



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Contribució a l'estudi del rentat de l'atmosfera per la pluja

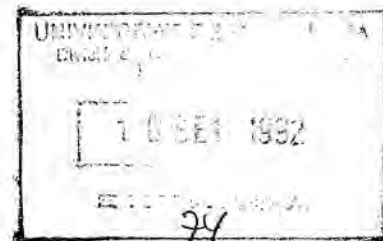
Bernat Codina i Sánchez



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència *Reconeixement- SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.*

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia *Reconocimiento - SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.*

This doctoral thesis is licensed under the *Creative Commons Attribution-NoDerivatives 4.0. Spain License.*



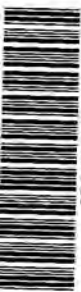
UNIVERSITAT DE BARCELONA
Departament d'Astronomia i Meteorologia

CONTRIBUCIÓ AL RENTAT
DE L'ATMOSFERA PER LA PLUJA

**Memòria presentada per Bernat Codina
i Sànchez per a optar al grau de Doctor
en Física.**

Director: Dr. Jeroni Lorente i Castelló

Barcelona - Setembre 1992



0700559266



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Divisió de Ciències Experimentals
i Matemàtiques

Avgda. Diagonal, 647
Tel. 34 - 3 - 402 11 25
Fax 34 - 3 - 402 11 33
E - 08028 Barcelona

Departament d'Astronomia
i Meteorologia

El Dr. Jeroni Lorente i Castelló, Professor Titular de Física de la Terra,
Astronomia i Astrofísica, de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA:

Que el present treball que porta per títol

**CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DEL RENTAT DE L'ATMOSFERA PER
LA PLUJA**

que presenta en Bernat Codina i Sànchez per a optar al grau de Doctor en Física, ha estat realitzat sota la meva direcció en el Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona, i que tots els resultats obtinguts són fruit del treball realitzat per l'esmentat doctorant

I per a que consti signo el present certificat a Barcelona, el dia 10 de setembre del 1992.

Dr. Jeroni Lorente i Castelló



AGRAÏMENTS

Aquesta investigació s'ha portat a terme en el marc del projecte que porta per títol "Interacción de aerosoles de origen marítimo y continental en una zona urbana y sus efectos en el balance radiativo y en las brumas o nieblas" finançat per la *Dirección General de Investigación Científica y Técnica*.

La construcció del dispositiu experimental utilitzat en el present estudi va ser possible gràcies a un ajut concedit per la CIRIT de la Generalitat de Catalunya, per a portar a terme el seguiment de l'"evolució de l'acidesa de la pluja durant els xàfeces".

L'autor vol agrair especialment el suport del seu director Dr. Jeroni Lorente i Castelló, del Departament d'Astronomia i Meteorologia, el qual inspirà la realització del present treball i no ha escatimejat esforços per a portar a terme aquesta investigació.

També és obligat donar les gràcies al Sr. Bernat Codina i Palou, responsable de la construcció dels pluviòmetres utilitzats en el present treball, així com al Sr. Joan A. Arazo i Hernández, que va tenir cura del seu perfeccionament i manteniment.

Per últim, agrair la col.laboració sempre oberta dels companys del Departament, especialment la Dra. M.R. Soler, Dr. A. Redaño i Dra. M.C. Llasat, així com la del Prof. Josef Podzimek, del Cloud and Aerosol Sciences Laboratory de Rolla (Missouri, EEUU), pel seu mestratge durant l'estada que l'autor va fer en aquell centre americà i on va redactar gran part de la present memòria.

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ
2. APROXIMACIÓ TEÒRICA AL RENTAT DE L'ATMOSFERA PER LA PRECIPITACIÓ
 - 2.1 EL PAPER DE LA MICROFÍSICA DE NÚVOLS
 - 2.1.1 La nucleació del vapor d'aigua
 - 2.1.1.1 La nucleació homogènia
 - 2.1.1.3 L'aerosol atmosfèric
 - 2.1.2 Creixement de les gotetes nuvoloses i dels cristalls de gel
 - 2.1.2.1 Creixement de les gotetes nuvoloses
 - 2.1.2.2 Creixement dels cristalls de gel
 - 2.1.3 El procés de precipitació
 - 2.1.3.1 Precipitació en núvols freds (procés Bergeron)
 - 2.1.3.2 Precipitació en núvols calents
 - 2.1.4 Aspectes microfísics del rentat atmosfèric
 - 2.1.4.1 El rentat per nucleació
 - 2.1.4.2 El rentat per col·lisió
 - 2.1.4.3 Influència de la mida dels hidrometeors en el rentat de l'atmosfera
 - 2.1.4.4 La precipitació: etapa final i decisiva del rentat
 - 2.2 EL PAPER DE LA QUÍMICA ATMOSFÈRICA
 - 2.2.1 Aproximació a la composició inorgànica de l'aigua de pluja
 - 2.2.2 Transformacions químiques a la troposfera
 - 2.2.3 La pluja àcida
 - 2.3 ELS MODELS DE RENTAT
 - 2.3.1 Models lagrangians
 - 2.3.2 Models eulerians
 - 2.3.3 El model de Tsai-Altiwicker-Asman

- 2.3.3.1 Absorció de gasos
 - 2.3.3.2 Incorporació d'aerosols
 - 2.3.3.3 Parametrització de les reaccions químiques
 - 2.3.3.4 Resultats del model de Tsai-Altivicker-Asman
 - 2.3.4 Models estadístics
3. DISPOSITIU EXPERIMENTAL EMPRAT PER A LA PRESA DE MOSTRES DE PRECIPITACIÓ
- 3.1 CARACTERÍSTIQUES BÀSIQUES DELS PLUVIÒMETRES DE PRESA DE MOSTRES
 - 3.2 EL PLUVIÒMETRE DE PRESA SEQÜENCIAL DE MOSTRES
 - 3.2.1 Descripció tècnica del pluviòmetre
 - 3.2.2 Calibració del pluviòmetre
 - 3.2.3 Col·lecció i anàlisi de la precipitació
 - 3.3 EL PLUVIÒMETRE DE REGISTRE CONTINU DE pH
 - 3.4 ALTRES PLUVIÒMETRES DE CARACTERÍSTIQUES SIMILARS
 - 3.4.1 El pluviòmetre de Chapman
 - 3.4.2 El pluviòmetre de Lacaux
 - 3.4.3 El pluviòmetre de Jaffrezo
 - 3.4.4 Pluviòmetre d'enregistrament continu d'Ames
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ
- 4.1 RESULTATS EXPERIMENTALS SOBRE L'ANÀLISI DE LA PLUJA A BARCELONA
 - 4.2 COMPOSICIÓ IÒNICA MITJANA DE L'AIGUA DE PLUJA RECOLLIDA A BARCELONA
 - 4.2.1 Resum de les anàlisis efectuades
 - 4.2.2 La distribució de freqüències del pH de l'aigua de pluja
 - 4.2.3 La composició iònica en relació al pH
 - 4.2.4 Composició segons els dies que fa que no plou
 - 4.2.5 Evolució estacional del pH
 - 4.2.6 Matriu de correlacions
 - 4.2.7 Anàlisi de factors
 - 4.2.7.1 Aproximació a l'anàlisi de factors
 - 4.2.7.2 Conveniència de l'anàlisi de factors
 - 4.2.7.3 Extracció dels factors mitjançant l'anàlisi de components principals
 - 4.2.7.4 Interpretació dels factors
 - 4.2.8 Anàlisi de conglomerats
 - 4.2.8.1 Aproximació a l'anàlisi de conglomerats
 - 4.2.8.2 Aplicació de l'anàlisi de conglomerats a les nostres dades
 - 4.2.9 Característiques de la composició iònica mitjana de la pluja de Barcelona
 - 4.3 INTERPRETACIÓ DE LES DADES DEL MOSTREIG SEQÜENCIAL

- 4.3.1 Evolució del pH per a cada un dels episodis
- 4.3.2 Evolució de la concentració dels ions majoritaris
- 4.3.3 Resultats del pluviòmetre de registre continu de pH
- 4.3.4 Trets fonamentals del rentat de l'atmosfera per la precipitació
- 4.4 ANÀLISI DE LES RETROTRAJECTÒRIES DE LES MASSES D'AIRE
 - 4.4.1 Aproximació al càlcul de retrotrajectòries
 - 4.4.2 Determinació del camp de vent
 - 4.4.3 Simplificacions del model
 - 4.4.4 Descripció de la tècnica computacional emprada
 - 4.4.5 Resultats del càlcul de retrotrajectòries en aquest treball
 - 4.4.6 Les pluges de fang

5. CONCLUSIONS

6. REFERÈNCIES

1. INTRODUCCIÓ

Malgrat que el problema de la contaminació atmosfèrica en àrees urbanes, zones industrials, etc., és cada vegada més greu, les concentracions de fons dels contaminants van augmentant d'una manera molt lenta. Tant els processos naturals com l'activitat humana són responsables de l'abocament constant d'enormes quantitats de gasos i partícules a l'atmosfera que, en cas que s'hi acumulessin, posarien ben aviat en perill la continuïtat de la major part de les formes de vida del Planeta. Per a il·lustrar la magnitud d'aquests abocaments val la pena assenyalar que les emissions a l'atmosfera dels principals contaminants s'estima en uns 100 milions de tones anuals. Però el fet que en el transcurs del temps la contaminació atmosfèrica no pateixi un augment exorbitant (el contingut atmosfèric mitjà de matèria contaminant, de l'ordre de 100.000 tones resulta, per exemple, inferior a les emissions d'un dia) evidencia l'existència de mecanismes de neteja prou eficaços com per eliminar les

substàncies contaminants aproximadament al mateix ritme amb que s'hi injecten.

Un d'aquests mecanismes de neteja, i el que constitueix el tema del present estudi, és la pluja. És ben conegut que l'aigua de pluja conté diverses substàncies en dissolució i en suspensió, de vegades fins i tot visibles a simple vista. Algunes d'aquestes substàncies s'incorporen durant els processos de nucleació i creixement de les gotetes nuvoloses, mentre que d'altres ho fan durant la caiguda de les partícules de precipitació. Mitjançant aquests dos fenòmens, una gran part dels gasos contaminants i de les partícules sòlides i líquides en suspensió presents a l'atmosfera (que formen l'anomenat aerosol atmosfèric) tornen a la superfície terrestre. Juntament amb els processos de sedimentació gravitatòria, els hidrometeors són els principals mecanismes de neteja de l'atmosfera.

En aquest treball es presenta una metodologia experimental encaminada a estudiar el rentat de l'atmosfera per la precipitació, que s'ha aplicat a Barcelona, consistent en el seguiment de la composició iònica de l'aigua de pluja en el transcurs dels xàfecs. D'altra banda, a partir de les dades de concentració obtingudes s'ha procedit a la caracterització de la pluja de Barcelona pel que fa a la seva composició en material dissolt, posant una atenció especial a l'acidesa a fi d'estimar la incidència d'aquest fenomen que és tan preocupant en altres indrets.

Els objectius del present treball es resumeixen en els següents punts:

1) Presentació d'un sistema experimental per a la determinació de la composició de l'aigua de pluja en el transcurs dels xàfecs.

2) Avaluació de l'acidesa de la precipitació recollida a Barcelona i anàlisi dels diversos factors implicats en la seva aparició.

3) Obtenció d'una imatge o model qualitatiu dels mecanismes de rentat de l'atmosfera per la precipitació a partir de les dades experimentals recollides.

4) Discussió i validació d'alguns models teòrics d'incorporació i transformació d'espècies a l'aigua de pluja a partir dels resultats obtinguts.

2. APROXIMACIÓ TEÒRICA AL RENTAT DE L'ATMOSFERA PER LA PRECIPITACIÓ

Centenars de milers de tones de gasos i de partícules entren anualment a l'atmosfera, procedents de la superfície del mar, de l'erosió eòlica, del vulcanisme, de l'espai exterior, de l'activitat biològica, i de les activitats humanes. En absència dels processos de rentat naturals l'aire esdevindria ràpidament massa contaminat per a garantir la supervivència de la majoria de formes de vida, per no dir totes. Tard o d'hora, més lluny o més a prop, la major part dels materials emesos són eventualment dipositats sobre la superfície del planeta, potser en forma físico-química diferent d'allà on foren emeses.

El rentat de l'atmosfera consisteix en la deposició d'aquests materials, cosa que pot realitzar-se per *via humida* (substàncies contingudes en els hidrometeors) o per *via seca*. La deposició seca inclou la sedimentació gravitatòria de les partícules més grans, la impactació d'aerosols, i l'adsorció i absorció de gasos (Galloway i Likens, 1978). Mitjançant aquests processos de

rentat, la majoria de contaminants (però no tots) experimenten un cicle a l'atmosfera en un temps mitjà d'una setmana (Slinn, 1982).

El rentat humit, malgrat ésser intermitent, "neteja" de forma substancial una columna vertical de l'atmosfera, cosa que contrasta amb els mecanismes continus de rentat sec que només són efectius al nivell del terra (Harrison i Pio, 1983). La importància relativa de la deposició seca i la humida depèn de diversos factors, tals com les propietats físico-químiques dels contaminants i de la pluja, la distribució vertical de contaminants i la freqüència i la intensitat dels episodis de precipitació.

Aquest treball s'ha centrat en els mecanismes de rentat humit de l'atmosfera, concretament en el rentat de l'atmosfera per la pluja. Els fenòmens que donen lloc a la contaminació de la pluja són diversos i complexos i, generalment, es considera que la incorporació de contaminants a les gotes té lloc en dues etapes ben diferenciades: el rentat dins del núvol (anomenat "rainout" o "in-cloud scavenging" en la literatura anglesa) i el rentat sota el núvol ("washout" o "below-cloud scavenging"). El primer és responsable de l'eliminació de partícules i gasos dins dels núvols durant la nucleació de les gotetes i per incorporació posterior de substàncies, mentre que el segon elimina contaminants de la regió sub-nuvolosa a través, sobretot, de processos mecànics de col·lisió amb les gotes de precipitació. Així com el rentat sota el núvol és un fenomen local i és responsable de la contaminació de l'aigua de pluja per substàncies emeses per les fonts properes al punt on té lloc la precipitació, el rentat dins del núvol és un fenomen d'escala regional que involucra

contaminants generats per fonts llunyanes i transformats durant el seu transport a llarga distància.

En aquest capítol es pretén resumir els coneixements actuals sobre aquest tema, destacant els aspectes més interessants i que guarden una relació més estreta amb el treball experimental portat a terme per l'autor. El material utilitzat en aquest sondeig bibliogràfic inclou, a més dels articles de les publicacions de temàtica afí a la del present treball (*Atmospheric Environment*, *Journal of Atmospheric Sciences*, *Atmospheric Chemistry*, *Journal of Geophysical Research*, etc.), diversos llibres especialitzats, com ara el clàssic sobre Microfísica de Núvols de Pruppacher i Klett (1978), i els de Química Atmosfèrica, com el de Warneck (*Chemistry of the Natural Atmosphere*, 1987) i el de McEwan i Phillips (*Chemistry of the Atmosphere*, 1975).

S'ha dividit el capítol en tres parts. A la primera es discuteix el paper de la microfísica de núvols en el rentat atmosfèric, en la segona es tracta de la química atmosfèrica en relació amb els mecanismes de rentat, i la tercera constitueix una aproximació a la modelització del rentat atmosfèric i es passa revista a alguns dels models de rentat més interessants.

2.1 EL PAPER DE LA MICROFÍSICA DE NÚVOLS

En el rentat de l'atmosfera per la precipitació hi intervenen un seguit de processos que pertanyen a l'anomenada *Microfísica de Núvols*, branca de la Meteorologia Física que estudia els fenòmens de formació de gotetes nuvoloses i cristalls de gel a partir del vapor d'aigua atmosfèric i el seu posterior creixement per a donar lloc a les gotes de precipitació. Com el seu nom suggereix, l'escala de grandàries correspon als μm , encara que abraça alguns ordres de magnitud per damunt i per sota. En aquestes dimensions tenen molta importància els efectes de la tensió superficial a la superfície de les gotetes embrionàries, la qual cosa fa que els processos de canvi de fase siguin molt diferents dels que es donen a escala macroscòpica. Com es veurà tot seguit, concretament a l'apartat 2.1.4, aquests processos juguen un paper decisiu en el rentat de l'atmosfera per la precipitació. Abans, però, es resumiran els aspectes més importants sobre microfísica de núvols, que caldrà tenir presents a l'hora d'entendre els mecanismes físics de rentat.

2.1.1 La nucleació del vapor d'aigua

El procés pel qual apareix una nova fase d'una substància en el sí d'una altra fase de la mateixa substància s'anomena nucleació. Els processos de nucleació més freqüents a l'atmosfera són els que condueixen a la formació de gotetes d'aigua en el sí de la fase vapor, la formació de cristalls de gel per

sublimació del vapor d'aigua i la formació de cristalls de gel en el sí de la fase líquida.

Es distingeixen dos tipus de nucleació: l'homogènia i l'heterogènia. En la nucleació homogènia només hi és present la fase pura inicial. En canvi, la nucleació heterogènia té lloc sobre certes partícules, anomenades nuclis de condensació, sublimació o congelació, segons els casos.

Com que l'atmosfera sempre conté un gran nombre de partícules sòlides i líquides en suspensió (constituïnt l'anomenat aerosol atmosfèric), la nucleació del vapor d'aigua és sempre heterogènia.

2.1.1.1 La nucleació homogènia

A temperatures superiors al zero absolut les molècules de qualsevol gas es troben en continu moviment. A conseqüència d'aquesta agitació tèrmica les molècules experimenten nombroses col·lisions, algunes de les quals són inelàstiques i poden produir agregats moleculars. Al seu torn, aquests agregats poden xocar amb altres agregats o molècules individuals per a formar embrions més grans. La nucleació es produeix quan un agregat de molècules adquireix una grandària suficient per a poder sobreviure.

Des del punt de vista macroscòpic, i considerant la nucleació de l'aigua líquida a partir del vapor, l'energia necessària per a formar la superfície d'una goteta líquida procedeix de la calor latent de canvi de fase. La supervivència d'un embrió està garantida quan la disponibilitat de calor latent és igual o

superior a l'energia necessària per a formar la seva superfície. Com que l'energia superficial és proporcional a l'arrel quadrada del radi i la calor latent és proporcional a la massa de l'embrió (al cub del radi), és evident que, per a una determinada concentració de vapor, ha d'existir un *radi crític* que defineixi la grandària mínima dels embrions capaços de sobreviure. A més, augmentant la concentració de vapor, més gran és la calor latent disponible i, per tant, menor és el radi crític.

Pot demostrar-se que el radi crític r_c ve donat per l'equació de Kelvin,

$$r_c = \frac{2\sigma}{\rho r_v T \ln\left(\frac{e}{E}\right)} \quad [2.1]$$

en la qual σ és la tensió superficial de l'aigua, ρ la seva densitat, T i e representen la temperatura absoluta i la pressió de vapor, respectivament, de l'ambient on té lloc la nucleació, r_v és la constant específica del vapor d'aigua i E és la pressió de vapor d'equilibri, a la temperatura T , sobre una superfície plana ($r_c = \infty$). El quocient $S = e/E$ rep el nom de raó de saturació i $S-1$ s'anomena sobresaturació.

Com que el radi crític, σ , ρ , r_v i T són magnituds positives, de l'equació [2.1] es dedueix que la raó de saturació ha de ser més gran que la unitat. En conseqüència, per a que es produeixi la nucleació homogènia és necessari que la pressió de vapor sigui superior a la corresponent a la saturació sobre una superfície plana. De l'equació de Kelvin també es dedueix que el radi crític disminueix a mesura que augmenta la raó de saturació. Això significa que, com

més gran és S , més fàcil és la nucleació homogènia.

La taula 2.1 mostra les raons de saturació corresponents a l'equilibri per a diversos valors de r_c i T . S'hi pot observar l'enorme dificultat que comporta la nucleació homogènia de les gotetes d'aigua degut a la gran sobresaturació necessària en la fase inicial de la condensació.

Taula 2.1. Sobresaturació en funció de T i r

$T/^\circ\text{C}$	-40	-30	-20	-10	0	10	20
$r/\mu\text{m}$							
$5 \cdot 10^{-4}$	21,3	17,8	15,1	12,9	11,2	9,8	8,66
$1 \cdot 10^{-3}$	4,61	4,22	3,88	3,59	3,34	3,13	2,94
$5 \cdot 10^{-3}$	1,36	1,33	1,31	1,29	1,27	1,26	1,24
$1 \cdot 10^{-2}$	1,16	1,15	1,14	1,14	1,13	1,12	1,11
$5 \cdot 10^{-2}$	1,03	1,03	1,03	1,03	1,02	1,02	1,02
$1 \cdot 10^{-1}$	1,015	1,014	1,014	1,013	1,012	1,011	1,011
$5 \cdot 10^{-1}$	1,003	1,003	1,003	1,002	1,002	1,002	1,002
$1 \cdot 10^0$	1,001	1,001	1,001	1,001	1,001	1,001	1,001
$1 \cdot 10^1$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Conclusions semblants s'obtenen al considerar la nucleació homogènia del gel a partir del vapor d'aigua o de la fase líquida. Experimentalment s'observa que la nucleació homogènia dels cristalls de gel per sublimació del vapor sol produir-se a temperatures inferiors als -50°C . La nucleació homogènia del gel, en el sí de la fase líquida, té lloc al voltant dels -40°C . Això significa que es difícil discernir si prèviament es forma una goteta que es congela immediatament o si es forma directament el cristall de gel.

2.1.1.2 La nucleació heterogènia

La nucleació homogènia és un procés més aviat insòlit a l'atmosfera real. L'experiència mostra que difícilment s'assoleixen raons de saturació superiors al 101%. Com que l'aire no es troba mai completament lliure de partícules, la nucleació és sempre heterogènia. Aquest tipus de nucleació té lloc sobre certes partícules que formen part de l'aerosol atmosfèric, anomenades *nuclis de condensació* o *nuclis de gel* segons donin lloc a la formació de fase líquida o de cristalls de gel, respectivament.

L'eficàcia dels nuclis de condensació a l'hora de formar embrions de gotetes nuvoloses es deu a la combinació de dos efectes:

1) Un efecte de grandària, proporcionant embrions de gotetes de radi proper o superior al crític per a raons de saturació lleugerament superiors al 100%.

2) Un efecte de dissolució, que facilita la condensació del vapor sobre els nuclis que, al ser higroscòpics, absorbeixen el vapor d'aigua mentre són dissolts. En aquestes condicions la condensació del vapor d'aigua és afavorida per la disminució de la pressió de vapor en les dissolucions.

Combinant aquests dos efectes sobre la pressió de vapor saturant s'obté la raó de saturació d'equilibri per a una goteta de radi r (equació de *Köhler*)

$$\frac{e}{E} = \exp \left[\frac{2\sigma}{r_v T \rho_l r} - \frac{v M_a m_s \phi_s}{M_s \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_g - m_s \right)} \right] \quad [2.2]$$

en la qual M_a i M_s són les masses moleculars de l'aigua i del solut, respectivament, ν és el nombre d'ions en que es dissocia la molècula de solut, ϕ_s és el coeficient osmòtic pràctic del solut, ρ_g i ρ_l són les densitats de la gota i de l'aigua pura, respectivament, i la resta de paràmetres tenen el mateix significat que tenien en l'equació de Kelvin [2.1].

En primera aproximació

$$S = \frac{e}{E} \approx 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \quad [2.3]$$

en la qual a i b són paràmetres dependents de la temperatura i de la massa de solut, respectivament, que venen donats per

$$a = \frac{2\sigma}{r_v T \rho_l} ; \quad b = \frac{3 \nu m_s M_a}{4 \pi M_s \rho_l} \quad [2.4]$$

En l'expressió [2.3] s'observen els efectes oposats de curvatura (terme a/r) i de dissolució (terme $-b/r^3$). D'acord amb el terme de curvatura, la raó de saturació disminueix a l'augmentar la grandària de les gotetes, tal com succeïa en la nucleació homogènia. En canvi, el signe menys del terme de dissolució afavoreix la nucleació de les gotes de petites dimensions, fins al punt de ser factible amb S inferiors a la unitat. Aquesta darrera propietat resulta evident si es té present que la pressió de vapor saturant d'una dissolució disminueix a l'augmentar la seva concentració i, en el nostre cas, les gotetes més concentrades són les més petites.

A la figura 2.1, reproduïda de Houghton (1985) es dona la representació

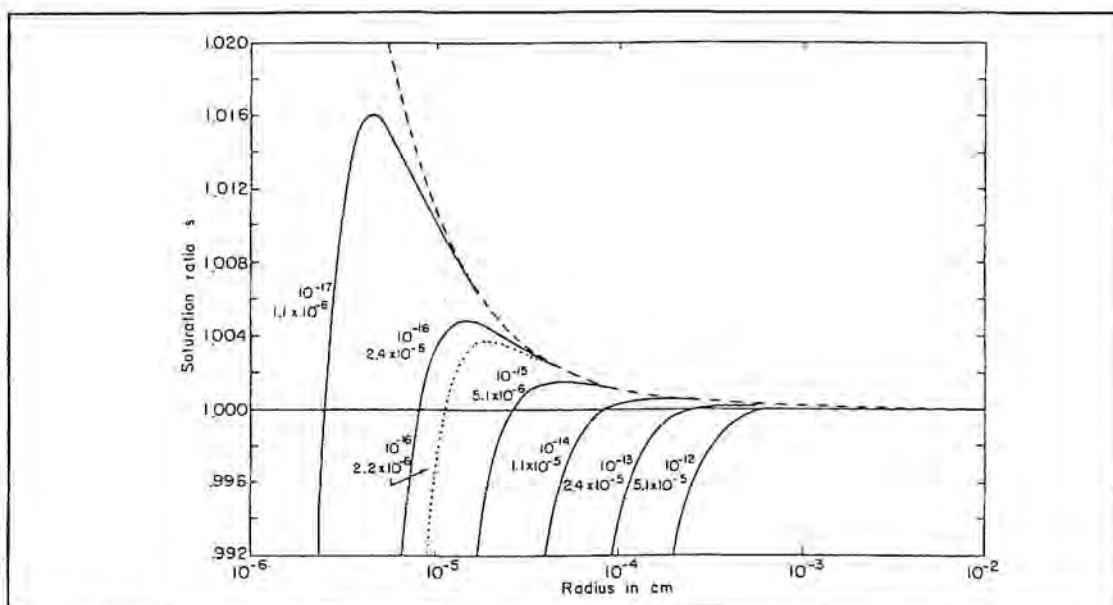


Figura 2.1. Corbes de Köhler per al sulfat amònic.

de S en funció de r (corbes de Köhler) per a nuclis de sulfat amònic $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 20°C de temperatura. El valor numèric de les corbes de traç continu representa la massa, en grams, del nucli de condensació. La corba discontinua correspon a l'equilibri de l'aigua pura amb el seu vapor, d'acord amb l'equació de Kelvin.

Les corbes de la gràfica augmenten ràpidament fins assolir un màxim. Aquesta regió de creixement correspon a la ràpida dilució del solut a mesura que augmenta el radi de les gotetes (terme $-b/r^3$ de l'equació [2.3]). En aquesta zona el radi de les gotetes és estable: si, per algun motiu, alguna gota incorporés algunes molècules de vapor i augmentés de radi, la raó de saturació resultaria insuficient i, en conseqüència, la gota tendria a evaporar-se fins a recuperar la grandària inicial; just el contrari succeïria si la gota disminuís de radi.

A la dreta del màxim s'observa un decreixement de les corbes de Köhler,

que tendeixen a confondre's amb les de Kelvin predominant, per tant, l'efecte de curvatura. Això és degut a que la presència del nucli de condensació és menyspreable per a radis de gotetes suficientment grans.

En aquesta zona el radi de les gotetes és inestable, ja que tendeixen a créixer o a evaporar-se espontàniament: un petit increment de r deixaria les gotetes davant d'un ambient amb una raó de saturació superior a la d'equilibri, produint-se aleshores una condensació de vapor sobre la gota acompanyada d'un nou creixement; recíprocament, una petita disminució de r comportaria l'evaporació de la goteta i la consegüent disminució del seu radi.

El radi pel qual la raó de saturació és màxima, per a un valor donat de la massa de solut dissolt en la goteta, s'anomena *radi d'equilibri* perquè, tal com s'ha vist més amunt, divideix la corba de Köhler en dues zones amb diferent tipus d'equilibri. Si a l'ambient existeix una raó de saturació igual o més gran que la d'equilibri per als nuclis de condensació existents, es diu que la concentració de vapor és suficient per "activar" la goteta. El seu comportament posterior és governat per altres processos, que es discutiran en l'apartat corresponent al creixement de les gotetes nuvoloses.

Els cristalls de gel també es formen en la fase vapor o en la fase líquida mitjançant un procés de nucleació heterogènia. Els nuclis de sublimació són partícules sobre les quals té lloc la sublimació del vapor a temperatures suficientment baixes. Les gotetes d'aigua subfoses, és a dir, la temperatura de les quals és inferior a la de congelació, poden allotjar en el seu interior partícules capaces d'iniciar la congelació de les gotetes (nuclis de congelació).

Aquestes gotes també poden congelar-se per impacte de certes partícules anomenades nuclis de contacte.

2.1.1.3 L'aerosol atmosfèric

L'aerosol atmosfèric està format per l'aire i pel conjunt de partícules sòlides i líquides que hi porta en suspensió, llevat de les partícules nuvoloses i les de precipitació que, convencionalment, no formen part d'aquest aerosol. No obstant això, és costum designar com aerosols les pròpies partícules en suspensió.

En principi, gairebé totes les partícules de l'aerosol atmosfèric poden actuar com a nuclis de condensació, tret de les més petites ($r < 0.1 \mu\text{m}$) que exigeixen grans sobresaturacions, i les més grans, que pel seu curt temps de residència, són més aviat escasses.

Pel que fa als nuclis de gel, l'observada estabilitat dels núvols subfosos a temperatures molt baixes posa de manifest la manca d'eficàcia de les partícules atmosfèriques com a nuclis de congelació i sublimació. Se sap que aquestes partícules han de ser insolubles i han de posseir una estructura semblant a la dels cristalls de gel. Això fa que siguin tan poc abundants ja que no es formen a partir de processos naturals de condensació o sublimació a l'atmosfera, essent bàsicament silicats procedents del terra o dels meteorits.

El radi de les partícules de l'aerosol atmosfèric oscil·la entre els $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ (agrupacions moleculars) i els $20 \mu\text{m}$. Les partícules de radi inferior a $0,1 \mu\text{m}$

s'anomenen nuclis d'Aitken, les de radi comprès entre 0,1 i 1 μm nuclis grans i les de radi superior a 1 μm nuclis gegants. Les fonts de l'aerosol atmosfèric són molt variades: erosió, erupcions volcàniques, activitat humana, reaccions químiques en la pròpia atmosfera, pols extra-terrestre i evaporació de gotetes d'aigua amb substàncies en dissolució. Naturalment, aquesta última és la font més important de partícules en els oceans.

Les característiques de l'aerosol atmosfèric són diferents segons es tracti d'aire marítim o continental. La concentració de partícules sobre els continents és aproximadament un ordre de magnitud superior a la que existeix sobre la superfície dels oceans (10^4 cm^{-3} en els continents i 10^3 cm^{-3} en els oceans).

També s'observa que el radi de les partícules en l'aire continental és al voltant d'un ordre de magnitud inferior al de les partícules d'aire marítim. Tanmateix, les característiques de l'aerosol atmosfèric situat per damunt dels mil metres d'altitud són pràcticament les mateixes en ambdues masses d'aire.

2.1.2 Creixement de les gotetes nuvoloses i dels cristalls de gel

Un cop formats, gotetes i cristalls creixen dins el núvol fins a assolir grandàries varies vegades superiors en el cas de gotetes o cristalls nuvolosos, i molt més grans en el cas de la precipitació. Distingirem el creixement en fase líquida del corresponent a la fase sòlida.

2.1.2.1 Creixement de les gotetes nuvoloses

Després d'haver-se produït la nucleació heterogènia a l'atmosfera, mercès a la intervenció dels nuclis de condensació, s'inicia el creixement de les gotetes nuvoloses per difusió del vapor. Aplicant la llei de Fick de la difusió a una goteta de radi r s'obté la següent expressió per al creixement d'una gota de radi r :

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{D_v}{\rho_l} (\rho_{va} - \rho_{vr}) \quad [2.5]$$

on ρ_l és la densitat de la goteta i D_v el coeficient de difusió del vapor. ρ_{va} i ρ_{vr} són, respectivament, les densitats del vapor en un punt de l'ambient molt allunyat de la goteta i en la seva superfície. Naturalment, el creixement només es produirà quan $\rho_{va} > \rho_{vr}$.

La mateixa llei de Fick pot aplicar-se a la difusió de la calor des de la gota a l'ambient com a conseqüència de la condensació

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{K}{\rho_l L} (T_r - T) \quad [2.6]$$

on K és el coeficient de conductivitat tèrmica de l'aire, T_r la temperatura de la superfície de la goteta, T la de l'ambient i L la calor latent d'evaporació de l'aigua.

A partir de [2.5] i de [2.6] s'obté:

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{S-1}{F_k + F_D} \quad [2.7]$$

en la qual

$$F_k = \frac{L^2 \rho_l}{K r_v T^2} \quad [2.8]$$

$$F_D = \frac{r_v T \rho_l}{D_v E(T)}$$

Si la densitat del vapor que hi ha a l'ambient no varia, la qual cosa significa que la temperatura i la raó de saturació romanen constants, el segon membre de l'expressió [2.7] és també constant i pot obtenir-se fàcilment la llei del creixement de la goteta durant un temps t a partir del radi inicial r_o :

$$r^2(t) = r_o^2 + 2 \frac{D_v (\rho_{va} - \rho_{vr})}{\rho_l} t \quad [2.9]$$

Com a conseqüència de la llei parabòlica anterior, el creixement de les gotetes dels núvols per difusió tendeix a uniformar llur grandària. Si, per exemple, el radi inicial de dues gotes és d'1 i 10 unitats respectivament, quan la menor hagi crescut fins assolir un radi de 10 unitats, la més gran haurà crescut fins un radi de tan sols 14 unitats.

Mitjançant aquest tipus de creixement és difícil que pugui iniciar-se la precipitació, ja que és incapaç de proporcionar, en un temps raonable, gotetes

d'una grandària suficient per a vèncer els corrents ascendents que originen el núvol. El creixement més important de les gotetes nuvoloses es produeix mitjançant processos d'interacció mecànica.

Malgrat que les gotes nuvoloses estan molt disperses (la distància entre elles és unes cent vegades superior al seu radi) sempre existeix una probabilitat finita que es produeixin col·lisions entre parells de gotetes. Com a resultat d'aquestes col·lisions les gotes poden unir-se (coagulació), rebotar o trencar-se en vèries gotes. Per bé que sempre que dues gotes entren en contacte la seva soldadura està garantida, ja que això condueix a la disminució de l'energia superficial, de vegades succeeix, especialment quan són molt grans, que la pel·lícula d'aire que es forma entre dues gotes que s'aproximen impedeix el contacte d'ambdues, amb la qual cosa les gotes reboten en comptes d'unir-se.

Les probabilitats de xoc entre les gotetes augmenten a l'ampliar-se l'espectre de grandàries. Això és degut a que la velocitat límit de caiguda de les gotetes és una funció creixent del seu radi. En conseqüència, com que les gotetes nuvoloses amb radis superiors al mitjà, formades possiblement sobre nuclis gegants, posseeixen una velocitat de caiguda més gran, poden xocar amb les més petites que troben pel camí.

Admetent un model de creixement continu, segons el qual una gota cau en un medi nuvolós format per una distribució uniforme de gotetes de dimensions més petites, pot deduir-se que el ritme de variació del radi de la goteta augmenta amb la seva grandària, de manera que el creixement d'una gota mitjançant col·lisions és un procés accelerat. En la fase inicial del creixement

d'una gota nuvolosa predomina el procés de condensació però, a partir d'un cert radi, domina el creixement per xoc i captura.

De totes maneres el model de creixement continu no contempla la possibilitat que la gota col·lectora pugui experimentar col·lisions amb altres gotes també col·lectores. Els models de creixement estadístic incorporen aquesta possibilitat i condueixen a ritmes de creixement encara més grans, de vegades exagerats al no tenir en compte el trencament de les gotes a partir de certa grandària.

2.1.2.2 Creixement dels cristalls de gel

Tal com succeeix durant les primeres etapes de creixement de les gotetes d'aigua, una vegada ja s'han format els embrions de cristalls comença el seu creixement per difusió del vapor (sublimació). Més tard, quan els cristalls han adquirit una certa grandària, el creixement més important passa a ser el degut a la interacció mecànica amb altres cristalls o amb gotetes d'aigua. Les regions nuvoloses que s'extenen per damunt de la isoterma de 0°C poden contenir, a més del vapor d'aigua, gotetes d'aigua subfosa i cristalls de gel. Aquest sistema format per tres fases no pot romandre en equilibri perquè la pressió de vapor saturant sobre el gel és inferior a la corresponent a l'aigua.

A la gràfica 2.2 es representa la pressió de vapor saturant en funció de la temperatura. La corba superior representa la saturació respecte l'aigua i la inferior respecte el gel. Per a una temperatura determinada, quan la

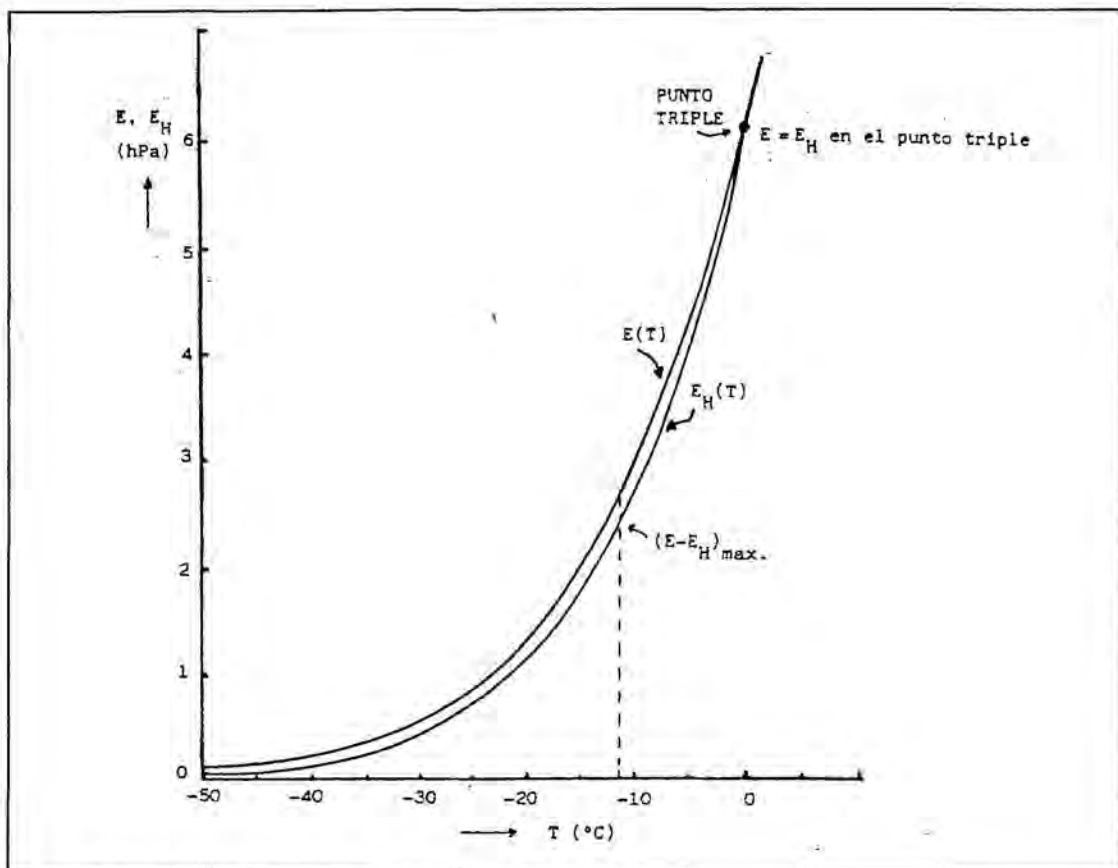


Figura 2.2. Corbes d'equilibri E (aigua) i E_H (gel).

concentració de vapor sigui saturant respecte a l'aigua resultarà subsaturant respecte al gel. D'aquesta manera el cristall de gel tendirà a créixer consumint vapor i disminuint així la seva concentració. Les gotes d'aigua líquida es trobaran, aleshores, en un ambient subsaturat i tendiran a evaporar-se, mentre que els cristalls de gel seguiran captant el vapor d'aigua. Aquest creixement de la fase sòlida a costa de la fase líquida rep el nom de destil·lació i és de capital importància en el desencadenament de la precipitació en els núvols mixtos aigua-gel.

Els factors que controlen el ritme de creixement d'un cristall per sublimació del vapor són semblants als que governen el creixement d'una goteta per condensació. Tanmateix el problema és més complex, doncs els cristalls de

gel no són esfèrics ni presenten una forma típica.

Un mètode senzill per a obtenir les equacions del creixement consisteix en fer ús de l'analogia entre el moviment de les molècules de vapor cap al cristall i el moviment de les càrregues elèctriques cap a un conductor col·locat en un camp elèctric (analogia electrostàtica). D'aquest model es dedueix que el creixement per sublimació és més intens en les regions de màxima curvatura (puntes) i és màxim a temperatures de l'ordre de -15°C .

Quan els cristalls de gel han adquirit unes dimensions suficientment grans per a moure's en relació a d'altres cristalls o gotetes subfoses, poden experimentar un creixement degut al xoc i agregació amb altres cristalls, o bé per captura de gotetes subfoses que es congelen i se solden amb ells en el moment de l'impacte (engelament).

2.1.3 El procés de precipitació

Els processos microfísics de creixement descrits anteriorment condueixen, a la llarga, a la formació de partícules de precipitació. Al començament, quan les gotes encara són prou petites, els corrents ascendents que originen el núvol són capaços de mantenir-les en suspensió a l'aire però, quan han adquirit el pes suficient per a vèncer els corrents verticals, o quan són arrossegats pels corrents descendents, s'inicia la precipitació. De vegades, quan la mida de les partícules de precipitació no assoleix uns valors mínims, que depenen de l'alçada del núvol i de la humitat de l'aire subnuvolós, aquestes gotes o cristalls són incapaços

d'arribar al terra i no es té pròpiament precipitació.

El creixement de les gotetes o cristalls nuvolosos fins a partícules de precipitació ha de ser molt gran, com ho palesa la disparitat de grandàries entre uns i altres. Així, mentre el radi típic d'una gota de núvol és de $10\ \mu\text{m}$, el d'una gota de pluja mitjana és d'1 mm (o sia, un volum un milió de vegades superior). Per al desenvolupament de partícules tan grans resulten imprescindibles les condicions esmentades en els apartats precedents: l'existència d'un ampli espectre de mides i/o la destil·lació de l'aigua subfosa pels cristalls de gel. La primera condició és la que desencadena la precipitació en els núvols calents, mentre que la segona és responsable de la precipitació en els núvols freds.

2.1.3.1 Precipitació en núvols freds (procés Bergeron)

La precipitació en els núvols formats per aigua i gel s'inicia amb el creixement dels cristalls de gel per sublimació i la consegüent destil·lació de les gotetes subfoses, continuant amb el creixement mecànic del cristall, al xocar amb altres cristalls o gotetes, fins assolir una grandària suficient per a desprendre's del núvol i arribar a terra en forma sòlida o, en cas que es fongui, líquida.

Al principi es va creure que totes les precipitacions es produïen mitjançant aquest mecanisme, és a dir, amb el concurs de la fase gel. Això és cert només en les latituds mitjanes i altes, però no ho és en les zones tropicals on existeix

l'evidència de precipitacions en núvols en els quals els cims no arriben a assolir el nivell dels 0°C.

2.1.3.2 Precipitació en núvols calents

En aquest cas no existeix fase sòlida, de manera que el creixement de les gotetes té lloc inicialment per condensació del vapor i prossegueix amb el creixement accelerat per interacció mecànica, mitjançant els processos de xoc i soldadura. Per bé que en un principi es dubtava de l'eficiència d'aquests processos a l'hora de produir precipitacions copioses, més endavant es va veure que ho podrien ser en el cas que els núvols tinguessin un gruix idoni i existissin inicialment gotes de radis diferents.

Sembla ser que l'existència natural de nuclis de condensació gegants de sal és suficient per a la formació de les primeres gotes més grans que la mitjana. Una gota d'aquesta mena és elevada pels corrents ascendants, però "cau" respecte les gotetes més petites, col·lionant i soldant-s'hi. El creixement continua fins que la seva velocitat de caiguda excedeix la del corrent ascendent, cosa que comporta la precipitació de la gota en qüestió.

2.1.4 Aspectes microfísics del rentat atmosfèric

Tant en la seva formació com durant el seu moviment o caiguda dins de l'atmosfera, les gotetes incorporen aerosols, donant lloc a la "neteja" o "rentat" de l'aire.

2.1.4.1 El rentat per nucleació

Com ja s'ha indicat anteriorment, la teoria i l'experiència ensenyen que, en absència de partícules d'aerosol, la sobresaturació necessària per a produir gotetes és d'uns quants cents per cent, mentre que en els núvols atmosfèrics les sobresaturacions no són mai superiors a l'1%. De fet, els estudis teòrics dels processos de condensació a partir de partícules d'aerosol mixtes, formades per substàncies solubles i insolubles en aigua en proporcions arbitràries, i originades tant en masses d'aire marítimes, continentals com urbanes, posen de manifest que, amb l'excepció de les partícules més petites tipus Aitken, l'activació de les gotetes té lloc amb sobresaturacions clarament inferiors a l'1% per cent.

El fet que la formació de gotetes nuvoloses exigeixi la intervenció de partícules d'aerosol implica que aquestes són eliminades de la població d'aerosol després de ser incorporades dins de les gotetes mitjançant un procés que s'anomena rentat per nucleació ("nucleation scavenging" en la literatura anglosaxona). La importància del rentat per nucleació en l'eliminació de les partícules que contenen sulfats és reflectida en diversos treballs, com en el de

Hegg i Hobbs (1982). Les observacions de camp d'aquest autors mostren, després de comparar la concentració de sulfat en l'aire (en forma de partícules de radis majoritàriament compresos entre $0,1 \mu\text{m}$ i $2,0 \mu\text{m}$, per a les quals l'eficàcia del rentat per impacte és molt baixa) amb la concentració dins les gotes, que el sulfat de l'aire recollit per les gotes durant la nucleació, pot arribar a comptabilitzar més del 60% de la massa de sulfats present en l'aigua del núvols. La resta de sulfats és atribuïda a l'absorció, *in situ*, de SO_2 .

La comparació entre la concentració d'aerosol intersticial amb la concentració de partícules just per sota de la base dels núvols convectius (Radke, 1983) mostra que la pèrdua de partícules d'aerosol per nucleació pot arribar a ser de l'ordre del 80 al 90% per a radis al voltant de $0,1 \mu\text{m}$. Com que aquesta disminució iguala, aproximadament, la concentració màxima de gotetes en el núvol, Radke conclou que la disminució en la població d'aerosol ha de ser conseqüència del rentat per nucleació.

No totes les partícules d'aerosol són eliminades per nucleació amb la mateixa efectivitat. Les partícules "predilectes", anomenades nuclis de condensació de núvols (NCN d'ara en endavant), estan formades de materials totalment o parcialment solubles en aigua en proporcions diverses. Com ja s'ha indicat al tractar la nucleació heterogènia, l'activació de les partícules solubles en aigua requereix sobresaturacions inferiors a les necessàries per a les partícules insolubles. Això significa que la captura de partícules d'aerosol, a través del rentat per nucleació, és un mecanisme extremadament selectiu. Aquesta selectivitat s'expressa pel fet que només una fracció d'entre 1/10 i

1/1000 de la població total de partícules d'aerosol serveix de NCN, cosa que depèn de la sobresaturació de l'aire en l'ambient on es troben els aerosols. Habitualment el número de partícules que serveixen com a NCN es calcula mitjançant la fórmula empírica de Twomey i Wojciechowski (1969)

$$N_{NCN} = CS^k \quad [2.10]$$

en la qual S és la sobresaturació i els paràmetres C i k són funció del tipus de massa d'aire. Aquesta relació implica que el número de partícules que serveixen com a NCN augmenta amb la sobresaturació. Experimentalment es troba que $k \approx 2\alpha/3$, essent α l'exponent de la llei de Junge per a la distribució de mides de les partícules d'aerosol:

$$\frac{dN}{d\log r} \propto r^{-\alpha} \quad [2.11]$$

Tal com cal esperar, l'espectre de mides dels NCN influeix en els mecanismes de condensació i, al seu torn, en l'espectre de mides de les gotetes dels núvols. S'ha observat que l'amplada de la distribució de gotetes no es veu afectada per la composició dels NCN, mentre que la densitat total en número s'incrementa a mesura que disminueix el percentatge de nuclis insolubles. A més, per a grans concentracions de NCN grans i gegants, les gotetes grans ($r > 30 \mu\text{m}$) només hi són presents en el cas que les concentracions de NCN tipus Aitken siguin molt baixes (Hindman *et al.*, 1977). Quan la concentració de NCN Aitken és elevada, l'espectre de gotetes del núvol resta mancat de gotetes grans, independentment de la concentració dels nuclis grans i gegants.

Aquesta naturalesa selectiva dels nuclis de condensació també es posa de manifest en els estrats i boires formats per mecanismes diferents als responsables dels núvols convectius. Per a la formació d'aquests núvols, el lent i isobàric refredament radiatiu permet que les partícules d'aerosol creixin en condicions d'equilibri per a sobresaturacions molt baixes o, fins i tot, nul·les. Un model de boira de refredament radiatiu realitzat per Brown (1980) posa de manifest que, per a concentracions relativament baixes de partícules d'aerosol, el refredament disminueix la sobresaturació màxima mitjançant la disminució de la sobresaturació crítica de les partícules d'aerosol més grans. D'aquesta manera, els nuclis més grans són activats abans que l'aire esdevingui sobresaturat. A mesura que les gotetes creixen, la disminució del vapor inhibeix l'increment de la sobresaturació i, com que el refredament radiatiu difícilment afecta la sobresaturació crítica de les partícules més petites, aquestes romanen inactives, resultant en una disminució de la concentració total de gotes deguda al refredament. En conseqüència, per a petites concentracions de nuclis les boires gairebé no es formen i, per a grans concentracions de partícules, l'espectre resulta molt menys afectat per l'efecte de refredament radiatiu.

Tal com succeeix amb les gotes líquides, i tal com s'ha vist a l'apartat 2.1.1.2, la teoria i l'experiència ensenyen que sense partícules d'aerosol, la sobresaturació necessària per a la formació de cristalls de gel hauria de ser molt elevada i la temperatura inferior als -50°C . A l'atmosfera real, en canvi, els cristalls de gel es formen sobre partícules en el punt de saturació de l'aigua o lleugerament per sota (una mica per damunt de la saturació respecte el gel) i a

temperatures d'uns pocs graus per sota de 0°C. Una vegada més, la necessitat de partícules d'aerosol per a iniciar la fase gel implica que hi haurà partícules que seran eliminades de l'atmosfera mitjançant el procés de rentat per nucleació de gel.

Aquestes partícules es caracteritzen per ser insolubles en aigua, de tipus gran o gegant, exhibeixen propietats cristal·logràfiques superficials similars al gel i contenen punts actius afins als enllaços per pont d'hidrogen. Les anàlisis d'aquestes partícules suggereixen que els silicats, en particular les argiles, dominen la llista de compostos involucrats en la nucleació del gel.

La selectivitat d'aquest tipus de partícules (nuclis de gel, NG d'ara en endavant) ve expressada pel fet que la concentració de NG constitueix una fracció molt petita de la població global de partícules d'aerosol. Així, a -20°C on $N_{NG} \approx 1/\text{litre}$, la proporció entre NG i partícules d'aerosol és de l'ordre de 10^{-6} . La dependència entre el número de NG i la temperatura ve donada per l'expressió

$$N_{NG} = A \cdot e^{\beta \Delta T} \quad [2.12]$$

amb $A \approx 10^5/\text{litre}$, $\beta \approx 0,6/^\circ\text{C}$ i ΔT la temperatura per sota de 0°C. Aquesta relació implica que el número de partícules d'aerosol que serveix com a NG augmenta amb "l'augment" de la temperatura per sota de 0°C.

De forma anàloga amb el que ocorre amb els NCN, l'expressió

$$N_{NG} = C S_i^k \quad [2.13]$$

en la qual S_i representa la sobresaturació respecte el gel, és també aplicable.

Aquesta expressió indica que per a qualsevol temperatura per sota dels 0°C el nombre de NG augmenta a l'incrementar-se la sobresaturació de l'ambient. A més del requeriment d'una sobresaturació suficient, Anderson i Hallett (1976), varen observar que el temps d'exposició a una determinada sobresaturació determina decisivament si una partícula concreta d'aerosol pot servir com a nucli de gel.

Un altre constrenyiment sobre les partícules d'aerosol per a servir com a nuclis de gel sorgeix del fet que entre els 0°C i una temperatura crítica per sota dels 0°C, cal que existeixi saturació respecte l'aigua en l'ambient on es troba la partícula, activant-la primer a goteta i després congelant-la. Per a temperatures inferiors a aquesta temperatura crítica, les humitats per sota de la saturació respecte l'aigua -però encara per damunt de la saturació respecte el gel- són suficients per activar a gel una partícula d'aerosol (Schaller i Fukuta, 1979).

2.1.4.2 El rentat per col·lisió

Les distribucions de mides de partícules d'aerosol es caracteritzen per un augment de la concentració al disminuir la grandària de les partícules, d'acord amb una llei potencial del tipus

$$\frac{dN}{d\log r} = Cr^{-\alpha} \quad [2.14]$$

en la qual r és el radi i C i α són paràmetres que depenen de les propietats de la massa d'aire. Generalment aquestes distribucions presenten un màxim al voltant de $r = 0,1 \mu\text{m}$ i, per mides inferiors, ja en el domini Aitken, poden succeir-se màxims i mínims motivats per la coexistència de mecanismes de conversió gas-partícula i coagulació d'aerosols.

Tant en el camp com en el laboratori s'observa que la mida de les partícules d'aerosol determina l'eficiència per la qual són eliminades de l'atmosfera i incorporades en l'aigua dels núvols i de la pluja, no només per nucleació sinó també per col.lisió. Són quatre els mecanismes que governen el rentat per col.lisió: la difusió browniana, la termoforesi, la difusioforesi i el xoc inercial motivat pel flux al voltant dels hidrometeors i la gravetat. Sobreposats a aquests quatre mecanismes hi actuen els efectes de les càrregues elèctriques presents en les gotes i partícules, els camps elèctrics externs i la turbulència de l'aire.

El moviment brownià domina, evidentment, en la regió de mides més petites ($r < 0,1 \mu\text{m}$), mentre que el xoc inercial és important per damunt d' $1 \mu\text{m}$. Quan les gotes són responsables del rentat per col.lisió, l'eficiència mínima té lloc entre $0,1 \leq r \leq 1 \mu\text{m}$, regió que s'anomena "buit de Greenfield" i que, per a cristalls planars, està desplaçat cap a mides més petites, $0,01 \leq r \leq 0,1 \mu\text{m}$. Les forces difusioforètiques i termoforètiques eliminen partícules de manera que tendeixen a recobrir el "buit de Greenfield", especialment quan les gotes i partícules presenten càrregues elèctriques i per a baixes humitats relatives.

Per bé que s'ha discutit sovint la profunditat real del "buit de Greenfield",

especialment després de les observacions de Radke *et al.* (1980) que mostraven un "buit" molt poc pronunciat, el fet és que no només el rentat per nucleació, sinó també el rentat per col·lisió, són processos altament selectius. Com s'acaba d'esmentar, aquest últim afavoreix la captura de partícules molt grans o molt petites, o de les mitjanes quan les humitats són força baixes o les càrregues elèctriques importants. Cal recordar, tanmateix, que el rentat per nucleació de gotes és afavorit precisament en la regió del "buit" del rentat per col·lisió, de manera que el "buit" esdevé completament recobert.

Aquesta característica, per contra, no s'aplica a l'eliminació de partícules per cristalls de gel planars ja que, per aquests, el "buit" del rentat per col·lisió es troba localitzat entre $0,01 \mu\text{m} \leq r \leq 0,1 \mu\text{m}$, mentre que el rentat per nucleació afavoreix $r > 0,1 \mu\text{m}$.

2.1.4.3 Influència de la mida dels hidrometeors en el rentat de l'atmosfera

Els núvols atmosfèrics i la precipitació contenen hidrometeors d'una gran varietat de mides i concentracions relacionades entre sí d'una manera que és funció, essencialment, de quatre factors: l'aerosol de la massa d'aire en la qual es forma el núvol, la dinàmica del núvol, els processos microfísics resultants de la interacció entre les partícules nuvoloses, i en si els hidrometeors consisteixen en partícules líquides o sòlides.

Aquests quatre factors que s'acaben d'enumerar són responsables de la gran variabilitat de concentracions, mides i contingut d'aigua líquida dels

núvols. Així, les masses d'aire marítimes presenten distribucions de mides amb abundància de gotes grans i baixes concentracions totals, en comparació amb les masses d'aire continentals. Els núvols convectius, en contraposició amb els estratiformes, solen presentar un espectre de mides bimodal, més marcat a mesura que augmenta l'altura des de la base del núvol, originat per l'intensa aportació d'aire sec i NCN de l'ambient on creix el cúmul (Hobbs *et al.*, 1980).

Les distribucions de mides de gotetes nuvoloses amb un sol màxim solen ser descrites per una funció gamma modificada de la forma

$$n(a) = A a^{\beta} \exp(-B a^{\gamma}) \quad [2.15]$$

en la qual A , B , β i γ són paràmetres positius i a és el radi de les gotes. Malauradament, els espectres bimodals no tenen una descripció analítica simple.

D'altra banda, els processos microfísics com ara el xoc, la soldadura i el trencament de les gotes, produeixen distribucions de mides bastant simples, que poden ser adequadament descrites per funcions exponencials del tipus

$$n(D_0) = n_0 \exp(-\Lambda D_0) \quad [2.16]$$

on D_0 representa el radi d'una gota esfèrica que tingués la mateixa massa que la gota de pluja, i n_0 i Λ són paràmetres que depenen de la intensitat de la pluja i dels processos microfísics que tenen lloc a l'interior dels núvols.

Pel cas de les boires, la concentració de gotetes amb radis $a > 1 \mu\text{m}$ és molt petita. Les boires també es caracteritzen per distribucions de mides molt estretes i continguts d'aigua líquida molt minsos. Algunes boires marítimes, en canvi, poden presentar espectres de mides força amplis, localitzant-se els

màxims entre $0,5 \leq r \leq 1 \mu\text{m}$.

De forma inesperada, els cristalls de gel també exhibeixen distribucions exponencials, amb n_o i Λ decreixents amb temperatures decreixents per sota de 0°C , amb un salt molt pronunciat al nivell de fusió. El granís també presenta distribucions exponencials.

En molts núvols, la comparació entre el nombre total de cristalls de gel i el nombre de nuclis de gel posa de manifest el predomini dels cristalls per damunt dels nuclis. Així, moltes regions dels núvols més freds contenen concentracions de cristalls de gel superiors a la concentració prèvia de nuclis de gel. Són dos els mecanismes que s'han proposat per explicar aquest fenomen. Un d'ells podria ser la fractura de cristalls de neu dendrítics, molt abundants en núvols que contenen fase gel. L'altre es basa en l'ejecció produïda durant la congelació sobtada de gotetes líquides (Lew i Pruppacher, 1983).

El coeficient de rentat per a les gotes es defineix de la següent manera:

$$\Lambda \equiv -\frac{1}{n_p} \frac{dn}{dt} = \int_0^\infty K(r,a) n_d(a,t) da \quad [2.17]$$

en la qual a i r són el radi de la gota i de la partícula, respectivament, n_d i n_p són les concentracions en número de gotes i partícules, respectivament, t és el temps i $K(a,r)$ és la funció "nucli de captura", que depèn de l'eficiència $E(r,a)$ per la qual una partícula d'aerosol de radi r es capturada per una gota de radi a , i de la velocitat relativa entre la gota i la partícula. A partir de la definició anterior, és ben visible la influència de la distribució de mides de gotetes en el

ritme d'eliminació de partícules, mitjançant el rentat per col·lisió. Una afirmació anàloga també és vàlida pel cas dels hidrometeors de gel.

Tant per gotetes com per cristalls planars, l'eficiència col·lectora disminueix ràpidament per gotes més grans de $500 \mu\text{m}$ de radi, i per cristalls planars més grans que $1000 \mu\text{m}$, cosa que equival a nombres de Reynolds superiors a 300 i 1000, respectivament. Aquests són els nombres de Reynolds pels quals l'estela d'aquestes partícules esdevé turbulenta. Una estela d'aquestes característiques pot ser la raó per la qual l'eficiència amb la que els hidrometeors més grans capturen partícules és tan petita (Grover *et al.*, 1977). A més, com que la concentració en número d'aquests hidrometeors és molt petita, la Λ és també molt petita, independentment dels valors de la funció K .

Com que l'aigua actua de solvent de nombrosos gasos atmosfèrics, la distribució de mides també afectarà el ritme pel qual els gasos són eliminats de l'atmosfera. Segons un model teòric de Walceck i Pruppacher (1984), les gotes més petites, que tenen un temps de residència més gran, són les més efectives a l'hora d'eliminar contaminants gasosos. És per això que les boires, formades per gotes de llarga vida, molt petites i amb velocitats de caiguda insignificants són molt eficients absorbint gasos. No és sorprenent que siguin les boires les que presenten acideses més elevades, tal com es veurà a l'apartat 2.2.3.

També és factible que els cristalls de gel puguin absorbir gasos, com el SO_2 i el NO_2 , especialment a temperatures lleugerament inferiors als 0°C . Un comportament d'aquestes característiques està justificat per la presència d'una pel·lícula superficial de molècules d'aigua de gran mobilitat, amb una

gruixudària d'unes 10 capes de molècules a -5°C , reduint-se a 1 capa de molècules al voltant de 25°C .

2.1.4.4 La precipitació: etapa final i decisiva del rentat

El desenvolupament de les partícules de precipitació, tal com ja s'ha esmentat anteriorment, és el resultat de quatre mecanismes bàsics: el creixement per difusió dels cristalls de gel envoltats per una atmosfera saturada plena de gotetes; el creixement estocàstic dels cristalls de gel, xocant i enganxant-se amb altres cristalls, per a formar floquets de neu; el creixement semi-continu dels cristalls de gel per col·lisió amb gotetes subfoses per a formar granís i pedra; i el creixement estocàstic per xoc i soldadura de les gotetes nuvolosos per a formar gotes de pluja.

En els núvols atmosfèrics, les condicions necessàries per a que es pugui desencadenar la precipitació s'assoleixen amb gran dificultat. L'eficiència dels núvols atmosfèrics per a produir precipitacions és molt baixa de manera que, a escala global, només el 10% de tots els núvols es troben en condicions de donar precipitació. Això implica que, en última instància, la deposició humida de contaminants no ve determinada per la incorporació de contaminants en els hidrometeors o en la precipitació, sinó pel mateix desencadenament de la precipitació.

El creixement per difusió dels cristalls de gel en un ambient ple de gotetes i saturat respecte l'aigua inhibeix el rentat de partícules d'aerosol pel fet que la

força termoforètica està dirigida cap a l'exterior del cristall que creix. D'altra banda, el gradient de pressió de vapor establert entre la superfície dels cristalls de gel i les gotetes, obliga les gotes a evaporar-se, de manera que aquestes, per termoforesi, tendeixen a atraure partícules.

El creixement dels cristalls de gel mitjançant col·lisions estocàstiques fou considerat, en un altre temps, un procés molt ineficient, ja que se suposava que essent cossos sòlids podien rebotar fàcilment. Tanmateix, ara se sap que el ritme de creixement per a formar floquets de neu és important, no només al voltant de 0°C per l'existència d'una capa mòbil de molècules d'aigua, sinó també degut a l'ample espectre de velocitats de caiguda pels cristalls de masses similars, i a la capacitat dels cristalls dendrífics d'entrellaçar-se (Passarelli i Srivastava, 1979). Com que cada cristall de neu adquireix una certa quantitat d'aerosol a través del rentat per nucleació i col·lisió, i una certa quantitat de gas per absorció en la capa superficial líquida, el material capturat esdevé part dels floquets de neu formats per creixement estocàstic.

El creixement de les partícules de granís és el resultat d'un procés no estocàstic, que consisteix en l'adquisició semi-contínua de gotetes subfoses pels cristalls de gel. Aquest tipus de creixement ve motivat pel fet que els cristalls embrionaris són mols poc abundants, molt allunyats els uns dels altres, de manera que no interfereixen estocàsticament. Durant el seu creixement, cada cristall de neu proveeix al granís la massa de contaminants adquirida durant la seva pròpia vida. A continuació, a través de l'adquisició de gotetes, més contaminants s'afegeixen al granís procedents de les gotetes. Tenint en compte

la baixa concentració de granís, la major part de la massa de contaminants capturada procedeix de les gotetes i no pas del cristall embrionari.

El creixement de les gotetes per xoc i soldadura amb altres gotes és un procés ben conegut, amb l'excepció que l'eficiència de la soldadura de les gotetes que xoquen és coneix molt malament. D'altra banda, aquesta eficiència és controlada pel coixí d'aire format entre les gotes que experimenten un xoc, la superació del qual és una funció de la velocitat i l'angle d'impacte, i la mida de les gotetes implicades. A més, després d'unir-se, algunes gotetes poden trencar-se novament de formes molt diverses, formant sovint una gota gran i gran quantitat de petits fragments. Aquest mecanisme són difícils de descriure quantitativament. De totes maneres, sembla ser que aquest procés també és força selectiu, produint un grup de gotes d'una mida determinada que contenen la major part de la massa d'aigua del núvol.

El paper de les gotes així formades en l'eliminació de contaminants es posa de manifest en el model de Flossmann (1991), per exemple, que contempla la redistribució estocàstica de les partícules d'aerosol a mesura que té lloc el creixement de les gotes. La conclusió més remarcable d'aquest model és que la massa principal de contaminants és arrossegada per les gotes que contenen la massa principal d'aigua. Aquest resultat és molt important, ja que significa que si un núvol precipita completament, no només la massa d'aigua és transportada cap a terra, sinó també la massa de contaminants. Això reforça el que s'ha dit al començament d'aquest apartat, que la clau del rentat humit de l'atmosfera rau en el desencadenament de la precipitació.

2.2 EL PAPER DE LA QUÍMICA ATMOSFÈRICA

No totes les espècies són eliminades de l'atmosfera amb la mateixa forma química amb que s'hi havien introduït. Algunes d'elles, per no dir la majoria, experimenten reaccions químiques de diversa mena (en presència de llum solar, en fase aquosa, sobre superfícies sòlides de partícules, etc.) abans de ser arrossegades per les gotes de pluja, la qual cosa estimula i accelera els processos de rentat. En aquest apartat es discutiran els mecanismes químics relacionats amb l'eliminació d'espècies de l'atmosfera, i es posarà un èmfasi especial sobre el tema de l'acidificació de la pluja.

2.2.1 Aproximació a la composició inorgànica de l'aigua de pluja

Habitualment les partícules d'aerosol contenen més del 50% de la seva

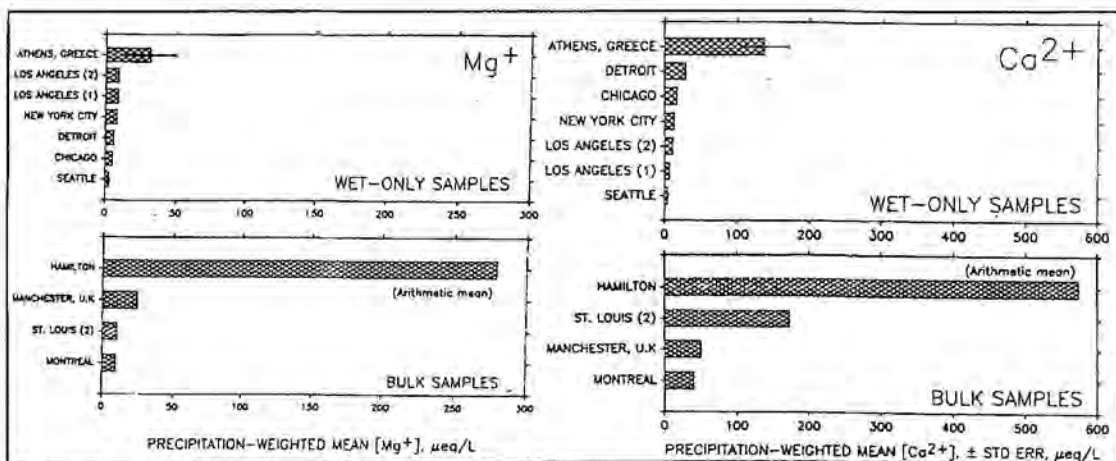


Figura 2.3. Concentracions de Mg^{2+} i Ca^{2+} per a diverses ciutats.

massa en forma de material inorgànic i orgànic soluble en aigua, essent la

proporció de material soluble superior en ambients rurals que en urbans. La part soluble de les partícules d'aerosol, eliminada durant el rentat per nucleació o col·lisió, es dissol a l'interior de les gotes nuvoloses i de pluja, mentre que la part insoluble roman en suspensió, en forma, particulada, a l'interior de les gotes.

Això implica que l'aigua dels núvols i de la pluja consisteix en una solució

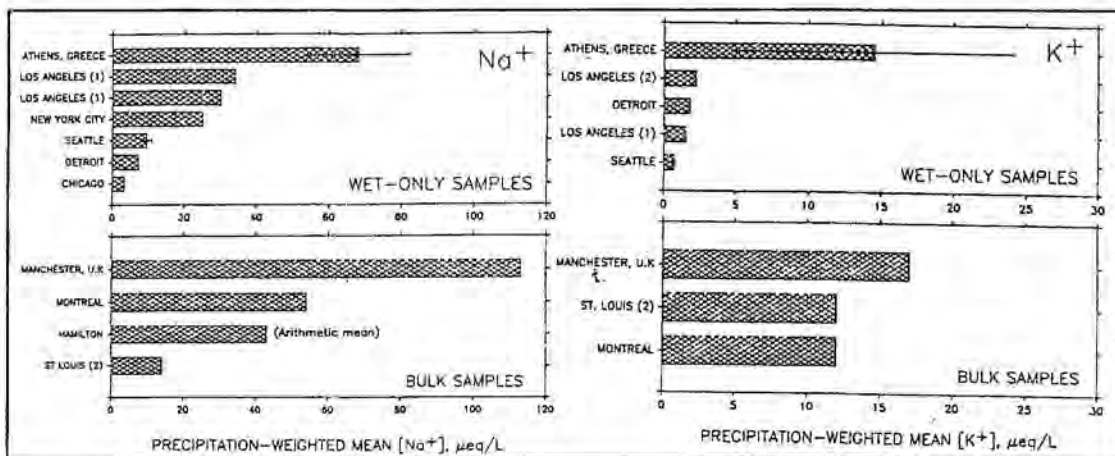


Figura 2.4. Concentracions de Na⁺ i K⁺ per a diverses ciutats.

aquosa de sals, àcids i bases, i productes orgànics solubles, junt amb material insoluble. A les figures 2.3 a 2.7, reproduïdes del treball bibliogràfic de Gatz (1991), es mostren les concentracions de les espècies solubles majoritàries presents a l'aigua de pluja, H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻, per a diversos emplaçaments. A l'apartat 4.2 es donarà a conèixer la composició mitjana de la pluja de Barcelona, computada a partir de les nostres dades experimentals.

Com pot observar-se, la concentració de material dissolt varia considerablement entre els diferents emplaçaments. El mateix és cert pel cas

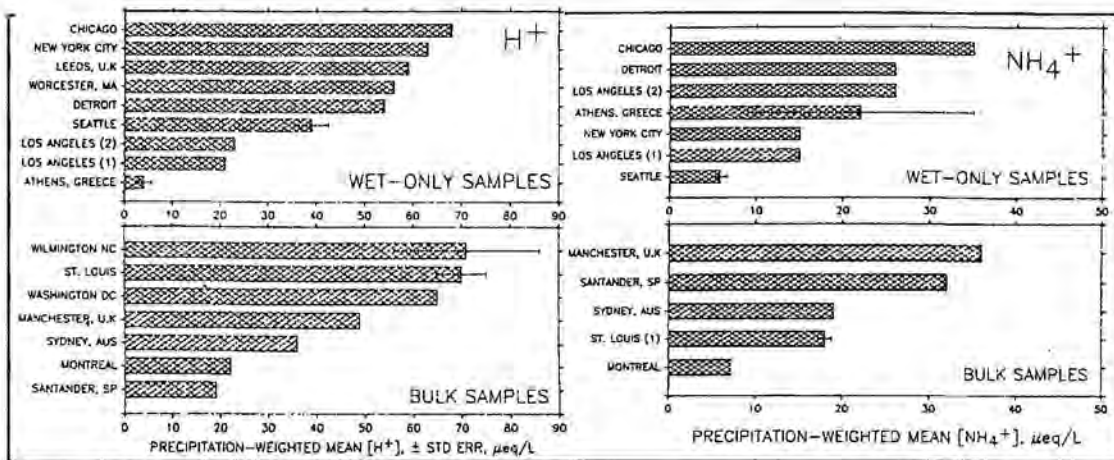


Figura 2.5. Concentracions de H^+ i NH_4^+ per a diverses ciutats.

dels materials insolubles. En aquest cas no s'aporten dades ja que, en el treball experimental realitzat per l'autor, no s'han efectuat mesures de la part insoluble. Val la pena indicar, tanmateix, que la presència de material insoluble en l'aigua de pluja proporciona una gran oportunitat per a les reaccions heterogènies en solució, cosa que es discutirà més endavant.

Se sap que, en promig, el procés de formació i re-evaporació dels núvols

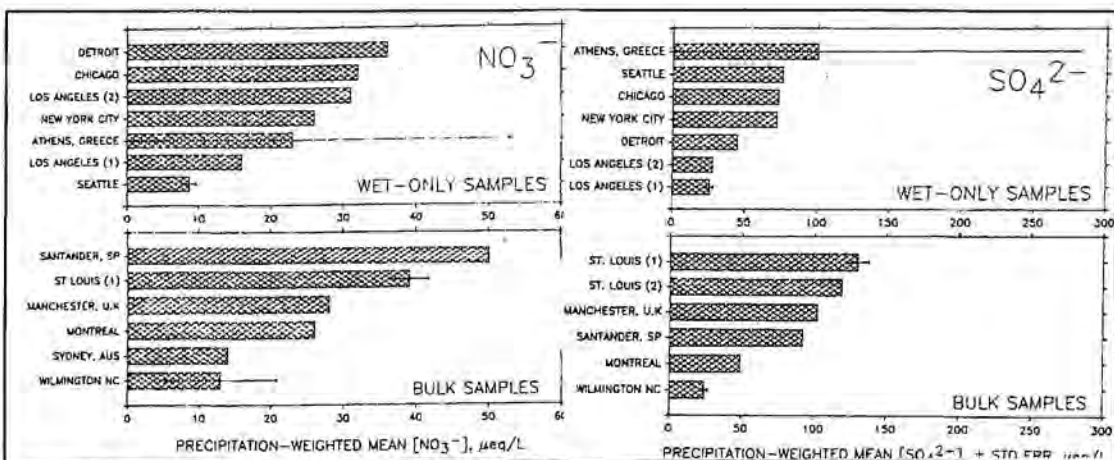


Figura 2.6. Concentracions de NO_3^- i SO_4^{2-} per a diverses ciutats.

es repeteix entre 10 i 25 vegades abans que un sistema nuvolós es desenvolupa suficientment com per produir precipitació (Ayers, 1982). Això implica que

l'aerosol atmosfèric es "processa" al formar part d'aquests cicles de formació-evaporació, de manera que les seves propietats resulten alterades en cada un d'aquests cicles. Les substàncies gasoses poden desabsorbir-se, els compostos solubles cristal·litzar, d'altres substàncies poden haver-se transformat després d'experimentar reaccions químiques, les partícules insolubles poden resultar recobertes de substàncies solubles, etc. Poc se sap, a hores d'ara, sobre la incidència d'aquests efectes en el rentat per la pluja.

2.2.2 Transformacions químiques a la troposfera

En aquesta secció es discutiran algunes qüestions bàsiques sobre les reaccions químiques a la troposfera. En primer lloc convé indicar que moltes reaccions químiques es porten a terme simultàniament a l'atmosfera, encadenant els diversos compostos en una xarxa intricada de reaccions. Una part d'aquesta xarxa no pot ser tractada aïlladament respecte de les altres i, molt sovint, és difícil preveure els efectes dels

canvis en l'emissió i concentració d'un compost en particular sobre les concentracions dels altres compostos. Molts models que descriuen la química de l'estratosfera o de la troposfera inclouen, en la seva estructura,

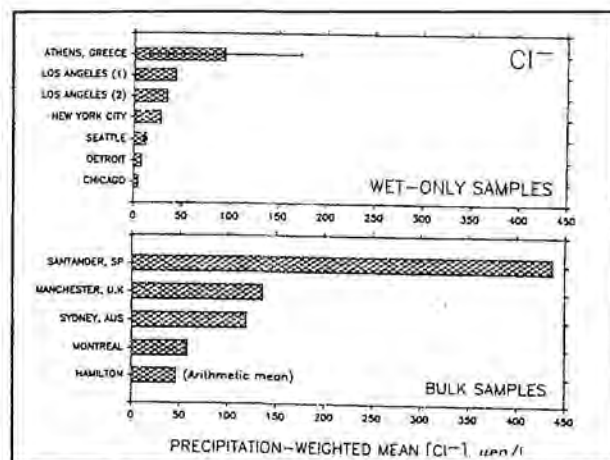


Figura 2.7. Conc. de Cl⁻ per a diverses ciutats.

cinquanta o més reaccions químiques. La situació esdevé molt més complicada degut al coneixement limitat de les velocitats de reacció de moltes d'aquestes transformacions. A l'alta atmosfera (és a dir, a l'estratosfera i a la mesosfera), on els núvols són inusuals i on la concentració de partícules és força baixa, la composició de l'aire està determinada per reaccions homogènies en fase gasosa, conjuntament amb processos de transport. Aquestes reaccions són impulsades per la radiació solar, la qual és molt intensa. A la troposfera, en canvi, la irradiància solar en ona curta és molt reduïda, particularment a la zona de longituds d'ona més curtes (UV) en la qual la radiació és més energètica. Aquesta reducció és deguda, majoritàriament, a l'absorció per l'ozó estratosfèric. No obstant això, les reaccions fotoquímiques en fase gasosa també tenen un paper molt important en la determinació de l'abundància de gasos traça a la troposfera.

D'altra banda, les reaccions que es produeixen en els núvols i en les gotes de pluja i sobre la superfície de les partícules són també importants a la troposfera, particularment a les latituds més altes durant l'hivern, quan la intensitat de la llum solar és més baixa. Aquestes darreres reaccions solen anomenar-se heterogènies, malgrat que moltes d'elles, estrictament parlant, són reaccions homogènies en fase líquida.

Tot i que el contingut troposfèric d'ozó és únicament un 10% del contingut d'O₃ atmosfèric total, la seva importància és fonamental per a la composició química de l'atmosfera. Això és conseqüència de la producció de radicals hidroxil OH reactius d'acord amb les dues reaccions següents:

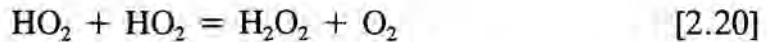


on $\text{O}({}^1\text{D})$ denota un àtom electrònicament excitat d'oxigen. La molècula d'OH és el principal agent oxidant per a molts gasos presents a l'atmosfera tals com el CO, els hidrocarburs, el NO_2 , el SO_2 , el H_2S , etc. i, d'aquesta manera determina els seus temps de transformació i la rapidesa de formació de compostos secundaris més oxidats.

La major part de les molècules d'OH són consumides en reaccions amb el CO i el CH_4 . Degut al seu temps de vida tan curt a l'aire, l'OH es troba en concentracions extremadament baixes, aproximadament 10^6 molècules per cm^3 o menys de 10^{-4} ppmv (parts per mil milions en volum), i és molt difícil de mesurar. D'acord amb els càlculs, caldria trobar les concentracions més elevades d'OH a les regions equatorials, on la intensitat de la radiació UV és més elevada. Com que la reacció amb OH representa un mecanisme molt important de rentat per als diversos gasos traça (a aquest radical se l'ha arribat a anomenar "detergent" atmosfèric), cal esperar grans variacions espacials i temporals en els seus temps de vida degut a les variacions en les concentracions d'OH.

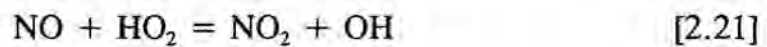
Quan una molècula d'un hidrocarbur reacciona amb OH es desencadena una sèrie de reaccions complexes amb la formació de nombrosos compostos intermitjos. A més dels productes finals H_2O i CO_2 es formen radicals hidroxiperoxils HO_2 . Aquesta espècie és, també, un constituent important de l'atmosfera.

Dues molècules del radical hidroxiperoxil poden combinar-se per a formar el peròxid d'hidrogen:



El peròxid d'hidrogen és altament soluble en aigua i actua com un eficient agent oxidant en les gotetes dels núvols.

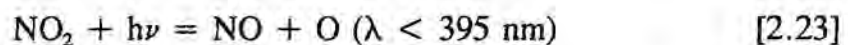
En presència de NO, el HO₂ en fase gasosa es converteix en OH d'acord amb la reacció



la qual, al mateix temps, converteix NO en NO₂. La parella NO+NO₂ es denota sovint per NO_x. A les regions remotes de la troposfera, on la concentració d'ozó és extremadament baixa, és notable una reacció similar de conversió del HO₂ per la reacció amb l'ozó:



L'equació 2.21 és important pel fet que afavoreix la formació fotoquímica d'ozó a la troposfera. A fi que es formin les molècules d'ozó fan falta àtoms d'oxigen, que són aportats per la dissociació del NO₂



Aquesta reacció és seguida per la formació de l'ozó d'acord amb la reacció



on M és una molècula que no es transforma, generalment nitrogen atmosfèric.

Si la conversió de NO a NO₂ és realitza a través de la reacció



no té lloc una producció neta d'O₃. Si, en cas contrari, el NO és oxidat per la

reacció [2.21] es verifiquen les reaccions [2.23] i [2.24] donant com a resultat una producció neta d'O₃. Generalment s'admet que el NO_x condueix a la formació d'ozó sempre que hi hagi prou llum solar i que hi estiguin presents els hidrocarburs necessaris per a produir HO₂. Aquest és el principi bàsic que hi ha al darrera de la formació del smog fotoquímic. Es creu que altres reaccions similars produeixen també quantitats significatives d'O₃ en regions de la troposfera que no estan influenciades directament per fonts de contaminants. Els NO_x, els hidrocarburs i el CO produïts naturalment serveixen, aleshores, com a fonts indirectes d'O₃, com en el cas dels boscos on els terpens constitueixen una font important d'hidrocarburs.

Encara no s'ha arribat a una comprensió completa dels processos químics que condueixen a la generació d'O₃ i d'altres oxidants en aire contaminat ("smog fotoquímic"), tot i que experimentalment s'han identificat i postulat un gran nombre de reaccions.

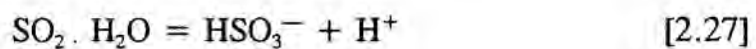
S'ha vist que el NO_x ajuda a produir O₃ a la troposfera. A l'estratosfera, exceptuant en els primers kilòmetres per damunt de la tropopausa, la destrucció catalítica d'O₃ causada pel NO_x és dominant. En resum, el NO_x és un component important de l'atmosfera que influeix directa o indirectament sobre molts altres compostos.

La reacció en fase gasosa amb OH és un dels mecanismes més importants d'eliminació del SO₂ i una font per als sulfats. De la mateixa manera que la circulació de SO₂ es veu influïda fortament per la concentració d'OH, així mateix s'hi troba la circulació dels altres gasos traça.

La dissociació de les molècules mitjançant la radiació solar és més important en nivells alts de l'atmosfera. No obstant, fins i tot a la troposfera, diversos compostos diferents als esmentats (O_3 i NO_2) estan dissociats en quantitats significatives, com és el cas de l' H_2O_2 , HNO_3 i el $HCHO$.

D'altra banda, l'aigua en estat líquid present als núvols, boires, gotes de pluja i hidrometeors en general, pot servir de suport de nombroses transformacions químiques. Les gotes de pluja tenen una vida mitjana d'un o dos minuts i són, en conseqüència, menys importants a l'hora d'albergar reaccions químiques. En particular, quan la irradiància solar és baixa les transformacions en fase líquida de certs compostos poden ser tan importants com les reaccions en fase gasosa referides més amunt. Una condició necessària és que els reactants siguin fàcilment solubles en aigua.

L'oxidació de SO_2 a sulfat és el procés de transformació en fase líquida més ben estudiat. És de considerable interès el cicle del sofre en general i, en particular, el problema de l'acidificació (apartat 2.2.3). Quan el SO_2 es dissol dins de l'aigua s'estableix, ràpidament, el següent conjunt de reaccions d'equilibri:



on el terme $SO_2 \cdot H_2O$ denota el SO_2 en forma hidratada.

A partir de les corresponents equacions d'equilibri i coneixent la concentració del SO_2 en l'aire i el pH de l'aigua, es poden calcular les

concentracions dels diferents compostos de sofre. A partir de la proporció relativa del $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- i $\text{SO}_3^{=}$ com a funció del pH s'observa que, per als valors de pH més freqüents a l'aigua de pluja i als núvols (entre 3 i 7), el HSO_3^- és el més abundant d'aquests compostos. Això vol dir que per a valors de pH per sota de 5,6 (corresponent a l'equilibri entre el CO_2 atmosfèric i l'aigua pura), i per a valors raonables del contingut d'aigua dels núvols ($0,1 - 1 \text{ g/m}^3$) únicament una petita fracció de SO_2 es troba dissolt a la fase líquida.

Únicament el SO_2 existent a les gotetes d'aigua dels núvols precipitants podrà ser eliminat de l'atmosfera. En canvi, el SO_2 contingut a les gotetes dels núvols no precipitants i que, per tant, tard o d'hora es tornaran a evaporar, retornarà a la fase gasosa, de manera que només el SO_2 que s'hagi transformat irreversiblement en sulfat dins de les gotetes d'aigua contribuirà en el mecanisme d'eliminació del SO_2 atmosfèric.

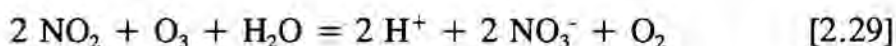
S'ha trobat que vàries reaccions químiques oxiden el SO_2 (en qualsevol de les formes $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- i $\text{SO}_3^{=}$) per a produir els sulfats de les gotetes d'aigua. Les reaccions catalitzades per ions metàl·lics (manganès i ferro) probablement són importants a les proximitats de fonts de contaminació on les concentracions d'aquests ions són elevades. A les regions remotes l' O_3 i l' H_2O_2 són, generalment, considerats els agents oxidants més importants. Com que el producte d'aquestes reaccions ($\text{SO}_4^{=}$) està associat als ions hidrogen (H^+), i com que la quantitat de SO_2 dissolt en la fase líquida decreix ràpidament amb la disminució del pH (*i.e.* incrementant-se la concentració de H^+), l'oxidació, fins a cert punt, és un procés autolimitant. Tanmateix, per a l'oxidació del SO_2

mitjançant l'H₂O₂ aquest efecte d'autolimitació és equilibrat a través d'una reacció de velocitat més gran amb pH baixos. Comparant els diferents mecanismes d'oxidació sembla que, sota condicions d'acidesa (pH < 5), la reacció de l'H₂O₂ és relativament més important que en condicions d'acidesa inferior.

La forta dependència entre el pH i els processos d'oxidació del SO₂ es veu atenuada per l'existència d'altres compostos, com ara l'amoniac (NH₃), capaços de neutralitzar l'àcid. D'aquesta manera l'oxidació del SO₂ resulta afavorida.

Especialment a les regions on hi ha una emissió significativa de NH₃ els núvols representen un procés important d'eliminació del SO₂ (i també una font de sulfats). Cal subratllar, tanmateix, que no tot el sofre trobat als núvols i en l'aigua de pluja s'origina a partir d'una oxidació en fase líquida de SO₂. Una part molt substancial d'aquest sulfat pot haver-se format mitjançant reaccions en fase gasosa i, en conseqüència, haver-se incorporat a les gotetes d'aigua nuvoloses.

Finalment, també es poden produir nitrats en fase aquosa a partir de la reacció



després que s'hagi oxidat el NO en la fase gasosa.

2.2.3 La pluja àcida

Tenint present que el caràcter àcid d'una substància és governat per la

concentració d'hidrogenions (H^+), resulta evident que la pluja s'acidifica com a conseqüència de la producció d'hidrogenions per les reaccions d'oxidació descrites a l'apartat anterior.

La *pluja àcida* i els seus efectes nocius sobre els boscos, la fauna piscícola de rius i llacs i els monuments de pedra de les ciutats, constitueix un tema de preocupació internacional que ha traspassat les fronteres dels països afectats i s'ha convertit en una de les grans amenaces sobre el medi ambient.

A mitjans del present segle ja es mesuraren nivells alarmants d'acidesa en la precipitació dels països escandinaus (Eriksson, 1952; Barret i Brodin, 1955). Però l'interès sobre aquest tema va augmentar espectacularment a mitjans de la dècada dels 70 quan van aflorar a la llum pública informacions relatives a la mort d'extenses masses forestals a la, aleshores, República Federal Alemanya. La preocupació es va escampar ràpidament a la Península Escandinava on la mort a gran escala dels peixos dels seus llacs va ser també atribuïda a les pluges àcides. D'altres llocs del planeta castigats per aquest problema són àmplies regions de Nord Amèrica, especialment el nord-est dels EEUU.

Com ja s'ha esmentat anteriorment, la pluja àcida és, a grans trets, el resultat de l'eliminació de l'atmosfera dels òxids de sofre i de nitrogen. Si bé aquestes substàncies es produeixen també de forma natural, les seves fonts més importants són les combustions de carbons i derivats del petroli (combustibles fòssils). Aquests contaminants gasosos, lleugers i invisibles, poden ser transportats pel vent a distàncies de centenars i fins i tot milers de kilòmetres. Durant el seu temps de permanència a l'atmosfera experimenten diverses

reaccions químiques que les transformen en substàncies corrosives que, per via seca o humida, són tard o d'hora eliminades de l'atmosfera. De vegades per pluja àcida s'entén el procés general d'eliminació de substàncies àcides de l'atmosfera, tot i que és més habitual reservar aquest nom per a indicar la deposició àcida per via humida.

Com que ni els vents ni els àcids respecten les fronteres polítiques, els contaminants poden creuar els límits territorials entre els estats. Això representa una exportació oculta d'un país a un altre, de manera que l'exportador s'estalvia la instal·lació d'equipaments per al control de l'emissió de contaminants i l'importador pateix les conseqüències adverses sobre el seu entorn. La gravetat que revesteix aquest fenomen a certes àrees del planeta ha motivat recentment l'adopció de mesures en els països més desenvolupats encaminades a reduir l'emissió dels agents precursors de l'acidesa antropogènica: els òxids de sofre i de nitrogen. En el moment actual el debat sobre la pluja àcida afecta molts països occidentals -Canadà, EEUU, Regne Unit, Suècia, Noruega, Dinamarca, Alemanya, Països Baixos, Àustria, Suïssa-, i molt especialment els països de l'est -Confederació d'Estats Independents (ex-URSS), Polònia, Txecoslovàquia-.

El problema de la pluja àcida rau, estrictament parlant, en els seus efectes, a mitjà termini, sobre el medi ambient. L'acidesa de la precipitació pot alterar l'ecologia de llacs i rius (més de 200 llacs a les muntanyes Adirondak de l'estat de Nova York estan desprovistes de peixos), la química del sòl (*e.g.* l'increment en la mobilitat de metalls pesats tòxics, com el cadmi), la productivitat de les plantes (una tercera part dels boscos alemanys estan danyats per les pluges

àcides) i les construccions de pedra i metàl·liques (abans de la restauració, l'estàtua de la llibertat de Nova York n'era un bon exemple). La salut humana també pot veure's afectada a través de la ingestió d'aliments i aigua contaminada amb metalls pesats tòxics mobilitzats per les precipitacions àcides (a títol anecdòtic, Yamaguchi *et al.* [1991] reporten un episodi de pluja àcida esdevingut l'any 1975 al Japó que va produir irritacions oculars a més de 33.000 persones). L'abast d'aquest impacte és, per tant, més ampli que el purament científic, ja que afecta la qualitat de vida de les persones, amenaça l'estabilitat ambiental i la provisió d'aliments i fusta, comportant, a la llarga, greus problemes econòmics.

Convé afegir que l'afer de les pluges àcides va ser el principal

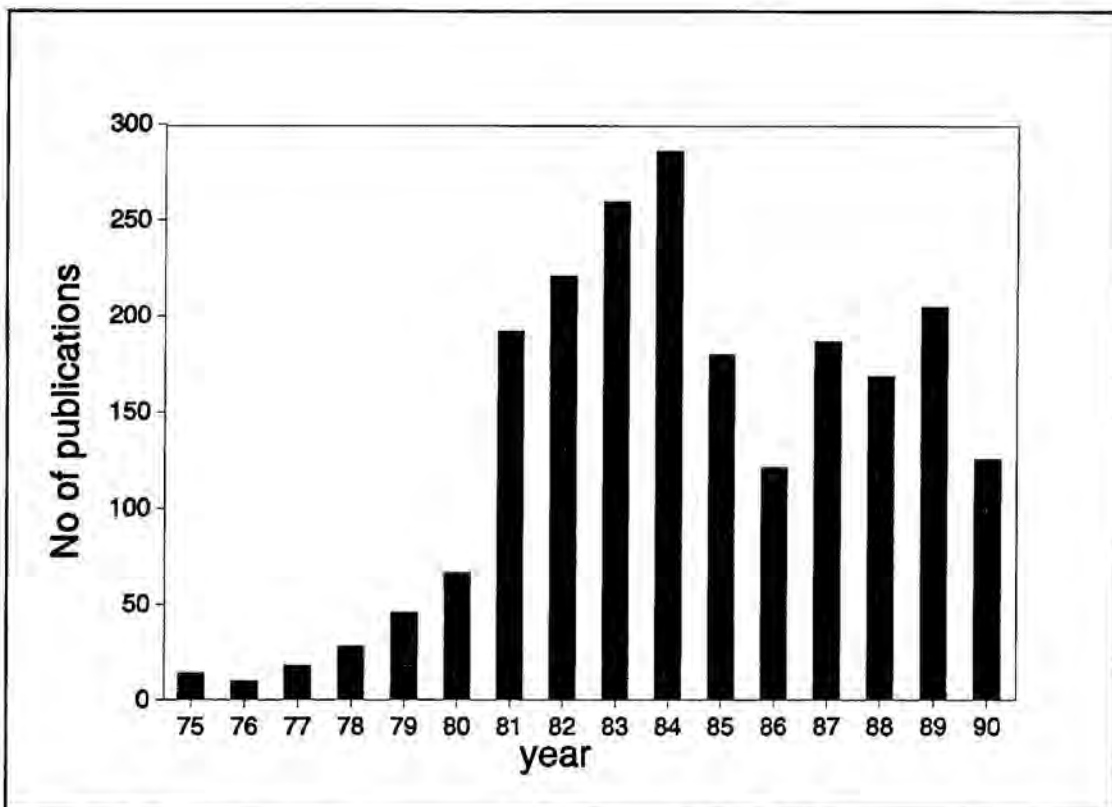


Figura 2.8. Publicacions científiques anuals sobre el tema de la pluja àcida.

desencadenant de l'anomenada *consciència medioambiental* tan estesa en els nostres temps en els països desenvolupats. No obstant això, en els darrers anys aquest tema ha estat enfosquit per altres problemes ambientals d'escala global, com ara la disminució eventual de l'ozó estratosfèric i el tema de l'escalfament global. Aquest fet s'il·lustra a la figura 2.8, on es mostren el nombre de publicacions anuals sobre les pluges àcides, d'acord amb la informació apareguda en el *Environmental Index* i el *Meteorological and Astrophysical Abstracts*.

L'acidesa de les dissolucions es mesura en funció de la concentració d'hidrogenions, de manera que quant més alta és aquesta concentració, més elevada és l'acidesa. Com que el rang de concentracions és molt extens, l'any 1909 Sørensen considerà convenient expressar l'acidesa utilitzant una escala logarítmica. Va introduir el concepte de pH mitjançant l'expressió $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, on $[\text{H}^+]$ designa la concentració en mol/litre d'ions hidrogen.

A l'aigua pura i neta existeix l'equilibri



A 25°C la velocitat a la que es dissocien les molècules d'aigua i la velocitat a la que es recombinen són tals que, a qualsevol instant, la concentració d'hidrogenions és de 10^{-7} M (mol/litre). Això significa que el pH de l'aigua pura val $\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$. Quan una solució té un pH inferior a 7 es diu que és àcida, i quan el té superior alcalina.

Actualment es defineix el pH com el logaritme, canviat de signe, de l'activitat de l'ió hidrogen. Això és degut a que l'acidesa de les dissolucions és

governada per l'activitat dels hidrogenions i és aquesta la magnitud que mesuren els elèctrodes dels pH-metres. No obstant, com que en les dissolucions aquoses molt diluïdes, com l'aigua de pluja, l'activitat de l'ió hidrogen coincideix amb la seva concentració, en el càlcul del pH de la precipitació pot emprar-se perfectament la fórmula de Sørensen.

Les substàncies dissoltes en l'aigua de pluja, més o menys ionitzades, mantenen entre elles uns equilibris particulars influïts per les pressions parcials dels compostos gasosos atmosfèrics. El més important d'aquests compostos és el CO₂ que té la propietat de dissoldre's totalment en l'aigua en la forma d'àcid dèbil.

Ja els primers investigadors suecs sobre les precipitacions àcides reconegueren que el pH natural de la pluja és governat per la dissociació del diòxid de carboni atmosfèric en l'aigua de pluja. Considerant que la concentració de fons de CO₂ és de 355 ppmv i tenint en compte els equilibris



amb constants $K_{2.31} = 3,39 \cdot 10^{-2}$, $K_{2.32} = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_{2.33} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ (Liljestrang, 1985) s'obté $[\text{H}^+] = 2,24 \cdot 10^{-6}$ M que correspon a un pH de 5,6.

Aquest és el valor que sovint es pren com a pH "natural" de l'aigua de pluja, tot i que no es parla de pluges marcadament àcides fins que el pH no cau per sota de 5 (Galloway *et. al.*, 1976). Això és degut a que fins i tot a zones allunyades de l'activitat humana s'enregistren pH diferents a 5,6. Els valors

inferiors poden ser deguts a la presència d'àcids inorgànics produïts en els cicles naturals del sofre i del nitrogen (Charlson i Rodhe, 1982; Chatfield i Crutzen, 1984), o a l'existència d'àcids orgànics d'origen totalment natural (Keene i Galloway, 1984). Els valors superiors poden ser atribuïts a substàncies de caràcter bàsic, tals com NH_3 i CaCO_3 , molt abundants a la naturalesa (Dalal, 1978).

Tal com s'ha indicat a l'apartat precedent, l'acidificació antropogènica de la precipitació és una conseqüència de l'oxidació dels gasos SO_2 i NO_x (Likens *et al.*, 1979). Al començament, quan se subestimava el paper de certs catalitzadors presents a l'aigua de pluja com ara alguns ions metàl·lics i partícules insolubles (Gundel *et al.*, 1989), es pensava que el mecanisme més important d'acidificació de la precipitació era la incorporació en les gotes de pluja de les substàncies àcides formades en fase gasosa. Però ben aviat va quedar clar que les taxes d'oxidació fotoquímica dels gasos SO_2 i NO_x eren insuficients per a explicar les concentracions mesurades en l'aigua de pluja (Penkett, 1989).

Alguns investigadors (*e.g.* Daum *et al.*, 1984; Parungo *et al.*, 1987), comparant l'acidesa de l'aerosol intersticial amb la de les gotes dels núvols arriben a la conclusió que les reaccions en fase aquosa han de ser molt importants com per a explicar els nivells d'acidesa superiors detectats en les gotetes nuvoloses. A una conclusió semblant arriben Jaffrezo *et al.*, entre d'altres, després de calcular les taxes W d'escombrat per a diferents espècies involucrades en els episodis d'acidificació

$$W = \frac{\kappa}{\chi} \rho \quad [2.34]$$

on κ és la concentració d'un determinat contaminant en la pluja, χ és la concentració del mateix contaminant en l'aire i ρ és la densitat de l'aire que serveix per adimensionalitzar l'expressió anterior.

Resumint, actualment s'admet que gran part de la producció d'àcids té lloc en el sí de les gotetes nuvoloses -cosa que fa que de vegades es digui que els núvols són autèntics "tans de reacció" gegantins-, i aquest fet es posarà de manifest, indirectament, a través de les dades obtingudes mitjançant el pluviòmetre de presa seqüencial de mostres utilitzat en el present treball.

2.3 ELS MODELS DE RENTAT

Per analitzar el comportament temporal i espacial del rentat atmosfèric cal tenir en compte els processos físics i químics involucrats. Una de les raons que justifica aquesta anàlisi, concretament la relació entre les emissions de contaminants i la seva eliminació de l'atmosfera, és la de proporcionar mitjans per a avaluar l'efectivitat de les propostes encaminades a minvar les conseqüències adverses de la deposició de contaminants, en especial quan la deposició és de tipus àcid.

La generació de models analítics és un mètode típic mitjançant el qual és possible afrontar problemes molt complexos, o sobre els quals és difícil experimentar-hi. Durant molt de temps, en el camp de les Ciències de la Terra, s'han elaborat models per als fluxos d'elements en el medi ambient (atmosfera + biosfera + hidrosfera + litosfera). Tots els elements experimenten cicles de període més o menys llarg, i el cicle de l'aigua n'és un bon exemple. Els models, bé siguin conceptuals, empírics o teòrics, tenen com a finalitat organitzar el coneixement d'aquests processos de manera que sigui factible utilitzar-los per a realitzar prediccions. En èpoques recents aquesta aproximació ha adquirit una importància pràctica considerable, degut a la necessitat d'avaluar les implicacions de les pertorbacions antropogèniques en els processos naturals.

El rentat atmosfèric constitueix una part d'aquests cicles de matèria: la que transporta les substàncies des de l'atmosfera a la biosfera, la litosfera o la hidrosfera. La modelització o descripció quantitativa de l'eliminació dels gasos

i aerosols atmosfèrics és complicada per la implicació de multitud de processos no lineals. En els apartats anteriors s'ha posat de manifest l'important paper de la física i la química dels aerosols i dels gasos en els processos de rentat, especialment quan aquest es realitza a través dels hidrometeors i quan les escales temporals per a la formació i la destrucció de substàncies d'interès són comparables a les escales temporals associades als episodis de precipitació.

La problemàtica sorgida arran de les pluges àcides ha motivat el desenvolupament de nombrosos models de rentat. En el present apartat es dona un cop d'ull als models descrits a la literatura.

2.3.1 Models lagrangians

En aquests models el transport de substàncies traça es parametritza assumint que totes les substàncies es troben uniformement barrejades a l'interior d'una parcel·la isolada d'aire que es mou per l'atmosfera seguint el vent mitjà. La simplicitat computacional d'aquests models els permet incloure una descripció detallada dels processos químics que tenen lloc a l'interior de la parcel·la, però ignoren la incorporació d'aire extern, la barreja vertical induïda pels núvols, i d'altres efectes d'interacció amb l'ambient. La cisalla del vent horitzontal, per exemple, pot distorsionar les parcel·les i produir un aport important d'aire de l'exterior. En molts models lagrangians els paràmetres interns, tals com els coeficients de rentat, s'ajusten de manera que produeixin bons resultats quan el model s'aplica a un conjunt molt limitat de situacions

experimentals conegudes, però llavors és difícil estimar l'aplicabilitat d'aquests paràmetres empírics en ambients substancialment diferents d'aquells en els quals van ser deduïts.

Els models lagrangians poden ser útils per a entendre la història química de les parcel·les o masses d'aire, tot i que el concepte de parcel·la discreta i isolada és ambigu, especialment durant els períodes amb núvols convectius. No obstant això, aquest tipus de models van ser utilitzats extensament durant els inicis dels estudis relacionats amb les pluges àcides, és a dir, a començaments de la dècada dels 80 (*e.g.*, Rodhe *et al.*, 1981; Eliassen *et al.*, 1982; Brodzinsky *et al.*, 1984, Jensen *et al.*, 1984). Tal com s'indica a l'apartat 2.3.2, a mitjans de la dècada dels 80 la major part dels investigadors varen començar a introduir els models de tipus eulerià, però encara l'any 1989 Metcalfe *et al.* utilitzaven un model lagrangià per a interpretar les dades de composició iònica de l'aigua de pluja recollida al Regne Unit.

L'equació fonamental d'aquests models és la següent

$$\frac{dC_i}{dt} = P_i - LC_i - \frac{V_i C_i}{h} - W_i C_i + \frac{E_i}{h} \quad [2.35]$$

en la qual dC_i/dt representa la variació, amb el temps, de la concentració de l'espècie i dins de la parcel·la d'aire considerada, P_i i S_i són, respectivament, les taxes de producció i desaparició de compost i per processos químics, E_i és el terme d'emissió, W_i i V_i són coeficients de rentat humit i sec, respectivament, i h és l'altura de la capa límit per on es mou la parcel·la.

Metcalf *et al.* (1989) apliquen l'equació anterior a un recinte d'aire de 100 x 100 km que s'estén fins al cim de la capa límit i que es mou paral·lelament a la superfície del terra. A la figura 2.9 es mostren gràficament els mecanismes d'oxidació química utilitzats pels autors per a modelitzar les transformacions de NO, SO₂ i NH₃ dins de parcel·la, i a la taula 2.2 les dades de cinètica química per a les reaccions del primer grup de la figura 2.9, on hi figuren els compostos de nitrogen.

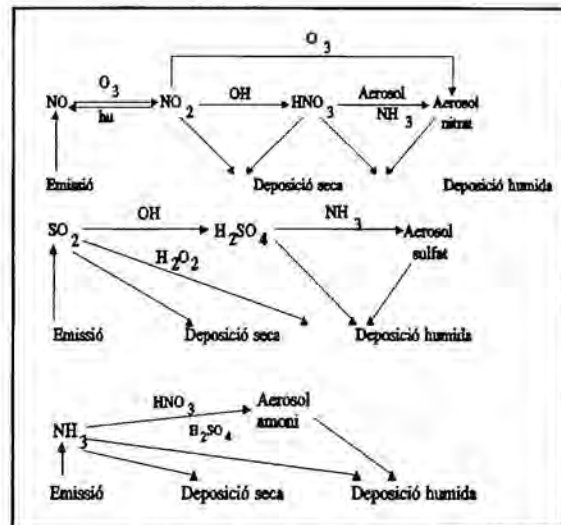


Figura 2.9. Mecanismes d'oxidació química.

Taula 2.2. Dades de cinètica per a les reaccions del nitrogen.

Reacció	Coef. cinètic	Unitats
$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \times 10^{-12} \exp(-1370/T)$	$\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$	$1,45 \times 10^{-2} \exp(-0,4 \sec \theta)$	s^{-1}
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$	$5,8 \times 10^{-34} (T/300)^{-2,6}$	$\text{cm}^6 \text{molec}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} = \text{HNO}_3 + \text{M}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} = \text{NO}_3 + \text{M}$	$1,2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	$\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_3 + h\nu = \text{NO}_2 + \text{O}$	$8,94 \times 10^{-2} \exp(-0,06 \sec \theta)$	s^{-1}
$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	$1,0 \times 10^{-14}$	$\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{HNO}_3 = \text{nitrate aerosol}$	$3,0 \times 10^{-5}$	s^{-1}
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} = \text{N}_2\text{O}_5$	$2,3 \times 10^{-13} \exp(-1000/T)$	$\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_5 = \text{nitrate aerosol}$	$3,0 \times 10^{-5}$	s^{-1}

θ és l'angle solar zenital $T = 288 \text{ K}$

Els paràmetres d'entrada són els següents: vent mig 7,5 m/s (valor que s'utilitza molt sovint com a representatiu del transport a gran escala); gruix de la capa límit 800 m; concentració d'ozó 30 parts en 10^9 ; concentració de radical hidroxil $0,8 \cdot 10^6$ molècules/cm³; coeficients de rentat humit constants i iguals a $1,3 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ pel cas de l'aerosol sulfat i nitrat, $9 \cdot 10^{-6}$ s⁻¹ pel cas de l'HNO₃ i l'NH₃, i $2,8 \cdot 10^{-6}$ s⁻¹ pel cas del SO₂; coeficients de rentat sec de 0, 0.15, 4.0, 1.0, 0.5, 0.1 cm/s per NO, NO₂, HNO₃, NH₃, SO₂, i els aerosols sulfat i nitrat, respectivament; emissions a partir d'inventaris realitzats per diferents autors i organismes (*e.g.*, Lübker i Tilly, 1989, per a la OECD).

Per a estimar la deposició mitjana de contaminants en un punt determinat, els autors resolen l'equació [2.35] emprant un temps d'integració de 5 s i partint de parcel·les "distantes" 96 hores del receptor que, d'acord amb la hipòtesi de vent horitzontal constant, inicialment es troben sobre una circumferència. Es consideren un total de 24 parcel·les per a cada punt, separades a l'origen un angle de 15°. Una cop obtingudes les concentracions finals de cada parcel·la es calcula la mitjana ponderada d'acord amb la rosa dels vents típica de cada receptor.

Com s'observa a la figura [2.10], els autors han trobat una correlació bastant bona entre les dades de deposició global (seca + humida) de sulfats, nitrats i amoní, mesurades experimentalment en una xarxa d'anàlisi química de la precipitació existent al Regne Unit, i les calculades mitjançant el model lagrangià. És interessant destacar, en el diagrama corresponent a l'amoní, una lleugera subestimació dels valors experimentals de la deposició per part del

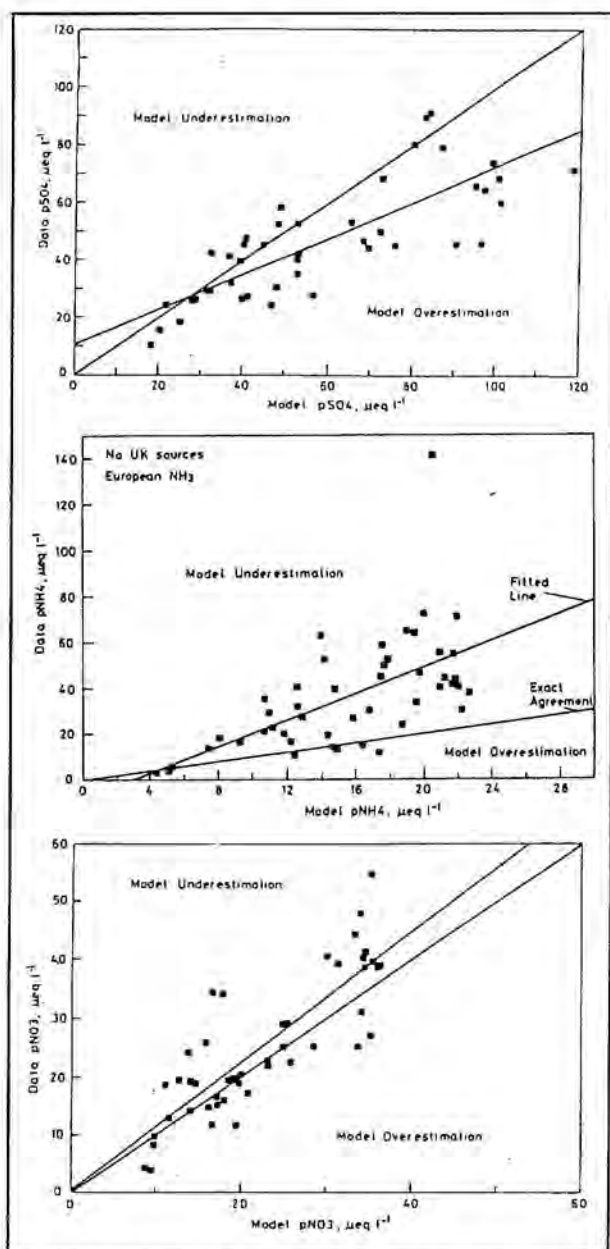


Figura 2.10. Comparació entre les dades experimentals i les obtingudes en el model de Metcalfe

model. Els autors atribueixen aquest fet a que els inventaris que han utilitzat per avaluar les emissions d'amoni subestimen l'emissió procedent de les explotacions agropecuàries.

Per últim, ha de quedar clar que l'aproximació lagrangiana, si bé és adient per a explicar "deposicions promig", és inadequada per a descriure el comportament de les deposicions a escales temporals més petites, com les que centren l'interès del present treball.

2.3.2 Models eulerians

L'enfoc eulerià ha estat adoptat pels autors que han modelitzat el rentat en èpoques molt més recents, i constitueix una aproximació molt més realística del fenomen. En els models eulerians s'adopta un sistema de graella fixa de dues o tres dimensions i es resol l'equació de continuïtat per a les diverses substàncies d'interès a cada punt de la graella. D'aquesta manera és possible

incorporar descripcions matemàtiques de nombrosos processos físics i químics que eren de difícil inclusió en els models lagrangians.

Les equacions bàsiques d'aquests models són les que donen, per a cada punt de la graella, la variació amb el temps de la concentració de les diferents espècies d'interès:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{V} C_i + \nabla \cdot (K \nabla C_i) + P - S + E + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{prec} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{no-prec.} \quad [36]$$

on C_i és la concentració de l'espècie i , \vec{V} és el vector vent a cada punt de la graella, K és el coeficient de difusivitat turbulenta, utilitzat per a parametritzar els fluxos corresponents a escales inferiors a la de la graella, P i S representen els ritmes de producció i pèrdua deguts als processos de tipus químic, $(\partial C/\partial t)_{prec}$ és la variació de la concentració deguda a la interacció amb els hidrometeors, i $(\partial C/\partial t)_{no-prec}$ la deguda a la deposició seca.

Són nombrosos els autors que han treballat amb l'equació anterior, utilitzant diferents mides de graelles, parametritzant els processos físico-químics de formes diferents, introduint-hi més o menys espècies, variant les condicions inicials, etc. Un dels primers treballs més complets i que més sovint se cita a la literatura és el realitzat per l'equip de Chang (Chang *et al.*, 1987), que van desenvolupar-la i aplicar-la als EEUU en el marc del NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program).

Aquest model tridimensional, que segueix l'evolució de 24 gasos traça i partícules, divideix la troposfera dels EEUU, Canadà i l'oest de l'Atlàntic en

una graella 80 km per 80 km i 6 nivells. Els termes corresponents al transport i a la difusió vertical de les espècies són proporcionats per un model meteorològic de mesoescala i són avaluats a intervals de 150 s, que és el mateix interval de temps que s'utilitza per avaluar la concentració de les diferents substàncies. La química del model és molt completa, i distingeix entre les reaccions en fase aquosa i gasosa. En la química en fase gasosa hi intervenen un total de 77 reaccions i 36 espècies, entre elles 11 radicals, i es tenen en compte les variacions estacionals, latitudinals i altitudinals de les reaccions de tipus fotoquímic. La química de fase aquosa se centra en els processos d'oxidació catalitzada dels òxids de sofre. El terme corresponent a la incorporació i eliminació de substàncies pels hidrometeors és el menys elaborat, ja que es basa en l'establiment d'un temps de vida mig per a cada una de les espècies quan es troben en presència de núvols i/o precipitació. La presència de la nuvolositat i la precipitació també són parametrizats mitjançant un model de mesoscala. Finalment, els autors obtenen el terme d'emissions a partir d'un inventari que es va fer amb motiu del NAPAP. Aquest model, que fou un dels primers on s'aplicà l'equació [2.36] amb la màxima generalitat, rep el nom de RADM (Regional Acidic Deposition Model).

No s'han desenvolupat gaires més models eulerians tan ambiciosos com l'anterior. Hales (1989), també en el marc del NAPAP, va desenvolupar el seu propi model, però sense tant ressò com el RADM. Iversen *et al.* (1989), són prou agosarats com per aplicar un model eulerià més simplificat al transport i eliminació de sulfats, i arribar a afirmar que una part de la deposició de sulfats

a Europa podria tenir el seu origen a Nord-Amèrica. Koo *et al.* (1989), utilitzen també un model eulerià simplificat per a donar compte de la deposició de substàncies acidificants al sud-est asiàtic.

2.3.3 El model de Tsai-Altiwicker-Asman

Malgrat la manca de models que abordin la qüestió del transport i del rentat de l'atmosfera per la precipitació amb la generalitat del de Chang, aquí convé citar un model més recent de Tsai *et al.* (1990, a i b), els resultats del qual són força interessants perquè permeten fonamentar les discussions dels resultats del treball experimental que es descriu en la present memòria. La importància d'aquest model mereix la inclusió d'aquest apartat, que es dedicarà especialment a descriure la parametrització del terme corresponent al rentat humit de l'atmosfera, que el model de Chang tractava amb molt poc rigor.

Tsai *et al.* consideren que els mecanismes de rentat humit són l'absorció de gasos en l'aigua dels núvols i de la precipitació, i la captura d'aerosols durant la nucleació dins dels núvols i a conseqüència de les col·lisions gota-aerosol dins i sota els núvols.

2.3.3.1 Absorció de gasos

A) Dins dels núvols. En aquesta regió se suposa que els gasos dissolts en les gotes es troben en equilibri amb les concentracions dels gasos presents a l'entorn, i que aquesta condició d'equilibri s'assoleix instantàniament. La condició general d'electroneutralitat a l'equilibri, per a les espècies majoritàries a l'aigua de pluja, és la següent:

$$\begin{aligned} [H^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + [NH_4^+] &= \\ &= [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_3^-] + [NO_3^-] \end{aligned} \quad [2.37]$$

L'equació anterior s'aplica tant a les gotetes com a la pluja per a calcular la concentració de l'ió hidrogen i les pressions parcials d'equilibri dels gasos. El balanç de càrrega en termes de la pressió parcial dels gasos en equilibri amb la fase aquosa ve donat per:

$$\begin{aligned} [H^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + \\ + \frac{K_{H,NH_3} K_{1,NH_3} [H^+] P_{NH_3}}{K_w} &= [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + \\ + \frac{K_{H,SO_2} K_{1,SO_2} P_{SO_2}}{[H^+]} + [NO_3^-] \end{aligned} \quad [2.38]$$

on K_{H,NH_3} i K_{H,SO_2} són els coeficients de la llei de Henry pel NH_3 i el SO_2 , respectivament; K_{1,NH_3} i K_{1,SO_2} són les constants de primera dissociació pel NH_3

i el SO_2 respectivament; K_w és la constant d'equilibri de l'aigua; P_{NH_3} i SO_2 són les pressions parcials del NH_3 i el SO_2 , respectivament.

Pel cas del S(IV) en la fase gasosa i aquosa, si $C_{\text{núvol}}$ és el contingut d'aigua líquida, el balanç en mols ve donat per

$$M_{\text{S(IV)}} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT} + C_{\text{núvol}}[\text{HSO}_3^-] \quad [2.39]$$

que permet determinar la pressió parcial de SO_2 :

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{M_{\text{S(IV)}}}{1/(RT) + (K_{\text{H}_{\text{SO}_2}} K_{1_{\text{SO}_2}} C_{\text{núvol}})/[\text{H}^+]} \quad [2.40]$$

Pel cas del NH_3 el balanç molar ve donat per

$$M_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{RT} + C_{\text{núvol}}[\text{NH}_4] \quad [2.41]$$

i la pressió parcial del NH_3 resulta:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{M_{\text{NH}_3}}{1/(RT) + (K_{\text{H}_{\text{NH}_3}} K_{1_{\text{NH}_3}} [\text{H}^+] C_{\text{núvol}})/K_w} \quad [2.42]$$

Resolent les equacions [2.38], [2.40] i [2.42] simultàniament s'obté la concentració de l'ió hidrogen en l'aigua dels núvols. Pel cas de l'aigua de pluja, la concentració d'aquest ió pot deduir-se directament a partir de l'equació [2.37] utilitzant les concentracions apropiades dels altres components.

B) Sota els núvols. En aquesta regió l'eliminació de gasos es modelitza assumint que la transferència de un gas ve limitada per la difusió molecular a través de una capa laminar per la part del gas i una altra capa laminar per la part líquida de la superfície de la gota. El ritme promig de transferència de la fase gas a la fase líquida, suposant que les gotes són esfèriques, s'expressa mitjançant

$$\begin{aligned}\phi &= (4\pi R^2)NK_G(C_g - C_g^*) = \\ &= (4\pi R^2)(3/(4\pi R^3))(18C_{pluja})K_G(C_g - C_g^*)\end{aligned}\quad [2.43]$$

on $(4\pi R^2)$ és la superfície de la gota de radi R , $N=(3/(4\pi R^3))(18C_{pluja})$ és el nombre de gotes per unitat de volum (cm^{-3}), C_g la concentració de gas en la fase gasosa (mol/cm^3), C_g^* la concentració de gas en equilibri amb la concentració aquosa de gas dissolt a la superfície de la gota (mol/cm^3), C_{pluja} la concentració de l'aigua de pluja (mol/cm^3) i K_G el coeficient de transferència de massa.

2.3.3.2 Incorporació d'aerosols

A) *Processos de col·lisió inercial i processos de difusió.*

Aquest processos d'incorporació d'aerosols es modelitzen suposant que les gotes travessen un volum de control que conté una concentració determinada de partícules. El coeficient de rentat o raó d'eliminació de partícules per unitat de temps donat per l'equació [2.35] es pot escriure

$$\Lambda(a,R) = -\pi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} R^2 V_t(R) E(a,R) N(R) f_3(a) dR da \quad [2.44]$$

essent $E(a,R)$ l'eficiència col·lectora de les partícules de radi a per les gotes de radi R , que d'acord amb Slinn (1977) es pot calcular per

$$E(a,R) = \frac{4}{Pe} [1 + 0,4 Re^{1/2} Sc^{1/3}] + 4H \left[H + \frac{(1 + 2VH)}{(1 + VRe^{-1/2})} \right] + \left(\frac{S - S^*}{S + c} \right)^{3/2} \quad [2.45]$$

$V_t(R)$ és la velocitat límit de les gotes (cm/s) que ve donada per

$$V_t(R) = \begin{cases} 8110 R & R < 0,5 \text{ mm} \\ 1,3 \cdot 10^4 (0,02 \cdot R)^{1/2} & R > 0,5 \text{ mm} \end{cases} \quad [2.46]$$

$N(R)$ és la funció de distribució de les gotes de pluja (cm^{-3}), que en aquest model s'aproxima per una distribució de Marshall i Palmer del tipus

$$N(R) = 0,08 \cdot \exp(-\Lambda R) \quad [2.47]$$

essent Λ un factor que depèn de la intensitat de la pluja I en la forma

$$\Lambda = 81 I^{-0,21} \quad [2.48]$$

$f_3(a)da$ és la funció de distribució, en volum, de les partícules

$$f_3(a) = \frac{a^3 f_0(a)}{\int_0^{\infty} a^3 f_0(a) da} \quad [2.49]$$

en la qual se suposa que la distribució, en número, de les partícules d'aerosol

és log-normal, és a dir,

$$f_0(a) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln a - \ln a_g)^2}{2 (\ln \sigma_g)^2} \right] \quad [2.50]$$

Substituint les equacions [2.45] a [2.50] a l'equació [2.44], els autors del model calculen el coeficient de rentat com a funció del radi mitjà geomètric a_g i la desviació típica σ_g del aerosol, i la intensitat de la precipitació I .

B) *Processos de nucleació.*

Com ja s'ha indicat al primer apartat del present capítol, la major part de l'aerosol present en un núvol s'incorpora a les gotetes d'aigua mitjançant el rentat per nucleació. L'expressió per a la raó de nucleació és la següent

$$I_{nucleació} = \frac{N_g i_{conv} C_a}{N_a} \quad [2.51]$$

per $N_g < N_a$, o bé

$$I_{nucleació} = i_{conv} C_a \quad [2.52]$$

per $N_g > N_a$. N_g és el número total de gotetes de núvol per unitat de volum; i_{conv} és el ritme de conversió de goteta nuvolosa a gota de pluja, en s^{-1} ; C_a és la concentració de les partícules d'aerosol, en mol/cm^3 , N_a és el nombre total de partícules d'aerosol per unitat de volum,

$$N_a = \sum_{i=1}^j N_{ai} \quad [2.53]$$

essent j i N_{ai} el número total d'espècies i el número total de partícules d'aerosol de l'espècie i per unitat de volum, respectivament. Si es té en compte la distribució de mides, N_{ai} ve donada per

$$N_{ai} = \int_0^{\infty} \frac{C_{ai} M_i f_3(a_i) da_i}{(4 \pi a_i^3 \rho)/3} \quad [2.54]$$

on M , ρ i a és el pes molecular, la densitat i el radi de les partícules de tipus i ; i $f_3(a)$ és la funció de distribució, en volum, d'aquestes partícules.

Substituint les equacions [2.49] i [2.50] a la [2.54] i integrant aquesta última s'obté:

$$N_{ai} = \frac{3 C_{ai} M_i}{4 \pi a_{gi}^3 \exp(4,5 (\ln \sigma_{gi})^2)} \quad [2.55]$$

Les equacions [2.51] [2.52] i [2.55] mostren que el nombre de partícules nucleades depèn del radi mig geomètric i la desviació estàndard de les partícules, així com de la seva concentració i del nombre total de gotetes nuvoloses presents.

2.3.3.3 Parametrització de les reaccions químiques

Per a il·lustrar aquesta parametrització es mostra l'aproximació utilitzada per als processos d'oxidació que condueixen a la formació de S(IV) en fase aquosa. En aquest model es considera que els agents oxidants més importants

són O_3 i H_2O_2 . Per a expressar la cinètica de la conversió catalitzada per l'ozó s'utilitza l'expressió deduïda per Erikson *et al.* (1977),

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = 3,1 \cdot 10^5 [HSO_3^-][O_3] + 2,2 \cdot 10^9 [SO_3^{2-}][O_3], \quad \text{en mol/s} \quad [2.56]$$

i pel cas del peròxid d'hidrogen la deduïda per Martin i Damschen (1981):

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = 5,2 \cdot 10^7 [H^+][H_2O_2][HSO_3^-], \quad \text{en mol/s} \quad [2.57]$$

2.3.3.4 Resultats del model de Tsai-Altiwicker-Asman

La validació del model que s'acaba de descriure, pel que fa al rentat humit de l'atmosfera, va ser realitzada pels autors comparant les seves prediccions amb les dades experimentals obtingudes en dos episodis de precipitació de característiques ben diferents: un de tipus convectiu ocorregut a Arizona, i un altre frontal als Països Baixos. Els resultats experimentals que es pretenia contrastar amb els obtinguts a partir del model eren les concentracions de diversos ions dissolts en l'aigua de pluja en funció del temps. Els paràmetres d'entrada de tipus físic -contingut d'aigua líquida, humitat relativa, altures de la base i del cim dels núvols, velocitat vertical del vent- i els perfils de concentració inicials de diversos gasos, corresponien als mesurats en els episodis

reals que es pretenia simular.

A) *Precipitació convectiva.*

Aquest tipus de precipitació procedeix de núvols convectius que presenten corrents descendents intensos, sovint com a conseqüència d'una inestabilitat convectiva o condicional. La intensitat de precipitació és aleshores alta, la seva duració curta i, generalment, es presenta distribuïda en cèl·lules d'extensió petita (desenes de km²).

Les dades experimentals de l'episodi que volien simular els autors del model procedien del mostreig seqüencial dels ions H⁺, NO₃⁻, SO₄⁻, NH₄⁺ i Ca⁺⁺. Les concentracions inicials (abans d'iniciar-se la precipitació) de les diferents espècies que tenen influència directa amb els ions analitzats a les mostres de pluja eren les següents: al calci se li atribuïa una concentració inicial al nivell del terra de 3 μg/m³, un perfil vertical lineal decreixent amb l'altura des del valor màxim del terra fins a una concentració zero a la base del núvol, i se suposava que es trobava en forma de partícules d'aerosol amb un radi mig de 2,3 μm; la concentració inicial de sulfat amònic (NH₄)₂SO₄ es fixava a 4,0 μg/m³, el perfil a la regió sub-nuvolosa es prenia linealment decreixent amb l'altura i, a la regió nuvolosa, es considerava que una certa quantitat de sulfat amònic es trobava inicialment contingut a les gotetes i en equilibri amb les concentracions dels gasos NH₃ i SO₂; la concentració de SO₂ sota el núvol era de 2,7·10⁻³ ppm, la de NH₃ decreixia linealment amb l'altura des de 0,9·10⁻³ ppm al nivell del terra fins a 0,5·10⁻³ ppm a la base del núvol, la de HNO₃ era de 0,8·10⁻³ ppm, la de H₂O₂ de 2,5·10⁻³ ppm, i la de O₃ de 50·10⁻³ ppm; dins

del núvol, les concentracions totals d'aquests gasos (aire + gotetes) era la mateixa que a la capa sub-nuvolosa.

Les prediccions de la composició de la pluja per a aquest episodi de pluja

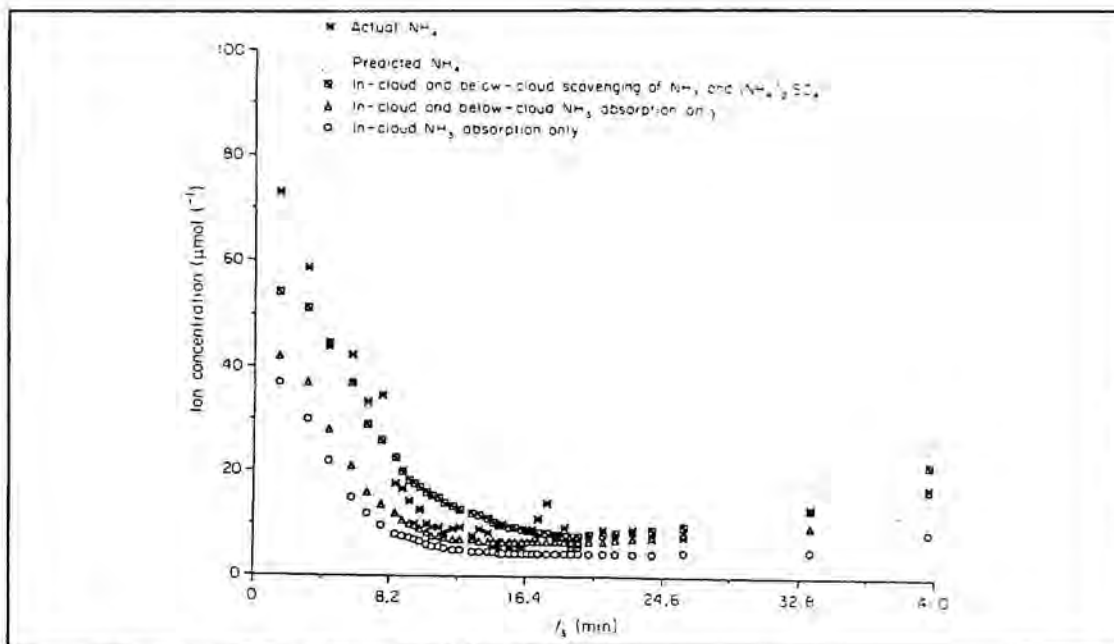


Figura 2.11. Comparació NH₄ real - NH₄ calculada.

convectiva ocorregut a Arizona es mostren a les figures 2.11 a 2.19. A primer cop d'ull es constata la capacitat del model de predir les dràstiques disminucions de les concentracions de substàncies iòniques dissoltes a l'aigua de pluja durant els primers instants de l'episodi, així com un lleuger increment de la concentració iònica al final del mateix.

A la figura 2.11, reproduïda del treball de Tsai *et al.*, es posa de manifest que el principal mecanisme de rentat que dóna compte de l'amoni NH₄⁺ present a les mostres de pluja és l'absorció de gas NH₃, especialment a l'interior dels núvols; també es veu com la incorporació de sulfat amònic és força important. La disminució de la concentració d'amoniac amb l'altura és justificada pels

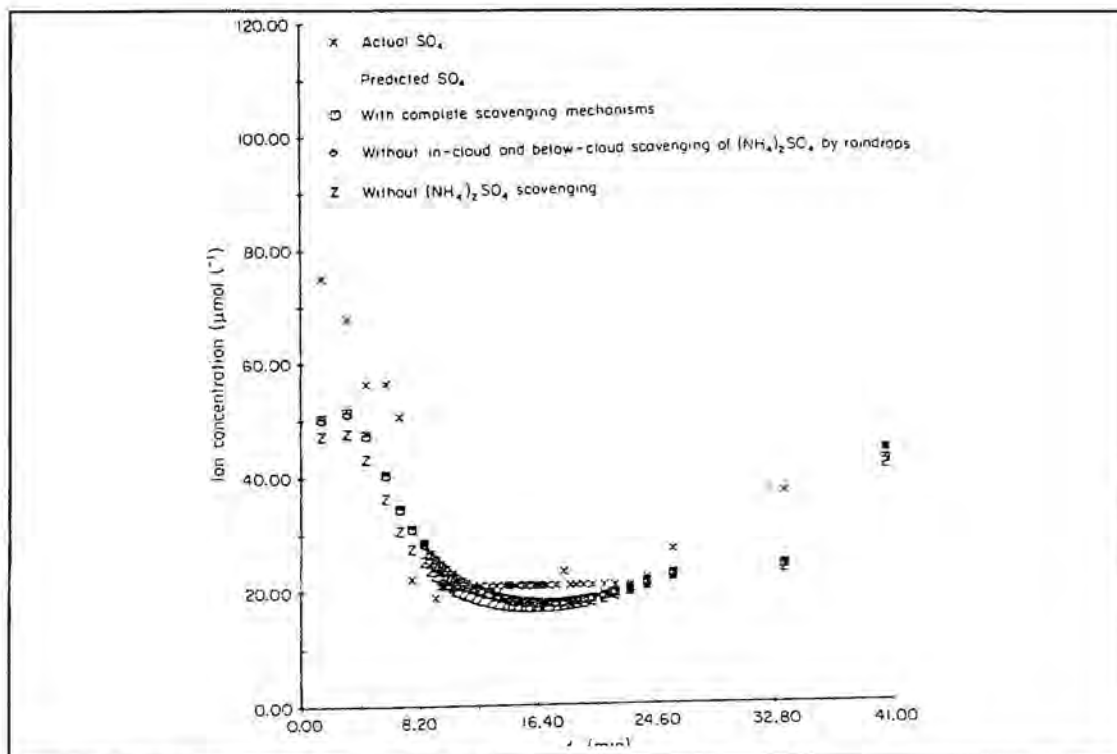


Figura 2.12. Comparació SO_4^- real - SO_4^- calculada.

autors pel fet que la zona d'on provenien les mesures (la regió de Tucson, a Arizona) és fonamentalment agrícola, i això feia pensar que les concentracions superficials d'aquest gas havien de ser molt superiors a la dels núvols abans d'iniciar-se la precipitació.

A la figura 2.12 es mostra que la concentració de sulfats en la pluja recollida no és sensible al rentat de sulfat amònic $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i que els mecanismes més importants de formació i ulterior eliminació de SO_4^+ són l'absorció de SO_2 per les gotes d'aigua i l'oxidació de S(IV) per l'ozó O_3 i el peròxid d'hidrogen H_2O_2 a la fase aquosa. Aquest resultat també suggereix que el rentat per nucleació és el principal mecanisme d'eliminació de sulfat amònic de l'atmosfera, i que la captura de $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$ per les gotes de pluja en les regions dins i sota els núvols pot ser menyspreada. Tal com s'ha comentat a

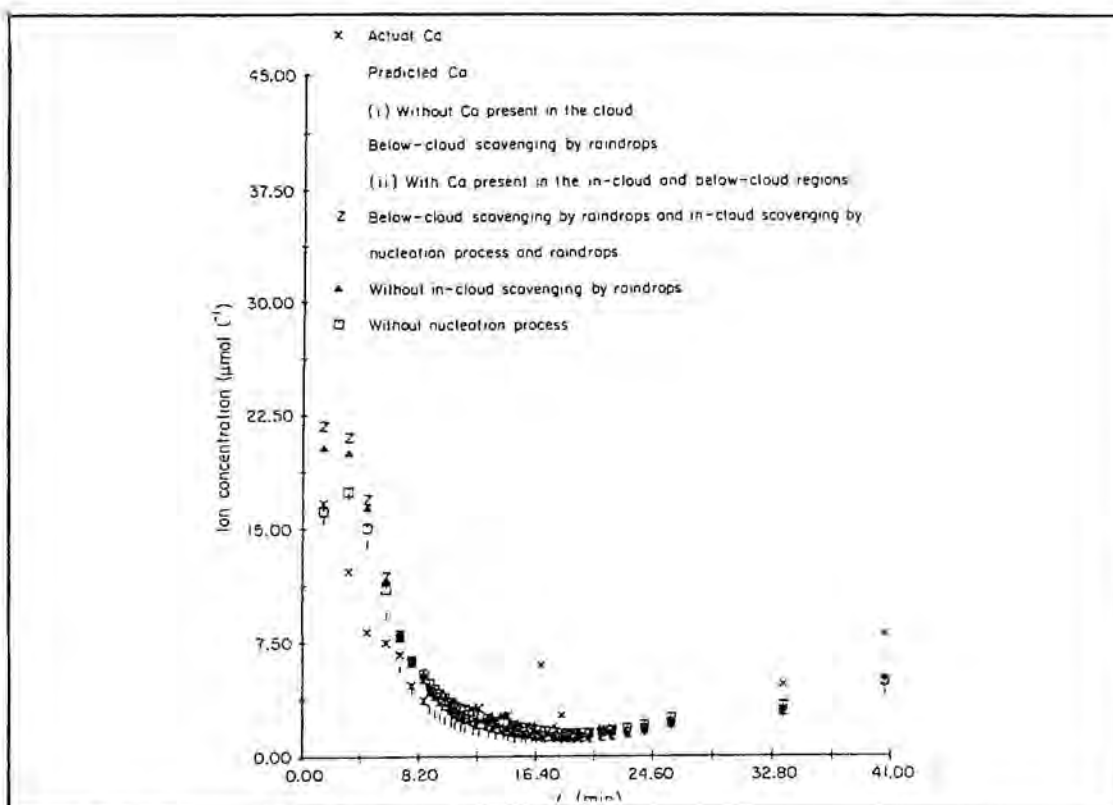


Figura 2.13. Comparació Ca²⁺ - Ca²⁺ calculada.

l'apartat 2.1.4.2 al parlar del "buit de Greenfield", això és degut a que les partícules de sulfat amònic són sub-micromètriques, i l'eficiència de captura a través de processos mecànics és molt baixa.

Pel que fa a l'eliminació de calci, la col·lisió inercial per les gotes de pluja a la regió sub-nuvolosa és el mecanisme dominant, ja que aquest tipus de partícules tan grans només són dominants a la regió sub-nuvolosa. Tanmateix, després de llargs períodes de temps sec caldria esperar que una gran quantitat d'aquestes partícules assolissin alçades notables, de manera que poguessin ser incorporades al nivell dels núvols. En aquest cas la nucleació podria competir amb la col·lisió inercial i això fa que, a la figura 2.13, els autors presentin els resultats del model a partir de dos perfils inicials de calci diferents: (i) amb Ca²⁺ molt abundant a la regió sub-nuvolosa; (ii) amb Ca²⁺ present tant a sota

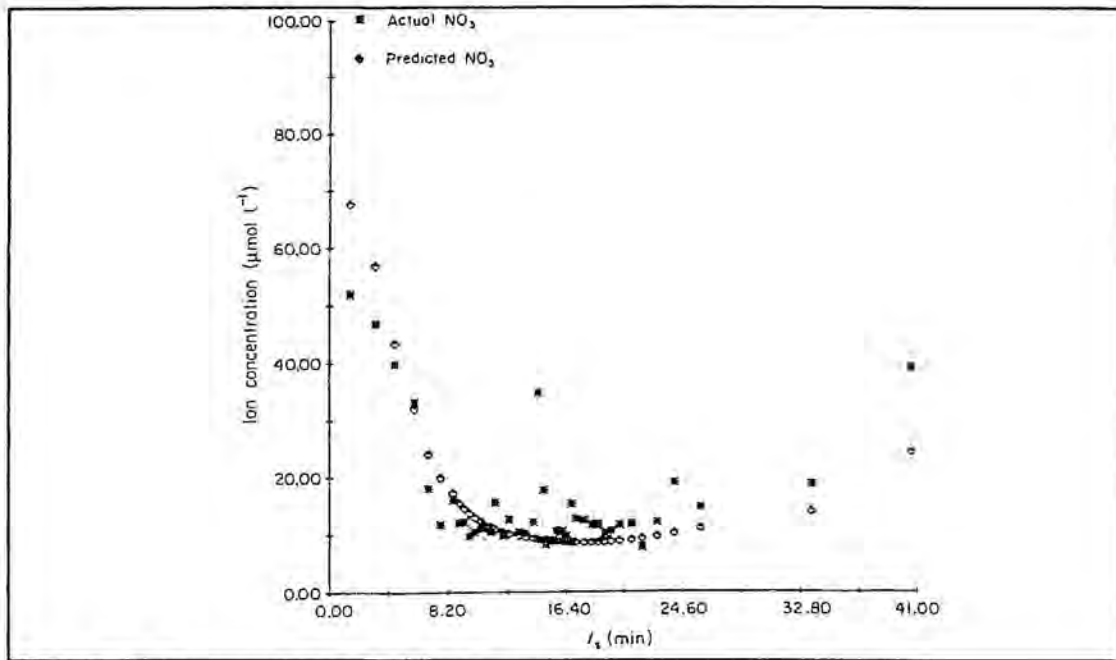


Figura 2.14. Comparació NO₃⁻ real - NO₃⁻ calculada.

com a dins de la regió nuvolosa, de manera que ambdós perfils posseeixen la mateixa quantitat de calci. Pel perfil (i), la concentració de calci disminueix linealment des de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a la superfície del terra, fins a anul·lar-se la concentració a la base del núvol, mentre que pel perfil (ii), les concentracions de calci decreixen linealment des de $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fins a $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a 1 km per damunt de la base del núvol. La figura mostra com les concentracions de Ca^{++} de la pluja recollida són més petites pel perfil (i) que pel perfil (ii), i s'ajusten bastant bé amb les dades reals. Malgrat que el perfil (ii) sobreestima les concentracions de calci mesurades, clarament indiquen que el rentat per nucleació és el mecanisme principal d'eliminació de calci en la regió dins del núvol. No obstant això, i ben al contrari del que succeïa amb l'eliminació de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la incorporació de Ca^{++} per les gotes de pluja és molt important i no pot ser menyspreada.

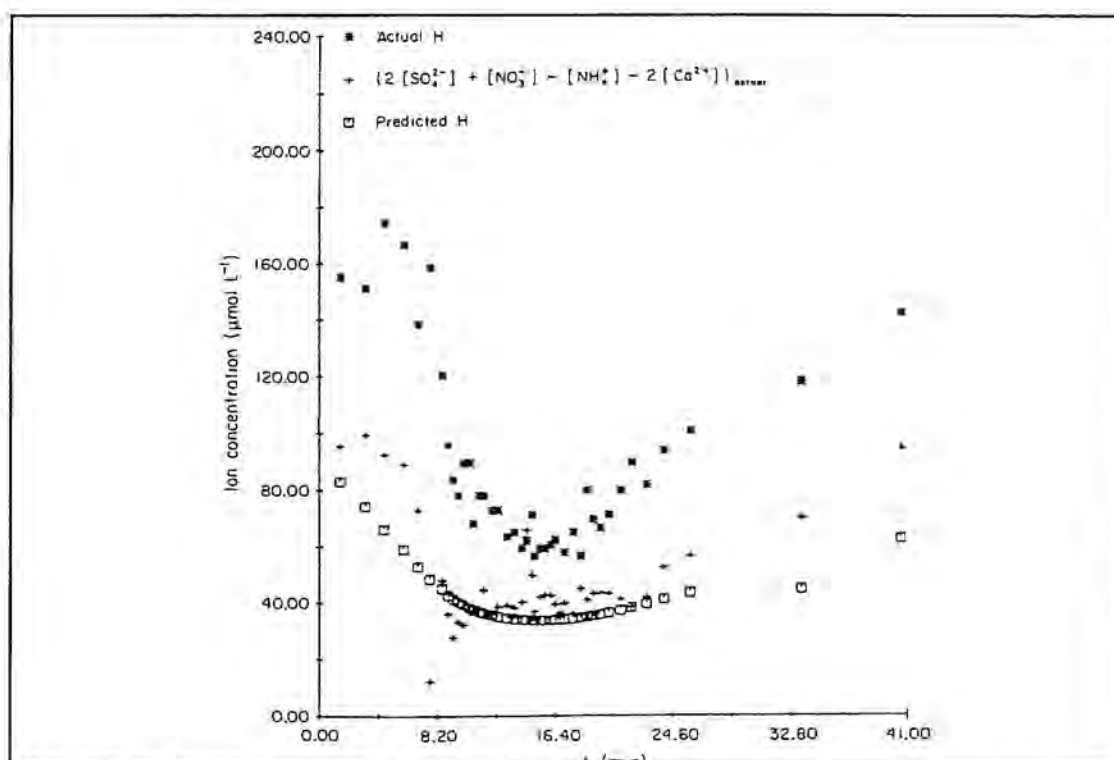


Figura 2.15. Comparació H^+ real - H^+ calculada.

A la figura 2.14 s'ha representat l'evolució real i la calculada de les concentracions de l'ió NO_3^- . S'observa com les concentracions d'aquest ió poden ser modelades força bé suposant que el mecanisme dominant d'eliminació és l'absorció de HNO_3 . Finalment, de la figura 2.15 es desprèn que els balanços iònics calculats a partir de les dades de pluja són força toscos, de manera que la concentració d'hidrogenions H^+ calculada a la superfície a partir de l'equació del balanç de càrrega [2.38] i les dades reals de sulfats, nitrats, amonis i calcis són un 30-40% inferiors que les mesures experimentals, tot i que s'ajusten bastant bé amb les concentracions predites d'ions hidrogen. Els autors atribueixen aquesta discrepància a la baixa qualitat de les mesures originals de pH.

B) Precipitació generalitzada.

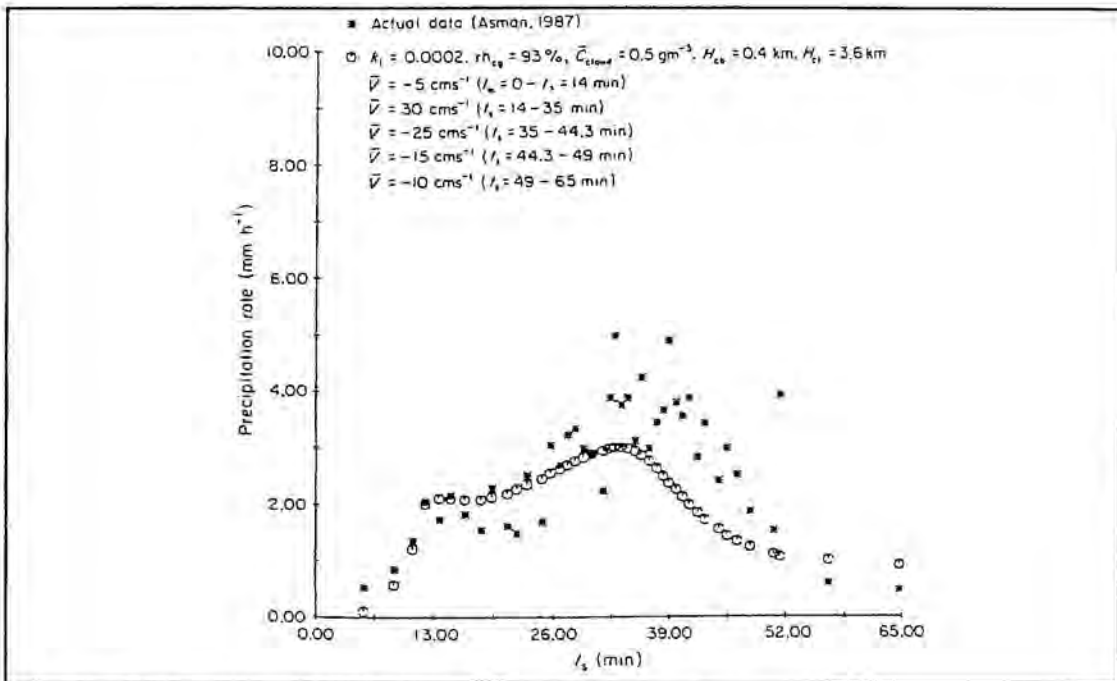


Figura 2.16. Comparació intensitats calculades i int. mesurades.

Aquest tipus de precipitació es produeix a conseqüència d'un ascens lent i forçat de l'aire a gran escala i habitualment està associada als sistemes frontals. La dinàmica de núvols corresponent a les precipitacions frontals difereix substancialment de l'associada a les precipitacions convectives. El moviment de l'aire en els núvols convectius és dominat per les velocitats verticals, mentre que en les precipitacions frontals és controlat per les horitzontals, i això origina la propagació d'aquestes últimes. Com que la dinàmica dels fronts és més complexa, els models habituals són bidimensionals i, en comptes d'incloure l'equació del moviment per la velocitat vertical, aquesta component se sol calcular a partir de l'equació omega (apartat 4.4.2).

La major part de la bibliografia sobre models de rentat humit per a

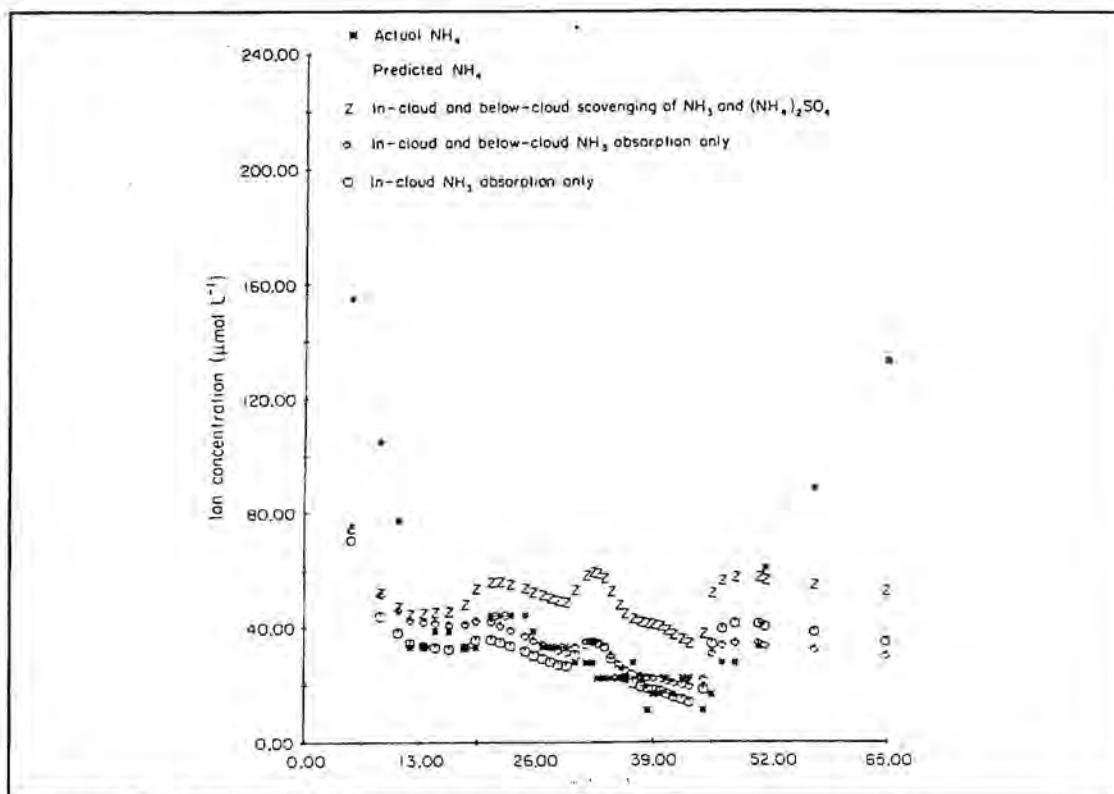


Figura 2.17. Comparació NH₄⁺ calculada - NH₄⁺ mesurada.

precipitacions frontals (Fisher i Clark, 1986; Hegg *et al.*, 1984) no tenen en compte l'equació del moviment per a la velocitat del vent, de manera que tracten la velocitat horitzontal com una constant, i la velocitat vertical també constant o, de vegades, presentant un perfil parabòlic. Els autors del model que es descriu en el present apartat no han resolt les equacions dinàmiques per a les precipitacions frontals, sinó que s'han centrat en l'estudi de la sensibilitat de les concentracions inicials de contaminants sobre les detectades en l'aigua de pluja. Això fa que hagin adoptat un perfil parabòlic de velocitats verticals, ignorant els efectes d'incorporació d'aire exterior.

Tsai *et al.* utilitzen les dades d'un episodi de precipitació frontal esdevingut als Països Baixos en una massa d'aire de procedència continental, però en una localitat molt propera a la costa i influenciada per la presència del

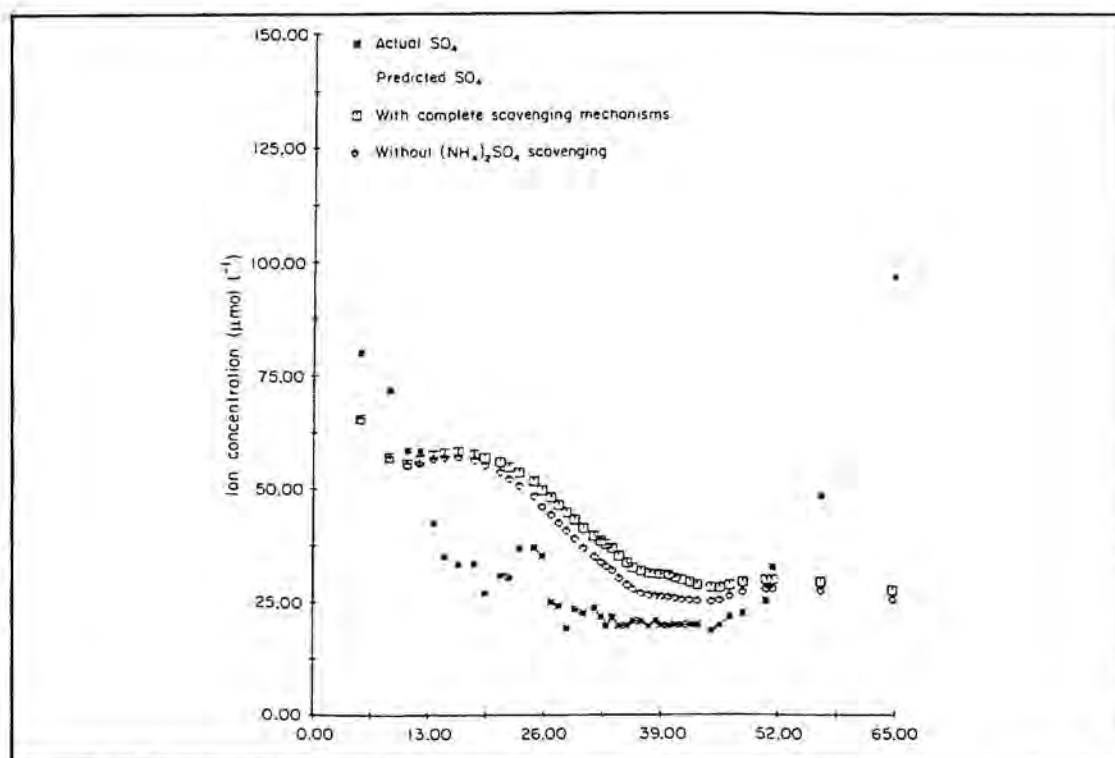


Figura 2.18. Comparació SO_4^{2-} calculada - SO_4^{2-} mesurada.

mar. Per aquest episodi es varen modelitzar les intensitats de precipitació que es mostren a la figura 2.16 i són, en general, inferiors a les mesures experimentalment. Les dades experimentals reportades es refereixen a les concentracions d'amoni, sulfat i nitrat present en el mostreig seqüencial de la pluja. En aquest cas es considera que la concentració inicial de sulfat amònic és de $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i es troba en forma de partícules de $0,2 \mu\text{m}$ de radi; pel que fa als perfils d'aquesta espècie s'aplica el mateix que pel cas de les precipitacions convectives descrites a la secció anterior. La concentració de SO_2 sota el núvol es pren linealment decreixent amb l'altura, amb 6 ppm (parts per mil milions) a la superfície i 2 ppm a la base del núvol, la d'amoniac entre 2,0 i 0,5 ppm, la d'àcid nítric entre 0,6 i 0,2 ppm, la de peròxid d'hidrogen constant i igual a 0,7 ppm i la d'ozó de 14 ppb. Les concentracions de gasos dins dels

núvols són tals que el S(IV) total (aire + gotetes) és igual a 2 ppm, l'NH₃ igual a 0,5 ppmm, l'HNO₃ 0,2 ppmm, l'H₂O₂ igual a 0,7 ppmm i O₃ 14 ppmm.

Els resultats de fer córrer el model es mostren a les figures 2.17 - 2.19,

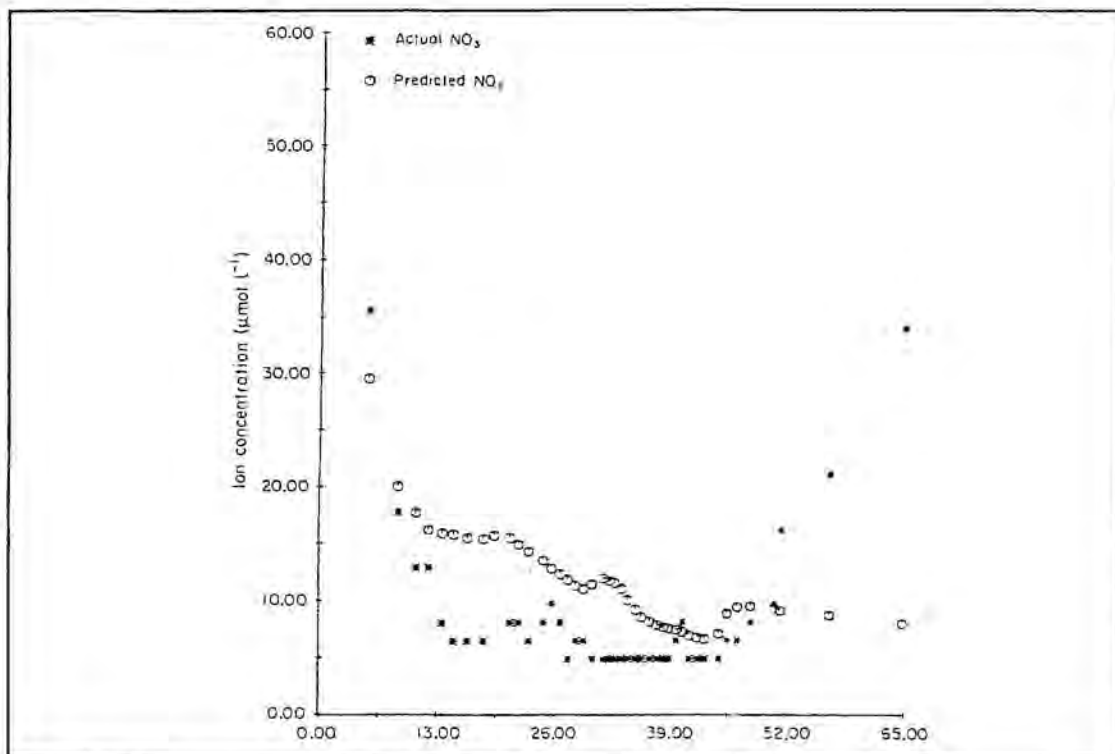


Figura 2.19. Comparació NO₃⁻ calculada - NO₃⁻ mesurada.

on s'aprecia la dificultat amb la que el model simula els augments de contaminants detectats en la pluja al final de l'episodi (motivada segurament per la evaporació de les partícules de precipitació durant la fase terminal de l'episodi, tal com indiquen Parungo *et al.*, 1987), i la seva capacitat de simular el dràstic decreixement de les concentracions de contaminants durant el període inicial. A la figura 2.18 s'observa que les concentracions de sulfats no són sensibles a l'eliminació de (NH₄)₂SO₄ i que els mecanismes principals de formació i conseqüent eliminació dels SO₄⁼ són l'absorció dels de SO₂ per les

gotes i l'oxidació del S(IV) per l'ozó i el peròxid d'hidrogen en fase aquosa. La figura 9 indica que la concentració real de NO_3^- en la pluja pot ser simulada de forma bastant acurada assumint que el mecanisme principal d'eliminació de SO_2 és l'absorció d'àcid nítric.

En resum, el model de Tsai-Elmar-Altwicker posa de manifest que els mecanismes de rentat per la major part de contaminants són similars tant pel que fa a les precipitacions convectives com per les frontals, llevat de l'oxidació en fase aquosa de S(IV) que resulta una mica més intensa per la precipitació convectiva, essent el peròxid d'hidrogen i l'ozó els principals responsables de l'oxidació a sulfat i de la presència d'aquest anió en l'aigua de pluja analitzada. Pel que fa a l'eliminació dels amonis i els nitrats, l'absorció dels gasos NH_3 i HNO_3 és el principal mecanisme d'escombrat, essent també destacable la contribució del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pel cas de la concentració de nitrats presents a les mostres de pluja. Finalment, pel cas de les partícules, la nucleació és el principal procés d'eliminació de les de mides sub-micromètriques, mentre que el rentat sota el núvol és molt més intens per a les partícules més grans.

2.3.4 Models estadístics

Per a finalitzar aquest capítol dedicat als models de rentat, resta esmentar els desproveïts de base física que tracten el rentat de l'atmosfera a partir de consideracions estocàstiques (*e.g.* Rodhe i Grandell, 1972; Giorgi i Chaimeides, 1985; Stewart, 1988). La filosofia d'aquests models és ben simple: sense tenir

en compte els processos microfísics responsables del rentat per la precipitació, però admetent algunes assumpcions esquemàtiques sobre la seva efectivitat i considerant l'estadística dels episodis de precipitació, es tracta d'obtenir una imatge de la distribució de freqüències del temps total de residència de les partícules i gasos en la troposfera. La informació donada per aquesta distribució és de gran interès en connexió amb els problemes de la contaminació de l'aire i, especialment, en l'estudi de la circulació de substàncies traça a través de l'atmosfera.

Com que els objectius de l'enfoc estadístic del rentat de l'atmosfera cauen fora del marc del present treball, no aportarem gaires més detalls d'aquests models. Només assenyalar que, per a portar a terme els càlculs, cal disposar, en primer lloc, d'una base estadística sobre la distribució de períodes amb i sense precipitació. A partir d'aquesta base és possible estimar el temps que una partícula roman a l'atmosfera abans de ser arrossegada per la primera precipitació. En el cas d'un rentat infinitament ràpid, i en el supòsit que les partícules només fossin eliminades de l'atmosfera per la precipitació, el temps des de l'emissió d'una partícula fins el primer episodi de pluja seria idèntic al temps de residència de la partícula a l'atmosfera. En realitat, però, la seva vida seria més llarga ja que dependria de l'eficiència real del rentat.

3. DISPOSITIU EXPERIMENTAL EMPRAT PER A LA PRESA DE MOSTRES DE PRECIPITACIÓ

El seguiment de les variacions que experimenta la composició química de l'aigua de pluja dins d'un mateix episodi de precipitació ha estat un tema de recerca desenvolupat en els darrers vint anys per nombrosos investigadors, cadascun dels quals ha utilitzat el seu propi dispositiu experimental. Al llarg d'aquest temps les aplicacions que han tingut aquestes observacions han estat diverses. Així, a finals de la dècada dels seixanta, la preocupació ocasionada per la proliferació d'experiències nuclears va impulsar els estudis orientats a estimar la capacitat de neteja de l'atmosfera per la precipitació. Gatz *et al.* (1971) descriuen un dels primers pluviòmetres de presa seqüencial automàtica de mostres de precipitació destinat a determinar els processos d'eliminació de partícules radioactives per la pluja.

Posteriorment també es varen utilitzar pluviòmetres semblants en els experiments d'estimulació artificial de la precipitació mitjançant la sembra de

núvols. Lacaux i Warburton (1980) descriuen el seu prototipus destinat a avaluar l'eficiència de la sembra de núvols a partir de les concentracions d'ió plata detectades en el transcurs dels xàfeces.

Però el camp en que s'han utilitzat més extensament aquest tipus de pluviòmetres és, sens dubte, en els estudis dels mecanismes de rentat de l'atmosfera per la precipitació, com a conseqüència, sobretot, de la necessitat d'entendre bé aquests processos estretament relacionats amb els episodis de pluges àcides. Jaffrezo i Colin (1987) en descriuen un de molt interessant, instal·lat a París, que s'emmarca dins d'aquesta línia, i que ha permès obtenir nombrosos resultats tal com ho palesen la multitud d'articles publicats a partir de les dades que han obtingut.

Laquer (1990) enumera i comenta els diferents tipus de pluviòmetres de presa seqüencial de mostres de pluja citats a la literatura. En total n'esmenta 93, que classifica dins de quatre grans grups:

1. Els d'operació manual, òbviament molt rudimentaris.
2. Els de recipients en cascada, molt simples i sense parts mecàniques.
3. Els de presa automàtica de mostres, com l'utilitzat en el present treball i que es descriu més endavant.
4. Els de seguiment continu, un dels quals també s'ha utilitzat en aquest treball.

3.1 CARACTERÍSTIQUES BÀSIQUES DELS PLUVIÒMETRES DE PRESA DE MOSTRES

Sense arribar a l'extrem de confondre l'aigua de pluja amb aigua destil·lada, com fa de vegades l'opinió popular, sí que és veritat que l'aigua de pluja acostuma a presentar concentracions iòniques molt baixes (apartat 2.2.1). És necessari, per tant, evitar al màxim la contaminació de les mostres utilitzant materials inerts, sistemes que evitin la deposició de pols sobre les superfícies en contacte amb aigua de pluja, una neteja acurada, i un tractament adequat de les mostres recollides.

Galloway (1978), en un treball sobre la recollida de precipitació destinada a l'anàlisi química, assenyala amb vehemència que cal evitar la deposició seca en el col·lector dels pluviòmetres, ja que això fa incrementar espectacularment la concentració dels elements més corrents al sòl, com ara el potassi, el sodi, el calci i el magnesi.

En el mateix treball aquest autor recomana el polietilè com a material que cal emprar en la fabricació dels elements que eventualment poden estar en contacte amb l'aigua de pluja, a fi d'evitar l'alteració de la composició inorgànica de l'aigua. Un estudi més recent de Chan *et al.* (1983) ratifica el polietilè com el millor plàstic per a contenir dissolucions inorgàniques, preferible al vidre que actua d'intercanviador iònic.

A més, una altra propietat desitjable dels pluviòmetres de recollida de mostres és la seva facilitat de desmuntatge, ja que s'han de rentar molt sovint.

També cal procurar que la distància que recorre l'aigua de pluja des que incideix al col.lector fins que es diposita en els recipients sigui mínima, a fi d'evitar la barreja de la pluja actual amb la precedent que havia mullat els conductes.

Amb aquests principis bàsics es varen dissenyar i construir, al nostre Departament, els pluviòmetres que tot seguit es descriuen, aprofitant l'experiència del nostre equip en la mesura de la intensitat de la pluja mitjançant pluviòmetres de balancí (Lorente i Redaño, 1990; Redaño i Lorente, 1990). A l'apartat 3.4 se'n descriuen altres d'interessants trobats a la bibliografia.

3.2 EL PLUVIÒMETRE DE PRESA SEQÜENCIAL DE MOSTRES

Com ja s'ha avançat més amunt, en el moment d'iniciar aquest estudi els pluviòmetres d'aquest tipus no eren comercialment disponibles. És per això que el dispositiu que es descriu a continuació és un producte artesanal, però que compleix perfectament la seva comesa.

3.2.1 Descripció tècnica del pluviòmetre

El pluviòmetre que volíem construir al nostre Departament, en un principi només destinat a mesurar la variació del pH de la pluja durant els xàfecs, havia de reunir les següents característiques:

- a) Anar provist d'una tapa que s'obris automàticament tan bon punt s'iniciés la precipitació, a fi d'evitar la deposició seca sobre la superfície col·lectora que, tal com adverteixen diversos autors (*e.g.* Galloway, 1978; Slanina *et al.* 1979), alteraria considerablement els resultats.
- b) Incorporar algun mecanisme que manipulés una colla de flascons a fi i efecte d'obtenir una sèrie fraccionada seqüencialment de mostres de pluja al llarg de l'episodi de precipitació.
- c) Evitar que l'aigua de pluja fos contaminada durant el trajecte des de la superfície col·lectora fins arribar als flascons.
- d) Estar dotat d'un sistema electrònic que enregistrés l'hora en que es produïa l'emplenat de cada flascó per a poder reconstruir posteriorment l'episodi de

precipitació.



Figura 3.1. Aspecte del pluviòmetre de presa seqüencial de mostres de pluja.

Amb aquestes pautes es va construir el dispositiu que es pot veure a les fotografies 3.1 i 3.2 i s'esquemmatitza a la 3.3. El detector de precipitació *S* consisteix en una superfície de 10 cm^2 sobre la qual s'hi han adherit un seguit de pistes conductores en forma de pintura (figura 3.4). Les gotes de pluja estableixen el contacte elèctric entre les pistes, cosa que fa activar l'electroimant

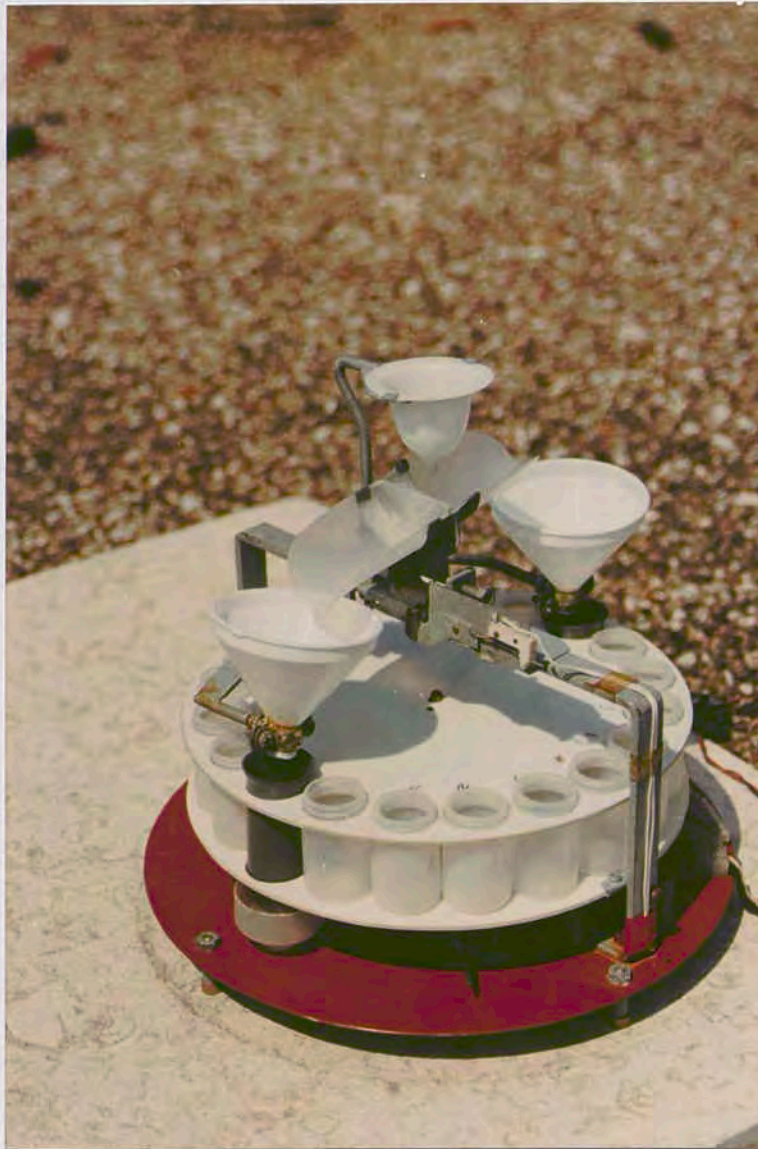


Figura 3.2. Detall de l'interior del pluviòmetre.

EI i provoca l'obertura de la tapa. Evidentment, l'elevada resistivitat de l'aigua de pluja fa que sigui necessària la intervenció d'un circuit amplificador de la intensitat elèctrica. L'estat natural de la tapa és obert (mercès a una molla convenientment disposada), però es manté tancada mitjançant un cordillet lligat a un passador acoblat al nucli de l'electroimant *EI*. Quan aquest electroimant s'activa, es desenganxa el fil del passador i s'allibera la tapa, que efectua una

rotació al voltant de l'eix *A*, tal com s'indica a la figura 3.3.

Un cop oberta la tapa, el sensor d'humitat *S*, que inicialment es trobava cara a la pluja, passa a ocupar la posició oposada, de manera que es talla el

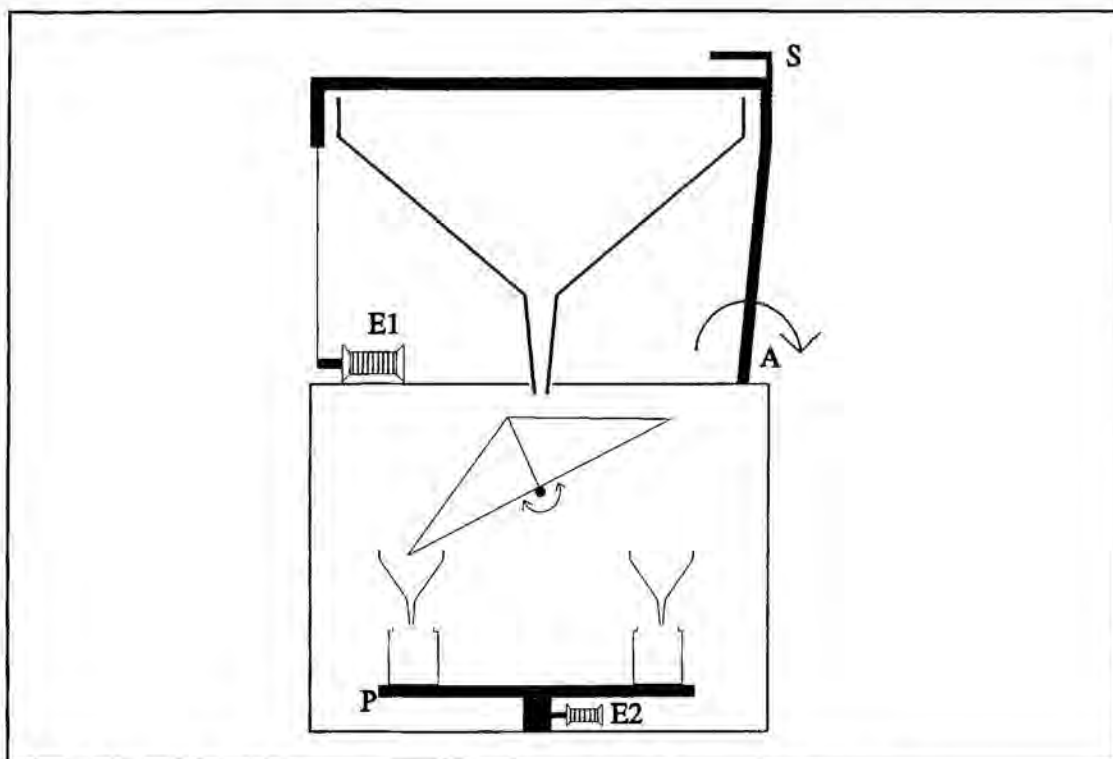


Figura 3.3. Esquema del pluviòmetre de presa seqüencial de mostres de pluja.

contacte elèctric entre pistes i es desactiva l'electroimant *E1*. Òbviament, aquest muntatge no permet el tancament automàtic de la tapa al finalitzar el xàfec, però això no és estrictament necessari tenint en compte que la deposició seca posterior només afecta la part exterior del pluviòmetre però no la interior, que és on es guarden les mostres de precipitació.

El col·lector de la pluja és un embut de plàstic de polietilè, de 16,9 cm de diàmetre que pot ser fàcilment substituït per embuts d'altres dimensions, segons les circumstàncies. La superfície col·lectora és, per tant, de 224,3 cm².

A l'extrem inferior de l'embut hi ha un balancí que s'encarrega de distribuir l'aigua a dreta i esquerra alternativament. La inclinació del balancí és regulable, cosa que fa possible ajustar el bolc per a volums d'aigua prefixats. El moviment del balancí acciona un microinterruptor responsable de posar en marxa el mecanisme encarregat de situar correctament els recipients que contindran les mostres fraccionades de precipitació.

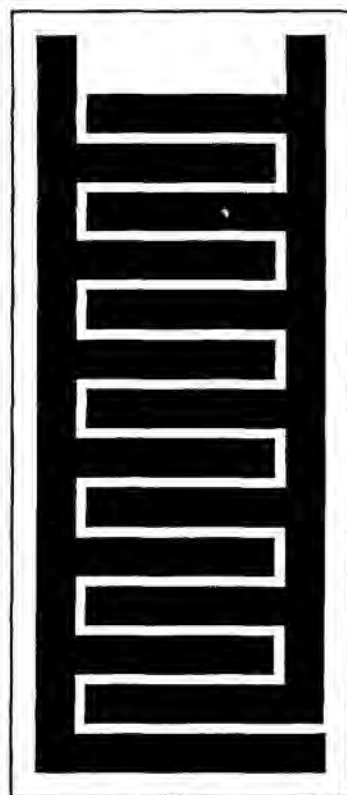


Figura 3.4. Sensor de pluja.

La part inferior del balancí està formada per una plataforma giratòria *P* moguda per l'electroimant *E2*. Sobre aquesta plataforma circular s'hi col·loquen 18 recipients de polietilè, de 30 cm³ de volum, que es van omplint seguint l'ordre indicat a la figura 3.5, conseqüència lògica del mecanisme d'emplenat. A l'instal·lar el pluviòmetre es col·loca el recipient número 1 sota una de les boques del balancí. Al començament el xàfec omple la meitat del balancí corresponent a aquesta boca i, quan el seu pes és suficient, el balancí bolca i buida l'aigua dins del primer recipient. Aleshores s'omple l'altra meitat del balancí i, quan assoleix el volum prefixat, bolca l'aigua dins del recipient número 2. Aquest moviment acciona un microinterruptor que activa l'electroimant *E2* i fa girar la plataforma un angle adient a fi de situar els flascons 3 i 4 sota les boques del balancí.

Aquest procés es repeteix fins esgotar tots els recipients. A continuació la plataforma es disposa de manera que l'aigua del balancí vagi a parar als

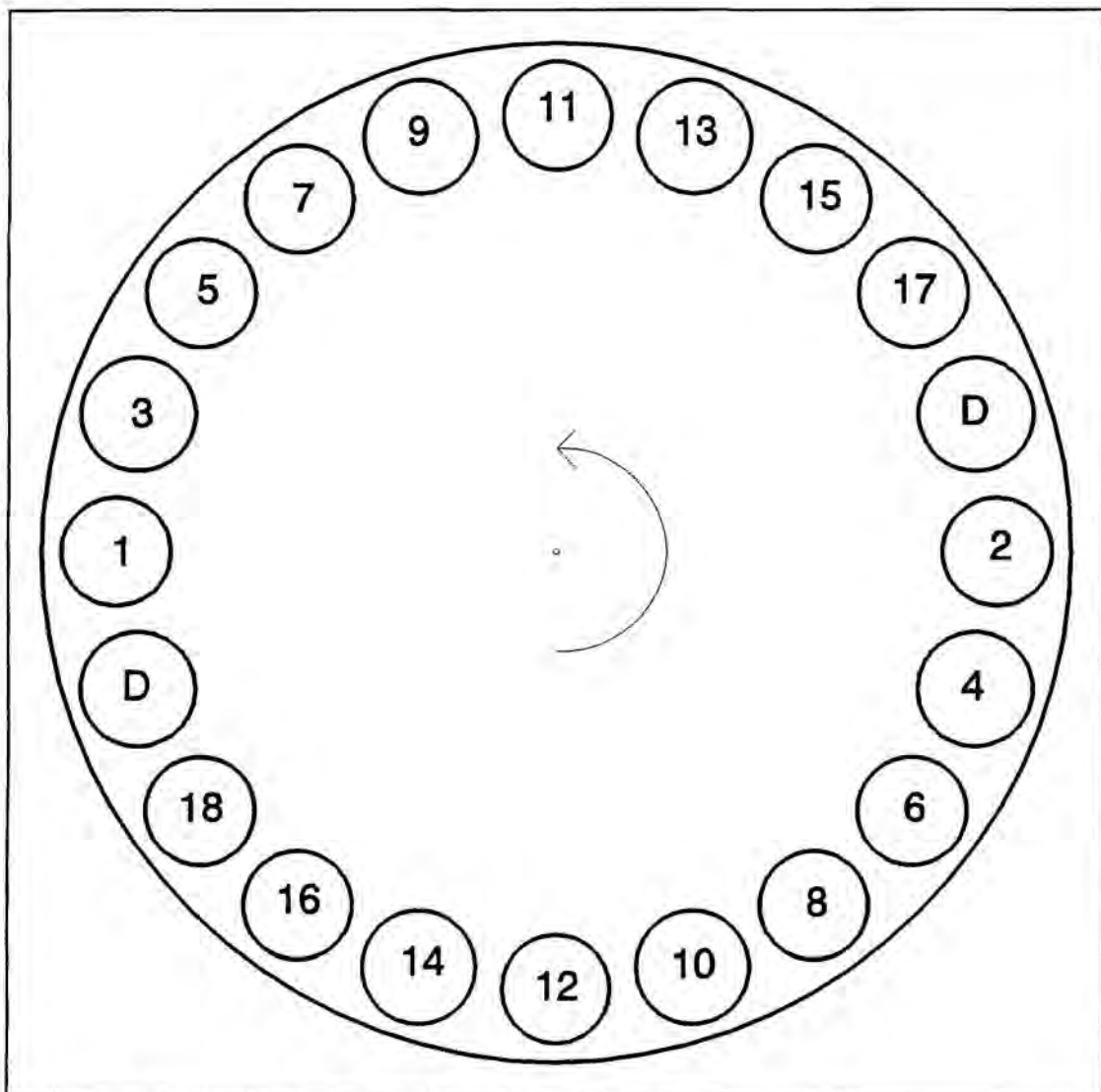


Figura 3.5. Esquema de la plataforma giratòria del pluviòmetre.

desguassos *D* indicats també a la figura 3.5. Els desguassos poden connectar-se a un recipient de més capacitat a fi de recollir, ara ja sense fraccionar, la resta de la precipitació.

Entre les boques del balancí i els recipients de la plataforma giratòria dos embuts petits tenen cura d'abocar, sense esquitxar, l'aigua del balancí. També cal dir que un circuit electrònic s'encarrega de governar l'electroimant *E2* a fi de desfasar i allargar l'impuls elèctric associat als bolcs parells del balancí. El desfasament està ajustat de manera que permeti buidar tota l'aigua del balancí

abans de fer girar la plataforma. L'allargament del senyal és necessari per a que l'electroimant produeixi una tibada satisfactòria sobre el disc.

L'impuls elèctric generat a l'inclinar-se el balancí es podria aprofitar per enregistrar l'instant de temps de cada bolc, de manera que permetés determinar la intensitat de la precipitació. En el nostre cas això no és necessari ja que el Departament disposa de pluviòmetres d'intensitat especialment dissenyats per aquesta tasca.

Les característiques d'aquest pluviòmetre s'avenen amb els requisits mencionats a l'apartat 3.1, i està a l'altura dels altres descrits a la literatura (vegi's l'apartat 3.4). Una crítica negativa que podríem fer-li és la seva incapacitat de separar l'aigua del començament d'un episodi de precipitació amb la de la finalització del precedent -cosa que sí ho és en altres models, com el de Jaffrezo i Colin (1987)-, però aquesta quantitat és molt poc important en relació a la seqüència total i, generalment, les anàlisis s'efectuen poc després de la finalització de cada un dels episodis.

3.2.2 Calibració del pluviòmetre

Les mostres obtingudes amb aquest pluviòmetre han de ser representatives de la variació de la composició química de la precipitació durant els xàfecs. A més, el volum d'aigua obtingut a cada mostra ha de ser el suficient per a que es puguin portar a terme les anàlisis químiques pertinents. Com s'ha indicat en la descripció tècnica de l'apartat anterior, són dos els elements que permeten

efectuar els ajustaments: el diàmetre de l'embut i la inclinació del balancí.

Augmentant, per exemple, el diàmetre de l'embut, s'aconsegueix obtenir mostres corresponents a una fracció més petita de precipitació (augment de la resolució temporal). Un augment en la inclinació del balancí es tradueix en una disminució de la resolució temporal però, en canvi, s'incrementa el volum d'aigua de cada mostra.

Al començament es va fixar el volum de les mostres a 12 cm³ i el fraccionament a 0,25 mm de precipitació. Més endavant es va mantenir el mateix volum per a les mostres (és el suficient per a realitzar les anàlisis químiques), però es va augmentar l'interval de fraccionament a 0,5 mm de precipitació. Com que el pluviòmetre conté 18 recipients, això permet seguir l'evolució temporal de la química de la precipitació fins a un total de 9 mm.

Cal indicar que els primers 0,1-0,2 mm de precipitació no es recullen, ja que són els necessaris per a produir l'obertura de la tapa. Tanmateix, és millor això que deixar permanentment obert el pluviòmetre. En una senzilla experiència es va constatar que feien falta uns 5 mm de precipitació per a diluir la deposició seca corresponent a tres dies estiuençs.

3.2.3 Col·lecció i anàlisi de la precipitació

Les concentracions de substàncies dissoltes en la precipitació són molt baixes, de l'ordre dels 10⁻⁵M (mol/litre). Això significa que s'han d'extremar les precaucions a l'hora de rentar el material en contacte amb l'aigua de pluja.

Per al present estudi, l'operació de rentat es va realitzar amb força freqüència: després d'haver-se produït un xàfec, o bé a intervals de 5 dies durant els períodes de temps sec. Els elements del pluviòmetre que calia rentar eren l'embut col·lector, el balancí, els dos embuts distribuïdors i els 18 recipients de polietilè. Quan els pòsits sobre les superfícies eren importants es netejaven amb aigua i detergent. A continuació se submergien una bona estona dins d'una dissolució diluïda d'àcid nítric i, finalment, s'esbandien amb aigua destil·lada abundant. Aquest procediment de rentat és el que sovint es descriu a la bibliografia (Vong *et al.*, 1988a).

Per a verificar la qualitat del rentat molts autors suggereixen omplir els recipients amb aigua desionitzada i mesurar-ne la conductivitat (Galloway, 1978), de manera que el procés és acceptable quan aquesta magnitud assoleix valors inferiors a $1 \mu\text{S}/\text{cm}$. En el nostre cas, per a determinar l'efectivitat del procés de rentat, s'analitzaren alguns blancs que posaren de manifest que les concentracions resultants eren inferiors als límits de detecció dels mètodes analítics emprats.

La determinació del pH de l'aigua de pluja es realitzava mitjançant un pH-metre BECKMANN SS-1, calibrat amb tampons 7 i 4. Es procurava que mai transcorreguessin més de 24 hores entre la finalització d'un xàfec i la mesura del pH, ja que la concentració d'hidrogenions sol disminuir amb el temps (Galloway, 1988). Tenint en compte que en la mesura del pH de dissolucions de baixa força iònica, com l'aigua de pluja, es produeixen errors de fins 0,15 unitats de pH sota condicions perfectament controlades (McQuaker *et al.*,

1983), les determinacions d'aquesta magnitud que realitzàvem al laboratori tenien una precisió de l'ordre de la dècima de pH, tot i que la resolució de l'aparell de mesura arribava fins a la centèsima.

Després de la mesura del pH i del càlcul de $[H^+]$ (acidesa lliure), alguns recipients es guardaven en el refrigerador per a determinar, posteriorment, les concentracions dels ions majoritaris presents a l'aigua de pluja, és a dir, Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , NH_4^+ , $SO_4^{=}$, NO_3^- , Cl^- (Stern, 1984). Calia afegir un 1% d'àcid nítric a les mostres destinades a l'anàlisi d'anions i, en els casos en els quals l'aspecte de l'aigua ho exigia, es filtrava el contingut dels recipients. Tal com indiquen Peden i Skowron (1978), aquest procediment assegura una llarga conservació dels ions esmentats, excepte l'amoni que requereix la congelació immediata de la mostra.

Les anàlisis es realitzaren en el Servei d'Espectroscòpia de la Universitat de Barcelona. Els cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} s'analitzaven per espectroscòpia d'absorció atòmica, els anions $SO_4^{=}$, NO_3^- i Cl^- per cromatografia iònica i l'ió NH_4^+ per FIA (anàlisi per injecció contínua). El llindar de sensibilitat d'aquestes tècniques se situava al voltant de les 0,1 ppmv (parts per milió en volum).

3.3 EL PLUVIÒMETRE DE REGISTRE CONTINU DE pH

S'emmarca dins del quart grup de pluviòmetres, segons la classificació de Laquer (vegi's la introducció al present capítol), i es mostra a les figures 3.6 i

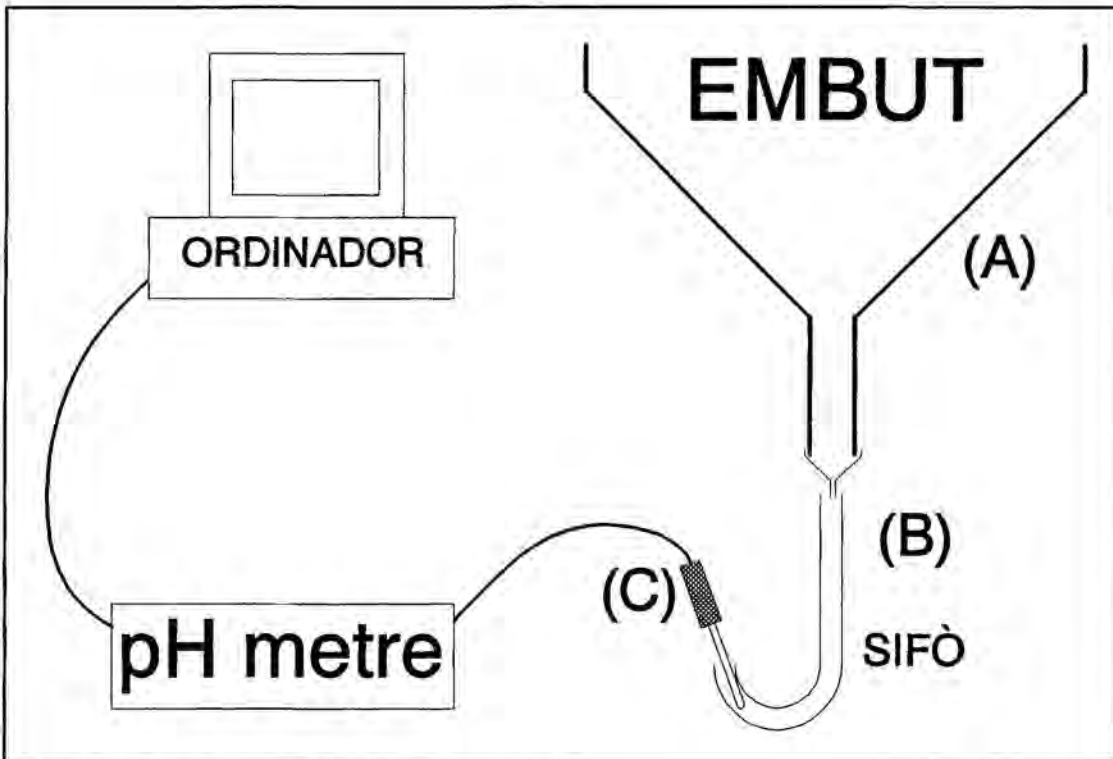


Figura 3.6. Pluviòmetre de registre continu de pH.

3.7. La part *A* és el col·lector, que consisteix en un embut de 29 cm de diàmetre. L'aigua recollida per l'embut circula a través del conducte *B*, de 8 mm de diàmetre interior, acolzat per la seva part inferior a fi de mantenir una petita reserva d'aigua en la qual s'introdueix l'elèctrode de mesura del pH *C*. Les reduïdes dimensions del sifó asseguren la ràpida renovació de l'aigua que conté, fins i tot amb precipitacions relativament dèbils (uns 20 segons per a intensitats de $10 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$).

Tots els elements que en algun moment estan en contacte amb l'aigua de pluja són de plàstic de polietilè, pels motius exposats a l'apartat 3.1. La neteja



Figura 3.7. Fotografia del pluviòmetre de registre continu.

i muntatge de tots els seus elements es realitzava abans de començar un xàfec, seguint el mateix procediment que en el cas del pluviòmetre seqüencial (apartat 3.2.3).

La determinació del pH de la pluja es realitzava mitjançant un pH-metre

CRISON 2002, de lectura digital, provist d'un micro-elèctrode combinat que es mantenia submergit dins de l'aigua del sifó. Els valors del pH eren transmesos via RS-232 a un ordinador que els processava, els mostrava en pantalla en forma gràfica, i els guardava en un arxiu.

Cal advertir que les dades obtingudes amb aquest dispositiu només tenen sentit des del punt de vista qualitatiu, donada la imprecisió a la que estan subjectes les mesures del pH efectuades mitjançant un elèctrode submergit en una dissolució de baixa força iònica i concentració variable. No obstant això, algunes proves realitzades abocant sobre l'embut dissolucions de pH conegut indicaven temps de resposta inferiors als 30 segons i fluctuacions de l'ordre de les 0,3 unitats de pH. Tenint present que en la mesura del pH de dissolucions de baixa força iònica, com l'aigua de pluja, es cometen errors de fins a 0,15 unitats de pH (McQuacker *et al.*, 1983), les observacions realitzades amb aquest dispositiu constitueixen una aproximació bastant bona de l'evolució real del pH de la precipitació. A l'apartat 3.4 pot veure's un prototipus de pluviòmetre d'enregistrament continu molt superior al que s'acaba de descriure.

3.4 ALTRES PLUVIÒMETRES DE CARACTERÍSTIQUES SIMILARS

A continuació es passa revista a alguns altres dels pluviòmetres de presa seqüencial de mostres i d'enregistrament continu més interessants descrits a la literatura.

3.4.1 El pluviòmetre de Chapman

Va ser utilitzat l'any 1981 en un estudi sobre escombrat de l'atmosfera per

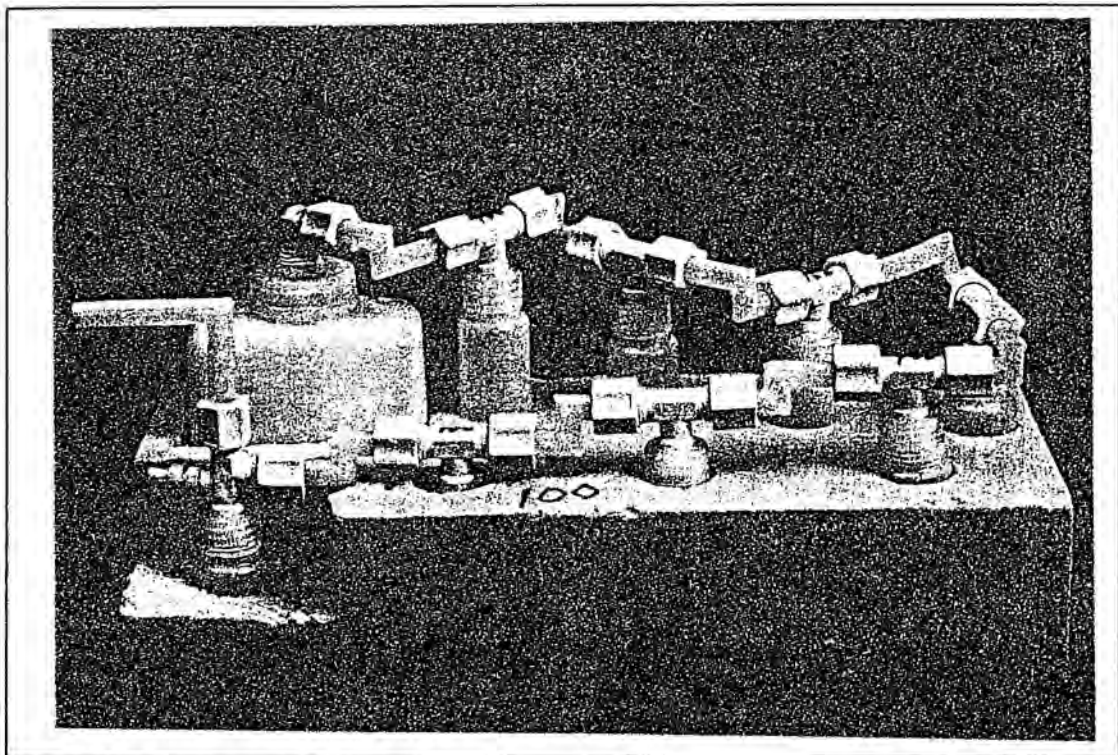


Figura 3.8. Pluviòmetre de Chapman.

la precipitació realitzat a Indiana (EEUU). Es tracta d'un pluviòmetre del tipus 2 (introducció al present capítol) i se'n pot veure una fotografia a la figura 3.8,

reproduïda de l'article de Chapman *et al.* (1987).

Consisteix en un embut col·lector de 1000 cm², un conducte d'enllaç i nou recipients connectats en sèrie. Tal com s'observa a la fotografia, les entrades als recipients s'esglaonen verticalment, de manera que la segona es troba per damunt de la primera i així successivament. L'aigua de pluja va omplint seqüencialment i de baix a dalt el sistema de recipients, cadascun dels quals disposa d'una vàlvula flotadora que no deixa entrar més aigua quan està ple. Cada recipient té una capacitat de 67 cm³, que corresponen a 0,7 mm de precipitació. L'últim recipient és més gran i està equipat amb sobreeixidor, de manera que la capacitat total del pluviòmetre és de 16,7 mm.

El disseny és molt simple i, per tant, molt econòmic, però presenta alguns inconvenients com el fet que les vàlvules flotadores no tanquen bé, cosa que fa que l'aigua de les últimes etapes del mostreig es barregi amb la de les anteriors, i que cal emprar dispositius independents al sistema per a determinar la intensitat i els temps de mostreig.

3.4.2 El pluviòmetre de Lacaux

Fou concebut i construït per a un programa suís destinat a avaluar els resultats d'una campanya d'estimulació artificial de la precipitació mitjançant la sembra de núvols amb iodur de plata.

El pluviòmetre funciona d'acord amb els principis enumerats a l'apartat 3.1 i el seu esquema es mostra a la figura 3.9 (Lacaux, 1980). Com es pot

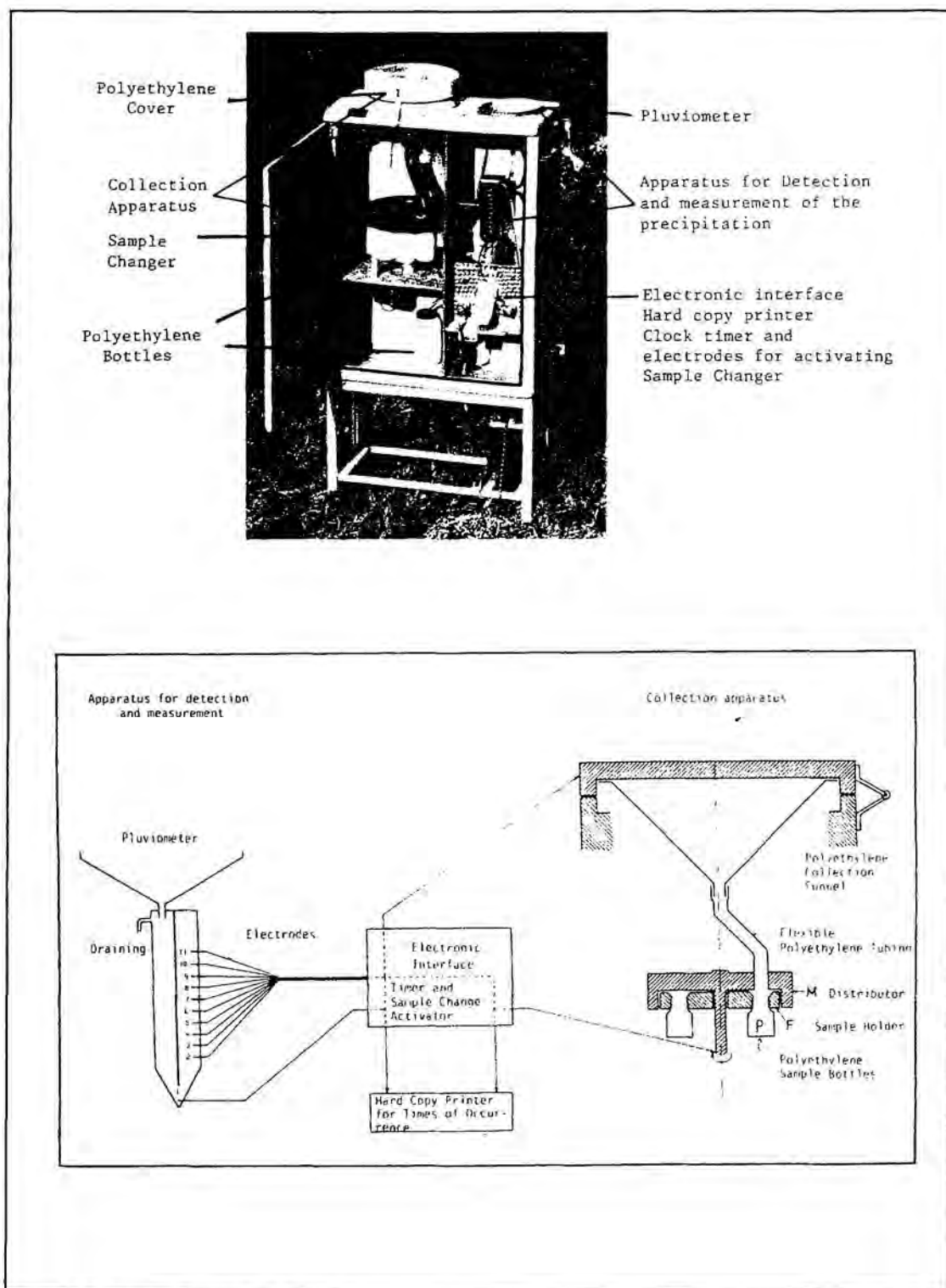


Figura 3.9. Pluviòmetre de Lacaux.

observar consta de dos dispositius: el de detecció i mesura, i el de presa de mostres. El dispositiu de detecció i mesura governa l'obertura de la tapa del pluviòmetre de recollida de mostres i mesura la quantitat de precipitació.

Aquesta part està formada per un embut d'1/50 m² de superfície col·lectora que aboca l'aigua dins d'un recipient provist d'una sèrie d'elèctrodes. Quan l'aigua assoleix l'elèctrode 1 (això correspon a una precipitació de 0,1 mm) es genera un impuls elèctric, responsable de l'obertura de la tapa del dispositiu de presa de mostres i d'enregistrar l'hora exacta d'obertura.

El dispositiu de presa de mostres consisteix en un embut de polietilè de 490 cm² de superfície cobert per una tapa de nylon que s'obre automàticament a l'iniciar-se la precipitació. Aleshores un tub de polietilè ben curt -a fi de minimitzar la contaminació d'una mostra per la precedent- distribueix l'aigua a un total d'11 flascons *P*, també de polietilè, mitjançant un disc giratori *M* unit al tub. Els canvis de posició d'aquest tub distribuïdor són governats pels nivells d'aigua en el dispositiu de detecció i mesura (elèctrodes 2 a 11). L'aigua que es recull en cada un dels flascons correspon a intervals consecutius d'1 mm de precipitació, de manera que el volum d'aigua de cada mostra és de 49 cm³. El tret més destacable d'aquest pluviòmetre és la separació del sistema de mesura i el de col·lecció de la precipitació, la qual cosa simplifica extraordinàriament aquest últim dispositiu evitant al màxim la contaminació de les mostres (la longitud que recorre l'aigua des que cau a l'embut fins a que es diposita als flascons és mínima). En canvi, la disposició dels elèctrodes en el sistema de mesura fa que no sigui possible reduir els intervals de mostreig a menys d'1 mm de precipitació i que, per tant, tingui una resolució força baixa.

3.4.3 El pluviòmetre de Jaffrezo

Amb el mateix objectiu que el del present treball, un equip d'investigadors de París va dissenyar i construir un pluviòmetre que permetés estudiar els mecanismes d'incorporació d'espècies químiques a la precipitació. El pluviòme-

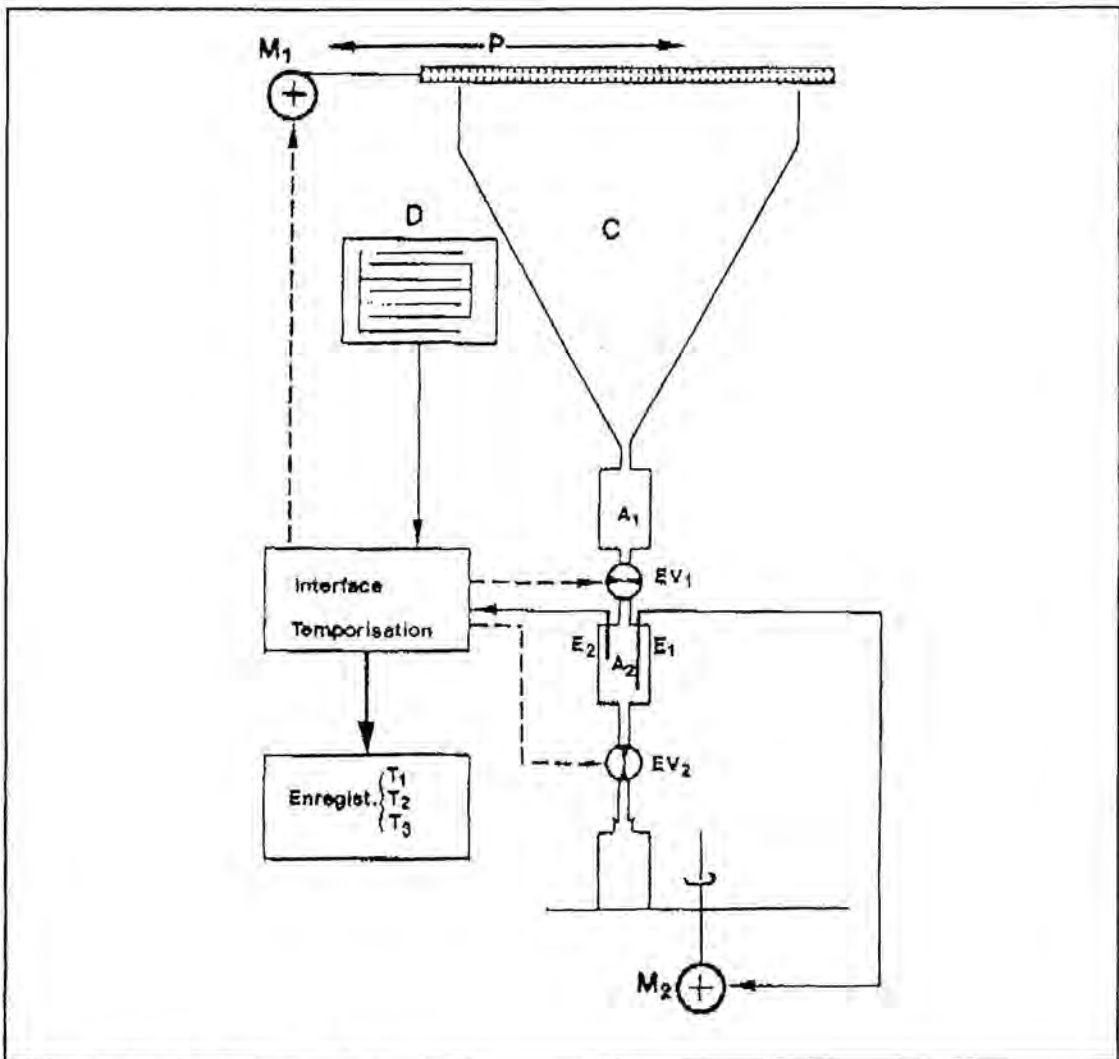


Figura 3.10. Pluviòmetre de Jaffrezo.

tre que es descriu tot seguit pot veure's a la figura 3.10 i està construït de manera que recull seqüencialment la precipitació (evitant la deposició seca) a fi

de realitzar un seguiment de les concentracions dels contaminants absorbits per les gotes de pluja durant els episodis de precipitació. Aquest sistema es presenta sota la forma d'una gran caixa de ferro galvanitzat (2,5 x 2 m²), que conté tot l'equip de presa de mostres, unida a una pesada base de fusta situada a un metre sobre el nivell del sòl.

Amb vistes a simplificar la descripció de l'instrument, la seqüència d'adquisició de les mostres s'ha descomposat en tres fases:

1^a - Detecció i obertura de la tapa. El detector de precipitació *D* consisteix en una superfície de 15 cm² sobre la qual s'hi han adherit un seguit de pistes conductores en forma de pinta. Una gota de pluja estableix el contacte elèctric entre dues pistes i provoca l'obertura de la tapa. Aquesta superfície és escalfada per una resistència a fi d'evitar l'acumulació de l'aigua i assenyalar el final del xàfec. Els senyals elèctrics del començament i del final d'un xàfec posen en marxa un motor reversible *MI* que controla els moviments de la tapa de PVC *P* situada sobre el col·lector *C*.

2^a - Col·lecció seqüencial de la precipitació. El col·lector consisteix en un embut quadrat de polietilè d'un metre quadrat de superfície. D'aquesta manera es pot obtenir un volum de 100 ml per cada 0,1 mm de precipitació. El pendent de les seves parets és de 60° a fi d'evitar l'acumulació de les gotes d'aigua i de reduir el temps de resposta i l'efecte de memòria sobre l'aparell. L'embut està connectat al col·lector seqüencial mitjançant un tub de tefló. Aquest col·lector està format per dos recipients de vidre, *A1* i *A2*, dues electrovàlvules *EVI* i *EV2*, dos elèctrodes de platí, *E1* i *E2*, i una plataforma giratòria carregada amb

24 ampolles, disposades concèntricament, moguda pel motor *M2*. Una coberta de plexiglàs emplaçada damunt l'espai ocupat per les ampolles evita contaminació per deposició seca.

Quan s'obre el col·lector *EV2* està tancada i *EVI* oberta; l'aigua, per tant, s'acumula en el recipient *A2*. Quan el nivell de l'aigua assoleix l'elèctrode *E1*, el motor *M2* es posa en marxa, la primera ampolla se situa a la posició correcta i això fa que el motor s'aturi automàticament. Quan l'aigua arriba al nivell de l'elèctrode *E2* (la posició del qual s'ajusta d'acord amb el volum de mostra desitjat), es tanca la vàlvula *EVI* a fi d'impedir la barreja amb la fracció següent de precipitació. Simultàniament, *EV2* s'obre i la mostra es buida dins l'ampolla col·lectora. L'estat de les dues vàlvules s'inverteix després d'un interval de temps suficient per a que *A2* es pugui buidar. La següent fracció de precipitació va a parar dins *A2* i el cicle es repeteix fins esgotar les ampolles o fins la finalització del xàfec.

En el primer cas l'arribada al final de la plataforma giratòria és detectada per un microrruptor que desconnecta el motor *M2*. Aquesta darrera posició és ocupada per una ampolla sense fons unida a un gran dipòsit. En el segon cas, quan es tanca el col·lector, es posa en marxa un temporitzador ajustable entre 5 i 20 minuts. Si el col·lector no s'obre novament durant aquesta estona, es buida l'aigua continguda en el recipient *A2*. En cas contrari, aquesta fracció es combina amb la que es considera com la continuació del xàfec. D'aquesta manera l'instrument evita la barreja de l'aigua del començament d'un episodi amb la de la finalització del precedent.

3^a- Enregistrament. Les diferents etapes en el procés de col·lecció automàtica de la pluja s'enregistren automàticament mitjançant un dispositiu electrònic especial. Aquest equip d'enregistrament emmagatzema l'hora d'obertura i tancament de la tapa, l'hora d'adquisició de les mostres i l'hora de buidat (si es produeix) al final del xàfec. Interpretant aquestes dades és possible reconstruir l'episodi a posteriori (començament, final i intensitat).

Aquest pluviòmetre, que és més complet que el de Galloway, presenta un parell d'inconvenients: dificultats en el seu rentat i possibilitat de contaminació de les mostres, ja que l'aigua de pluja travessa dos recipients de vidre i dues vàlvules abans d'arribar als flascons. No obstant això, cal assenyalar que ha resultat molt fructífer tenint en compte la gran quantitat d'articles que han publicat els seus autors: Jaffrezo, 1987; Jaffrezo *et al.*, 1987; Jaffrezo *et al.*, 1988; Jaffrezo *et al.*, 1990; Colin *et al.*, 1987; Colin *et al.*, 1989; Colin *et al.*, 1990.

3.4.4 Pluviòmetre d'enregistrament continu d'Ames

Es tracta d'un pluviòmetre molt sofisticat, descrit per Ames *et al.* (1987), capaç d'analitzar contínuament les concentracions de H^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} i H_2O_2 de la pluja recollida, evitant els problemes associats al deteriorament de les mostres obtingudes per altres procediments.

El pluviòmetre consta d'un captador format per una colla d'embuts que, en total, cobreixen una superfície de $3,84 m^2$. En absència de pluja, i per evitar

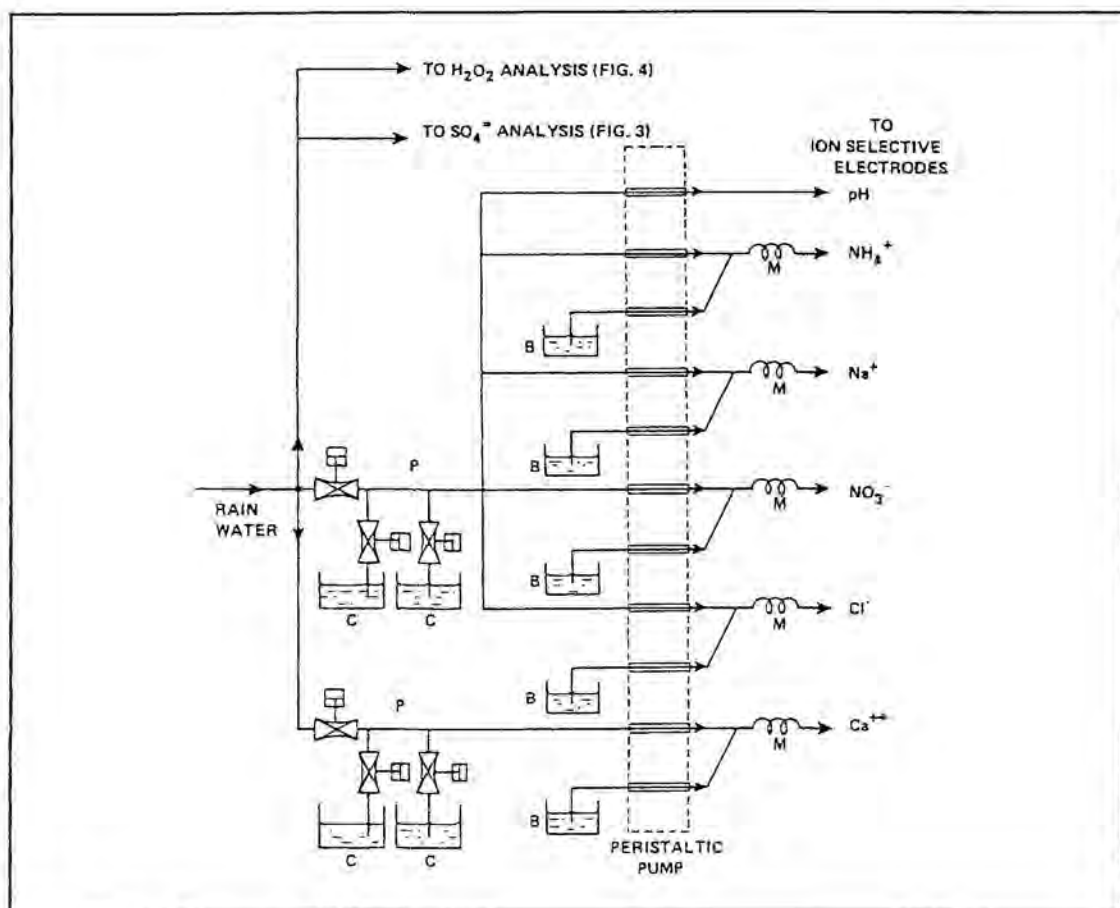


Figura 3.11. Pluviòmetre de Ames.

la deposició seca, els captadors estan invertits. Quan s'inicia la precipitació giren automàticament per a recollir la pluja. L'aigua recollida es distribueix a través d'uns conductes als diferents elements d'anàlisi, tal com es mostra a la figura 3.11.

Els ions H⁺, NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, Cl⁻ s'analitzen mitjançant elèctrodes ió-selectius, mentre que per H₂O₂ i SO₄²⁻ s'utilitzen mètodes quimiluminescents i colorimètrics, respectivament. La finalitat dels conductes M és la de barrejar la mostra amb les solucions B, destinades a incrementar la força iònica. Els recipients C contenen solucions per a efectuar calibracions automàtiques cada 24 hores, en cas que no plougui.

Tot i que els resultats preliminars que mostren els autors són molt interessants, pel detall amb que s'efectua el seguiment de la composició iònica de l'aigua de pluja, els mateixos autors reconeixen les limitacions de l'ús dels elèctrodes ió-selectius, tant pel que fa a la seva sensibilitat i estabilitat, com per les interferències produïdes per la coexistència de diferents ions en una mateixa mostra.

D'altra banda, el rentat de la gran superfície col·lectora i de la multitud de conductes es realitza automàticament, ruixant amb aigua destil·lada abundant. La nostra experiència, i la de molts altres autors, indica que, per a rentar bé les superfícies en contacte amb l'aigua de pluja, no és suficient esbandir amb aigua destil·lada.

Finalment, per a garantir que la superació del problema del deteriorament de mostres -que pot produir-se en els pluviòmetres de fraccionament- no ha empitjorat la qualitat de les anàlisis, caldria comparar les mesures efectuades amb aquest pluviòmetre amb les obtingudes mitjançant tècniques convencionals.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

El present capítol està dedicat a la presentació i discussió de les dades experimentals obtingudes mitjançant el pluviòmetre de presa seqüencial de mostres de pluja descrit al capítol precedent. En primer lloc es presenten els resultats experimentals, a continuació s'analitzen aquestes dades amb l'objectiu de caracteritzar i explicar la composició iònica mitjana de les precipitacions recollides a Barcelona, després s'interpreten els resultats del mostreig seqüencial de la precipitació i, finalment, es realitza un càlcul de retrotrajectòries per a identificar, sota l'aproximació lagrangiana, les fonts de contaminants de la pluja.

4.1 RESULTATS EXPERIMENTALS SOBRE L'ANÀLISI DE LA PLUJA A BARCELONA

El període experimental cobert pel present treball va del 31 de maig del 1989 al 9 de novembre del 1990. El número de dies en que es va enregistrar precipitació fou de 115 i la quantitat de pluja recollida en el totalitzador fou de 815,3 mm. Tanmateix, el número d'episodis que s'han considerat en aquest estudi és de 43, cosa que representa un 37% del total, i el volum d'aigua analitzada és el corresponent a 115 mm de precipitació, és a dir, al voltant del 17%.

Per a justificar les xifres anteriors cal tenir en compte que no sempre que plovia el pluviòmetre era disponible ni funcionava correctament (com passa habitualment amb els instruments de nou disseny). Fallades en el mecanisme d'obertura de la tapa i en el funcionament de la plataforma giratòria varen ser responsables de la pèrdua d'alguns episodis de precipitació. D'altra banda, l'existència d'indicis visibles de contaminació en els flascons on es recollia la pluja (partícules, insectes, etc.), varen fer-ne desestimar d'altres. Per últim, hi va haver alguns episodis que es varen haver de descartar després de realitzar-ne les anàlisis (mostres deteriorades, concentracions contradictòries entre mostres, etc.).

A més, també cal tenir en compte que, per a molts episodis, només es recollia una part de la pluja mesurada. Al començament es va ajustar el

fraccionament a 0,25 mm, de manera que, fins el dia 10 de setembre del 1989 es podien recollir, com a màxim, 4,5 mm de precipitació. A partir d'aquesta data el fraccionament es va incrementar a 0,5 mm, de manera que la capacitat del pluviòmetre es va ampliar fins a 9 mm.

Ja s'ha comentat en el capítol precedent que, per a cada mostra, es determinava sempre el contingut de H^+ (a partir del pH). En la major part de mostres, però no en totes, també es determinaven les concentracions de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , $SO_4^{=}$, Cl^- i, en comptades ocasions, NH_4^+ . Llevat del pH, que era analitzat directament per l'autor, la resta d'anàlisis eren portades a terme pel Departament d'Espectroscòpia de la Universitat de Barcelona (vegi's l'apartat 3.2.3 per a més detalls).

Aquests constitueixen els anomenats ions majoritaris de l'aigua de pluja (Stern, 1984) i són els que habitualment s'analitzen en treballs d'aquestes característiques. Per a verificar la qualitat de les anàlisis s'efectuava, en primer lloc, una inspecció visual dels resultats i, a continuació, es comparava la suma de cations i la d'anions per a cada mostra. Aquesta prova del balanç iònic es basa en l'electroneutralitat de les mostres i en l'assumpció que els ions determinats durant l'anàlisi química representen els contribuents majoritaris en les sumes d'anions i de cations (Ayers *et al.*, 1991). Per a realitzar la prova d'electroneutralitat es calculava el quocient iònic entre el nombre de càrregues positives i el de negatives aportades pels diferents ions presents en cada mostra. En cas d'haver analitzat correctament tots els ions, aquest quocient hauria de ser igual a la unitat. En el present treball s'han acceptat les anàlisis que han produït

quocients compresos entre 0,25 i 1,75.

En el diagrama de barres de la figura 4.1 es mostra la distribució en

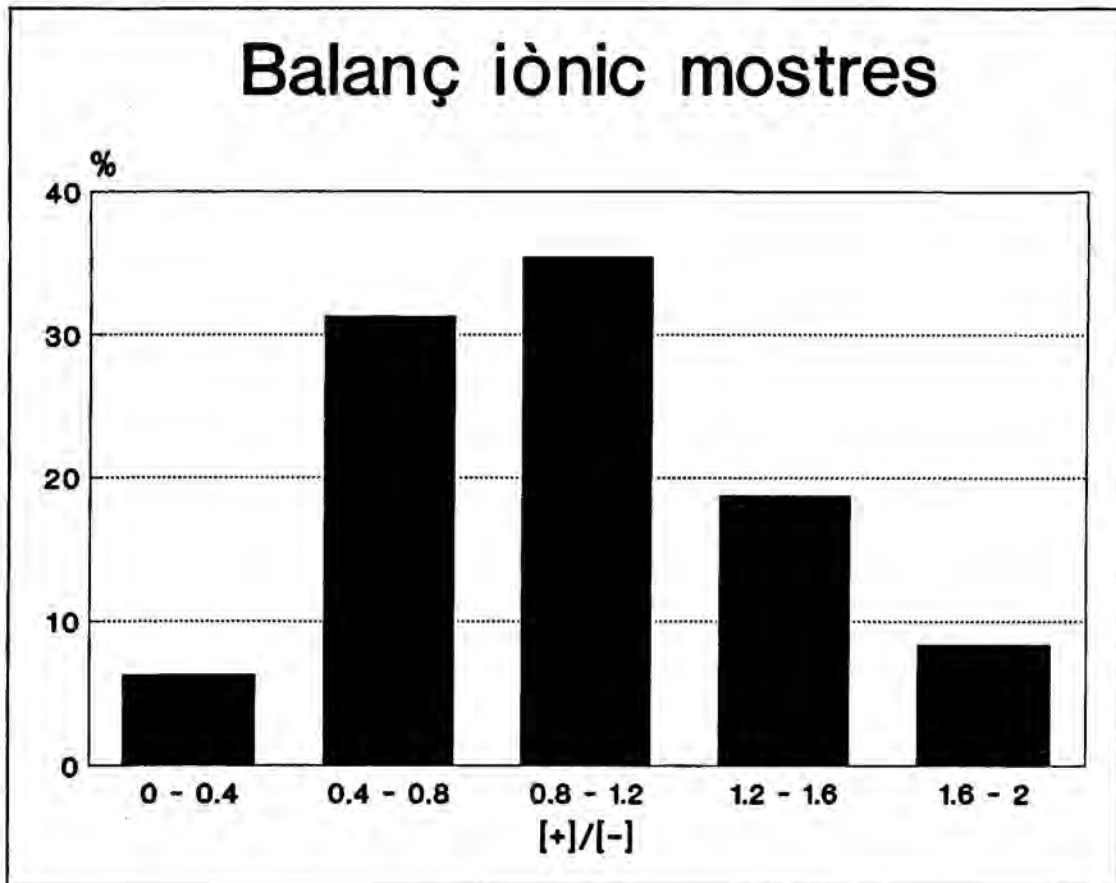


Figura 4.1

freqüències d'aquest quocient, per al conjunt de mostres considerades en aquest estudi. Tot i que el màxim de la distribució es presenta pels valors del quocient situats a l'entorn de la unitat, la dispersió és força important. Tanmateix, són diversos els motius que poden justificar-la. D'una banda, el fet que no s'hagin analitzat tots els ions. Com s'ha avançat anteriorment, l'ió amoni només s'ha analitzat en comptades ocasions, cosa que podria explicar el biaix negatiu de la distribució, és a dir, que són més freqüents les mostres en les que hi manquen

càrregues positives. També cal tenir en compte que en l'aigua de pluja existeix un altre ió, el bicarbonat HCO_3^- , que tampoc s'ha analitzat però que es presenta en concentracions importants per a pH allunyats de la regió àcida, i que són freqüents en les precipitacions enregistrades a Barcelona.

D'altra banda, hi ha un altre factor que també cal tenir present a l'hora d'explicar la dispersió del quocient iònic al voltant de la unitat. És el fet que les mostres d'aigua que s'utilitzaven per a l'anàlisi de cations i d'anions no eren exactament les mateixes. Així, a les mostres destinades a l'anàlisi de cations s'hi afegia àcid nítric, cosa que podia originar, en algunes ocasions, el desplaçament de l'equilibri de certes sals parcialment solubles.

Una altra qüestió important que cal comentar abans de discutir els resultats és que, des del primer moment, ens varen sorprendre les elevades concentracions de potassi que es detectaven en algunes mostres. Al començament es varen atribuir a l'existència d'alguna font de potassi desconeguda en les proximitats del lloc d'observació. Però el fet que en les observacions realitzades per altres investigadors les concentracions d'aquest element fossin sempre molt poc importants, posava en dubte la qualitat de les anàlisis. Al final, però, després d'adonar-nos que les desviacions respecte a la mitjana de les concentracions de l'ió potassi estaven correlacionades amb les desviacions respecte a la mitjana de les concentracions de clorur, vàrem arribar a la conclusió que l'electròlit de la sonda de pH, que conté KCl en dissolució, era el responsable de les elevades concentracions d'aquests ions.

La quantificació les fuites de K^+ i Cl^- de la sonda del pH fou impossible,

perquè es va veure que depenien del temps que durava la mesura, i aquest temps no era constant ja que la sonda s'introduïa fins que s'estabilitzava la lectura. Per a solventar aquest problema es va haver de considerar que tot el potassi mesurat procedia de l'electròlit, de manera que les concentracions d'aquest ió no s'han utilitzat en el present estudi, i a les concentracions de l'ió clor se'ls ha restat les de l'ió potassi. Això significa que totes les mesures de clor referides en aquest treball són sempre, en major o menor grau, inferiors a les que realment existien en l'aigua de pluja. De la contaminació produïda per l'electròlit en les dissolucions de baix contingut iònic, com l'aigua de pluja, se'n fa ressò Kronmiller (1990), que suggereix, òbviament, realitzar la mesura del pH en una alíquota apart, cosa que fou impossible en el nostre cas, atès el poc volum de les mostres recollides (12 cm³).

4.2 COMPOSICIÓ IÒNICA MITJANA DE L'AIGUA DE PLUJA RECOLLIDA A BARCELONA

A partir de les dades del mostreig seqüencial de la precipitació, promitjant adequadament els valors de la concentració dels diversos ions analitzats, s'ha procedit a la caracterització de les pluges enregistrades a Barcelona des del punt de vista de la seva composició en ions minerals solubles. Aquest és l'objectiu del present apartat.

4.2.1 Resum de les anàlisis efectuades

La composició mitjana de la precipitació recollida a Barcelona entre el 31 de maig del 1989 i el 9 de novembre del 1990 es mostra a la taula 4.1. La primera columna correspon a les mitjanes aritmètiques i a les desviacions típiques de les concentracions dels diferents ions per a cada episodi de precipitació. A la segona columna s'indiquen les concentracions mitjanes ponderades per volum de totes les mostres recollides. Aquest tipus de ponderació es realitza de la següent manera: si C_{ij} és la concentració de l'espècie j en la mostra de volum V_i , i el nombre total de mostres analitzades és n , aleshores la concentració mitjana ponderada de l'espècie j ve donada per (Barrie, 1984):

$$C_j = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_{ij}}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad [4.1]$$

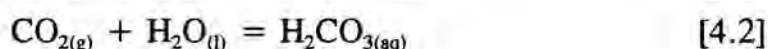
Alguns autors, a més de calcular la mitjana aritmètica, calculen també la geomètrica (Colin *et al.*, 1989) ja que assumeixen que les concentracions de contaminants detectades a l'aigua de pluja s'aproximen a distribucions log-normals. Tal com es veurà a l'apartat 4.2.2 pel cas de l'ió H⁺, aquest tipus de distribució no resulta aplicable a les nostres dades.

Taula 4.1. Composició mitjana de les pluges de Barcelona.

ió	mitj. aritm ± desv. típ. μM	mitj. ponderada volum μM
Na ⁺	76,1 ± 67,9	76,7
Mg ²⁺	11,5 ± 8,9	13,2
Ca ²⁺	84,7 ± 67,8	88,6
H ⁺	9,41 ± 11,7	8,59
NH ₄ ⁺	24,5 ± 7,1	24,2
Cl ⁻	107 ± 91	93,8
NO ₃ ⁻	102 ± 126	115
SO ₄ ⁼	62,9 ± 44,7	53,1
HCO ₃ ⁻	12,1 ± 18,6	12,3

Cal advertir que les dades de concentració de l'ió bicarbonat, que donen

compte del contingut d'alcalinitat, han estat estimades a partir del coneixement del pH de la precipitació i dels equilibris carbònic-carbonat:



Tenint en compte que, a 25°C de temperatura, les constants d'equilibri de les reaccions anteriors són $K_{4,2} = 3,39 \cdot 10^{-2}$, $K_{4,3} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ i $K_{4,4} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ (Liljestrand, 1985), i que la concentració de CO_2 a l'atmosfera és de 355 ppmv, s'obté

$$[\text{HCO}_3^-] \approx 6,2/[\text{H}^+] \quad [4.5]$$

en el cas que la concentració d'ions hidrogen s'expressi en μM .

De la taula anterior convé destacar que els valors de la desviació típica són de l'ordre de la mitjana obtinguda, cosa que posa de manifest la gran variabilitat entre episodis del contingut iònic de l'aigua de pluja. Això contrasta amb les dades de Ayers i Manton (1991), obtingudes a Austràlia, per a les quals la desviació típica és sospitosament petita i representa, com a molt, un 20% del valor mitjà. Colin *et al.* (1989), a França, reporten desviacions típiques moderades (50% del valor mitjà) i Casado *et al.* (1988), al País Basc, Dikaikos *et al.* (1990), a Grècia, i Chan *et al.* (1983), al Canadà, obtenen valors molt elevats, semblants als obtinguts en el present treball.

Abans de comentar els valors mitjans que apareixen a la taula anterior cal dir que les dades corresponents a l'ió amoni són molt poc significatives ja que

s'han obtingut a partir de les analitzades en només 3 episodis de precipitació, equivalents al 3% del volum d'aigua total recollida en el període considerat. De totes maneres, com que la dispersió respecte el valor mitjà és bastant baixa (30%) en comparació amb la dispersió dels altres ions, tot fa pensar que l'ió amoni és força important en les pluges de Barcelona. Ateses les característiques de l'àrea de Barcelona, on les explotacions agropecuàries són negligibles, cal pensar que les fonts d'amoni són marítimes en la forma de sulfat amònic eliminat majoritàriament durant els processos de nucleació (apartat 2.1.4). Si es té en compte que aquesta sal té caràcter àcid (base dèbil + àcid fort), la seva presència en l'aigua de pluja és, en cert grau, responsable de la seva acidesa.

De les dades corresponents a les concentracions d'ions sodi i clor es posa clarament de manifest la influència marítima en les pluges enregistrades a Barcelona. El nuclis NaCl són de tipus gegant ($r > 1 \mu\text{m}$) la qual cosa significa que estan sotmesos a processos de sedimentació gravitatòria i que, per tant, només són abundants a les capes baixes de l'atmosfera. Això fa que siguin eliminats normalment per mecanismes de col·lisió inercial a la capa sub-nivolosa, tot i que en situacions de forts ascensos verticals poden actuar eficaçment com a nuclis de condensació. Segons Warneck (1987, pàg. 404), la concentració d'aquestes partícules disminueix molt ràpidament en la direcció perpendicular a la costa, de tal manera que tan sols a 10 km la reducció pot arribar a ser del 80%.

Un altre ió que es presenta amb concentracions elevades és el Ca^{2+} , les fonts més important del qual són terrígenes (erosió de calcàries, pols en

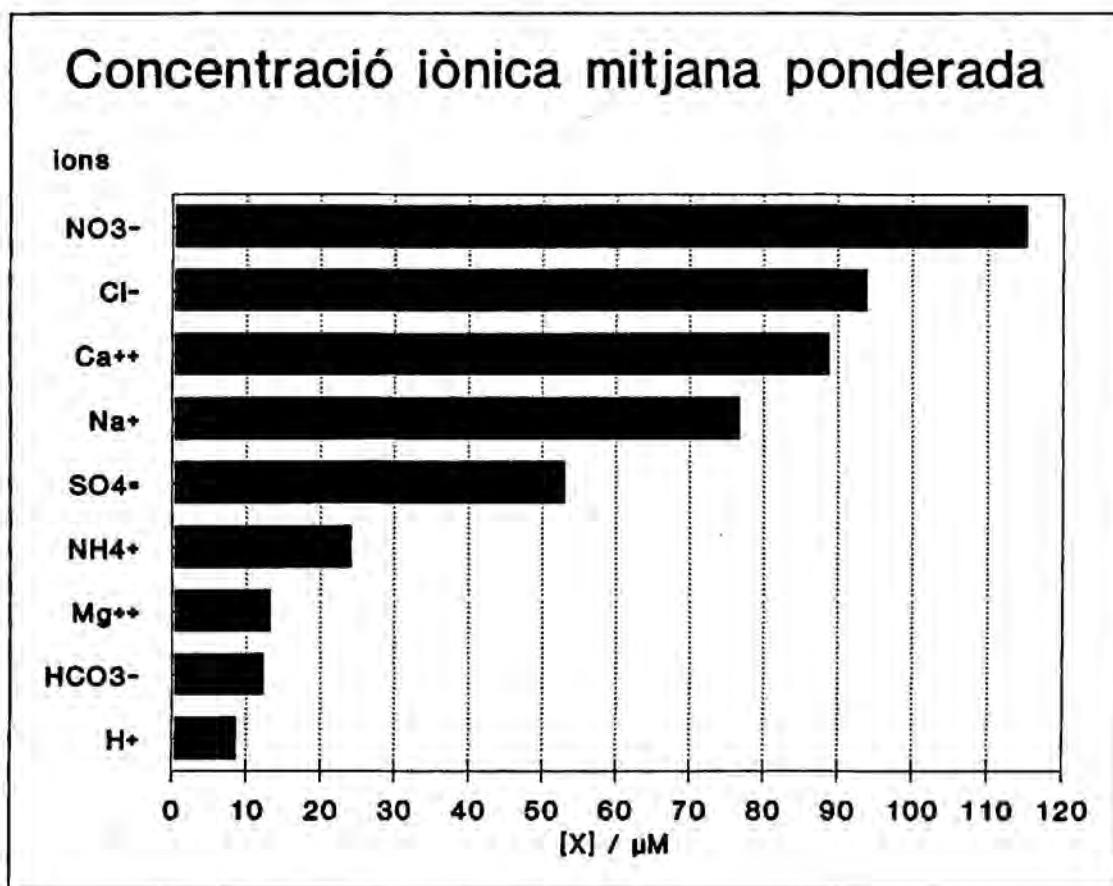


Figura 4.2

suspensió). El calci és un ió transportat generalment dins de partícules gegants, de manera que, en relació als mecanismes de rentat, presenta propietats anàlogues al clorur de sodi. Un aspecte molt interessant del calci, les repercussions del qual es discutiran més endavant, és la seva taxa d'escombrat tan elevada (apartat 2.2). Això fa que aquest ió, present majoritàriament a la regió sub-nuvolosa, sigui eliminat eficaçment durant les primeres etapes del rentat per la pluja (Jaffrezo, 1988).

El Mg²⁺ és un ió d'origen mixt (marítim i continental) tot i que, segons Dikaikos (1990), les fonts més importants són d'origen continental. Aquest ió presenta propietats semblants al calci, de manera que també és responsable del

desplaçament cap a l'esquerra dels equilibri carbònic-carbonat, fent disminuir l'acidesa de l'aigua on es troben dissolts.

A partir de la concentració mitjana d'hidrogenions ponderada pel volum es calcula el pH mitjà ponderat pel volum de les precipitacions de Barcelona, *i.e.* el pH que es mesuraria si s'hagués emmagatzemat l'aigua de tots el episodis de precipitació en un sol recipient, en el supòsit que $[H^+]$ fos conservativa (apartat 4.4.5). Aplicant $pH = -\log[H^+]$ s'obté $pH_m = 5,1$, el mateix que s'havia obtingut en l'estudi previ realitzat al nostre Departament per Vilaclara i Lorente (1983).

Aquest valor és clarament àcid però no preocupant ja que, tal com s'ha demostrat a l'apartat 2.2, el pH natural de la pluja en presència d'una concentració de 355 ppm de CO_2 és de 5,6. Alguns autors, *e.g.* Galloway *et. al.* (1976), tenen en compte l'existència d'emissions naturals de precursors àcids, com ara el SO_2 i àcids orgànics biogènics, i situen la frontera de les precipitacions àcides en $pH = 5$. Sota aquest punt de vista podem afirmar que les pluges de Barcelona no són àcides, i menys encara si es té en compte el treball de Charlson i Rodhe (1982) que detecten pH's de 4,5 a regions remotes allunyades de la contaminació antropogènica.

Si ens qüestionem sobre les espècies responsables de l'acidificació de l'aigua de pluja haurem de tenir present, tal com s'ha discutit a l'apartat 2.2, que els principals candidats inorgànics són l'àcid clorhídric, el nítric i el sulfúric. Per tant, caldrà consultar a la taula 4.1 les concentracions dels anions Cl^- , NO_3^- i $SO_4^{=}$, respectivament, per a avaluar la importància de cada un

d'ells en l'acidesa de la precipitació. De totes maneres, abans d'interpretar les concentracions dels anions clorur i sulfat serà necessari restar les contribucions degudes a la sal marina.

Segons Möller (1991) els quocients $[\text{SO}_4^-]/[\text{Cl}^-] = 0,103$ i $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] = 0,86$, corresponents a la composició de les sals dissoltes al mar, són també vàlids per a l'aerosol marítim de la franja costanera, com és el cas de Barcelona. Calculant aquests quocients per a les nostres dades obtenim $[\text{SO}_4^-]/[\text{Cl}^-] = 0,6$ i $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] = 0,8$, cosa que significa que si les úniques fonts de sodi es trobessin al mar (hipòtesi acceptada per la majoria d'autors i per nosaltres, que desconeixem l'existència de fonts de sodi a les proximitats de Barcelona) les mostres recollides en aquest treball presentarien un excés de clorurs i sulfats -especialment d'aquests últims- respecte a les proporcions típiques corresponents a la sal marina.

Les fonts de clorurs no marítimes cal atribuir-les a activitats antropogèniques. De totes maneres, el 7,5% de clorur en excés deduït a partir de les xifres anteriors indica que les emissions urbanes i continentals són molt minses. En canvi, sí que són considerables les emissions de sulfats, 5 vegades més grans que les que tenen l'origen en la sal marina. Les fonts d'aquest sulfat poden ser naturals (guixos, emissions naturals de SO_2), o bé antropogèniques (emissió de SO_2 durant la crema de combustibles que contenen sofre, per exemple). La distinció entre els sulfats antropogènics i els naturals continentals podria obtenir-se a partir de la proporció entre el sulfat i l'alumini en l'aerosol continental, com fan Colin *et al.* (1989), i utilitzant l'alumini com a traçador.

Malauradament, no es disposa del contingut d'alumini en les mostres de pluja que es varen analitzar, de manera que no és possible distingir entre les dues possibles fonts de sulfats. No obstant això, l'existència de nombroses fonts de SO_4^- a l'àrea de Barcelona (Ferrer *et al.*, 1990) fa pensar que la major part de l'excés ha de procedir de les emissions antropogèniques, i pot ser responsable, en part, de l'acidesa de la pluja.

Les discussions sobre concentracions iòniques en excés respecte la sal marina podria estendre's a les altres espècies. De totes maneres, com que l'interès d'aquesta distinció radica en la determinació de fonts per a l'acidesa, i els ions Cl^- i SO_4^- són els únics que poden causar confusió per la seva presència abundant en l'aerosol d'origen marítim, es deixa aquí aquesta discussió.

Finalment, tot sembla indicar que l'espècie que contribueix decisivament en l'acidificació de la pluja de Barcelona ha de ser l'àcid nítric, HNO_3 . Aquesta és una característica típica de les precipitacions en àrees urbanes, on aquest àcid es produeix a partir de l'oxidació del òxids de nitrogen procedents de les emissions dels motors de combustió interna utilitzats en el trànsit rodant. Stern (1984) indica que a les regions del NE dels EEUU el 65% de l'acidesa és deguda a l'àcid sulfúric, en front d'un 30% deguda al nítric (el 5% restant s'atribueix a altres fonts menys importants). En canvi, el mateix autor assenyala que, a les àrees urbanes, la contribució de l'àcid nítric pot arribar a ser del 80%. Les nostres dades semblen indicar que, a Barcelona, ens trobem en una situació similar, on la influència urbana és considerable.

L'afirmació que s'acaba de fer en el sentit que l'acidesa de les precipitacions de Barcelona és produïda en forma d'àcid nítric, serà refermada a l'apartat 4.2.6 a partir del coeficient de correlació entre H^+ i NO_3^- .

4.2.2 La distribució de freqüències del pH de l'aigua de pluja

El valor promig del pH per a un determinat punt d'observació reflecteix *grosso modo* l'alcalinitat o l'acidesa de la pluja del lloc. Tanmateix, és

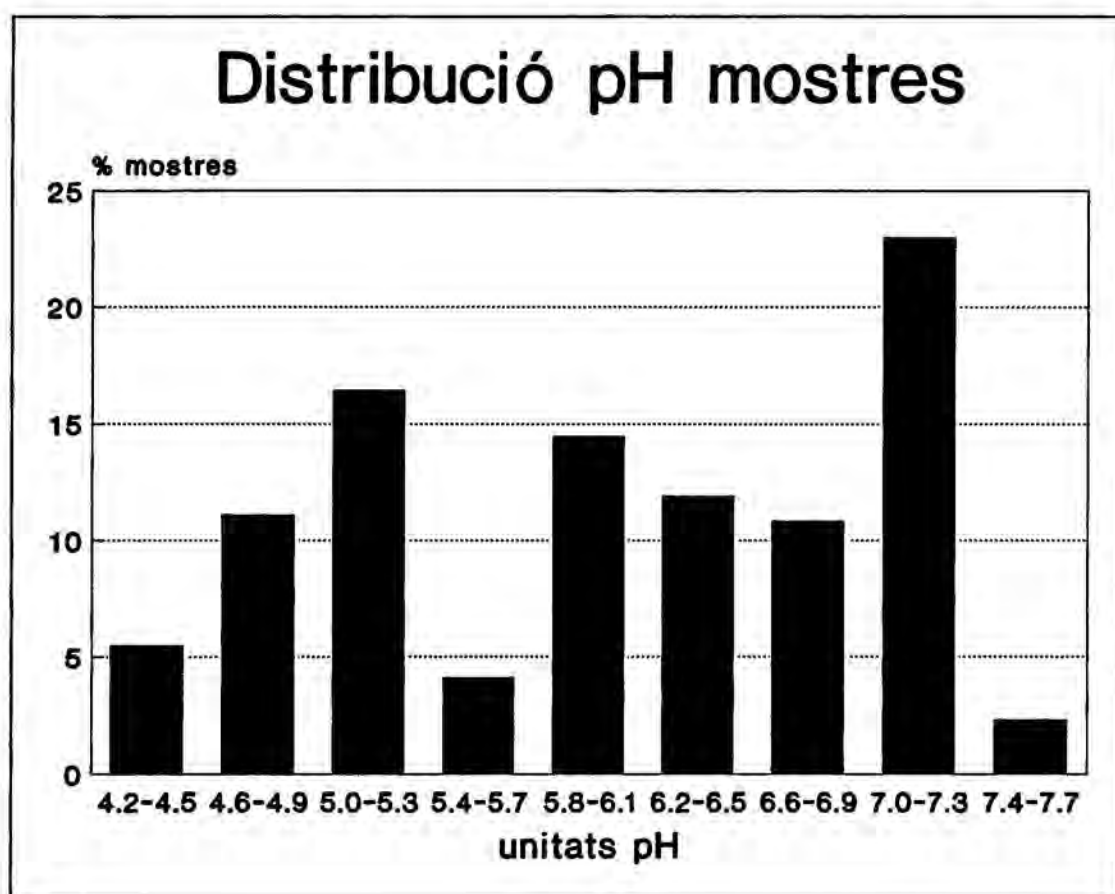


Figura 4.3

convenient saber com es reparteix aquesta acidesa o basicitat en el total d'aigua caiguda, i com es veu afectat el pH en funció de la quantitat de la precipitació.

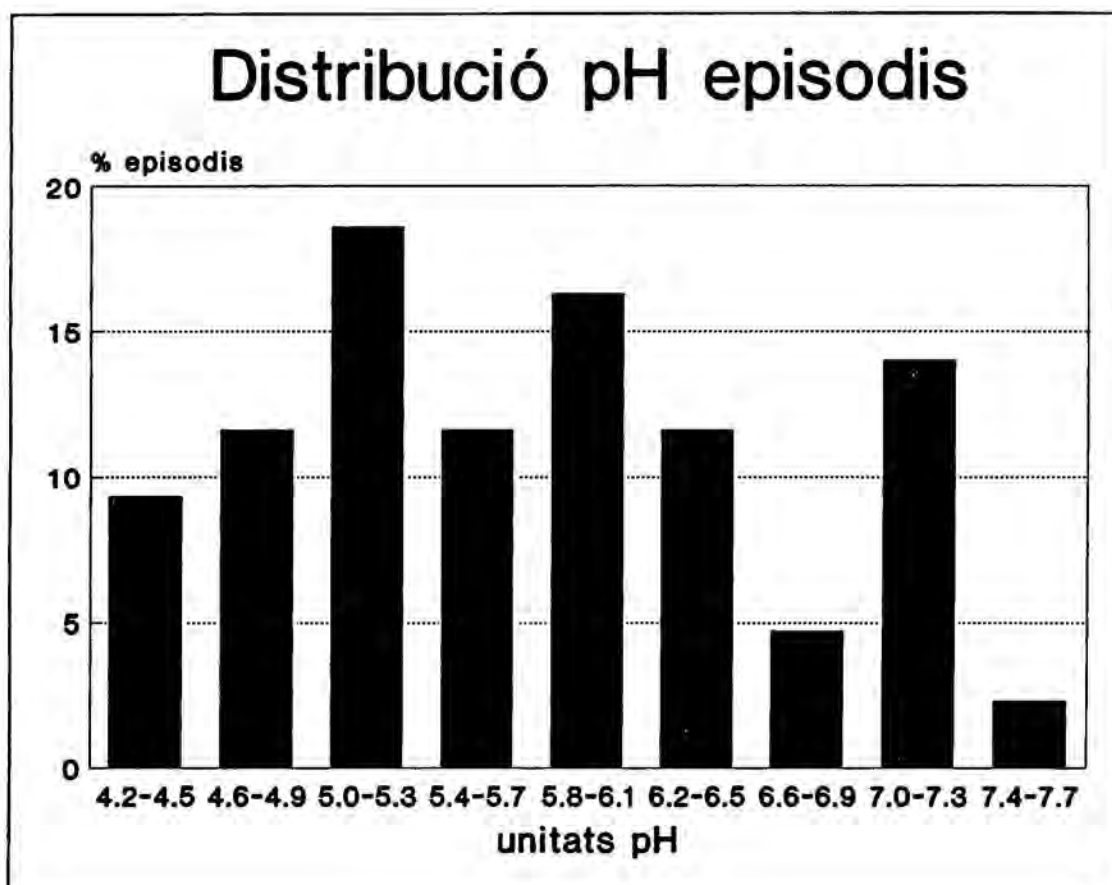


Figura 4.4

A les figures 4.3 i 4.4 s'ha representat la distribució de freqüències del pH de la pluja recollida a Barcelona. A la figura 4.3 la distribució s'ha computat a partir dels valors de pH mesurats en cada una de les mostres. Això fa que al sumar les contribucions dels intervals situats a l'esquerra de 5,7 i al comparar-les amb les de la dreta, resulti que un 45% del volum de la precipitació recollida durant aquest estudi era més àcida que la corresponent a l'equilibri amb el CO₂ atmosfèric, mentre que el 55% restant era més bàsica. Cal fer notar que aquesta observació no és contradictòria amb el resultat reportat més amunt sobre el pH mitjà de les precipitacions de Barcelona: recordi's que el pH és una magnitud logarítmica de manera que, per exemple, al promitjar un pH 7 amb

un pH 4 s'obté un pH de 4,3 (!) i no pas de 5,5.

De totes maneres, des del punt de vista de l'impacte sobre els ecosistemes i el mobiliari urbà, és més interessant calcular la distribució del pH dels episodis. Assignant un pH mig ponderat pel volum per a cada un dels episodis analitzats, s'obté la gràfica 4.4. En aquest cas és significatiu observar com els episodis àcids superen els alcalins (respecte a l'equilibri esmentat més amunt) en un 5% dels casos, i que un 9% dels episodis han estat francament molt àcids.

També és interessant fer referència a la forma bi-modal de les distribucions de pH representades en les gràfiques 4.3 i 4.4. Diversos autors assenyalen que les distribucions de contaminants s'aproximen força bé a distribucions logarítmico-normals i ho justifiquen teòricament. Alguns d'ells, com ara Pellett (1984), troben que aquestes distribucions teòriques ajusten força bé les seves dades experimentals de concentració de contaminants a l'aigua de pluja, en particular l'ió H^+ (observi's que si $[H^+]$ és log-normal el pH hauria de ser normal, presentant un aspecte acampanat). Però n'hi ha d'altres ben a prop de casa, com Rodà (1983), que també troben distribucions bimodals, com les nostres.

La justificació d'aquesta peculiar distribució amb modes situats a les regions més àcides i més alcalines sorgeix al considerar que el mode bàsic correspon al rentat d'aerosol alcalí sota el núvol, molt efectiu a l'iniciar-se la precipitació com es veurà a l'apartat 4.3, mentre que el mode àcid correspon al rentat dins del núvol, màxim responsable de la contribució a l'acidesa de la pluja.

A l'apartat 4.3.3 es mostra un episodi particular en el qual la distribució de pH fou gaussiana. Això és degut a que la durada d'aquell episodi fou molt llarga, de manera que la contribució del primer rentat (el rentat sota el núvol) fou negligible. En canvi, com que d'entre els episodis considerats en el present treball n'hi havia alguns de relativament curts, el seu pes específic ha estat prou important com per a produir el mode de la regió alcalina.

4.2.3 La composició iònica en relació al pH

A l'apartat 4.2.1 s'ha destacat el paper dels nitrats com a principals responsables de l'acidesa de les pluges de Barcelona, després de deixar en un

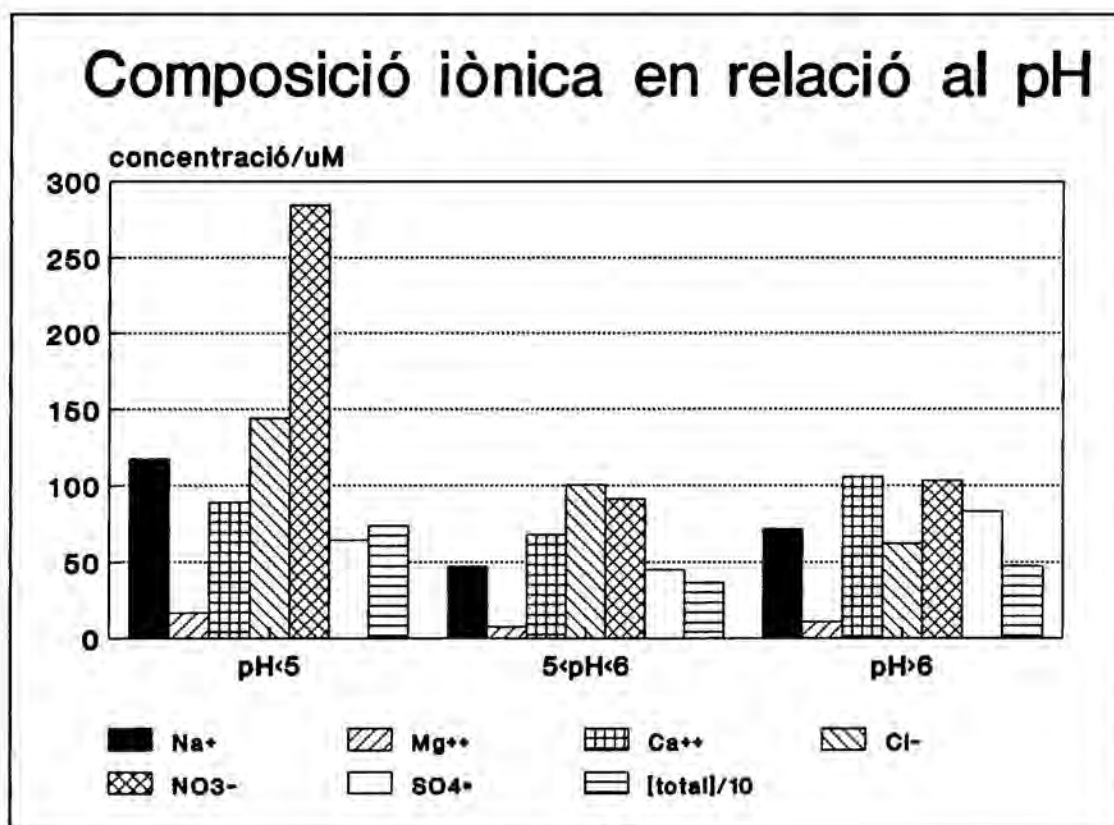


Figura 4.5

segon pla el paper dels clorurs i dels sulfats. En aquest apartat es pretén posar de manifest aquesta propietat a través d'un altre punt de vista. Per això s'ha representat la figura 4.5, on s'han classificat els episodis de precipitació en tres grups: els que presenten pH més petits que 5, els compresos entre 5 i 6, i els que tenen pH superior a 6. El primer grup, que constitueix un 20% dels casos, correspondria als episodis clarament àcids, segons la classificació de Galloway *et. al.* (1976), el segon grup (45% del total) als episodis d'acidesa normal, i el tercer als episodis alcalins (35% dels casos).

Excepte per als nitrats, que destaquen en el grup dels episodis àcids, la resta d'ions es presenta en concentracions semblants en tots els grups, a excepció del sodi i del clor que són també més abundants en el grup de les pluges àcides. Això indica que les pluges àcides es donen, sobretot, en els episodis de clara influència marítima, cosa que és de difícil justificació. Són diverses les hipòtesis que es poden aportar per a explicar aquest fet. a) Tal com indiquen Charlson i Rodhe (1982), l'aerosol marítim és més àcid que l'aerosol urbà; b) els nuclis gegants, eminentment d'origen marítim, són altament higroscòpics, de manera que es rodegen fàcilment d'aigua i poden absorbir i allotjar reaccions d'oxidació de substàncies àcides i precursors molt abans que es produeixi la condensació sobre altres nuclis més petits i s'iniciï la precipitació (aquest factor temps que s'acaba d'esmentar està en consonància amb els resultats de l'apartat 4.4.5 on es veurà que els episodis més àcids són els que tenen lloc en les masses locals); c) els episodis d'influència marítima són els que produeixen pluges més abundants (llevants a Catalunya) i, per tant, són els que

renten més aviat l'aerosol alcalí sub-nuvolós (apartat 4.2.1).

A la figura també s'ha representat el contingut iònic total de cada grup (dividit per deu) i, tal com cal esperar, destaca el fet que els episodis amb acidesa normal són els més "nets": els més àcids són els afectats per elevades concentracions de nitrats i els més alcalins pel calci. Aquest últim punt també es posa de manifest a la figura, per bé que no d'una forma tan ostensible com pel cas del nitrat en els episodis àcids. També s'observa una presència més important de sulfat en les precipitacions de caràcter alcalí, la qual cosa està d'acord amb el que es veurà a l'apartat 4.4.6 sobre l'origen de les pluges de fang.

Finalment resta esmentar el comportament de l'ió magnesi, d'origen mixt com s'ha indicat més amunt. Aquest ió que es presenta en concentracions molt baixes en la precipitació recollida a Barcelona, mostra un comportament semblant que la suma total d'ions, malgrat que és lleugerament més abundant a les pluges de caire clarament àcid. En connexió amb el que s'ha dit pel cas del clor i el sodi, això podria indicar que, a Barcelona, les fonts marítimes de magnesi són més importants que les continentals.

4.2.4 Composició segons els dies que fa que no plou

Durant un període de temps sec els contaminants s'acumulen a l'atmosfera. Les seves concentracions no es veuen només afectades per les condicions locals de vent i humitat, sinó també per les condicions meteorològiques a escala

regional, per l'activitat fotoquímica perllongada, etc. Amb la finalitat d'esbrinar si existia alguna relació entre la durada dels períodes de temps sec i la

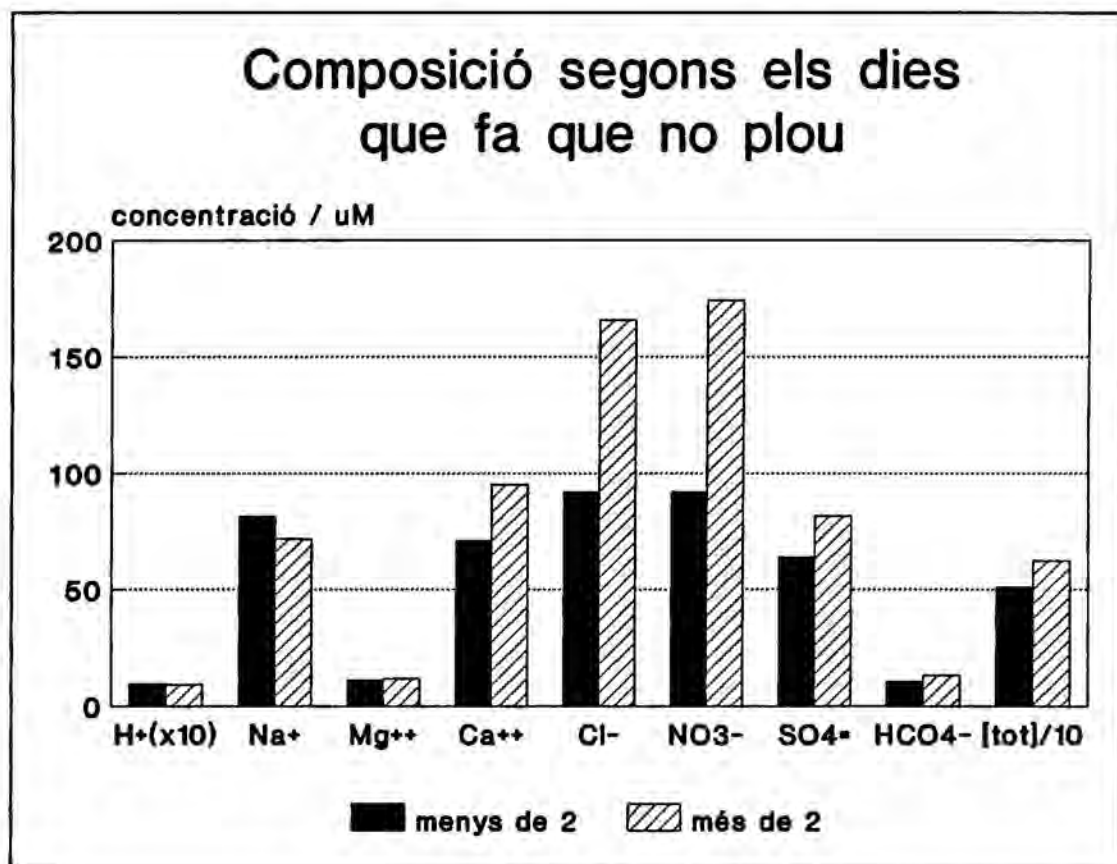


Figura 4.6

composició de material soluble en la pluja esdevinguda després d'aquests períodes s'ha representat la figura 4.6. A fi d'obtenir una mostra adient per a mostrar de manifest aquesta relació, s'ha calculat la composició mitjana dels episodis produïts després de més de dos dies de temps sec (un 50% del total), i la dels produïts dos dies o menys després del precedent (l'altre 50%).

Tal com calia esperar, la concentració de les distintes espècies en les pluges produïdes després de llargs períodes de temps sec és més gran que en les

produïdes durant els períodes plujosos. Les barres de la dreta, que representen la concentració total dividida per deu, són ben eloqüents: la diferència de concentracions entre els dos tipus de precipitacions és d'un 15%.

Aquesta és una manera molt clara d'il·lustrar qualitativament el paper de la precipitació en el rentat atmosfèric. Tanmateix, a partir de l'anàlisi del comportament individual dels diferents ions, resulta difícil explicar perquè aquest efecte és més pronunciat en els nitrats i els sulfats que en la resta. Caldria disposar d'altres paràmetres, com per exemple la força i la direcció del vent durant el parell de dies previs a la precipitació, per a explicar el comportament de cada ió.

4.2.5 Evolució estacional del pH

Aprofitant que es disposa de les dades de pH per a un període superior a un any (apartat 4.2.1) s'ha efectuat la representació gràfica d'aquesta magnitud en funció del temps.

A la figura 4.7 pot veure's que l'evolució no denota cap regularitat. És a dir, que tant trobem episodis clarament àcids a l'estiu com a l'hivern, i alcalins tant a la primavera com a la tardor. Amb una sèrie molt més llarga les dades de pH tindrien interès climatològic, i llavors caldria esperar que les pautes de la composició iònica de la pluja estiguessin fortament lligades amb les pautes de les altres variables meteorològiques, així com amb altres paràmetres no meteorològics com, per exemple, la taxa d'emissions de contaminants segons

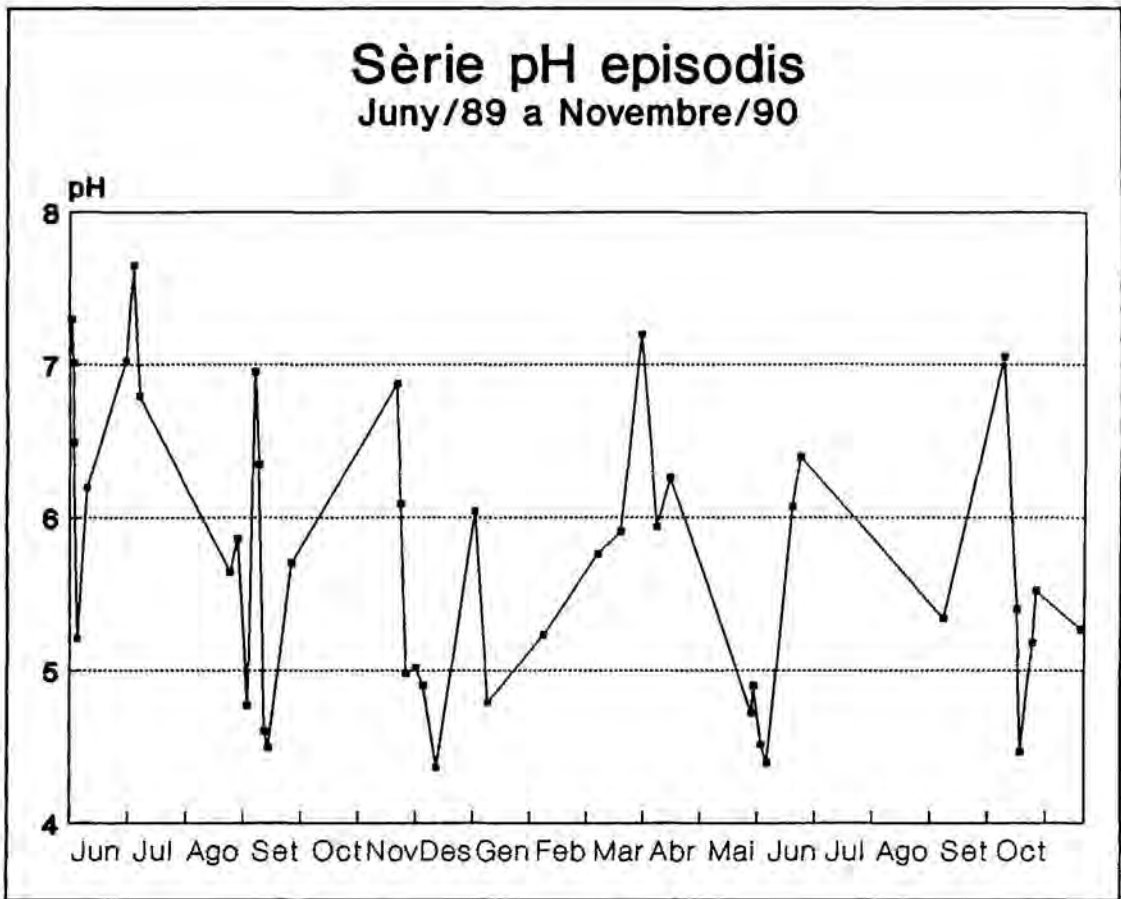


Figura 4.7

l'època de l'any. D'aquesta manera no només es posaria de manifest el comportament estacional del pH, sinó que també es detectaria la seva tendència.

Resulta apropiat mencionar aquí que fou el suec Odén (citat a Barrie i Hales, 1984) el primer en utilitzar les dades d'una xarxa destinada a la determinació de la composició iònica de l'aigua de pluja als països nòrdics per afirmar, l'any 1968, que l'acidesa de la precipitació mostrava una tendència ascendent amb el transcurs dels anys, i de relacionar aquesta acidesa amb el transport a gran escala.

4.2.6 Matriu de correlacions

Per a finalitzar l'anàlisi de les dades de concentració mitjana corresponents als diversos episodis de precipitació considerats en el present treball, s'ha calculat el coeficient de correlació lineal entre parells de variables, que es defineix de la següent manera

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad [4.6]$$

on x_i i y_i són els valors de les variables x i y a l'episodi i , n és el nombre total d'episodis, i les barres indiquen valors mitjans.

A més de les variables corresponents a la concentració iònica de la pluja se n'han introduït d'altres: el número d de dies secs abans de produir-se l'episodi de precipitació, el pendent m de la corba d'evolució del pH (apartat 4.3.1), la precipitació mm recollida en l'episodi considerat i la concentració total d'ions Σ .

Els coeficients de correlació significatius al 95% es presenten a la taula 4.2, que constitueix l'anomenada matriu de correlacions. Com que la matriu és simètrica només s'hi han inscrit els valors de la diagonal inferior. Les correlacions més elevades s'observen entre quasi totes les variables i l'aroni

Taula 4.2: CORRELACIÓ ENTRE LES VARIABLES MESURADES O CALCULADES A CADA EPISODI

	pH	m	mm	Σ	d	H ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	HCO ₃ ⁻
pH	1,0													
m		1,0												
mm			1,0											
Σ				1,0										
d		0,51	0,75		1,0									
H ⁺	-0,78			0,78		1,0								
Na ⁺				0,66		0,67	1,0							
Mg ²⁺				0,58			0,66	1,0						
Ca ²⁺				0,53				0,75	1,0					
NH ₄ ⁺			-0,98	0,91		0,99	0,99			1,0				
Cl ⁻				0,77		0,57					1,0			
NO ₃ ⁻				0,96		0,83	0,74	0,60	0,54	0,95	0,54	1,0		
SO ₄ ⁼		-0,48		0,84		0,52				0,94	0,67	0,72	1,0	
HCO ₃ ⁻	0,88					-0,48				-0,85				1,0

però, com que el nombre de determinacions d'amoni fou tan limitat (apartat 4.2.1), la seva discussió és improcedent.

No es detecten correlacions significatives entre les variables "meteorològiques" esmentades més amunt i les concentracions dels diferents ions. En canvi, sí que es detecten fortes correlacions entre Σ i la concentració de cada espècie particular, posant de manifest que, per terme mig, la contribució a la concentració global de cada episodi no es deu a la presència d'un determinat grup d'ions, sinó que respon al cúmul de contribucions de les distintes espècies.

Existeixen altres ions mitjana o fortament correlacionats. És destacable l'elevat coeficient de correlació entre el H^+ i el NO_3^- , cosa que arrodoneix el que s'ha dit a l'apartat 4.2.1 referent al paper dels nitrats en l'acidificació de la pluja de Barcelona.

Com assenyalen diversos autors que també han calculat coeficients de correlació (*e.g.*, Dikaikos, 1990; Ezcurra, 1988), no és gens estrany detectar correlacions entre la major part d'espècies mesurades en les mostres de pluja, degut a l'existència de fonts comunes per a la majoria d'elles. El que és més difícil és interpretar-los, tenint en compte la diversitat de processos que experimenten la major part d'elles des que són emeses fins que són incorporades a l'aigua de pluja.

4.2.7 Anàlisi de factors

Cada episodi de precipitació s'ha caracteritzat, des del punt de vista de la

seva composició química, pels valors de les concentracions dels ions analitzats. S'ha vist com aquestes concentracions experimentaven una gran variabilitat entre els diferents episodis considerats. No obstant això, i tal com s'ha comentat més amunt, hi ha ions fortament correlacionats, cosa que cal atribuir a l'existència de fonts comunes per a diversos grups d'ions. En el present apartat es tractarà de determinar, mitjançant l'ús de l'anàlisi de factors, quines són aquestes fonts.

4.2.7.1 Aproximació a l'anàlisi de factors

Imaginem que es realitzen observacions reiterades d'un determinat fenomen i que cada observació es caracteritza per un conjunt de variables mesurades (la concentració iònica de l'aigua de pluja recollida a Barcelona, en el nostre cas). Si després d'haver efectuat tot un seguit d'observacions es comprova que certes variables estan interrelacionades, caldrà esperar que el fenomen estudiat pugui venir expressat per un nombre més petit de variables no correlacionades entre sí. Aquestes variables, que molt sovint no són mesurables, s'anomenen factors quan es determinen mitjançant una tècnica estadística anomenada *anàlisi de factors*.

En el nostre cas, per exemple, caldria esperar que les concentracions iòniques de la pluja de Barcelona vinguessin expressades en funció de tres factors que representessin la intensitat de la contribució marítima, la continental i l'antropogènica sobre les espècies presents a les mostres recollides.

El model matemàtic d'una anàlisi de factors és similar a una equació de

regressió múltiple. Cada variable ve expressada com a combinació lineal dels factors que no són realment mesurats. Per exemple, la concentració de clor, per a qualsevol dels episodis, podria expressar-se de la següent manera:

$$[\text{Cl}^-] = a \cdot (\text{factor marítim}) + b \cdot (\text{factor continental}) + c \cdot (\text{factor antropogènic}) + U_{\text{Cl}^-} \quad [4.7]$$

on a , b , c , U_{Cl^-} són constants i els factors entre parèntesi varien d'episodi en episodi.

La diferència entre aquesta equació i la usual de regressió múltiple radica en el fet que els diferents factors no són variables simples i independents, sinó etiquetes de grups de variables que caracteritzen aquestes contribucions. Continuant amb l'exemple anterior, les contribucions marítima, continental i antropogènica, reben el nom de factors comuns, ja que totes les variables poden ser representades en funció d'ells. La U_{Cl^-} de l'equació anterior és el factor únic, ja que representa la part de la concentració de clor que no pot ser explicada pels factors comuns.

En general, el model per a la variable i -èsima és el següent:

$$X_i = A_{i1}F_1 + A_{i2}F_2 + \dots + A_{ik}F_k + U_i \quad [4.8]$$

on les F_j són els factors comuns, la U_i és el factor únic i les A_{ij} són les constants que serveixen per a combinar els k factors.

Isolant les F_j del sistema d'equacions [4.8] i menyspreant els factors únics

U_i , és possible expressar els factors com una combinació lineal de les variables mesurades X_i . Per exemple, el factor antropogènic s'expressaria de la següent manera:

$$\text{antrop.} = A \cdot [\text{Cl}^-] + B \cdot [\text{NH}_4^+] + C \cdot [\text{NO}_3^-] + \dots \quad [4.9]$$

Tot i que és possible que la major part de les variables contribueixin al factor antropogènic, cal esperar que només un subconjunt d'elles caracteritzi aquest factor, la qual cosa vindrà llavors indicada pels coeficients més grans. L'expressió general per a l'estimació del factor F_j és la següent:

$$F_j = W_{j1} \cdot X_1 + W_{j2} \cdot X_2 + \dots + W_{jp} \cdot X_p \quad [4.10]$$

en la qual les W_{ji} són els pesos i p és el nombre de variables mesurades.

Per a efectuar l'anàlisi de factors s'ha emprat la utilitat FACTOR del paquet estadístic SPSS. En primer lloc s'ha estudiat la conveniència d'efectuar una anàlisi d'aquest tipus sobre les dades experimentals, després s'ha procedit a l'extracció dels factors i, finalment, s'han discutit els resultats.

4.2.7.2 Conveniència de l'anàlisi de factors

En aquest treball s'han analitzat les concentracions iòniques completes d'un total de 22 episodis. L'existència de 4 episodis amb dades dubtoses (e.g. $[+] \gg [-]$) fa que el nombre d'episodis susceptibles d'experimentar una

anàlisi de factors s'hagi reduït a 18.

Per a aquests episodis s'ha calculat la matriu de correlació, que es presenta a la taula 4.3.

Taula 4.3. Matriu de correlacions entre els ions mesurats.

	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	H ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
Na ⁺	1,000						
Mg ⁺⁺	0,644	1,000					
Ca ⁺⁺	0,365	0,738	1,000				
H ⁺	0,783	0,543	0,210	1,000			
Cl ⁻	0,714	0,508	0,301	0,562	1,000		
NO ₃ ⁻	0,858	0,706	0,629	0,802	0,636	1,000	
SO ₄ ⁼	0,578	0,471	0,716	0,400	0,414	0,703	1,000

Com que l'objectiu de l'anàlisi de factors és el d'obtenir "factors" que permetin explicar les correlacions entre les variables, cal que aquestes estiguin relacionades entre sí per a que sigui viable la realització d'aquesta anàlisi. Evidentment, si les correlacions entre variables fossin petites, seria poc probable que compartissin factors comuns. En el cas que ens ocupa observem que totes les variables presenten coeficients de correlació grans amb almenys una de les altres variables. Per tant, sembla factible buscar factors comuns per a les variables mesurades.

Per a ser més rigorosos s'ha realitzat el test d'esfericitat de Barlett per a descartar la hipòtesi que la matriu de correlacions és la identitat (correlació entre les variables nul·la). El valor de l'estadístic en qüestió és 101.2, amb un nivell de significació inferior a 10^{-6} , la qual cosa vol dir que és molt poc

probable que la matriu de correlacions sigui la identitat.

També s'han calculat els coeficients de correlació parcial. Si les variables compartissin factors comuns, els coeficients de correlació parcial entre parells de variables haurien de ser petits (en valor absolut) a l'eliminar-se els efectes lineals de les altres variables. La matriu d'aquests coeficients es pot veure a la taula 4.4.

Taula 4.4. Matriu de coeficients de correlacions parcials.

	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	H ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼
NA ⁺	0,639						
MG ⁺⁺	0,591	0,545					
CA ⁺⁺	-,655	0,842	0,409				
H ⁺	-,248	0,495	-,646	0,610			
CL ⁻	0,285	0,062	-,032	-,045	0,950		
NO ₃ ⁻	0,627	-,435	0,687	0,741	0,061	0,661	
SO ₄ ⁼	0,489	-,605	0,678	0,218	-,009	0,155	0,625

Efectivament, la proporció de coeficients petits és important, a excepció dels de la diagonal, perquè corresponen a les *mesures de la idoneïtat del mostreig*. En aquest cas els valors més elevats corresponen a les variables que millor s'integren a l'anàlisi de factors. S'observa com tots els ions, llevat potser del calci, tenen un coeficient elevat.

Finalment, també s'ha calculat el coeficient de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO), que és un índex per a comparar les magnituds dels coeficients de correlació i les dels coeficients de correlació parcial. Aquest índex pot prendre valors compresos entre 0 i 1, de manera que els més petits desaconsellen l'ús

de l'anàlisi de factors, ja que llavors les correlacions entre parells de variables no poden ser explicades per la resta de variables. En el nostre cas el valor del KMO és 0.607, la qual cosa fa preveure una anàlisi factorial més aviat mediocre, d'acord amb la graduació del KMO, però sense significar que l'anàlisi de factors sigui inaplicable en aquest cas.

4.2.7.3 Extracció dels factors mitjançant l'anàlisi de components principals

Existeixen diversos mètodes per a l'extracció de factors. En el nostre cas farem ús del més estès (Preisendorfer, 1988): l'anàlisi de components principals (ACP), que consisteix en formar diverses combinacions lineals de les variables observades. El primer component principal és aquella combinació que explica la màxima quantitat de variància de la mostra. El segon component principal explica la següent variància més gran i és no-correlacionat amb el primer. Els successius components expliquen, progressivament, porcions cada vegada més petites de la variància i són no-correlacionats entre sí.

L'aplicació de l'ACP a les nostres dades condueix a la taula 4.5. Per a decidir quants factors fan falta per a representar les dades, és de gran ajuda l'examinar el percentatge de variància explicada per cada un d'ells (columna % de Var). S'observa com més del 80% de la variància és atribuïble als primers dos factors, mentre que la resta de factors només n'expliquen el 19%. Sembla, per tant, que un model amb només dos factors és adient per a representar les nostres dades.

Taula 4.5. Resultats de l'anàlisi de components principals

Factor	Variància	% de Var	% cum
1	4,559	65,1	65,1
2	1,128	16,1	81,3
3	0,530	7,6	88,8
4	0,471	6,7	95,5
5	0,173	2,5	98,0
6	0,112	1,6	99,6
7	0,027	0,4	100,0

A la taula 4.6 es mostren els coeficients que relacionen les variables amb els dos factors. Així, per exemple, la concentració de l'ió sodi ve expressada per

$$[\text{Na}^+] = 0,890 \cdot F_1 - 0,316 \cdot F_2 \quad [4.11]$$

Taula 4.6. Coeficients de la relació lineal entre la concentració d'ions i els factors

ió	F ₁	F ₂
Na ⁺	,890	-,316
Mg ⁺⁺	,817	0,214
Ca ⁺⁺	,690	0,696
H ⁺	,777	-,475
Cl ⁻	,735	-,342
NO ₃ ⁻	,955	-,049
SO ₄ ⁼	,753	0,391

Cada fila de la taula 4.6 conté els coeficients utilitzats per a expressar cada una de les variables en funció dels factors. Evidentment, els factors que

presenten un coeficient gran (en valor absolut) per a una variable determinada estan íntimament relacionats amb la variable en qüestió. La taula anterior s'ha representat a la figura 4.8, on s'han identificat el factors amb les coordenades de cada un dels ions.

Per a les nostres dades, el factor 1 conté contribucions apreciables de tots els ions, mentre que el 2 només en conté del calci. El factor 1, per tant, és de difícil interpretació. Aquest fet, freqüent en ACP, se solventa efectuant una rotació dels eixos de la gràfica 4.8 a fi d'obtenir una estructura més simple, de manera que cada factor tingui coeficients diferents de zero per al mínim nombre possible de variables. D'aquesta manera el factors podran diferenciar-se

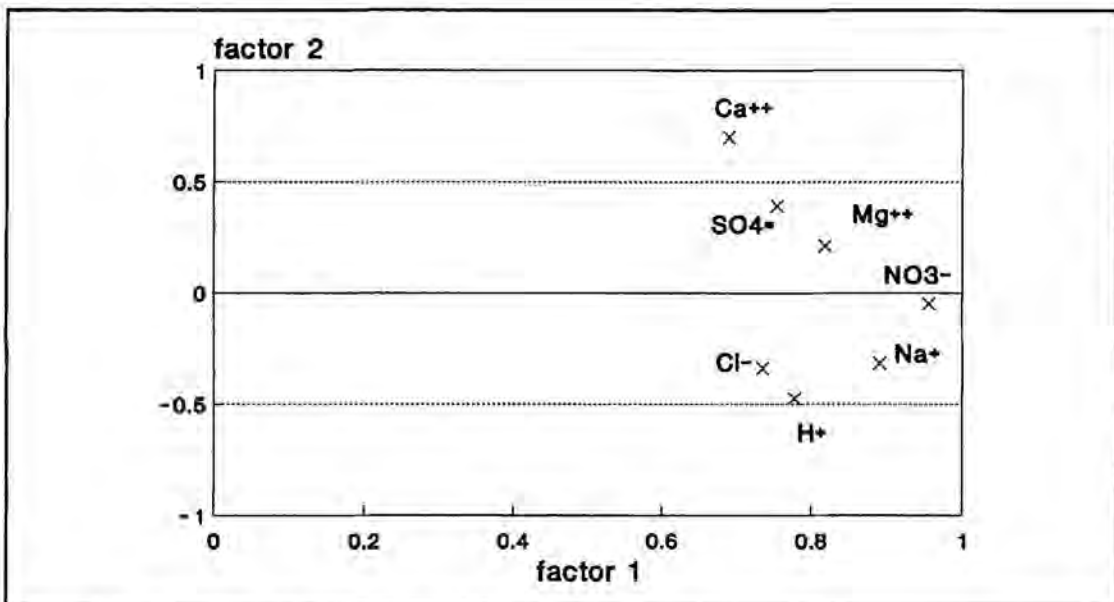


Figura 4.8. Representació gràfica dels factors.

perfectament els uns dels altres.

L'algoritme més utilitzat per a efectuar aquesta rotació és el mètode VARIMAX, que consisteix en minimitzar el nombre de variables que presenten grans coeficients sobre un factor determinat.

Després de la rotació, la matriu de factors per a les nostres dades es converteix en la següent:

Taula 4.7. Matriu de factors després de la rotació.

	F ₁	F ₂
Na ⁺	,875	0,217
Mg ⁺⁺	,462	0,859
Ca ⁺⁺	,050	0,780
H ⁺	,896	0,123
Cl ⁻	,776	0,198
NO ₃ ⁻	,745	0,381
SO ₄ ⁼	,308	0,225

Efectivament, després del procés el factor 1 només contribueix de manera significativa sobre quatre ions, de manera que la seva interpretació serà més simple.

4.2.7.4 Interpretació dels factors

En contra del que s'havia suposat al començament, resulta sorprenent que tan sols siguin dos els factors necessaris per a explicar els trets essencials de la composició química de la precipitació recollida a Barcelona. Es tracta d'una situació ben simple, ja que cada xàfec podria quedar ben representat amb només dues variables (no mesurables), a les que hem anomenat *factors*. Aleshores les concentracions de Na⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, H⁺, Cl⁻, NO₃⁻, i SO₄⁼ de cada xàfec es determinarien fàcilment efectuant una combinació lineal dels dos factors, essent

els coeficients d'aquesta combinació els de la matriu de factors.

Per a contestar la pregunta sobre quin és el significat d'aquests dos factors cal tenir present que, per a un factor determinat, els coeficients més elevats són els dels ions que més intensament reflecteixen la presència del factor en qüestió. Pel que fa al primer factor, s'observa que aporta contribucions importants sobre els ions Na^+ , H^+ , Cl^- i NO_3^- . Tant el sodi com el clor són molt abundants a la sal marina, la qual cosa significa que el factor 1 ha de representar, d'una banda, la contribució marítima. D'altra banda, el factor 1 també incideix sobre les concentracions de H^+ i NO_3^- , ambdues associades a fonts antropogèniques. Per tant, el primer factor conté, barrejades, les influències marítimes i antropogèniques en la composició iònica de l'aigua de pluja de Barcelona.

En canvi, el factor 2 té un pes molt gran sobre les concentracions de calci i de magnesi, i relativament petit sobre la resta d'ions. Encara que el magnesi és present tant en la sal marina com en la pols en suspensió d'origen continental, no hi ha dubte que les fonts de calci es troben majoritàriament en el sòl. Això fa que aquest segon factor correspongui a la influència terrígena sobre la composició de la pluja de Barcelona.

Resumint, doncs, l'aplicació de l'anàlisi de factors a les nostres dades ha posat de manifest que els trets fonamentals de la composició iònica de l'aigua de pluja recollida a Barcelona són força simples, ja que reflecteixen la contribució de dues fonts independents: la continental (factor F_2) i una font mixta marítime-urbana (factor F_1). Això últim suggereix una forta connexió entre les influències marítimes i urbanes o, en altres paraules, que els elements

associats amb el desencadenament de la pluja a Barcelona tenen la propietat de proveir-la d'espècies marítimes i urbanes simultàniament, cosa que ja s'havia avançat a l'apartat 4.2.3 mitjançant altres raonaments. La proximitat al mar, on la producció de partícules és gairebé constant, i l'entorn urbà, amb continuades emissions antropogèniques, explicarien l'estreta connexió entre les dues fonts detectada amb l'anàlisi de factors. Aquest resultat contrasta amb l'obtingut per Durana *et al.* (1990), al País Basc, on les influències marítimes i urbanes són independents. Això és degut a que l'estació de mostreig es troba situada a l'interior, de manera que la pluja manifesta una o altra influència d'acord amb l'origen de la massa d'aire on es produeix.

4.2.8 Anàlisi de conglomerats

L'anàlisi de conglomerats és una tècnica que permet classificar en diferents grups, en base a la seva similitud, una col·lecció d'individus sobre els quals s'han mesurat una sèrie de variables. En el present treball ha semblat convenient classificar els episodis de precipitació analitzats i esbrinar el significat d'aquesta classificació.

4.2.8.1 Aproximació a l'anàlisi de conglomerats

Suposem que s'observen les variables $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ d'un conjunt d'individus i que es pretén agrupar-los en funció de la seva similitud. En primer

lloc, òbviament, caldrà precisar la definició de similitud. Habitualment, en les tècniques d'anàlisi multivariant, es mesura la similitud entre individus en funció de la seva distància, definida de diverses maneres. La distància ordinària (distància euclídea) és l'utilitzada més sovint en aquests casos i consisteix en calcular l'arrel quadrada de la suma de les diferències al quadrat de totes les variables. Això equival a situar els individus en un espai n-dimensional, en punts de coordenades donades per les variables mesurades, i calcular la distància geomètrica. D'aquesta manera, la distància entre dos individus de coordenades x_i i y_i vindrà donada per

$$d = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2} \quad [4.12]$$

Aquest tipus de distància té l'inconvenient de dependre de les unitats de mesura que s'utilitzin per a les variables i de la magnitud dels números que es facin servir per a mesurar-les, de manera que les que s'expressen amb nombres més grans influiran en major grau sobre la distància que les que s'expressen amb nombres més petits. Una manera de solventar aquest problema, que és la que s'utilitza en el present treball, consisteix en utilitzar variables estandaritzades: a cada variable se li resta la mitjana i es divideix per la desviació típica. De totes maneres, aquesta no és la millor estratègia ja que, de vegades, la variabilitat d'una mesura particular pot aportar valuosa informació.

Els grups o *conglomerats* es construeixen gradualment. En el primer pas es considera que cada un dels individus forma un grup, de manera que es construeixen tants conglomerats com individus. En el segon pas es combinen els

dos individus més pròxims per a formar un senzill conglomerat. En el tercer pas s'afegeix un altre individu al conglomerat anterior, o bé es combinen dos individus per a formar un nou conglomerat. A cada pas s'afegeixen nous individus als conglomerats, o bé es combinen conglomerats que ja existien prèviament. Una vegada s'ha format un conglomerat, aquest ja no pot ser separat, només pot ser combinat amb altres conglomerats.

Existeixen diversos criteris per a decidir, a cada pas de la classificació, si cal combinar individus o conglomerats. En aquest treball s'ha utilitzat el criteri de la "connexió mitjana entre grups". Aquest mètode defineix la distància entre dos conglomerats com el promig de distàncies entre totes les parelles d'individus en les quals un membre de la parella pertany a un conglomerat i l'altre individu a l'altre conglomerat.

Després d'efectuar els càlculs, la millor manera de visualitzar els grups és representant-los mitjançant un dendrograma, tal com es veurà en el següent apartat.

4.2.8.2 Aplicació de l'anàlisi de conglomerats a les nostres dades

Els individus referits a l'apartat anterior corresponen, en el cas que ens ocupa, als episodis de precipitació analitzats en el present treball. Les variables que s'han pres per a caracteritzar cada un dels episodis han estat, com en el cas de l'anàlisi de factors, les concentracions de les espècies dissoltes en l'aigua de pluja (apartat 4.2.1). Cal afegir aquí que s'han fet diversos assajos introduint

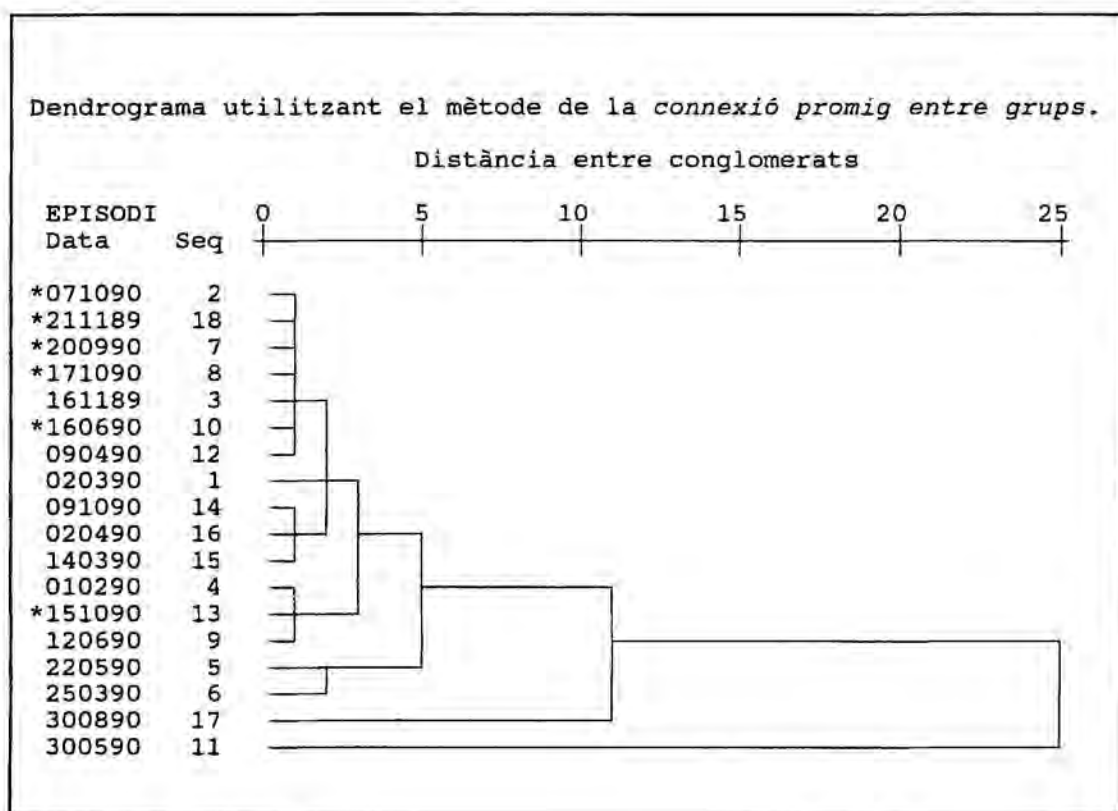


Figura 4.9. Esquema del dendrograma obtingut.

d'altres variables (vent en superfície, vent a 500 hPa, nombre de dies abans de produir-se l'episodi, evolució del pH, diferència relativa entre la composició de la primera mostra i la resta de mostres de cada episodi, precipitació total recollida), però que l'única anàlisi de conglomerats susceptible d'interpretació, no gensmenys tosca, ha estat la realitzada a partir de les concentracions d'ions analitzats a cada uns dels episodis.

Els resultats de l'anàlisi de conglomerats, que s'ha calculat utilitzant els 18 episodis pels quals totes les dades de concentració eren disponibles, es mostren a la figura 4.9, on s'ha representat el dendrograma de la classificació. La interpretació del dendrograma és ben senzilla: els episodis més pròxims són els connectats a través del camí més curt a través de les ramificacions. S'observa, per exemple, que els set primers episodis començant per dalt estan

molt pròxims (distància 1) i formen un conglomerat. En canvi, el darrer episodi 300590 està molt allunyat de la resta, a una distància de 25 unitats.

El dendrograma que ha sorgit de les nostres dades no es presta a interpretacions massa interessants, ja que no s'han obtingut associacions de conglomerats gaire ben definides (hagués estat desitjable, per exemple, un parell o tres de conglomerats molt allunyats els uns dels altres i formats, cadascun d'ells, per episodis molt pròxims). No obstant això, i fent ús d'un xic d'imaginació, el dendrograma sembla format per dos grans conglomerats: el que aglutina els 14 primers episodis i el que reuneix els 4 restants.

Per bé que s'han computat correlacions entre les composicions iòniques dels episodis pertanyents a cada un d'aquests dos conglomerats, amb l'objectiu d'interpretar l'estructura obtinguda, els resultats no han estat satisfactoris. És per això que, inspirats amb el treball d'Ezcurra *et al.* (1988), s'ha intentat verificar si existia alguna relació entre l'estructura dels conglomerats i l'origen de la massa d'aire on s'havien produït els episodis de precipitació computat a l'apartat 4.4.5.

En aquest cas s'ha trobat que només les pluges de procedència atlàntica (assenyalades amb un asterisc a la figura 4.9) presenten una gran homogeneïtat, ja que gairebé totes es reuneixen dins del conglomerat format pels episodis més pròxims. En canvi, no es pot dir el mateix de la resta d'episodis amb orígens diferents i que es troben dispersos pel dendrograma. Del caràcter més homogeni (pel que fa a la composició iònica) de les pluges d'origen atlàntic se'n tornarà a parlar a l'apartat 4.4.5.

4.2.9 Característiques de la composició iònica mitjana de la pluja de Barcelona

Per últim, tenint present el que s'ha exposat fins ara respecte a la composició iònica mitjana de la pluja analitzada, i suposant que les dades recollides durant els 18 mesos que durà la campanya de mostreig són prou representatives, s'ha procedit a resumir en quatre punts bàsics les característiques de la composició iònica de les precipitacions enregistrades a Barcelona:

1) El pH mitjà les pluges de Barcelona és de 5,1: àcid però gens preocupant.

2) L'acidesa de la pluja recollida a Barcelona està fortament lligada a la presència molt abundant de nitrats, la qual cosa posa de manifest la influència del trànsit rodat en la contaminació àcida de la ciutat.

3) L'aerosol sub-nuvolós, de naturalesa eminentment alcalina, deu ser decisiu en la neutralització de l'acidesa aportada per l'àcid nítric.

4) La influència marítima en les pluges de Barcelona es posa de manifest per la presència molt abundant d'ions d'origen marítim, capaços d'emascarar les contribucions antropogèniques en la composició de les precipitacions.

4.3 INTERPRETACIÓ DE LES DADES DEL MOSTREIG SEQÜENCIAL

La discussió de l'apartat anterior, basada en l'anàlisi de les concentracions iòniques mitjanes dels diferents episodis considerats, ha servit per a caracteritzar les pluges de Barcelona pel que fa al seu contingut en substàncies solubles. En aquest apartat, en canvi, s'explotaran les dades del mostreig seqüencial de la precipitació per a obtenir una imatge qualitativa dels mecanismes responsables del rentat humit de l'atmosfera.

4.3.1 Evolució del pH per a cada un dels episodis

A les figures 4.10 - 4.52 es pot veure l'evolució del pH per als 43 episodis de precipitació analitzats en el present treball. En ordenades s'hi ha representat el pH i, en abscisses, la quantitat total de pluja recollida. La línia contínua dibuixada a cada gràfica representa la tendència del pH per a cada un dels episodis. Des del primer moment ens va sorprendre el fet que, molt sovint, el pH experimentés una disminució en el transcurs dels xàfec, és a dir, que l'acidesa de la pluja augmentés. Així, a partir de les nostres dades, aquesta tendència és ben manifesta en un 72% dels episodis analitzats, mentre que en la resta, o bé és poc definida, o bé és clarament oposada, és a dir, que l'acidesa disminueix durant els xàfec (això últim només és aparent en un 7% dels casos).

A la figura 4.53 s'ha representat l'evolució mitjana del pH per als 5 primers mm de precipitació. S'ha escollit aquest interval perquè la manca de

Evolució mitjana del pH (5 primers mm)

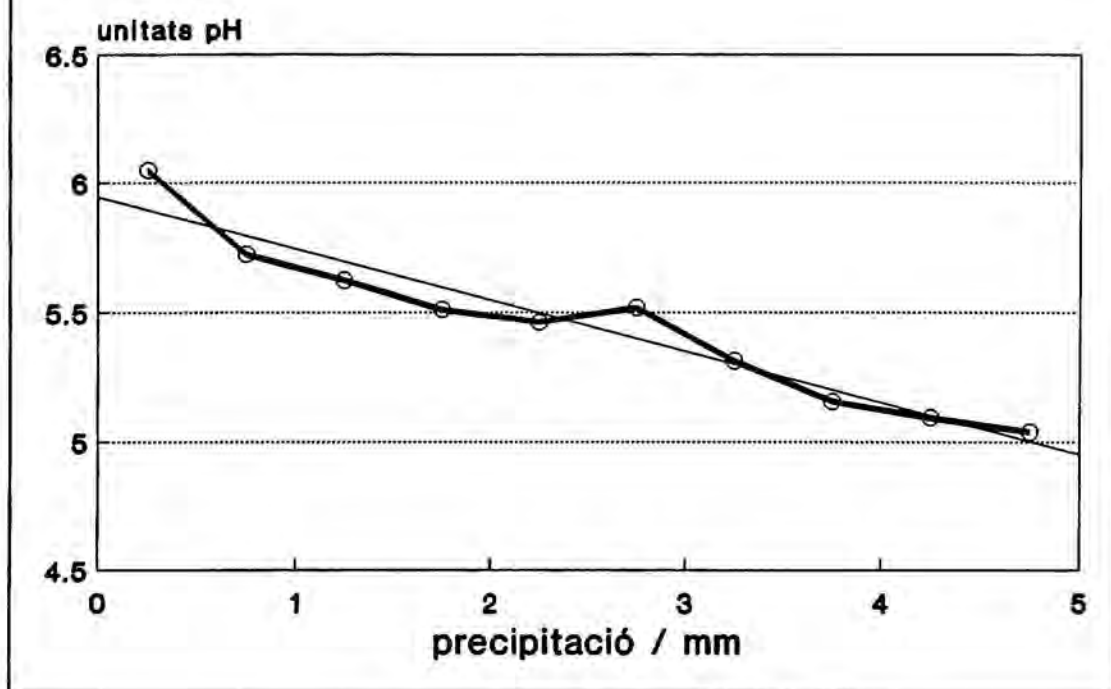
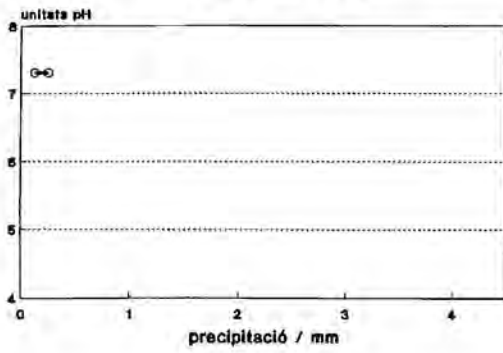


Figura 4.53

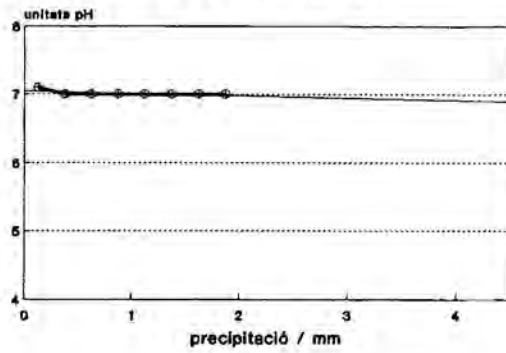
dades per a diversos episodis per damunt dels 5 mm, i el caràcter logarítmic del pH, produïen un comportament anòmal a partir d'aquesta quantitat de precipitació. És interessant constatar, d'acord amb la figura, que amb tan sols 5 mm de precipitació, l'acidesa de la pluja esdevé, per terme mig, 10 vegades més gran.

Aquesta aparent paradoxa (acidesa creixent), que sorgeix de l'associació mental del significat ordinari del verb "rentar" amb el seu significat en el marc del present treball, s'explica admetent una imatge força simple per al rentat de l'atmosfera de Barcelona, avalada per diversos autors que també han detectat aquesta tendència en altres llocs. Entre la llista de treballs que reporten acideses creixents hi figuren els següents: Ames *et al.* (1987) al Regne Unit, Colin *et al.*

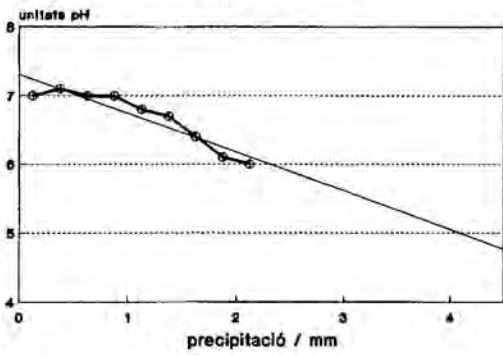
31 MAI 1989



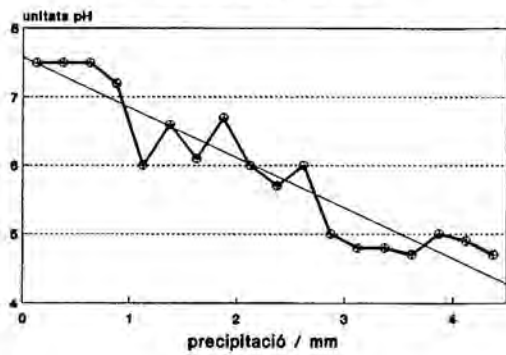
01 JUN 1989



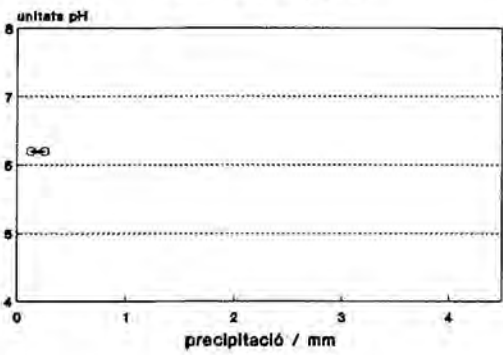
01 JUN 1989*



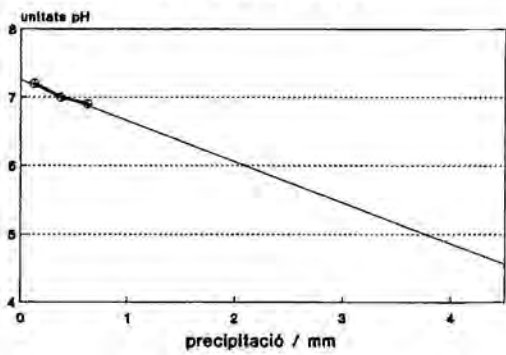
03 JUN 1989



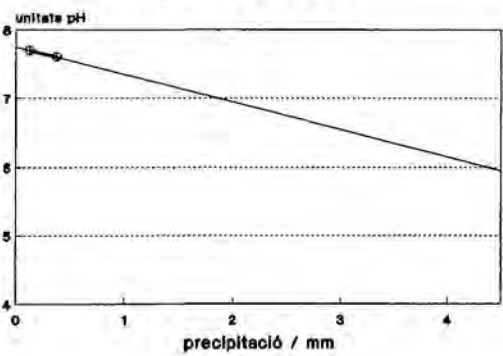
08 JUN 1989



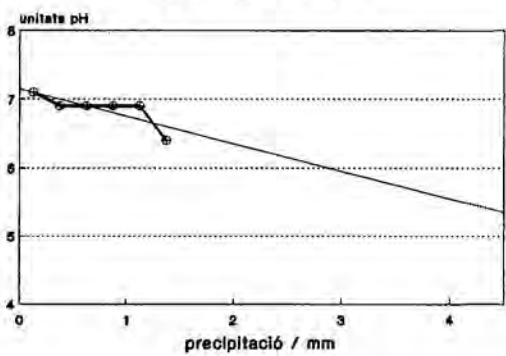
28 JUN 1989



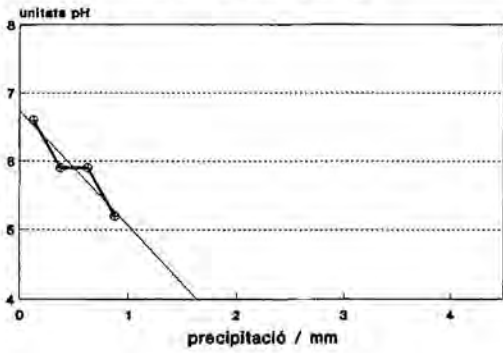
02 JUL 1989



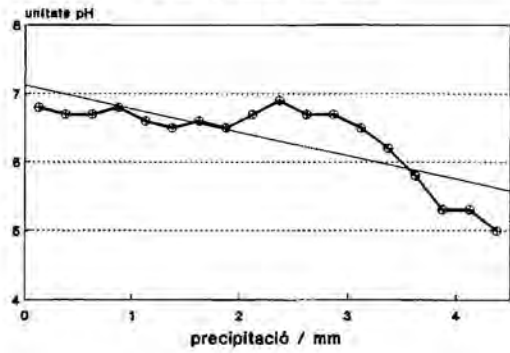
05 JUL 1989



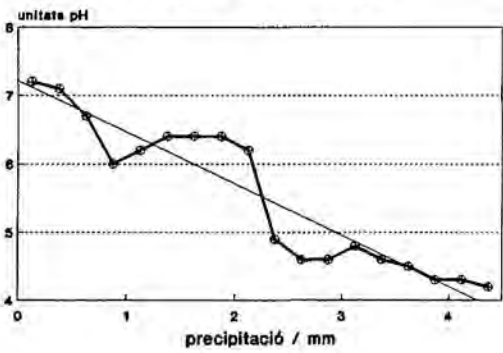
21 AGO 1989



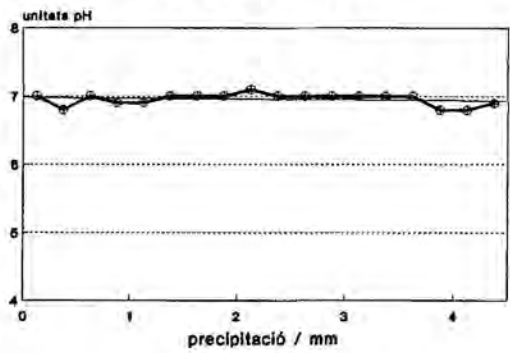
25 AGO 1989



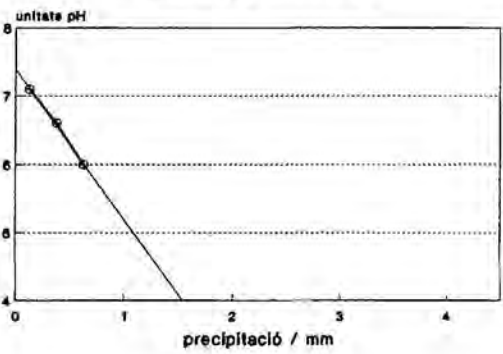
30 AGO 1989



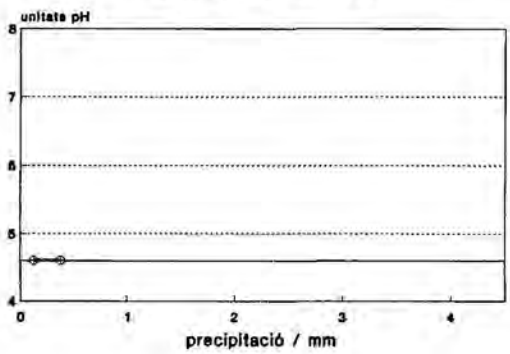
03 SET 1989



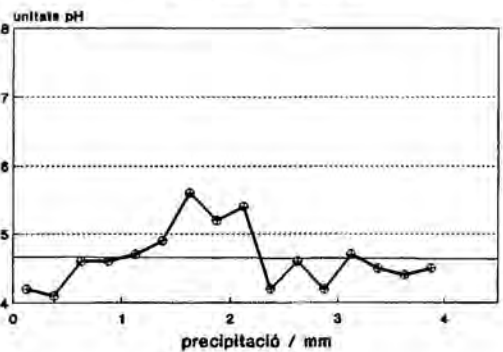
05 SET 1989



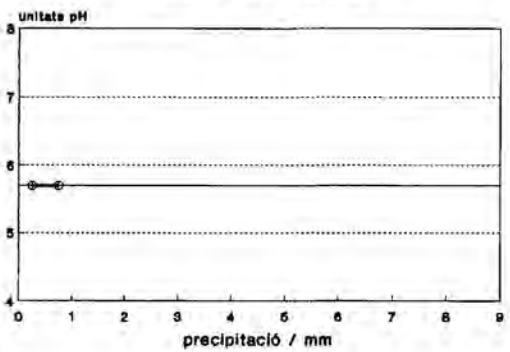
08 SET 1989



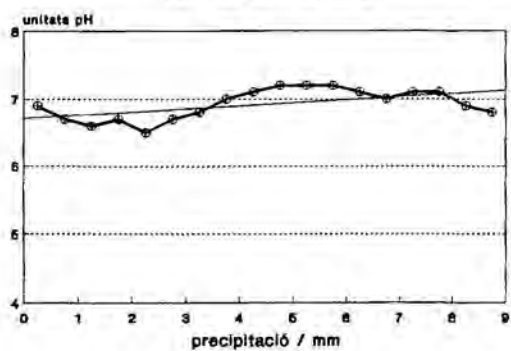
10 SET 1989



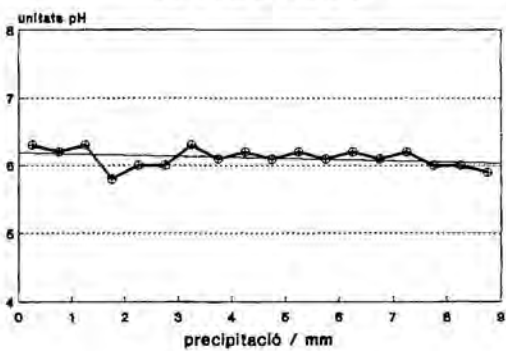
22 SET 1989



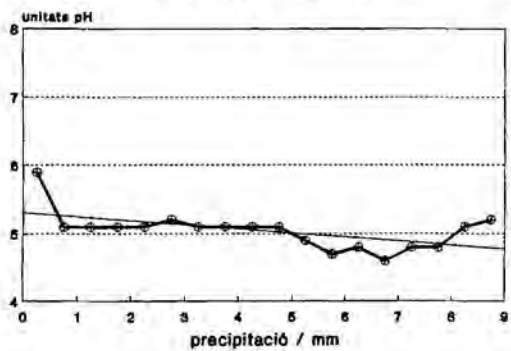
16 NOV 1989



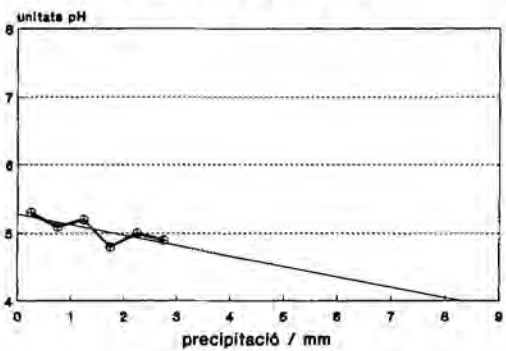
18 NOV 1989



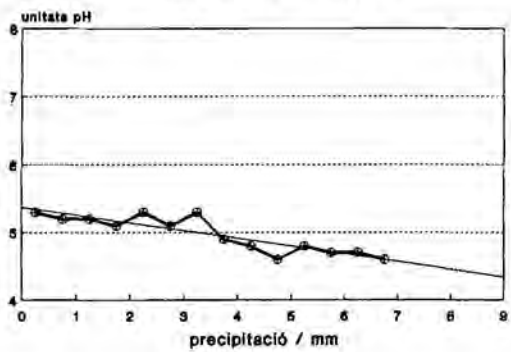
21 NOV 1989



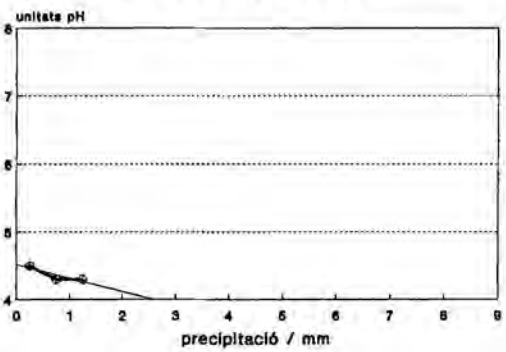
26 NOV 1989



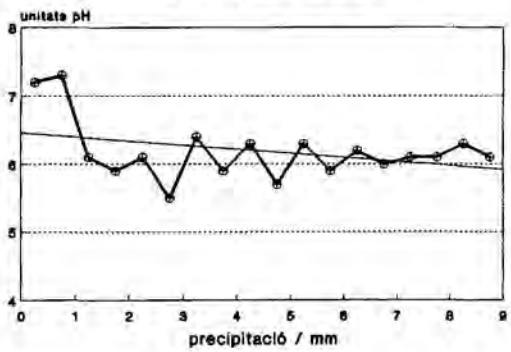
30 NOV 1989



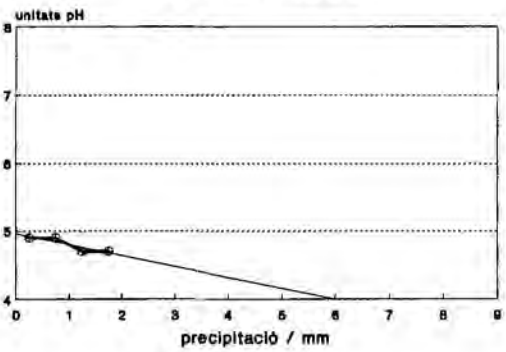
07 DES 1989



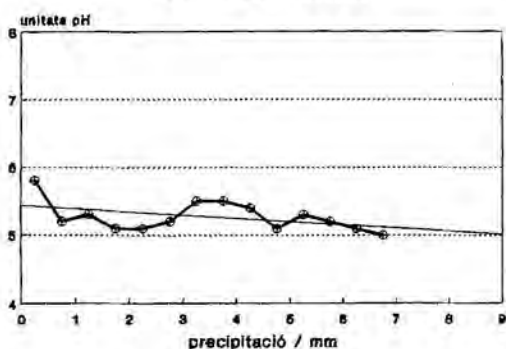
27 DES 1989



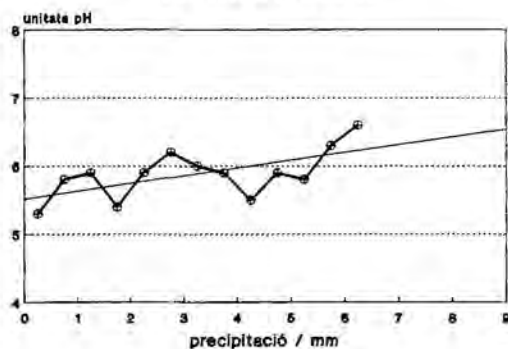
03 GEN 1990



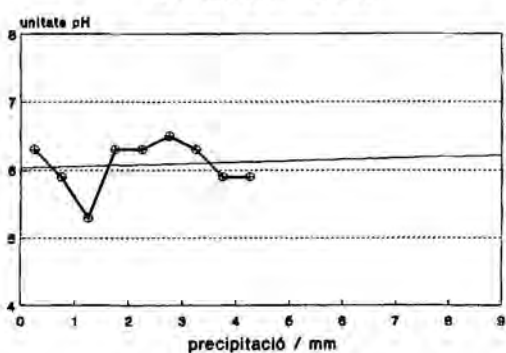
01 FEB 1990



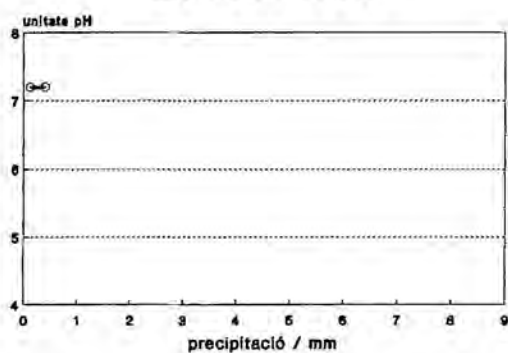
02 MAR 1990



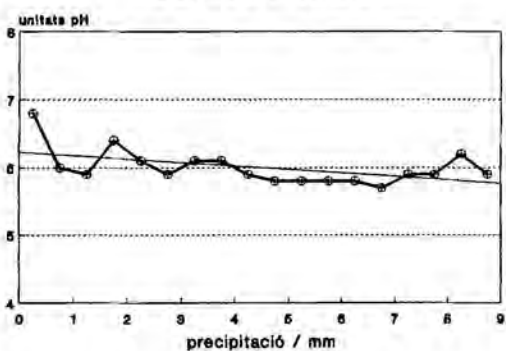
14 MAR 1990



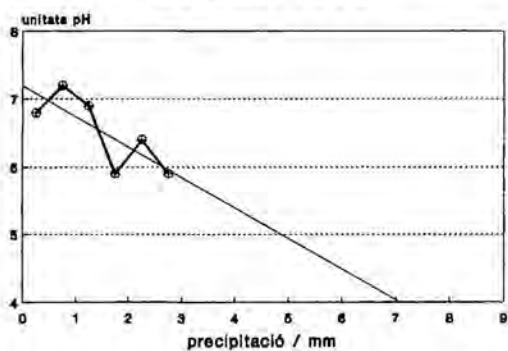
25 MAR 1990



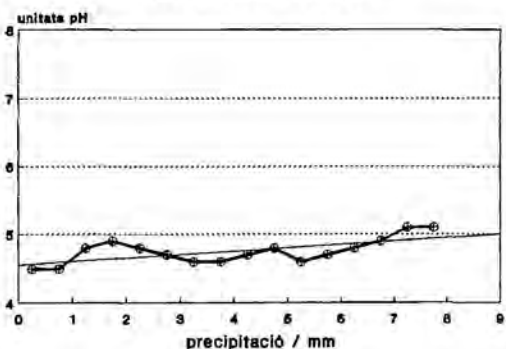
02 ABR 1990



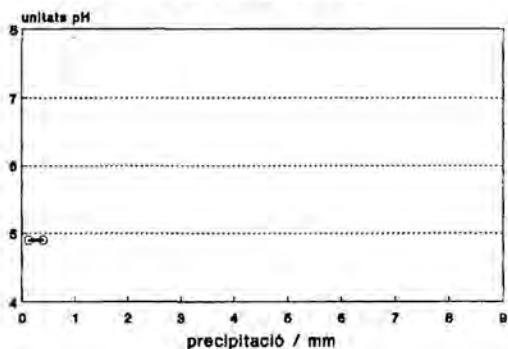
09 ABR 1990



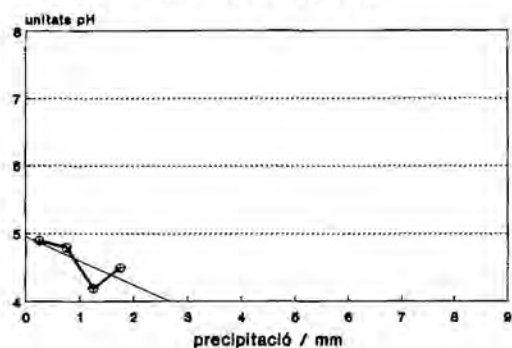
22 MAI 1990



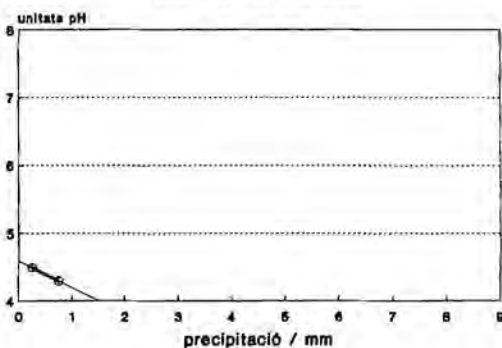
23 MAI 1990



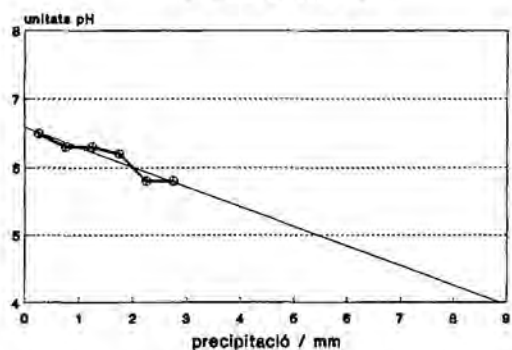
27 MAI 1990



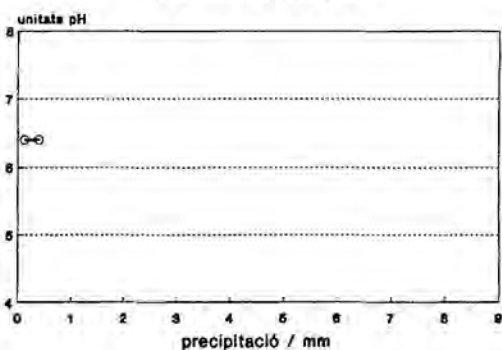
30 MAI 1990



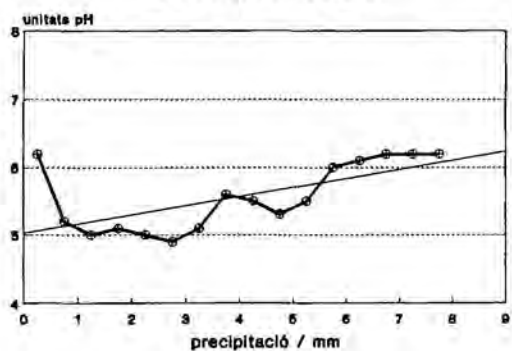
12 JUN 1990



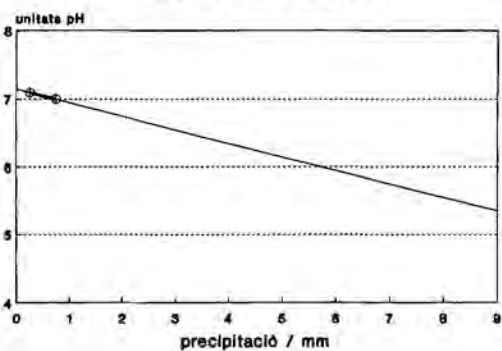
16 JUN 1990



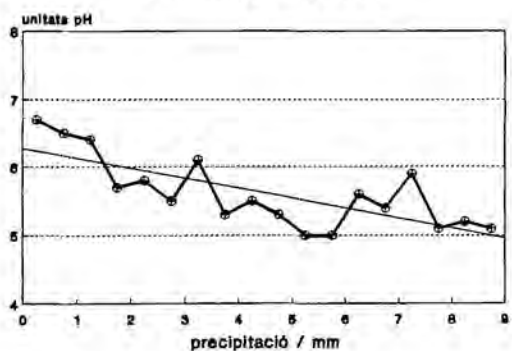
30 AGO 1990



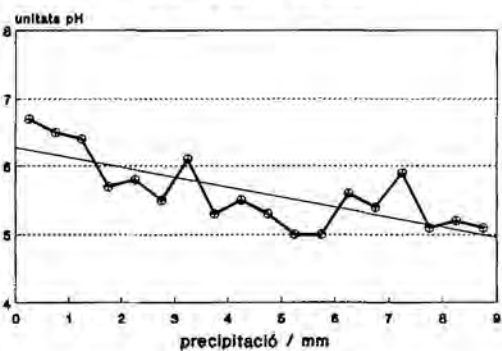
30 SET 1990



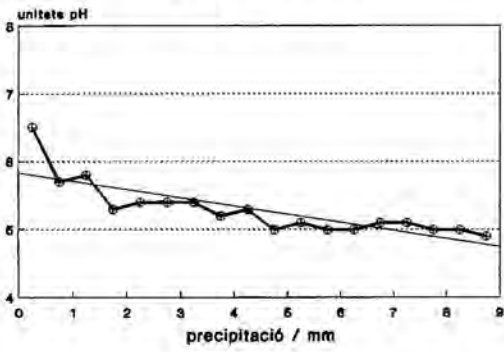
07 OCT 1990



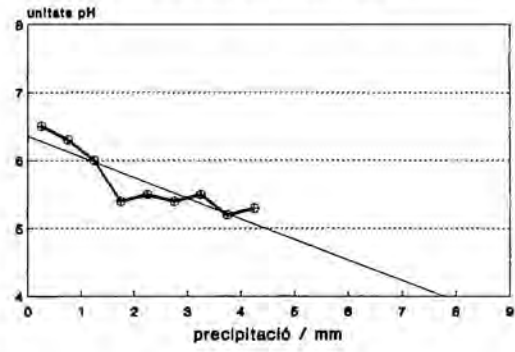
07 OCT 1990



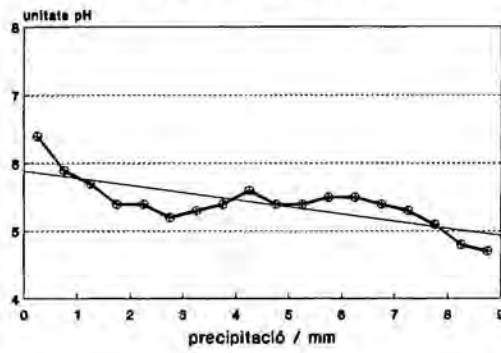
15 OCT 1990



17 OCT 1990



09 NOV 1990



Figures 4.10 a 4.52. Evolució de l'acidesa de la pluja durant els xàfecs.

(1987) al NE de França, Seymour i Stout (1983) a Minnesota (EEUU). En canvi, en altres treballs s'exhibeixen tendències oposades a les detectades en el nostre: Chapman *et al.* (1987), a l'estat de Washington (EEUU), Johnsson i Reddy (1990), a Colorado (EEUU), Kins (1982), a Alemanya, Kronmiller *et al.* (1990), a Carolina del Nord (EEUU), Pellett *et al.* (1984), a Virgínia (EEUU).

La imatge al.ludida més amunt, que permet explicar l'acidesa creixent de la pluja en el transcurs dels xàfeces, es troba bastant ben descrita i justificada en el treball de Seymour i Stout (1983), i és perfectament aplicable a les nostres dades. Aquests autors consideren que les pluges són originàriament àcides, degut a la importància de les reaccions acidificadores que tenen lloc a l'interior dels núvols (apartat 2.2). Si les gotes de precipitació que abandonen els núvols assolissin el terra sense interaccionar amb l'aerosol i els gasos de la capa sub-nuvolosa, la pluja recollida manifestaria l'acidesa adquirida dins dels núvols. Però si la capa sub-nuvolosa és de naturalesa alcalina -com passa a Barcelona- les gotes àcides poden ser parcialment o totalment neutralitzades durant el seu recorregut fins el terra.

A les regions mediterrànies, com a Barcelona, és habitual trobar gran quantitat de partícules de pols en suspensió procedents de l'erosió dels sòls calcaris (Casado *et al.*, 1989; Dikaikos *et al.*, 1990; Pio *et al.*, 1991). Aquest tipus de partícules, formades majoritàriament per CaCO_3 , són força grans ($r > 2 \mu\text{m}$), de manera que estan sotmeses a processos intensos de sedimentació gravitatòria que les confinen a les regions més properes al terra. Durant les primeres etapes de la precipitació moltes d'aquestes partícules són incorporades

a les gotes de pluja per mecanismes de col·lisió inercial, accentuats per la grandària dels coeficients de rentat inercial per a les partícules de radis grans, tal com s'ha apuntat a l'apartat 2.1.4. La seva part soluble es dissol en les gotes i contribueix a la neutralització de la seva acidesa pel desplaçament de l'equilibri àcid carbònic-carbonat cap a l'esquerra.

A mesura que transcorre la precipitació, i l'aerosol sub-nivolós s'exhau-

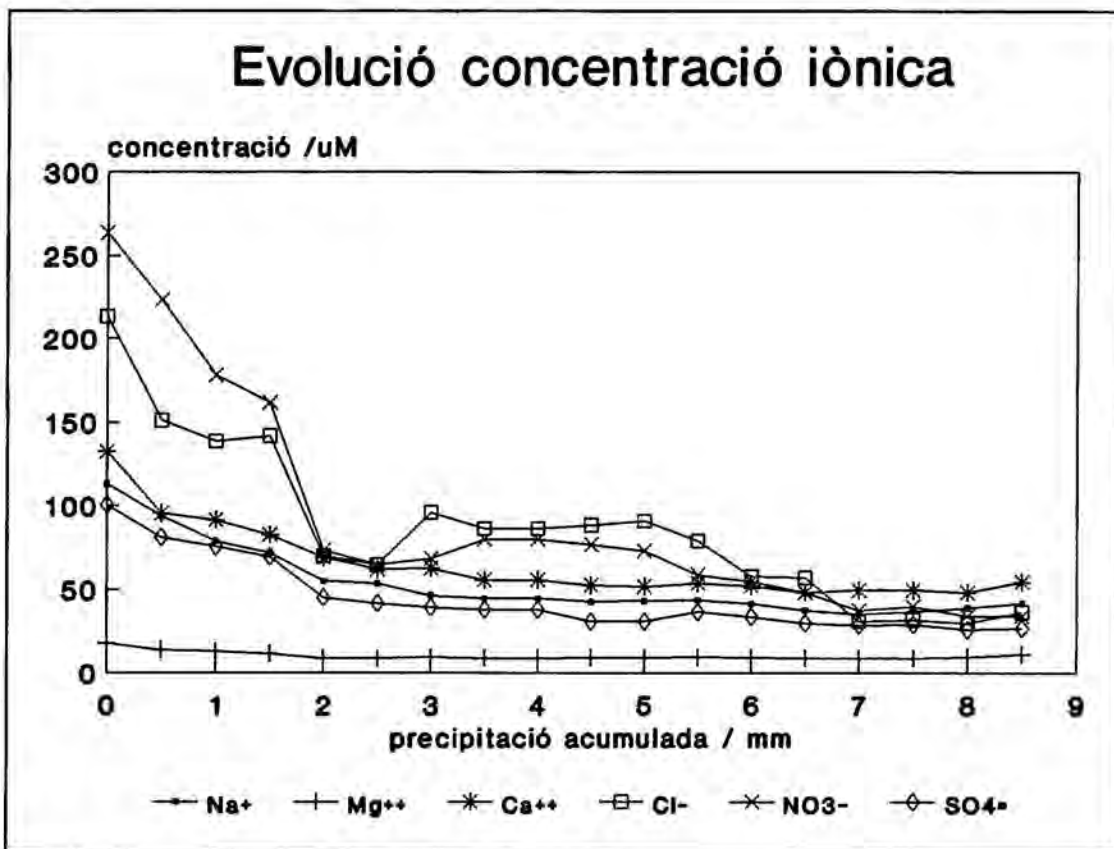


Figura 4.54

reix (rentat de la capa sub-nivolosa), la pluja recollida en superfície reflecteix l'acidesa adquirida dins dels núvols. Com es veurà a l'apartat 4.3.3, calen pluges molt abundoses per a detectar una disminució substancial dels precursors àcids que actuen al nivell dels núvols (el rentat dins dels núvols). És interessant

mencionar en aquest punt que aquesta imatge està en consonància amb les idees apuntades per alguns dels primers investigadors en aquesta àrea, com Raynor i McNail (1979), que afirmaven que els materials incorporats durant la formació dels núvols haurien de trobar-se en una concentració més o menys uniforme al llarg d'un episodi, mentre que els eliminats sota el núvol (presumiblement de mida gran) haurien de detectar-se a les primeres mostres.

4.3.2 Evolució de la concentració dels ions majoritaris

Com que la sèrie de dades sobre el pH de la precipitació era la més completa i, sens dubte, la més fiable (aquesta magnitud era mesurada directament per l'autor immediatament després del episodi de pluja), s'ha dedicat l'apartat precedent a discutir a fons el seu comportament al llarg dels xàfec.

En el present apartat es discutirà el comportament temporal de la resta d'ions analitzats. A la figura 4.54 s'han representat les evolucions de les concentracions dels ions sodi, magnesi, calci, clor, nitrat i sulfat, calculades promitjant i ponderant pel volum les concentracions de les diverses mostres analitzades. En aquest cas s'ha representat l'evolució sencera corresponent a les 18 mostres que, com a molt, podien ser recollides amb el nostre pluviòmetre. Tal com calia esperar, tenint en compte que el rentat sota el núvol es caracteritza per una disminució exponencial de la concentració de contaminants (Colin *et al.*, 1987), s'observa un decreixement espectacular de gairebé tots els ions en els primers instants de la precipitació, de manera que, a partir d'uns 2 mm, la

Evolució concentració iònica (pH decreixent)

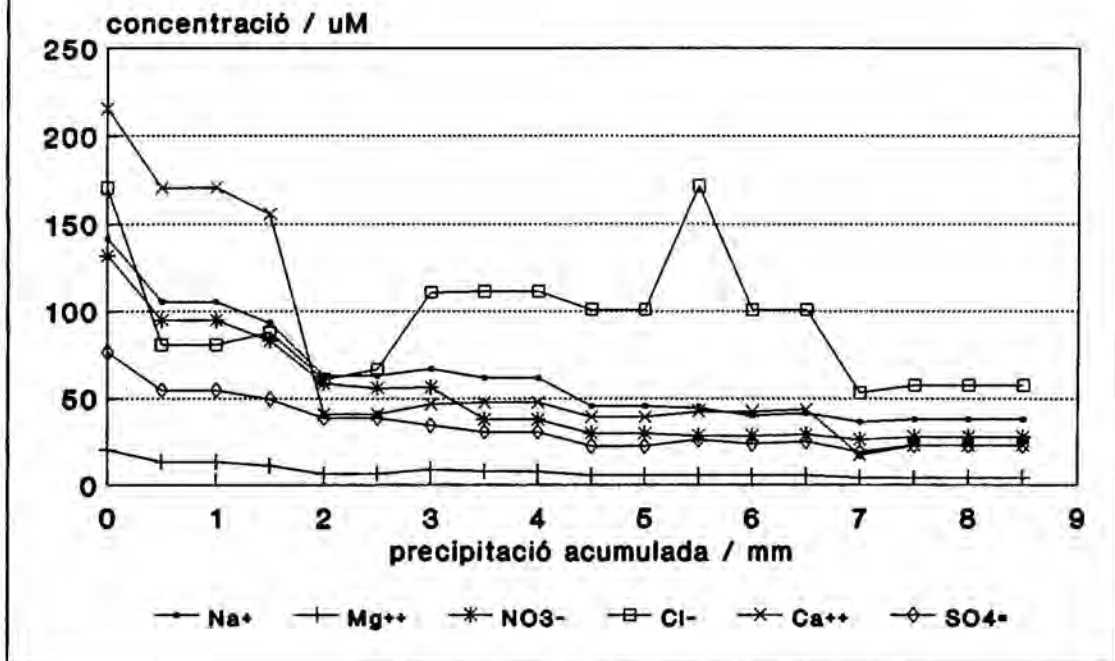


Figura 4.55

seva concentració roman aproximadament constant.

A les figures 4.55 i 4.56 s'ha representat la mateixa evolució però distingint entre els episodis per als quals la tendència del pH era positiva (acidesa creixent) i els de tendència negativa, respectivament. En aquest cas és interessant constatar la notable disminució de la concentració de calci durant els episodis amb acidesa creixent, en perfecta consonància amb el que s'ha avançat a l'apartat anterior sobre el paper de les partícules que contenen calci en la neutralització de l'aigua de pluja, especialment durant els primers instants de la història dels xàfecs.

Evolució concentració iònica (pH creixent)

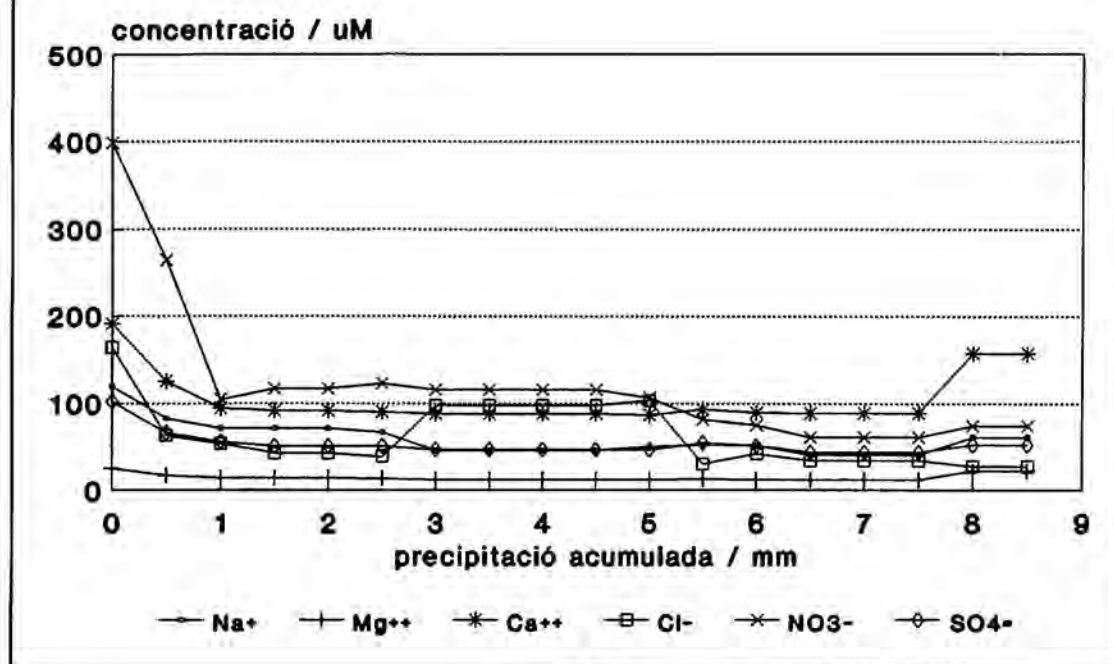


Figura 4.56.

4.3.3 Resultats del pluviòmetre de registre continu de pH

A partir del seguiment del pH de la precipitació mitjançant el senzill instrument descrit a l'apartat 3.3, és possible observar el comportament de l'acidesa de la pluja més enllà dels 9 mm de precipitació i obtenir una imatge aproximada dels mecanismes d'acidificació.

La sortida processada d'aquest aparell, que permet determinar l'estructura fina del comportament del pH de la precipitació durant els xàfecs, es mostra a la figura 4.57, on s'ha representat l'evolució amb el temps del pH de la precipitació esdevinguda a Barcelona els dies 8 i 9 de maig del 1991. Com es veurà tot seguit, aquest episodi fou molt especial i il·lustra magníficament les

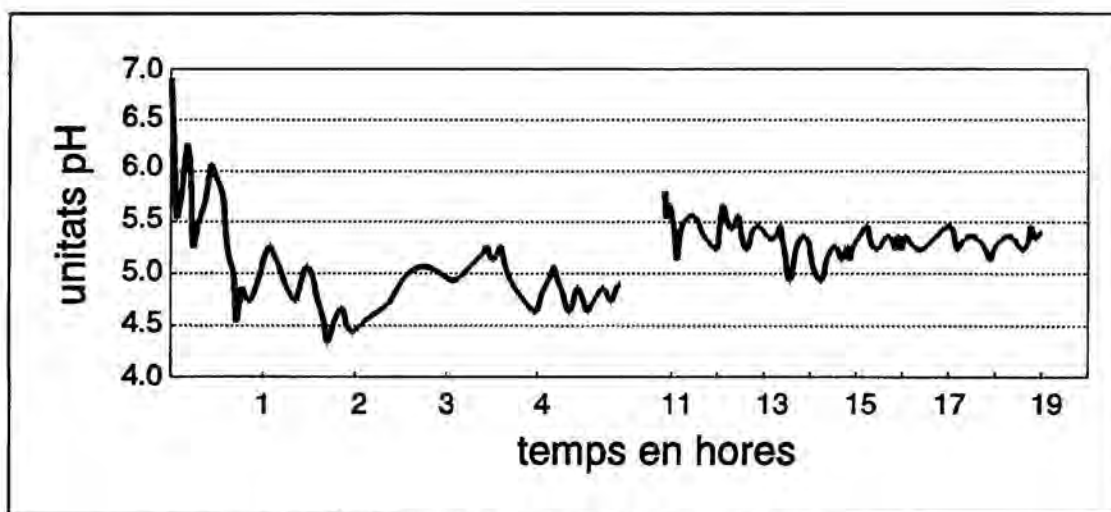


Figura 4.57. Evolució del pH durant el xàfec del 8-9 de maig del 1991.

etapes finals del rentat de l'atmosfera per la precipitació.

L'episodi sencer representat en part a la figura 4.57 correspon a una situació de llevant a Barcelona, va durar quasi 19 hores (des de les 11:12 UTC fins a les 06:10 UTC del dia següent), la quantitat total de pluja recollida fou de 115,4 mm, i la màxima intensitat enregistrada amb un pluviòmetre de balancí fou de 27,3 mm/h a les 13:12 UTC. L'evolució del pH ha estat suavitzada i només es mostra per als dos períodes més llargs amb intensitats superiors als $2 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ (per a intensitats més dèbils, una part de les partícules parcialment insolubles arrossegades per les gotes de pluja es dipositen a la part inferior del sífó distorsionant les mesures de pH).

Els trets més remarcables de l'evolució representada són: a) les fluctuacions constants del pH, palesant la complexitat dels mecanismes d'acidificació; b) una espectacular disminució del pH des de 6,8 fins a 4,3 durant les primeres dues hores de precipitació, *i. e.* un clar augment de l'acidesa al començament del xàfec; c) una tendència cap a pH compresos entre 5,0 i 5,5 després d'haver-se

recollit una quantitat important de precipitació (el pH sembla tendir cap a 5,6, la qual cosa correspondria a una atmosfera neta amb 355 ppm de CO₂).

D'acord amb el que s'ha comentat a l'apartat 4.3.1, els punts a) i b) no aporten nova informació sobre les peculiaritats del rentat atmosfèric per la precipitació. En canvi, la tendència descrita en el punt c) és un nou aspecte que no havia estat observat amb el pluviòmetre de presa seqüencial, donada la limitació en el nombre de mostres capaç de recollir. Aquest comportament reflecteix d'alguna manera l'exhauriment dels precursors àcids, especialment el NO_x a l'àrea de Barcelona (apartat 4.2.3), que són oxidats dins dels núvols i posteriorment eliminats durant la precipitació.

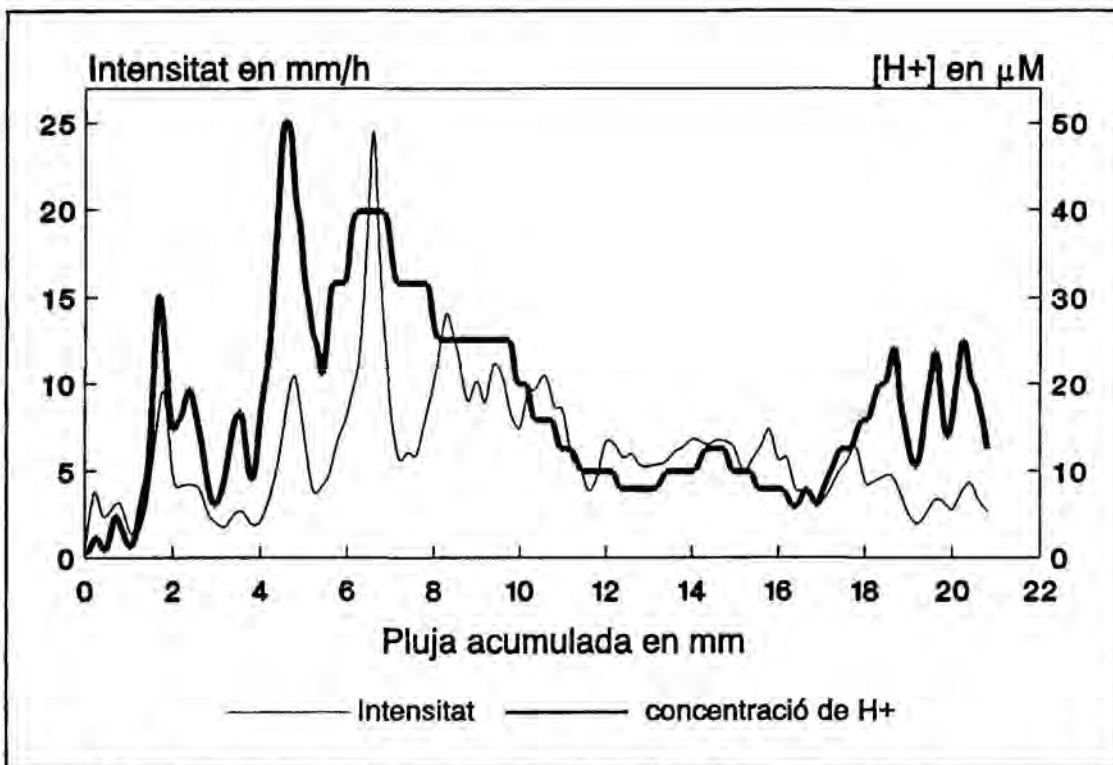


Figura 4.58. Evolució de la intensitat i l'acidesa de la pluja el 8 de maig del 1991.

A la figura 4.58 s'han representat la intensitat de la pluja i la concentració d'hidrogenions, calculada a partir del pH, en funció de la pluja recollida per als

primers 21 mm de precipitació durant el xàfec del 8 de maig del 1991. La relació entre la intensitat i la concentració de les espècies dissoltes en l'aigua de pluja va ser *grosso modo* determinada per Makhon'ko (1967). Si es considera un núvol homogeni en el qual tant les gotetes com les partícules són monodisperses, el balanç d'aigua és estacionari, I és la intensitat de la pluja i t és el temps, aleshores It seria la quantitat d'aigua eliminada constantment del núvol durant la precipitació. Denotant per C_t la concentració de contaminants en el núvol, i per N_0 i V_0 la concentració i el volum mig de les gotetes, respectivament, la quantitat de contaminant donada per $N_0V_0 dC_t$ serà extreta de cada unitat de volum nuvolós en un interval de temps dt . D'altra banda, és evident que aquesta quantitat de contaminant pot ser expressada com el producte de la quantitat d'aigua eliminada d'aquest volum $I \cdot dt/H_0$ ($H_0 =$ gruix del núvol) i el valor instantani de la concentració de contaminants C_t . Igualant les expressions anteriors i integrant s'obté

$$C_1 = C_0 \exp\left(-\frac{It}{H_0 V_0 N_0}\right) \quad [4.13]$$

essent C_0 la concentració de contaminants en l'aigua de pluja immediatament abans de l'inici de la precipitació. Així doncs, l'efecte de dilució de les partícules hauria de conduir a un decreixement exponencial de la concentració de contaminants.

Sorprenentment, tal com s'aprecia a la gràfica 4.58, els pics d'acidesa (altes concentracions d'hidrogenions) es corresponen força bé amb els pics

d'intensitat, posant de manifest que els efectes de dilució no s'apliquen a les espècies àcides. Com que segons les hipòtesis utilitzades per a obtenir l'equació 4.13 aquest efecte involucra les substàncies que no experimenten transformacions durant la incorporació en els hidrometeors, tot sembla indicar que, també a Barcelona, els mecanismes d'acidificació més importants deuen tenir lloc mitjançant l'absorció de precursors àcids i la seva posterior oxidació a l'interior de les gotetes. Aleshores l'efecte de dilució només és manifest durant el rentat mecànic sota el núvol de manera que, per a grans intensitats, la disponibilitat d'aerosol alcalí subnuvolós disminueix, i la pluja recollida en superfície exhibeix l'acidesa adquirida dins dels núvols.

Aquest comportament especial dels hidrogenions és contradictori amb l'observat per altres autors, com ara Gatz i Dingle (1971), Pellett *et al.* (1984) Warneck (1987) i Jaffrezo i Colin (1987), que detecten una disminució en la concentració d'espècies amb els pics d'intensitats. Únicament Seymour i Stout (1983), a l'oest de Michigan (EEUU), detecten un comportament anòmal pels ions $[H^+]$ idèntic al detectat en el present treball, i que ha estat justificat en el paràgraf precedent.

Per últim esmentarem una altra propietat interessant de l'episodi de precipitació "modèlic" descrit en el present apartat. S'ha vist a 4.2.2 que la distribució mitjana de la concentració d'hidrogenions de la precipitació recollida a Barcelona no mostrava un comportament logarítmico-normal, com és habitual en d'altres distribucions de contaminants. Per a l'episodi del 8 al 9 de maig del 1991, en canvi, i tal com es pot veure a la figura 4.59 que resulta de represen-

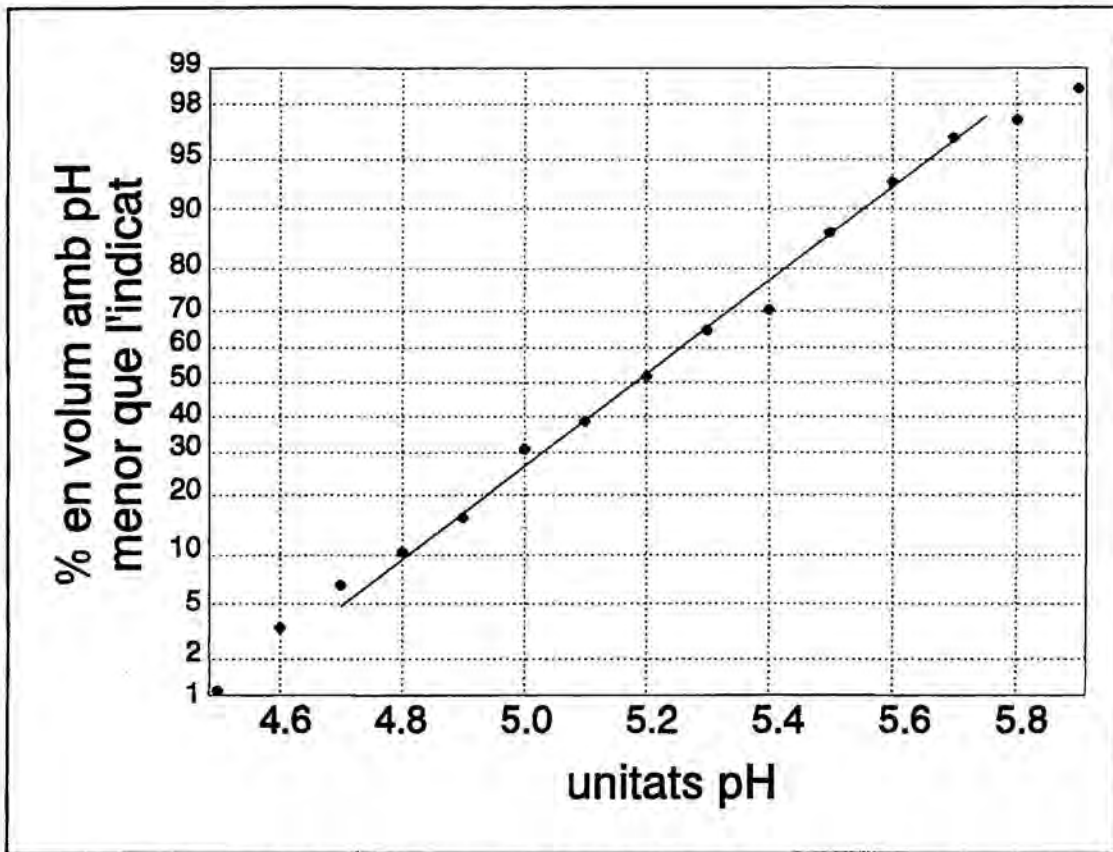


Figura 4.59. Distribució del pH de mostres de pluja de 0,2 mm corresponents a l'episodi del 8-9 de maig del 1992.

tar sobre paper probabilístic el pH corresponent a mostres de 0,2 mm de precipitació (computat a partir de les dades d'intensitat), el pH es distribueix normalment i, per tant, $[H^+]$ és log-normal.

4.3.4 Trets fonamentals del rentat de l'atmosfera per la precipitació

Després de l'anàlisi de l'evolució de la composició iònica de la pluja en els transcurso dels xàfecs, i admetent que les dades experimentals obtingudes són prou representatives, es procedeix a continuació a resumir les característiques més destacades del rentat de l'atmosfera per la precipitació.

1) Existeix una gran variabilitat en la composició iònica de la pluja entre episodis diferents i entre mostres corresponents a un mateix episodi, la qual cosa suggereix una gran complexitat en els mecanismes que incorporen substàncies traça en l'aigua de pluja.

2) El rentat de l'atmosfera per la precipitació es realitza en dues etapes, que es posen molt bé de manifest en les evolucions experimentals obtingudes: el rentat sota el núvol, molt actiu, que es detecta a l'inici dels xàfecs, i el rentat sota el núvol, gairebé constant al llarg dels episodis, que palesa l'aparició d'un règim estacionari entre les espècies que s'incorporen en la precipitació i les que són arrossegades fins a terra.

3) Per terme mig, el pH disminueix al llarg dels episodis, *i. e.*, la pluja s'acidifica. Aquest propietat, junt amb l'observada capacitat neutralitzadora de l'aerosol sub-nuvolós, referma els models teòrics actuals i les observacions experimentals realitzades per diversos autors que afirmen que els principals mecanismes d'acidificació tenen lloc dins dels núvols, especialment en la mateixa fase aquosa.

4.4 ANÀLISI DE LES RETROTRAJECTÒRIES DE LES MASSES D'AIRE

Un aspecte important que cal tenir en compte a l'hora d'interpretar els nivells de concentració de contaminants en un determinat punt d'observació, és el de les condicions meteorològiques que regnaven en el moment d'efectuar la mesura. A més de les variables locals, com ara la velocitat i la direcció del vent, la temperatura, la humitat, etc., cal considerar-ne d'altres de caràcter sinòptic que poden aportar informació sobre l'origen dels contaminants. Ens referirem en aquest capítol a les retrotrajectòries de les masses d'aire.

Ens proposem esbrinar si la presència de certes substàncies dissoltes en l'aigua de pluja està lligada al transport de precursors des de diverses regions font o si, per contra, és deguda a influències purament locals. Per a respondre a aquesta qüestió és necessari conèixer la procedència de les masses d'aire on es produeixen les precipitacions. Els criteris de classificació de les masses d'aire basats en la direcció del vent en un punt únic d'observació són molt imperfectes (Sperber, 1987), de manera que vàrem decidir classificar-les d'acord amb la trajectòria que havien seguit abans d'assolir el punt d'observació, és a dir, la *retrotrajectòria*.

4.4.1 Aproximació al càlcul de retrotrajectòries

L'esquema d'aquest procés de càlcul és ben simple, ja que es tracta de

determinar les retrotrajectòries a partir d'equacions cinemàtiques elementals suposant que l'acceleració de les masses d'aire roman constant durant breus intervals de temps Δt .

Per a il·lustrar la mecànica del procés es considera el sistema de referència cartesià representat a la figura 4.60, on el vector \vec{r}_0 indica el punt d'arribada d'una partícula d'aire de la qual pretenem determinar-ne la retrotrajectòria, i el vector \vec{v}_0 és el vent en aquest punt a l'instant t . Si durant l'instant precedent Δt la partícula s'ha-

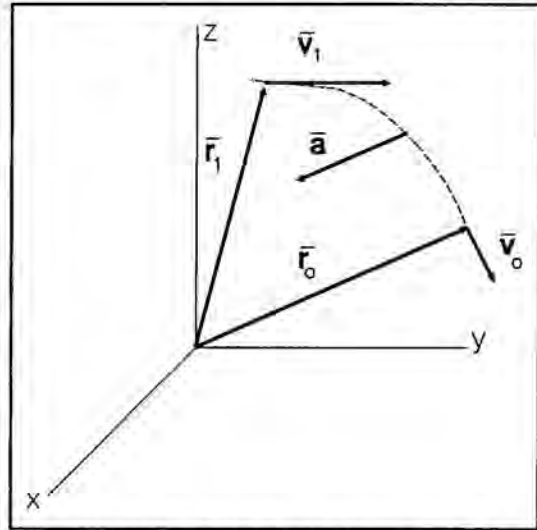


Figura 4.60. Trajectòria 3D d'una partícula.

gués mogut a velocitat constant \vec{v}_0 , la posició de partida hauria estat

$$\vec{r}'_1 = \vec{r}_0 - \vec{v}_0 \cdot \Delta t \quad [4.14]$$

Tanmateix, com que és molt probable que el vent que estava bufant al punt \vec{r}'_1 i a l'instant $t - \Delta t$ no era \vec{v}_0 sinó \vec{v}'_1 , es reinicia novament el procés suposant que la partícula es mou amb un vent mig donat per

$$\frac{\vec{v}_0 + \vec{v}'_1}{2} \quad [4.15]$$

i, per tant,

$$\vec{r}''_1 = \vec{r}_0 - \frac{\vec{v}_0 + \vec{v}'_1}{2} \cdot \Delta t \quad [4.16]$$

Segurament que en aquest presumpte punt de partida la velocitat tampoc era \vec{v}_1' sinó \vec{v}_1'' , de manera que es torna a repetir el càlcul per a una nova velocitat

$$\frac{\vec{v}_0 + \vec{v}_1''}{2} \quad [4.17]$$

obtenint-se el nou origen

$$\vec{r}_1''' = \vec{r}_0 - \frac{\vec{v}_0 + \vec{v}_1''}{2} \cdot \Delta t \quad [4.18]$$

Aquest procés iteratiu es repeteix fins que $|\vec{r}_j^{n'} - \vec{r}_j^{(n-1)'}$ sigui menor que un valor prefixat i, aleshores, prenent el punt $\vec{r}_1 = \vec{r}_1^{n'}$ com a nou punt d'arribada es busquen $\vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots$ corresponents als instants de temps $t-2\Delta t, t-3\Delta t, t-4\Delta t, \dots$ respectivament.

El mètode suara descrit equival a cercar, per a cada interval de temps Δt , un punt \vec{r}_i que pugui servir de partida per a una partícula d'aire que hagi d'abastar el punt \vec{r}_{i-1} amb una acceleració constant donada per

$$\vec{a} = \frac{\vec{v}_{i-1} - \vec{v}_i}{\Delta t} \quad [4.19]$$

En efecte, si $\vec{a} = \text{constant}$,

$$\vec{a} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \quad i \quad \vec{r}_{i-1} = \vec{r}_i + \vec{v}_i \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a} \Delta t^2 \quad [4.20]$$

Utilitzant [4.19],

$$\vec{r}_{i-1} = \vec{r}_i + \vec{v}_i \Delta t + \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{v}_{i-1} - \vec{v}_i}{\Delta t} \right) \Delta t^2 \quad [4.21]$$

Finalment,

$$\vec{r}_i = \vec{r}_{i-1} - \frac{\vec{v}_{i-1} + \vec{v}_i}{2} \Delta t \quad [4.22]$$

Que és una generalització de l'equació [4.16] que ens havia permès trobar \vec{r}_1 a partir de \vec{r}_0 .

4.4.2 Determinació del camp de vent

El procés descrit a l'apartat precedent pot portar-se a terme de forma automàtica mitjançant un ordinador sempre i quan es conegui el camp vectorial de vents en funció del temps $\vec{v}(\vec{r}, t)$. A escala sinòptica, les components horitzontals del vent es coneixen en un conjunt discret de punts geogràfics un parell de vegades al dia (a les 00 UTC i a les 12 UTC) i només en una sèrie molt limitada de nivells. Com que aquests nivells corresponen als anomenats *nivells tipus* (850 hPa, 700 hPa, 500 hPa, 300 hPa, ...), els mapes meteorològics habituals representen la topografia d'aquestes superfícies isobàriques i, únicament en els punts on s'han portat a terme els sondatges, els valors de les variables meteorològiques mesurades.

Aleshores el camp horitzontal de vent $\vec{v}_h(\vec{r}, t)$, per a un instant de temps

t en que les mesures sinòptiques són disponibles, és a dir, sobre un determinat mapa meteorològic, podria obtenir-se a partir d'interpolacions en l'espai, i així és com ho fan alguns autors (*e.g.* Peres, 1983). Tanmateix, atès que el vent és una variable meteorològica que presenta fluctuacions d'elevada freqüència, és força arriscat fer ús de les mesures instantànies del vent per a portar a terme el càlcul de retrotrajectòries.

En aquest treball ha semblat convenient utilitzar el vent geostrofic com a més representatiu del transport efectiu de contaminants a gran escala a través de l'atmosfera lliure. Sota la hipòtesi geostrofica, *i.e.*, equilibri entre les forces bàrica i de Coriolis, la component horitzontal del vent en un camp de geopotencial $\Phi(\vec{r})$ ve donada per

$$\vec{V}_H = -\frac{\vec{\nabla}\Phi}{f} \times \vec{k} \quad [4.23]$$

essent \vec{k} un vector unitari perpendicular a la superfície de la terra i dirigit cap amunt i f el paràmetre de Coriolis.

Cal advertir que, prop de la superfície, el fregament és responsable del desequilibri entre la força bàrica i la de Coriolis i de l'aparició d'un flux transisobàric. Si es designen per u i v les components horitzontals del vent \vec{v} , segons els eixos cartesianes x i y , respectivament, l'equació en diferències finites del moviment atmosfèric en un flux sense acceleració, però sotmès a fregament, són

$$\begin{aligned} u &= u_g + \frac{1}{f\rho} \frac{\Delta\tau_y}{\Delta z} \\ v &= v_g - \frac{1}{f\rho} \frac{\Delta\tau_x}{\Delta z} \end{aligned} \quad [4.24]$$

essent u_g i v_g les components geotròfiques del vent en les direccions x i y respectivament, z la coordenada vertical, f el paràmetre de coriolis i τ_x i τ_y els esforços friccional (Haltiner i Martin, 1957, pàg.220). En absència de fricció, l'angle Θ que forma el vent amb l'eix de les x és tal que

$$\tan\Theta = \frac{v}{u} = \frac{v_g}{u_g} \quad [4.25]$$

Si es té en compte el fregament, el vent experimenta un gir d'angle Θ' donat per

$$\tan(\Theta+\Theta') = \frac{v}{u} = \frac{v_g - \frac{1}{f\rho} \frac{\Delta\tau_x}{\Delta z}}{u_g + \frac{1}{f\rho} \frac{\Delta\tau_y}{\Delta z}} \quad [4.26]$$

Suposant que el fregament és proporcional al mòdul del vent,

$$\vec{\tau} = \rho C_f |\vec{V}| \vec{V} \quad [4.27]$$

on C_f és un coeficient de fricció i \vec{V} és el vector vent, i avaluant el quocient

$\Delta\tau/\Delta z$ entre la base ($z=0$) i el cim de l'estrat on el fregament és negligible ($z=z_c$) s'obté,

$$\frac{\Delta\tau}{\Delta z} = \frac{0-\tau_0}{z_c-0} = \frac{\tau_0}{z_c} = -\frac{\rho C_f |V_g| \vec{V}_g}{z_c} \quad [4.28]$$

on el subíndex 0 fa referència al nivell del terra. Amb aquesta aproximació, l'equació [4.26] esdevé

$$\tan(\Theta+\Theta') = \frac{\frac{v_g}{u_g} + a}{1 - a \frac{v_g}{u_g}} \quad [4.29]$$

essent

$$a = \frac{C_f |V_g|}{f z_c} \quad [4.30]$$

Com que

$$\tan(\Theta+\Theta') = \frac{\tan\Theta + \tan\Theta'}{1 - \tan\Theta' \tan\Theta} \quad [4.31]$$

la comparació entre [4.29] i [4.31] implica que $\tan\Theta' = a$.

D'acord amb [4.30], aquest "coeficient de gir" a és directament proporcional al coeficient de fricció C_f , a la cisalla del vent V_g/z_c , i inversament

proporcional al paràmetre de Coriolis f (sinus de la latitud).

Si el coeficient de gir s'introdueix a l'equació [4.24] utilitzant [4.28] i [4.30], s'obté

$$\begin{aligned} u &= u_g - av_g \\ v &= v_g + au_g \end{aligned} \quad [4.32]$$

A l'aplicar les expressions anteriors a les components (u_g, v_g) calculades a la superfície, el camp de vent (u, v) es modifica en el sentit que apareix un flux cap a fora de les regions d'alta pressió (divergència) i cap a dins de les de baixa (convergència). Per a una àrea relativament plana, amb $C_f=0,0015$, un vent de 10 m/s, $f=10^{-4} \text{ s}^{-1}$ i $z_c=500 \text{ m}$, el coeficient de gir resulta igual a 0,3, i el corresponent angle de gir $\theta'=17^\circ$. Com que la teoria de la capa espiral d'Ekman no permet angles $\theta' < 45^\circ$, el coeficient de gir a no pot ser mai superior a 1.

El coeficient de gir donat per expressió [4.30] es pot calcular per a tots els punts d'un mapa de superfície, sempre i quan es conegui C_f que és funció de les característiques del terreny. Aleshores, utilitzant [4.32], es pot determinar el camp modificat de vents pel nivell més baix de l'atmosfera.

Pel que fa a la component vertical del vent, només se'n fan mesures en estudis de meso- i microescala. No obstant això, com que ja s'ha indicat que el que importa per a simular el transport de contaminants és el vent promig i no pas el vent mesurat en un instant de temps determinat, es pot deduir la component vertical del vent fent ús de l'equació "omega". A més, a fi de

determinar la component vertical induïda per l'orografia, cal introduir un camp de pressions a nivell del terra associat a la topografia del terreny.

Finalment, un cop conegut el camp de vent per a una sèrie consecutiva de mapes meteorològics, pot obtenir-se el camp $\vec{v}(\vec{r}, t)$ a partir d'una interpolació temporal.

4.4.3 Simplificacions del model

En el present treball s'ha portat a terme l'anàlisi de les retrotrajectòries mitjançant un model bidimensional. S'ha suposat que, a escala sinòptica, que és la que està lligada al transport trans-fronterer de contaminants, les masses d'aire es mouen sobre superfícies isobàriques. En particular, s'ha pres la superfície de 850 hPa com a representativa del transport atmosfèric de contaminants ja que, d'entre les disponibles, és la més propera al terra on hi ha les font primàries, i es troba a una altitud suficient (uns 1500 m) com per a considerar-la impertorbada i a on, per tant, el vent geostrofic és una bona aproximació del vent real.

L'autor és conscient de les limitacions d'aquest model. En primer lloc perquè Barcelona, que serà el punt d'arribada de les masses d'aire, es troba relativament a prop de la gran barrera pirinenca que sobrepassa, de tros, els 2000 m. En segon lloc perquè, si bé és cert que les fonts primàries de contaminants es troben a la superfície de la Terra, la capacitat dispersiva de l'atmosfera d'una banda, i la facilitat amb que hi tenen lloc les reaccions

químiques d'altra, posen en dubte que el nivell de 850 hPa sigui el més significatiu per als nostres propòsits. A més, també cal discutir la validesa del moviment horitzontal perquè, si bé hi ha investigadors que han comparat models bi- i tridimensionals per a una determinada situació, i han trobat que, lluny del sòl, els models bidimensionals funcionen molt bé (*e.g.* Olson *et al.*, 1978), d'altres autors han observat discrepàncies importants atribuïbles, òbviamment, a que en les situacions que interessen en els estudis similars al present, que són les corresponents als episodis de precipitació, les ascendències d'aire associades juguen un important paper a l'hora de transportar contaminants en sentit vertical (Colin *et al.*, 1989).

Malgrat tot, però, són nombrosos els treballs semblants al que es descriu en aquesta memòria, en els que s'ha fet ús del model bidimensional, fent referència, és clar, a les seves limitacions. A tall d'exemple, en el treball de Berge (1988) s'investiguen, mitjançant un model bidimensional, les fonts dels sulfats i els nitrats presents en les precipitacions de Noruega. En aquest mateix treball l'autor fa referència a un informe de l'OCDE, relatiu a un programa sobre transport de contaminants a gran escala, en el que es posa de manifest que els resultats obtinguts amb models bidimensionals que utilitzen el vent geostròfic són satisfactoris. Ockelmann i Georgii (1984) i Davies (1990), intentant determinar l'origen de les partícules de sulfat detectades a l'Oceà Àrtic, calculen trajectòries cap enrera al nivell de la superfície. Ezcurra *et al.* (1988), al País Basc, i Casimiro *et al.* (1991), a Portugal, calculen retrotrajectòries a 850 hPa amb objectius semblants al del present treball. També utilitza aquest nivell Vong

(1988b) per a seleccionar i estudiar amb més profunditat, a l'estat de Washington (EEUU), els episodis amb masses d'aire procedents de regions determinades. Finalment, Galloway i Keene (1989) es mostren tan confiats amb el model geostròfic bidimensional que arriben a retrocedir fins a 10 dies per a esbrinar les fonts de sulfat de les precipitacions esdevingudes a les Bermudes.

4.4.4 Descripció de la tècnica computacional emprada

Per al càlcul de les trajectòries cap enrera s'han utilitzat els mapes de 850 hPa publicats diàriament en el Butlletí Meteorològic Europeu, que són disponibles diàriament a les 00 UTC. Per a determinar les retrotrajectòries d'un episodi que es produeixi el dia d , cal utilitzar els mapes de les 00 UTC del dia $d+1$, del dia d i del $d-1$, de manera que el seguiment en el passat de les masses d'aire comprèn, per terme mig, unes 36 hores.

La determinació del geopotencial a cada punt del mapa, per a calcular després el camp de vents, no s'ha efectuat a partir de les dades brutes facilitades directament per les estacions de sondatge, sinó que s'han utilitzat directament les anàlisis impreses en els mapes. Evidentment hauria estat més senzill utilitzar les dades brutes i, mitjançant interpolacions, calcular els valors de geopotencial en tots els punts on fos necessari. Tanmateix, l'aplicació de les tècniques d'interpolació s'ha de realitzar amb molta cura i amb una constant supervisió dels resultats obtinguts, cosa que només és factible quan s'efectua l'anàlisi completa de la variable en qüestió. Per tant, aprofitant que els mapes ja estan

analitzats, s'han digitalitzat tots aquells corresponents als episodis de precipitació considerats en el present treball.

Cada mapa se situa en una tauleta digitalitzadora i, amb un llapis electrònic connectat a l'ordinador, es ressegueixen, una a una, les línies de geopotencial constant. El programa que governa l'adquisició de les dades superposa una graella imaginària (35 x 35) al mapa en qüestió i, a mida que es ressegueixen les isohipses i el cursor va escombrant la superfície del mapa, s'assigna el valor de cada isohipsa a la intersecció més pròxima de la graella.

S'utilitzen coordenades cartesianes amb l'origen al vèrtex inferior esquerre del mapa, i els centímetres com a unitat de mesura (són les unitats que dona directament la tauleta digitalitzadora). Prèviament però, el programa de digitalització ha de conèixer la posició i l'orientació del mapa respecte la tauleta, a fi que, mitjançant les següents transformacions, pugui calcular les coordenades respecte el mapa

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' - x_0 \\ y' - y_0 \end{pmatrix} \quad [4.33]$$

essent α l'angle que forma l'eix vertical de la tauleta digitalitzadora respecte un eix vertical del mapa, $(x' y')^T$ les coordenades d'un punt qualsevol respecte la tauleta, $(x_0 y_0)^T$ les coordenades del vèrtex inferior esquerre respecte la tauleta i $(x y)^T$ les coordenades del punt en qüestió respecte el mapa.

Per a poder realitzar posteriorment la transformació de coordenades-

respecte-mapa a coordenades geogràfiques cal conèixer les coordenades del pol i les del meridià de Greenwich. Per això cal digitalitzar dos punts sobre el meridià de Greenwich, de latituds conegudes, i calcular aleshores la posició del pol, tenint present que els mapes del Butlletí Meteorològic Europeu utilitzen una projecció estereogràfica polar.

Aquest tipus de projecció, que s'il·lustra a la figura 4.61, consisteix en projectar des del pol Sud, i sobre

un pla tangent al pol Nord, els aspectes geogràfics més destacables d'un globus terrestre de radi R . En aquest esquema es pot veure com s'obté la projecció A' d'un punt A situat a la latitud λ .

És ben simple demostrar que, un cop conegudes les coordenades-respecte-mapa del pol, la

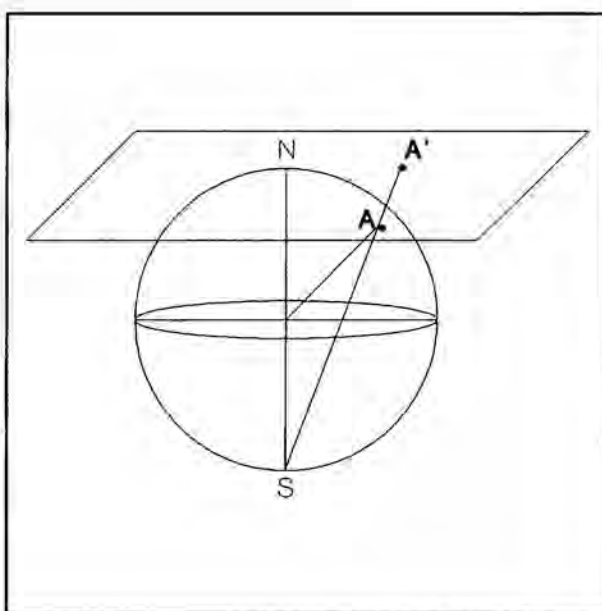


Figura 4.61. Obtenció d' A' a partir d' A .

latitud d'un punt situat a distància d del pol vindrà donada per

$$\tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\lambda}{2}\right) = \frac{d}{2R} \quad [4.34]$$

i que la seva longitud s'obté calculant l'angle entre un punt del meridià de Greenwich, el pol i el punt en qüestió.

Les interseccions de la graella a les que no s'ha assignat cap geopotencial,

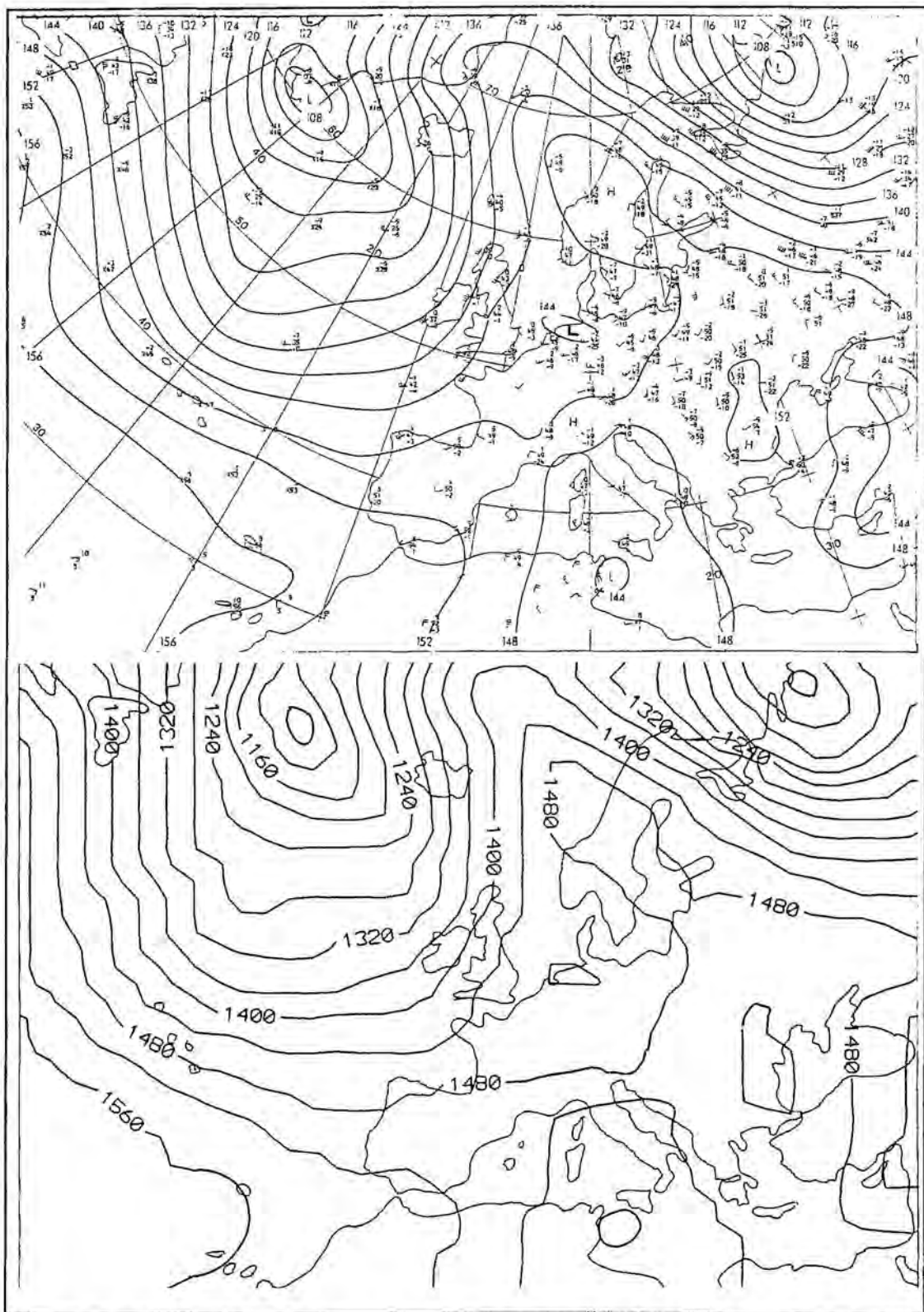


Figura 4.62. Comparació entre el mapa de 850 hPa del dia 01/01/1990 i el resultat de l'anàlisi automàtica després de la digitalització.

bé perquè no hi passava cap isohipsa, bé perquè n'hi passaven dues de molt

pròximes de diferent valor, s'han omplert amb els valors deduïts a partir d'una interpolació per funcions plantilla, molt senzilla de portar a terme quan el domini d'una funció està reticulat (Numerical Recipes, 1986).

La validesa del procediment s'ha verificat gràficament per a uns quants mapes, analitzant novament els valors assignats a les interseccions de la graella. El procés sembla satisfactori, i la figura 4.62 n'és un exemple. A la part superior hi ha el mapa de partida i, a la inferior, l'analitzat després de la digitalització.

Per a aplicar el model de l'apartat 1.2 caldrà conèixer el vent, i per tant el geopotencial, a intervals de temps inferiors a les 24 hores, que és el que correspon a dos mapes consecutius. Per a calcular-lo s'ha aplicat una tècnica ben simple d'interpolació parabòlica entre els 3 mapes que es digitalitzaven per a cada episodi considerat. La figura 4.63 mostra un conjunt de fotogrames corresponents a l'evolució de la topografia de 850 hPa, obtinguts mitjançant aquesta tècnica.

El vent es calcula a partir de l'equació [4.23] que, en components, esdevé

$$\begin{aligned} u &= -\frac{1}{f} \frac{\partial \Phi}{\partial y} \\ v &= \frac{1}{f} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \end{aligned} \quad [4.35]$$

on x i y són les coordenades horitzontal i vertical, respectivament. El procés s'il.lustra a la figura 4.64. Per a determinar el vent en el punt P , es calcula

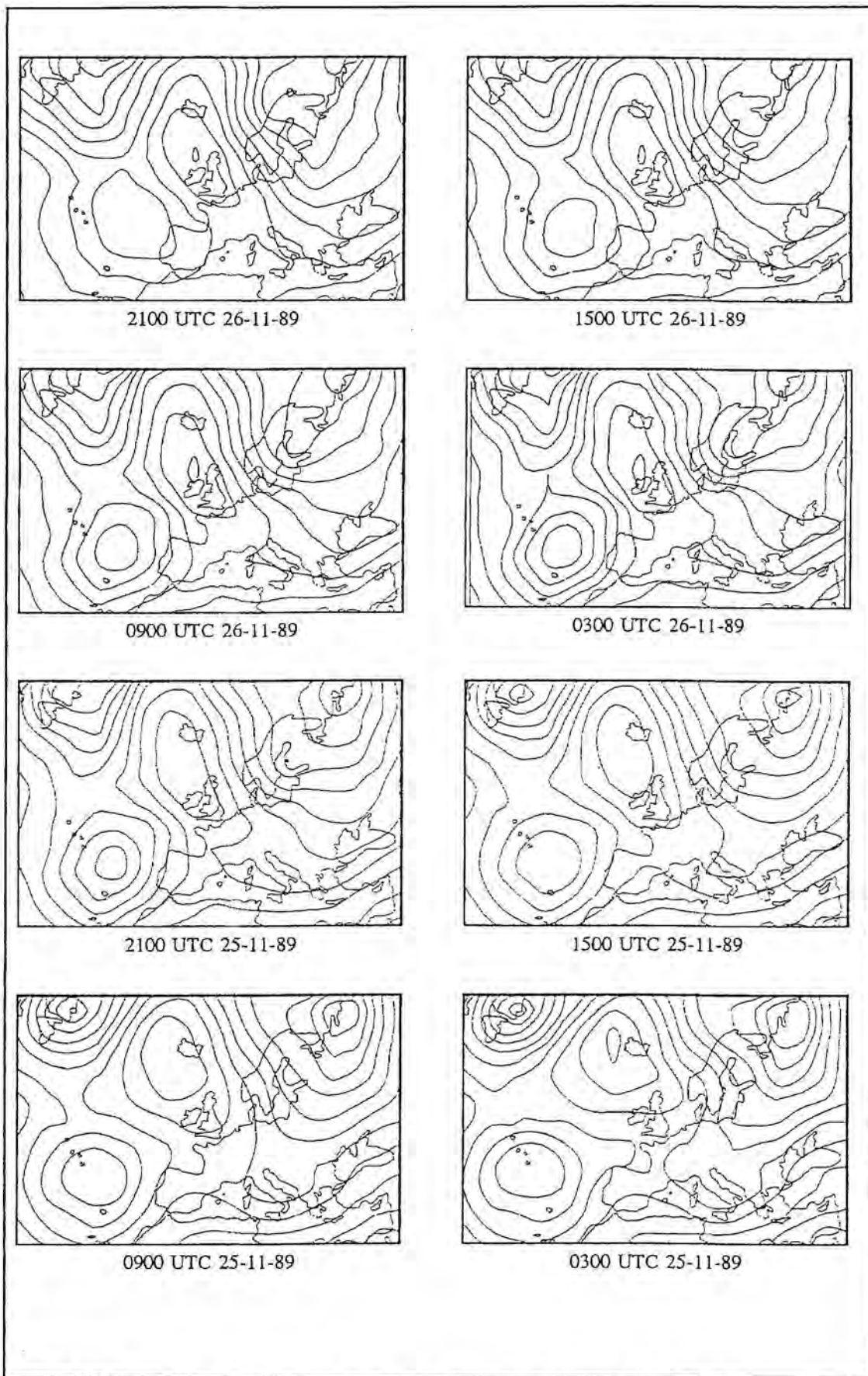


Figura 4.63. Evolució de la topografia de 850 hPa a finals de novembre del 1989.

primer el vent en els punts 1, 2, 3 i 4, aplicant les expressions [4.35] en diferències finites, tenint present que tant f (paràmetre de Coriolis) com Δx i Δy són variables sobre el mapa. A continuació, el vent que s'assigna al punt P és igual a la mitjana dels vents calculats als punts 1, 2, 3 i 4, ponderada per l'invers de la distància del punt P als punts respectius.

Aplicant aleshores reiteradament l'equació [4.17], de la forma que es descriu a l'apartat 1.2, prenent un $\Delta t=1$ hora, es reconstrueix la trajectòria cap enrera seguida per la massa d'aire que, en un instant de temps

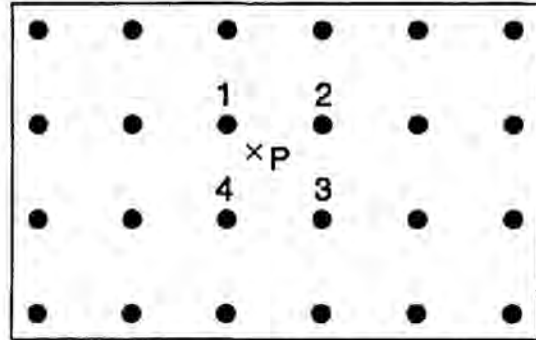


Figura 4.64. Càlcul del vent a P mitjançant una interpolació.

determinat, ocupava la posició P . A l'efectuar els càlculs s'ha tingut sempre en compte que la projecció estereogràfica no és isòtropa pel que fa a distàncies i que, per tant, les trajectòries elementals determinades a cada iteració s'havien de computar sobre l'esfera terrestre.

La correcció d'aquest procediment s'ha verificat comprovant que les retrotrajectòries resulten paral·leles a les isohipses quan es pren una situació fictícia de topografia constant. A més, la comparació d'una situació analitzada mitjançant aquest procediment i l'analitzada pel Servei de Meteorologia Medioambiental de l'Institut Nacional de Meteorologia (INM) ha resultat satisfactòria.

4.4.5 Resultats del càlcul de retrotrajectòries en aquest treball

La determinació de les retrotrajectòries dels 43 episodis de precipitació analitzats en el present treball ha requerit la digitalització de 117 mapes. Després de fer córrer el programa de càlcul descrit a l'apartat 4.4.3 per a cada un dels episodis, i prenent com a punt de partida la ciutat de Barcelona, s'han obtingut les posicions de les masses d'aire a intervals d'una hora comptats cap enrera des de l'inici de la precipitació. Això defineix una línia que correspon a la trajectòria seguida per la massa d'aire responsable de la precipitació, en el supòsit que siguin correctes les hipòtesis del model.

Per als episodis que varen durar una estona considerable (>6 hores), també es varen determinar les retrotrajectòries partint de l'instant de temps en que finalitzava la precipitació. En cap cas, però, les diferències varen ser significatives.

A més, aprofitant la facilitat amb que s'obtenen les trajectòries de les masses d'aire una un cop ja es disposa dels mapes digitalitzats, també es varen calcular les retrotrajectòries corresponents a punts pròxims al de partida (Barcelona), per a verificar la sensibilitat a les condicions inicials. Només es varen detectar diferències notables, pel que fa a la direcció de les retrotrajectòries, en aquells casos en que aquestes eren de curt abast (situacions de feble gradient bàric).

Els episodis analitzats s'han dividit en quatre grups, d'acord amb la trajectòria seguida per la massa d'aire en la que s'havia produït la precipitació

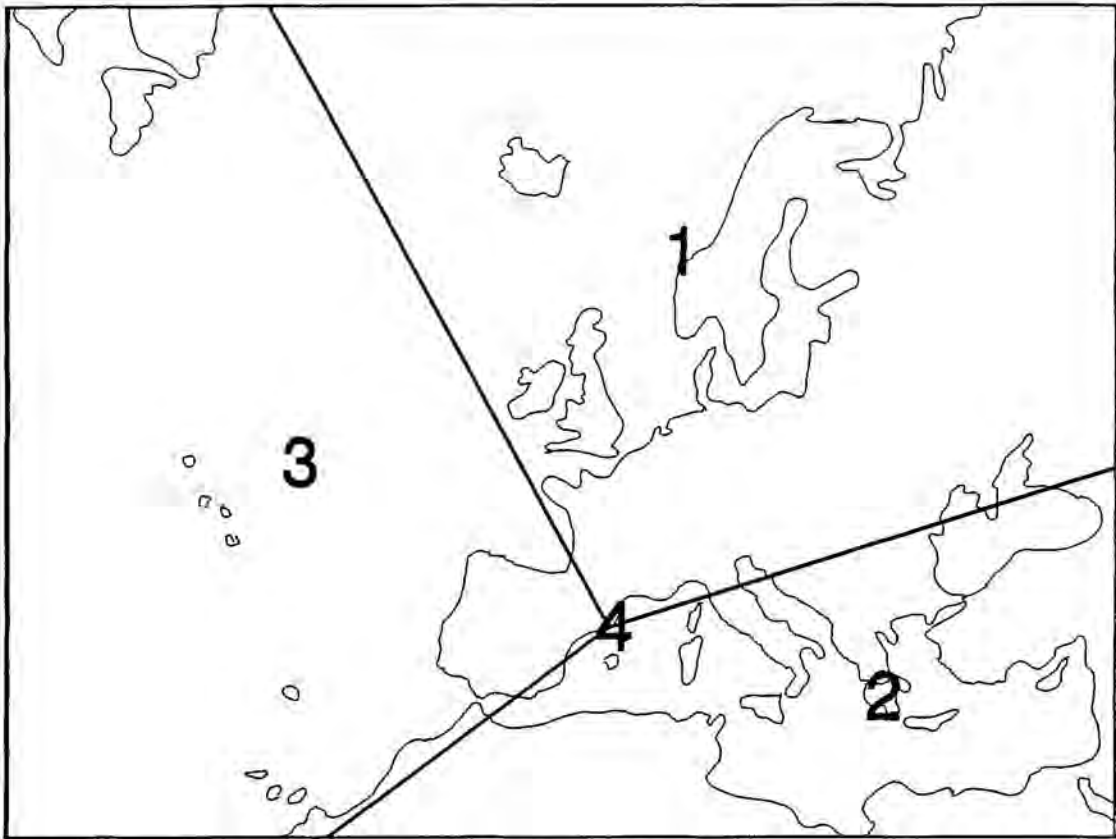


Figura 4.65. Regions considerades en la classificació dels episodis.

(figura 4.65). El primer grup correspon als episodis les masses d'aire dels quals havien adquirit presumiblement propietats característiques associades al seu pas pel continent europeu. El grup 2 conté els episodis amb masses d'aire procedents del mar Mediterrani o del Nord d'Àfrica. Aquest grup no s'ha subdividit per a evitar que el nombre de casos per grup fos excessivament reduït. El grup 3 comprèn els del sector Atlàntic, i el grup 4 és el que correspon als episodis amb retrotrajectòries de curt abast: radi menor que 300 km dins de les regions 1 i 3, i radi < 100 km dins de la regió 2. La introducció d'aquest grup, que anomenem de massa d'aire local, fa que el problema de la sensibilitat a les condicions inicials, detectada en les trajectòries de curt recorregut, esdevingui irrellevant.

Taula 4.8. Classificació dels episodis segons les retrotrajectòries.

procedència	n	%n	%v	pH
EUROPA	6	14	12	6,0
MEDITERRANI-ÀFRICA	6	14	23	5,3
ATLÀNTIC	16	37	35	5,3
LOCAL	15	35	30	4,9

A la taula 4.8 s'ha representat el resum estadístic després d'efectuar aquesta classificació. La columna encapçalada per n dona el nombre d'episodis que s'han associat a cada grup i , en la següent columna, això mateix s'expressa en % respecte el total d'episodis considerats (43). Més interessant resulta la columna %v que representa el percentatge d'aigua recollida per a cada grup, en relació al volum d'aigua total. A partir d'aquestes xifres es posa de manifest que, a Barcelona, els episodis que donen precipitacions més generoses són, efectivament, els que es produeixen amb situacions de llevant.

A l'última columna de la taula 4.8 hi figura el pH mitjà, ponderat pel volum, del conjunt d'episodis corresponents a cada un dels grups considerats. Si $V_1, V_2, \dots, V_i, \dots, V_n$ són els volums d'aigua recollits en cada un dels n episodis, i $pH_1, pH_2, \dots, pH_i, \dots, pH_n$ són els pH respectius, aleshores el pH promig de cada situació s'ha calculat mitjançant la fórmula

$$\overline{pH} = -\log \left(\frac{\sum_{i=1}^n V_i 10^{-pH_i}}{\sum_{i=1}^n V_i} \right) \quad [4.36]$$

que representa el pH que es mesuraria si s'hagués emmagatzemat, en el mateix recipient, l'aigua dels n episodis en el supòsit que la concentració d'hidrogenions fos conservativa (Liljestrand, 1985)

A més del pH, també s'han calculat les concentracions mitjanes pondera-

Taula 4.9. Composició de la pluja segons la procedència de la massa d'aire.

	EUROPA	MEDIT-AFR	ATLÀNTIC	LOCAL
pH	6,0	5,3	5,3	4,9
H ⁺	1,00	5,23	4,89	11,5
Na ⁺	51,4	122	52,4	82,3
Mg ²⁺	10,2	22,5	10,2	8,5
Ca ²⁺	112	158,5	34,9	78,6
Cl ⁻	56,8	108,4	72,1	138
NO ₃ ⁻	172	69,3	57,9	161
SO ₄ ⁼	70,1	69,8	28,5	59,3
HCO ₃ ⁻	13,6	18,2	15,4	2,4
[ions]	487	574	276	529

des pel volum de tots els ions analitzats. Els resultats es mostren a la taula 4.9.

Les concentracions s'han expressat, com sempre, en μM . L'última fila de la taula representa la suma de concentracions de tots els ions analitzats, que dóna compte del grau de substàncies dissoltes en l'aigua de pluja.

Els valors que apareixen en aquesta taula s'han representat en el diagrama de barres de la figura 4.66. Per a

unificar l'escala de concentracions s'ha multiplicat la $[\text{H}^+]$ per 10 i s'ha dividit la [ions] per 10. Aquest diagrama permet observar diversos trets interessants de la composició de les precipitacions recollides a Barcelona durant el període experimental. En

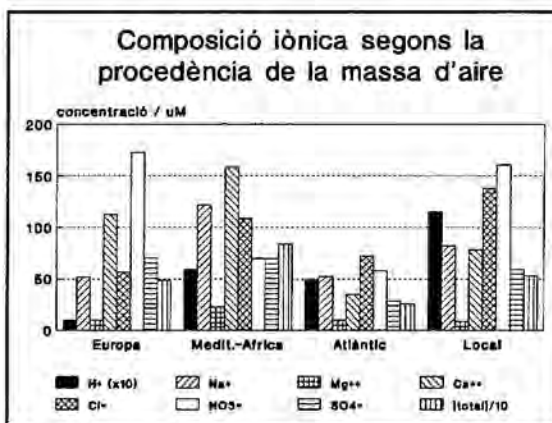


Figura 4.66

primer lloc, que l'aigua de les pluges de procedència atlàntica és la més neta, o almenys la que conté menys substàncies en dissolució, tal com ho palesa el seu baix contingut iònic. Una hipòtesi per explicar aquest fet, avalada per Davies (1990), és l'intens rentat que experimenten les masses d'aire atlàntiques associades a fronts sinòptics, després de produir xàfecs al llarg de tot el seu recorregut. Per contra, i tal com calia esperar, les precipitacions de massa local i les de procedència mediterrània/africana són les que presenten un major contingut iònic.

Pel que fa a les primeres sorprèn l'alt contingut de nitrats i hidrogenions (són les més àcides), cosa que ràpidament s'associa a l'existència d'una important font d'òxids de nitrogen en superfície (el trànsit rodat de l'àrea de

Barcelona) i a intensos processos d'oxidació a àcid nítric d'aquests nitrats.

Les pluges d'origen mediterrani o africà són les de major contingut iònic, destacant ions clor i sodi de la sal marina, i el calci del nord d'Àfrica. Tanmateix, no són pas les més alcalines, malgrat que és d'aquest sector d'on procedeixen la major part de les masses d'aire responsables de les pluges de fang, de caràcter marcadament bàsic. En el següent apartat es discutiran els trets més importants d'aquestes pluges.

Per últim resta comentar les característiques de les precipitacions que es donen en masses d'aire d'origen europeu. Paradoxalment són les menys àcides, malgrat que la concentració de nitrats i sulfats és comparable a la de les precipitacions que es produeixen en les masses locals. El llarg camí recorregut damunt de la superfície continental, amb la consegüent incorporació de material alcalí, deu ser prou important com per a contrarrestar l'acidesa associada als sulfats i als nitrats d'origen antropogènic. La presència d'elevades concentracions de calci i magnesi constitueixen bones proves que aquestes masses s'han enriquit amb materials terrígens (Dikaikos, 1990). Aquest resultat contrasta amb l'obtingut per Ezcurra *et al.* (1988), al País Basc, on sí detecten la influència del continent europeu en l'acidificació de la precipitació.

4.4.6 Les pluges de fang

Aprofitant que també es va prendre nota de les episodis que deixaven un pòsit terrós, de color ocre o rogenç, en les superfícies del pluviòmetre exposades a l'aigua de pluja, s'ha dedicat aquest apartat a comentar les característiques més destacables d'aquest tipus de precipitacions, conegudes popularment amb el nom de pluges de fang.

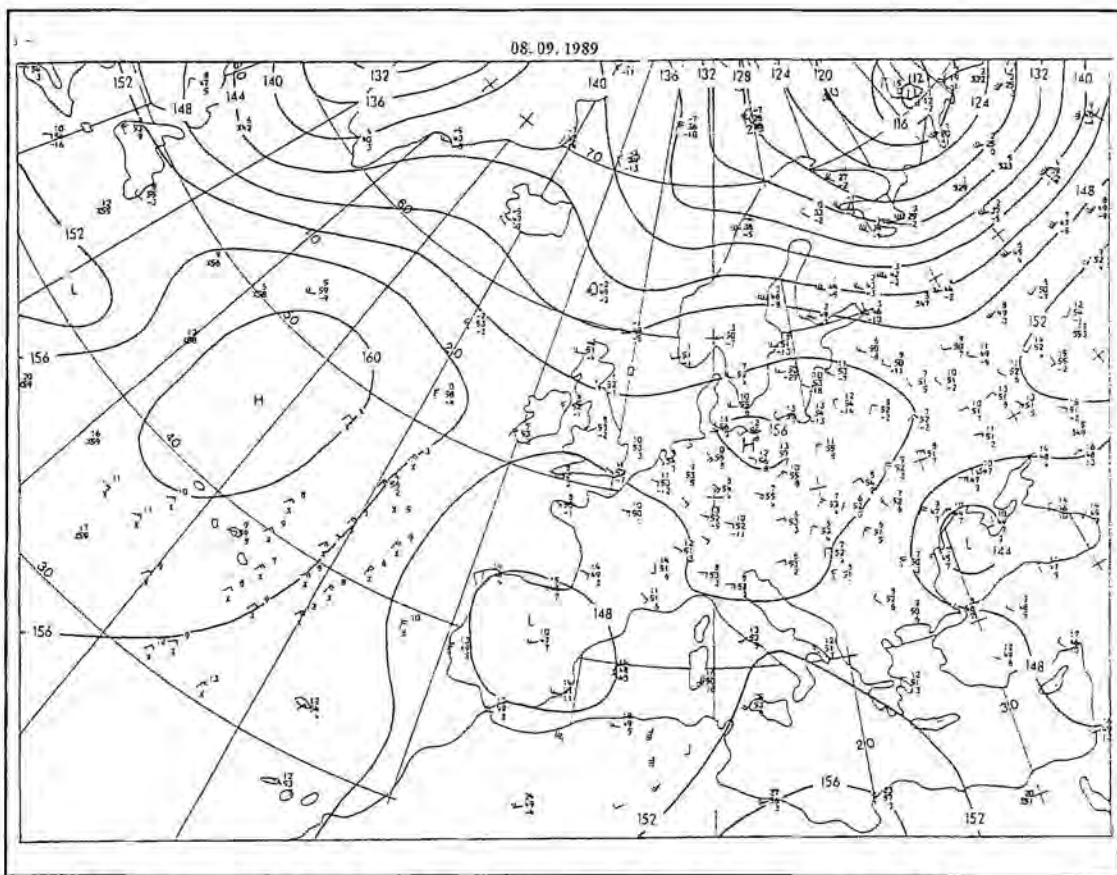


Figura 4.67. Situació a 850 hPa que va donar pluja de fang a Barcelona el 08-09-89.

Aquest tipus de precipitacions són freqüents a les nostres latituds (Martín i Moreno, 1985), i solen produir-se en el sí de masses d'aire de procedència nord-africana (figura 4.67), que es carreguen de partícules edàfiques en suspensió (calcita i guixos principalment) durant el seu trànsit per les terres

àrides de la regió sahariana. Part d'aquest material és soluble, i és de la que es disposa de mesures en aquest treball, però la part més important, en comparació amb la resta de pluges, és insoluble, i és la que testimonia l'ocurrència d'aquest tipus de precipitacions. Àvila i Rodà (1988) donen valors de fins a 30 mg/l de matèria insoluble en les pluges de fang recollides al Montseny, durant el període 1983-1985.

A la taula 4.10 es mostra la composició mitjana ponderada pel volum de les pluges de fang detectades a Barcelona durant el període experimental cobert pel present treball (només part soluble), i es compara amb la composició mitjana de la resta de precipitacions analitzades durant el mateix període. En total s'han detectat 5 episodis d'aquestes característiques, 3 dels quals s'han produït en masses d'aire d'origen africà i els altres dos han tingut lloc en situacions de feble gradient bàric (massa local).

Taula 4.10. Comparació pluges de fang - resta de pluges.

Variable	Pluja fang Conc. en μM	Resta pluges. Conc. en μM	Quocient fang/resta
pH	6,3	5,0	
H^+	0,51	9,7	0,05
Na^+	83,2	75,7	1,10
Mg^{2+}	15,4	14,3	1,08
Ca^{2+}	157	79,2	1,98
Cl^-	85,0	95,7	0,88
NO_3^-	100	117	0,85
SO_4^-	90,0	47,9	1,88

La quantitat de pluja recollida en aquests episodis va estar de 14 mm, la

qual cosa representa un 12% de la pluja total recollida i analitzada durant el període considerat. Pel que fa a la distribució estacional de les pluges de fang, no s'ha observat cap tendència. Així, dels 5 episodis detectats, 2 corresponen a la primavera i la resta, a l'estiu, tardor i hivern, respectivament.

A la taula es pot comprovar que el pH d'aquestes pluges és clarament superior al que correspon a l'equilibri aigua pura i CO₂ atmosfèric, tot i que no arriba a assolir els nivells d'alcalinitat mesurats al Montseny. Àvila i Rodà (*loc.cit.*) varen detectar un pH mitjà de 7,7 per a les pluges de fang enregistrades en aquella zona, durant el període 1983-1985. Els mateixos autors assenyalen que al Montseny, i per al període del qual disposen de mesures, les aportacions d'alcalinitat per les pluges de fang neutralitzen sobradament l'acidesa aportada per la resta de pluges (pH = 4,7).

De la importància de l'aerosol saharià en la neutralització de l'acidesa de l'aigua de pluja a l'Europa Occidental, se n'adonen De Angelis i Gaudichet (1991), després de mesurar retrospectivament les concentracions de calci en el nucli de columnes de gel obtingudes al massís del Mont-Blanc.

De la taula 4.10 també es desprèn que l'elevat contingut de calci i sulfat detectats en aquestes pluges, en comparació amb la resta de pluges analitzades, és coherent amb el que ja s'ha comentat anteriorment respecte a l'origen de la pols arrossegada per les masses d'aire que produeixen les pluges de fang: les calcites i els guixos, respectivament, de les regions del Nord d'Àfrica. En canvi, pel que fa a la resta de sals, no s'observa cap diferència significativa entre les pluges de fang i les sense fang.

5. CONCLUSIONS

Les conclusions més remarcables del present treball es resumeixen en els següents punts:

1) El dispositiu experimental utilitzat en el present treball, dissenyat i construït al nostre Departament, ha funcionat satisfactòriament en la tasca de recol·lecció de mostres de pluja amb vistes a la seva anàlisi posterior per a efectuar el seguiment de la composició de substàncies en dissolució a l'aigua de pluja.

2) S'ha observat una variabilitat molt gran de les concentracions de contaminants detectades a l'aigua de pluja, no només entre els diferents episodis de precipitació, sinó també en el transcurs dels xàfecs individuals, cosa que posa de manifest la complexitat dels factors responsables de la incorporació de substàncies en la pluja.

3) El pH mitjà de les precipitacions recollides a Barcelona durant el període cobert pel present treball ha estat de 5,1, àcid però gens preocupant atès

que es considera que la precipitació és clarament àcida quan el pH cau per sota de 5,0 i que són molt freqüents, a les zones afectades per aquest problema, valors de pH inferiors a 4,5.

4) S'ha trobat que l'acidesa de la pluja de Barcelona és deguda, fonamentalment, als nitrats procedents probablement de la transformació dels òxids de nitrogen emesos pel trànsit rodat. Aquest fet evidencia que l'àrea de Barcelona exerceix una influència més urbana que industrial sobre la composició de la precipitació.

5) A partir de les dades del mostreig seqüencial de la pluja, han resultat aparents els dos processos fonamentals del rentat de l'atmosfera per la pluja: el rentat sota el núvol, caracteritzat per un ràpid decreixement de les concentracions, i el rentat dins del núvol caracteritzat per una aportació gairebé constant de material dissolt.

6) El fet que en el decurs dels xàfecs s'hagi observat generalment una disminució del pH de la pluja ratifica els models teòrics i les observacions experimentals d'alguns altres autors sobre els mecanismes d'acidificació de la precipitació, en el sentit que els processos més intensos tenen lloc dins dels núvols.

7) Finalment cal dir que seria interessant complementar les dades recollides amb el pluviòmetre de presa seqüencial de mostres amb les concentracions de gasos i aerosols abans, durant i després dels xàfecs, a fi d'aprofundir l'estudi dels processos responsables dels mecanismes de rentat atmosfèric.

5. REFERÈNCIES

- Ames,D.L., Roberts.L.E., Webb, A.H. (1987), "An automatic rain gauge for continuous, real time determination of rainwater chemistry", *Atmospheric Environment*, **21**, 1947-1955.
- Àvila,A., Rodà,F. (1988), "Les pluges de fang al Montseny", nota interna del Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals, U.A.B.
- Ayers,G.P. (1982), "The Chemical Composition of Precipitation: A Southern Hemisphere Perspective", in *Atmospheric Chemistry*, pp 41-56, New York, Springer Verlag.
- Ayers,G.P., Manton,M.J. (1991), "Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia", *Tellus*, **43B**, 379-389
- Baker,M.B., Harrison,H., Vinelli,J., Erickson,K.B. (1979), "Simple stochastic models for the sources and sinks of two aerosol types", *Tellus*, **31**, 39-51
- Barret,E., Brodin,G. (1955), "The acidity of Scandinavian precipitation", *Tellus*, **7**, 251-257.
- Barrie,L.A., Hales,J.M. (1984), "The spatial distributions of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980", *Tellus*, **36B**, 333-335
- Berge,E. (1988), "Time-trends of sulfate and nitrate in precipitation in Norway (1972-1982)", *Atmospheric Environment*, **22**, 333-338
- Brown,R. (1980), "A numerical study of radiation fog with an explicit formulation of the

- microphysics", *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **106**, 781-802
- Casado,H., Durana,N., Ezcurra,A., García,C., Ureta,I., Lacaux,J.P. (1988), "El programa EPOCA: desarrollo del mismo y resultados más sobresalientes de su etapa inicial", *Actas del Congreso de Biología Ambiental*, Gobierno Vasco.
- Casado,H., Ezcurra,A., Durana,N., Albala,J.L., García,C., Ureta,I., Lacaux,J.P., Van Dinh,P. (1989), "Chemical Composition of Acid Rain in the North of Spain: The EPOCA Program", *Atmospheric Research*, **22**, 297-306
- Colin,J.L., Jaffrezo,J.L., Pinart,J., Roulette-Cadene, S. (1987), "Sequential sampling of snow in a rural area. Experimentation and identification of the acidifying agents", *Atmospheric Environment*, **21**, 1147-1157
- Colin,J.L., Renard,D., Lescoat,V., Jaffrezo,J.L., Gross,J.M., Strauss,B. (1989), "Relationship between rain and snow acidity and air mass trajectory in eastern France", *Atmospheric Environment*, **23**, 1487-1498
- Colin,J.L., Jaffrezo,J.L., Gros,J.M. (1990), "Solubility of major species in precipitation: factors of variation", *Atmospheric Environment*, **24A**, 537-544
- Chang,J.S., Brost,R.A., Isaksen,I.S.A., Madronich,S., Middleton,P., Stockwell,W.R., Walcek,C.J. (1987), "A Three-Dimensional Eulerian Acid Deposition Model: Physical Concepts and Formulation", *Journal of Geophysical Research*, **92** 14681-14700
- Chan,W.H., Tomassini,F., Loescher,B. (1983), "An evaluation of sorption properties of precipitation constituents on polyethylene surfaces", *Atmospheric Environment*, **17**, 1779-1785
- Chapman,E.G., Luecken,D.J., Dana,M.T., Easter,R.C., Hales,J.M., Laulainen,N.S., Thorp,J.M. (1987), "Inter-Storm comparisons from the oscar high density network experiment", *Atmospheric Environment*, **21**, 531-549
- Charlson,R.J., Rodhe,H. (1982), "Factors controlling the acidity of natural rainwater", *Nature*, **295**, 683-685
- Chatfield,R.B., Crutzen,P.J. (1984), "Sulfur Dioxide in Remote Oceanic Air: Cloud Transport of Reactive Precursors", *Journal of Geophysical Research*, **89**, 7111-7132
- Dalal,R.C. (1978), "The Effect of Some Meteorological Parameters on the Chemical Composition of Precipitation at the University Field Station, Trinidad, West Indies", *J. Appl. Met.*, **17**, 1625-1632
- Daum,P.H., Schwartz,S.E., Newman,L. (1984), "Acidic and Related Constituents in Liquid Water Stratiform Clouds", *Journal of Geophysical Research*, **89**, 1447-1458
- Davies,T.D., Farmer,G., Barthelmie,R.J. (1990), "Use of simple daily atmospheric circulation types for the interpretation of precipitation composition at a site (Eskdalemuir), in Scotland",

- De Angelis, M., Gaudichet, A. (1991), "Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years", *Tellus*, **43B**, 61-75
- Dikaikos, J.G., Tsitouris, C.J., Siskos, P.A., Melissos, D.A., Nastos, P. (1990), "Rainwater composition in Athens, Greece", *Atmospheric Environment*, **24B**, 171-176
- Durana, N., Ezcurra, A., Casado, H., Lacaux, J.P., García, C. (1990), "Resultados sobre deposición húmeda en el País Vasco español", *Rev. Geofísica*, **46**, 97-108
- Eliassen, A., Saltbones, J. (1983), "Modeling of long range transport over Europe: a two-year model run and some model experiments", *Atmospheric Environment*, **17**, 1456-1473
- Eriksson, E. (1952), "Composition of atmospheric precipitation", *Tellus*, **4**, 215-232 i 280-303
- Erickson, R.F., Yale, L.M., Clark, R.L., McEwen, D. (1977), "The reaction of sulfur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance", *Atmospheric Environment*, **12**, 227-230
- Ezcurra, A., Casado, H., Lacaux, J.P., García, C. (1988), "Relationships between meteorological situations and acid rain in Spanish Basque Country", *Atmospheric Environment*, **22**, 2779-2786
- Ferrer, N., Pérez, J.J. (1990), "Determination of sources of atmospheric aerosol in the neighborhood of Barcelona based on receptor models", *Atmospheric Environment*, **24B**, 181-184
- Fisher, B.E., Clark, P.A. (1986), "Removal of sulfur dioxide in a two-dimensional rain system based on a scale analysis of the conservation equations", *Atmospheric Environment*, **11**, 2219-2229
- Flossmann, A.I. (1991), "The scavenging of two different types of marine aerosol particles calculated using a two-dimensional detailed cloud model", *Tellus*, **43B**, 301-321
- Flossmann, A.I., Hall, W.D., Pruppacher, H.R. (1985), "A Theoretical Study of the Wet Removal of Atmospheric Pollutants. Part I: The Redistribution of Aerosol Particles Captured through Nucleation and Impaction Scavenging by Growing Cloud Drops", *Journal of Atmospheric Sciences*, **42**, 583-607
- Flossmann, A.I., Pruppacher, H.R. (1988), "A Theoretical Study of the Wet Removal of Atmospheric Pollutants. Part III: The Uptake, Redistribution and Deposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Particles by a Convective Cloud Using a Two-Dimensional Cloud Dynamics Model", *Journal of Atmospheric Sciences*, **45**, 1857-1871
- Flossmann, A.I., Pruppacher, H.R., Topalian, J.H. (1987), "A Theoretical Study of the Wet Removal of Atmospheric Pollutants. Part II: The Uptake and Redistribution of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Particles and SO_2 Gas Simultaneously Scavenged by Growing Cloud Drops", *Journal of*

- Galloway, J.N., Keene, W.C. (1988), "Processes controlling the concentrations of SO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOO_i and CH_3COO_i in precipitation on Bermuda", *Tellus*, **41B**, 427-443
- Galloway, J.N., Likens, G.E. (1978), "The collection of precipitation for chemical analysis", *Tellus*, **30**, 71-82
- Galloway, J.N., Likens, G.E., Edgerton, E.S. (1976), "Acid precipitation in the Northeastern United States: pH and acidity", *Science*, **194**, 722-724
- Gatz, D.F. (1991), "Urban precipitation chemistry: a review and synthesis", *Atmospheric Environment*, **25B**, 1-15
- Gatz, D.F., Dingle, A.N. (1971), "Trace substances in rain water: concentrations variations during convective rains, and their interpretation", *Tellus*, **23**, 14-27
- Gatz, D.F., Selman, R.F., Langs, R.K., Holtzman, R.B. (1971), "An automatic sequential rain sampler", *Journal of Applied Meteorology*, **10**, 341-344
- Grover, S. (1980), "A numerical investigation of the efficiency with which aerosol particles collide with drops", Ph.D. Thesis, Dept. Atm. Sci., University of California, Los Angeles, California.
- Hales, J.M. (1972), "Fundamentals of the theory of gas scavenging by rain", *Atmospheric Environment*, **6**, 635-659
- Hales, J.M. (1989), "A generalized multidimensional model for precipitation scavenging and atmospheric chemistry", *Atmospheric Environment*, **23**, 2017-2031
- Haltiner, G.J., Martin, F.L., (1957), *Dynamical and Physical Meteorology*, McGraw-Hill Book Co., 470 pp.
- Harrison, R.M., Pio, C.A. (1983), "A comparative study of the ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols: implications for the mechanism of acidification of rainwater", *Atmospheric Environment*, **17**, 2539-2543
- Hegg, D.A., Hobbs, P.V. (1982), "Cloud water chemistry and the production of sulfate in clouds", *Atmospheric Environment*, **15**, 1597-1604.
- Hegg, D.A., Rutledge, S.A., Hobbs, P.V. (1984), "A Numerical Model for Sulfur Chemistry in Warm-Frontal Rainbands", *Journal of Geophysical Research*, **89**, 7133-7147
- Hindman, E.E., Hobbs, P.V., Radke, L.F. (1977), "Cloud condensation nucleus size distributions and their effects on cloud droplet distributions", *Journal of Atmospheric Sciences*, **34**, 951-956
- Hobbs, P.V., Politovich, M.K., Radke, L.F. (1980), "The structure of summer convective clouds

- in eastern montana", *Journal of Applied Meteorology*, **19**, 645-663
- Houghton, H.G. (1985), "Physical Meteorology", Massachusetts Institute of Technology, 442pp
- Iversen, T., Tarrason, L., Eliassen, A. (1989), "Transatlantic sulfur transport. Preliminary estimates from a 3-D Eulerian model", Note from The Norwegian Meteorological Institute.
- Jaffrezo, J.L., Colin, J.L. (1987), "Construction and exploitation of an automatic sequential wet-only rain sampler", *Environmental Technology Letters*, **8** 467-474
- Jaffrezo, J.L., Colin, J.L. (1988), "Rain-aerosol coupling in urban area: scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes", *Atmospheric Environment*, **22**, 929-935
- Jaffrezo, J.L., Colin, J.L., Gros, J.M. (1990), "Some physical factors influencing scavenging ratios", *Atmospheric Environment*, **24A**, 3073-3083
- Johnsson, P.A., Reddy, M.M. (1990), "A monitor for continuous measurement of temperature, pH, and conductance of wet precipitation: preliminary results from the Adirondack Mountains, New York", *Atmospheric Environment*, **24A**, 233-236
- Keene, W.C., Galloway, J.N. (1984), "A note on acid rain in an Amazon rainforest", *Tellus*, **36B**, 137-138
- Kins, L. (1982), "Temporal variation of chemical composition of rainwater during individual precipitation events", in *Deposition of Atmospheric Pollutants*, Reidel Publishing Company, 87-96
- Koo, J.K., Ko, S.O., Hong, M.S. (1990), "Acid Rain Model Development Considering Altitudinal Precipitation Rate", *Atmospheric Environment*, **24A**, 2133-2139
- Kronmiller, K.G., Ellenson, W.D., Baumgardner, R.E., Stevens, R.K., Paur, R.J. (1990), "Development and evaluation of an acid precipitation monitor for fractional event sampling with capability for real-time pH and conductivity measurement", *Atmospheric Environment*, **24A**, 525-536
- Lacaux, J.P., Servant, J., Baudet, J.G.R. (1987), "Acid Rain in the Tropical Forests of the Ivory Coast", *Atmospheric Environment*, **21**, 2643-2647
- Lacaux, J.P., Warburton, J.A. (1980), "The disposition of silver released from Soviet Oblako rockets in precipitation during the hail suppression experiment. Grossversuch IV", *J. Appl. Met.*, **19**, 771-778
- Lew, J., Pruppacher, H.R. (1983), "A theoretical determination of the evolution of cloud drop spectra due to condensation on natural aerosol particles", *Journal of Atmospheric Sciences*, **40**, 139-145
- Laquer, F.C. (1990), "Sequential precipitation samplers: a literature review", *Atmospheric*

- Likens, G.E., Wright, R.F., Galloway, J.N., Butler, T.J. (1979), "Acid Rain", *Scientific American*, **241**, 43-51
- Liljestrand, H.M. (1985), "Average Rainwater pH, Concepts of Atmospheric Acidity, and Buffering in Open Systems", *Atmospheric Environment*, **19**, 487-499
- Lorente, J., Redaño, A. (1990), "Rainfall rate distribution in a local scale: the case of Barcelona city", *Theoretical and Applied Climatology*, **41**, 23-32.
- Lübker, B., Tilly, S. (1989), "The OECD-map emission inventory for SO₂, NO_x and VOC in Western Europe", *Atmospheric Environment*, **23**, 3-15
- Makhon'ko, K.P. (1967), "Simplified theoretical notion of contaminant removal by precipitation from the atmosphere", *Tellus*, **19**, 467-475
- Martin, J., Moreno, C. (1985), "Les pluges de fang a Barcelona", *Revista Catalana de Geografia*, **1**, 60-70
- Martin, L.R., Damschen, D.E. (1981), "Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH", *Journal of Physical Chemistry*, **87**, 5425-5429
- McEwan, M.J., Philips, L.F. (1975), "Chemistry of the Atmosphere", Edward Arnold, 301pp
- McQuaker, N.R., Kluckner, P.D., Sandberg, D.K. (1983), "Chemical Analysis of Acidic Precipitation: pH and Acidity Determinations", *Environment Science and Technology*, **17**, 431-435
- Metcalf, S.E., Atkins, D.H.F., Derwent, R.G. (1989), "Acid deposition modelling and the interpretation of the United Kingdom secondary precipitation network data", *Atmospheric Environment*, **23**, 2033-2052
- Numerical Recipes: the art of scientific computing (1986), Cambridge University Press
- Ockelmann, G., Georgii, H.W. (1984), "The distribution of sulfur dioxide over the Norwegian Arctic Ocean during summer", *Tellus*, **36B**, 179-185
- Olson, M.P., Oikawa, K.K., Macafee, A.W. (1978), "A trajectory model applied to the long-range transport of air pollutants", Internal report of the research branch of *Atmospheric Environment* service of Canada
- Parungo, F., Nagamoto, C., Madel, R. (1987), "A study of the Mechanisms of Acid Rain Formation", *Journal of Atmospheric Sciences*, **44**, 3162-3174
- Passarelli, R.E., Srivastava, R.C. (1979), "A new aspect of snow flake aggregation theory", *Journal of Atmospheric Sciences*, **36**, 484-493

- Peden, M.E., Skouron, L.M. (1978), "Ionic stability of precipitation samples", *Atmospheric Environment*, **12**, 2343-2349
- Pellett, G.L., Bustin, R., Harris, R.C. (1984), "Sequential sampling and variability of acid precipitation in Hampton, Virginia", *Water, Air and Soil Pollution*, **21**, 33-49
- Penkett, S. (1989), "SO₂ in the Atmosphere", Comunicació de la Royal Meteorological Society.
- Peres, P.J., García, J.A., Casanova, J. (1983), "Obtención automática de trayectorias de masas de aire y su aplicación a las concentraciones de núcleos de hielo sobre Valladolid", informe interno del Instituto Universitario INIATEN de Valladolid.
- Pio, C.A., Salgueiro, M.L., Nunes, T.V. (1991), "Seasonal and Air-Mass Trajectory Effects on Rainwater Quality at the South-Western European Border", *Atmospheric Environment*, **25A**, 2259-2266
- Preisendorfer, R. W. (1988), *Principal component analysis in meteorology and oceanography*. Ed. D. Curtis. Elsevier, 425 pp.
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D. (1978), *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Reidel Publishing Company, 714pp.
- Radke, L.F., Hobbs, P.V., Eltgroth, M.W. (1980), "Scavenging of aerosol particles by precipitation", *Journal of Applied Meteorology*, **19**, 715-722
- Raynor, G.S., McNeil, J.P. (1979), "An automatic sequential precipitation sampler", *Atmospheric Environment*, **13**, 149-155
- Redaño, A., Lorente, J. (1990), "Analysis of instantaneous rainfall rate during flash-floods in Barcelona", *Weather*, **45**, 215-222
- Rodà, F. (1983), "Biogeoquímica de les aigües de pluja i de drenatge en alguns ecosistemes forestals del Montseny", Tesi Doctoral UAB
- Rodhe, H., Grandell, J. (1972), "On the removal time of aerosol particles from the atmosphere by precipitation scavenging", *Tellus*, **24**, 442-453
- Schaller, R.C., Fukuta, N. (1979), "On the hydrodynamic behavior of supercooled water drops interacting with columnar ice crystals", *Journal of Atmospheric Sciences*, **36**, 1788-1802
- Seymour, M.D., Stout, T. (1983), "Observations on the chemical composition of rain using short sampling times during a single event", *Atmospheric Environment*, **17**, 1483-1487
- Slanina, J., Mölls, J.J., Baard, J.H., Van der Slott, H.A., Van Raaphorst, J.G., Asman, W. (1979), "Collection and analysis of rainwater: experimental problems and the interpretation of results", *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, **7**, 161-176

- Slinn, W.G.N. (1982), *Some Influences of Atmospheric Water Cycle on the Removal of Atmospheric Trace Constituents*, in *Atmospheric Chemistry*, pp 57-90, New York, Springer Verlag.
- Slinn, W.G.N. (1977), "Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere", *Water, Air and Soil Pollutants*, **7**, 513-543
- Stern, A.C., Boubel, R.W., Turner, D.B., Fox, D.L. (1984), *Fundamentals of Air Pollution*. Academic Press, New York, 530pp.
- Sperber, K.R. (1987), "The concentration and deposition of nitrate, sulfate and ammonium as a function of wind direction from precipitation samples", *Atmospheric Environment*, **4**, 2629-2641
- Stewart, R.W. (1988), "The effect of random precipitation times on the scavenging rate for tropospheric nitric acid", *Tellus*, **40B**, 285-296
- Tsai, W.T., Altwicker, E.R. (1990a), "Numerical Simulation of Wet Scavenging of Air Pollutants -I. Modeling of Sequential Precipitation Rates at the Ground", *Atmospheric Environment*, **24A**, 2473-2483
- Tsai, W.T., Altwicker, E.R. (1990b), "Numerical Simulation of Wet Scavenging of Air Pollutants -II. Modeling of Rain Composition at the Ground", *Atmospheric Environment*, **24A**, 2485-2498
- Twomey, S., Wojciechowski, T.A. (1969), "Observation of the geographical variation of cloud nuclei", *Journal of Atmospheric Sciences*, **26**, 684-688
- Vilaclara, E., Lorente, J. (1983), "Evolució del pH de la lluvia en un mismo episodio de precipitació", informe intern del Departament d'Astronomia i Meteorologia, Universitat de Barcelona.
- Vong, R.J., Hansson, H.C., Covert, D.S., Charlson, R.J. (1988a), "Acid Rain: simultaneous observations of a natural marine background and its acidic sulfate aerosol precursor", *Geophysical Research Letters*, **15**, 338-341
- Vong, R.J., Hansson, H.C., Ross, H.B., Covert, D.S., Charlson, R.J. (1988b), "Northeastern Pacific submicrometer aerosol and rainwater composition: a multivariate analysis", *Journal of Geophysical Research*, **93**, 1625-1637
- Yamaguchi, K., Tatano, T., Tanaka, F., Nakao, M., Gomyoda, M. (1991), "An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan", *Atmospheric Environment*, **25A**, 285-291
- Warneck, P. (1988), *Chemistry of the Natural Atmosphere*, International Geophysics Series, **41**, 753pp.