

El material particulat a l'atmosfera de la Plana

MARÍA CRUZ MINGUILLÓN

XAVIER QUEROL

Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC

ELISEU MONFORT

Institut de Tecnologia Ceràmica, Universitat Jaume I

JOSÉ VICENTE MIRÓ

CARLOS FELIS

Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge

1. Introducció

Els nivells de material particulat (PM) atmosfèric són un indicador clau en el control de la qualitat d'aire, donada la relació causa-efecte entre l'exposició a nivells de PM i impacte en la salut (WHO, 2003) i la seua influència en el balanç radiatiu global (Sokolik i Toon, 1996). A més a més, en els últims anys l'atenció es centra en limitar els nivells de les fraccions més fines del material particulat, concretament s'ha desenvolupat legislació específica per a la fracció de material particulat inferior a $10\ \mu\text{m}$ (denominada PM_{10} o fracció toràctica) i per a la fracció inferior a $2.5\ \mu\text{m}$ (denominada $\text{PM}_{2.5}$ o fracció alveolar).

En eixa línia en la Unió Europea (UE), la Directiva de Qualitat d'Aire 1999/30/CE estableix per a 2005 un límit anual de $40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} i un límit diari de $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} per al percentil 90.4 (equivalent a limitar el nombre de superacions diàries a 35 vegades/any si la disponibilitat de dades és del 100% i aplicable per a una disponibilitat mínima del 90% dels dies del any). A més, la nova directiva CAFE (de l'anglès *Clean Air For Europe*), actualment en discussió, podria fixar un valor límit de mitjana anual de $33\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} i valors objectiu (que en 2015 passaran a ser límit) addicionals per a $\text{PM}_{2.5}$ (20 ó $25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ com mitjana anual, incloent els punts negres o *hot spots*).

Existeix legislació espanyola recent (Real Decreto 812/2007), basada també en motius de salut, que fixa valors objectius anuals per a alguns elements traça: $6\ \text{ng}/\text{m}^3$ d'arsènic (As), $5\ \text{ng}/\text{m}^3$ de cadmi (Cd) i $20\ \text{ng}/\text{m}^3$ de níquel (Ni). També fixen un valor límit per a plom (Pb) de $500\ \text{ng}/\text{m}^3$ (Real Decreto 1073/2002) i valor límit per a hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH) (Real Decreto 812/2007) (Directives 2004/107/CE i 1999/30/CE). A més, les directrius de qualitat d'aire de l'Organització Mundial de la Salut (WHO, 2000) proposen valors guia per a manganès ($150\ \text{ng}/\text{m}^3$ com mitjana anual), mercuri ($1000\ \text{ng}/\text{m}^3$ com mitjana anual) i vanadi ($1000\ \text{ng}/\text{m}^3$ com mitjana de 24 h). Aquestes directrius afirmen que no es poden recomanar nivells segurs d'arsènic, níquel i crom (VI).

Algunes zones poden presentar problemes per al compliment d'aquests límits, depenent de les característiques atmosfèriques i de les emissions de contaminants a la zona. En l'àrea de la Plana, existeix una dinàmica atmosfèrica complexa i una elevada densitat d'indústries, i per tant d'emissions. Així, al voltant del 70% de la producció de frites i el

40% de la producció de paviments i revestiments ceràmics de l'UE està concentrada a la Plana de Castelló. Estudis realitzats en aquesta zona (Alastuey i altres, 2000; Querol i altres, 2001 i 2007; Minguillón i altres, 2007a i b) indiquen que els metalls i el PM_{10} són dos dels paràmetres crítics per al compliment de la legislació europea.

2. L'àrea d'estudi

2.1. Dinàmica atmosfèrica

El clúster ceràmic de Castelló està situat en una zona mediterrània relativament complexa. La intensa dinàmica convectiva, la circulació de brises, el baix índex de pluja, els sòls amb poca vegetació i les freqüents intrusions de masses d'aire africanes compliquen el control dels impactes de les emissions antròpiques en la qualitat de l'aire (Rodríguez i altres, 2002).

La Rambla de la Viuda (nord-est/sud-oest) i la vall del riu Millars (nord-oest/sud-est) tallen la zona d'estudi i influeixen marcadament la seua dinàmica atmosfèrica. La major part de les instal·lacions ceràmiques estan situades en aquesta àrea d'uns 400 km², entre la plana costanera (ocupada principalment per àrees residencials i cultius de tarongers) i la serra de La Creu.

A l'hivern, predomina el flux de component nord-oest que és canalitzat regionalment i localment per les valls de direcció nord-oest/sud-est (NW-SE), oest/est (W-E), nord/sud (N-S) que creuen la Serralada Ibèrica. Sota aquest escenari, les emissions industrials de la zona ceràmica són transportades cap a la costa.

A l'estiu, l'anticicló nord-atlàntic es fa més intens i ocupa latituds més septentrionals; a més, el baix gradient baromètric sobre la Península Ibèrica i l'intens escalfament del sòl donen lloc a la Baixa Tèrmica Ibèrica (Millán i altres, 1997), a causa de circulacions mesoescalars induïdes tèrmicament, com brises marines, brises de muntanya i cel·les convectives. Durant el dia, la brisa marina es canalitza per les valls fins a 60-80 km cap a l'interior (Millán i altres, 1997 i 2000; Martín i altres, 1991), combinada amb la brisa de muntanya, de la mateixa direcció. Durant la nit, la brisa canvia de sentit (terra-mar). Així, la circulació de brises a l'estiu afavoreix la ventilació en les valls però impedeix la renovació de les masses d'aire a escala regional a causa de les recirculacions i conseqüentment afavoreix la formació de contaminants secundaris (formats per reaccions químiques entre contaminants primaris).

2.2. Activitats industrials

La principal activitat industrial de la zona és la producció de ceràmica. L'any 2006 es fabricaren aproximadament $6,4 \times 10^8$ m²/any de taulells ceràmics i 9×10^5 Tm/any de frites, esmalts i pigments ceràmics. La indústria de taulelleria (paviments i revestiments ceràmics) consumeix una gran quantitat d'argila (al voltant de 12×10^6 Tm/any) procedent de diferents llocs, en la pròpia zona ceràmica estudiada existeixen dues zones mineres a cel obert (Sant Joan de Moró i Mas Vell, figura 1). També s'utilitzen altres productes naturals o sintètics com matèria primera per a la indústria ceràmica, tals com feldspats, zircó o components boràcics (Barba i altres, 2002; Bou, 2005).

Les frites són materials vitris utilitzats juntament amb altres matèries primeres cristal·lines i pigments per a la preparació d'esmalts. Les frites es fabriquen mitjançant la fusió de matèries primeres cristal·lines, tals com quars, òxid de cinc, silicat de zirconi, carbonat de bari, etc. en un forn a alta temperatura (al voltant de 1.500°C) i refredament brusc amb aigua, pel que aquest procés pot suposar una font significativa d'emissió de metalls. A més, algunes primeres matèries poden contenir altres metalls com impureses. Els pigments ceràmics es preparen per calcinació de matèries primeres inorgàniques de diversos metalls, com ara vanadi, crom, manganès, cobalt, coure, zirconi, etc. (Parmelee, 1973; DCMA, 1991; IPTS, 2005), en forns continus o discontinus a temperatures al voltant de 1.000°C aproximadament.

Les emissions canalitzades procedents de la fabricació de paviments i revestiments ceràmics i les emissions difuses procedents de l'emmagatzematge, manipulació i transport de les primeres matèries (argiles, material granulat, etc.) suposen probablement la major part de les emissions antròpiques de material particulat a l'àrea d'estudi. No obstant això, les emissions procedents de la fabricació de pigments, esmalts i frites tenen probablement un impacte major en els nivells d'alguns contaminants com metalls pesats que en els nivells de material particulat (PM).

S'han de considerar altres fonts de material particulat com el transport rodat, la combustió de biomassa de cultius (sobretot de tarongers), l'aerosol marí, una central tèrmica de fuel i una indústria petroquímica (aquestes dues últimes situades al Grau, a l'est de la zona ceràmica).

A més de les emissions primàries de material particulat, existeixen altres emissions precursors de partícules secundàries com compostos orgànics volàtils (COVs), òxids de nitrogen (NO_x) i òxids de sofre (SO_x) procedents dels processos ceràmics a alta temperatura, la generació d'energia, la indústria petroquímica i la combustió de biomassa.

2.3. Implantació de tècniques de prevenció i depuració

A la fi dels vuitanta i principis dels noranta, el fuel va ser substituït completament per gas natural en les instal·lacions ceràmiques. Des de finals dels noranta, s'han anat implantant mesures correctores per a depurar les emissions primàries de PM.

L'aplicació de la Directiva IPPC (sigles en anglès de prevenció i control integrat de la contaminació), amb la seua nova filosofia de Millors Tècniques Disponibles per a definir els límits d'emissió, suposa un canvi en aquets límits a les instal·lacions de fabricació de paviments, revestiments, frites, esmalts i pigments ceràmics, passant de 150 (amb l'anterior normativa) a 30-50 mg/Nm^3 de partícules en suspensió totals (PST) donant-se un termini d'adaptació que teòricament finalitzava a l'octubre de 2007, encara que a efectes pràctics l'aplicació efectiva requerirà un període d'adaptació probablement superior. A més s'ha limitat l'emissió de metalls en l'etapa de fusió de frites, fixant un límit de 1 mg/Nm^3 per als metalls de classe 1 (que inclou arsènic, cobalt, níquel seleni i crom (VI)), i un límit de 5 mg/Nm^3 per als metalls de classe 1+2 (que inclou a més a més dels anteriors l'antimoni, plom, crom (III), coure, manganès, vanadi i estany) (IPTS, 2000).

Com a conseqüència d'aquests requisits i la creixent pressió social en la zona, s'han implantat progressivament sistemes de depuració en el clúster ceràmic durant el període d'estudi.

Les tècniques de depuració més comunes en emissions canalitzades són filtres de mànigues o sistemes Venturi via humida. Per a les emissions fugitives les mesures per a reduir les emissions de PM depenen de les operacions: en l'emmagatzematge de materials a granel (humectació, tanques perimetrals, tancaments totals o parcials), en les operacions de manipulació de material pulverulent com ara trituració, càrregues, etc. (tancaments amb sistemes d'aspiració i posterior depuració) i en el transport rodat (pavimentació de vials de circulació i tancament estanc de la càrrega dels camions).

Pel que fa a les emissions de metalls, s'han adoptat dos tipus de mesures de depuració:

a) Mesures primàries o preventives: com reducció de l'ús d'esmalts amb plom; substitució de matèries primeres que contenen impureses de metalls, com algunes colemanites (borat càlcic) que poden tenir arsènic com impuresa en concentracions significatives (Arslan i altres, 1999; Karagölge i altres, 2002), etc.

b) Mesures secundàries o correctores, com tècniques de depuració de partícules (filtres de manegues, sistemes electrostàtics, etc.). Els sistemes de depuració de partícules d'alta eficiència poden reduir les emissions de metalls (IPTS, 2000 i 2005; Mallol i altres, 2001).

3. Metodologia

La figura 1 mostra la localització de 4 estacions pertanyents a la xarxa de control de la qualitat d'aire de la Generalitat Valenciana seleccionades per a aquest estudi. Els nivells de partícules en suspensió totals (TSP) a Onda estan disponibles des de 1996 i van ser mesurats amb un equip d'atenuació beta. Des d'abril de 2002, els nivells de PM_{10} estan disponibles en totes les estacions, excepte a Borriana (a partir de juny 2004). Per a la mesura de PM_{10} es van utilitzar mostrejadors d'alt volum DIGITEL DH-80. Les dades de nivells de PM_{10} van ser subministrades per la Direcció General de Qualitat Ambiental, Conselleria de Territori i Habitatge. Per a l'estudi que es presenta es van utilitzar dades de 2002 a 2005. A més, es disposa dels nivells de PM_{10} mesurats a Onda amb l'equip DH-80 durant 5 mesos en 1999 (Rodríguez, 2002).

Les característiques de les estacions són les següents:

Vila-real (fons urbà) situada en el sud de la ciutat, en la part baixa del Millars, a 10 km de la costa, enmig d'una zona de producció ceràmica.

Borriana (fons urbà) situada en la vall del Riu Sec entre Vila-real i la costa, a l'est de la zona ceràmica, d'on li poden arribar contaminants, transportats per la brisa nocturna i els vents de nord-oest (predominants a la tardor i a l'hivern).

Onda (suburbana industrial) situada en la vall del Riu Sec, a 20 km de la costa i relativament aïllada del flux de la vall del Millars. L'estació està en una zona oberta sense influència directa del tràfic ni de la indústria, a sotavent de les instal·lacions ceràmiques properes, d'on pot rebre contaminants en condicions de brisa marina.

L'Alcora (fons urbà) situada en la part oest de la zona ceràmica de Castelló, conca amunt en la vall del Millars.

L'Alcora i Onda es veuran més afectades per les emissions industrials quan estiguen actives les brises marines o de muntanya (períodes diürns de març a octubre).

El mostreig de PM_{10} es va realitzar amb filtres rodons de fibra de quars. Es van seleccionar dos filtres diaris per setmana per a la caracterització química. Després del mostreig es va determinar la concentració de PM_{10} pel mètode estàndard gravimètric i es va realitzar l'anàlisi química completa utilitzant distintes tècniques analítiques.

A més, es van utilitzar diferents eines (retrotrajectòries de masses d'aire, imatges de satèl·lit i mapes d'aerosols en superfície) per a interpretar els diferents tipus d'episodis de material particulat i identificar els episodis d'aportament de partícules des del nord d'Àfrica

4. Resultats

4.1. Nivells de PM_{10}

Els nivells mitjans de PM_{10} per al període d'estudi van ser de 34, 27, 36 i 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivament per a l'Alcora, Onda, Vila-real i Borriana. Els nivells registrats anualment per al període d'estudi compleixen els límits anual i diari considerant els marges de tolerància per a cada any establerts per la Directiva 1999/30/CE i exclouent les superacions del límit diari degudes a episodis africans. La ràtio $PM_{2.5}/PM_{10}$ és aproximadament 0.6-0.7.

Els nivells mitjans de PM_{10} mesurats en estacions suburbanes de poblacions menudes a Espanya (Querol i altres, 2007b) van ser de 24-27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, la qual cosa és 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ inferior als registrats a Onda. Els nivells de PM_{10} registrats a l'Alcora, Vila-real i Borriana estan dins el rang habitual a les estacions urbanes d'Espanya (30 a 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). No obstant això, donat que aquestes ciutats no són molt grans (<45000 habitants), els nivells anuals s'haurien de comparar amb el valor inferior del rang, pel que hi hauria un excés d'uns 4-6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Els nivells de PM_{10} a Borriana (estació costanera) són similars o lleugerament superiors als de la zona ceràmica, a causa del transport de contaminants en direcció nord-oest per les valls del Millars i del Riu Sec. L'origen industrial dels alts nivells de PM_{10} registrats a Borriana es confirma per l'evolució diària, caracteritzada per un mínim diürn (pel predomini de la brisa marina amb masses d'aire relativament netes) i un màxim nocturn (a causa de la brisa de terra que transporta els contaminants des de la zona industrial cap a la costa, figura 2). Els nivells de PM_{10} registrats a Onda són considerablement inferiors als registrats a Vila-real i l'Alcora (estacions urbanes), probablement perquè Onda és una estació suburbana situada fora del règim de la vall del Millars, que domina el transport i dinàmica de contaminants a la resta de la zona.

Els nivells de PM_{10} no mostren tendències definides d'augment o descens al llarg del període (figura 3). No obstant això, els nivells de PM_{10} obtinguts en el nostre estudi (2002-2005) són 5-8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ inferiors a les dades de 1999 (Alastuey i altres, 2000; Querol i altres, 2001; Rodríguez, 2002), a causa d'una implantació progressiva de tècniques de depuració de PM en un nombre significatiu d'instal·lacions ceràmiques, amb major impacte en els nivells de PM a principis de 2002 segons mostra l'evolució de nivells de partícules en suspensió totals (TSP) i PM_{10} des de 1996 a Onda (figura 4).

La variació de nivells a Onda, amb màxims a l'estiu i mínims a l'hivern (figura 3), es deu a les condicions de major dispersió a l'estiu, que afavoreixen el transport de contaminants de zones urbanes o industrials cap a zones de fons. A l'Alcora, els nivells de PM_{10} augmenten

també a l'estiu a causa del transport d'emissions per la brisa marina, conca amunt de la vall del Millars. A Vila-real i Borriana no s'observen patrons estacionals definits sinó que s'aprecia una variació en els nivells al llarg de l'any.

4.2. Composició de PM_{10}

El major component de PM_{10} en l'àrea d'estudi és la matèria mineral (o crustal). La matèria mineral suposa un 43-51, 34-41, 37 i 28-39% de la mitjana anual de PM_{10} (15-20, 13-16, 13-14 i 8-11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) a l'Alcora, Vila-real, Borriana i Onda, respectivament. Els nivells de compostos inorgànics secundaris (CIS que inclou sulfats, nitrats i amoni) tot just varien en l'àrea o al llarg del període, suposant un 16-28% (5-9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la massa total de PM_{10} . Els nivells de matèria orgànica i carboni elemental (OM+EC) són lleugerament superiors a Vila-real (6-7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), on la influència de tràfic rodat és major que a l'Alcora, Borriana i Onda (4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). L'aerosol marí presenta nivells de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a totes les estacions, representant només el 2-4% de la massa de PM_{10} . Finalment, la suma de tots els elements traça suposa només un 1-2%.

La matèria mineral en PM_{10} registrada en la zona d'estudi és superior als rangs habituals obtinguts en estacions urbanes o de fons regional sense influència industrial a Espanya (Querol i altres, 2007b). No obstant això, els nivells de matèria orgànica i carboni elemental (OM+EC) i de compostos inorgànics secundaris (CIS) registrats en l'àrea d'estudi estan dins del rang habitual (Querol i altres, 2007b) (figura 5).

Els nivells dels components analitzats no mostren una tendència d'augment ni de descens al llarg del període d'estudi, excepte la matèria mineral a l'Alcora, que mostra un lleuger descens.

A l'estació de fons industrial d'Onda, una gran part dels increments de matèria mineral coincideixen amb episodis africans, mentre que a les estacions urbanes i urbanes-industrials (Borriana, l'Alcora i Vila-real), la majoria dels increments es poden atribuir a contaminació local o regional (figura 6).

Els nivells de matèria orgànica i carboni elemental són majors a l'hivern que a l'estiu, probablement a causa de l'acumulació de contaminants deguda a les condicions de menor dispersió a l'hivern. Aquesta variació és més acusada a Vila-real que a Onda, ja que la primera és una estació urbana, mentre que la segona és una estació suburbana i per tant amb menor influència del tràfic (una de les principals fonts de matèria orgànica i carboni elemental, figura 7).

4.3. Nivells d'elements traça

Els nivells mitjans anuals de 2005 d'alguns elements como liti (Li), escandi (Sc), cobalt (Co), cinc (Zn), arsènic (As), seleni (Se), rubidi (Rb), zirconi (Zr), cadmi (Cd), cesi (Cs), ceri (Ce), tali (Tl) i plom (Pb) en la zona ceràmica són superiors al rang habitual de concentració en àrees urbanes sense elevada influència industrial (Querol i altres, 2007b) (figura 8). La localització de Borriana, generalment en la direcció del vent des de la zona ceràmica (a l'hivern, primavera i tardor i en les nits d'estiu), juntament amb la possible influència d'algunes fonts locals o més pròximes, són les causants dels majors nivells d'elements traça a aquesta estació en comparació amb els registrats a l'Alcora, Onda i Vila-real.

Es poden considerar traçadors de les emissions ceràmiques per a aquesta àrea i període d'estudi el zirconi (Zr), cinc (Zn), plom (Pb), arsènic (As) i tali (Tl). Aquests traçadors s'han identificat segons els següents criteris: a) comparació de concentracions amb les registrades en àrees no industrials, b) baixa dispersió de dades diàries (per a identificar nivells relativament constants), i c) concentració anual superior a 2 ng/m^3 en totes les estacions.

Pel que fa als elements amb valors límit o objectiu, els nivells de níquel (Ni), cadmi (Cd) i plom (Pb) registrats a l'Alcora, Onda i Vila-real compleixen els requisits europeus per a 2013 (Ni i Cd) i 2005 (Pb). Destaquen els nivells d'arsènic a Borriana, més elevats que a la resta d'estacions de la zona i, encara que per baix, relativament pròxims al valor límit de 6 ng/m^3 . Els nivells d'altres elements inclosos en les directrius de l'Organització Mundial de la Salut (WHO, 2000), com manganès i vanadi són inferiors als valors guia (5 a 11 ng/m^3 de manganès com a mitjana anual i 24 a 31 ng/m^3 de vanadi com a nivells màxims diaris, comparats amb 150 ng/m^3 de manganès, en base anual, i 1.000 ng/m^3 de vanadi en base diària).

S'ha observat una tendència decreixent en els nivells de molts elements traça des de finals de 2003. La figura 9 mostra com exemple el progressiu descens de les mitjanes mensuals d'arsènic, plom, i cinc. Aquesta tendència pot atribuir-se a la progressiva implantació de sistemes de depuració en les indústries ceràmiques, principalment en l'etapa de fusió per a la fabricació de frites, com s'ha indicat prèviament.

Els nivells de níquel (Ni) i vanadi (V) mostren un clar patró estacional, similar a l'observat per al sulfat, amb màxims a l'estiu i mínims a l'hivern (figura 10), mentre que això no s'observa en la majoria d'elements. Això s'atribueix a l'origen d'aquests components. Així, la central tèrmica de fuel i les plantes petroquímiques situades a la costa contribueixen amb la majoria del níquel, vanadi i sulfat en PM_{10} (el níquel i vanadi s'utilitzen com traçadors d'emissions de centrals tèrmiques que utilitzen coque de petroli i altres combustibles pesants derivats de les petroquímiques (Olmez i altres, 1988)). A l'estiu, la major insolació afavoreix la conversió de l'òxid de sofre (SO_2) a sulfat i la brisa predominant diürna transporta aquestes emissions cap a l'àrea ceràmica. Aquesta explicació es confirma per l'evolució estacional similar del sodi (figura 10).

5. Identificació de fonts

L'anàlisi de components principals aplicat a les sèries temporals de dades de composició química ha permès identificar cinc factors comuns com fonts de PM_{10} a l'àrea d'estudi: mineral, fons regional, industrial 1, tràfic i aerosol marí.

- El factor mineral està caracteritzat per la presència de alumina (Al_2O_3), calci (Ca), potassi (K), magnesi (Mg), ferro (Fe), titani (Ti), liti (Li), rubidi (Rb) i estronci (Sr), entre d'altres. En aquest factor s'inclouen diverses fonts: la indústria ceràmica (principalment les etapes emissores de material argilenc), el transport de materials pulverulents, l'extracció d'argiles, les intrusions de masses d'aire africanes i la resuspensió del sòl. La contribució total d'aquest factor a la massa total de PM_{10} és de $9\text{-}11 \mu\text{g/m}^3$ i no ha variat al llarg del període d'estudi.

- El factor de fons regional està caracteritzat per la contribució de sulfat (SO_4^{2-}), amoni (NH_4^+), vanadi i níquel. En aquest factor s'inclouen els components secundaris inorgànics (formats a partir de precursors gasosos) del fons regional (a escala de centenes de quilòmetres) i contribució del complex industrial costaner (central tèrmica, planta petroquímica i planta de subproductes del petroli). La contribució d'aquest factor a la massa total de PM_{10} és superior a Borriana i l'Alcora (11-12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) respecte a Vila-real i Onda (6-9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), segurament per raons de proximitat i/o localització específica afectada per la dinàmica atmosfèrica predominant.

- El factor industrial 1 està caracteritzat per la contribució de potassi (K), cinc (Zn), arsènic (As), rubidi (Rb), cesi (Cs), tali (Tl) i plom (Pb). Aquest factor s'atribueix a l'ús i fabricació de components d'esmalts ceràmics, principalment la fabricació de frites ceràmiques. La contribució d'aquest factor a la massa total de PM_{10} és de 4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a les estacions urbanes i de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a l'estació de fons suburbà, encara que aquesta contribució ha disminuït al llarg del període d'estudi.

- El factor de tràfic rodat està caracteritzat per la contribució matèria orgànica i carboni elemental (emissió primària procedent del motor) i nitrats (compost secundari format a partir de l'oxidació de les emissions d'òxids de nitrogen).

- L'aerosol marí està caracteritzat per la contribució de sodi i en menor mesura de magnesi.

- A més, s'ha identificat un segon factor mineral a Borriana, associat a les emissions del sòl i un segon factor industrial a l'Alcora, Vila-real i Borriana, caracteritzat per la contribució de zirconi, atribuïble a un conjunt de fonts emissores d'aquest element, entre les quals es troba la fabricació de frites ceràmiques.

6. Conclusions

La qualitat de l'aire a la Plana de Castelló ha millorat durant els últims anys (2004-2005) en referència a la concentració de metalls en aire ambient. Es confirma aquesta tendència en les dades que obtingudes durant els anys 2006 i 2007. No obstant això, a la localitat de Borriana es registren nivells de PM_{10} i d'alguns metalls més elevats que a la resta de les estacions de la zona, encara que inferiors al límits fixats per la legislació.

En el cas dels nivells de PM_{10} i de matèria mineral (principal component de les partícules atmosfèriques a la Plana de Castelló), no s'ha registrat una tendència definida ni a millorar ni a empitjorar en el període estudiat (2002-2005, confirmant-se la absència de tendències en 2006-2007). No obstant això, com a conseqüència de l'aplicació efectiva de les noves normatives que regulen les emissions (reduint notablement el valor límits d'emissió), és d'esperar una progressiva millora en la qualitat d'aire de la zona.

Agraïments

El present estudi ha estat finançat per la Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge de la Generalitat Valenciana i pel projecte d'investigació CGL2004-05984C07-02/CLI del Ministeri d'Educació i Ciència.

BIBLIOGRAFIA

- ALASTUEY, A. i altres (2000): «Study and evaluation of atmospheric pollution in Spain: Necessary measures arising from the EC Directive on PM₁₀ and PM_{2.5} in the ceramic industry», *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 39, 1, 141-148.
- ARSLAN, F. i altres (1999): «Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores», *Powder Technology* 103, 260-264.
- BARBA, A. i altres (2002): *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, Castellón, Instituto de Tecnología Cerámica - AICE (2a ed.).
- BOU, E. (2005): *Alternativas al uso del circón como materia prima para preparar recubrimientos vidriados opacos, con el fin de reducir su consumo*. Tesis doctoral, Universitat Jaume I.
- DCMA (1991): *Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments*, 3rd ed. Alexandria, Dry Color Manufacturers' Association.
- IPTS. EUROPEAN COMMISSION (2000): *Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry*, October 2000 <<http://eippcb.jrc.es>>.
- IPTS. EUROPEAN COMMISSION (2005): *Reference Document on Best Available Techniques for the production of Speciality Inorganic Chemicals*, Draft May 2005 <<http://eippcb.jrc.es>>.
- KARAGÖLGE, Z. i altres (2002): «Removal of Arsenic from Colemanite Ore Containing Arsenic by Froth Flotation», *Journal of Chemical Engineering of Japan* 35, 3, 217-225.
- MALLOL, G. i altres (2001): *Depuración de los Gases de Combustión de la Industria Cerámica. Guía Técnica*, Castelló, Institut de Tecnologia Ceràmica- AICE.
- MARTÍN, M. i altres (1991): «Comparative Study of Seasonal Air Pollutant Behavior in a Mediterranean Coastal Site: Castellón (Spain) », *Atmospheric Environment* 25A, 8, 1523-1535.
- MILLÁN, M.M. i altres (1997): «Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects», *Journal of Geophysical Research* 102 (D7), 8811-8823.
- MILLÁN, M.M. i altres (2000): «Ozone cycles in the Western Mediterranean basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain», *Journal of Applied Meteorology* 39, 487-508.
- MINGUILLÓN, M.C. i altres (2007a): «PM₁₀ speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialised area of Spain», *Science of the Total Environment* 372, 382-396.
- MINGUILLÓN, M.C. i altres (2007b): «PM source contributions in a highly industrialised area in the process of implementing PM abatement technology. Quantification and evolution», *Journal of Environmental Monitoring* 9, 1071-1081.
- OLMEZ, I. i altres (1988): «Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor modeling applications», *The International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management* 38, 1392-1402.
- PARMELEE, C.W. (1973): *Ceramic glazes*, Boston, Cahners Books.

- QUEROL, X. i altres (2001): «Monitoring of PM10 and PM2.5 ambient air levels around primary anthropogenic emissions», *Atmospheric Environment* 35, 5 848-858.
- QUEROL, X. i altres (2007a): «Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area», *Atmospheric Environment* 41, 5, 1026-1040.
- QUEROL, X. i altres (2007b): «Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005», *Atmospheric Environment* (en premsa, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.071).
- RODRÍGUEZ, S. (2002): *Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric particulate matter in the Western Mediterranean*. Tesi doctoral, Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya.
- RODRÍGUEZ, S. i altres (2002): «Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain», *Atmospheric Environment* 36, 3101-3112.
- SOKOLIK, I.N. i O.B. TOON (1996): «Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols», *Nature* 381, 681-683.
- WHO (2000): *Air Quality Guidelines*, 2a edició <http://www.euro.who.int/air/Activities/20020620_1>
- WHO (2003): «Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide», World Health Organization.

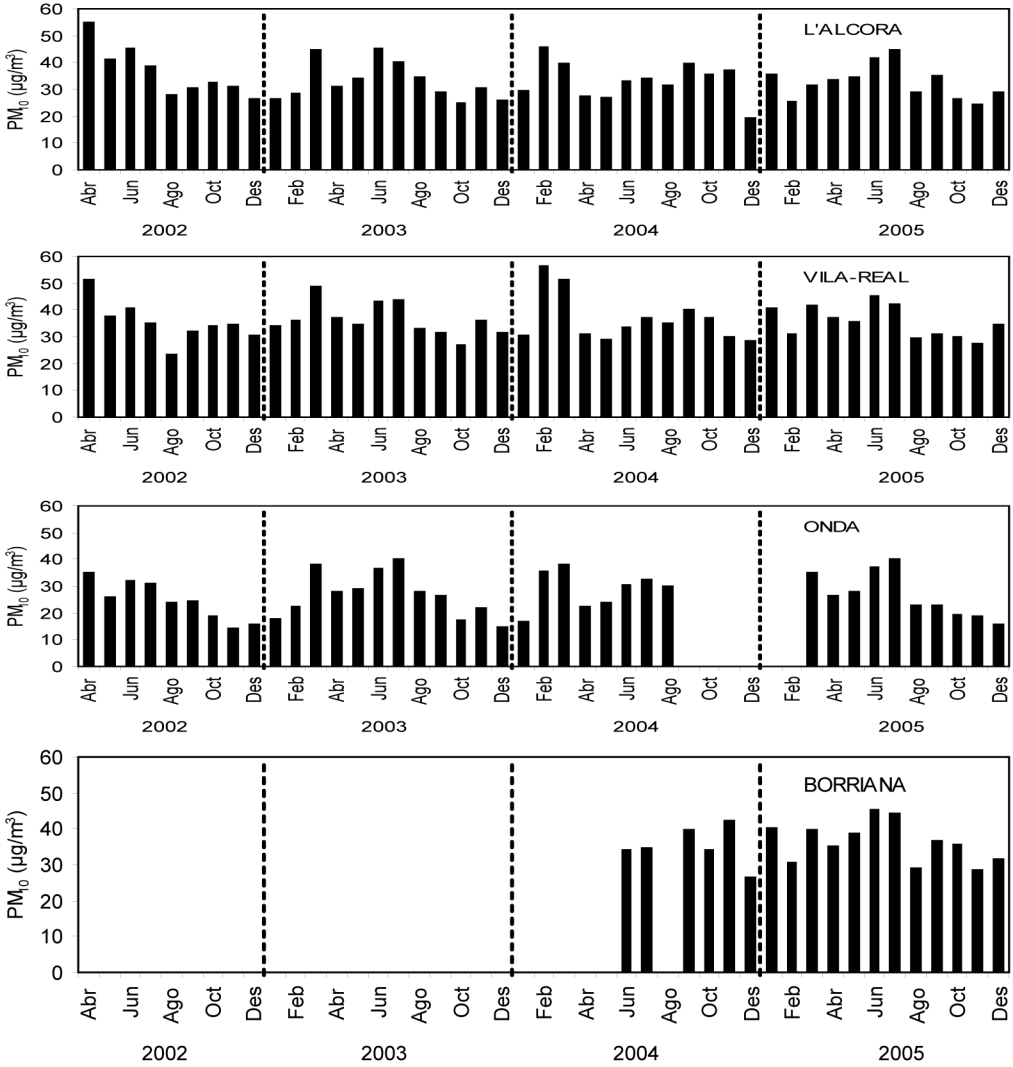


Figura 3. Mitjanes mensuals de PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) a l'Alcora, Vila-real, Onda y Borriana.

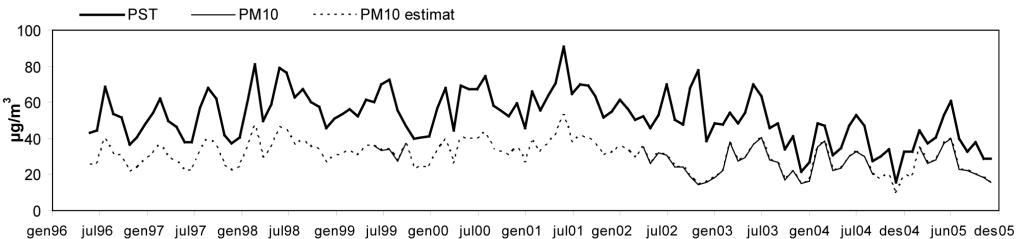


Figura 4. Mitjanes mensuals de partícules en suspensió totals (PST) i PM_{10} registrades a Onda des de juny 1996 a desembre 2005.

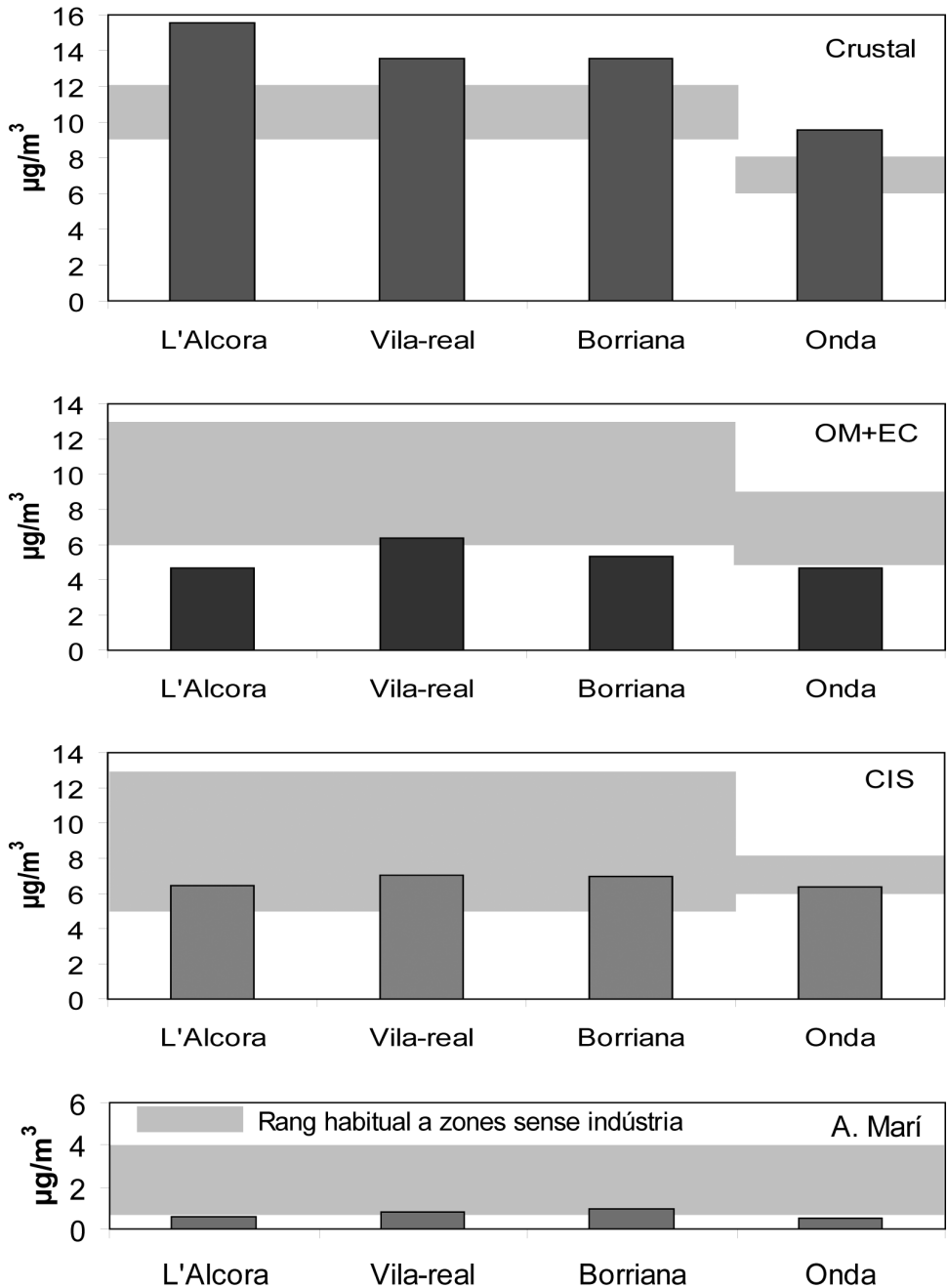


Figura 5. Comparació de nivells de matèria mineral o crustal, matèria orgànica i carboni elemental (OM+EC), compostos inorgànics secundaris (CIS) i aerosol marí registrats en 2005 a l'Alcora, Vila-real, Borriana i Onda amb els rangs habituals a altres estacions sense elevada influència industrial, segons Querol i altres (2007a).

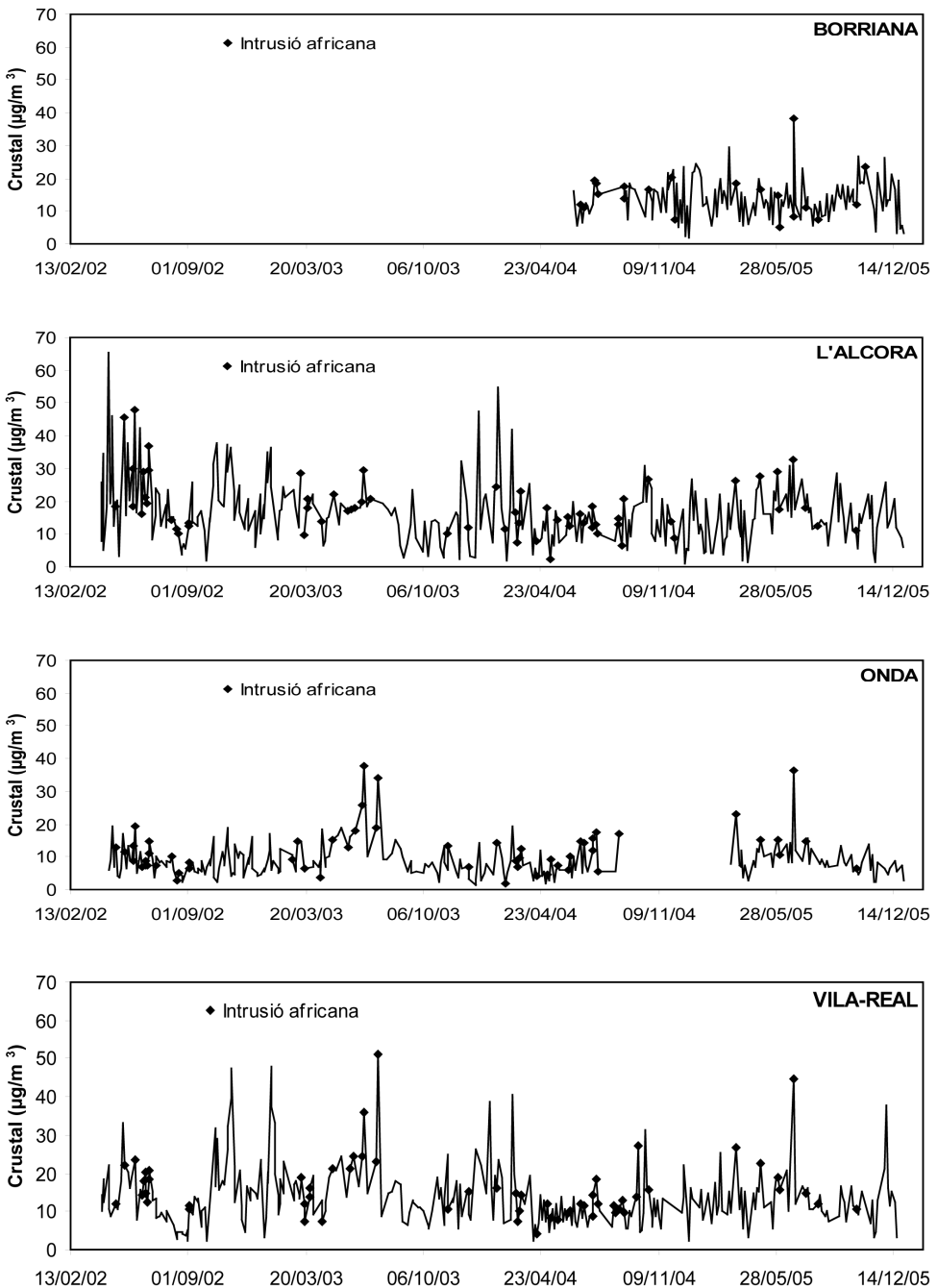


Figura 6. Nivells diaris de matèria crustal en PM_{10} amb indicació de les intrusions africanes. No tots els dies de mostreig són simultanis a totes les estacions.

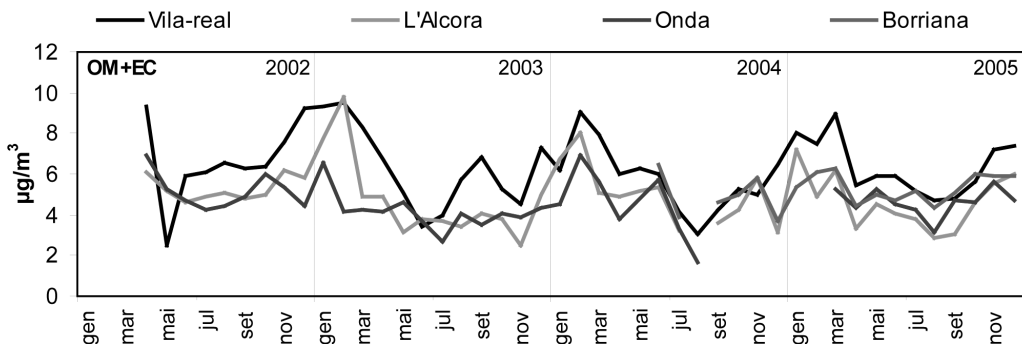


Figura 7. Mitjanes mensuals de matèria orgànica i carboni elemental (OM+EC) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) a Vila-real, l'Alcora, Onda i Borriana.

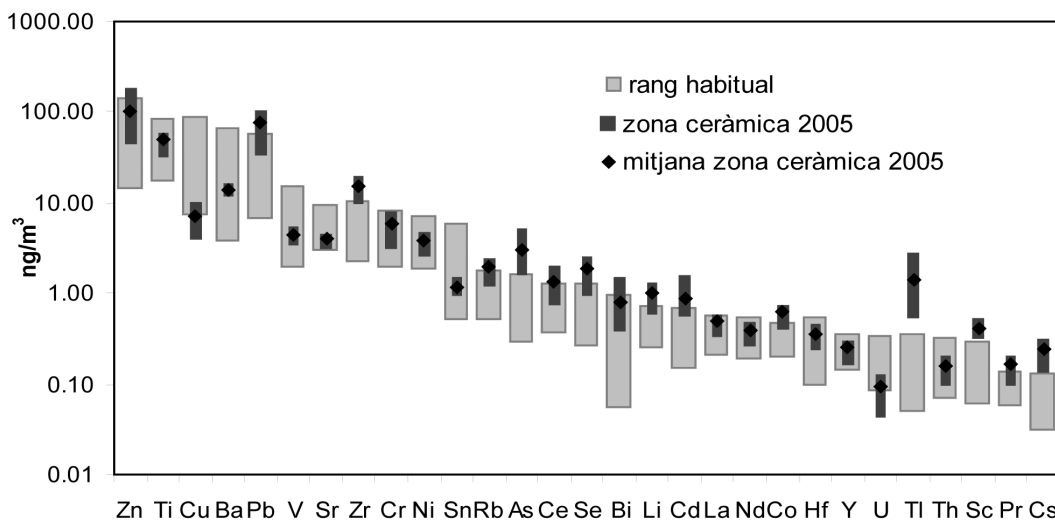


Figura 8. Comparació dels nivells d'elements traça a estacions urbanes d'Espanya amb poca influència industrial amb els nivells registrats en 2005 a la zona ceràmica.

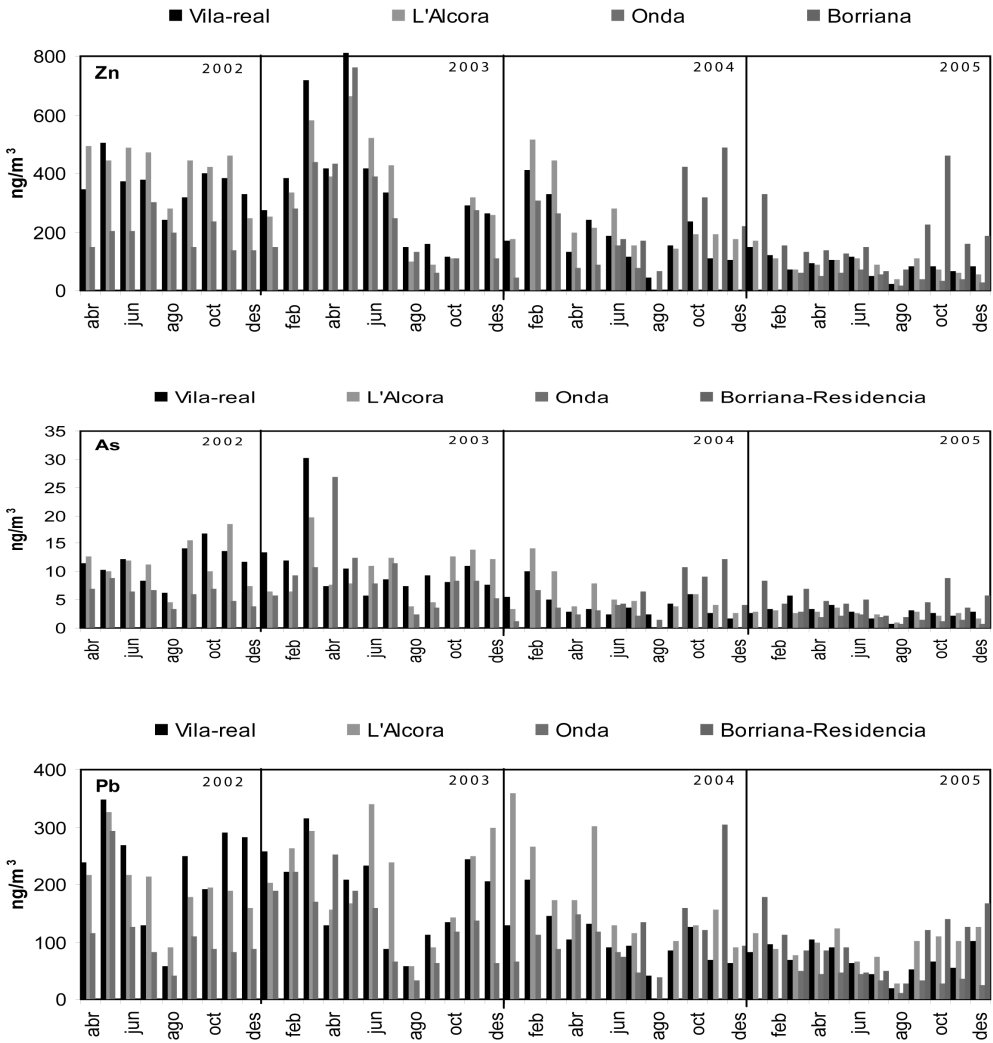


Figura 9. Mitjanes mensuals de nivells de cinc (Zn), plom (Pb) i arsènic (As) durant el període d'estudi.

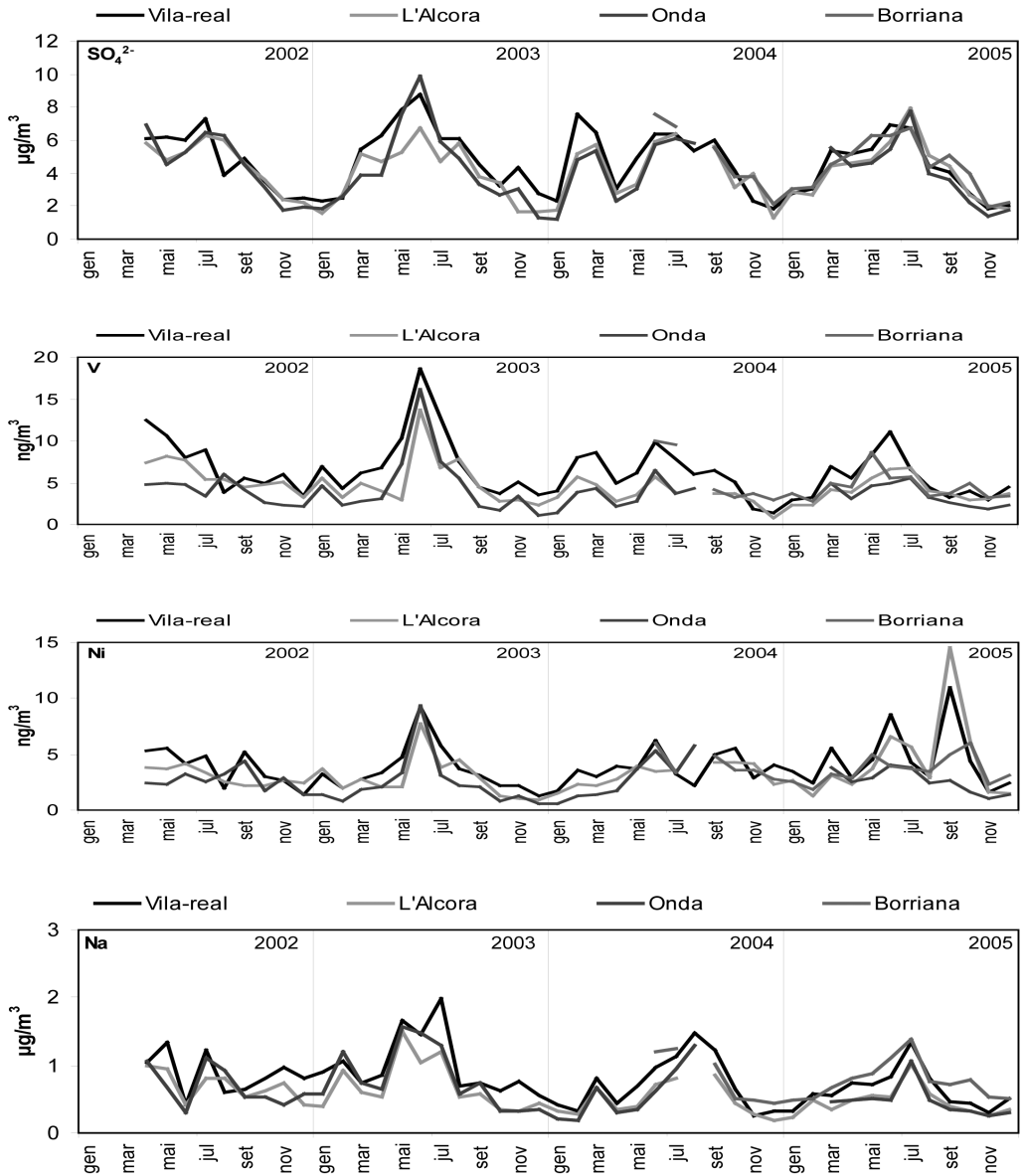


Figura 10. Mitjanes mensuals de sulfats (SO_4^{2-}), vanadi (V), níquel (Ni) i sodi (Na) a les estacions d'estudi.

