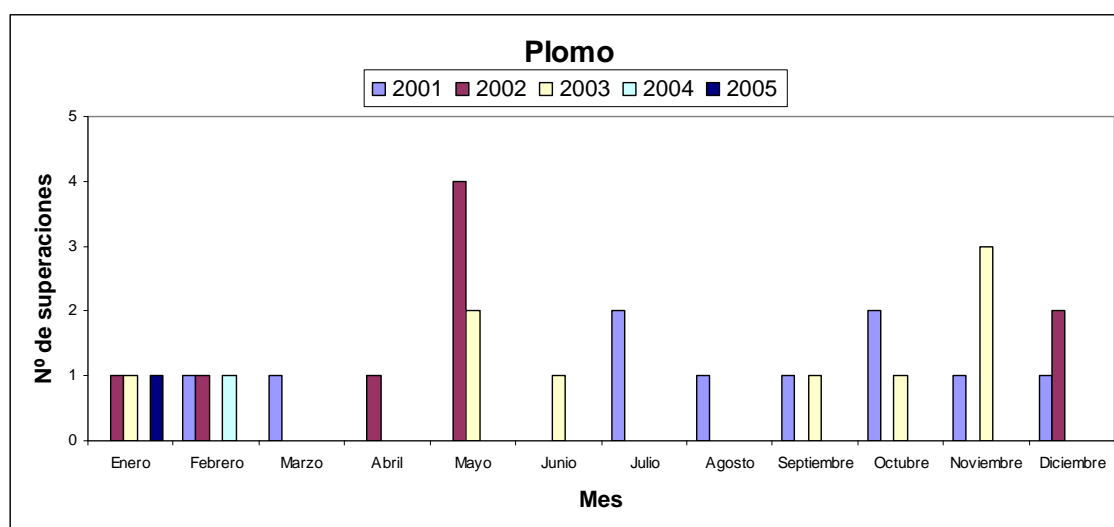
Tabla 5 Evaluación de la calidad del aire según Pb, As, Cd and Ni en PM10

Contaminante	Valor límite ⁽¹⁾ (ng/m ³)	2001	2002	2003	2004	2005
Plomo	500	300	300	200	100	100
Arsenico	6,0	16,0	15,0	9,8	4,0	2,5
Cadmio	5,0	1,8	2,4	2,2	2,0	0,4
Níquel	20,0	6,1	5,6	3,9	4,9	5,3

(1) Valor medio anual

En el caso del plomo y del cadmio los valores medios anuales decrecen en el periodo de estudio, por lo que se aprecia una mejora de la calidad del aire según estos contaminantes. Al mismo tiempo valores medios anuales de níquel descienden de 2001 a 2003, volviendo a aumentar en 2005. Los valores medios anuales obtenidos para el arsénico disminuyen a lo largo de los cinco años de estudio. No cumpliéndose el valor límite aconsejado por la directiva durante los años 2001, 2002 y 2003. Se aprecia la mejora a partir del año 2004 cuando ya se cumple el valor límite anual de este contaminante. Teniendo en cuenta que las fuentes principales de arsénico en el área de estudio son las materias primas usadas en el sector cerámico, este tipo de industria ha cambiado estas materias a otras más limpias durante el periodo de estudio lo que ha propiciado la mejora de la calidad del aire según este contaminante.

La distribución del número de días por mes en los que se superan los límites establecidos por la legislación en el caso del plomo (figura 4), arsénico (figura 5) y cadmio (figura 6) es continua y no se observa ninguna tendencia. En el caso del níquel (figura 7), el valor límite no suele ser superado, solo se observan algunas superaciones durante los meses de mayo a agosto.


Figura 4 Número de superaciones del valor guía de plomo en PM10 (0,5 µg/m³) por mes

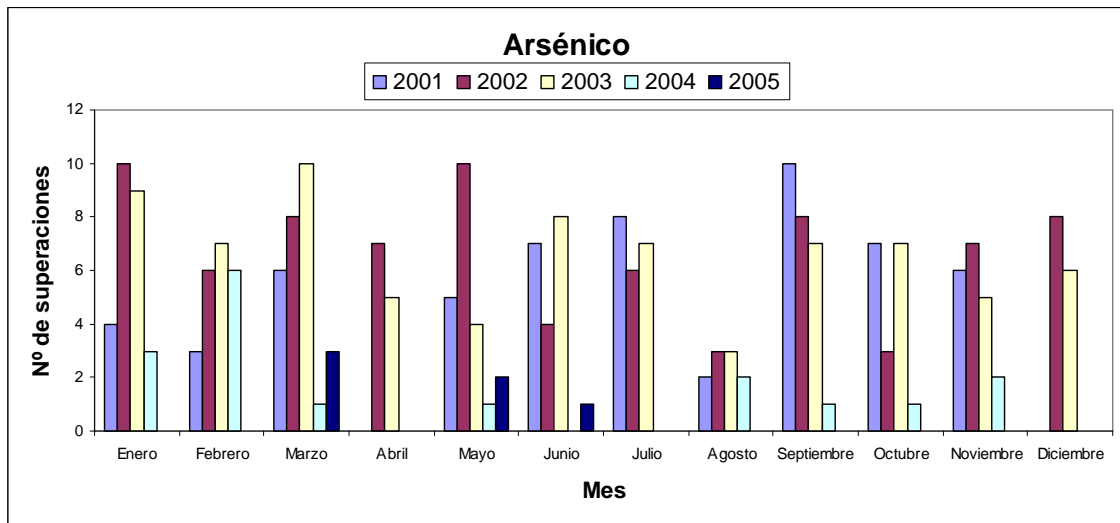


Figura 5 Número de superaciones del valor guía de arsénico en PM10 (6ng/m³) por mes

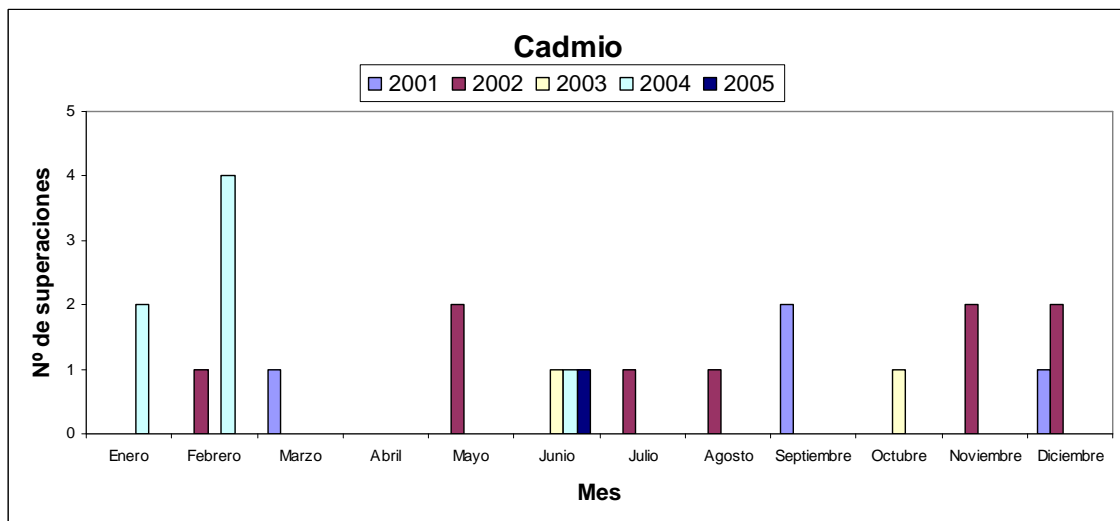


Figura 6 Número de superaciones del valor guía de cadmio en PM10 (5ng/m³) por mes

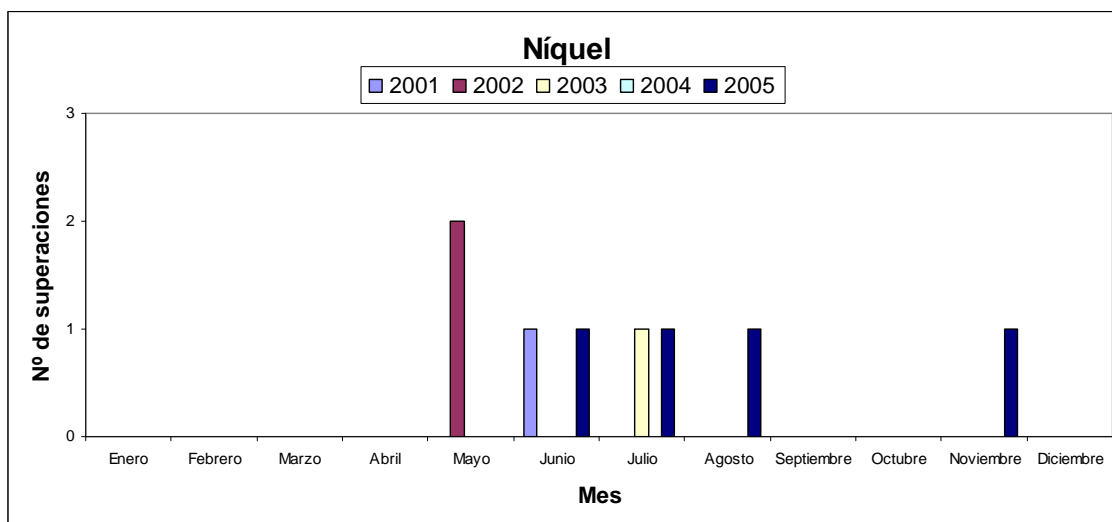


Figura 7 Número de superaciones del valor guía de níquel en PM10 (20ng/m³) por mes

Índice de calidad según As, Cd, Ni y Pb en PM10

En la tabla 6 se presenta el Índice de calidad del aire Índice de calidad según As, Cd, Ni y Pb en PM10 de acuerdo a la legislación. Los porcentajes de los días de cada tipo según este criterio se pueden observar en las figuras de la 8 a la 11.

Tabla 6 Criterio Índice de Calidad Diario según As, Cd, Ni y Pb in PM10

As ng/m ³	Cd ng/m ³	Ni ng/m ³	Pb µg/m ³	Calidad	Contaminación	Color
0-2	0-1	0-5	0,0-0,1	Excelente	Muy Baja	Blue
2-6	1-5	5-20	0,1-0,5	Buena	Baja	Green
6-10	5-10	20-35	0,5-0,9	Mejorable	Elevada	Yellow
>10	>10	>35	>0,9	Deficiente	Muy elevada	Red

En el caso del plomo (figura 5) los colores que predominan son el verde y el azul correspondiente a una baja contaminación por este elemento durante los cinco años de estudio. Aún así, hay que destacar que durante los años 2001, 2002 y 2003 aparece un pequeño porcentaje de los colores amarillo y rojo correspondiente a una calidad del aire deficiente. Durante 2004 y 2005 se evidencia una mejora.

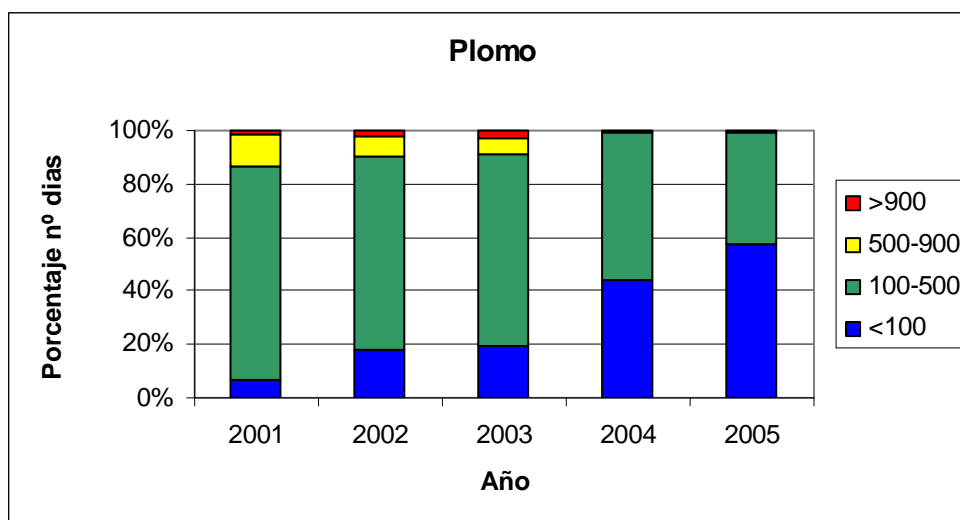


Figura 8. Porcentajes nº de días en cada rango de Pb en PM10.

Durante los años 2001, 2002 y 2003 los colores predominantes en el caso del arsénico son el amarillo y el rojo, la contaminación por este elemento es muy elevada (figura 9). Hay un cambio hacia los colores verde y azul durante los años 2004 y 2005, se ha ido mejorando la calidad del aire según este contaminante a lo largo de los cinco años de estudio como ya se ha explicado anteriormente. Llegando al 2004 y el 2005 donde predominan los colores verde y azul correspondientes a una baja contaminación y una buena calidad del aire.

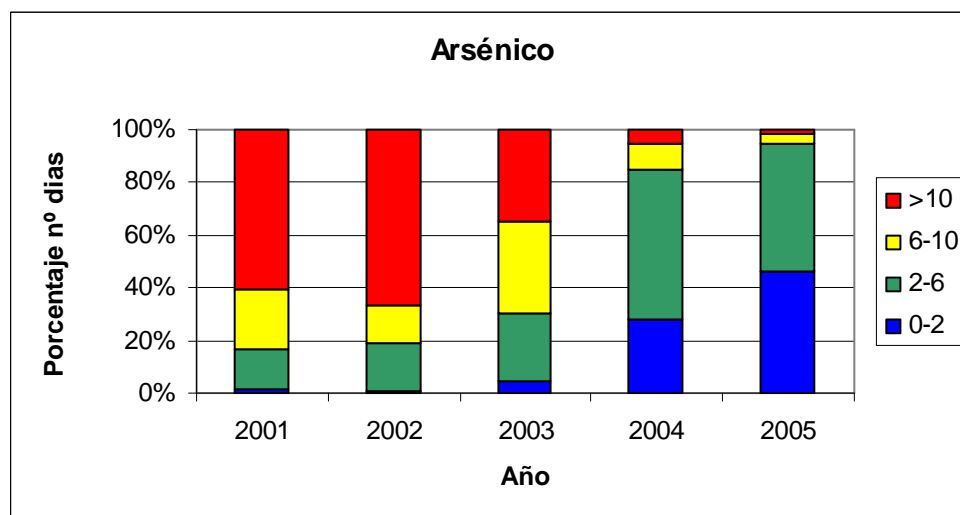


Figura 9. Porcentajes nº de días en cada rango de As en PM10.

En el caso del cadmio (figura 10) y del níquel (figura 11), no se observan, en gran medida, los colores amarillo y rojo en sus gráficos, por lo que la calidad del aire es buena según estos dos contaminantes durante los cinco años de estudio.

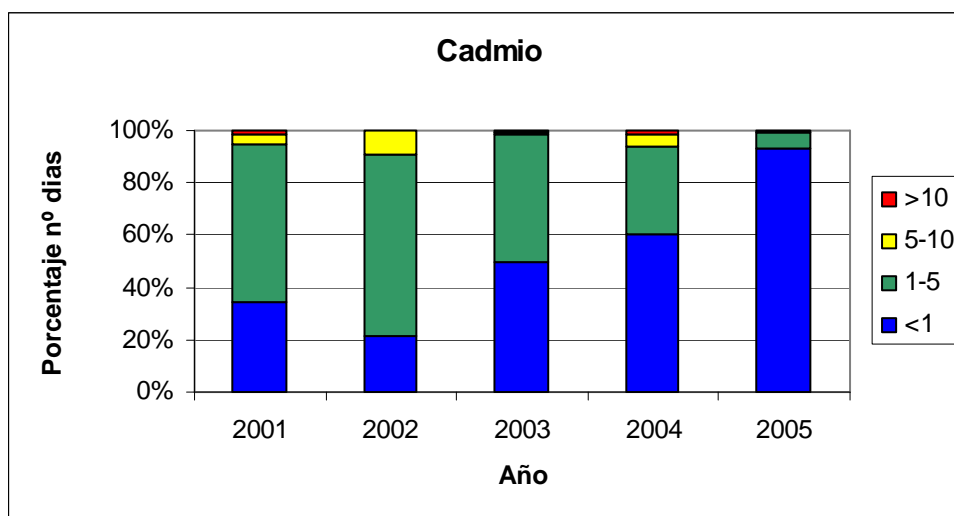


Figura 10 Porcentajes nº de días en cada rango de Cd en PM10.

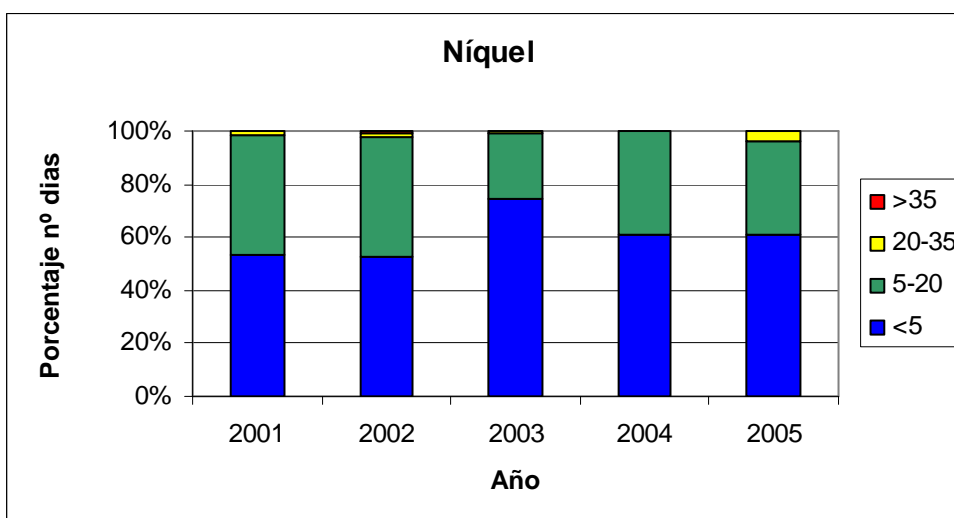


Figura 11 Porcentajes nº de días en cada rango de Ni en PM10.

Plan de Saneamiento Atmosférico

A la vista de los resultados obtenidos, se extrae que es necesario la implantación de un plan de saneamiento atmosférico orientado a mejorar la calidad del aire en esta área de control, con el fin de promover el desarrollo sostenible que garantice un futuro con unos parámetros de calidad dentro de los límites normativos, y que asegure el bienestar de la población y preserve los ecosistemas naturales y los bienes materiales.

El origen de los contaminantes en el área de estudio, como se ha comentado en la introducción, son de dos tipos naturales y antropogénicos. Las contribuciones de fuentes naturales pueden ser evaluadas pero no controladas, mientras que las de origen antropogénico pueden ser controladas y reducidas mediante un Plan de saneamiento de la calidad del aire. Las actuaciones concretas en los distintos niveles de intervención afectan a los diferentes focos emisores y son específicas de cada contaminante. Pueden ser de carácter general o específico de cada subgrupo de focos emisores. En el área de estudio los principales contaminantes son el tráfico rodado y las industrias del sector cerámico basado en el tratamiento y elaboración de productos cerámicos a partir de materias primas minerales no metálicas. Consecuentemente este hecho condiciona las medidas a adoptar, estructurándolas en función de estos dos focos principales de emisión.

Medidas generales:

Estas medidas van dirigidas a toda la población en general y tienen como principal objetivo concienciar a la ciudadanía sobre la problemática de la calidad del aire. De todas las numerosas medidas con este carácter cabe destacar:

- Campañas de concienciación y sensibilización ciudadana.
- Informar a la población de las ventajas del transporte público y los riesgos y costes medioambientales del vehículo privado.
- Informar de las emisiones de los contaminantes y de los riesgos que suponen para la salud.
- Informar a la población del uso de productos limpios como el uso de pinturas en fase acuosa frente a pinturas en fase disolvente.
- Promoción de uso de energías renovables (sistemas de agua caliente, calefacción basada en energía solar).
- Apoyo económico en la instalación de aislamiento térmico para reducir las pérdidas de calor en viviendas y edificios públicos.
- Generación y mantenimiento de grandes masas arbóreas que ejerzan un efecto sumidero de gases que producen efecto invernadero. Además orientadas adecuadamente respecto a la población en la dirección de los vientos diurnos dominantes.
- Gestionar con los ministerios la promoción de ayudas y subvenciones que involucren todos los sectores de la población (ciudadanía, entidades públicas locales y privadas).

Medidas correctoras en el tráfico rodado:

A la hora de incorporar medidas que modifiquen sustancialmente al tráfico en áreas contaminadas, hay que analizar previamente con detalle los efectos inducidos en otras zonas ya que se puede desplazar el problema a otras zonas causando situaciones de mayor gravedad que la situación inicial. Las medidas propuestas son:

De carácter general:

- Restringir la utilización del vehículo privado y utilización de servicios públicos.
- Restringir la utilización del vehículo privado e incentivar la utilización de servicios públicos.
- Limitar el número de vehículos en tránsito por el área.
- Recomendaciones de inicio de viajes en determinadas horas.
- Recomendaciones o imposición de un número mínimo de viajeros por vehículo.
- Medidas tendentes a la reducción en un 50% del número de vehículos privados (matrículas pares - impares, etc.).
- Modificación de horarios de oficina o de la actividad laboral.
- Informar respecto a la situación atmosférica y medidas adoptadas que afecten a la movilidad ciudadana.

De carácter específico:

- Control de las emisiones de vehículos y actuación sobre los especialmente contaminantes.
- Establecimiento de convenios y acuerdos con empresas de transporte de mercancías.
- Establecimiento de convenios y acuerdos con empresas de transporte público y empresas concesionarias de aparcamientos.
- Inmovilización y retirada de vehículos.
- Control estricto de prohibiciones de estacionamiento y ciertos casos de indisciplina vial.
- Prohibición de estacionamiento en zonas no autorizadas.
- Limitación de plazas de aparcamiento.
- Limitación o incremento de velocidades de plazas de aparcamiento.
- Limitación o incremento de velocidad de determinados viales.
- Restricción a ciertos tipos de vehículos.
- Fomentar la inspección técnica de vehículos (ITV) de carácter medioambiental.

De carácter territorial:

- Desviación tipológica de vehículos para no acceder a ciertas zonas especialmente contaminadas.
- Aplicación de planes semafóricos específicos para modificar el acceso y la salida de vehículos de ciertas zonas contaminadas.
- Redistribución de líneas de transporte público.
- Subvención de servicios públicos de transporte fomentando su uso.
- Reducción de la capacidad de algunos cruces viales.
- Aumentar las zonas peatonales y fomentar la marcha a pie por el interior de las ciudades.

Medidas correctoras en la industria:

Las medidas correctoras propuestas en este punto son de dos tipos, unas de carácter general a todo el sector industrial, y otras de carácter específico al sector cerámico que es el potencialmente más contaminante en el área de estudio.

De carácter general:

- Limitación en la utilización de ciertos combustibles, eliminación de combustibles más contaminantes.
- Promover las energías renovables.
- Modificación de la actividad de ciertos procesos de producción buscando la viabilidad de aquellos que deriven en procesos más limpios.
- Adaptación de horarios y actividad laboral en función de los procesos de producción potencialmente más contaminantes.
- Informar sobre la situación atmosféricas y medidas correctoras a tomar que afecten a cada sector.
- Establecer protocolos y convenios con los sectores industriales con focos potencialmente contaminantes, para que adopten las medidas correctoras pertinentes en cada caso.
- Apoyo o beneficios fiscales que incentiven las mejoras en instalaciones industriales, con el fin de reducir las emisiones.
- Introducción de instrumentos fiscales que graven tanto la contaminación producida por las empresas como el uso intensivo de la energía, con un sistema que revierta en la mejora de la eficacia ambiental y energética.
- Regular la concentración territorial de actividades potencialmente contaminantes, teniendo en cuenta la capacidad de acogida de polígonos industriales. Favorecer el crecimiento de las zonas industriales en dirección contraria al crecimiento del área urbana. Así se aconseja un crecimiento del área industrial de Vila-real hacia el W respecto al núcleo de población.

De carácter específico:

- *Medidas correctoras en relación con la extracción, transporte, carga, descarga y almacenamiento de materias primas minerales no metálicas.*

Se ha considerado agrupar en este apartado las actividades descritas en el encabezado dado que todas ellas se caracterizan por ser operaciones desarrolladas en exteriores y producir emisiones difusas de polvo a temperatura ambiente. Las medidas propuestas son:

- Limitación, modificación y/o alternancia de horarios de carga y descarga en toda el área.
- Limitaciones, modificación y/o alternancia de horarios en el reparto y transporte de mercancías.
- Riego de las materias primas arcillosas en los camiones cuba donde son transportadas, o de cualquier material granular (materiales de construcción, gravas, arenas, otras materias primas arcillosas).
- Limpiar ruedas de camiones y bajos de los camiones una vez han finalizado las operaciones de carga y descarga de las materias primas.
- A fin de evitar emisiones de polvo o partículas a la atmósfera a partir de pérdidas durante el transporte realizar, controles e inspecciones de un estado adecuado de las sacas de transporte de materias primas o cualquier material granular y de las

cubas de los camiones, incluidos los toldos o cualquier superficie encargada de cubrir los materiales transportados.

- Riego de las eras de las arcillas almacenadas al aire libre tanto de las atomizadoras como de las empresas de pavimento y revestimiento sobre todo durante las horas de radiación diurna de 8:00 a 19:00 de la tarde cuando se producen los vientos de mayor intensidad.
- Humectar las zonas de tránsito de los acopios de material al aire libre.
- Limitar la altura de los acopios con el fin de poder controlar de una manera más fácil las emisiones de polvo.
- Almacenar las materias primas pulverulentas (mayoritariamente arcillas) en espacios cerrados o semicerrados (graneros).
- Creación de vallas de vegetación arbórea al aire libre en los lugares de trasiego materias primas (eras de las atomizadoras como ejemplo), con la orientación adecuada en función de las direcciones de viento predominantes de la localidad. En general la dirección de viento con mayor concurrencia durante el ciclo diurno de radiación de 7:00 a 18:00 es de S.E., con lo cual esta será la orientación más idónea para la colocación de las vallas de protección.
- Asfaltar caminos rurales o de acceso a cualquier tipo de industria, entradas de las empresas, aparcamientos en los polígonos industriales, o cualquier zona donde se produce un alto trasiego de vehículos en especial de transporte pesado tanto de materias primas cerámicas como de productos ya elaborados.
- Favorecer y promover cualquier tipo de traslado y transporte de material en sistemas cerrados. (Ej. sistemas de transporte neumático en las empresas de fritas y esmaltes cerámicos).

- *Medidas correctoras en los procesos de fabricación de pavimento y revestimiento cerámico, y de fritas, esmaltes y colores cerámicos*

Estas medidas correctoras son las que se deben aplicar a aquellos procesos industriales característicos del área, llevados a cabo en interiores y que suponen un proceso de tratamiento o transformación de los materiales originales. Los contaminantes vertidos a la atmósfera generalmente se emiten por chimenea, emisiones de contaminantes a alta temperatura. Entrarían a formar parte del grupo las emisiones producidas durante los procesos de preparación de materias primas (molienda y atomización), de conformado de la pieza, de secado, de preparación y aplicación de esmaltes de cocción de pavimento y revestimiento, y la fusión de fritas y esmaltes cerámicos. Las medidas propuestas son:

- Utilización de sistemas neumáticos para el transporte de las materias primas en los diferentes procesos que lo requieran.
- Instalación de tomas de aspiración en aquellos puntos de los diferentes procesos donde se puedan generar emisiones de polvo al ambiente.
- Mantener limpio el suelo de la planta para evitar el levantamiento de polvo ambiental.

- Asegurar, en la etapa de secado de la pieza, un buen cepillado de la misma con el fin de evitar el arrastre y posterior emisión de partículas por chimenea.
- Asegurar una buena aspiración de las piezas a la entrada del horno con el fin de reducir las partículas vertidas por chimenea.
- Depuración de los gases a la salida de chimenea.
- Revisión de los sistemas de depuración de gases a la salida de cada chimenea. Y en caso necesario actualizarlos aplicando la mejor técnica disponible en cada caso a fin del cumplimiento de los límites establecidos por la legislación en materia de emisiones.
- Medidas en continuo de los niveles de emisión de los diferentes contaminantes vertidos a la atmósfera en cada foco.
- Favorecer y fomentar el uso de combustibles limpios y materia primas exentas de compuestos tóxicos.
- Promover la implantación de Sistemas de Gestión Medioambiental destinados a la mejora de la calidad del aire por medio de subvenciones específicas en este ámbito.

Conclusiones

El reto de reducir la contaminación atmosférica y mantener un medioambiente sostenible es inmenso. El Parlamento Europeo, y con él España, ha establecido la necesidad de reducir esta contaminación a niveles mínimos los cuales no perjudiquen la salud humana, con particular atención al sector más sensible, y al medio ambiente en general. Esto se puede llevar a cabo mediante el control y la evaluación de la calidad del aire ambiente y de las emisiones de los contaminantes, así como proporcionando la información a la población. Considerando esta necesidad, en el trabajo que se ha expuesto se analizan el origen de los contaminantes en el área de estudio y los posibles métodos de control de los mismo.

El área de estudio está ubicada en la provincia de Castellón. Esta provincia es una zona estratégica para el control de la calidad del aire dentro de la Unión Europea. Aproximadamente el 80% de la fabricación europea de azulejos y fritas (materia prima de éstos) se concentra en dos áreas formando el que se nombra “clúster cerámico”. Una zona está en Módena (Italia) y la otra en Castellón. En este tipo de áreas hay muchos contaminantes provenientes de la industria que dificultan que se cumplan los límites establecidos por la Unión Europea por lo que es necesario el control de la calidad del aire en las mismas.

En este trabajo se ha realizado una evaluación de la calidad del aire según el contaminante PM10, y su contenido en As, Cd, Ni y Pb, en un área fuertemente industrializada de acuerdo a la legislación de la Unión Europea. La variación estacional del número de días en los cuales se superan los valores límites de los diferentes contaminantes han sido evaluadas y las diferentes fuentes de emisión se han identificado.

Se han establecido índices diarios de calidad del aire según cada contaminante estudiado que tienen como base poder establecer un criterio que sirva como herramienta útil para comprender de una manera más fácil y clara la calidad del aire que se respira en el área de control. Además, también sirven como un método directo para que la población sepa si los niveles de concentración de los contaminantes son perjudiciales o no para su salud.

Se propone un Plan de Saneamiento Atmosférico con el fin de mejorar la contaminación en el área de estudio. Dentro de este Plan se han establecido medidas correctoras de carácter general y específico para las principales fuentes de contaminación.

La metodología que se ha llevado a cabo en este trabajo es una herramienta útil para desarrollar futuros Planes de calidad del aire en otras zonas fuertemente industrializadas.

Agradecimientos

El proyecto de investigación que ha dado lugar a este trabajo ha sido financiado por la Concejalía de Medio Ambiente del Excmo. Ayuntamiento de Vila-real. Además, los autores quieren dar las gracias de los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universidad Jaume I de Castellón por su colaboración.

Bibliografía

Alastuey A., Mantilla E.; Querol X., Rodríguez S., 2000. Study and evaluation of atmospheric pollution in Spain necessary measures arising from the EC Directive on PM10 and PM2.5 particles in the Ceramic industry. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 39(1),135-148.

Álvarez C., Jordán M.M., Mateu J., Sanfeliu T., 2004. Contaminación atmosférica: modelización y caracterización mineralógica en el área industrial de Castellón. Ed. Diputación de Castellón. *Col·lecció Universitària de Ciències*.

Bergametti G., Dutot A.L., Buat-Menard P., Losno P., Remoudaki E., 1989. Seasonal variability of the elemental composition of the atmospheric aerosol particles over the Northwestern Mediterranean. *Tellus*. 41B, 353-361.

Bernardoni V., Vecchi R., Valli G., Piazzalunga A., Fermo P., 2011. PM10 sources apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data. *The Science of the Total Environment*. 409:4788-4795.

Boix A., Company V., Jordán M.M., Sanfeliu T., 1995. Vectorial model to study the local breeze regime and its relationship with SO₂ and particle matter concentrations in the urban area of Castellón, Spain. *The Science of the Total Environment* 172:1-15.

Boix A., Jordán M.M., Querol X., Sanfeliu T., 2001. Characterization of total suspended particles around a power station in an urban coastal area in eastern Spain. *Environmental Geology* 40, 891-896.

Canter L.W. 1998. "Manual de evaluación del impacto ambiental: técnicas para la elaboración de estudios de impacto". Ed. McGraw-Hill Interamericana de España S.A.U.

Chang S.C., Lee C.T., 2008. Evaluation of the temporal variations of air quality in Taipei City, Taiwan, from 1994 to 2003. *Journal of Environmental Management*. 86, 627-635.

EN 12341:1999 Air quality: Determination of the PM₁₀ fraction of the suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.

European Council Directive 1999/30/EC of 22th April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal of the European Union* L163, 26th September, 1999. 41-60.

European Council Directive 2004/107/EC of 15th December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Union* L 23, 26th January, 2005, 3-16.

European Council Directive 2008/50/EC of 21st May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Union* L152, 11th June, 2008, 1-44.

Foster, W.M., 1999. Deposition and clearance of inhaled particles. In: *Air pollution and Health*. Eds. Holgate S.T.; Samet J.M.; Koren H.S.; Maynard R.L. Ed. Academic Press. San Diego USA 295-324.

Ghio A.J., Samet J.M. (1999) "Metals and air pollution particles". En: *Air pollution and health*. Eds. Holgate S.T.; Samet J.M.; Koren H.S.; Maynard R.L. Ed. Academic Press. pp.634-651

Gómez, E.T., Sanfeliu, T., Jordán, M.M., Rius, J., 2005. Evolution, sources and distribution of mineral particles and amorphous phase of atmospheric aerosol in an industrial and Mediterranean coastal area. *Water, air, and soil pollution* 167, 311-330.

Jordán M.M, Álvarez C., Sanfeliu T., 2006. Spherical particles as tracers of atmospheric ceramic industry *Environmental Geology* 51, 447-453.

Jordán M.M., Martín-Martín J:D, Sanfeliu T, Gómez-Gras D, De la Fuente C., 2009. "Mineralogy and firing transformations of Permo-Triassic clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science* 44, 173-177

Kantarci, M.D. and Karaöz, O., 2001. Air pollution effects on forests in Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin* 10 (3), 323-328.

Kappos, A.D., Bruckman, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höpfe, P., Koch, E., Kreyling, W.G., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schulz-klemp, V., Thiel, W.R., Wichman, H.E., 2004. Health effects of particles in ambient air. *International Journal of hygiene and environmental health* 207,399-407.

Kelessis, A.G.,2001. Eleven years of primary air-pollutnat observation in the city of Thessalonki, Greece. *Fresenius Environmental Bulletin* 10 (7), 624-628.

Kubilay, N. and Saydam, A.C., 1995. Trace elements in atmospheric particulate over the eastern Mediterranean; concentrations, sources and temporal variability. *Atmospheric Environment* 29, 1352-1310.

Le Tertre, A., Schwart, J., Touloumi, G., 2005. Empirical bayes and adjusted estimates approach to estimating the relation of mortality to exposure of PM10. *Risk analysis* 25(3), 711-718.

Li J., Guttikunda, S.K., Carmichael G.R., Streets D.G., Chang Y.S., Fung V., 2004. Quantifying the human health benefits of curbing air pollution in Shanghai. *Journal of Environmental Management*. 70, 49-62.

López J.M., Callén M.S., Murillo R., García T., Navarro M.V., De la Cruz M.T., Mastral M.V. 2005. Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99:58-67.

Marcazzan G.M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R., 2001. Characterization of PM2.5 and PM10 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35, 4639-4650.

Martín M.; Plazas J.; Andrés M.D., Bezares J.C. Millán M.M., 1991. Comparative study of seasonal air pollutant behaviour in a Mediterranean coastal site: Castellón (Spain)" *Atmospheric Environment* 25A, 1523-1535.

Mazzei F., D'Alessandro A., Lucarelli F., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *The Science of the Total Environment* 401:81-89.

McMichael, A.J., Woodruff, R.E., Hales, S., 2006. Climate change and human health; present and future risk. *Lancet* 367, 859-869.

Millán M.M.; Artiñano B.; Alonso L.; Navazo M.; Castro M., 2001, The effect of meso-scale flows on regional and long-range atmospheric transport in the western Mediterranean area" *Atmospheric Environment* 25A(5/6), 946-963

Minguillón M.C., Querol X., Alastuey A., Monfort E., Mantilla E., Sanz M.J., Sanz F., Roig A., Renal A., Felis C., Miró J.V., Artiñano B., 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.

Miguillón M.C., Monfort E., Querol X., Alastuey A., Celades I., Miró J.B., 2009. Effect of ceramic industrial particulate emission control on key components of ambient PM10. *Journal of Environmental Management* 90, 2558-2567.

Monn Ch.; Braenli O.; Schaeppi G.; Schindler Ch.; Ackermann-Liebrich U.; Leuenberger Ph. and Sapaldian team, 1995. Particulate matter <10 µm (PM10) and total suspended particulate (TPS) in urban rural and alpine air in Switzerland. *Atmospheric Environment* 29, 2565-2573.

Neuberger, M., Schimek, M.G., Horak, F. Jr., Moshhammer, H., Kundi, M., Frischer, T., Gomiscek, B., Puxbaum, H., Hauch, H., 2004. Acute effects of particulate matter on respiratory diseases, symptoms and functions: epidemiological results of the Australian Project on health effects of particulate matter (AUPHEP). *Atmospheric Environment* 38, 3971-3981.

Pacyna J.M.; Semb A.; Hanssen J.E. 1984. Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus* 36B:163-178.

Pacyna J.M. 1998. Sources inventories for atmospheric trace metals. In: *Atmospheric particles. IUPAC Series on analytical and physical chemistry of environmental systems*. Eds. Harrison R.M.; Van Grieken R.E. Ed. J. Wiley & sons Vol.5:385-424.

Pallarés S., Vicente A.B., Jordán M.M., Sanfeliu T. 2007 Study of the Levels of Concentration of As, Cd and Ni in a Ceramic Cluster. *Water, Air and Soli Pollution* 180:51-64.

Parekh P.P., Khwaja H.A., Khan A.R., Naqvi R.R. 2002. Lead content of petrol and diesel and its assessment in an urban environment. *Environmental Monitoring and Assessment* 74:255-262.

Pérez, C., Nickovic, S., Baldasano, J.M., Sicard, M., Rocadenbosch, R., 2006. A long Saharan dust event over the western Mediterranean: Lidar sun photometer observations, and regional dust modeling. *Journal of Geophysical Research* Vol. 111, D15214 doi: 10.1029/2055JD006579.

Pogosyan K.H.P., 1965. *The air envelope of the earth*. Published by The Israel program for scientific translations. Jerusalem

Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F., 2000. Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by spill of heavy metal mining wastes in the Doñana area Southwest, Spain. *Atmospheric Environment* 34, 239-253.

Querol X.; Alastuey A.; Rosa J.; Sánchez-De-La-Campa A.; Plana F.; Ruir C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particles in an industrialised urban site in Southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.

Querol X., Alastuey A., Moreno T, Viana M.M., Castillo S., Pey J., Rodríguez S, Artiñano B, Salvador P., Sánchez M, Garcia Dos Santos S., M.D. Herce Garraletac, R. Fernandez-Patienc, S. Moreno-Graud, L. Negrald, M.C. Minguillón, E. Monfort, M.J. Sanz, R. Palomo-Marín, E. Pinilla-Gil, E. Cuevas, J. de la Rosa, A. Sáchez de la Campa. 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment* 42,3964-3979.

Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagaou, O. 2001. Saharan dust contribution to PM10 and TPS levels in southern and eastern Spain. *Atmospheric Environment* 32, 2433-2447.

Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, Mantilla E., 2002. Origin of high summer PM10 and PST concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3101-3112.

Sanfeliu T., Jordán M.M., Gómez E.T., Álvarez C., Montero M.A., 2002. Distribution of the atmospheric emissions of Spanish ceramics industries. *Environmental Geology* 41, 601-607.

Sanfeliu T., Jordán M.M., 2009. Geological and environmental management of ceramic clay quarries: a review. *Environmental Geology* 57, 1613–1618.

Shah M.H., Jaffar M., Khalique A., Tariq S.R., Manzoor S. 2006. Spatial variations in selected metal contents and particle size distribution in an urban and rural atmosphere of Islamabad, Pakistan. *Journal of Environmental Management* 78, 128-137.

Sivakumar, M.V.K., 2007. Interactions between climate and desertification. *Agricultural and forest Meteorology* 42(2-4), 143-155.

Vicente A.B., Jordan M.M., Pallarés S., Sanfeliu T., 2007. PM10 and Pb evolution in an industrial area of the Mediterranean basin. *Environmental Geology* 51, 1413-1424.

Vicente A.B., Sanfeliu T., Jordan M.M., 2011. Comparison between industrial-urban and rural particle stations in a ceramic cluster (NE, Spain). *Water, Air and Soil Pollution* 215, 83-96.

Wallace J., Corr D., Kanaroglou P., 2010. Topographic and spatial impacts of temperature inversions on air quality using mobile air pollution surveys. *Science of The Total Environment* 408, 5086-5096.

Wilson, J.G., Kingham, S., Earce J., Sturman, A.P., 2005. A review of intraurban variation in particulate air pollution: Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39, 6444-6462.