

# Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España: necesidades derivadas de la propuesta de la directiva del consejo relativa a partículas $PM_{10}$ y $PM_{2.5}$ e implicaciones en la industria cerámica

A. ALASTUEY<sup>1</sup>, E. MANTILLA<sup>2</sup>, X. QUEROL<sup>1</sup>, Y S. RODRIGUEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", CSIC, 08028 Barcelona.

<sup>2</sup>Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, CEAM, 46980 Paterna (Valencia).

La Directiva de la comisión Europea, 1999/30/CE, aprobada el 22 de Abril de 1999, referida a partículas atmosféricas en suspensión, establece una normativa más estricta que la vigente. Esta normativa propone el control de las partículas inferiores a  $10\ \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ , partículas torácicas) basándose en criterios de impacto en la salud. Según esta directiva no se podrán superar medias diarias anuales de  $40\ \mu\text{g}PM_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  en el 2005 y de  $20\ \mu\text{g}PM_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  en el 2010. La directiva contempla la revisión de los límites normativos y de los parámetros de control en el 2003, pudiendo variar estos en el caso de que los Estados miembros demuestren que los rebasamientos de los nuevos límites normativos se deban a causas naturales. Estas superaciones por causas naturales son más frecuentes en los países del área Mediterránea debido a la resuspensión de partículas naturales y la mayor frecuencia de intrusiones de masas de aire del Sahara. El presente trabajo presenta los resultados preliminares de dos proyectos de investigación, desarrollados en el territorio español, cuyos objetivos principales son: 1) establecer los criterios para la discriminación de aportes naturales/ antropogénicos de  $PM_{10}$ ; 2) identificar cuando las superaciones de los límites de  $PM_{10}$  se superan por causas naturales y 3) determinar la conveniencia de medir  $PM_{2.5}$  o  $PM_{10}$  para evitar la interferencia de aerosoles naturales en el  $PM_{10}$ . En este trabajo se van a resaltar los resultados obtenidos en el área de Castelló, debido a la gran industria cerámica presente en esta zona, con objeto de estudiar el posible impacto de la nueva Directiva europea en la industria cerámica.

*Palabras clave:* Partículas atmosféricas,  $PM_{10}$ , normativa Europea, emisiones industria cerámica.

## Study and evaluation of atmospheric pollution in Spain: necessary measures arising from the EC Directive on $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ particles in the Ceramic industry

The European Commission Directive, 1999/30/EC, approved on the 22<sup>nd</sup> of April 1999, on atmospheric particles establishes a standard that is more stringent than the current one. This Directive proposes the monitoring of particles lower than  $10\ \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ , thoracic particles) based on health impact criteria. The proposed EC limits are  $40\ \mu\text{g}PM_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $20\ \mu\text{g}PM_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  as annual means in 2005 and 2010, respectively. In accordance with the European Commission (EC), the future  $PM_{10}$  limits will be revised in 2003 if the European States can demonstrate that the exceedances of the new limits are attributed to natural inputs. The exceedances due to natural inputs are more frequent in Mediterranean countries due to the re-suspension of natural soil particles and to the higher frequency of Saharan air mass intrusions. This study summarises the preliminary results obtained from two research projects in Spain focused on: 1) establishing the criteria for the discrimination of natural/ anthropogenic inputs of  $PM_{10}$ ; 2) identifying the events when the proposed limits are exceeded by natural inputs and 3) determining the most suitable monitoring parameter,  $PM_{10}$  or  $PM_{2.5}$ , in order to avoid natural interference. Given the importance of the ceramic industry in Castelló, special attention will be placed on the preliminary results obtained this area.

*Key words:* atmospheric particles,  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$ , European Directive, ceramic industry, emissions.

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Efectos del material particulado atmosférico

El estudio y control de la contaminación por material particulado atmosférico ha tomado mucho interés en los últimos años debido a su potencial impacto en el medio ambiente y en la salud. Estudios epidemiológicos recientes han demostrado que existe una clara asociación estadística entre concentración de partículas atmosféricas y mortalidad y hospitalizaciones por enfermedades pulmonares y cardíacas (1-4). Estos estudios han

### 1. INTRODUCTION

#### 1.1. Effects of the atmospheric particulate matter

In recent years the study and evaluation of the atmospheric particulate pollution has attained increasing importance given the potential impact on the environment and human health. Recent epidemiological studies have pointed out a clear statistical association between levels of atmospheric particles and mortality and hospitalisations due to pulmonary and cardiac illness (1-4). These studies have demonstrated that the correla-

demostrado que la correlación es mayor si se considera la fracción inferior a  $2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ), correspondiente a las partículas alveolares, (3, 5, 6), y que depende de la composición química de los aerosoles. A pesar de los claros efectos tóxicos del material particulado atmosférico en la salud, todavía no se ha identificado el mecanismo que da lugar a este incremento de la tasa de mortalidad y de enfermedades pulmonares y cardíacas (7, 8).

Por estos motivos, determinadas organizaciones internacionales y gubernamentales (Organización Mundial de la Salud, OMS; EEUU-Environment Protection Agency, EPA; UK-Department of Environment Regions and Transport, DERT), están potenciando el estudio y caracterización del material particulado atmosférico con el fin de identificar las características físico-químicas de las partículas atmosféricas y los procesos responsables de este grave impacto en la salud.

## 1.2. Características del material particulado atmosférico

Aunque el material particulado atmosférico se suele considerar como un contaminante único, hay que tener en cuenta que engloba una gran variedad de compuestos que varían ampliamente tanto en sus características físico químicas, como en su origen y vías de formación, y por tanto en sus efectos en la salud y en el medio ambiente.

Tradicionalmente, el material particulado atmosférico se ha clasificado en función de su granulometría en partículas finas (inferiores a  $2.5 \mu\text{m}$ ) y gruesas (superiores a  $2.5 \mu\text{m}$ ). Basándose en su origen, las partículas se clasifican en naturales y antropogénicas, mientras que respecto a los mecanismos de formación las partículas se clasifican en primarias y secundarias. Primarias son las partículas emitidas directamente a la atmósfera por focos de emisión naturales o antropogénicos concretos. Partículas secundarias son aquellas generadas a partir de un precursor gaseoso mediante procesos químicos o por reacciones en fase líquida.

Las partículas gruesas son generalmente partículas primarias y se forman, básicamente, por disgregación de partículas de mayor tamaño por procesos de rotura, molturación y abrasión, y por procesos de evaporación. Entre las fuentes de partículas gruesas destacan los aportes por resuspensión de la materia mineral del suelo, aportes naturales procedentes de transporte a larga distancia, la resuspensión y manipulación de materias primas y residuos industriales, las emisiones de la industria cerámica y cementera y la minería, la evaporación de aerosoles marinos, y las partículas biológicas, como fragmentos de plantas y animales, el polen y las esporas. Ejemplos de partículas gruesas secundarias son las generadas por reacción de gases ácidos ( $\text{SO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ ) con carbonatos o con  $\text{NaCl}$ , que dan lugar a sulfatos y nitratos secundarios.

Las partículas finas se forman a partir de material de combustión que se volatiliza y condensa dando lugar a partículas primarias, o a partir de gases que reaccionan en la atmósfera generando partículas secundarias. Las partículas finas secundarias se forman por procesos de nucleación de especies gaseosas, por condensación, coagulación o por reacciones en fase líquida. Las partículas finas están compuestas fundamentalmente por sulfatos y nitratos, amonio, carbono elemental, compuestos orgánicos y metales. La magnitud de emisiones antropogénica de aerosoles secundarios finos es mucho mayor al de las primarias, dado las altas velocidades y tasas de conversión gas a partícula que presentan los contaminantes gaseosos mayoritarios (9) y las altas eficacias de los sistemas de retención de partículas primarias actuales.

tion is higher if the fraction lower than  $2.5 \mu\text{m}$  is considered ( $\text{PM}_{2.5}$ ), which corresponds to the alveolar particles (3, 5, 6), and that this correlation depends on the chemical composition of the aerosols. Despite these toxic effects, the mechanisms which account for the mortality risk remain unclear (7, 8).

Given the aforementioned negative effects of particles, a number of international and governmental organisations (World Health Organisation, WHO; EEUU-Environment Protection Agency, EPA; UK-Department of Environment Regions and Transport, DERT) have prompted the study and characterisation of the atmospheric particulate matter in order to identify the physico-chemical properties of the atmospheric particles and the processes responsible for the negative health impact.

## 1.2. Characteristics of the atmospheric particulate matter

Although the atmospheric particulate matter has been traditionally regarded as a single pollutant, it must be borne in mind that it is, in fact, a complex pollutant comprising a number of compounds with different physico-chemical characteristics, sources and formation mechanisms and, therefore, with different impact ratios on human health and environment.

The atmospheric particulate matter has usually been classified in terms of its grain size distribution as fine ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) and coarse particles ( $> 2.5 \mu\text{m}$ ). The particles can be classified as natural or anthropogenic, depending on their origin, and as primary or secondary, depending on their formation mechanism. Primary particles are those particles that are emitted directly to the atmosphere by natural or anthropogenic sources. Secondary particles are those generated from a gaseous precursor by means of chemical reactions or by reactions in a liquid phase.

The coarse particles could be, in general, regarded as primary particles and are basically generated by desegregation of coarser particles, by crushing, milling or abrasion processes, or by evaporation. The most important sources of coarse particles are re-suspension of mineral matter from soil, long range transport of natural particles, manipulation and re-suspension of industrial wastes, ceramic and cement industry emissions, mining, sea spray evaporation and biogenic particles, such as plant and animal fragments, pollen and spores. Secondary coarse particles are those generated by reaction of acidic gases ( $\text{SO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ ) with carbonates or  $\text{NaCl}$ , giving rise to the formation of secondary sulphates and nitrates.

Fine particles are generated by condensation of volatile combustion material forming primary particles or by gas reaction in the atmosphere producing secondary particles. Secondary fine particles are, in general, formed by nucleation processes of gases, condensation, coagulation or by reaction in a liquid phase. Fine particles are usually formed by sulphates, nitrates, ammonium, elemental carbon, organic compounds and metals. Given the high gas-particle conversion ratio of the major gaseous pollutants (9) and the high efficiency of the particle retention systems, the emission ratio of fine secondary aerosols is higher than the emission of fine primary particles

## 1.3. Standard

The current Spanish standard on atmospheric particles (Real Decreto 1613/85, Directive 80/779/CEE) monitors the levels of total suspended particles (TSP) but does not take into

### 1.3. Normativa

La normativa actual (Real Decreto 1613/85 que aplica la Directiva 80/779/CEE) para el control de los niveles de inmisión de material particulado atmosférico, se refiere a las partículas totales en suspensión (TSP) y no tiene en cuenta la diferenciación entre tipos de aerosoles atmosféricos. Además, esta normativa presenta límites muy permisivos ( $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  como media aritmética anual y  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  como percentil 95 anual; es decir no se pueden superar esta valor más de 18 días al año). Este vacío normativo ha dado lugar recientemente a la elaboración de Directiva de la comisión Europea (1999/30/CE), que propone valores límite mucho más específicos y restrictivos. Basándose en criterios de impacto en la salud, esta normativa propone el control de las partículas torácicas ( $\text{PM}_{10}$ ) en lugar de TSP. Esta directiva se aplicará en dos fases: 1) en una primera fase, aplicable en el 2005, se establece como límite máximo una media diaria anual de  $40 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ , no pudiendo superarse  $50 \mu\text{g}\cdot\text{PM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  más de 30 días/año; 2) en la segunda fase, aplicable en el 2010, la media diaria anual se reduce a  $20 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  y no se podrán superar los  $50 \mu\text{g}\cdot\text{PM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  más de 7 días/año.

Sin embargo, en esta posición común se puso de manifiesto que los límites propuestos de  $\text{PM}_{10}$  podrían ser superados por causas naturales, especialmente en los países del área mediterránea. En estos casos, la directiva contempla que el incumplimiento de los valores límite podrá justificarse cuando se demuestre que los rebasamientos de los nuevos límites normativos se deban a causas naturales. En el año 2003 se realizará una revisión de la normativa y los Estados miembros deberán opinar sobre los niveles observados y proponer nuevos valores límite o diferentes parámetros de medida en caso de que éstos lo estimen necesario.

### 1.4. Características de los países mediterráneos

Los países del área Mediterránea tienen unas características específicas que afectan la dinámica atmosférica y a la química del suelo, que difieren claramente del Norte de Europa. Estas características específicas son: 1) alta insolación, meteorología convectiva y baja precipitación; 2) rasgos específicos de la química del suelo que influyen en el transporte y en la deposición seca y húmeda de partículas. Además, existe un gran aporte de aerosoles ricos en calcio, debido a la alta frecuencia de intrusiones de masas de aire provenientes del Sahara (10-14).

Estas peculiaridades del sur de Europa resultan en que, en muchas ocasiones, se pueden obtener concentraciones de  $\text{PM}_{10}$  superiores a los límites normativos propuestos, debido a la contribución de los aportes naturales (resuspensión de materia mineral del suelo, incendios forestales) y por aportes externos (intrusiones Saharianas y aportes de Europa del norte y central). Estudios sobre  $\text{PM}_{10}$  realizados en un área rural en el Maestrazgo (13, 14) han obtenido medias diarias anuales de  $18 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ , con 9 días al año excediendo  $40 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ . Estos estudios han demostrado, que estos altos niveles, próximos a los límites propuestos en la nueva Directiva europea, 1999/30/CE, se deben a aportes de partículas a través de procesos de transporte a larga distancia de diversos tipos (penachos de áreas industriales lejanas, intrusiones Saharianas,...). Así, el 70% de las ocasiones que se sobrepasan niveles medios diarios de  $45 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  se registran episodios de intrusiones de masas de aire africano sobre la Península Ibérica.

account the different types of atmospheric aerosols described above. Moreover, the current air quality standards are extremely permissive (annual mean of  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  as percentile 95 annual; i.e., daily values cannot exceed  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  more than 18 days per year). The European Commission has recently issued a new Directive (1999/30/EC), which proposes more stringent standard limits. Based on health impact criteria, this Directive proposes the monitoring of  $\text{PM}_{10}$  (thoracic particles) instead of TSP. This Directive will be implemented in two stages: 1) in 2005 the annual mean limit will be  $40 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ , with fewer than 30 days/year exceeding  $50 \mu\text{g}\cdot\text{PM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  as the daily mean; 2) in 2010 the annual mean limit will be  $20 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ , with fewer than 7 days/year with daily means  $> 50 \mu\text{g}\cdot\text{PM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ .

However, as has been pointed out by the European Commission, the proposed  $\text{PM}_{10}$  limits could be exceeded by natural inputs, especially in Mediterranean countries. In 2003 the proposed standard will be revised, and the State Members will be invited to express their opinions about the levels observed and propose new limit values or different monitor parameters in order to avoid natural interference in the  $\text{PM}_{10}$  levels.

### 1.4. Specific features of the Mediterranean Countries

Countries of the Mediterranean area show specific features which affect the atmospheric dynamics and the soil chemistry, and which differ markedly from the Northern Countries. These specific features are: 1) high insolation ratio, convective meteorology and low precipitation height; 2) alkaline soils with a high influence on the transport and dry and wet deposition of particles. Moreover, in these countries there is an important input of calcium-rich aerosols due to the high frequency of air mass intrusions from the Sahara (10-14).

These specific characteristics of Southern Europe give rise to frequent exceedances of the proposed  $\text{PM}_{10}$  limits owing to the contribution of natural inputs (resuspension of mineral matter from soil) and of external sources (Saharan intrusions and transport from northern and central Europe). Studies on  $\text{PM}_{10}$  conducted in the Maestrazgo, a rural area, obtained annual mean values of  $18 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$ , with 9 days per year exceeding  $50 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  (13, 14). These studies demonstrated that these high values, close to the EU 1999/30/EC limits, were due to the long range transport processes of particles from different sources (industrial plumes from more distant areas, Saharan intrusions, etc). Thus, intrusion episodes from the Sahara accounted for 70% of the days exceeding daily mean values of  $45 \mu\text{gPM}_{10}\cdot\text{m}^{-3}$  in the Iberian Peninsula.

### 1.5. Aims of the study

As a result of the aforementioned problem, we are currently conducting two research Projects. These are focused on the discrimination of the natural/anthropogenic, local/external contribution of  $\text{PM}_{10}$  in Spain, during the high  $\text{PM}_{10}$  events. The main aim of these projects is to establish a methodology, validated by the EC, which would enable the Spanish regional networks of air quality to identify the high  $\text{PM}_{10}$  events when the limits are exceeded by natural causes.

The present work summarises the preliminary results obtained in the Castelló area, with the aim of evaluating the impact of the new EC Directive on the Ceramic Industry. To this end,

## 1.5. Objetivos del estudio

Como consecuencia de la problemática citada, actualmente se están desarrollando en el Instituto de ciencias de la Tierra "Jaume Almera (CSIC), dos proyectos de investigación cuyo objetivo es discriminar la proporción de partículas  $PM_{10}$  de origen natural / antropogénico y local / externo en España, cuando se excedan los niveles límite de partículas en suspensión propuestos. El principal objetivo de estos proyectos es la propuesta de una metodología, que será supervisada por la Comisión Europea, para discriminar cuando los nuevos límites normativos son superados por causas externas / naturales y la propuesta del parámetros de control más adecuado ( $PM_{10}$  o  $PM_{2.5}$ ) para evitar la interferencia de las partículas naturales / externas.

Este trabajo resume los resultados y conclusiones preliminares de un estudio realizado en la zona de Castelló, con el fin de evaluar el impacto de la nueva directiva europea en la industria cerámica. Se ha realizado la recopilación y el análisis de series temporales de niveles de material particulado en la estación de control ambiental de Onda, perteneciente a la Generalitat Valenciana. Además, se ha realizado la caracterización fisico-química del material particulado en la estación de Onda desde el 15 de Junio de 1999, y del material muestreado durante una campaña de medidas intensivas, realizado en la zona de Castelló en Julio de 1999. El objetivo de este estudio es la identificación de los altos niveles de  $PM_{10}$  y de las superaciones de la futura normativa, así como la discriminación de su origen potencial (antropogénico / natural, local / externo).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Análisis de series temporales

Se han analizado las series temporales de los niveles de partículas  $PM_{10}$  y de TSP, obtenidas en el período 1997-1999 en la estación de Onda. Las series han sido suministradas por la Consellería de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana. Se ha realizado la identificación y caracterización de los altos niveles de  $PM_{10}$  y se ha estudiado la evolución temporal de las superaciones, comparándola con las obtenidas en otras estaciones de control. La evolución estacional de las series temporales de  $PM_{10}$  se ha comparado con las obtenidas en otras estaciones de control situadas en Aragón y Cataluña con el fin de identificar "picos" sincrónicos de  $PM_{10}$ , que pueden ser indicativos de aportes externos de material particulado por procesos de transporte de larga distancia.

### 2.2. Caracterización fisico-química del material particulado atmosférico

Se ha realizado el muestreo periódico de  $PM_{10}$  en la estación de control de Onda de la Generalitat Valenciana. Además, se ha realizado una campaña intensiva, con muestreo diario de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  y de fracciones granulométricas del material particulado atmosférico en varias estaciones de control situadas en el valle del río Millars. Durante esta campaña se han realizado medidas continuas de la distribución granulométrica de partículas de los focos de emisión y en las estaciones seleccionadas.

$PM_{10}$  and TSP time series recorded at the Onda Monitoring Station (Generalitat Valenciana) were studied. Moreover, the atmospheric particulate matter has been periodically sampled and characterised at Onda since June 1999. An intensive measurement campaign was performed in July'99 in adjacent areas. The main objective is to identify the high  $PM_{10}$  episodes and the exceedances of the future standard, as well as to discriminate the potential origin of  $PM_{10}$  (anthropogenic/natural, local/external).

## 2. METHODOLOGY

### 2.1. Analysis of $PM_{10}$ /TSP time series

$PM_{10}$  and TSP time series obtained at the Onda monitoring station for the period 1997-1999 were analysed. The time series were supplied by the Valencian Autonomous Council. High  $PM_{10}$  events were identified and analysed, and the evolution of the new  $PM_{10}$  limit values exceedances was compared with those recorded at more distant locations.  $PM_{10}$  time series were compared with the time series obtained at other monitoring stations with the aim of identifying synchronous episodes which could be representative of long range transport episodes.

### 2.2. Physico-chemical characterisation of atmospheric particulate matter

$PM_{10}$  was periodically sampled at the Onda monitoring station. Moreover,  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  and grain size fractions were sampled daily at some locations along the Millars valley during an intensive measurement campaign in July'99. During this campaign, continuous measurements of the grain size distribution of particles were performed.

#### 2.2.1. $PM_{10}$ AND $PM_{2.5}$ SAMPLING:

This was performed by using MCV high volume captors equipped with DIGITEL  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  heads. The atmospheric particles were collected in quartz microfibre filters QFA (Schleicher & Schuell).  $PM_{10}/PM_{2.5}$  levels were calculated in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  gravimetrically. After weighing, a portion of filter was totally digested following a two step digestion method devised by Querol et al. (15). The solution obtained was analysed by means of emission spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-AES) for the major elements analyses and by a mass spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-MS) for trace element analyses. Another filter fraction was leachate with de-ionised water, mili-Q grade, for the anionic analyses by means of capillary electrophoresis (EC) and for ammonium analyses by FIA colorimetry.

#### 2.2.2. GRAIN SIZE FRACTION SAMPLING

This was performed by means of a REISCHT cascade impactor, which allows the sampling of seven grain size fractions of atmospheric particles. A soluble and an insoluble fraction were obtained from each grain size range. The soluble fraction was analysed by means of ICP-AES, ICP-MS, EC and FIA. The insoluble fraction was digested following the same digestion

### 2.2.1. MUESTREO DE PM<sub>10</sub> Y PM<sub>2.5</sub>

Se han utilizado captadores de alto volumen MCV equipados con cabezales PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> DIGITEL. Las partículas atmosféricas se han recogido en filtros de microfibra de cuarzo QFA de Schleicher & Schuell. La concentración de PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub>, en µg/m<sup>3</sup>, se calcularon por gravimetría. Una vez pesados, se ha digerido una fracción de cada filtro de acuerdo con el método de digestión en dos etapas diseñado por Querol et al. (15), y la solución resultante se ha analizado mediante espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) para el análisis de elementos mayoritarios, y con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para el análisis de elementos traza. Otra fracción del filtro se ha lixiviado con agua deionizada, grado mili-Q, para el análisis de aniones, mediante electroforesis capilar (CE) y de amonio utilizando colorimetría FIA.

### 2.2.2. MUESTREO DE FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS

Se ha utilizado un Impactador en Cascada REISCHT, que permite muestrear por separado siete fracciones granulométricas del material particulado atmosférico. De cada fracción granulométrica se ha obtenido una fracción soluble y una insoluble. La fracción soluble se ha analizado mediante ICP-AES, ICP-MS, EC y FIA. La fracción insoluble se ha digerido, siguiendo el mismo proceso de digestión (15) y la solución obtenida se ha analizado mediante ICP-AES y ICP-MS.

### 2.2.3. MEDIDAS CONTINUAS DE LA DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICA

Se ha utilizado un Monitor Laser GRIMM-1108, que permite obtener la distribución del material particulado atmosférico en 15 rangos granulométricos. Se han realizado dos tipos de medidas: a) medidas puntuales, a intervalos de 1 minuto, durante periodos de una hora, para caracterizar los diferentes focos de emisión y b) medidas cada quince minutos, en periodos diarios, para obtener la distribución granulométrica de los aerosoles en la zona de estudio.

Este estudio se complementa con interpretaciones meteorológicas y análisis de retrotrayectorias.

## 3. AREA DE ESTUDIO

La estación de control de Onda se sitúa en plena cuenca del Millars, a unos 20 km. de la costa, y está sometida a efectos topográficos de cierta importancia. El régimen del valle, con un eje claro este-oeste, domina claramente la dirección del viento. La mayor parte de la actividad industrial (que es muy intensa en esta zona) se concentra desde aquí hacia la costa. Además de en la estación de Onda, las medidas intensivas se han llevado a cabo en las estaciones de control del Grau, L'Alcora, Vilareal y el Bartolo. Las estaciones de L'Alcora y Vilareal están situadas en la zona de producción cerámica, y presentan características similares a las de la estación de Onda. La estación de muestreo del Grau está situada en las proximidades de la costa, en la zona

TABLA I. LOCALIZACIÓN DE LAS ESTACIONES DE MUESTREO UTILIZADAS DURANTE LA CAMPAÑA DE JULIO DE 1999

TABLE I. LOCATION OF SAMPLING SITES

Sampling site	Location	Latitude	Longitude
Bartolo	Top of the peak	40° 05' 09"	00° 01' 53"
Onda	Monitoring station	39° 57' 43"	00° 15' 43"
Vilareal	Post office	39° 56' 34"	00° 06' 25"
Grau	Monitoring station	39° 58' 59"	00° 00' 31"
L'Alcora	Council house	40° 05' 09"	00° 01' 53"

procedure (15) and the solution obtained was analysed by ICP-AES and ICP-MS.

### 2.2.3. CONTINUOUS MEASUREMENT OF THE ATMOSPHERIC PARTICLES GRAIN SIZE DISTRIBUTION

This was performed by means of a GRIMM-1108 Laser Monitor, which allows us to obtain 15 grain size ranges. Two different types of measurement were performed: a) one minute measurements for a period of one hour to characterise the different emission sources and b) 15 minute measurements for 24 hour periods to obtain the grain size distribution of aerosols in the study area.

This study was complemented with meteorological and back trajectory analyses.

## 3. STUDY AREA

The Onda monitoring station is located in the Milars valley, 20 km from the coast. The wind direction is markedly influenced by the valley with an east-west orientation. The major industrial activity is located between Onda and the Mediterranean coast.

Intensive measurements were performed at Grau, L'Alcora, Vilareal, and on the Bartolo mountain. The L'Alcora and Vilareal stations, which are located in the area where the ceramic factories are concentrated, show characteristics similar to those of the Onda station. The Grau station is located on the coast, close to the estuary of the river Millars. The Bartolo Mt. (740 m) station was selected to obtain background measurements. Figure 1 and Table I show the locations of the monitoring and sampling stations.

TABLE II. ANÁLISIS SOBRE NORMATIVA VIGENTE EN TSP Y SOBRE LA FUTURA DIRECTIVA EN PM10 PARA LOS AÑOS 97-98 Y 98-99 PARA LA ESTACIÓN DE CONTROL DE ONDA.

TABLE II. EXCEEDANCES OF THE STANDARD LIMITS OF THE CURRENT SPANISH STANDARD AND FUTURE EC DIRECTIVE AT ONDA DURING THE 97-98 Y 98-99 PERIODS.

	Current standard		EC directive	
	TSP µg/m <sup>3</sup>	N days >300 µgTSP/m <sup>3</sup>	PM10 µg/m <sup>3</sup>	N days >50 µgPM10/m <sup>3</sup>
<b>Standard Limits</b>	150	18	phase 1 50	30
			phase 2 20	7
<b>ONDA</b>				
<b>YEAR 97-98</b>	49.4	0	35.3	56
<b>YEAR 98-99</b>	60.6	0	43.5	77

de desembocadura del Millars. La estación del Bartolo (740 m.), se ha seleccionado para obtener datos de fondo regionales. En la Figura 1 y en la Tabla I se indica la localización de las estaciones de muestreo.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Análisis de series temporales de los niveles de $PM_{10}$ y TSP

#### 4.1.1 CUMPLIMIENTO DE LA NORMATIVA

##### *Análisis de series y superaciones de los niveles límite*

En esta fase se han analizado las series temporales recientes (desde 1997 hasta 1999) de los niveles de partículas  $PM_{10}$  y de TSP en la estación de control de Onda de la Consellería de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana. El análisis realizado permite comparar los niveles límite de la Normativa UE vigente y la propuesta por la Directiva 1999/30/CE con los valores obtenidos en las diferentes estaciones (Tabla II). Se observa que el valor medio anual ( $150 \mu\text{gTSP}/\text{m}^3$ ), considerado en la normativa vigente, no es superado en las series estudiadas, y, por tanto, los niveles TSP registrados en estación están dentro de los límites tolerados. Considerando la nueva directiva, el valor medio anual diario de  $PM_{10}$  propuesto para la primera fase ( $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), aplicable en el 2005, se supera en el período 1997-98 ( $43.5 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), pero no en el 1998-99 ( $35.3 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). Sin embargo el límite propuesto para la segunda fase ( $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), aplicable en el 2010, se supera en los dos períodos estudiados. El número de días que se exceden los  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (56 días en 1997-98 y 77 días en 1998-99) superan los valores propuestos por la normativa, tanto en la primera fase (30 días  $> 50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) como en la segunda (7 días  $> 50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ).

##### *Distribución estacional de las superaciones de los niveles límite*

La evolución estacional del número de veces en las que los niveles de  $PM_{10}$  sobrepasan un determinado valor puede proporcionar información sobre el origen de las partículas. En este estudio se ha tomado como nivel de corte los  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  que se propone en la futura normativa Europea. En la Figura 2 se muestran las evoluciones de las superaciones obtenidas en Onda, Carboneras (Almería - ENDESA), representativa de las estaciones rurales, y en Sant Andreu (Generalitat de Catalunya), representativa de las estaciones urbanas-industriales.

En las estaciones rurales (Carboneras) se observa una clara estacionalidad, con mínimas superaciones invernales, incremento de las mismas a partir de los meses de abril - mayo, y máximas superacio-

## 4. RESULTS

### 4.1 $PM_{10}$ and TSP time series analysis

#### 4.1.1. STANDARD COMPLIANCE

##### *Time series analysis and limit values exceedances*

Recent  $PM_{10}$  and TSP temporary series recorded at the Onda monitoring station from 1997 to 1999 were analysed. The values obtained in the selected monitoring stations were compared with the limit values of the current standard and with the EU Directive 1999/30/EC (Table II). The annual mean limit value considered by the current standard ( $150 \mu\text{gTSP}/\text{m}^3$ ) was not exceeded in the time series studied. As regards the proposed EU Directive, the annual mean limit value for the first stage ( $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) was exceeded in the 1997-98 period ( $43.5 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), but not in the 1998-99 period ( $35.3 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). However, the limit proposed for the second stage ( $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) was exceeded in the two annual periods studied. The number of days with daily  $PM_{10}$  means exceeding  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (56 days in 1997-98 and 77 days in 1998-99) did not comply with the EC standard for both stages (30 days  $> 50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  and 7 days  $> 50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  for the first and second stages, respectively).

##### *Seasonal evolution of exceedances*

The seasonal evolution of the number of days exceeding the proposed limit values ( $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , Figure 2) could supply valuable information about the potential origin of particles. The evolution obtained at Onda was compared with that recorded at Carboneras (Almería - ENDESA), which is representative of a rural station, and at Sant Andreu (Generalitat de Catalunya), an urban-industrial area.

At the rural stations (Carboneras, Figure 2B), the seasonal evolution shows a minimum number of exceedances in winter, increasing in April-May, and with frequent exceedances in summer. This evolution, with peaks in spring-summer, has been observed in different Mediterranean areas (10, 12, 14), and is attributed to the following factors: a) increase in the frequency of air mass intrusions from North Africa (10); b) increase in convective dynamics; and c) decrease in rain frequency during this season of the year (12).

However, a homogeneous distribution of the exceedances throughout the year is observed in the urban-industrial areas (Sant Andreu, Figure 2C), which indicates that the local pollutant emission sources are mainly responsible for the high  $PM_{10}$  levels measured at these monitoring stations, and, therefore, the natural contribution could be negligible. This evolution is similar to the cycles determined in northern and cen-

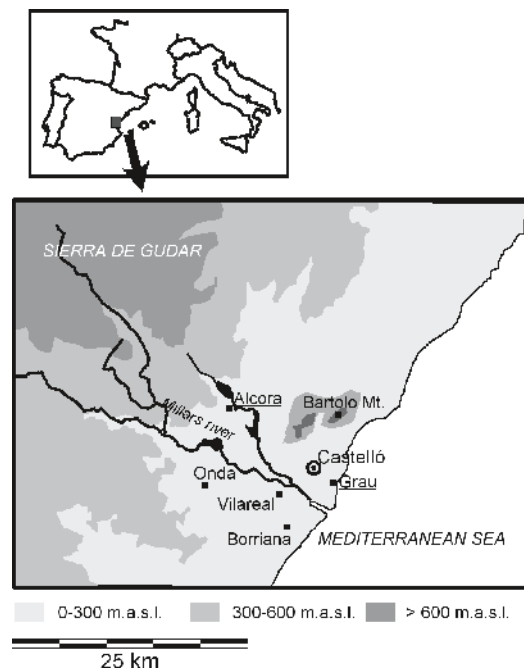


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo seleccionadas

Figure 1. Location of the sampling sites.

nes frecuentes durante el verano. Finalmente, a partir de Septiembre el número de superaciones disminuye hasta alcanzar los valores mínimos invernales. Estas variaciones estacionales con máximos en primavera y en verano han sido observadas en distintas regiones de la Cuenca Mediterránea (10, 12, 14). Esta tendencia se atribuye a 2 fenómenos diferenciados: a) aumento de las intrusiones de masas de aire del norte de África (10) b) incremento de la dinámica convectiva y c) la disminución de las precipitaciones en esta época del año (12)

Sin embargo, en las estaciones urbanas-industriales (Sant Andreu), se observa una distribución homogénea de las superaciones a lo largo del año, que indican que las fuentes locales de emisión de contaminantes es posiblemente la única causa de los niveles de  $PM_{10}$  medidas en estas estaciones, y por lo tanto la importancia de los procesos naturales en ellas puede quedar muy postergada frente a las emisiones antropogénicas. Esta evolución es similar a los ciclos determinados en el norte y centro de Europa, que relatan los niveles máximos en las épocas frías del año (16).

De la comparación entre estas tendencias, se deduce que en Onda, las superaciones presentan una cierta distribución trimodal, que puede ser la combinación de la tendencia estacional rural mediterránea (picos en verano - primavera) con la urbana (picos en otoño - invierno).

#### 4.1.2 COMPARACIÓN DE SERIES TEMPORALES CON OTRAS ZONAS

La Figura 3 muestra la evolución de las medias mensuales de  $PM_{10}$  y TSP en diferentes estaciones de control, situados en un área de 500 km de diámetro en la zona Oriental de la Península Ibérica en 1998. Se puede apreciar que la evolución estacional es muy similar para las estaciones escogidas, con máximos claros en Marzo y en Junio-Julio. La coincidencia de las tendencias de evolución de las series de TSP indica un posible origen externo de las masas de partículas que afecte por igual a zonas distantes unas de otras. El estudio meteorológico del periodo considerado, y el análisis de retrotrayectorias indica la existencia de intrusiones Saharianas en los días que se registran los máximos picos de TSP. En estas situaciones, se puede argumentar que las superaciones de los futuros límites normativos se deben, al menos parcialmente, a la contribución de aportes externos de origen natural.

#### 4.2 Distribución granulométrica del material particulado

Se han realizado dos tipos de medidas:

- caracterización de los focos de emisión.
- caracterización del material particulado ambiental en la

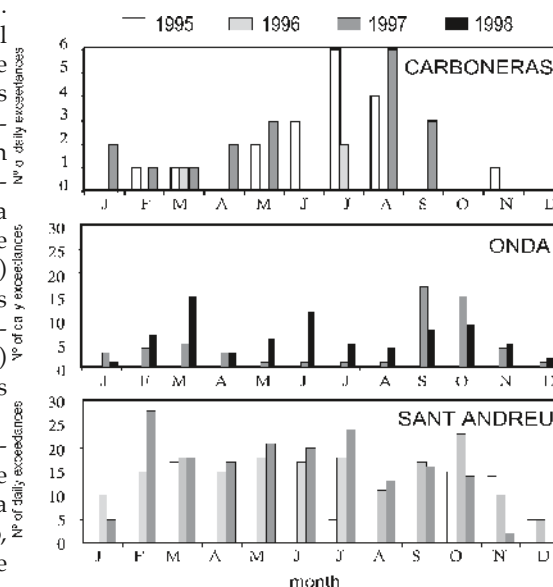


Figura 2. Variación estacional del número de superaciones de  $50\mu g PM_{10}/m^3$  A) característica de estaciones rurales. ejemplo: Carboneras (CAR); B) característica de estaciones urbanas. ejemplo: Onda durante 1996 y 1997; y C) característica de estaciones industrial. ejemplo: Sant Andreu durante 1995, 1996 y 1997

Figure 2. Seasonal evolution of exceedances of the proposed EC daily standard limit of  $50\mu g PM_{10}/m^3$ . A) evolution in rural areas (CAR, Carboneras); B) urban areas (Onda); C) Industrial areas (Sant Andreu)

tral Europe, with maximums in winter (16).

Comparison of these two typical trends with the one described for Onda shows that there is, at this station, a rural component (peaks in spring-summer) combined with an urban component (peaks in autumn-winter).

#### 4.1.2 COMPARISON WITH $PM_{10}$ TIME SERIES RECORDED IN MORE DISTANT AREAS

Figure 3 shows the time evolution of monthly  $PM_{10}$  and TSP means registered at distant monitoring stations, located in an area with a diameter of 500 km, in the Eastern Iberian

Peninsula in 1998. The time evolution is very similar at the selected stations, with maximums in March and June-July. This similar evolution recorded in more distant areas suggests a potential external origin of the particle air mass which increases the atmospheric particle levels at the same time at the different stations. The meteorological study of this period and the back trajectory analysis indicate a Saharan intrusion for the days with

TSP peaks. In these situations the exceedance of the future normative EU limits could be partially attributed to external inputs.

#### 4.2 Grain size distribution of the particulate matter

Two different kinds of measurement were performed by means of the 1108 GRIMM dust monitor:

- grain size characterisation of emission sources.
- grain size characterisation of ambient particulate matter: measurements were performed in proximal and distal areas of the emission sources to study the influence of the ceramic emissions in the area. The results obtained were compared with those of the characterisation of the emission sources with the aim of identifying the major aerosol sources in the area.

##### 4.2.1. CHARACTERISATION OF EMISSION SOURCES:

Grain size distribution of the atmospheric particulate matter was measured in the proximity of the major emission sources such as traffic, marine aerosol, biomass burning, clay mines, ceramic emissions, heavy traffic. As regards the ceramic emissions, we differentiated between the atomizer emissions and the enamel factory emissions. Figure 4 shows the mean grain size distribution obtained for each of the emission sources considered.

- Traffic:** the measurements were performed in a road with a high traffic density (mainly cars) at two different sites in the

zona de estudio: se han realizado medidas de fondo en zonas cercanas a la zona de producción para ver la influencia de las emisiones en áreas cercanas. Además se han realizado medidas a diferentes distancias de la zona de producción, para determinar la influencia a escala kilométrica.

#### 4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE FUENTES DE EMISIÓN:

Se han medido las distribuciones granulométricas de diferentes focos de emisión presentes en la zona como son: el tráfico, aerosol marino, incendios, las canteras de extracción de arcillas, las emisiones cerámicas y la resuspensión por tráfico pesado. En el caso de las emisiones cerámicas se ha distinguido entre las emisiones de las industrias atomizadoras y las emisiones generadas por las fábricas de esmalte. En la Figura 4 se muestra un ejemplo representativo de la distribución granulométrica obtenida para cada una de estas fuentes de material particulado.

**1. Tráfico:** La medida se ha realizado en Castelló en una zona céntrica, de tráfico intenso. Como se observa en la Figura 4, las emisiones de tráfico se caracterizan por una distribución trimodal, con una moda entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  (de hasta 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y dos modas menos importantes entre 2.5 y 4  $\mu\text{m}$  (hasta 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ . Los niveles obtenidos son relativamente bajos (40-50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) cuando se comparan con otras emisiones.

**2. Quema de biomasa:** las medidas se realizaron en las proximidades de los incendios controlados, muy frecuentes en la zona, realizados por los agricultores en los campos de naranjos. La distribución es muy similar a la de las emisiones de tráfico, aunque se observa un incremento en la fracción  $> 20\mu\text{m}$ . Estos focos, aunque dan lugar a altos niveles de partículas (hasta 100  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) son de influencia muy local.

**3. Aerosol marino:** se realizaron varias mediadas en zonas costeras próximas a Castelló, caracterizadas por la ausencia de otros focos importantes de emisión. Se observa que la distribución granulométrica se caracteriza por una moda muy clara entre 2.5 y 5  $\mu\text{m}$ . Se observa una moda menor entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ . Aunque los niveles de partículas son relativamente bajos, de

town of Castelló. The traffic emissions are characterised by a trimodal distribution (Figure 4), with a mode between 5 and 10  $\mu\text{m}$  (up to 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and two minor modes in the 2.5 - 4  $\mu\text{m}$  (up to 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and in the 10 - 20  $\mu\text{m}$  ranges. The emission levels obtained were relatively low (40-50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) when compared with other emission sources (see Figure 5).

**2. Biomass firing:** measurements performed in the proximity of fires in the orange groves. The distribution was similar to that described for traffic, but with higher levels in  $> 20\mu\text{m}$  fraction.  $\text{PM}_{10}$  levels recorded were relatively high (up to 100  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). However, this emission has a local influence.

**3. Marine aerosol:** the marine aerosol was measured at different places on the coast near Castelló. Grain size distribution was characterised by a major mode between 2.5 and 5  $\mu\text{m}$  and a minor mode in 5 - 10  $\mu\text{m}$  range. Although emission levels were relatively low (up to 50  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) this emission source could be quantitatively important owing to the proximity of the coast and to the importance of the breeze circulation in the Millars valley.

**4. Transport re-suspension:** the measurements were performed in areas with heavy road transport. The grain size shows a trimodal distribution with a maximum in the  $> 20\mu\text{m}$  range (up to 1200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and two modes in the 5-7.5  $\mu\text{m}$  and 10-15  $\mu\text{m}$  ranges, showing a minor mode in the 1-5  $\mu\text{m}$  fraction.  $\text{PM}_{10}$  concentration can reach levels of up to 1400  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$

**5. Re-suspension in clay mines:** grain size distribution is similar to that described for the transport re-suspension, although the levels were relatively lower (up to 700  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), with a minor concentration in the coarsest fraction (450  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in the  $> 20\mu\text{m}$  range).

**6. Ceramic emissions:** regardless of the industrial activity (enamel factory, atomizer) the grain size distribution obtained in the proximity of these industries is very similar to that described for transport re-suspension and clay mines. The results obtained showed a trimodal distribution characterised by a maximum in the fraction  $> 20\mu\text{m}$  and two modes in the 5-7.5  $\mu\text{m}$  and 10-15  $\mu\text{m}$  ranges and a minor mode in 1-5  $\mu\text{m}$  fraction. Nevertheless, the emissions of the ceramic activities considered differ in the levels of particles. Thus, concentrations of up to 600  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  were measured in the proximity of the ato-

TABLA III. CONCENTRACIONES MEDIAS, MÁXIMAS Y MÍNIMAS DE ELEMENTOS MAYORES EN  $\text{PM}_{10}$  OBTENIDAS EN LAS CINCO ESTACIONES DE MUESTREO SELECCIONADAS.

TABLE III. MEAN, MAXIMUM AND MINIMUM CONTENTS OF MAJOR ELEMENTS IN  $\text{PM}_{10}$  AT THE FIVE SAMPLING STATIONS. N IS THE NUMBER OF SAMPLING DAYS.

n		Onda 19			Vilareal 9			L'Alcora 2			Bartolo Mt. 5			Grau 9		
		mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	Mean	max	min
	$\text{PM}_{10}$	32	40	26	44	51	29	56	62	50	18	23	11	36	51	19
	OrgC	3.9	6.5	2.3	6.8	8.4	4.5	5.5	5.8	5.2	2.9	3.5	2.3	6.1	10.7	2.7
	$\text{CO}_3^{2-}$	1.6	2.2	0.9	3.5	4.5	1.6	4.3	4.3	4.3	0.7	0.9	0.4	2.0	2.6	0.9
	$\text{SiO}_3$	3.6	5.3	2.1	6.0	9.0	2.7	12.0	15.2	8.7	1.1	1.5	0.6	2.7	5.6	0.7
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.4	2.1	0.8	2.4	3.6	1.1	4.8	6.1	3.5	0.4	0.6	0.3	1.1	2.2	0.3
	Ca	1.0	1.4	0.6	2.3	3.0	1.1	2.9	2.9	2.9	0.5	0.6	0.3	1.3	1.7	0.6
	Na	1.0	1.4	0.7	1.4	2.0	1.1	0.9	1.0	0.9	0.8	1.1	0.6	1.2	1.8	0.7
	K	0.5	0.7	0.4	0.8	1.2	0.5	1.5	1.8	1.2	0.2	0.2	0.1	0.5	0.9	0.1
	Mg	0.2	0.3	0.2	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1
	Fe	0.4	0.6	0.2	1.2	1.5	0.9	1.2	1.5	0.9	0.2	0.2	0.1	0.4	0.9	0.1
	$\text{SO}_4^{2-}$															
	no marine	8.7	11.9	6.8	9.0	12.0	6.6	8.4	9.0	7.9	7.0	8.7	5.1	8.4	12.7	3.0
	$\text{SO}_4^{2-}$															
	marine	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3	0.5	0.2
	$\text{Cl}^-$	0.4	0.5	0.2	0.9	1.9	0.4	0.5	0.6	0.4	0.2	0.2	0.1	0.8	1.2	0.3
	$\text{NO}_3^-$	1.8	2.8	1.1	3.5	6.5	2.0	1.8	1.8	1.7	0.9	1.3	0.4	2.9	4.4	1.2

hasta  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , esta fuente de partículas puede ser muy importante en la zona debido a la proximidad de la costa y al dominio de la circulación de brisas.

**4. Transporte:** se han realizado mediadas en una zona de transporte pesado intenso. La distribución granulométrica es trimodal con un máximo en el rango  $> 20 \mu\text{m}$  (de hasta  $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y dos modas en  $5-7.5 \mu\text{m}$  y  $10-15 \mu\text{m}$ , y una moda menor en el rango  $1-5 \mu\text{m}$ . La concentración de  $\text{PM}_{10}$  alcanza niveles de hasta  $1400 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$

**5. Resuspensión en canteras de extracción de arcillas:** la distribución es igual a la descrita para la resuspensión del transporte, aunque los niveles son alcanzados son relativamente menores (hasta  $700 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ), observándose una menor concentración de partículas en la fracción más gruesa ( $450 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el rango  $> 20 \mu\text{m}$ ).

**6. Emisiones cerámicas:** independientemente del tipo de industria (esmalte, atomizadora, azulejera) y del tipo de penacho de emisión, la distribución granulométrica obtenida en las proximidades de estas industrias, es muy similar en casi todos los casos. Esta distribución es muy similar a la descrita para la resuspensión del transporte y las canteras de extracción, con una distribución trimodal, con un máximo en el rango  $> 20 \mu\text{m}$  y dos modas en  $5-7.5 \mu\text{m}$  y  $10-15 \mu\text{m}$ , y una moda menor en el rango  $1-5 \mu\text{m}$ . Las emisiones de las diferentes industrias se diferencian en los niveles de partículas más que en la distribución granulométrica obtenida. Así en el caso de las atomizadoras se han medido concentraciones de hasta  $600 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , mientras que las fábricas de esmalte se han medido concentraciones generalmente inferiores a  $100 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ .

De la comparación entre estas distribuciones granulométricas se deduce que el foco más importante cuantitativamente de partículas atmosféricas en la industria cerámicas son las emisiones fugitivas, relacionadas con la manipulación y resuspensión de la materia prima y no las emisiones por chimenea.

#### 4.2.2. CARACTERIZACIÓN GRANULOMÉTRICA DEL MATERIAL PARTICULADO AMBIENTAL

Se han realizado medidas de fondo en zonas alejadas de focos de emisión concretos. En la Figura 5a se muestra las distribuciones granulométricas de los niveles de fondo en L'Alcora y Onda obtenidas el día 19/07/99 desde las 17.30 hasta las 18.45 horas. Se observa que las distribuciones granulométricas de las medidas de fondo en Onda y L'Alcora son similares a las obtenidas en las medidas de resuspensión y de las emisiones cerámicas, aunque los niveles de la fracción  $>20 \mu\text{m}$  son muy inferiores. Se observan mayores concentraciones en L'Alcora (hasta  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) con una mayor acumulación en los rangos mayores ( $5-10 \mu\text{m}$  y  $10-20 \mu\text{m}$ ). Las concentraciones en Onda son del orden  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . A partir de estos resultados se confirma que la manipulación y resuspensión de la materia prima es el foco más importante de partículas atmosféricas, y se observa que aunque las emisiones se caracterizan por altos niveles en la fracción gruesa, tiene lugar una segregación granulométrica debido a la alta sedimentación de estas partículas sedimentables.

La Figura 5b muestra tres medidas realizadas en un transecto del valle del río Millars el día 16/07/99 desde las 12.30 hasta las 15.30 horas, con el objetivo de estudiar la variabilidad granulométrica a escala de varios kilómetros. La medida realizada en la zona norte, más cercana la zona de producción muestra una distribución granulométrica similar a la descrita en Onda y L'Alcora. Conforme nos alejamos de la zona cerámi-

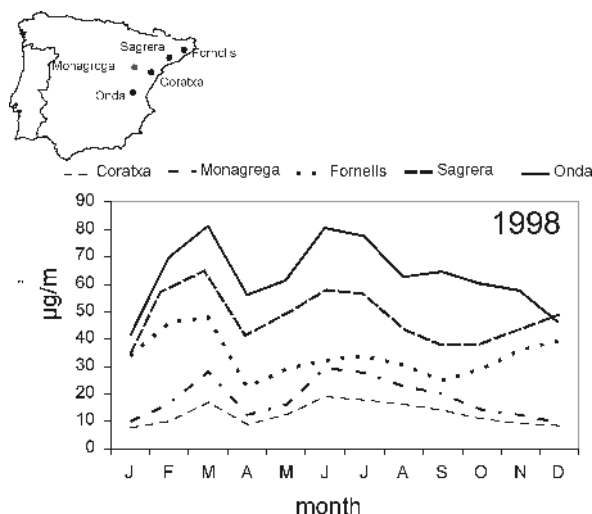


Figura 3. Comparación de series temporales de medias mensuales de TSP entre estaciones de control lejanas. Monagrega (PM10. Teruel). Sagrera (Barcelona). Fornells (Girona) y Coratxa (Castellón)

Figure 3. Comparison of TSP and PM10 time series in distant areas Monagrega (PM10. Teruel). Sagrera (Barcelona). Fornells (Girona) and Coratxa (Castellón).

mizer factories, whereas in the vicinity of the enamel factories the  $\text{PM}_{10}$  levels were usually lower than  $100 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ .

Comparison of the different grain size distributions shows that, quantitatively, the major emission source of atmospheric particles in the area is the fugitive emissions related to the transport, manipulation and re-suspension of the material rather than the stack emissions.

#### 4.2.2. GRAIN SIZE DISTRIBUTION OF AMBIENT AIR PARTICLES

Grain size distribution and levels of particles were monitored in different areas removed from local emission sources. Figure 5a shows the grain size distribution obtained at L'Alcora and Onda on the 19/07/99 from 17.30 to 18.45 hours. In both cases the grain size distribution is similar to those described for re-suspension and ceramic emissions, although the levels of the  $>20 \mu\text{m}$  fraction were very low. Higher concentrations were obtained at L'Alcora (up to  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) with a higher accumulation in the coarser fractions ( $5-10 \mu\text{m}$  and  $10-20 \mu\text{m}$ ). The levels of  $\text{PM}_{10}$  at Onda were around  $20 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . These results confirm the view that the major emission source in the areas is the manipulation and re-suspension. Moreover, it can be observed that, although the emissions are characterised by high levels of the coarser fractions, grain size segregation occurs during transport due to the rapid deposition of the coarser particles.

Figure 5b shows the grain size distribution obtained at three places located in a transect in the Millars valley on the 16/07/99 from 12.30 to 15.30 hours. These measurements were performed to study the variability of the grain size distribution on a kilometric scale. The grain size distribution obtained in the northern zone (near the ceramic area) was very similar to

ca hacia el mar se observa una disminución de la concentración de partículas en las fracciones de 5-10  $\mu\text{m}$  y de 10-20  $\mu\text{m}$  y manteniéndose prácticamente constante la concentración de partículas en el rango 2.5-5  $\mu\text{m}$ . Esta diferencia se debe a dos motivos: a) mayor influencia del aerosol marino (que se acumula en las fracciones 2.5-5  $\mu\text{m}$  y 5-10  $\mu\text{m}$ ) en las zonas cercanas al mar y b) la selección del material particulado debido al transporte que da lugar a una disminución de la concentración de las partículas gruesas en las zonas alejadas de la de producción. A pesar de esta diferencia de composición granulométrica, los niveles de  $\text{PM}_{10}$  en los tres casos son del orden de 20 a 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Además de estas medidas de fondo se han realizado medidas en la zona costera del Grau para determinar la influencia de las emisiones cerámicas en zonas alejadas y estudiar la variabilidad temporal. Las medidas se realizaron a intervalos de 15 minutos desde las 90h del día 21/07/99 hasta las 8h del 22/07/99. El valor medio de  $\text{PM}_{10}$  obtenido en este periodo es de 44  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . En la Figura 6a se muestra la evolución de las fracciones de  $\text{PM}_{25-10}$ ,  $\text{PM}_{10-2.5}$ ,  $\text{PM}_{2.5-1}$  y  $\text{PM}_1$ , observándose un claro incremento de los niveles de partículas a partir de las 21h (durante el periodo nocturno), especialmente de la fracción comprendida entre 2.5 y 10  $\mu\text{m}$ . En la Figura 6b se muestran las distribuciones granulométricas medias durante los periodos horarios comprendidos entre las 9-20h del día 21/07/99 y las 20h del día 21 y las 8h del 22/07/99. Se puede observar que la distribución granulométrica diurna es muy similar a la obtenida para el aerosol marino, con niveles de  $\text{PM}_{10}$  relativamente bajos (26  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). Sin embargo la distribución granulométrica nocturna es similar a la obtenida en la zona cerámica, con una moda muy clara en la fracción 5-10  $\mu\text{m}$ , y con concentraciones superiores de  $\text{PM}_{10}$  (59  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). Esta evolución se debe al régimen de brisa que dominó el transporte del material particulado durante el periodo de muestreo. Durante el día, el régimen de brisa transporta las partículas (aerosol marino y partículas finas de fondo)

those obtained at Onda and L'Alcora (see Figures 5a and b). The levels of particles in the 5-10  $\mu\text{m}$  and 10-20  $\mu\text{m}$  fractions decrease when the measurements are more proximal to the coastal areas, whereas the levels of particles in the 2.5-5  $\mu\text{m}$  range remain constant. This difference is attributed to: a) higher influence of the marine aerosol (accumulated 2.5-5  $\mu\text{m}$  and 5-10  $\mu\text{m}$  fractions) in the coastal proximal areas and b) grain selection during transport with a decrease in the levels of coarser particles in distal zones of the ceramic production area. Despite this different grain size distribution, the levels of  $\text{PM}_{10}$  recorded in the three areas were very similar (20 to 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Grain size measurements were also performed in the Grau coastal area for one day to determine the influence of the ceramic emissions and to study the time evolution. The measurements were performed at 15 minute intervals from 9h on the 21/07/99 until 8h on the 22/07/99. The mean  $\text{PM}_{10}$  concentration obtained in this period was 44  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . Figure 6a shows the time evolution of the  $\text{PM}_{25-10}$ ,  $\text{PM}_{10-2.5}$ ,  $\text{PM}_{2.5-1}$  and  $\text{PM}_1$  fractions. A marked increase in the levels of particles during the nocturnal period, especially in the 2.5 - 10  $\mu\text{m}$  range, can be observed. Figure 6b shows the mean grain size distribution obtained in the diurnal (from 9 to 20h on the 21/07/99) and nocturnal (from 20h on the 21/07 until 8h on the 22/07/99) periods. The grain size distribution obtained during the diurnal period resembled that described for the marine aerosol (see Figures 5 and 4), with relatively low  $\text{PM}_{10}$  levels (26  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). However, the grain size distribution recorded during the nocturnal period was more similar to those obtained in the ceramic area, with a clear mode in the 5-10  $\mu\text{m}$  fraction, and with higher  $\text{PM}_{10}$  levels (59  $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). This time evolution is attributed to the breeze regime. In day time the breeze circulation transports the marine aerosol and fine background particles from the coast inland, whereas at night the aerosols produced in the ceramic area are transported seawards.

TABLA IV. CONCENTRACIONES MEDIAS, MÁXIMAS Y MÍNIMAS DE ELEMENTOS TRAZAS EN  $\text{PM}_{10}$  OBTENIDAS EN LAS CINCO ESTACIONES DE MUESTREO SELECCIONADAS.

TABLE IV. MEAN, MAXIMUM AND MINIMUM CONTENTS OF TRACE ELEMENTS IN  $\text{PM}_{10}$  AT THE FIVE SAMPLING STATIONS.

n	Onda 19			Vilareal 9			L'Alcora 2			Bartolo Mt. 5			Grau 9			
	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	mean	max	min	
As	ng/m <sup>3</sup>	8	12	2	11	17	3.3	25	30	21	1	2	0	5	13	2
Ba	ng/m <sup>3</sup>	6	9	1	16	25	3.1	21	23	18	1	1	1	11	29	2
Cd	ng/m <sup>3</sup>	0.4	0.6	0.2	1	1	0	0.9	0.9	0.8	0.1	0.3	0.1	0.7	2.4	0.1
Co	ng/m <sup>3</sup>	0.6	2.0	0.2	0.6	0.8	0.4	1.1	1.3	1.0	0.4	0.7	0.1	0.3	0.5	0.1
Cr	ng/m <sup>3</sup>	2	4	1	4	6	2	7	8	6	0.6	1.0	0.4	2	3	0
Cs	ng/m <sup>3</sup>	0.4	0.5	0.1	0.5	0.8	0.2	1.2	1.5	0.9	0.1	0.1	0.1	0.3	0.6	0.1
Cu	ng/m <sup>3</sup>	6	10	4	39	48	32	88	104	72	77	141	22	36	76	13
Ga	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.2	0.1	0	0	0	0.5	0.7	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Hf	ng/m <sup>3</sup>	0.4	0.6	0.1	0	1	0	0.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.4	0.7	0.2
Mn	ng/m <sup>3</sup>	7	9	4	11	15	5	13	14	12	5	6	3	7	10	3
Mo	ng/m <sup>3</sup>	1	2	0	3	8	0	2	2	2	1	1	0	1	1	0
Nb	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.2	0.1	0	0	0	0.3	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
Ni	ng/m <sup>3</sup>	4	6	2	7	11	5	9	12	6	5	13	2	3	5	2
P	ng/m <sup>3</sup>	34	52	21	52	89	28	42	43	40	21	32	3	50	82	25
Pb	ng/m <sup>3</sup>	285	432	107	346	674	82	341	471	212	45	80	7	199	384	29
Rb	ng/m <sup>3</sup>	2	3	1	3.2	4.9	2.0	6	8	5	0.6	0.8	0.3	1	3	0
Sb	ng/m <sup>3</sup>	1	1	1	2	2	1	2	2	2	0.5	0.6	0.4	2	3	0
Sc	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.2	0.1	0	0	0	0.3	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sn	ng/m <sup>3</sup>	1	2	1	1.8	2.8	1.0	2	2	1	0.8	1.1	0.5	2	2	1
Sr	ng/m <sup>3</sup>	4	6	3	6.5	8.2	4.2	10	11	8	2	2	1	4	6	2
Th	ng/m <sup>3</sup>	0.2	0.5	0.1	1	2	0	0.2	0.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.6	1.4	0.2
Ti	ng/m <sup>3</sup>	37	59	22	65	92	36	111	138	85	13	18	8	29	49	12
V	ng/m <sup>3</sup>	7	9	5	10	16	7	14	16	11	8	16	4	7	10	2
Y	ng/m <sup>3</sup>	0.1	0.2	0.1	0	0	0	0.4	0.5	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
Zn	ng/m <sup>3</sup>	178	310	61	264	396	121	699	798	601	54	83	10	132	254	31
Zr	ng/m <sup>3</sup>	11	16	6	12	22	6	21	22	19	3	7	1	8	14	5

desde la costa hacia el interior, mientras que durante la noche domina la resaca de la brisa, que aporta los aerosoles formados en la cabecera del valle que corresponde a las fracciones finas de las partículas emitidas por la industria cerámica.

### 4.3. Caracterización físico-química

#### 4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE PM<sub>10</sub>

Las Tablas III y IV muestran las concentraciones diarias medias, máximas y mínimas de elementos mayores y traza en material particulado atmosférico recogido en las estaciones de muestreo seleccionadas. Se ha distinguido entre las estaciones de la zona cerámica (Onda, Vilareal y L'Alcora) y el Grau y el Bartolo. Las estaciones de la zona cerámica se caracterizan por niveles elevados de Al, Si, Fe, K. Estos elementos son característicos de la materia prima utilizada en la industria cerámica. No obstante, la similitud entre la composición química de esta materia prima y de las partículas naturales hace muy difícil discernir la contribución de la industria cerámica a los niveles de PM<sub>10</sub>.

En cuanto a los elementos traza cabe resaltar los relativamente altos niveles en la zona cerámica de As, Ba, Cr, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn y Zr. Respecto los niveles de Pb, cabe resaltar, que las medias de las concentraciones diarias obtenidas en la zona cerámica son relativamente altas si se considera que la nueva directiva propone como valor límite una concentración diaria media anual de 500 ng/m<sup>3</sup>. Así, en Onda se ha obtenido una concentración media diaria de 296 ng/m<sup>3</sup>, con valores máximos diarios de 523 ng/m<sup>3</sup>.

#### 4.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES GRANULOMÉTRICAS SOLUBLES E INSOLUBLES

En las Figuras 7 y 8 se representan las distribuciones de los

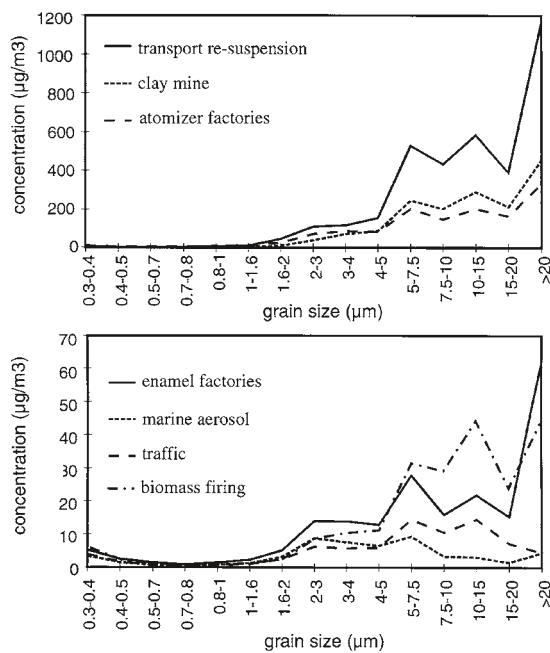


Figura 4. Distribución granulométrica obtenida para los diferentes focos de emisión considerados.

Figure 4. Grain size distribution obtained for the different emission sources considered.

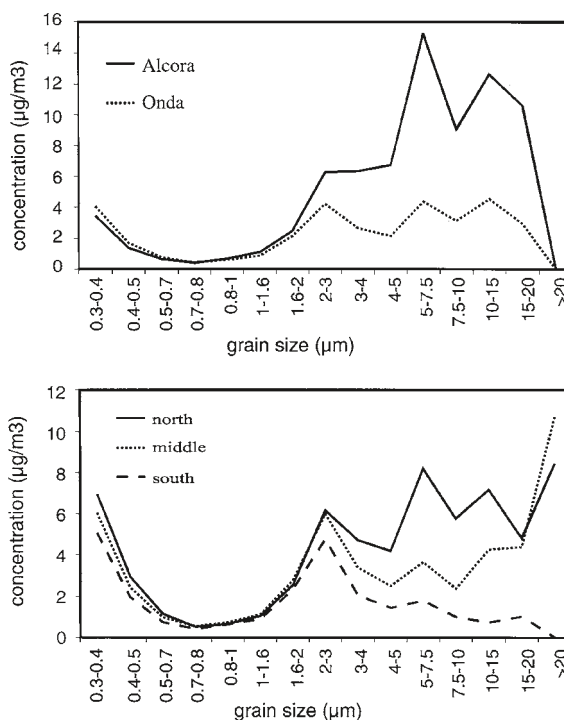


Figura 5. Distribución granulométrica en medidas de fondo urbano y en un transecto norte-sur del valle del río Millars

Figure 5. Grain size distribution obtained in urban background measurements and in a N-S transept of the Millars valley.

### 4.3. Physico chemical characterisation

#### 4.3.1. PM<sub>10</sub> CHARACTERISATION

Tables III and IV show the mean, maximum and minimum daily mean concentrations of major and trace elements in the atmospheric particulate matter sampled at the stations. We differentiate between the ceramic locations (Onda, Vilareal y L'Alcora) and Grau and Bartolo. The ceramic area is characterised by higher levels of Al, Si, Fe, K. These major elements are of clays. However, given the similarity between the chemical composition of the industrial raw material and the natural particles it is very difficult to assess the contribution of the ceramic industry to the PM<sub>10</sub> levels.

As regards the trace elements, relatively high levels of As, Ba, Cr, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn and Zr were registered in the ceramic area. It should be pointed out that the daily mean concentrations of Pb were relatively high in the ceramic area given that the proposed EC standard for Pb is 500 ngPb/m<sup>3</sup> as the annual daily mean. Thus, a daily mean concentration of 296 ng Pb /m<sup>3</sup> was obtained at Onda as a mean value during the study period, with a maximum daily mean of 523 ng/m<sup>3</sup>.

#### 4.3.2. GRAIN SIZE FRACTION CHARACTERISATION

Grain size distribution of major and trace elements for the soluble and insoluble fractions of PM<sub>10</sub> is shown in Figures 7 and 8, respectively.

In the soluble fraction, sulphate and ammonium are both accumulated in the finest fractions, suggesting a distinct association between them. This is the typical distribution of the secondary anthropogenic sulphate formed by photochemical oxidation of SO<sub>2</sub>, usually neutralised by reaction with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Nitrate, sodium and calcium were accumulated in the intermediate ranges, mainly between 1.5 y 11 µm. The

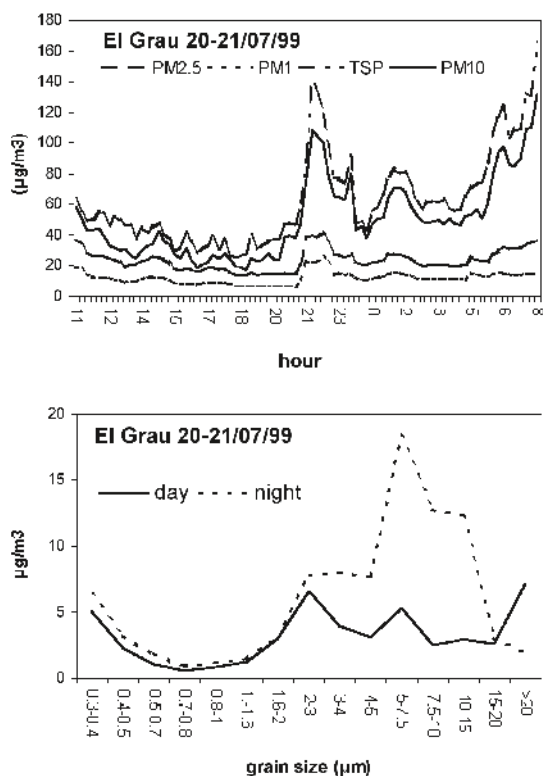


Figura 6. Evolución diaria de los rangos granulométricos y distribución granulométrica en los períodos diurno y nocturno en el Grau de Castellón.

Figure 6. Daily evolution of the grain size ranges and of the grain size distribution recorded during diurnal and nocturnal periods at Grau.

elementos mayores y traza en cada uno de los rangos granulométricos para las fracciones soluble e insoluble respectivamente.

Se observa que, en la fracción soluble, el sulfato se acumula en las fracciones más finas y está claramente asociado al amonio. Esta distribución es típica del sulfato antropogénico secundario, formado por oxidación fotoquímica del  $\text{SO}_2$  y neutralizado por reacción con  $\text{NH}_4^+$ . Nitratos, sodio y calcio se acumulan en los rangos intermedios, principalmente en el comprendido entre 1.5 y 11  $\mu\text{m}$ . De esta asociación se deduce la presencia de  $\text{NaNO}_3$  y posiblemente  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CaCO}_3$ . La presencia de  $\text{NaNO}_3$  es atribuible a la reacción del  $\text{HNO}_3$  con  $\text{NaCl}$ , dando lugar a la formación de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{HCl}$  gas. El cloro se acumula en el rango 6-11  $\mu\text{m}$ , mostrando niveles similares al  $\text{Na}^+$  son muy similares en este rango, debido a su origen marino. Esta distribución granulométrica es similar a la obtenida mediante el monitor GRIMM para los aerosoles marinos.

Respecto a la fracción insoluble (Figura 8), se observa que Al y el Fe presentan una distribución bimodal con un máximo en el rango 1.5-6  $\mu\text{m}$  y otro en la fracción >24  $\mu\text{m}$ . Asimismo, Ca y Mg también presentan una distribución bimodal, con una moda en el rango 0.4-1.5  $\mu\text{m}$  y otro en la fracción >24  $\mu\text{m}$ . El Na se acumula principalmente en la fracción <1.5  $\mu\text{m}$ . Esta distribución es muy diferente a la observada en otras zonas de estudio, donde estos elementos, mayormente de origen natural, se concentran en los rangos granulométricos más gruesos en la fracción insoluble. Esta distribución atípica de estos elementos en la fracción insoluble es atribuible a los procesos industriales cerámicos. La presencia de estos elementos en las fracciones

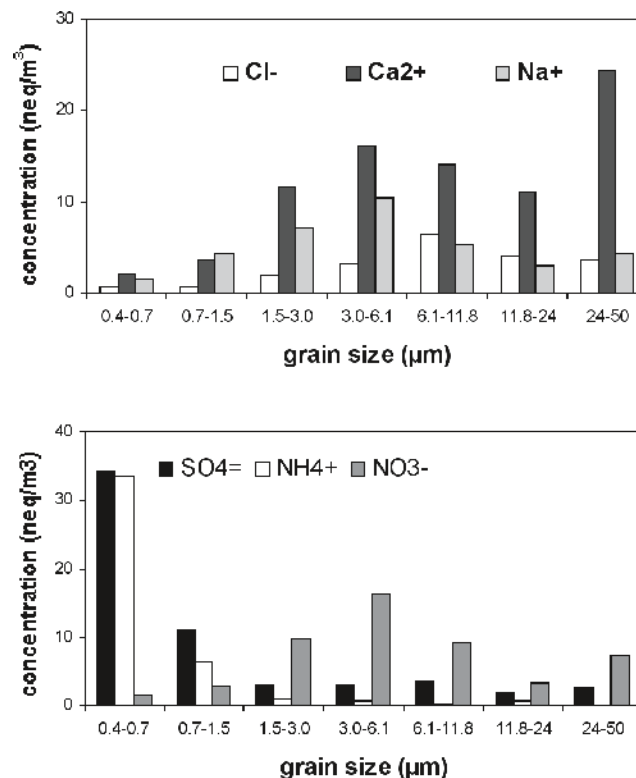


Figura 7. Distribución granulométrica de las fracciones solubles obtenida en Onda

Figure 7. Grain size distribution of soluble phases at Onda.

presence of  $\text{NaNO}_3$ , and probably of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{CaCO}_3$  could be deduced.  $\text{NaNO}_3$  formation is attributed to the reaction of  $\text{HNO}_3$  with  $\text{NaCl}$ . Chloride was accumulated in the 6-11  $\mu\text{m}$  fraction, with levels similar to those of  $\text{Na}^+$  given their marine origin. This distribution resembles that obtained by means of the GRIMM monitor for the marine aerosol.

As for the insoluble fraction (Figure 8), Al and Fe showed a bimodal distribution with a maximum in the 1.5-6  $\mu\text{m}$  range and another in the fraction >24  $\mu\text{m}$ . Ca and Mg also showed a bimodal distribution, with a mode in the 0.4-1.5  $\mu\text{m}$  range and another in the fraction >24  $\mu\text{m}$ . Non-soluble Na was accumulated in the fraction <1.5  $\mu\text{m}$ . These distributions differ considerably from those usually described for these elements in other areas, where these elements, which are usually of natural origin, are accumulated in the coarsest ranges in the non-soluble fraction. This unusual grain size distribution of these elements may be attributable to the ceramic processes. The presence of these elements in the finest fraction must be due to the condensation of volatile matter during combustion and not to mechanical processes.

The chemical characterisation of the grain size fractions shows that the sampling of  $\text{PM}_{2.5}$  permits the control of the secondary anthropogenic elements with the exception of nitrates, which are concentrated in the 1.5 - 10  $\mu\text{m}$  fraction. However, the natural particulates are accumulated in the range > 2.5  $\mu\text{m}$ , and therefore, do not interfere with the  $\text{PM}_{2.5}$  measurement.

más finas es atribuible a la condensación de materia volátil durante la combustión y no a procesos mecánicos.

De este estudio se deduce que la utilización del  $PM_{2.5}$  como parámetro de control permitiría controlar la mayoría de los compuestos antropogénicos secundarios a excepción de parte de los nitratos, que se concentran en la fracción 1.5 a 10  $\mu m$ . En cambio las partículas de origen natural se acumulan en la fracción superior a 2.5  $\mu m$ , por lo que no interferirían en la medida.

## CONCLUSIONES

El estudio realizado permite extraer las siguientes conclusiones:

Atendiendo a los resultados obtenidos en los períodos 1997-1998 y 1998-1999, en Onda se superarían los valores límite diarios y anuales propuestos por la nueva directiva europea.

Del análisis de las series temporales de  $PM_{10}$  y de las superaciones de los valores límite, y de la comparación con los resultados obtenidos en otras estaciones de control distantes de la zona de estudio, se deduce la existencia de aportes externos de  $PM_{10}$  que pueden contribuir a la superación de los valores normativos.

El foco más importante cuantitativamente de partículas atmosféricas en la industria cerámicas son las emisiones fugitivas, relacionadas con la manipulación y resuspensión de la materia prima y no las emisiones por chimenea.

Aunque las emisiones cerámicas se acumulan fundamentalmente en la fracción  $>20 \mu m$ , el transporte da lugar a una segregación granulométrica que resulta en la mayor acumulación en el rango 2.5-10  $\mu m$ .

Se deduce la necesidad de controlar los niveles atmosféricos de Pb, próximos al límite normativo ( $0.5 \mu g/m^3$ ).

La utilización del  $PM_{2.5}$  como parámetro de control permite controlar las partículas antropogénicas secundarias, excepto los nitratos, y evita la influencia de las partículas naturales.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto CICYT AMB98 1044 y al Ministerio de Medio Ambiente la financiación necesaria para realizar el presente estudio. Además, los autores agradecen a la Consellería de Medio Ambiente de la Generalitat Valenciana, y en especial a J. V. Miro, el suministro de las series temporales de niveles de partículas totales en suspensión y la posibilidad de utilizar las estaciones de control para la realización del muestreo.

## BIBLIOGRAFÍA / REFERENCIAS

1. Dockery D.W. and Pope C.A. (1994). III Ann. Rev. Public Health, 15, 107-132.
2. Pope, C.A., Bates D.V. and Raizenne M.E. *Environ. Healt Perspect.*, 103, 472. (1995).
3. EPA. Air Quality Criteria for Particulate Matter US Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment: Research Triangle Park, NC, 1996, EPA/600/P-95/001bP; Chapter 12. Also, NTIS, Springfield, VA; PB96-168224 (1996)
4. Bachman J.D., Damberg R.J., Cadwell J.C., Richmond H.M., Pollowsky B., Smith E.G., Woodruff T.J., Martin K.M., Edwards C. and Koman P.D. Review of the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter: Policy Assessment of Scientific and Technical Information. OAQPS staff paper, US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards; Research Triangle Park, NC, 1996; EPA/452/R-96/013, Also, NTIS, Springfield, VA; PB97-115406REB. (1996).
5. Dockery D.W., Hoek G., Schwartz J. and Neas L.M. . Specific air pollutants and

## CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from this preliminary study:

The proposed daily and annual EC standard limits were exceeded at the Onda monitoring station during the periods 1997-1998 and 1998-1999.

An external  $PM_{10}$  input could contribute to the exceedance of the proposed EC limits in the area.

The fugitive emissions are the most important source of  $PM_{10}$  particles in the study area.

Although the ceramic emissions are mainly accumulated in the  $>20 \mu m$  fraction, transport gives rise to a grain size segregation which results in a higher accumulation in the 2.5-10  $\mu m$  range.

The levels of Pb measured are relatively high close to the proposed EC limit value ( $0.5 \mu g/m^3$ ).

The utilisation of  $PM_{2.5}$  as the control parameter in place of  $PM_{10}$  enables us to control all the secondary anthropogenic particles in the area with the exception of nitrates.

The use of  $PM_{2.5}$  avoids the interference of natural particles.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The present study was supported by the Plan Nacional de I+D from the Spanish CICYT, project AMB98-1044, and by the Spanish Environmental Ministry. We would like to express our gratitude to the Departament de Control de Qualitat Ambiental of the Generalitat Valenciana, especially to J. V. Miro, for their help in supplying the data from the monitoring stations and for their interest in the development of this study. The authors are indebted to Mr. G. von Knorring for help in preparing the final version of the manuscript.

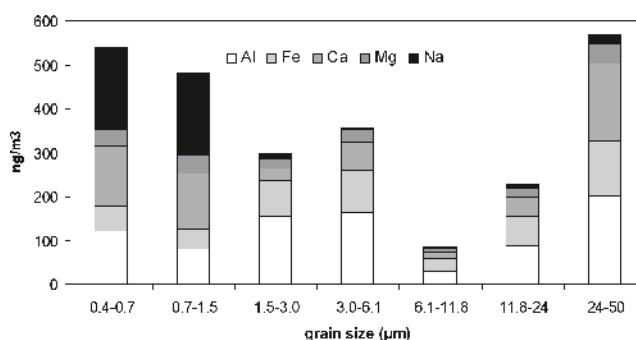


Figura 8. Distribución granulométrica de las fracciones insolubles obtenida en Onda.

Figure 8. Grain size distribution of non-soluble phases at Onda.

- the Philadelphia mortality associations" in Proceedings of the Second Colloquium on Particulate Air Pollution and Human Health. Lee J. and Phalon R. Eds. Park City, Utah, 3-10. (1996)
6. Schwartz J., Dockery D.W., and Neas L.M. . J & Air Waste Manage. Asoc., 46, 927-939. (1996)
  7. Lippmann M. The 1997 US EPA Standads for Particulate Matter and Ozone en *Air Pollution and Healt*, pág. 75, 99. (1999)
  8. Smith I.M., and Sloss L., *PM10/PM2.5 – emissions and effects*. IEA CCC/08, London, UK, IEA Coal Research, 1998. (1998).
  9. Hidy G.M. *Atmospheric sulphur and nitrogen oxides*. Academic Press, San Diego, California. (1994).
  10. Bergametti G., Dutot A.L., Buat-Menard P. Losno R. y Remoudaki E. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosols particles over the Northwestern Mediterranean. *Tellus* , **41 B**, 353-361. (1989)
  11. Dayan U. y Miller J.M. *Meteorological and climatological data from surface and upper air measurements for the assessment of atmospheric tansport and deposition of pollutants in the Mediterranean Basin: A review*. Map technical reports series, **30**, 137 pp. (1989).
  12. Kubilay N. y Saydam A.C. Trace elements in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean; concentrations, sources and temporal variability. *Atmospheric Environment*, **29**, 2289-2300. (1996).
  13. Querol X., Alastuey A., Puigercús J.A., Mantilla E., Lopez-Soler A., Plana F. y Miró J.V. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical Characterization. *Atmospheric Environment*, **32**, 4, 719-731. (1998a).
  14. Querol X., Alastuey A., Puigercús J.A., Mantilla E., Lopez-Soler A., Plana F. y Artíñano B. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Levels and sources origin. *Atmospheric Environment*, **32**, 11, 1963-1978. (1998b).
  15. Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Mantilla E. y Plana F. Mineralogy of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, **30**, 21, 3557-3572. (1996).
  16. Monn Ch., Braendly O., Schaeppi G., Schindler Ch. Ackermann U., Leuenberger Ph y Sapaldia Team. Particulate matter < 10mm (PM<sub>10</sub>) and total suspended particulates (TSP) in urban, rural and Alpine air in Switzerland. *Atmospheric Environment*, **29**, 2565-2573. (1995).

