



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314280802

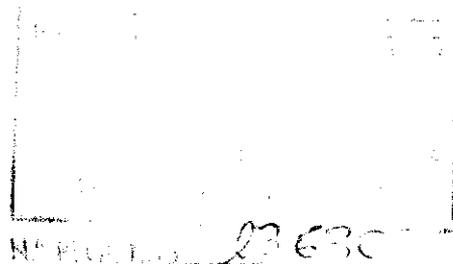
71-199250

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA TIERRA, ASTRONOMÍA Y  
ASTROFÍSICA II (ASTROFÍSICA Y CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA)**

**INFLUENCIA DE LOS FACTORES METEOROLÓGICOS EN  
LA PRECIPITACIÓN ÁCIDA EN LA PENÍNSULA IBÉRICA**



Memoria que para optar al grado de Doctor en Ciencias  
Físicas presenta el licenciado **D. Juan Piorno Hernández.**

**DIRECTORA: Dra. Dña. María Teresa del Teso Martín.**

**Madrid, mayo 1992.**

**MARIA TERESA DEL TESO MARTÍN**, PROFESORA TITULAR DEL  
DEPARTAMENTO DE ASTROFÍSICA Y CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA DE  
LA FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS DE LA UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICA:

Que la presente memoria **"INFLUENCIA DE LOS FACTORES METEOROLÓGICOS EN LA PRECIPITACION ÁCIDA EN LA PENÍNSULA IBÉRICA"**, ha sido realizada bajo mi dirección en el Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica II (Astrofísica y Ciencias de la Atmósfera) de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid por **D. Juan Piorno Hernández** y que constituye su tesis para optar al grado de **Doctor en Ciencias Físicas**.



Y, para que conste, firmo la presente certificación en Madrid a dieciocho de mayo de mil novecientos noventa y dos.

Deseo expresar mi agradecimiento a todos los que de algún modo han hecho posible la realización de este trabajo:

A mi Directora de Tesis Doctoral Dra. Dña. María Teresa del Teso Martín, sin cuya ayuda y colaboración no hubiera sido posible la elaboración de esta tesis.

A mi compañero Profesor Dr. D. Emiliano Hernández Martín, por el impulso final proporcionado para la terminación de este trabajo.

Así como a todos los miembros del Departamento de Astrofísica y Ciencias de la Atmósfera por su colaboración y ayuda.

Al I.N.M. por las facilidades que me proporcionaron para utilizar sus archivos de datos.

También quiero mostrar mi agradecimiento al Centro Nacional de Sanidad Ambiental del Instituto de Salud Carlos III de Madrid.

**A MI FAMILIA**

# ÍNDICE

## **Capítulo I. Introducción.**

- 1.1 Estado del arte. . . . . 3
- 1.2 Objetivos. . . . . 17

## **Capítulo II. Modelos básicos.**

- 2.1 Introducción. . . . . 18
- 2.2 Modelo de diagnóstico de ecuaciones primitivas. . . . . 19
- 2.3 Modelo básico para la precipitación ácida. . . . . 25

## **Capítulo III. Estaciones regionales.**

- 3.1 Introducción. . . . . 29
- 3.2 Estaciones base. . . . . 29
- 3.3 Estaciones regionales. . . . . 30
- 3.4 Medidas en una estación regional base. . . . . 32
  - 3.4.1. Medidas. . . . . 33
- 3.5 Análisis de las muestras diarias. . . . . 34

## **Capítulo IV. Análisis de los contribuyentes a la acidez de la precipitación.**

- 4.1 Introducción. . . . . 35
- 4.2 Precipitación ácida en San Pablo de los Montes. . . . . 36
- 4.3 Precipitación ácida en La Cartuja. . . . . 39

4.4 Precipitación ácida en Logroño. . . . .	41
4.5 Precipitación ácida en Roquetas. . . . .	42
4.6 Estaciones del Proyecto BAPMON. . . . .	43
4.7 Espectros de potencia del coeficiente de proceso. . . . .	45

## **Capítulo V. Efecto de las trayectorias en las precipitaciones.**

5.1 Introducción. . . . .	47
5.2 Métodos de trazado de trayectorias. . . . .	48
5.3 Situaciones sinópticas. . . . .	49
5.4 Análisis de las trayectorias para febrero de 1989. . . . .	51
5.5 Análisis de las trayectorias para marzo de 1989. . . . .	56
5.6 Análisis de las trayectorias para abril de 1989. . . . .	62
5.7 Análisis de las trayectorias para mayo de 1989. . . . .	70
5.8 Análisis de las trayectorias para junio de 1989. . . . .	76
5.9 Análisis de las trayectorias para julio de 1989. . . . .	81
5.10 Análisis de las trayectorias para agosto de 1989. . . . .	83
5.11 Análisis de las trayectorias para septiembre de 1989. .85	
5.12 Análisis de las trayectorias para octubre de 1989. . . . .	89
5.13 Análisis de las trayectorias para noviembre de 1989. .91	
5.14 Análisis de las trayectorias para diciembre de 1989. . .93	
5.15 Análisis de las trayectorias para enero de 1990. . . . .	95
5.16 Análisis de las trayectorias para febrero de 1990. . . . .	99
5.17 Análisis de las trayectorias para marzo de 1990. . . . .	100
5.18 Valores extremos del pH y su relación con las	

situaciones sinópticas. ....	102
5.19 Precipitaciones ácidas en Europa. ....	103
<b>Capítulo VI. Resumen y conclusiones. ....</b>	<b>106</b>
<b>Capítulo VII. Bibliografía. ....</b>	<b>111</b>
<b>Anexo: gráficas y figuras.</b>	

# CAPÍTULO I.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es uno de los problemas que mayor atención ha despertado en el campo de las Ciencias Atmosféricas en las dos últimas décadas por las consecuencias que está alcanzando tanto para los seres vivos como para el entorno. Este problema no es nuevo pero, debido al desarrollo industrial en el presente siglo, se están viendo hoy día los efectos que produce la contaminación en los diferentes sistemas ecológicos; así en Alemania se ha denunciado a causa de este problema la desaparición en sólo 20 años de la mitad de los bosques.

Este trabajo se centrará, más que en la propia contaminación inyectada a la atmósfera, en las transformaciones que sufren los contaminantes para dar lugar a las precipitaciones ácidas. Estas precipitaciones se producen generalmente lejos de los focos de contaminación y van asociadas a los fenómenos de transporte transfronterizo, sin embargo, existen precipitaciones que se producen cerca de los focos emisores con un carácter fuertemente ácido, este tipo de precipitaciones locales están asociadas a fenómenos convectivos y son, generalmente, las que depuran la atmósfera de contaminantes por los efectos de retirada y lavado.

El efecto de las precipitaciones ácidas no se produce a niveles solamente locales, sino que esta degradación se hace a través de todo el Hemisferio debido al transporte de los contaminantes a gran escala.

Se registran también precipitaciones básicas quizá en menor proporción que las ácidas. Las consecuencias de las precipitaciones básicas están , así mismo, menos estudiados.

Tales efectos se han detectado en la modificación del pH de las aguas, lagos y pantanos. A lo largo de este siglo el plancton que se desarrolla en estos medios acuosos se ve afectado por esta variación de pH, lo que motiva que estas aguas se estén volviendo estériles para el desarrollo de la fauna acuática.

La influencia de la precipitación ácida sobre los suelos se traduce en la modificación del pH del estrato de la superficie del suelo cultivable, así como, en la alteración del humus. La mayor parte de los cultivos requieren un pH superior a 4.5, por lo que su rendimiento agrícola se ve disminuido por las precipitaciones ácidas. En España, aunque nuestro índice de industrialización es menor que el de otros países de Europa y Estados Unidos, y el clima es, en general, más seco, el problema de la precipitación ácida es preocupante.

## 1.1. ESTADO DEL ARTE

Se entenderá por precipitación ácida, las diferentes formas en las cuales se puede registrar la deposición sólida, líquida y en estado de agregación de gotículas de niebla, cuyo pH sea inferior a 5.6. Al abordar este tema surgen algunas cuestiones como qué ácidos están presentes en la deposición, cuál es su concentración, sus precursores, el origen de los mismos y la fase en la que se encuentran en la atmósfera. La contestación a estas cuestiones dará un completo panorama de lo que se entiende por precipitación ácida.

Como se ha citado en la introducción, el problema aquí tratado afecta gravemente a los ecosistemas del Hemisferio Norte y aunque no es un hecho nuevo, a medida que el pH de las precipitaciones va disminuyendo sus efectos van siendo cada vez más devastadores.

En Europa se han registrado precipitaciones con pH medio entre 4 y 5, mientras que en Estados Unidos se han llegado a medir valores inferiores a 4, e incluso se han podido detectar valores muy inferiores a éstos en otros lugares.

Aunque de menor importancia, también se han detectado precipitaciones de carácter altamente básico que generan efectos igualmente negativos sobre el entorno.

El origen de los precursores puede ser tanto natural como antropogénico; entre las fuentes naturales destacan los volcanes y los cada vez más frecuentes incendios forestales, mientras que la actividad industrial es la principal fuente artificial.

Una vez que estas partículas se encuentran en la atmósfera, los factores meteorológicos influyen de manera decisiva en su evolución, tanto desde el punto de vista físico como desde el químico.

El papel fundamental de los factores meteorológicos, es el transporte de los precursores durante un tiempo lo suficientemente largo para que se puedan producir las reacciones químicas necesarias para la acidificación de la precipitación.

Si se exceptúan las precipitaciones de carácter convectivo, la deposición ácida se produce a grandes distancias del foco emisor (Shaw, R. W., 1982). Los fenómenos meteorológicos que intervienen en este proceso son fenómenos sinópticos y de mesoescala, tanto  $\alpha$  como  $\beta$ . El papel de la Meteorología es doble, por una parte, el transporte de los precursores de las precipitaciones ácidas y por otra, como ya se ha indicado, la formación de los compuestos, tanto en fase gaseosa como en fase líquida (nubes, niebla y rocío). Se han detectado, igualmente, procesos que dan lugar a precipitaciones ácidas en contacto con superficies sólidas.

Los mecanismos que tienen una mayor importancia son los de oxidación, tanto del  $\text{SO}_2$  como de los compuestos  $\text{NO}_x$ , dependiendo siempre de las condiciones meteorológicas en las que se encuentran las diferentes partículas que pueden facilitar la formación de las gotitas de nube. Desde el punto de vista físico-químico, el origen de las nubes es capital para la producción de precipitaciones ácidas. Dentro de la propia nube se originan corrientes dinámicas, que son las que transportan los componentes de la propia nube y

como consecuencia, arrastran o eliminan los compuestos gaseosos, que en etapas posteriores darán lugar a la precipitación ácida.

Además, como todas estas reacciones son fotoquímicas, la radiación solar desempeña un papel importante en la oxidación de los compuestos,  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ; por lo tanto, las radiaciones de onda corta que son absorbidas por los precursores del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ , son las de mayor importancia en la formación de estos compuestos. La radiación fundamental en este tipo de procesos, es precisamente aquella que está comprendida en la banda de  $240\text{nm} < \lambda < 300\text{nm}$ .

Otro factor muy importante es la temperatura de la atmósfera. Dependiendo de la temperatura a la que se realicen las diferentes reacciones, así será la cinética y el orden de las mismas, y las constantes de disociación de los compuestos.

Pese a lo que pudiera suponerse, la transformación fotoquímica de  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tiene poca contribución al total de la concentración medida en la atmósfera, por lo que deben existir otros procesos que transformen el  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con una mayor proporción, en los que intervienen los radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ),  $\text{HO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . Todos los cuales actúan en fase gaseosa.

La cinética de estas reacciones es muy compleja y en condiciones estándar se ha podido determinar que son de primer y segundo orden. Anteriormente, se ha afirmado que las lluvias ácidas normalmente se producen a una cierta distancia de donde se han originado los precursores, ello implica que para que se puedan transportar estos precursores tienen que tener una vida media de permanencia en la atmósfera, que será mayor que la duración

de los propios fenómenos atmosféricos, llegando incluso a ser de 7,7 días la vida media del  $\text{SO}_2$  en la atmósfera en presencia de las sustancias oxidantes en fase gaseosa.

Otro compuesto que desempeña un papel fundamental en estos procesos de oxidación, es un contaminante secundario formado en la atmósfera por procesos de fotooxidación, el  $\text{O}_3$ . Éste oxida directamente al  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . De alguna forma, aunque no se conocen con suficiente detalle todas las reacciones y los mecanismos de oxidación del  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  por el  $\text{O}_3$ , son las que destruyen en la baja troposfera  $\text{O}_3$ . En estos procesos de oxidación por radicales se produce un estado intermedio en el cual el  $\text{SO}_2$  se transforma por el  $\text{OH}$  en un compuesto metaestable, que en estructura es parecido al  $\text{OHSO}_2$  que evoluciona lentamente a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Pudieran mencionarse otros procesos de oxidación del  $\text{SO}_2$ , por radicales, como  $\text{R-CHOO}$ , que es muy estable y oxida el  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  y éste en presencia de agua da  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Otro método de oxidación, no menos importante que los anteriores, es la oxidación directa por oxígeno atómico, con posterior hidrólisis para dar lugar al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; en este estado el oxígeno es muy inestable y puede reaccionar con cualquier otro tipo de sustancia existente en la atmósfera, aunque las concentraciones sean  $10^9$  átomos/cm.

En el aerosol atmosférico de nube, el  $\text{SO}_2$  disuelto en las gotitas constituyentes de la misma puede oxidarse dando lugar a tres especies químicas en función del pH :  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Las reacciones de equilibrio se pueden observar con más detalle en el trabajo de Martin 1984.

Los mecanismos de reacción, formación y oxidación del  $\text{SO}_2$  dentro de una gota dependen del origen y tamaño de ésta, como afirman Jacob y Hoffmann, 1984, y, por lo tanto, las constantes de reacción y mecanismos son altamente complejos.

A principios de los años 80, el conocimiento de las especies químicas presentes en una gota de precipitación, de nube o de niebla era bastante limitado, sin embargo, con el auge actual de las investigaciones sobre la precipitación ácida, se han podido conocer muchos de los procesos de oxidación, que intervienen en la formación de las gotitas de nube, y se ha alcanzado un gran conocimiento de todos aquellos procesos de oxidación que tienen lugar en fase líquida, así como de todos aquellos procesos que ocurren en los sistemas acuosos. Los trabajos de Graedel y Weschler 1981, Graedel y Goldberg 1983, Graedel et al 1985, Weschler et al 1985 y Bielshi et al 1985 abordan este campo con gran profundidad.

El  $\text{SO}_2$  puede ser adsorbido en la superficie de algunos sólidos, proceso que es seguido inmediatamente en la propia superficie de una oxidación. Esta adsorción se puede dar tanto en fase líquida como en fase gaseosa, para en una etapa posterior ser oxidado bien por el  $\text{O}_3$  u otros oxidantes. Quizá este método de oxidación haya sido el que ha generado mayores controversias, como puede verse en los trabajos de Britton y Clarke 1980 y Baldwin 1982. Recientes estudios han demostrado que tanto en superficies de polvo como de óxido de Mg o de Fe la oxidación del  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa es muy efectiva.

Novakov ha estudiado la cinética de tales reacciones con diferentes concentraciones de oxígeno y también con la variación de la temperatura y del pH, concluyendo que estos procesos pueden ser efectivos en la atmósfera para el  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa. Es muy difícil todavía evaluar estas reacciones heterogéneas y la transformación del  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}_4$ .

En general, la oxidación del  $\text{NO}_x$  ha recibido menor atención que la del  $\text{SO}_2$ . Sin embargo, la deposición ácida debida a la oxidación de este compuesto supone un gran problema en Europa y en el Noroeste de Estados Unidos, donde las contribuciones de  $\text{SO}_x$  a las deposiciones ácidas es menor. Por otra parte, estudios realizados por Chang et al 1979; Spicer 1980, 1982, han demostrado que la conversión del  $\text{NO}_x$  en las atmósferas urbanas es mayor que en las zonas industriales y que ocurre más rápidamente durante el día que por la noche.

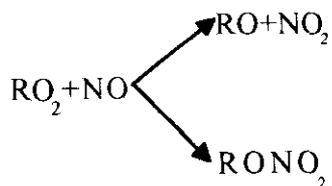
El óxido nítrico,  $\text{NO}$ , es un contaminante vertido a la atmósfera, fundamentalmente, por los automóviles y por las calefacciones. Conjuntamente con el  $\text{NO}$ , también en algunas ocasiones se emite en menor proporción el dióxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$ .

En el ambiente, el  $\text{NO}$  se oxida fácilmente por el oxígeno del aire a  $\text{NO}_2$ ; este compuesto tiene un doble origen, por una parte es un contaminante secundario y, por otra parte, de origen antropogénico.

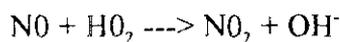
La transformación en el medio ambiente de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  es lenta. Estos procesos se realizan mediante una cadena de transformaciones iniciadas por radicales libres  $\text{OH}$  en la cual participan fundamentalmente compuestos de

tipo orgánico, tales como propeno, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, que se oxidan con el oxígeno a un radical inestable que es el que cede el oxígeno atómico para oxidarlo a NO<sub>2</sub>.

En general,

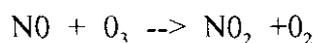


Este radical RO en presencia de oxígeno molecular da origen a un aldehído más el radical HO<sub>2</sub>, que finalmente, en presencia de NO<sub>x</sub> oxida a NO<sub>2</sub>, es decir,



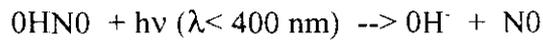
Este OH<sup>·</sup> vuelve a iniciar el ciclo de oxidación.

Otro fenómeno de oxidación en la atmósfera es directamente del NO por el O<sub>3</sub>, es decir

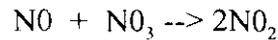


Se estima que todas estas reacciones se producen a una temperatura de unos 15 °C y que las constantes de reacción se han podido determinar. La constante de reacción en el primer caso es del orden de 100 veces superior a la de la segunda reacción, aunque a esta última siempre se le había atribuido un papel fundamental en la destrucción del ozono.

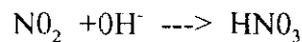
Otros radicales que también contribuyen a la oxidación del NO son el OH<sup>-</sup> y el NO<sub>3</sub>. El OH<sup>-</sup> en presencia de NO da un compuesto inestable, OHNO



Lo que lleva a una reacción de fotólisis que en presencia de NO<sub>3</sub> se comporta del siguiente modo:

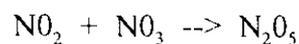
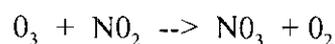


Por otra parte, según Atkinson y Lloid ,1984, a la temperatura de 25°C el NO<sub>2</sub> en presencia de OH<sup>-</sup> se transforma directamente en HNO<sub>3</sub>,



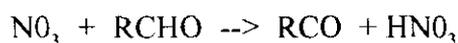
Cabe destacar que la vida media del NO<sub>2</sub> en la atmósfera en presencia de OH<sup>-</sup> solamente es de 1 día. Como se recordará, la vida media para el SO<sub>2</sub> es de 7.7 días, por lo que se puede concluir que las precipitaciones ácidas donde su carácter ácido se debe fundamentalmente al HNO<sub>3</sub>, se producen cerca de los lugares de las fuentes. Se anticipará que, teniendo en cuenta la vida media de estos compuestos, las precipitaciones que tengan este carácter ácido debido al HNO<sub>3</sub> están asociados a fenómenos de mesoescala α o β, con lo cual constituyen un método para caracterizar indirectamente los fenómenos de mesoescala, tan importantes en la formación de fenómenos convectivos.

Otra fuente importante del HNO<sub>3</sub> es el propio NO<sub>3</sub> que se origina en la atmósfera por el O<sub>3</sub>.



El N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en presencia de humedad da HNO<sub>3</sub>.

En las atmósferas urbanas es muy frecuente la existencia de alcanos que en presencia del  $\text{NO}_3$  dan:



Estas últimas reacciones no precisan la contribución de la luz, por lo cual, podemos decir que son las que forman el  $\text{HNO}_3$  por la noche.

A la vista de las reacciones y de los fenómenos de oxidación que se han citado anteriormente tanto para el  $\text{SO}_2$  y para el  $\text{NO}$ , se puede concluir que se está en una etapa que para la química de la atmósfera debe ser de un gran desarrollo y, además, la contribución del conocimiento de la cinética de estas reacciones puede llegar a constituir un desarrollo para esta disciplina no sospechado en la década precedente.

Tanto el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como el  $\text{HNO}_3$  formados en la atmósfera se diferencian fundamentalmente uno del otro en sus propiedades físicas y químicas. No es propósito ahora describir las diferencias entre un compuesto y otro, pero sí conviene señalar que el  $\text{HNO}_3$  es más volátil y, por lo tanto, se encuentra en la atmósfera en fase gaseosa. Por el contrario, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  precisa una tensión de vapor muy pequeña, inferior a  $10^{-7}$  atm en condiciones ambientales, y se halla en la atmósfera, como señala Roedel, 1979, en forma de partículas (aerosoles).

Al hablar de lluvias ácidas se puede interpretar que la deposición no solamente ha de ser húmeda, sino que se puede dar otro tipo de deposición sobre las propias plantas, es decir, que la precipitación no solamente es reflejo de aquellos compuestos que se encuentran en la atmósfera, sino también del arrastre

que se produce por la lluvia de la deposición seca sobre las hojas de las plantas en los bosques. Este arrastre, no solamente contiene los ácidos sobre los que se ha centrado este trabajo, si no que también otros ácidos débiles como son el fórmico y el acético que en ausencia de los otros componentes que hemos tratado con mayor amplitud, son los que le dan el carácter ácido a las precipitaciones. No solamente se han encontrado ácidos orgánicos alifáticos, sino también aromáticos en las precipitaciones.

El análisis de los compuestos que normalmente se toman como indicativos de la acidez ocultan estos otros componentes que no se determinan como son los compuestos orgánicos que pueden transferirles tanto por vía húmeda como por vía seca el carácter ácido a la precipitación. Convendría, por tanto, no solamente determinar los compuestos "tradicionales" sino también todas aquellas sustancias ácidas capaces de transferir su carácter a la precipitación. Lo anteriormente expuesto lleva a que algunas de las técnicas instrumentales de análisis moderno sean utilizadas para la determinación de los componentes orgánicos presentes en las precipitaciones. Quizá estos compuestos no determinados y que no se le ha prestado la atención suficiente son los que en el momento actual están destruyendo parte de los bosques de Europa y Estados Unidos, ya que al ser zonas altamente industrializadas están arrojando gran cantidad de compuestos alifáticos y aromáticos a la atmósfera. Este es un problema que queda abierto para futuras investigaciones en este campo de las precipitaciones ácidas. En esta línea están los trabajos realizados por Schaefer 1989.

Anteriormente se ha comentado que los mecanismos por los que se produce la precipitación ácida, son por los procesos de deposición seca y húmeda. Dentro de la nube es el scavenging el mecanismo que produce la retirada de las partículas en la atmósfera. Otro aspecto no comentado hasta el momento, es el que producen los cationes tales como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , que le dan un carácter básico a la precipitación. Estos cationes proceden todos ellos del suelo y del mar. Kelmani et al 1989, ha determinado que las precipitaciones básicas tienen un pH próximo a 7.4.

En cuanto a los valores en torno a los cuales se encuentra la precipitación ácida, se han realizado algunos estudios, así Colin et al 1989 obtuvieron para Francia que se encuentra una gran diferencia entre la precipitación recogida durante la primavera con la del resto de las estaciones, llegándose a alcanzar pH de 3,94. Kelly en 1989 observa que las precipitaciones más ácidas se producen precisamente en la época de verano donde las las concentraciones de  $\text{O}_3$ , radicales  $\text{OH}^\cdot$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  son más altas. Por contra en las épocas de invierno sucede lo contrario.

Estudios similares fueron realizados por Leck et al en Suiza. Desde el año 1950 a 1970 encuentran que la concentración de sulfatos crece en un 50%, lo que es debido a un aumento de las emisiones de  $\text{SO}_2$ , pero en el período de los años 70 al 80, esta concentración de sulfatos decrece en un 20 %, esto es, debido a las medidas tomadas en el propio país y en los países circundantes. Esto lleva a la conclusión de que, al reducir las emisiones y los cambios en el  $\text{SO}_2$  antropogénico, se reduce en Europa el contenido del sulfato en las precipitaciones.

Con el objeto de investigar la procedencia de las fuentes de los precursores de la composición de la precipitación ácida Wolffg et al 1989 midieron durante un cierto periodo de tiempo los óxidos  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ ; concluyendo que las concentraciones en la precipitación eran función directa de las trayectorias seguidas por los vientos, teniendo una gran influencia en el carácter de la precipitación el estrato comprendido entre 200 m y 1500m.

De este modo se podrían determinar diferentes fuentes y dependiendo de la trayectoria seguida por los vientos así era el carácter de las precipitaciones recogidas en la zona bajo estudio.

Iribarne et al 1990, demuestran como en las gotas de agua hay algunas especies químicas, tales como  $\text{ClH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y que al solidificarse las gotas retienen a las especies anteriores.

Como la mayor parte de la acidez de las precipitaciones es producida por la retención del  $\text{SO}_2$ , después de las correspondientes oxidaciones, dando origen a un complicado equilibrio, se puede llegar a deducir fórmulas que dieran el contenido de  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , dependiendo del propio pH de las gotas de precipitación. También se puede deducir un tiempo de residencia de estos compuestos dentro de la gota y a través de ello poder determinar el pH que le confiere a las gotas Iribarne Jv. 1990.

Harrison et al 1990, demuestran que en muchas zonas del norte de Inglaterra el principal contribuyente a la precipitación ácida es debida a la mayor concentración del  $\text{HNO}_3$ . Experimentos realizados por éste en otras zonas le llevaron a la conclusión que el ácido  $\text{HCl}$  es un componente prácticamente de la

misma importancia, incluso superior a la hora de conferir el carácter ácido a precipitación. Esta mayor concentración la relaciona con el sector de donde vienen los vientos.

Radojevic et al. 1990 basándose en el carácter prácticamente constante del pH de una gota cuando la especie predominante es el  $\text{SO}_2$  y en la independencia de éste con las oscilaciones de la temperatura menores de  $7^\circ\text{C}$  elaboran un método para explorar, a través de las reacciones de equilibrio, cuáles son los precursores de las precipitaciones ácidas.

Behra 1989, demuestra que algunas veces las precipitaciones tienen un pH que se hace más básico debido a que el amoníaco es oxidado por el  $\text{O}_3$ . Esto es, tiene un doble papel ya que se produce menor oxidación del  $\text{SO}_2$  y, además, el  $\text{NH}_4^+$  formado le confiere un carácter básico a la precipitación. Llama la atención que esta disminución de pH, no implica precisamente una disminución de los precursores de la precipitación ácida. En este mismo trabajo se da un completo tratamiento de la cinética de reacciones y de constantes de reacción, así como de las propias reacciones de equilibrio.

Marquardt W. et al 1988 demuestran cómo los contaminantes producidos a largas distancias influyen en las precipitaciones producidas a mesoescala.

Un hecho curioso que destaca en su publicación Muhlbaier J. 1987, es la relación  $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ , diciendo que es menor en las precipitaciones de invierno que en las de verano. Esta diferencia la atribuye al diferente carácter de la precipitación, puesto que, en invierno parte de la precipitación es en forma de nieve. Durante el invierno la concentración de nitrato es mucho mayor debido a que la nieve absorbe mayor cantidad de nitrato.

Coling J.L. et al, 1987 atribuyen que la acidez de la precipitación registrada en París procede del Noroeste, es decir, de Gran Bretaña, después de que las masas de aire recorren la costa del Noroeste de Francia.

Al hablar de las precipitaciones en todo el hemisferio Norte, siempre se le ha prestado más atención a las precipitaciones ácidas pero no hay que descuidar las precipitaciones alcalinas, que son producidas por la erosión del viento sobre las costas y superficies naturales. Dependiendo de la introducción de sustancias alcalinas en la atmósfera, así va a ser la proporción en que decrece el pH. Khemani, L.T. et al 1987.

Las precipitaciones próximas al Sahara, tienen un pH en torno a 5.6, frontera para considerarlos como ácidos, ello se atribuye al transporte de sustancias básicas desde el Sahara. Se encuentran precipitaciones totalmente ácidas, algunas veces dentro de los paralelos de latitudes  $10^{\circ}$ N y  $10^{\circ}$  S. Lacaux J.P. et al 1987.

Durante el análisis de datos de sulfatos y nitratos en la precipitación, analizando las tendencias que presentaban estos componentes, se ha podido comprobar que en Escandinavia había tendencia al incremento de las precipitaciones ácidas así como en el Norte de Europa; es atribuible a una mayor industrialización en el Reino Unido, con una tendencia de aumento desde 1973 a 1982 de un 3,4 %, Berge E. 1988.

El estado de las investigaciones realizadas sobre el tema de este trabajo ponen de manifiesto la necesidad de un estudio de las características de los aquí mencionados para la Península Ibérica, ya que si bien nuestro grado de industrialización es menor que el de otros países más afectados por el problema

como Holanda, Dinamarca, Alemania, Noroeste de Europa y Este de Estados Unidos y el clima es más seco son indudables los efectos destructivos que este tipo de precipitación están provocando en nuestros suelos y bosques.

## **1.2 OBJETIVOS**

Se ha centrado este trabajo en los siguientes puntos fundamentales:

- a) Modelización de la precipitación ácida.
- b) Análisis de las especies químicas que contribuyen a la acidez de la precipitación.
- c) Coeficientes de proceso para las sustancias ácidas.
- d) Trayectorias de las masas de aire que determinan el grado de acidez en la precipitación.
- e) Situaciones sinópticas que dan lugar a la precipitación.

## CAPÍTULO II

### MODELOS BÁSICOS

#### 2.1 INTRODUCCIÓN

Los contaminantes atmosféricos, una vez introducidos en la atmósfera, sufren procesos de transformación que dan lugar a nuevas sustancias. Estos nuevos componentes que se obtienen por diferentes mecanismos de oxidación son muy difíciles de modelizar. Como en toda la Meteorología se puede hacer un planteamiento general para la predicción de la concentración que se puede obtener en un punto fijo y determinado. Estos modelos se fundamentan en la ecuación del momento, ecuación de balance de materia y ecuación de energía. Para determinar las concentraciones de estos contaminantes en la capa límite planetaria y junto al suelo el sistema de ecuaciones del movimiento se debe escribir en la forma de Navier-Stokes para dar cuenta de todos los fenómenos turbulentos, así como de los efectos del rozamiento. En este sistema de ecuaciones se deben imponer unas condiciones iniciales muy restrictivas y unas adecuadas condiciones de contorno.

En el balance de materia se habrá de tener en cuenta que unas especies químicas se transforman en otras nuevas. El problema que aquí se trata de abordar presenta diferentes facetas; por una parte, los componentes gaseosos se transforman en aerosoles que actúan como núcleos de condensación para la formación de gotitas de nube y, en último término, gotas de precipitación que arrastran hasta la superficie los componentes

químicos. En este punto nos encontramos con uno de los problemas más difíciles de la Dinámica de nubes, que es modelar de forma correcta una nube. Esta dificultad se ve incrementada si además se tienen en cuenta los procesos de precipitación.

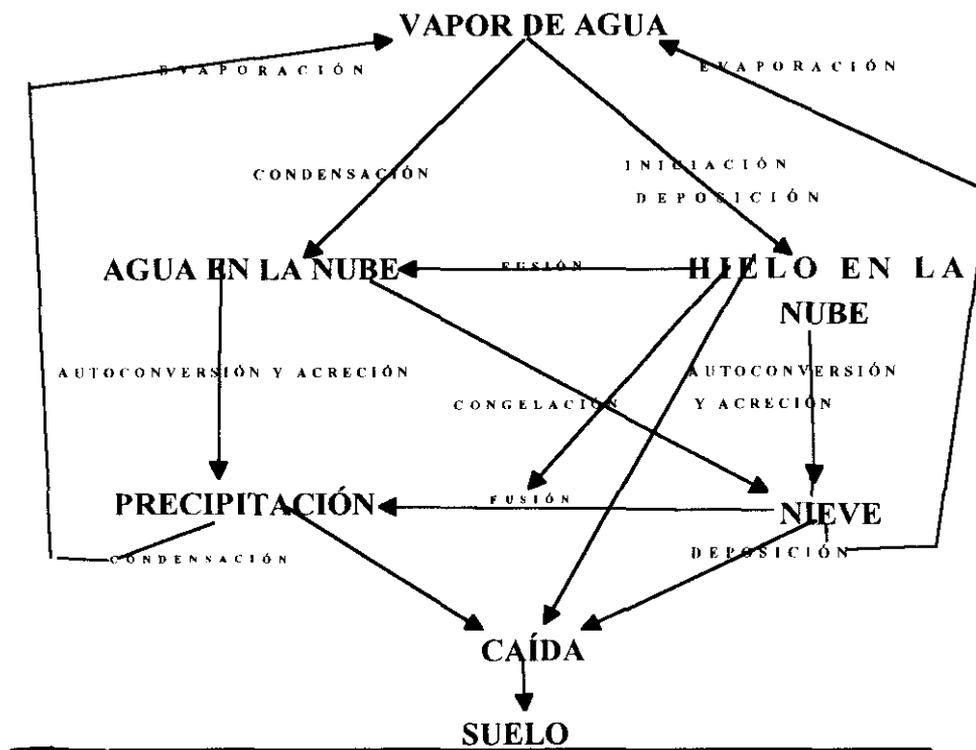
El objetivo es resolver, en una primera aproximación, la modelización de la nube. Una vez modelada ésta, el siguiente paso será determinar la cantidad de precipitación que se produce a partir de una nube. Sin embargo, en un primer intento, se centrará el problema en un análisis de diagnóstico de la nube y de los procesos dinámicos, térmicos e iónicos que en ella tienen lugar.

## **2.2. MODELO DE DIAGNÓSTICO DE ECUACIONES PRIMITIVAS**

Como anteriormente se ha comentado, abordar de una forma completa el problema de la precipitación ácida obliga a considerar aspectos dinámicos y microfísicos que tienen lugar en el interior de las nubes. Se puede plantear un esquema general para tratar de abordar el citado problema.

En la parte superior del esquema existe una cantidad de vapor de agua del medio ambiente que coexiste con otras especies químicas en forma de gases y aerosoles.

Estos últimos pueden actuar como núcleos de condensación o bien incorporarse a las primeras gotitas por procesos de adsorción y absorción que les conferirán un carácter ácido o básico. Estas primeras gotitas de nube tienen un pH distinto al de las gotas que alcanzan el suelo, ya que en el espacio existente entre la base de la nube y el suelo hay sustancias que pueden ser arrastradas por las gotas en su caída y que modificarán su pH.



En este primer modelo se admitirá que las reacciones de oxidación-reducción ya se han producido, como se explicó en anteriores capítulos. Las especies químicas que le confieren un pH determinado al agua pueden hallarse en forma de ácidos, tal es el caso de los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico, o como cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4^+$ . El vapor de agua puede sublimarse directamente a la forma sólida, cristales de hielo, que arrastran exactamente los mismos componentes que las gotitas de nube. Puede ocurrir que los cristales de hielo se fundan y pasen a gotitas de nube, pero también se pueden sublimar, con lo que dejarán en libertad parte de los componentes anteriormente incorporados. Si las condiciones son apropiadas, los cristales de hielo crecen para formar nieve o granizo y en este estado alcanzar el suelo. Estos

procesos están bien diferenciados desde el punto de vista microfísico pero no se abordarán en detalle en la presente memoria. Puede ocurrir igualmente que las gotitas de nube se solidifiquen directamente a nieve o granizo. Los copos de nieve o granizo pueden fundirse para originar gotas de precipitación.

Si se admite que el movimiento del aire tiene un régimen estacionario las ecuaciones básicas que rigen estos procesos, una vez linealizados todos los términos, toman la siguiente forma en el caso de la ecuación del movimiento en sus componentes horizontal y vertical:

$$U \delta u / \delta x + W \delta u / \delta z = -\theta_{vb} \delta \pi' / \delta x + f(v+V) - \beta W + F_1 \quad (1)$$

$$U \delta w / \delta x + W \delta w / \delta z = -\theta \delta \pi' / \delta z + \beta(u+U) + g B_\pi + F_3 \quad (2)$$

Donde las variables  $u$  y  $w$  son las componentes horizontal y vertical del viento;  $f$  y  $\beta$  los parámetros de Coriolis y Rossby respectivamente;  $\theta$  la temperatura potencial, definida por la expresión

$$\theta = T (P_0 / P)^{R/C_p}$$

en la que  $R$  es la constante del aire seco,  $C$  el calor específico,  $T$  la temperatura,  $P$  presión y  $P_0$  la presión de referencia.  $\rho$  es la densidad del aire;  $\theta_v$  es la temperatura potencial virtual, dada por  $\theta_v = \theta (1 + 0.61 q_v)$  donde  $q_v$  es la humedad específica. El subíndice  $b$  en  $\theta_{vb}$  se refiere al estado básico.

Las  $U$  y  $V$  son las velocidades de desplazamiento de la nube, con lo cual  $x = X - U t$  e  $y = Y - V t$ , donde  $X$  e  $Y$  están referidas al sistema de referencia relativo situado en tierra en el instante  $t$ .

El término de flotabilidad  $B_\pi$  se define como:

$$B_{\pi} = \theta' / \theta + 0.61 q_v' - q_i = \theta' / \theta + e \quad (3)$$

donde e engloba el último término de la ecuación anterior. En ésta  $q_t$  es la proporción de mezcla total de agua líquida y sólida y tiene en cuenta a  $q_r$ , que es el agua precipitable,  $q_s$ , que es para la nieve,  $q_e$ , que es el vapor de agua en la nube,  $q_i$  es el hielo en la nube. Todas estas proporciones de mezcla están expresadas en Kg/Kg de aire húmedo.

$\pi$  potencial (presión Exner). Los términos  $F_1$  y  $F_2$  representan una proporción de mezcla a escala inferior a la de la red.

La inclusión del efecto de Coriolis se debe al movimiento propio de la nube. Se podría despreciar en una primera aproximación pero quizá el movimiento de una tormenta pueda alcanzar una longitud superior a la de un sistema local (Parsons et al. 1987, Liu et al. 1986).

Utilizando el método de perturbaciones para linealizar las ecuaciones (1) y (2) tal que

$$\psi = \psi' (x,z,t) + \psi_b (z) \quad (4)$$

La ecuación (2) se reduce a:

$$d\pi_b / dz = -g / \theta_{vb} \quad (5)$$

es decir, se cumple el balance hidrostático, por lo tanto, las ecuaciones anteriores pueden expresarse como

$$-\delta\pi' / \delta x = \phi \quad (6)$$

$$-\delta\pi' / \delta z = g \delta\beta_{\pi} / \delta\theta_{vb} + \psi \quad (7)$$

donde  $\phi$  y  $\psi$  representan todos los términos de 1 y 2 que dependen solamente de la velocidad del aire como variable de entrada. De esta manera se separan

los términos conocidos de los que no lo son. La perturbación de presión se equilibra hidrostáticamente si la fuerza del gradiente de presión perturbado se compensa exactamente con el empuje hidrostático.

En el estado estacionario el balance de calor expresado por el Primer Principio de la Termodinámica en forma linealizada se puede poner como:

$$U \delta\theta'/\delta x + W \delta\theta'/\delta z = -W \delta\theta_p/\delta z + K/\pi_0 + F_0 \quad (8)$$

donde  $F_0$  es la proporción de calor a la escala inferior de la red calculado según Ziegler (1984) y  $K$  es el calor latente ( $WKg^{-1}$ ) determinado por cálculos microfísicos de interacciones en la nube.

La cantidad total de agua en la nube viene expresada por

$$U \delta q_t/\delta x + W \delta q_t/\delta z = E_{23} + E_{13} + \delta(\rho q_r V_{tr} + \rho q_s v_s)/\rho \delta z + F_t \quad (9)$$

$$U \delta q_v'/\delta x + W \delta q_v'/\delta z = -E_{23} - E_{13} - W \delta q_{vb}/\delta z + F_v \quad (10)$$

$$U \delta q/\delta x + W \delta q/\delta z = S + F + \delta(\rho q v_t)/\rho \delta z \quad (11)$$

Estas expresiones son generales y aplicables a los tres estados de agregación del agua dentro de la nube. La ecuación (11) es aplicable a la lluvia, nieve y agua de nube precipitable. Las fuentes o sumideros de agua precipitable de la nube ( $q_e$ ) incluyen condensación del vapor de agua, fusión del hielo y conversión de agua de nube a precipitación. En las ecuaciones (9), (10) y (11) los subíndices  $i, j$  valen 1 para el sólido, 2 para el líquido y 3 para el gas e indican flujo de transición de la fase  $j$  a la  $i$ . Las unidades son  $Kg Kg^{-1} s^{-1}$ .  $V_t$  es la velocidad terminal de caída de las gotas.

$$\Lambda = L_{23} E_{23} + L_{13} E_{13} + L_{12} E_{12} \quad (12)$$

A es el balance de calor de las transiciones de fase  $L_{ij}$ .  $F_e$ ,  $F_v$  y  $F$  son las proporciones de mezcla másicas para los diferentes constituyentes (  $F$  se refiere exclusivamente al agua de la nube, nieve y precipitable ).  $S$  son las fuentes no difusivas según Ziegler 1984.

La gotita de nube puede absorber los iones positivos o negativos existentes en la atmósfera dando como resultado una carga eléctrica que será función del tamaño de las gotitas de nube , de los procesos que hayan tenido lugar en su génesis y de aquéllos por los que pasen hasta alcanzar el tamaño de una gota de precipitación , cristal de hielo o nieve.

$$U\delta P_L / \delta x + (W - V_{123})\delta P / \delta z + \alpha^2 (W - V)P_L + \beta U_a(P_L - P_{L,a}) = P_r W\rho_c \delta\rho_c / \delta z \quad (13)$$

En esta ecuación  $P$  es la carga eléctrica en las gotas de tamaño  $L$  y  $\alpha$  es el coeficiente de mezcla.

El término en  $\alpha$  da cuenta de los efectos de mezcla que contribuyen a la carga de la gotita de nube.  $P_{L,a}$  es la carga de las gotas de tamaño  $L$  en las proximidades de la nube.

El balance iónico viene expresado por

$$q - \gamma n_1 n_2 = w \partial n_1 / \partial z + u \partial n_1 / \partial x - n_1 w / \rho \partial \rho / \partial z \quad (14)$$

$$q - \gamma n_1 n_2 = w \partial n_2 / \partial z + u \partial n_2 / \partial x - n_2 w / \rho \partial \rho / \partial z \quad (15)$$

para iones pequeños positivos y negativos, respectivamente, donde  $q$  representa la velocidad de producción de iones y el coeficiente  $\gamma$  está relacionado con la recombinación entre ambos tipos de iones. De forma análoga podemos escribir para los iones grandes:

$$w \partial N_1 / \partial z + u \partial N_1 / \partial x = -\alpha^2 |w| (N_{1,b} - N_1) - \beta u (N_1 - N_{1,a}) - N_1 w / \rho \partial \rho / \partial z \quad (16)$$

$$w \frac{\partial N_2}{\partial z} + u \frac{\partial N_2}{\partial x} = -\alpha^2 |w| (N_{1b} - N_1) - \beta u (N_1 - N_{1a}) - N_2 w / \rho \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (17)$$

El balance resultante será el que confiera, en último término, el carácter ácido o básico a la precipitación.

Este sistema de ecuaciones diferenciales puede integrarse por métodos numéricos y su resolución dará cuenta de manera global de los aspectos dinámicos, térmicos e iónicos de la nube, así como del carácter de la precipitación recogida. Para esta integración deben imponerse las condiciones iniciales y de contorno adecuadas.

La dificultad que esto entrañaría desde el punto de vista matemático y el hecho de ser ecuaciones de diagnóstico, lleva a la posibilidad de utilizar un modelo básico mucho más sencillo y que, además, sea aplicable como medio de pronóstico del pH de una precipitación. Este modelo simplificado es el que a continuación se expone.

### 2.3. MODELO BÁSICO PARA LA PRECIPITACIÓN ÁCIDA

El modelo sencillo que va a servir para estimar la predicción de la concentración medida de una especie química en el agua de lluvia se construirá a partir de la ecuación de advección-difusión aplicada a los contaminantes que dan origen a las precipitaciones ácidas. Esta ecuación es:

$$(1) \quad \delta c / \delta t = -v \nabla C + D \nabla^2 c + R(c, t) + S$$

donde  $c$  es la concentración del contaminante,  $v$  la velocidad del viento,  $D$  el coeficiente de difusión molecular,  $R$  el ritmo de formación de los contaminantes debido a reacciones químicas en el seno de la atmósfera y  $S$  la intensidad de emisión de las fuentes.

Esta ecuación, junto con las anteriormente mencionadas, da lugar a un sistema de ecuaciones no lineales que se debe resolver por métodos numéricos.

La ecuación (1) se puede escribir en forma lagrangiana:

$$dc/dt = D\nabla^2c + R(c,t)+S$$

Los fenómenos de difusión dentro de una nube para la adsorción de las especies químicas son relativamente poco importantes y se pueden despreciar frente a los fenómenos de transformación por las diferentes reacciones. Además, puede admitirse que, tanto para los productos de reacción como para los focos emisores, si durante los procesos de formación de la nube y de precipitación existe retirada de contaminantes, ésta es proporcional a  $-\lambda C$ , por lo cual la ecuación se puede escribir como

$$dC/dt = -\lambda C$$

La constante de proporcionalidad  $\lambda$  se ha venido denominando coeficiente de proceso o de lavado (Hernández y Valero 1980).

Si  $\lambda > 0$  existe retirada de contaminantes del medio ambiente. En el caso de la precipitación esta retirada se produce en dos espacios bien diferenciados, uno dentro de la propia nube cuando las gotitas de nube absorben el aerosol y éste actúa de núcleo de condensación, y otro cuando las gotas de precipitación se han desprendido de la nube y barren las moléculas de gas presentes en su recorrido entre la nube y el suelo.

Si  $\lambda < 0$ , no hay disminución de la concentración dentro de la nube ni por debajo de la base de la nube.

Si  $\lambda=0$ , la concentración de la especie química se mantiene constante y no hay proceso de retirada.

El pH de las precipitaciones dependerá de la concentración de la especie química medida en el agua de precipitación. Si se hace el valor de  $c$  igual a la concentración de  $H^+$ , se tiene:

$$pH = pH_0 + \lambda \Delta t$$

El coeficiente  $\lambda$  representa la contribución de todas las especies químicas, tanto ácidas como básicas, al pH, es decir,

$$\lambda = \Sigma(\lambda_a)_i + \Sigma(\lambda_c)_j$$

$(\lambda_a)_i$  es el coeficiente de proceso para los diferentes aniones.

Este parámetro  $\lambda$  es una función directa de los procesos de reacción que se producen en la atmósfera y de los focos existentes en la trayectoria seguida por la partícula. La concentración en cada punto concreto de la atmósfera dependerá de las fuentes presentes en la trayectoria seguida.

$(\lambda_c)_j$  es el coeficiente de proceso para los diferentes cationes, responsables de la basicidad de las precipitaciones. La mayoría de los cationes aparecen en la atmósfera como tales, pero algunos pueden cambiar su estado de oxidación durante su permanencia en la misma. El principal foco emisor de cationes es el océano.

Otro factor fundamental en la determinación de los coeficientes de proceso es el volumen en el que se dispersan, transportan y difunden los componentes. Si la trayectoria seguida por la partícula es muy larga y la altura de la capa de mezcla

es alta, la concentración de los contaminantes es baja y los coeficientes de proceso son muy pequeños, con lo cual el pH está menos afectado por la trayectoria. El pH de la precipitación puede ser un indicador de si ésta procede de un sistema de precipitación organizada o de un sistema convectivo a mesoescala.

## **CAPÍTULO III**

### **ESTACIONES REGIONALES**

#### **3.1 INTRODUCCIÓN**

La contaminación atmosférica es uno de los problemas originados como consecuencia del desarrollo industrial, si solamente entendemos como contaminante las partículas que se inyectan a la atmósfera por procesos antropogénicos, sin embargo, este problema de la contaminación siempre ha existido por procesos naturales, debido al arrojado de grandes cantidades de sustancias a la atmósfera procedentes de los volcanes, incendios naturales, etc.; por lo tanto, se puede afirmar que la contaminación tiene dos orígenes, uno natural y otro antropogénico.

Diferentes Organismos se han preocupado del estudio de la contaminación atmosférica desde distintos puntos de vista. La O.M.M. en el año 1980 publica unas recomendaciones recogidas en un manual internacional de operaciones de medidas contra la contaminación atmosférica dentro del programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. En este manual se establecen tres tipos de estaciones para la observación de los contaminantes atmosféricos y cuál ha de ser su emplazamiento. Las estaciones son de tipo base, regionales y estaciones regionales con programas amplios.

#### **3.2. ESTACIONES BASE**

Estas estaciones se deben establecer en aquellos lugares que estén libres de fuentes contaminantes próximas, las masas de aire que lleguen a ellas han de ser lo más limpias posible, para ello las trayectorias de las mismas han de recorrer

grandes distancias sobre los océanos. En España se establece la primera estación base en Izaña ( Tenerife ), está integrada en la red internacional de vigilancia atmosférica, es decir, se trata de una estación BAPMON ( Background Atmospheric Pollution Monitoring Network ). Esta estación de Izaña tiene por finalidad obtener niveles de fondo de la concentración de contaminantes de la atmósfera representativos a escala mundial. Comienza a funcionar en España en enero de 1989. En este tipo de estaciones se miden por una parte los parámetros meteorológicos típicos, temperatura, punto de rocío, velocidad del viento, presión etc., en cuanto a contaminantes, en el momento actual se miden dióxido de carbono, ozono troposférico, metano, óxido nítrico, polvo en suspensión, precipitación, núcleos de Aitken, turbiedad atmosférica (  $\lambda = 336, 500$  y  $778$  nm).

### **3.3 ESTACIONES REGIONALES**

Este tipo de estaciones han de cumplir unas restricciones menores que las exigidas en el caso anterior. Cabe destacar entre ellas, por una parte, su ubicación geográfica y por otra, las condiciones meteorológicas locales; además, debe existir entre la ubicación y los focos de contaminación una distancia en torno a los cincuenta kilómetros. Estas características se pueden resumir en los siguientes puntos:

a) La ubicación de la estación no debe estar sometida a vientos fuertes ( emplazamientos idóneos serían lugares de bosque donde los árboles actúan de parapetos para evitar estos fuertes vientos ).

b) Se deben evitar los valles porque en las noches de invierno se podrían producir estratificaciones atmosféricas muy estables, con lo cual se impide la

ventilación en la zona, por lo tanto, las ubicaciones ideales serán en las laderas o estribaciones de las montañas.

c) Si se tuviese que ubicar cerca de centrales térmicas será necesario que la distancia sea como mínimo de cincuenta kilómetros y, además, se exige a la estación, la existencia de registros de viento para eliminar aquellos datos procedentes de la dirección de las fuentes contaminantes.

d) Se deben instalar lejos de núcleos urbanos o semiurbanos. La distancia debe ser un compromiso entre el núcleo urbano, posible fuente de contaminación y el lugar de contaminación.

e) Se buscará una ubicación tal que la contaminación esté lo menos perturbada posible por las fuentes en el entorno.

En el año 1978, España trata de incorporarse a un programa europeo de medida y control de la contaminación existente en Europa. La primera fase de este programa es buscar las ubicaciones de los observatorios, teniendo en cuenta los criterios anteriormente expuestos. Antes de estas exigencias se elabora un mapa de los focos de contaminación a gran escala y de zonas contaminadas que existen en la Península Ibérica ( **Figura 1** ) observando este mapa, se obtienen como algunos puntos idóneos para la ubicación de las estaciones de observación exigidas por el programa de contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en Europa, Finisterre ( Coruña ), Ciba ( Valladolid ), San Pablo de los Montes ( Toledo ), La Cartuja ( Granada ), Roquetas ( Tarragona ), Logroño, Tortosa ( Tarragona ) y Figueras ( Gerona ).

Los datos utilizados para la realización de esta memoria corresponden a las estaciones:

### **SAN PABLO DE LOS MONTES**

Latitud 39° 32' 50" N

Longitud 4° 20' 55" W

Altitud 917 m

### **LA CARTUJA**

Latitud 37° 12' 24" N

Longitud 3° 35' 42" W

Altitud 720 m

### **ROQUETAS**

Latitud 40° 49' 14" N

Longitud 0° 29' 37" W

Altitud 50 m

### **LOGROÑO**

Latitud 42° 27' 28" N

Longitud 2° 30' 12" W

Altitud 370 m

### **3.4. MEDIDAS EN UNA ESTACIÓN REGIONAL BASE**

En todas estas estaciones se recomienda medir como variables fundamentales los diferentes parámetros meteorológicos como son: presión, temperatura, viento etc., pero el objetivo fundamental del programa de contaminación transfronteriza exige medir:

GASES: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

PARTICULAS:  $\text{SO}_4^{2-}$

GASES + PARTICULAS:  $\text{HNO}_3$  ( gas ) +  $\text{NO}_3^-$  ( partícula )

GAS + PARTICULA:  $\text{NH}_3$  ( gas ) +  $\text{NH}_4^+$  ( partícula )

PRECIPITACION TOTAL :  $\text{pH}/\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y **conductividad total**.

Para completar estas medidas, en las estaciones se recomienda medir la turbiedad atmosférica.

### 3.4.1 MEDIDAS

A continuación se indicaran algunas de las características de las tomas de muestra y de los sistemas de muestreo llevados a cabo en estas estaciones.

Para la precipitación total, se utiliza un pluviómetro automático que se mantiene cerrado durante los períodos de no precipitación ( para evitar la posible deposición seca de partículas materiales sobre el mismo ). Se abre a una intensidad seleccionada de la precipitación. La muestra de agua recogida se analiza posteriormente en el laboratorio ( en esta recogida se toma el pH ).

El sistema utilizado es el clásico Erni ( ARS 721 ). Se registra la hora de comienzo de la precipitación y final de la misma. En algunas de las estaciones existen dos colectores con diferente frecuencia de muestreo: 24 horas, que es la clásica, y semanal.

La medida de partículas materiales en suspensión se realiza por el método gravimétrico. Se hace pasar una muestra de aire por un filtro de vidrio en el que quedan retenidas las partículas. Como las concentraciones registradas son muy bajas, del orden de 10  $\mu\text{g}$  por metro cubico, es necesario utilizar un captador que

se denomina de alto volumen (  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  ). El sistema utilizado es el captador de alto volumen ( MCV, MODELO CAV-A ) con portafiltros de diámetro útil 120 mm y caudal regulable desde 15 a  $40 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Para la determinación de  $\text{NH}_3$  ( gas ) y  $\text{NH}_4^+$  ( partícula ) en el aire, se hace pasar éste a través de un filtro impregnado en una disolución de ácido oxálico al 3% en metanol, el captador es de medio volumen ( MCV, MODELO 8 ) con un portafiltro de 37 mm de diámetro y caudal regulable entre 0,5 y  $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

En la determinación del  $\text{HNO}_3$  ( gas ) y  $\text{NO}_3^-$  ( partícula ), se hace pasar el aire a través de un filtro impregnado en una disolución de hidróxido sódico. El sistema de muestreo es MCV.

Las medidas de ozono se realizan a través de fluorescencia ultravioleta ( quimiluminiscencia ).

El  $\text{SO}_2$  se retiene en una disolución de peróxido de hidrógeno durante 24 horas para su valoración posterior.

La determinación del  $\text{NO}_2$  se lleva a cabo en una disolución de trietanolamina durante 24 horas. El sistema de muestreo para el  $\text{SO}_2$  y para el  $\text{NO}_2$  es el CPV-8D de bajo volumen.

### **3.5 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DIARIAS**

Anteriormente se indicaron las estaciones donde se realizan las medidas, pero su puesta en funcionamiento no fue simultánea. Por lo tanto, los datos en los cuatro primeros años utilizados para este trabajo corresponden a diferentes épocas y años. Por ejemplo, en la estación de San Pablo de los Montes se dispone de datos de precipitación en el año 1985 en el mes de febrero; en el año 1986 hay

datos en los meses de febrero, septiembre y noviembre; en el año 1987 hay datos en marzo, abril, mayo, junio, septiembre y octubre; en el año 1988 hay datos a excepción de los meses de marzo y diciembre; a partir del año 1989 ya se dispone de registros completos de precipitación. En la estación de Logroño disponemos de datos a partir del año 1988.

En la estación de Roquetas se tienen datos en el año 1987 en el mes de septiembre, en el año 1988 durante los meses de abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre, octubre, noviembre, diciembre, y a partir del año 1989 hay datos completos.

En la estación de la Cartuja se empieza en el año 1987 en los meses de marzo, abril, junio y septiembre; en el año 1988 faltan los datos del mes de agosto, y a partir del año 1989 disponemos de datos completos.

## CAPITULO IV

### ANALISIS DE LOS CONTRIBUYENTES A LA ACIDEZ DE LA PRECIPITACION

#### 4.1 INTRODUCCION

Las diferentes especies químicas que contribuyen al pH de la precipitación están constituidas fundamentalmente por aniones y cationes, cuya proporción relativa determinará el carácter ácido o básico de la misma. Los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y en algunas ocasiones el anión  $\text{Cl}^-$ , son los responsables, más frecuentemente, del carácter ácido de las precipitaciones. Estos, como ya se ha indicado, son los que normalmente se introducen en la atmósfera como contaminantes en las especies químicas  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  y  $\text{Cl}$ . Existen otras especies químicas de carácter ácido que también pueden contribuir al pH de la precipitación, menos abundantes que las anteriores y, por lo tanto, apenas afectan a la acidez. La vida media en la atmósfera de estas especies químicas es muy variable, así, por ejemplo, para el  $\text{SO}_2$  es de 7,7 días, para el  $\text{NO}_2$  es de 5,7 horas y para el  $\text{NO}$  es de 69 segundos. Las especies que contribuyen al carácter básico son fundamentalmente los cationes  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ . Todos ellos entran como cationes en la propia atmósfera, a excepción del ión  $\text{NH}_4^+$ , cuya vida media de reacción es de 72 horas.

A continuación se realizará un análisis de los diferentes contribuyentes a la precipitación ácida y básica para las estaciones regionales BAPMON de San Pablo de Los Montes ( Toledo ), La Cartuja ( Granada ), Logroño y Roquetas (Tarragona).

Los datos con los que se ha realizado esta parte del estudio corresponden al periodo de tiempo comprendido entre la puesta en servicio de las estaciones y diciembre de 1988.

#### **4.2. PRECIPITACION ACIDA EN SAN PABLO DE LOS MONTES**

Para este análisis se distribuyen los datos en tres grupos: el pH de la precipitación, aniones y cationes.

En la gráfica **4.2.1.** viene representado el histograma de la distribución de los valores del pH registrados durante el periodo de observación. Se representa en ordenadas la frecuencia y en abscisas el valor medio del intervalo de clase del pH. Este histograma presenta un aspecto bimodal, que tiende a una distribución normal. En efecto, la distribución de frecuencia acumulativa, una vez realizada, coincide con una normal. El recorrido de la muestra de pH está entre los valores 3.4 y 8.1; el valor medio del pH es  $5.7 \pm 0.69$  y su coeficiente variacional es 11,9%. El número de observaciones es de 206. Teniendo en cuenta la definición que se ha adoptado para precipitación ácida como aquella de pH inferior a 5.6, se observa que el valor medio de la precipitación no alcanza el carácter ácido. Los días con pH inferior a 5.6 son 77, que representan el 37.4 % de los días de precipitación. El aspecto bimodal que presenta este histograma puede ser atribuido a las especies químicas que contribuyen al pH. En efecto, si se observa en la tabla **4.2.1** la matriz de correlación entre las especies químicas que contribuyen al pH con carácter ácido y el pH, el que presenta coeficiente de correlación parcial mayor es el  $\text{NO}_3^-$ , le sigue el  $\text{Cl}^-$  y, por último, el  $\text{SO}_4^{2-}$ .

	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cond
1	1.000	0.130	0.283	0.110	0.323	0.261	0.418	0.180	-0.522	0.298	0.098
2		1.000	0.590	0.216	0.328	0.269	0.310	0.463	0.396	0.289	0.048
3			1.000	0.184	0.162	0.102	0.113	0.460	-0.060	0.103	0.100
4				1.000	0.189	0.158	0.071	0.091	-0.024	0.128	0.086
5					1.000	0.775	0.592	0.336	-0.077	0.752	-0.155
6						1.000	0.709	0.071	-0.043	0.783	-0.059
7							1.000	0.071	-0.003	0.675	0.143
8								1.000	-0.047	0.067	-0.128
9									1.000	-0.036	-0.022
10										1.000	-0.060
11											1.000

**Tabla 4.2.1. ESTACION DE SAN PABLO DE LOS MONTES**

En cuanto al carácter básico el que presenta un mayor coeficiente de correlación parcial es con el Na<sup>+</sup>, seguido del K<sup>+</sup>. Los días en que las precipitaciones tienen carácter básico solamente fueron cinco, que representa un 2.4 % de la muestra. Los 124 días no comentados, que son el 60.2% de las observaciones tienen carácter neutro. Las distribuciones para los aniones vienen representadas en las figuras 4.2.1 a-c, en las que aparecen en el eje de abscisas los

intervalos de clase correspondientes a las concentraciones de cada especie en mg/l y en el de ordenadas las frecuencias.

El histograma del  $\text{SO}_4^{2-}$  es totalmente asimétrico con una media de  $0.82 \pm 1.29$  mg/l, siendo el número de observaciones 198; el histograma que corresponde al  $\text{NO}_3^-$  es también asimétrico con una media  $0.19 \pm 0.30$  mg/l. Finalmente, el histograma para el  $\text{Cl}^-$ , lo mismo que en el caso del  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  es también asimétrico con una media de  $0,97$  mg/l, siendo el número de datos 192. Observando la matriz de correlación los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  presentan un coeficiente de correlación de 0.59 totalmente significativo al nivel del 99%, lo que indica una procedencia de origen común. El ión  $\text{Cl}^-$  tanto con el  $\text{SO}_4^{2-}$  como con el  $\text{NO}_3^-$  presenta el mismo coeficiente de correlación 0.46.

En las gráficas **4.2.1 d-g**, vienen representados los histogramas para las especies de los cationes  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ . Todos los histogramas tienden a una distribución asimétrica. En el caso del  $\text{NH}_4^+$  el 63% de la muestra se encuentra en el primer intervalo, siendo el número de medidas 189, su valor medio  $0.26 \pm 0.53$  mg/l y su coeficiente variacional 1,96. El  $\text{Na}^+$  presenta una distribución totalmente asimétrica y el 93% de los datos se concentran en el primer intervalo, es decir, 173 datos de los 182 de la muestra. Su valor medio es  $1.51 \pm 6.13$  mg/l. Como se puede observar, presenta una gran desviación. Ello es debido a tres datos que en primera aproximación se podrían considerar anómalos, pero, tras las oportunas comprobaciones, se ha determinado que no lo son. El catión  $\text{Mg}^{2+}$  tiene un comportamiento similar a los cationes ya estudiados, concentrándose en el primer intervalo un 70% de los datos de la muestra, siendo el valor medio  $0.16 \pm 0.39$  mg/l. También existe un dato de un valor muy elevado correspondiente con el ya comentado. El histograma del catión  $\text{Ca}^{2+}$  tiene el mismo aspecto que los anteriores, con un 59 % de los datos de los 112 que

tiene la muestra en el primer intervalo y una media de  $0.99 \pm 1.83$  mg/l; se observa un dato muy elevado. El histograma del  $K^+$  es asimétrico, con una media de  $0.47 \pm 4.43$  mg/l; esta desviación la produce uno de los datos registrados, con un valor de concentración muy grande.

### 4.3 PRECIPITACION ACIDA EN LA CARTUJA

En la gráfica 4.3.1 se representa el histograma del pH de las precipitaciones recogidas en este observatorio durante el período de estudio. Es bimodal y, realizada la correspondiente normalización, tiende a una distribución de tipo gaussiano. El valor medio del pH es  $6.66 \pm 0.57$  y el número de observaciones realizadas es de 119, de las cuales presentan acidez el 2.5%. El coeficiente variacional es 9.6%. En esta distribución se puede apreciar la contribución de dos especies químicas fundamentales, que son las que le confieren el carácter bimodal al histograma. En la matriz de correlación, **tabla 4.3.1.**, la correlación parcial máxima se da con el  $Ca^{2+}$  y el  $SO_4^{2-}$ . Ello demuestra que la mayor parte de los datos se hallan en la zona neutra.

Los histogramas para los aniones  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  y  $Cl^-$  aparecen en las figuras 4.3.1 a-c. Son todos asimétricos. El valor medio para el ión  $SO_4^{2-}$  es  $2.03 \pm 2.14$  mg/l. Este histograma tiende a una distribución gaussiana. El número de observaciones es 118.

El histograma del  $NO_3^-$  es asimétrico, concentrándose la mayor parte de las observaciones en el primer intervalo. El valor medio es  $0.63 \pm 1.68$  mg/l. El coeficiente variacional es 263%, debido a un dato excesivamente grande en comparación con el resto de la distribución.

El histograma del  $Cl^-$  es semejante a los anteriores y su valor medio es  $1.88 \pm 3.68$  mg/l.

Los histogramas de los cationes, que aparecen en las figuras 4.3.1d-h tienden a distribuciones asimétricas, acentuándose esta tendencia en el  $K^+$ . El  $Na^+$  tiene

	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cond
1	1.000	0.577	0.428	0.477	0.437	0.388	0.596	0.350	0.170	0.494	0.449
2		1.000	0.492	0.549	0.626	0.471	0.652	0.530	0.124	0.579	0.750
3			1.000	0.330	0.303	0.158	0.238	0.315	0.065	0.276	0.257
4				1.000	0.605	0.496	0.435	0.445	0.273	0.597	0.463
5					1.000	0.710	0.599	0.364	0.080	0.743	0.425
6						1.000	0.755	0.125	0.059	0.790	0.318
7							1.000	0.257	0.103	0.651	0.536
8								1.000	0.089	0.293	0.650
9									1.000	0.288	0.258
10										1.000	0.388
11											1.000

**Tabla 4.3.1. ESTACIÓN DE LA CARTUJA**

una media de  $1.52 \pm 1.77$  mg/l con 104 observaciones, de las cuales el 82% tienen un valor inferior a 2 mg/l y el resto son superiores. En el caso del Mg<sup>2+</sup> el histograma tiende a una distribución gaussiana con un valor medio es de  $0.40 \pm 0.30$  mg/l y un coeficiente variacional del 75%, lo que indica la poca dispersión de los datos. El Ca<sup>2+</sup> presenta un histograma muy semejante al caso anterior. En la matriz de correlación de la **tabla 3.2.1**, los coeficientes de correlación parcial entre los cationes Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> están alrededor de 0.75, lo que nos dice

que tienen una misma procedencia; sin embargo, la correlación del  $\text{NH}_4^+$  con los otros cationes es de 0.45. Esto refleja que no tienen la misma procedencia.

#### 4.4. PRECIPITACION ACIDA EN LOGROÑO

El histograma del pH está representado en la **Figura 4.4.1**. Presenta un aspecto bimodal pero, realizada la normalización, tiende a una distribución gaussiana. El valor medio del pH de la precipitación es  $6.29 \pm 0.78$ , siendo el número de datos 141. El número de días con precipitación ácida es el 12.1%, dándose en este periodo el valor más bajo de pH en la muestra, que es de 2.8. Un 5,3% de los días son básicos. El coeficiente variacional es 1.24. Los iones que contribuyen a darle este carácter ácido son el  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$ , con coeficientes de correlación parcial de 0.30 y 0.31, respectivamente.

Los iones más correlacionados con la basicidad son  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Na}^+$ , como se puede observar en la **Tabla 4.4.1**.

En la figura 4.4.1a-c vienen representados los histogramas para los aniones. Como se puede observar, todos son asimétricos. La media para el  $\text{SO}_4^{2-}$  es  $3.38 \pm 4.81$  mg/l y el número de observaciones 135. El  $\text{NO}_3^-$  tiene una media de  $0.70 \pm 0.91$  mg/l y 135 observaciones. La media para el  $\text{Cl}^-$  es  $1.64 \pm 2.23$  mg/l, con el mismo número de observaciones. Presenta una gran variabilidad, siendo su coeficiente del 136%.

Los cationes vienen representados en la **Figura 4.4.1d-h**. Los histogramas son asimétricos, tendiendo a distribuciones normales una vez normalizada la variable. La media del ión  $\text{NH}_4^+$  es de  $0.98 \pm 0.70$  mg/l y su coeficiente variacional 0.71. Para el catión  $\text{Na}^+$  se concentran un 61% de los datos en los dos primeros intervalos del histograma, la media es  $2.23 \pm 3.33$  mg/l y el número de datos 119. El  $\text{Mg}^{2+}$  tiene una media de  $0.36 \pm 0.38$  mg/l. El número de datos es 122, estando el 78% de ellos en los primeros intervalos. El 74% de los datos para el  $\text{Ca}^{2+}$  están agrupados en los primeros intervalos; los parámetros centrales son  $2.78 \pm 4.09$

mg/l y el número de datos 123. El histograma para el K<sup>+</sup> es similar a los anteriores, con una media de  $0.30 \pm 0.74$  mg/l y 120 datos.

	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cond
1	1.000	0.080	0.301	0.295	0.301	0.165	0.366	0.307	-0.556	0.208	0.103
2		1.000	0.631	0.608	0.665	0.313	0.651	0.772	0.452	0.436	0.075
3			1.000	0.741	0.540	0.463	0.419	0.819	-0.019	0.617	-0.058
4				1.000	0.686	0.465	0.436	0.735	-0.013	0.660	-0.257
5					1.000	0.614	0.755	0.729	0.012	0.674	-0.028
6						1.000	0.656	0.402	-0.034	0.872	-0.181
7							1.000	0.523	-0.029	0.615	0.075
8								1.000	0.119	0.568	-0.045
9									1.000	-0.008	0.067
10										1.000	-0.176
11											1.000

**Tabla 4.1.1. ESTACIÓN DE LOGROÑO**

#### **4.5 PRECIPITACION ACIDA EN ROQUETAS**

Los histogramas para esta estación son similares a los comentados anteriormente. El histograma del pH, **Figura 4.5.1**, tiende a una distribución gaussiana con una media de  $6.56 \pm 0.55$ , siendo el número de datos 87. Las precipitaciones con carácter ácido son el 2.3% y las básicas el 19,7%. El coeficiente variacional es 0.08.

Los histogramas de los aniones son asimétricos y están representados en las **Figuras 4.5.1a-c**.

Los histogramas de los cationes se representan en las **Figuras 4.5.1d-h**. La matriz de correlación está en la **Tabla 4.5.1**.

	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cond
1	1.000	0.322	0.216	0.495	0.450	0.614	0.572	0.216	0.263	0.533	0.347
2		1.000	0.588	0.307	0.485	0.449	0.748	0.359	0.002	0.416	0.776
3			1.000	0.571	0.505	0.551	0.284	0.249	0.213	0.646	0.384
4				1.000	0.508	0.919	0.150	0.330	0.475	0.659	0.223
5					1.000	0.590	0.388	0.552	0.196	0.597	0.523
6						1.000	0.370	0.398	0.470	0.734	0.392
7							1.000	0.276	-0.011	0.312	0.818
8								1.000	-0.073	0.190	0.636
9									1.000	0.496	-0.238
10										1.000	0.234
11											1.000

**Tabla 4.5.1. ESTACIÓN DE ROQUETAS**

En la **Figura 2** aparecen representados conjuntamente los histogramas de pH para las cuatro estaciones regionales objeto de este estudio.

#### **4.6. ESTACIONES DEL PROYECTO BAPMON**

Con objeto de relacionar los resultados obtenidos para el pH durante el período de observación utilizados en esta memoria se han comparado con los

Estación	Intervalo de variación	pH
St. Georges ( Bermudas )	( 4.1, 6.0 )	4.8
Pokerflot ( Alaska )	( 4.7, 5.4 )	4.9
Katherine ( Australia )	( 4.0, 5.4 )	4.7
San Carlos ( Venezuela )	( 4.0, 5.4 )	4.8

**Tabla 4.6.1. Valores de pH para estaciones**

***BAPMON fuera de la península Ibérica***

valores de otras estaciones para diferentes latitudes. Los resultados aparecen en las **Tablas 4.6.1** y **4.6.2**. En estas tablas se puede observar que las precipitaciones registradas en los observatorios pertenecientes a la Península Ibérica tienen una acidez más extrema que las otras estaciones del mismo programa.

Estación	Intervalo de variación	pH
San Pablo de los Montes	( 3.4, 5.6 )	4.5
	( 3.4, 8.1 )	5.7
	( 7.1, 8.1 )	7.6
La Cartuja	( 5.6, 5.6 )	5.6
	( 5.6, 8.5 )	6.6
	( 7.1, 8.5 )	7.8
Logroño	( 2.9, 5.6 )	4.2
	( 2.9, 9.3 )	6.1
	( 7.1, 9.3 )	8.2
Roquetas	( 5.0, 5.6 )	5.3
	( 5.0, 8.4 )	6.5
	( 7.1, 8.4 )	7.8

**Tabla 4.6.2. Valores de pH en estaciones**

**BAPMON en la península Ibérica**

**4.7 ESPECTROS DE POTENCIA DEL COEFICIENTE DE PROCESO**

Como se ha deducido en el **Capítulo III**, el coeficiente de proceso es el que controla las variaciones del pH de la precipitación una vez que ésta se ha iniciado. Ahora bien, los contaminantes que dan origen a la precipitación ácida presentan periodicidades en sus series temporales debido a la propia actividad humana.

Parece lógico, por tanto, averiguar si en los coeficientes de proceso existe algún tipo de periodicidad y descubrir si están determinadas por los factores

meteorológicos a diferentes escalas, o bien si están relacionadas con transformaciones que sufren los mismos.

Se calculó el coeficiente de proceso para los componentes  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$  para cada una de las estaciones regionales objeto de este estudio y durante el periodo de muestreo, resultando que dicho coeficiente de proceso,  $\lambda$ , está entre los valores  $0.9 \cdot 10^{-5}$  y  $4.15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y entre  $2.8 \cdot 10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Así mismo se calculó para estas estaciones el espectro de potencias. Dado que el muestreo es diario, y de acuerdo con la frecuencia de Nyquist, no podrán detectarse periodicidades inferiores a dos días.

El método utilizado para el cálculo del espectro de potencias es el de Blackman y Tukey (1958), mediante el programa BMDO2T del paquete BMP.

*Las periodicidades detectadas han sido las siguientes:*

- Para el  $\text{SO}_2$  se encontraron periodos de 7 días en todas las estaciones. Además, se detectaron periodicidades de 13 días en las estaciones de San Pablo de los Montes y Logroño. También se encontraron periodos de 15 días en las estaciones de San Pablo, La Cartuja y Roquetas. La periodicidad de 7 días está asociada a las ondas largas atmosféricas, con lo cual demuestra que existe un transporte transfronterizo. Las otras dos periodicidades pueden ser armónicos del ciclo de índice.

En los espectros del NO no se presentó ninguna periodicidad significativa al nivel de confianza del 95%.

## CAPÍTULO V.

# EFFECTO DE LAS TRAYECTORIAS EN LAS PRECIPITACIONES

### 5.1 INTRODUCCIÓN

Según Huschke, 1959, una trayectoria es el camino seguido por una partícula arrastrada por el viento. Una masa de aire al evolucionar a lo largo de su trayectoria, intercambia energía y masa en forma de vapor de agua y partículas de polvo con su entorno. El problema de identificación de las trayectorias no ha sido abordado hasta época reciente. Existen diferentes métodos para el trazado de las trayectorias, quizá uno de los que da mejores resultados es el de Danielson E.F., 1986, que utiliza una superficie isoentrópica para el trazado de las mismas; este método da una información muy rápida del camino seguido por las partículas y, además, no solamente proporciona información acerca de la trayectoria, sino también de varios procesos que sufre la partícula y de sus evoluciones dentro de la masa de aire; también da información de la estabilidad e inestabilidad de la masa de aire y de los procesos convectivos que se desarrollan sobre las superficies isoentrópicas.

El objetivo fundamental del trazado de las trayectorias es, como anteriormente se indicó, la determinación del origen y destino de las diferentes partículas que constituyen la masa de aire.

Uno de los métodos para el trazado de las trayectorias es el denominado de retrotrayectorias, en el cual, a partir del punto al que ha llegado la partícula, se trazan segmentos hacia atrás en diferentes intervalos de tiempo. Otro método es el

de trayectorias hacia delante, en el cual, a partir del punto de origen de la partícula, se trazan segmentos hacia delante con diferentes lapsos de tiempo.

El método que se va a seguir en esta monografía es el de retrotrayectorias, que resulta ser el más seguido por los principales autores, como son Artz A. et al. 1985, Carlson T.W. et al. 1972, Conde-Gaussen G. et al. 1987; Dubief J. 1978, Stark P.A. 1970, Haagenson P.L. et al. 1987, Harris J.M. et al. 1982, 1983, 1988, Heffter J.L. et al. 1975, Hernández E. et al. 1992.

El trazado de trayectorias en este estudio va a servir para identificar el camino seguido por los diferentes contaminantes hasta el punto de muestreo, puesto que la ubicación de los observatorios ha sido elegida para que cumpla los requisitos de una estación BAPMON ( Background Air Pollution Monitoring Network ) del programa de la Organización Mundial de Meteorología, que marca las normas internacionales para este tipo de medidas.

## **5.2 MÉTODOS DE TRAZADO DE TRAYECTORIAS**

Como anteriormente se indicó, existen fundamentalmente dos modelos para el trazado de trayectorias, los cuales se fundamentan, bien en fenómenos dinámicos, bien en fenómenos cinemáticos.

El trazado dinámico se realiza a partir de los campos bórico y térmico, a partir de los cuales se traza sobre una superficie isobórica, o bien sobre una isoentrópica, la trayectoria de la partícula. El método cinemático se fundamenta en los datos de viento. En estos sistemas de trazado de las trayectorias siempre se considera la trayectoria horizontal seguida por la partícula, puesto que los movimientos verticales son más complejos de modelar. En el modelo isobórico se cometen grandes errores en la determinación de los movimientos verticales. Si

para el trazado de las trayectorias se elige una superficie isoentrópica los movimientos verticales quedan mejor definidos y, consecuentemente, el camino seguido por las partículas. Sin embargo, pueden darse errores al introducir la hipótesis de isoentropía de las trayectorias.

Obviamente, nunca se utiliza un método exclusivamente dinámico o cinemático, sino que se combinan ambos aspectos y se complementan con un apoyo climatológico. Con esta metodología se han trazado en este estudio las trayectorias de las partículas, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Modelo mixto: dinámico y cinemático.
2. Elección de los diferentes niveles.
3. Tamaño de la red.
4. Número de días para los que se calcula la trayectoria.
5. Intervalo de tiempo.

En las **gráficas 5.1 y 5.2** se muestran las retrotrayectorias de 48 horas correspondientes a flujos del cuarto y del segundo cuadrantes, respectivamente.

### **5.3 SITUACIONES SINOPTICAS.**

Uno de los objetivos de este trabajo es determinar el origen de las diferentes masas de aire y el camino seguido por una partícula perteneciente a la misma teniendo en cuenta las diferentes situaciones sinópticas que se han presentado en la Península Ibérica. Las situaciones que dan precipitación suelen ser las que van acompañadas de bajas, bien con frentes fríos, bien con cálidos, excepción hecha de aquellas precipitaciones de tipo convectivo, que son las que se producen normalmente en los meses de calentamiento solar intenso. Las precipitaciones no sólo se producen en estas situaciones bien definidas, sino también en otras en las

que las borrascas no están centradas sobre la Península Ibérica, las cuales llevan asociadas frentes cuyo extremo atraviesa alguno de los bordes de la Península, dando origen a flujos que van acompañados de precipitación. Esto corresponde a una situación ya clásica estudiada por Hernández et al, 1977.

Se han clasificado las diferentes situaciones meteorológicas desde febrero de 1989 a marzo de 1990, época en la que se analizarán las trayectorias. Los resultados de esta clasificación vienen reflejados en la **tabla 5.3**. A partir de esta clasificación se procederá a un análisis en profundidad del origen de las trayectorias para aquellos días en los que se ha registrado precipitación en el periodo concreto aquí considerado. Se ha elegido este periodo por ser el que suministra datos completos para todas las estaciones.

#### **5.4.ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE FEBRERO DE 1989**

Se procederá a un análisis global de las situaciones en las que se ha producido

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
1				6.11
8				6.51
9	5.46			
20	6.78	6.89		
22			6.64	
27		5.69	6.89	

**Tabla 5.4.1. Valores extremos de pH para febrero de 1989**

precipitación y a la determinación de la trayectoria de las partículas hasta los puntos de muestreo. Observando las precipitaciones registradas durante el mes de febrero, los valores extremos de pH están en la **Tabla 5.4.1**.

Del análisis del gráfico de trayectorias en el nivel de 950 hPa correspondiente a las 00.00 horas del día 1 de febrero de 1989, se deduce que éstas proceden del primer cuadrante.

La trayectoria que llega a La Cartuja tiene su origen en el Mar de Liguria, atraviesa todo el Mediterráneo Occidental y va acompañada por fuertes vientos con una curvatura anticiclónica.

Las trayectorias que llegan a Roquetas son muy similares a las anteriores. Las que acaban en San Pablo de los Montes, al igual que las de Logroño tienen su origen a sotavento de los Pirineos. Los vientos son menos fuertes que los anteriores y las curvaturas siguen siendo anticiclónicas, lo cual lleva a pensar que las precipitaciones producidas tienen carácter prácticamente neutro, puesto que ninguna de las trayectorias atraviesa zonas industriales que pudieran conferirles carácter ácido. De hecho, en la única estación en la que se recogió precipitación, ésta es de carácter neutro. Se debe indicar que la situación sinóptica para la cual hemos trazado las trayectorias es una situación de tipo 5.

El día 8 se mantiene la misma situación sinóptica. Las trayectorias en la superficie de 950 hPa proceden claramente del Este. Las que llegan a Roquetas y a Logroño nacen en el borde occidental de la isla de Cerdeña y las de San Pablo de los Montes y la Cartuja tienen su origen en Túnez, y atraviesan todo el Mediterráneo con una débil curvatura de tipo anticiclónico. Esto continuará dando un carácter básico a las precipitaciones. Se observa que en las dos estaciones que

registraron precipitación, San Pablo de los Montes y Roquetas, el pH es el mismo, por lo que se puede decir que la masa de aire es la misma. Si se estudian las trayectorias trazadas a 850 hPa se observa un desplazamiento del origen de las masas de aire, todos ellos dentro del continente africano, hacia el Mediterráneo. En 750 hPa se observa el mismo fenómeno: las que llegan a La Cartuja y San Pablo de los Montes proceden de la parte occidental de Marruecos y las que llegan a Roquetas y Logroño vienen del este de Marruecos.

El día 9 las trayectorias en 950 hPa tienen prácticamente el mismo origen que el día anterior. Se aprecia en las trayectorias que llegan a La Cartuja y San Pablo de los Montes un giro hacia el Sur en la superficie de 850 hPa que hace que procedan del tercer cuadrante, del noroeste de Marruecos. Este hecho se corresponde con una situación sinóptica del tipo 3. El diferente origen de las trayectorias para San Pablo de los Montes y Roquetas hace distinta la acidez de la precipitación recogida en estas estaciones. Al atravesar la masa de aire que llega a San Pablo de los Montes una zona contaminada, adquiere un carácter ácido del que carece la de Roquetas.

El día 10 en 950 hPa se produce una disyunción del origen de las trayectorias: las que llegan a Roquetas y Logroño son del Mediterráneo Occidental, mientras que las que llegan a La Cartuja y San Pablo de los Montes, tienen su origen en el Océano Atlántico. Las primeras tienen una curvatura anticiclónica y las otras curvatura ciclónica.

Si observamos las trayectorias en 850 hPa sólo siguen teniendo origen en el Mar Mediterráneo las trayectorias que llegan a Roquetas, mientras que las restantes proceden del Océano Atlántico. En 700 hPa las trayectorias son todas

del Oeste, con origen en el Océano Atlántico. Por lo tanto, las precipitaciones vendrán cargadas de núcleos originados en el Océano, de carácter básico y, en efecto, presentan muy altas concentraciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Lógicamente, la situación sinóptica es del tipo 3.

El día 20 de febrero para 950 hPa las trayectorias de San Pablo de los Montes, Roquetas y Logroño nacen en la propia Península, pero la de la Cartuja tiene su origen en Marruecos. Más concretamente, la trayectoria de Logroño procede del País Vasco y la de Roquetas, de la Rioja, mientras que la de San Pablo de los Montes nace en la zona de Burgos y presenta un giro anticiclónico muy pronunciado. En todos los casos la velocidad del viento es baja. En 850 hPa el origen de las trayectorias se modifica: la de Logroño procede del Océano Atlántico; la de Roquetas, de la Rioja; la de San Pablo de los Montes, del Estrecho y la de La Cartuja, de Marruecos. En 700 hPa el origen de las trayectorias vira hacia el Sur. Estos cambios tan aleatorios en su procedencia se deben a las bajas velocidades del viento sin dirección, por tanto, claramente definida. El pH de la precipitación en San Pablo de los Montes es de 6.87 y en La Cartuja de 6.89, es decir, prácticamente neutro. Esto se debe a la alta concentración del ion  $\text{NH}_4^+$ , la máxima del mes en ambos casos. La situación sinóptica es de tipo 4, evolucionando hacia el tipo 1.

El día 21 de febrero la situación en 950 hPa es muy similar a la del día anterior: tres de las trayectorias proceden de la Península y la de La Cartuja, del norte de Marruecos. En 850 hPa cabe destacar únicamente que la trayectoria de Roquetas procede del norte de Marruecos, mientras que las otras nacen cerca del

Estrecho. En 700 hPa todas las trayectorias tienen su origen en el norte de Marruecos y penetran en la Península por la zona del Estrecho.

Las precipitaciones que se producen en La Cartuja son débilmente ácidas. Las concentraciones de los componentes, tanto básicos como ácidos, son relativamente bajas. La situación sinóptica es de tipo 4.

El día 22 de febrero en 950 hPa las trayectorias de tres de las estaciones tienen su origen en el interior de la Península y la de La Cartuja procede del Atlántico. En 850 hPa las trayectorias son del Atlántico para Logroño, San Pablo de los Montes y La Cartuja, todas con dirección Oeste y del levante peninsular para Roquetas. En 700 hPa hay un giro hacia el Norte de todas las trayectorias, que continúan siendo del Océano Atlántico, a excepción de la de Roquetas, que tiene su origen en el centro de Marruecos.

Las concentraciones de las especies químicas son relativamente bajas, pero predominan las de carácter ácido, sobre todo el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con lo cual la precipitación en San Pablo de los Montes es ácida con un pH de 6,04. En Logroño el pH es de 6,64, debida tanto al  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como el  $\text{HNO}_3$ , pero con predominio del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

El 23 de febrero en 950 hPa todas las trayectorias son de dirección Oeste y nacen dentro de la Península. En 850 hPa las trayectorias de Logroño y San Pablo de los Montes tienen su origen en el Océano Atlántico y el resto no experimenta ningún cambio. En 700 hPa las trayectorias de La Cartuja y Roquetas son del noroeste de la Península, es decir, nacen en los ríos gallegos y las otras permanecen igual, con lo cual las precipitaciones son muy débilmente ácidas. Cabe destacar una elevada concentración del ion  $\text{Na}^+$  en Logroño. En La

Cartuja el pH es de carácter ácido y en el umbral de detección hay ion  $\text{NO}_3^-$ . La situación sinóptica es de tipo 4.

El 24 de febrero para 950 hPa las trayectorias de la Cartuja, San Pablo de los Montes y Logroño tienen su origen en el Océano Atlántico y la de Roquetas en el centro de la Península. En 850 hPa y 700 hPa el origen es análogo al señalado para la topografía anterior.

Las precipitaciones tienen pH similar, al igual que el resto de las características, lo que es acorde con el tipo de precipitación, que corresponde a un frente frío que barre de Norte a Sur la Península.

El día 25 las precipitaciones presentan un carácter ácido, más acusado en San Pablo de los Montes. El día 27 todas las trayectorias proceden del Océano Atlántico, penetrando por el cuarto cuadrante. La velocidad del viento es muy alta tanto en el Océano como en la Península. La masa de aire es marítima polar. El pH es ligeramente ácido, con valores de 5.70, lo cual puede atribuirse al haber atravesado las trayectorias el noroeste peninsular, zona contaminada que le confiere un carácter ácido. La situación sinóptica es de tipo 4, con flujos del cuarto cuadrante.

#### **RESUMEN Y CONCLUSIONES.**

1. En ningún caso la precipitación registrada puede considerarse como fuertemente ácida, ya que apenas se supera el valor umbral de 5.6 fijado para el pH.

2. Las precipitaciones con carácter más ácido se registraron en las estaciones de medida de San Pablo de los Montes, con un pH de 5.46 para el día 9 y de 5.77 para el 27. Ese mismo día se midió un pH de 5.69 en La Cartuja. La trayectoria

correspondiente al día 9, nace en el centro de Túnez en el mapa de 950 hPa y en el noroeste de Marruecos en el de 850 hPa. En ambos casos los vientos son débiles. Esta acidez podría atribuirse a que al atravesar el Estrecho por la zona contaminada de Cádiz se cargara de  $\text{SO}_2$ , dando lugar a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la precipitación. Este domina sobre el  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ .

3. El día 27 se registra el segundo pH más bajo del mes, teniendo San Pablo de los Montes un 5.77 y La Cartuja un 5.69. Las trayectorias proceden del Océano Atlántico y del cuarto cuadrante. El carácter ácido puede deberse a la presencia de  $\text{HCl}$ , dominante sobre el sulfúrico y el nítrico; este último se encuentra por debajo del límite de detección. Hay que tener en cuenta que la acidez se ve amortiguada por la presencia de cationes marinos en gran abundancia:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

4. El histograma 5.4 muestra que las trayectorias dominantes son las del segundo y cuarto cuadrantes, que coinciden con las masas marítima polar y continental tropical. La masa de aire frío polar continental es típica del invierno de la Península Ibérica. Puede concluirse que esta masa genera en la Península Ibérica precipitaciones ácidas, al igual que la continental tropical. Esto se debe a que penetran por zonas industriales.

### **5.5 ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE MARZO DE 1989**

En el mes de marzo las trayectorias analizadas, según se muestra en la **gráfica 5.5**, pertenecen la mayoría al cuarto cuadrante. Las masas marítimas polares, árticas y subtropicales son las que aparecen con mayor frecuencia, seguidas por las marítimas tropicales del tercer cuadrante y por las continentales polares. Esta distribución de las trayectorias coincide prácticamente con la deducida por

consideraciones sinópticas, lo que permite suponer que en el caso de precipitaciones organizadas o de transporte transfronterizo la acidez será más acusada en las masas continentales polares. Observando las precipitaciones registradas durante el mes, los valores extremos de pH son los que se dan en la **tabla 5.5.1.**

El día 17 se registró en San Pablo de los Montes el máximo de acidez del mes con un pH de 5.01. La trayectoria en el nivel 950 hPa nace al norte de Lisboa y presenta vientos muy débiles; en 850 hPa la trayectoria nace en el Océano Atlántico con vientos muy intensos y persistentes en la dirección, de origen marítimo subtropical, lo que se confirma por las trayectorias seguidas en 700 hPa, que tienen el mismo comportamiento.

Día	San Pablo	Cartuja	Logroño	Roquetas
8				6.39
13	7.33			
16	5.73	6.66	6.61	
17	5.01			
21		6.01	6.85	
30			6.85	6.87

**Tabla 5.5.1. Valores extremos de pH para marzo de 1989**

Observando las concentraciones registradas el día 17 se puede apreciar que la acidez es producida en su mayor parte por el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{HCl}$ , mientras que las concentraciones de cationes son relativamente bajas. Las concentraciones de los aniones son aún más bajas que las de los cationes, pero el carácter ácido de las precipitaciones se podría explicar por la escasa concentración del ion amonio, que está por debajo de los límites de detección.

Para la estación de Roquetas la trayectoria seguida viene del Mar Tirreno en 950 hPa, mientras que en 850 hPa su origen está en el norte de Africa, al oeste de Argelia y en 700 hPa tiene el mismo comportamiento anterior. Es decir, es una masa de aire típicamente mediterránea con un pH de 6.87, prácticamente neutro. Las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  son muy elevadas. Cabe destacar la gran concentración del ion  $\text{Ca}^{2+}$ , al cual se le puede atribuir la neutralización de esta disolución. Al mismo tiempo las concentraciones de  $\text{Na}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  son elevadas.

El valor del pH para las situaciones tipo 4 registradas este mes es de 6.36 y para las de tipo 1 es de 6.41, lo cual parece indicar que la precipitación correspondiente a una baja es más neutra que la que acompaña a los diferentes tipos de frente.

El día 1 de marzo las trayectorias en 950 hPa proceden del Océano Atlántico, con unas velocidades de viento muy altas y curvatura ciclónica. Esto corresponde a una situación en la cual el carácter de las precipitaciones es básico, puesto que las trayectorias en 850 hPa y 750 hPa transcurren sobre el Océano Atlántico y zonas no contaminadas de la Península. El pH es de 6.83 y la situación sinóptica es del tipo 5.

El 13 es el día del mes que presenta, como ya se ha indicado, carácter básico.

Los días 16 y 17 se obtuvieron los pH más ácidos del mes en la estación de San Pablo de los Montes. Las trayectorias tienen su origen dentro de la Península: La de San Pablo de los Montes en la zona de Levante - una zona de carácter industrial - y atraviesa también la zona industrial de Madrid, a lo cual se puede atribuir su acidez. Observando la superficie isobárica de 850 hPa se hallan las mismas características, mientras que en el mapa de 700 hPa el origen se sitúa en el cuarto cuadrante sobre el Océano Atlántico. Para el día siguiente, aunque el carácter sigue siendo ácido, las trayectorias en 950 hPa arrancan del norte de Lisboa para atravesar Portugal y llegar a San Pablo de los Montes y en el nivel 700 hPa la trayectoria tiene su origen en el Océano Atlántico. Para el nivel de 700 hPa todas las trayectorias son de origen atlántico. Estos días la situación es de tipo 4. En La Cartuja, para el día 16, el origen de la trayectoria está en el Mediterráneo, al oeste de Palma de Mallorca tanto para 950 hPa como 850 hPa. En 700 hPa la trayectoria gira hacia el interior de la Península, siendo su origen La Mancha. Como era de esperar, al ser una masa mediterránea, su pH es de carácter neutro o básico. Este mismo día en Logroño la trayectoria en la topografía de 950 hPa tiene su origen en la provincia de Guipúzcoa. En 850 hPa arranca de la zona contaminada de Galicia, por lo cual cabe esperar una precipitación de carácter ácido; pero si observamos la superficie de 700 hPa, el origen se halla sobre el Océano Atlántico lo que neutraliza esta posible acidez.

En La Cartuja el día 17 la trayectoria proviene del interior de la Península. Se trata de una trayectoria cerrada, con giro ciclónico en la superficie de 950 hPa. Para 850 hPa y 700 hPa tiene su origen en el Océano Atlántico, penetrando por

la zona de Huelva, muy contaminada, con lo cual queda neutralizado el carácter básico que pudiera tener la masa de aire. En la superficie de 950 hPa la trayectoria de Logroño nace en Murcia, emigra hasta el centro peninsular para luego tomar un giro anticiclónico. En la superficie de 850 hPa arranca del noroeste de Marruecos atravesando la zona de Huelva y en 700 hPa su origen está al suroeste de Lisboa en el Océano Atlántico, con lo cual la masa de aire que llega tendrá carácter básico. La situación sinóptica es de tipo 5, es decir, situaciones que dan fuertes precipitaciones sobre esta zona.

El día 8 en Roquetas la trayectoria en 950 hPa nace en el centro peninsular y en 850 hPa aparece al suroeste de Lisboa en el Océano Atlántico, con una fuente de curvatura ciclónica y fuertes vientos, es decir, procede de una masa marítima tropical. El valor del pH está dentro de los valores que podrían esperarse para este tipo de masas de aire. La situación sinóptica es de tipo 8. La precipitación producida es de origen convectivo y, por lo tanto, se verá muy afectada por la trayectoria en superficie.

La trayectoria para el día 9 en Roquetas a 950 hPa nace en el Atlántico, atraviesa la zona de San Sebastián para bajar por la cuenca del Ebro, con lo cual este tipo de flujo será totalmente básico, aparte de las pequeñas contribuciones debidas a la zona industrial de Bilbao. El pH refleja las condiciones anteriores.

El día 21 en Logroño la trayectoria en 950 hPa nace en el Océano Atlántico, con unas velocidades muy fuertes, y atraviesa el Gran Bilbao. Hay que destacar las altas concentraciones medidas en este día, tanto de cationes como de aniones. Se pone de manifiesto que el anión dominante en este caso es el  $\text{Cl}^-$ , seguido del

$\text{SO}_4^{2-}$  que son los que le confieren el carácter ácido, pero neutralizados por las grandes concentraciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

Para el día 30 en Logroño la trayectoria es opuesta a la anterior, nace en la zona contaminada de Cataluña en 950 hPa, sin embargo, en los otros niveles, arranca del Suroeste de Cerdeña para atravesar todo el Mediterráneo Occidental con los valores máximos de  $\text{Ca}^{2+}$  del mes y con un valor muy alto de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Se debe mencionar que el valor de  $\text{Mg}^{2+}$  es el más alto del mes, es decir, parece ser que las trayectorias mediterráneas de la masa de aire vienen caracterizadas por una gran concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . La situación sinóptica corresponde al tipo 1.

Para los días 27, 28 y 29 en San Pablo de los Montes y en La Cartuja las trayectorias nacen al sur de Marruecos y atraviesan el Estrecho por la zona contaminada de Cádiz, con fuertes vientos muy persistentes. Por lo tanto, las características de la precipitación son muy similares desde el punto de vista de las especies sobre todo en los días 27 y 28. Hay una pequeña diferencia el día 29 que puede deberse a un ligero cambio en la curvatura de la trayectoria. Las precipitaciones en San Pablo de los Montes son prácticamente neutras, mientras que en La Cartuja tienden a ser más ácidas estos tres días, pero con valores relativamente bajos de todas las especies químicas. La situación sinóptica correspondiente es una borrasca intensificada en el Mediterráneo, que corresponde a los tipos 4 y 1.

El día 30 en La Cartuja y Logroño llama la atención la concentración tan alta de  $\text{Na}^+$  y el carácter ácido le viene conferido por el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . En Logroño también

existe gran cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$ . Las trayectorias nacen todas ellas en Argelia y atraviesan el Mediterráneo con lo cual adquieren una concentración alta de  $\text{Ca}^{2+}$ , como se pone de manifiesto en la estación de Logroño, que presenta un valor muy elevado en relación con el resto del mes. Otro hecho digno de destacar el día 30 en Logroño es la enorme conductividad.

### **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

Se puede concluir que las trayectorias de mayor frecuencia para el mes de marzo son las del cuarto cuadrante, es decir, las masas marítimo polares, seguidas por las marítimas subtropicales. Las masas polares marítimas son las que producen las precipitaciones más ácidas, mientras que las más básicas se producen con las trayectorias de masas de aire mediterráneas.

### **5.6. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE ABRIL DE 1989**

En el histograma de la **Figura 5.6** se representa la distribución de las trayectorias por sectores para el mes de abril en los niveles de 950 hPa, 850 hPa y 700 hPa. Como se puede observar en los tres niveles, las direcciones predominantes son las que proceden del cuarto cuadrante que corresponden a masas polares y árticas. Después son las del tercer cuadrante las que presentan un mayor predominio asociadas a masas polares continentales. Las de menor frecuencia son las masas mediterráneas. La masa tropical corresponde al primer cuadrante.

En la **Tabla 5.6.1** exponen los pH extremos correspondientes al mes de Abril. Puede observarse que corresponden a pH altamente básicos, destacando para el día 16 en Logroño un valor de 9.25 y el día 26 en La Cartuja de 8.50. Este carácter es producido fundamentalmente por una alta concentración de Na<sup>+</sup> y a la carencia de sustancias que le confieran carácter ácido. La trayectoria para este día es, en los tres niveles, de origen Atlántico. Las velocidades del viento son relativamente altas, con giro de tipo ciclónico.

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
3		5.89		
5				5.90
6	5.15			
16			9.25	
20	7.66			
23	7.21			
24	4.92			
26		8.50		6.52
27	2.67			
29			3.62	

**Tabla 5.6.1. Valores extremos de pH para abril de 1989**

Igualmente pueden apreciarse en esta tabla días con un fuerte carácter ácido que oscila entre 5.15 y 2.67, que corresponden a precipitaciones auténticamente ácidas, sobre todo la de pH 2.67. Cabe destacar en este mismo día 27 una

concentración muy alta de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , llegando a ser uno de los valores máximos (39.04 mg/l) del periodo bajo estudio. Al mismo tiempo se pueden observar concentraciones altas de  $\text{NH}_4^+$  que neutralizan, en parte, esta gran acidez, si no hubiera sido aún menor el pH obtenido. Las trayectorias en los tres niveles nacen en el sur de Inglaterra y el noroeste de Francia, atravesando Bilbao, para posteriormente llegar a las zonas de muestreo. Se podría concluir que las masas de aire árticas serían de un carácter fuertemente ácido, pero ello no debe inducir a pensar que tal carácter les es intrínseco, sino que lo adquieren por el transporte transfronterizo desde Gran Bretaña y por las zonas donde han pasado las partículas que las forman. La situación sinóptica es del tipo 1 con unos flujos muy fuertes del Norte procedentes de Gran Bretaña y de Europa Occidental.

El día 26 corresponde a una situación del tipo 5 con flujos que penetran por el Noroeste. La basicidad es debida a la alta concentración de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{Ca}^{2+}$ , siendo inapreciables las concentraciones de los componentes ácidos. La trayectoria en la topografía de 850 hPa es del Océano Atlántico y penetra por el Estrecho con curvatura anticiclónica.

Los días 2 y 3 en San Pablo de los Montes la precipitación tiene un carácter fuertemente ácido, aún más, se podría afirmar que durante todo el mes de abril, a excepción de un solo día, las precipitaciones corresponden a precipitación ácida, puesto que el pH de la precipitación es inferior al límite para considerar tales precipitaciones como ácidas.

Para el día 3 las trayectorias en 950 hPa nacen todas en el interior de la Península. La de San Pablo de los Montes tiene su origen sobre Lisboa, zona industrial y muy poblada. Las trayectorias en los niveles de 850 hPa y 700 hPa

corresponden a un transporte transatlántico. En los otros puntos de observación también se denota un carácter débilmente ácido. Esta disminución de la acidez podría atribuirse a que, al pertenecer la precipitación a un sistema organizado, ha ido perdiendo su acidez a medida que se han ido produciendo las lluvias. Esto es acorde con las medidas de pH registradas. Así, en el observatorio de La Cartuja las medidas realizadas son las que denotan un carácter más ácido, mientras que en las otras dos es prácticamente neutro. La situación sinóptica correspondiente a estos días es del tipo 1.

Para el día 4 las trayectorias son todas ellas del cuarto cuadrante para la topografía de 950 hPa, con la particularidad que las que llegan a Logroño nacen en el mar Cantábrico con fuerte curvatura anticiclónica. La trayectoria para La Cartuja proviene del Océano Atlántico, con lo cual el carácter de la precipitación correspondería a un carácter neutro o básico. Al atravesar una zona contaminada adquiere una débil acidez. En 700 hPa las trayectorias son todas correspondientes al Océano Atlántico.

Para el día 5 todas las trayectorias proceden del noroeste de Europa. Nacen en el norte de Alemania y pasan por el Sur de Gran Bretaña para llegar a los observatorios de San Pablo de los Montes, Logroño y Roquetas. La trayectoria de La Cartuja tiene su origen en el Océano Atlántico para penetrar en la Península por Huelva y llegar hasta el punto de muestreo. Si se analiza la topografía de 850 hPa se observa que a este nivel todas presentan el mismo origen común en el norte de Alemania, por lo que, atendiendo a su origen, se puede considerar esta masa de aire como una masa polar continental. Esto, unido a la trayectoria

recorrida, da a la precipitación un fuerte carácter ácido. La situación sinóptica correspondiente es del tipo 4.

Estas trayectorias serán un caso típico de aquéllas seguidas por una partícula en un transporte transfronterizo de contaminación. Es de destacar la débil concentración de todas las especies químicas. El carácter ácido es conferido por el ion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Para el día 6 las trayectorias nacen al sur de Inglaterra y en el Mar Cantábrico, con una fuerte curvatura ciclónica. Las que llegan a la estación de San Pablo de los Montes se originan en el Mar Cantábrico y pasan por la zona de Lisboa. Esto debe traer consigo precipitaciones de carácter fundamentalmente ácido, lo que coincide con el pH de 5.5 medido en esta estación para este día. En los niveles 850 hPa y 700 hPa, se puede observar que el origen de las trayectorias es el mismo que el anteriormente señalado. Aunque esta masa de aire tenga una trayectoria que llevaría a calificarla como masa ártica, su origen es el de una masa continental polar, es decir, que el carácter continental de una masa de aire no solamente debe atribuírsele cuando penetra por los Pirineos que es lo que se hace si se tienen únicamente consideraciones de tipo sinóptico.

El origen de las trayectorias para el día 7 es del cuarto cuadrante para todas las topografías. Están caracterizadas por fuertes vientos y una débil curvatura ciclónica. Las trayectorias que llegan, tanto a San Pablo de los Montes como a Logroño, pasan por zonas contaminadas de Portugal como son Lisboa y Oporto, que son las que le pueden conferir un carácter ácido. La acidez es debida fundamentalmente al  $\text{SO}_4^{2-}$  y al  $\text{Cl}^-$  en San Pablo de los Montes y en Logroño. Es

de resaltar que las concentraciones de todas las especies químicas son relativamente bajas. La situación sinóptica es del tipo 3.

La trayectoria correspondiente a la masa de aire que llega a Roquetas el día 10 nace en Argelia tanto para la superficie de 950 hPa como para la de 850 hPa. En 700 hPa se detecta un giro hasta el Sahara Occidental. Este tipo de precipitaciones es débilmente ácido pero, sin embargo, es de destacar el hecho de que la concentración de los aniones y cationes es bastante elevada, sobre todo las de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , así como las de los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esto es atribuible a que las precipitaciones obtienen su humedad de la cubeta mediterránea, dando origen a lo que se llama masa mediterránea, que debiera tener un carácter fuertemente básico.

Las trayectorias correspondientes al día 11 para la topografía de 950 hPa nacen en el interior de la Península. Para la de 850 hPa son del cuarto cuadrante, con origen en el Océano Atlántico y acompañadas de fuertes vientos. Esto se debe a un fuerte chorro de aire que penetra por el noroeste de la Península. La precipitación en San Pablo de los Montes tiene un pH de 5.70, con una débil concentración de todas las especies químicas. Predomina el carácter ácido debido a los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . La situación sinóptica es de tipo 4 con un fuerte chorro polar.

Para el día 12 las trayectorias son del cuarto cuadrante para los tres niveles. La Península es barrida por un frente frío correspondiente a un chorro polar muy intenso que provoca fuertes vientos. El carácter ácido de esta precipitación es debido a la alta concentración de  $\text{Cl}^-$ . La situación sinóptica es de tipo 4.

Para el día 14 las trayectorias para los tres niveles están en el cuarto cuadrante, con fuertes vientos. Nacen todas ellas en el Océano Atlántico al noroeste de la

Península y atraviesan la zona contaminada del noroeste peninsular. Las trayectorias de 850 hPa y 700 hPa que llegan a Roquetas lo hacen por la cuenca del Ebro. Llama la atención la alta concentración que se registra de  $\text{Ca}^{2+}$ , mientras que las otras especies químicas se encuentran muy equilibradas.

Las trayectorias del día 17 para 950 hPa son todas del cuarto cuadrante, con fuertes vientos. En 850 hPa se produce un giro ciclónico, estando el origen de todas las trayectorias al norte de Alemania para luego atravesar Gran Bretaña. Esta precipitación y las trayectorias son similares a las de los días 5 y 6, que presentan el mismo carácter ácido, típico de la precipitación transfronteriza.

Para el día 19 todas las trayectorias tienen su origen en el cuarto cuadrante y los vientos de superficie son débiles. Las trayectorias de San Pablo de los Montes y La Cartuja proceden del interior de la Península. En el nivel de 850 hPa se producen dos giros, uno ciclónico y otro anticiclónico; las trayectorias nacen en el suroeste de Inglaterra, es decir, la trayectoria, sin ser tan acusada, es similar a las que se han caracterizado al norte de Alemania. La situación sinóptica es de tipo 5.

Para el día 20 en la topografía de 950 hPa todas las trayectorias tienen su origen en el primer cuadrante. Los vientos son débiles y con curvaturas anticiclónicas. En 850 hPa la trayectoria nace en el centro de Argelia y atraviesa el Mediterráneo por el Estrecho, lo que puede ser que le confiera el carácter básico a la precipitación. Esta trayectoria puede caracterizarse como masa continental tropical, pero de carácter básico.

El día 24 dos de las trayectorias en la superficie de 950 hPa son del tercer cuadrante y otras dos del segundo. Los vientos son muy débiles. La precipitación es producida por una baja situada al suroeste de la Península con un frente

ocluido. En 850 hPa todas las trayectorias giran hacia el tercer cuadrante. La que llega a San Pablo de los Montes recorre, bordeando la costa peninsular, toda la zona contaminada de Huelva y Cádiz, lo que le confiere un carácter más ácido a la precipitación, siendo el pH de 4.92. Para La Cartuja y Logroño las trayectorias provienen del centro de Marruecos, atraviesan el sur peninsular y presentan un carácter débilmente ácido. El tipo de situación sinóptica es el 1.

Para el día 25 las trayectorias en el nivel 950 hPa corresponden tres al segundo cuadrante y una al tercero. Dos de éstas nacen en el Mediterráneo, otra en el Sahara y la otra al suroeste de Huelva, a la entrada del Estrecho. En 850 hPa las trayectorias de Roquetas y Logroño arrancan del norte y centro de Argelia. Las de San Pablo de los Montes y La Cartuja nacen en el Océano Atlántico al oeste de Mauritania. En 700 hPa las trayectorias correspondiente a las estaciones de Logroño, San Pablo de los Montes y La Cartuja arrancan del norte de las Islas Canarias. La de Roquetas nace en el Sahara Occidental. Para este día el carácter ácido más acusado de la precipitación se debe a que la trayectoria penetra por la zona del contaminado suroeste español. Las otras dos precipitaciones registradas son más débilmente ácidas debido a que tienen un origen de trayectoria más fluctuante, aunque capaz de anular el carácter básico que correspondería a este tipo de masa tropical. La situación sinóptica es de tipo 1.

Las trayectorias para el día 26 en 950 hPa son una del segundo cuadrante y las otras tres del tercero. La de La Cartuja, en esta topografía, procede del Océano Atlántico al Suroeste de la Península, penetra por el Estrecho bordeando la zona contaminada.

Este comportamiento también se observa en los niveles de 850 hPa y 700 hPa, lo que podría justificar el fuerte carácter básico de la precipitación, que en La Cartuja corresponde a un pH de 8.50. Este carácter básico se puede atribuir a la fuerte concentración de Na y la inapreciable concentración de las especies ácidas correspondientes. El carácter menos básico de la precipitación en Roquetas podría atribuirse a que la trayectoria pasa por la vertical de Cartagena, zona fuertemente contaminada. El tipo de situación sinóptica es el 4.

### **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

1. Cuando las masas de aire tienen su origen en el norte de Alemania y atraviesan Gran Bretaña las precipitaciones que se producen son de carácter ácido y las trayectorias tienen un giro ciclónico muy marcado.

2. Las masas de aire que siguen trayectorias continentales de origen europeo son de carácter fundamentalmente ácido. Por el contrario, las continentales tropicales son de carácter fuertemente básico.

3. Es de destacar el carácter tan ácido de la precipitación del día 27 en Logroño con pH de 2.67. Esto puede atribuirse a su origen en el sur de Inglaterra y también al atravesar por la vertical de Bilbao, zona fuertemente contaminada. La situación es de tipo 5.

### **5.7. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE MAYO DE 1989**

Este mes se caracteriza por la existencia de fuertes contrastes en las precipitaciones como por ejemplo el hecho de tener la estación de San Pablo de los Montes ocho días de precipitación fuertemente ácida y el resto de las estaciones, salvo un día ácido en La Cartuja, ninguno. En la estación de La

Cartuja se registraron cuatro días de precipitación básica. En las de Logroño y Roquetas, tres días, todas con pH superior a 7. El resto de los días la precipitación es prácticamente neutra.

En las gráficas de la **Figura 5.7** se observa que las trayectorias procedentes del primer y tercer cuadrante son las de mayor frecuencia. Si se analizan las trayectorias por niveles, en la de 950 hPa la de mayor frecuencia corresponde al primer cuadrante, seguida por las del segundo cuadrante. En 850 hPa y en 700 hPa las de mayor frecuencia son las del tercer y primer cuadrantes.

Atendiendo al comportamiento observado en las trayectorias correspondientes a los meses anteriores se deduce que las trayectorias del primer cuadrante están asociadas a masas continentales polares con un carácter fuertemente ácido y que

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
14				6.36
21			6.42	
22		7.30		
24	6.44			
25			7.49	
26	7.98			
30		5.86		
31	4.77			

**Tabla 5.7.1. Valores extremos del pH para mayo de 1989**

las masas provenientes del tercer cuadrante son marítimas tropicales de carácter básico.

En 700 hPa las trayectorias más frecuentes son del tercer cuadrante, con el carácter que anteriormente se citó de masa tropical que, como ya se ha indicado, presenta su máxima frecuencia en la península Ibérica en los meses de invierno y otoño y, ocasionalmente, en primavera. Estas masas, por su procedencia marítima tropical, tendrán un carácter básico, que se reducirá al atravesar el contaminado suroeste de la Península.

En la tabla 5.7.1 aparecen reflejadas las precipitaciones con valores extremos de pH en las distintas estaciones. Cabe destacar el pH de 4.77 medido en San Pablo de los Montes el día 31. La trayectoria para este día en el nivel 950 hPa nace en la zona contaminada del sur de la Península con una curva anticiclónica y recorre la zona de Huelva. En la topografía de 850 hPa la trayectoria tiene su origen al norte de Lisboa y alcanza la zona industrial de Oporto. En 700 hPa el origen de la trayectoria está sobre la vertical de Madrid y describe una trayectoria ciclónica totalmente cerrada para volver a San Pablo de los Montes. Es de resaltar la aleatoriedad del origen de las trayectorias en las cuatro estaciones.

El día 22 se produce una precipitación de carácter claramente básico en La Cartuja. El origen de esta masa de aire se halla en el Sahara Occidental asociado a una masa continental tropical, la cual, en el nivel 950 hPa, atraviesa el Estrecho, lo que le confiere su carácter básico. Tiene una alta concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . Lo mismo se puede decir de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , pero sin llegar a neutralizar el fuerte carácter básico procedente de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

El día 9 en Logroño el origen de las trayectorias en 950 hPa y 850 hPa está en el segundo cuadrante, con vientos débiles. En 700 hPa dos de ellas tienen el origen en el centro del Sahara Occidental, otra en la provincia del Huelva y otra en los Pirineos.

El único observatorio que registra precipitación es el de Logroño con un pH débilmente ácido, atribuible a que esta trayectoria en niveles inferiores nace en la propia Península en zona no contaminada y en niveles superiores arranca del suroeste de la Península Ibérica. La situación sinóptica que acompaña es una baja de origen térmico.

Para el día 12 tres de las trayectorias en 950 hPa son del tercer cuadrante y una del segundo cuadrante. Su origen está dentro de la propia Península. Sólo se registra precipitación en el observatorio de Logroño con un débil carácter ácido. Si se observan las trayectorias en 850 hPa y 700 hPa, su origen se localiza en el Océano Atlántico, al suroeste de Lisboa, luego la masa de aire que llega al observatorio es marítima tropical, hecho infrecuente en esta época del año. La situación sinóptica que la acompaña es de tipo 2.

Las trayectorias en el día 18 para los tres niveles prácticamente nacen en la Península Ibérica. Se caracterizan por débiles vientos. El único observatorio que registra precipitación es el de San Pablo de los Montes, de tipo ácido y bajas concentraciones de cationes y aniones. El origen de esta lluvia ácida puede ser atribuido a la zona industrial del norte de la Península. La masa de aire es la típica continental polar que le confiere un carácter ácido. La situación sinóptica es de origen convectivo.

Las trayectorias para el día 23 en 950 hPa proceden del segundo cuadrante. Las que llegan a La Cartuja y a San Pablo de los Montes nacen en el Sahara Occidental y las de Roquetas y Logroño nacen en el Mediterráneo. En 850 hPa se mantiene prácticamente la misma dirección, aunque la trayectoria de San Pablo de los Montes tiene su origen en el Suroeste de la Península y las de Logroño y Roquetas en el Sahara Occidental, constituyendo una masa tropical continental. El pH registrado en La Cartuja y Logroño es básico, lo que puede atribuirse a que las dos masas de aire han estado en contacto con el Mediterráneo. La trayectoria de Logroño presenta una curvatura muy pronunciada y recorre la mayor parte del Mediterráneo Occidental. El carácter ácido de la precipitación en San Pablo de los Montes se puede atribuir a su origen dentro de la Península, más concretamente en Cartagena, que es zona contaminada. La situación sinóptica que acompaña es de tipo 5.

Para el día 24 en 950 hPa dos de las trayectorias nacen en el Mar Tirreno, otra en el Golfo de León y la restante en el Océano Atlántico. En la superficie de 850 hPa se mantiene el mismo origen. Sin embargo, para 700 hPa el origen de las trayectorias está en el Sahara Occidental, con giro anticiclónico. El que estas precipitaciones presenten un débil carácter ácido es debido a las dos zonas contaminadas. La situación sinóptica para estos días es de tipo 1.

El día 29 el origen de las masas de aire es mediterráneo tanto en 950 hPa como en 850 hPa. Para 700 hPa las masas de aire que llegan proceden del Oeste de Marruecos. La trayectoria que llega a La Cartuja recorre el Oeste de Marruecos hasta penetrar por el Estrecho y la que llega a San Pablo de los Montes recorre todo el Mediterráneo y penetra por la zona contaminada del Suroeste de la

Península. La precipitación en San Pablo de los Montes tiene, por tanto, un carácter ácido bastante pronunciado, registrándose un pH de 5.60.

El día 30 todas las trayectorias, tanto en 950 hPa como 850 hPa, nacen en el Mediterráneo Occidental. En 700 hPa se produce un giro ciclónico, con origen en el Sahara Occidental y en el Océano Atlántico. Los vientos son débiles. El carácter ácido de la precipitación en San Pablo de los Montes se debe al ligero predominio del  $\text{SO}_4^{2-}$ . En La Cartuja se da el mismo comportamiento. Las concentraciones para Logroño son muy débiles, con predominio del  $\text{Ca}^{2+}$ , que es neutralizado por los compuestos ácidos, fundamentalmente por el  $\text{SO}_4^{2-}$ . La alta basicidad en Roquetas es debida a la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ . La situación sinóptica es de tipo 5.

El día 31 en los tres niveles las trayectorias están caracterizadas por unos vientos muy débiles, de ahí las variaciones detectadas en sus orígenes, que están prácticamente en el interior de la Península. En el caso concreto de San Pablo de los Montes, la trayectoria tiene su origen en zonas contaminadas. En la superficie de 950 hPa nace en la zona de Huelva. En 850 hPa tiene su origen en la zona de Oporto y en 700 hPa en Madrid, con trayectoria circular de curvatura ciclónica. Esto explica el carácter ácido de la precipitación, que tiene un pH de 4.47, como se indicó anteriormente.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

1. Durante este mes las trayectorias tienen su origen, la mayor parte de los días, dentro de la propia Península debido al débil viento. Se producen precipitaciones con unos caracteres muy pronunciados tanto ácidos como básicos.

En este mes ya comienzan a producirse fenómenos convectivos, que generan precipitaciones, lo que afecta al carácter de las mismas.

2. Las masas tropicales marítimas en este mes vienen caracterizadas por su carácter básico.

## **5.8. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE JUNIO DE 1989**

En la Figura 5.8 se indican las distribuciones global y parcial para los niveles de 950 hPa, 850 hPa y 700 hPa, respectivamente. En la distribución total se puede observar que la dirección predominante de las trayectorias es del cuarto cuadrante. Esto también se refleja en cada uno de los niveles, donde esta dirección representa prácticamente el 50% del total de las trayectorias. Es de destacar la total concordancia de las frecuencias en los tres niveles.

En este mes únicamente se registró precipitación dos días en San Pablo de los Montes, con un carácter fuertemente ácido - pH en torno a 5 -. En Logroño los días de precipitación fueron tres con carácter ácido y dos prácticamente neutros. En La Cartuja los días de precipitación fueron dos, uno de carácter básico y otro de carácter neutro. En Roquetas también hubo dos días de precipitación, siendo ésta prácticamente neutra. Si se observan las situaciones correspondientes a los días en los que se produjo precipitación, se pone de manifiesto que son todas ellas de carácter local, puesto que, no existiendo unas grandes distancias entre las estaciones, los días de precipitación no coinciden.

Los días en los que se registraron precipitaciones de carácter extremo, tanto ácido como básico, vienen reflejados en la **tabla 5.8.1**. En ella se observa que cinco días corresponden a precipitaciones de carácter totalmente ácido. Es de

destacar el del día 3 en San Pablo de los Montes, que tiene un valor de pH de 4.70. La situación sinóptica se puede clasificar como de tipo 8, aunque no corresponda perfectamente al patrón establecido. Se puede aventurar que, a escala sinóptica, no aparece ningún tipo de situación que pueda dar lugar a precipitación, por lo que ésta debe ser de carácter local.

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
2			5.25	
3	4.70			6.77
9			4.93	6.51
13		7.54		
14	5.25			
15			5.38	
19			7.04	
20		6.79		

**Tabla 5.8.1. Valores extremos de pH para junio de 1989**

La precipitación del día dos en la estación de Logroño tiene un pH de 5.25, claramente ácido. Si se observa la trayectoria en los niveles 950 hPa y 850 hPa se ve que nace en el Mar Cantábrico y pasa por las zonas contaminadas del País Vasco, lo que justifica el carácter ácido.

En el día 9 se da la precipitación con mayor grado de acidez del mes, que corresponde a la estación de Logroño con un pH de 4.93. La trayectoria que llega a la estación de Logroño en los niveles 950 hPa y 850 hPa nace en el Océano

Atlántico y barre prácticamente todo el País Vasco, pasando por zonas de gran contaminación. La situación sinóptica es de tipo 2, con lo cual la precipitación es producida por un frente de carácter cálido que alcanza por el norte la estación de observación. En la estación de Roquetas se produce también precipitación, pero ya el carácter es menos ácido, con un pH de 5.61.

El día 13 se produce la precipitación de carácter más básico de todo el mes, con un pH de 7.54, y corresponde a la estación de La Cartuja. Esta precipitación es debida a una baja térmica. Las trayectorias que llegan al nivel de 850 hPa recorren prácticamente todo el Mediterráneo. Las concentraciones de cationes son muy elevadas: la del  $\text{Ca}^{2+}$ , 12.05 mg/l; la del  $\text{Mg}^{2+}$ , 1.60 mg/l; y 7.40 mg/l para el  $\text{Na}^+$ , lo cual justifica este carácter básico.

El día 14 en San Pablo de los Montes la precipitación registrada es de carácter ácido, con un pH de 5.25. Corresponde a un flujo del tercer cuadrante. La trayectoria en 950 hPa nace en el Mar Mediterráneo, pasando por la zona contaminada de Cartagena. La longitud de las trayectorias en los tres niveles son muy cortas, lo cual es reflejo de la poca intensidad de los movimientos atmosféricos a gran escala. La situación sinóptica es de tipo 3, con lo cual la precipitación se debe a los flujos que penetran por el suroeste de la Península, es decir, por la zona contaminada de Huelva.

Para el día 15 en la estación de Logroño la precipitación que se registra es de carácter ácido, con un pH de 5.38. Las trayectorias en el nivel de 950 hPa nacen dentro de la Península, pero esta vez en el País Vasco y recorren toda su zona contaminada. En el nivel de 850 hPa se observa que la trayectoria corresponde al

primer cuadrante. Tiene su origen en la zona contaminada de Barcelona. La situación sinóptica es también un flujo de tipo 5.

El día 19 se produce precipitación en la estación de Logroño con carácter prácticamente neutro. Es el único día de este mes en que se produjo precipitación de carácter básico en esta estación.

El día 20 en La Cartuja la precipitación tiene un pH de 6.79, es decir, prácticamente neutra. Si se observan las trayectorias en 950 hPa y 850 hPa, nacen en el Mar Mediterráneo, lo cual justifica el valor obtenido para el pH, y penetran por una zona libre de contaminación. Para la estación de Roquetas solamente hay dos días de precipitación, con unos valores de pH de 6.77 y 6.51, respectivamente. Las concentraciones, tanto de aniones como de cationes, son muy bajas.

Las trayectorias para el día 9 en esta estación nacen, en 950 hPa y 850 hPa, en la zona suroeste de la Península y, en 700 hPa, en el Océano Atlántico, por lo que el carácter de la precipitación es el debido a la compensación de las trayectorias ácidas que nacen en la Península con el carácter básico de las trayectorias que nacen en el Océano Atlántico. La situación sinóptica es de tipo 2, es decir, corresponde a la precipitación de tipo ciclónico comentada anteriormente.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

1. Desde el punto de vista sinóptico predominan las situaciones de tipo anticiclónico con el desarrollo de bajas térmicas, por lo que las precipitaciones son, a excepción de las registradas el día 9, de carácter convectivo. Esto se refleja

en que en las estaciones de San Pablo de los Montes y Logroño la precipitación siempre tenga un carácter ácido.

2. En la estación de La Cartuja se produce una precipitación de carácter básico, con un pH de 7.54, debido a que las trayectorias se originan en el Mediterráneo.

3. En la estación de Logroño las precipitaciones registradas son de carácter ácido, a excepción de la del día 19, de pH neutro. La precipitación es fundamentalmente de carácter convectivo.

4. El origen de las trayectorias predominantes es el cuarto cuadrante, lo que debería implicar unas precipitaciones de carácter básico. No obstante, las observadas son de carácter ácido, lo que refleja que las precipitaciones son convectivas.

5. Las trayectorias más frecuentes son las correspondientes a masas cálidas de carácter marítimo, es decir, atlántico subtropical y, por lo tanto, básicas.

## **5.9 ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE JULIO DE 1989**

En los niveles de 950 hPa las frecuencias de las trayectorias en el segundo y cuarto cuadrante son equivalentes. En 850 hPa la predominante es la del segundo cuadrante y en 700 hPa es la del tercer cuadrante. Esto viene reflejado en la gráfica 5.9 donde se presentan las distribuciones de las trayectorias por frecuencias, tanto parcial como globalmente.

Las situaciones sinópticas predominantes han sido del tipo 7, desarrollándose la mayor parte de los días situaciones de baja térmica que, lógicamente, llevará asociadas precipitaciones de tipo convectivo. El mayor número de días con precipitación se registró en la estación de Logroño, siendo todas ellas de carácter prácticamente neutro con pH en torno a 6.90.

En la estación de la Cartuja no se registró ningún tipo de precipitación.

En las estaciones de Roquetas y San Pablo de los Montes, solamente hay dos días en los que se registra precipitación. En la estación de Roquetas es de carácter básico, mientras que en la de San Pablo de los Montes es totalmente ácida. En la tabla siguiente se presentan los días de precipitaciones con valores extremos.

El día 21 en San Pablo de los Montes se produce una precipitación fuertemente ácida con un valor de pH 3.69. El anión predominante es el  $\text{SO}_4^{2-}$ , con una concentración muy elevada ( 9,72 mg/l ). La trayectoria para este día en el nivel 950 hPa nace en la zona contaminada de Cartagena y sigue por la zona contaminada del Centro. En 850 hPa la trayectoria nace en el norte de Marruecos

día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
6				7.34
9			6.98	
21	3.69			7.02
23			6.71	
30	5.94			

**Tabla 5.9.1. Valores extremos de pH para julio de 1989**

y atraviesa el Estrecho por la zona contaminada de Huelva, lo que justifica el fuerte carácter ácido de estas precipitaciones. La situación sinóptica correspondiente es la de una baja de desarrollo convectivo en el Norte de Marruecos.

El día 30 para San Pablo de los Montes la precipitación también tiene un carácter ácido con pH de 5.94, pero las concentraciones de los aniones son muy bajas, predominando los  $\text{SO}_4^{2-}$  con una concentración de 1,85 mg/l. La precipitación tiene el mismo origen que el indicado anteriormente.

### **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

1. Las trayectorias en el mes de julio no presentan una dirección predominante. Las precipitaciones que se producen son de carácter convectivo, habiendo una clara diferencia en los días en los que se producen precipitaciones en San Pablo de los Montes, que son de carácter ácido y en los de Logroño, que son prácticamente neutras. La situación sinóptica es de tipo anticiclónico 7 con el desarrollo de la baja térmica correspondiente.

## 5.10 ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE AGOSTO DE 1989

En la **gráfica 5.10** se representan los histogramas de las trayectorias para los tres niveles, así como el resultado global para todos ellos. Como se puede observar en esta figura las trayectorias de mayor frecuencia son las procedentes del tercer cuadrante. Las de menor frecuencia son las trayectorias procedentes del Centro de Europa, con lo cual las precipitaciones que puedan surgir tendrán un carácter menos ácido que si las de mayor frecuencia hubieran sido del primer cuadrante. En el nivel de 950 hPa las trayectorias tienen prácticamente la misma procedencia del segundo y tercer cuadrante. En 850 hPa predominan las trayectorias del tercer cuadrante, lo mismo que en 700 hPa.

Lógicamente, las situaciones sinópticas predominantes en esta época del año para la Península Ibérica corresponden a situaciones del tipo 7, con desarrollo de bajas térmicas. En la primera decena del mes y en los dos últimos días de éste se desarrolla la situación de tipo 1; por lo tanto, la precipitación recogida será la debida a esta situación 1 y la relacionada con el desarrollo de la baja térmica.

Solamente se registra un día precipitación en San Pablo de los Montes, el 9. En La Cartuja se registra precipitación únicamente el día 8. En Logroño hay precipitación los días 5, 10 y 18 y en Roquetas los días 5, 6 y 11.

Si se tiene en cuenta el criterio según el cual una precipitación puede denominarse ácida, ningún día del mes se registró este tipo de fenómeno.

Los valores extremos de pH son los que aparecen en la tabla siguiente:

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
5			5.94	6.7
8		8.37		
9	9.11			
11				6.17
18			6.96	

**Tabla 5.10.1. Valores extremos de pH para agosto de 1989**

En San Pablo de los Montes solamente se registra precipitación el día 9, con pH 6.11 - prácticamente neutro -. En La Cartuja el día 8 la precipitación tiene un pH totalmente básico de 8.37 debido a la trayectoria seguida por la masa de aire, que penetra por el Estrecho desde el Océano Atlántico. En Logroño la precipitación en el día 5 tiene carácter prácticamente ácido, que es producido por el predominio de la concentración de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y la trayectoria seguida por las partículas, que nace en la zona contaminada de Levante. La precipitación es de carácter organizado, puesto que procede de una situación sinóptica tipo 1. El día 18 la precipitación es totalmente neutra, de carácter local y trayectoria fluctuante. Predomina el catión  $\text{Ca}^{2+}$  sobre los demás. En Roquetas, en los tres días en que se da precipitación, ésta es prácticamente neutra y con pH mayor de 6. Dos días tienen precipitación de carácter organizado, es decir, de tipo 1, y el otro día, que es el 11, la precipitación es de carácter local. Las trayectorias son muy cortas y proceden de la zona no contaminada de la Península. En 700 hPa la trayectoria es de carácter marítimo tropical atlántico.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

1. Ninguno de los días que se produce precipitación ésta tiene carácter ácido.

Se produce una cierta anomalía en La Cartuja con una precipitación prácticamente básica cuya procedencia no es muy clara.

2. Las trayectorias son procedentes del tercer cuadrante, es decir, masas marítimo tropicales atlánticas, no muy frecuentes en esta época del año en la Península Ibérica.

### **5.11 ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE SEPTIEMBRE DE 1989**

Como se puede apreciar en la **figura 5.11** las trayectorias predominantes son las correspondientes al tercer y segundo cuadrantes, es decir, masas de aire atlánticas tropicales y masas de aire continentales del Norte de Africa, así como las mediterráneas, típicas de esta época del año.

En los niveles 950 y 850 hPa el predominio de las trayectorias de aire son las asociadas al segundo cuadrante, es decir, masas mediterráneas y masas continentales del Norte de África, como se indicó anteriormente. Sin embargo, en 700 hPa el predominio de las trayectorias es del tercer cuadrante, asociado a las masas atlánticas tropicales típicas del otoño. En cuanto a las situaciones sinópticas no se observa un predominio claro, pero destacan las situaciones anticiclónicas, algunas de ellas acompañadas de la formación de bajas térmicas.

Los valores extremos en el pH de la precipitación durante el mes son los que se dan en la siguiente tabla:

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
4	6.84	6.39		
5	4.55	7.44	6.60	
7				6.88
8				4.99
11				
22			5.79	

**Tabla 5.11.1. Valores extremos de pH para septiembre de 1989**

En San Pablo de los Montes el valor extremo del pH es de 4.55 y se registra el día 5, asociado a una precipitación de carácter local. La trayectoria corresponde a una masa cálida mediterránea que atraviesa por la zona contaminada de Cartagena, lo que le confiere el carácter ácido. El otro valor extremo para esta estación es el del día 4 con pH de 6.84, prácticamente neutro. La trayectoria es también mediterránea, pero se introduce en la Península por una zona no contaminada.

En La Cartuja la precipitación registrada el día 4 tiene un carácter prácticamente neutro y su trayectoria tiene el mismo origen indicado anteriormente. En el nivel de 700 hPa, las trayectorias son del Océano Atlántico, paralelas a la costa africana. Las concentraciones de los cationes y aniones registradas son bastante bajas, destacando la del  $\text{Ca}^{2+}$  que es la que le confiere este carácter neutro. El día 5 el pH es de 7.44, lo que se explica porque las masas de aire vienen del norte de Argelia.

En Logroño la precipitación del día 22 es prácticamente ácida, con pH de 5.99. La trayectoria nace en la zona contaminada de Cataluña. El anión predominante es el  $\text{SO}_4^{2-}$ . El día 7 la precipitación es prácticamente neutra y la trayectoria de la masa de aire es mediterránea del segundo cuadrante. La precipitación es de carácter local, puesto que procede de una baja térmica.

En Roquetas, el día 8 la precipitación es de carácter neutro con pH de 6.68 y la masa de aire es mediterránea. En los niveles de 850 y 700 hPa nace en el centro de Argelia. El día 11 la precipitación tiene un carácter ácido, con pH de 4.99. La trayectoria nace en la zona contaminada de Valencia, lo que le confiere su carácter fuertemente ácido. La trayectoria en 850 hPa nace en la zona contaminada de Cartagena y transcurre por la zona contaminada de Levante hasta llegar a Roquetas. Sin embargo, en 700 hPa, la trayectoria es del cuarto cuadrante y el carácter ácido le viene determinado por los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^-$ .

En San Pablo de los Montes, de los cuatro días de precipitación, dos son de precipitación totalmente ácida, otro es de precipitación prácticamente ácida, con pH 5.83, y, en el restante, la precipitación es neutra. El día 2 se registró precipitación con un pH de 5.44. La trayectoria para este día nace en la zona contaminada de Bilbao y transcurre en 850 hPa por la zona contaminada de la Península Ibérica. El carácter ácido viene indicado por la concentración de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , estando el anión  $\text{NO}_3^-$  por debajo del límite de detección. El tipo de situación asociada es una baja térmica, con lo cual la precipitación es de carácter local y convectivo.

En La Cartuja las precipitaciones que se producen durante todo el mes son prácticamente neutras, excepto las del día 5, que tienen carácter básico. La

precipitación corresponde a situaciones sinópticas de baja térmica, es decir, de carácter local. Se observan concentraciones muy altas de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ . El catión predominante es el  $\text{Na}^+$ .

En Logroño el día 9 el carácter ácido es debido a la influencia de la zona contaminada del País Vasco, puesto que las trayectorias a los diferentes niveles atraviesan dicha zona. Las precipitaciones están asociadas a un frente. El día 10 el carácter de la precipitación es neutro, las trayectorias nacen en el Mar Cantábrico y son muy cortas. La situación sinóptica es de tipo 5. El día 21 las trayectorias nacen en la zona contaminada de Cataluña y las precipitaciones son de carácter general.

En la estación de Roquetas se producen dos días de precipitaciones totalmente ácidas, el 11 y el 18. Las trayectorias para el día 18 nacen en la zona contaminada de Valencia. Los vientos son muy intensos en los niveles superiores, lo que origina trayectorias muy largas del tercer cuadrante. Los pH de los días 10 y 20 son muy similares, prácticamente ácidos. La trayectoria en 950 hPa procede del Mediterráneo, al oeste de Mallorca, y en 850 hPa nace en la vertical de León y atraviesa la zona contaminada del centro de la Península Ibérica. En 700 hPa nace al suroeste de Lisboa, con lo cual atraviesa las zonas contaminadas del centro de la Península. Las situaciones sinópticas son de los tipos 5 y 3, correspondientes al paso de frentes. Los días 5 y 21 tienen un pH de 6.1. Las trayectorias en superficie proceden del Mediterráneo, son muy cortas, con vientos muy débiles y fluctuación en los sectores de procedencia. Las situaciones sinópticas son de los tipos 7 y 4, respectivamente, luego la precipitación es de carácter local.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

La mayoría de las trayectorias proceden del tercer cuadrante. El valor extremo de acidez corresponde a San Pablo de los Montes, con trayectorias del segundo cuadrante.

### 5.12. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE OCTUBRE DE 1989

En la **gráfica 5-12** se observa la distribución de las trayectorias para los diferentes sectores. La mayoría de las masas de aire proceden del cuarto cuadrante, es decir, son masas cálidas marítimas del Atlántico subtropical. Lo sigue en frecuencia el segundo cuadrante, asociado a masas mediterráneas y continentales del norte de África. También presenta una frecuencia muy elevada la situación 3 en el nivel de 700 hPa. En superficie y en 850 hPa la situación más frecuente es la del tercer cuadrante.

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
15	6.55	6.36		
16	6.93			
17			6.20	
18			6.84	
19				6.83
26				7.22
27		7.11		

**Tabla 5.12.1. Valores extremos de pH para octubre de 1989**

Los niveles extremos en el pH de la precipitación vienen reflejados en la **tabla 5.12.1.**

El pH de la precipitación recogida en San Pablo de los Montes y Logroño es prácticamente neutro. En La Cartuja y Roquetas los valores son básicos. Para Roquetas el día 27 presenta una gran concentración en los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ , al mismo tiempo las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  son muy elevadas. El valor mínimo de pH es de 6.83, que corresponde a una concentración muy elevada de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ , en esta ocasión los aniones son  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ . Las trayectorias nacen en el Mediterráneo para los niveles de 950 hPa y 850 hPa. La trayectoria del día 26 transcurre a lo largo de todo el Mediterráneo, lo que explica la gran concentración de cationes. En los niveles superiores se produce una advección cálida.

En San Pablo de los Montes los días de precipitación están asociados a situaciones de los tipos 8 y 4, asociadas a precipitaciones de carácter local y a flujos del cuarto cuadrante, respectivamente. Las trayectorias nacen en el Mediterráneo, lo que les da carácter básico a las precipitaciones.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

De los resultados obtenidos se deduce que las precipitaciones tienen carácter neutro, debido a la procedencia de las masas de aire, bien del Mediterráneo, bien del continente africano. También se puede observar que se produce una advección cálida en los niveles superiores.

### 5.13. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE NOVIEMBRE DE 1989

Observando la **gráfica 5.13** se encuentra, globalmente, un predominio de las trayectorias procedentes del tercer y cuarto cuadrantes, es decir, masas cálidas atlánticas tropicales y subtropicales, así como la aparición de masas frías del Océano Polar Ártico ( masas polares ). En superficie todavía permanecen masas de origen mediterráneo con una alta frecuencia, sin embargo, en 700 HPa prácticamente desaparecen las trayectorias del primer y segundo cuadrantes. Durante este mes las situaciones sinópticas que persisten en mayor porcentaje son las ciclónicas del tipo 2, que son las que normalmente dan precipitación en toda la Península; las siguen en frecuencia las de los tipos 1y 3. Por todo ello, la mayor parte de las estaciones registran precipitación.

En la **tabla 5.13.1** están reflejadas los días de precipitación con pH extremo.

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
14	7.20	7.53		
16			7.24	
17				6.77
23			6.49	
24	6.0			
27		6.44		
30				5.44

**Tabla 5.13.1. Valores extremos del pH en noviembre 1989**

En San Pablo de los Montes, de los doce días en los que se registró precipitación, que se producen al final del mes, los primeros días corresponden a precipitaciones totalmente neutras o básicas, para posteriormente incrementarse la acidez muy ligeramente, llegando a alcanzar un valor de pH 6 el último día del mes. Se observa, por tanto, un incremento de acidez a medida que transcurre el tiempo. Cabe destacar que los aniones relacionados con el nitrógeno están siempre por debajo del límite de detección. Existe un gran equilibrio entre los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  y los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . Las trayectorias proceden todas del tercer cuadrante, es decir, masas de aire atlánticas tropicales y masas polares. El valor más bajo de pH es 6 y el más alto es de 7.2.

Como se viene observando a lo largo de este trabajo, tanto las masas de aire continentales como las mediterráneas, es decir, las trayectorias correspondientes al tercer sector, le confieren a la precipitación un carácter totalmente básico si no atraviesan la zona contaminada de Cartagena.

En La Cartuja es de destacar que, de los 15 días en los que en los se produce precipitación, cinco tienen un pH superior a 7, alcanzándose el día 14 el valor máximo de 7.53 y una concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  muy elevada, 21,50 mg/l. Llama también la atención la alta conductividad. En general, las precipitaciones en esta estación son prácticamente neutras, puesto que el valor más bajo obtenido de pH es de 6.44. Las trayectorias pertenecen al tercer y cuarto sectores, masas cálidas atlánticas tropicales y subtropicales.

También en Logroño se observa un carácter totalmente neutro, salvo un día de carácter básico en el que el pH es de 7.24, debido al gran predominio de los

cationes  $\text{Ca}^{2+}$  junto con los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esto se debe a que la mayor parte de las trayectorias pasan por el polígono contaminado de Huelva.

Se puede observar que los polígonos de contaminación sobre la Península Ibérica actúan de moduladores de los excesos de cationes del Océano Atlántico y de los mares Mediterráneo y Cantábrico.

Por último, en Roquetas, de los quince días en los que se producen precipitaciones, hay dos que tienen carácter ácido, los únicos del mes. Las trayectorias que llegan a Roquetas son masas de aire de su propio entorno, con lo que el carácter ácido es debido a las zonas industrializadas de Levante.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

1. Las trayectorias tienen su origen en el tercer y cuarto sectores y presentan predominio de las precipitaciones de carácter neutro o una ligera basicidad como la detectada en La Cartuja.

2. Las situaciones sinópticas más frecuentes son de los tipos 1 y 2, que producen siempre sobre la Península Ibérica precipitaciones organizadas.

### **5.14. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE DICIEMBRE 1989**

Este mes se caracteriza por que las trayectorias fundamentalmente son del tercer y segundo cuadrante, con una frecuencia triple para el tercer sector que para el segundo.

Las situaciones sinópticas más frecuentes son las de los tipos 1, 2 y 3. Solamente se producen situaciones de tipo 7 los tres primeros días del mes, con una persistencia característica de la Península Ibérica.

Los valores extremos de pH vienen reflejados en la tabla siguiente:

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
6		7.56		
8				5.85
12	5.9			
21			6.79	
25	7.6	6.17	6.32	
27				6.47
28	5.9			

**Tabla 5.14.1. Valores extremos de pH en diciembre de 1989**

Las precipitaciones que se registran son generalmente de carácter neutro, o bien de carácter básico en La Cartuja y San Pablo de los Montes. En San Pablo de los Montes se producen dos días con precipitación de pH inferior a 6. En Roquetas se registró un día de pH de 5.85, es decir, que ningún día ha sido de carácter ácido de acuerdo con el criterio aquí establecido. Llama la atención que durante este mes las concentraciones del  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en San Pablo de los Montes son inferiores al límite de detección en la mayor parte de los días. En general, se observa en esta estación que las concentraciones de los cationes y aniones son muy bajas; lo mismo puede afirmarse para la estación de La Cartuja.

Si se tienen en cuenta los tres niveles, la trayectoria de mayor frecuencia es la correspondiente al sector 3, que viene acompañada de la situación sinóptica tipo 2. La masa de aire correspondiente es la masa cálida atlántica tropical, típica de la zona ibérica en el período de invierno. La siguen en frecuencia en los

niveles bajos las trayectorias del segundo cuadrante, lo que confirma el carácter prácticamente neutro de las precipitaciones, ya que al ser trayectorias que recorren el Océano Atlántico han tenido tiempo de ir depurándose y de llegar con pequeñas concentraciones de partículas de carácter ácido. Si bien este tipo de masa debiera tener carácter básico, al penetrar por el sector 3 recorre las zonas industriales de Huelva y pasa por la zona más contaminada de Portugal, lo que contrarresta los efectos de aquellos aerosoles que le conferirían un carácter básico. También se puede observar en las trayectorias una fuerte consistencia: la mayor parte de las veces en los niveles de 850 y 700 hPa no tienen prácticamente ningún tipo de curvatura. Se observa que los vientos que transportan estas partículas de aire son muy intensos. Las trayectorias del segundo cuadrante nacen en el Mar Mediterráneo o en el desierto del Sahara, con masas de aire relativamente limpias de aniones. También se observa un cierto viraje de los vientos en altura, acompañados de advecciones de masa cálida, lo cual produce precipitaciones copiosas e intensas.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

Las trayectorias de mayor frecuencia son del tercer sector y las precipitaciones producidas durante este periodo son de carácter básico, debidas a situaciones fundamentalmente de tipo 1 y 2, procedentes de masas marítimas atlánticas tropicales, de carácter generalmente neutro o tendente a básico.

### **5.15. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA ENERO DE 1990**

Las trayectorias más frecuentes son las del cuarto cuadrante, casi a la par con las de los cuadrantes primero y tercero. En los niveles de superficie y 850 hPa las trayectorias del primer y tercer cuadrante tienen casi la misma frecuencia. En

superficie la trayectoria del segundo cuadrante tiene una muy baja frecuencia, mientras que en los niveles superiores su frecuencia es similar a las de los cuadrantes primero y tercero. Destacan las trayectorias del cuarto sector, masas polares y árticas, típicas de esta época del año.

Las situaciones sinópticas de mayor persistencia son las de los tipos 7 y 8, es decir, anticiclones de poco y mucho espesor, respectivamente. También aparecen flujos del primer cuadrante en los días en los que se ha producido precipitación.

Los valores extremos de pH de las precipitaciones se indican en la **tabla 5.15.1.**

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
1	7.05		5.0	
8				7.01
10		6.10		
27			7.26	
28		6.92		
29				6.09
31	5.62			

**Tabla 5.15.1. Valores extremos de pH para enero de 1990**

De los 8 días con precipitación en San Pablo de los Montes, dos tienen carácter básico y otros dos, carácter ácido. La precipitación que se produce el día 31, correspondiente a una situación sinóptica de tipo 3, es la que tiene el carácter más ácido. Las concentraciones, tanto de aniones como de cationes, son relativamente bajas, predominando el Cl<sup>-</sup> sobre los demás, que es el que confiere el carácter ácido. Las trayectorias para este día son del tercer cuadrante y atraviesan la zona contaminada de Lisboa, lo que le confiere este carácter ácido. Son trayectorias que corresponden a días de vientos bastante intensos, con lo cual la consistencia en la dirección de las trayectorias es alta.

Para el día 1 el pH de la precipitación es 7.05, básico. Las trayectorias que llegan a San Pablo de los Montes nacen en el centro de Albacete, son trayectorias muy cortas, con lo cual el carácter básico es producido por efectos locales. El día 25, en el que también se produce precipitación ácida, de pH 5.6, las trayectorias son de vientos muy débiles; nacen en el Océano Atlántico, al norte de Lisboa y pasan por zonas ligeramente contaminadas de Portugal.

Los dos valores extremos de precipitación en La Cartuja son neutros, no alcanzando ninguna de las precipitaciones carácter ácido. La situación sinóptica corresponde al tipo 8, con lo cual, las precipitaciones que se han desarrollado son de carácter muy local. El día 28 es otro día de valor extremo con situación de tipo 3. Las trayectorias para el día 10 son del primer cuadrante, nacen en el Sur de Francia y atraviesan todo el Mediterráneo. Para el día 28 las trayectorias son del primer cuadrante, y la que llega a La Cartuja en 850 hPa nace en Marruecos y atraviesa el Océano Atlántico, lo que le confiere el carácter neutro ya mencionado.

En Logroño se produce precipitación ácida los días 1 y 3, determinada por los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Las situaciones sinópticas son de los tipos 3 y 2. Las trayectorias para el día 1 son muy cortas, nacen en Valencia, recorren toda la Península Ibérica y toman curvatura anticiclónica hasta llegar al punto de muestreo. Su procedencia es del segundo cuadrante. El día 3 la trayectoria nace en la zona de Salamanca y atraviesa la zona Norte de Castilla-León, es decir, son trayectorias muy cortas. La trayectoria en 850 hPa nace en Lisboa, cruza Portugal y pasa por la zona contaminada de Madrid, por lo que la precipitación es ácida. El día 27 se produce precipitación de carácter básico, que viene determinado por la gran concentración de cationes  $\text{Na}^+$ . La situación sinóptica es de tipo 3. En el nivel de 850 hPa las trayectorias nacen al norte de Zamora, con dirección muy persistente y vientos muy intensos.

En Roquetas, los valores extremos corresponden a pH prácticamente neutro. El del día 8 es de 7.01. Este carácter neutro viene determinado, fundamentalmente, por el equilibrio de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  con los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Las trayectorias son muy cortas y del tercer cuadrante. En 850 hPa nacen en el Océano Atlántico y recorren todo el Cantábrico con curvatura ciclónica hasta el punto de observación.

## **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

A la vista de los resultados se puede concluir que las precipitaciones que se han producido son prácticamente de carácter neutro. En este período se han registrado únicamente tres días con precipitación de carácter ácido. Se puede atribuir este carácter a los puntos contaminados de la Península Ibérica, no habiendo, pues, transporte transfronterizo. El sector predominante ha sido el 4,

con masas de aire marítimo árticas y polares. Se pueden caracterizar este tipo de masas como neutras.

### 5.16. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE FEBRERO DE 1990

Como se puede apreciar en la **gráfica 5.16** los sectores predominantes en todos los niveles han sido el tercero y el cuarto. Las situaciones sinópticas que han predominado son anticiclónicas, es decir, situación 7.

En la **tabla 5.16.1** se indican los días de precipitación con pH extremo.

Día	San Pablo de Los montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
1	5.98		7.37	
6	6.13			
10		6.93		
21				7.03

**Tabla 5.16.1. Valores extremos de pH para febrero de 1990**

Las precipitaciones se han producido fundamentalmente en la primera decena del mes, con situaciones de los tipos 2 y 3. Ninguna precipitación alcanza carácter ácido. El valor extremo de acidez se produce el día 1 con un pH de 5.98 en San Pablo de los Montes. El valor más alto para el pH se da, también el día 1, en Logroño con un valor de pH de 7.37. Este mes, se caracteriza por la práctica carencia de precipitaciones en dos de las estaciones de observación. San Pablo de los Montes tiene 3 días en los que hay precipitación de carácter ligeramente ácido y las concentraciones tanto de aniones como de cationes son muy bajas. El carácter ácido se debe a los iones Cl.

En Logroño, de los 6 días de precipitación, hay tres que superan el carácter neutro, debido fundamentalmente a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Los sectores predominantes en estos días de precipitación básica son el tercero y el cuarto, de lo cual se puede deducir que estas masas de aire, que proceden del Océano Atlántico, son básicas.

En Roquetas sólo se produce precipitación el día 21, con un pH de 7.03. La trayectoria nace en el entorno del observatorio y la situación sinóptica es de tipo 8, por lo que las precipitaciones son de tipo local.

### **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

Las situaciones más frecuentes son de los tipos 3 y 4. El carácter de estas precipitaciones es básico, de acuerdo con su procedencia.

### **5.17. ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS PARA EL MES DE MARZO DE 1990**

De la **gráfica 5.17** se deduce que el sector predominante es el primero, correspondiente a masas masas continentales. La situación sinóptica en este caso es de tipo anticiclónico frío y de poco espesor. Todo el mes de marzo prácticamente presentó persistencia de las situaciones tipo 7 y 8, por lo cual, los días de precipitación fueron muy pocos.

En la **tabla 5.17.1** se indican los días de precipitación con pH extremos.

La mayor parte de las precipitaciones son ligeramente básicas, debido a que las trayectorias nacen, bien en el Mar Cantábrico y toman una curvatura anticiclónica la mayor parte de las veces para llegar a sus lugares de muestreo, bien en el Mar Mediterráneo para tomar una curvatura de tipo anticiclónico.

Día	San Pablo de los Montes	La Cartuja	Logroño	Roquetas
4		6.85		
7		7.20		
12				7.01
22			6.72	
23	7.32			
25			7.09	
31	6.89			

**Tabla 5.17.1. Valores extremos de pH para marzo de 1990**

Otra característica que hay que resaltar es que las trayectorias generalmente son muy cortas, correspondientes a vientos muy débiles; por su origen en el primer sector debieran tener carácter ácido, pero las precipitaciones se han producido en días sin predominio de situaciones ciclónicas, sino con flujos de los tipos 6 y 3.

### **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

Por la persistencia durante casi todo el mes de situación anticiclónica los días de precipitación han sido muy escasos.

El sector predominante es el primero, correspondiente a un anticiclón centrado en Europa.

El carácter de estas precipitaciones es fundamentalmente básico.

**5.18. VALORES EXTREMOS DEL pH Y SU RELACION CON LAS SITUACIONES SINOPTICAS.**

En los apartados anteriores al discutir la procedencia de las diferentes trayectorias se le asigna el tipo de situación sinóptica para cada día en los que se registró precipitación. Los valores extremos de pH en las precipitaciones correspondientes a las diferentes situaciones sinópticas aparecen en la **tabla 5.18.1.**

Situación	pH<5.6	pH>7
1	4.92-5.89	7.6-7.20
2	4.93-5.98	7.32-6.71
3	5.00-5.72	7.10-6.92
4	5.01-5.61	9.25-8.50
5	2.67-4.77	
6	6.89	
7	4.55-5.94	7.34 <sub>bt</sub> -7.32
8	4.70-6.10	7.50 <sub>bt</sub> -7.04 <sub>bt</sub>
9	3.66-5.44	

**Tabla 5.18.1. Valores extremos de pH y su relación con las situaciones sinópticas**

En la **tabla 5.18.1** se puede observar que la situación asociada con la mayor acidez es la número 5, que corresponde al flujo del primer cuadrante. Estas masas de aire proceden del centro de Europa, por lo que pasan por los mayores focos de

contaminación. La siguiente situación relacionada con una mayor acidez es la número 7. En este caso es debido al fenómeno de desarrollo de baja térmica en la estación de San Pablo de los Montes lo que confiere el carácter ácido. Este tipo de precipitación es convectivo y, por tanto, de carácter local, por lo que el origen ácido habrá que buscarlo en el foco contaminado de Madrid. Análogo razonamiento cabe hacer para la situación tipo 8. Las situaciones 1 y 2 presentan una acidez muy similar atribuible a un transporte a gran escala. La acidez en la situación 3 se debe a flujos del tercer cuadrante. Estos, al pasar por la zona contaminada de Huelva dan lugar a precipitaciones ácidas en las estaciones de San Pablo de los Montes y Logroño. La situación 4 que corresponde a flujos del cuarto cuadrante originará acidez relacionada con los focos contaminados del noroeste de la Península. La situación 9, es la que los valores de pH oscila entre 3.66 y 5.44, corresponde a los días que no se presenta una clara situación sinóptica. En cuanto a la basicidad cabe destacar que los valores extremos se dan con la situación 4. Las bajas térmicas asociadas a las situaciones sinópticas 7 y 8 darán lugar a los valores extremos de precipitación ácida en las estaciones de La Cartuja y Roquetas. Esto viene a confirmar lo afirmado anteriormente para determinar el carácter convectivo de las precipitaciones sin más que medir el pH de la precipitación recogida.

#### **5.19. PRECIPITACIONES ACIDAS EN EUROPA**

Teniendo en cuenta las observaciones de precipitación ácida durante la época de 1986 a 1989 en toda Europa según las estaciones BAPMON, se ha podido completar un mapa en el cual se integra la Península Ibérica, que en diferentes publicaciones siempre estaba fuera de un contexto científico internacional. En la

figura 3 están trazadas las isolíneas de pH inferiores a 5.6 como corresponde a la definición adoptada de precipitación ácida. Se pueden observar diferentes núcleos de precipitación fuertemente ácida, dos sobre la Península Ibérica, uno en el sureste de la Península y otro en el centro con 4.6 de pH, ésta última de carácter puntual.

Europa Central se encuentra afectada por una baja de pH del orden de 4.4 con gradiente creciente hacia los Pirineos y a la Península Helénica.

Si se comparan las precipitaciones ácidas registradas en Europa con las de la Península Ibérica, podemos concluir que, el pH registrado es, prácticamente, del mismo orden, por lo tanto las consecuencias que sobre el medio ambiente ha tenido este tipo de contaminación en Europa pueden servir como parámetro de indicación de su influencia sobre los diferentes sistemas ecológicos, de aquí el interés de haber abordado estas investigaciones de una forma minuciosa para nuestro país. Así mismo, se puede indicar que el transporte transfronterizo de contaminantes hacia la Península Ibérica es de gran importancia. Los núcleos de bajo pH encontrados en la Península Ibérica están relacionados fundamentalmente, según se ha demostrado, con aquellas precipitaciones de carácter convectivo desarrolladas en el entorno de los propios núcleos de emisión de contaminantes, con lo cual, una contribución muy importante a este carácter procede de los núcleos urbanos, centrales térmicas e industriales de la Península Ibérica.



## CAPÍTULO VI

### RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se exponen a continuación las conclusiones a las que se ha llegado en este trabajo:

1. Se ha realizado un estudio de las precipitaciones ácidas sobre la península Ibérica para las estaciones regionales según el Proyecto BAPMON. El período de observación ha sido desde febrero del año 1985 a marzo de 1990.

2. Se ha adoptado como precipitación ácida aquella cuyo pH es inferior a 5.6. Para valores de pH superior a 7.1 las precipitaciones se han considerado básicas.

3. Se establecen las ecuaciones para un modelo de diagnóstico de las variables meteorológicas y de los aniones y cationes dentro de una nube. Para ello se ha partido de un balance de momento, balance de materia ( que comprende los tres estados de agregación de la atmósfera ), balance de calor ( que tiene en cuenta las transiciones de fase del agua en la atmósfera ), así mismo, se establece también un balance de los iones existentes en la atmósfera tanto para iones pequeños como para iones grandes.

4. Teniendo en cuenta la ecuación de advección-difusión e imponiéndole las condiciones adecuadas de contorno, se llega a una expresión para la determinación del pH registrado, tanto en las gotitas de nube como en el agua de precipitación.

5. Se definen y se determinan los coeficientes de proceso como función del tipo de especie química ( aniones y cationes ) y la trayectoria seguida por las diferentes masas de aire.

6. Se determina el coeficiente de proceso para el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{NO}_2$ , que está comprendido entre  $0.9 \cdot 10^{-5}$  y  $4.15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y entre  $2.8 \cdot 10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Calculado el espectro de potencias para este coeficiente solamente se detectan periodicidades significativas para el  $\text{SO}_2$  de 7,13 y 15 días al nivel del 99%. Sin embargo, para el  $\text{NO}_2$  no se detecta ninguna periodicidad significativa al nivel del 95%.

7. Se ha realizado un análisis de la contribución de las diferentes especies químicas ( aniones y cationes ) a la distribución del pH, poniéndose de manifiesto la forma de la distribución a la cual tiende el histograma del pH, que es bimodal. Las distribuciones a las cuales tienden tanto los aniones como los cationes son asimétricas, que, por una transformación logarítmica, se normalizan.

8. El método utilizado para trazar trayectorias es el de retrotrayectorias de 48 horas; el modelo seguida es mixto ( dinámico y cinemático ). Se utilizan las topografías de 950, 850 y 700 hPa.

9. Se ha determinado el origen de las diferentes masas de aire y se ha seguido la trayectoria de una partícula perteneciente a la misma teniendo en cuenta las diferentes situaciones sinópticas para aquellos días en los que se ha producido precipitación en el período bajo estudio en la península Ibérica.

10. Se han relacionado los valores extremos de pH con las distintas situaciones sinópticas, resultando que la situación asociada con la mayor acidez es la número 5, que corresponde a flujos del primer cuadrante. Estas masas de aire proceden de los focos contaminantes del centro de Europa. La situación 7 es la que sigue en acidez, asociada con una baja térmica que da origen a precipitaciones convectivas.

Los valores máximos de basicidad aparecen asociados a la situación 4 con flujos procedentes del noroeste de la Península Ibérica.

11. Las trayectorias del sector 1, que son las dominantes en los meses de mayo y enero del período bajo estudio, corresponden a masas que tienen su origen en el centro de Europa. El transporte transfronterizo será, pues, de carácter ácido el cual puede verse acentuado si su penetración en la Península se realiza a través de la zona industrial de Bilbao.

12. Las trayectorias del sector 2, que en el periodo estudiado aparecen con más frecuencia en los meses de febrero, septiembre, octubre y diciembre, aportan un transporte transfronterizo de carácter básico. No obstante, si penetran en la Península por la zona contaminada de Cartagena, puede verse neutralizada la posible precipitación básica e incluso tener carácter ácido.

13. Las trayectorias del sector 3, predominantes en los meses de septiembre, noviembre y diciembre del periodo estudiado, aportan generalmente una precipitación básica. No obstante, se han detectado dos factores que pueden enmascarar, e incluso predominar sobre este tipo de precipitación: el primero se refiere al origen remoto de la trayectoria, si éste está en una zona altamente contaminada de las costas americanas su posible neutralización, debido al paso por el océano, puede no ser completa; el otro aspecto se refiere a su penetración en la Península, si la efectúa a través del foco contaminado de Cádiz y Huelva, también la precipitación puede tener carácter ácido.

14. Cuando el origen de las trayectorias está en el cuarto sector el tipo de precipitación correspondiente será básico. No obstante, el origen remoto de la

trayectoria y su penetración por la zona contaminada del noroeste de la Península pueden afectar al carácter de la precipitación.

15. Gran parte de las precipitaciones que se producen en la Península en los meses de calentamiento solar intenso tienen carácter convectivo. Este tipo de precipitación, de carácter local, arrastra la contaminación de los focos próximos y dando lugar a lluvias de marcado carácter ácido, prevaleciendo este efecto sobre el posible transporte transfronterizo, por lo que, podría deducirse el carácter convectivo de una precipitación a través de la medida del pH de la lluvia recogida.

16. Se comparan los resultados obtenidos para el pH de las precipitaciones registradas durante el periodo de observación con otros de otras estaciones del Proyecto BAPMON repartidas por todo el mundo.

17. Los extremos de acidez de pH en el periodo registrado son de 3.4 en San Pablo de los Montes, 5.6 en La Cartuja, 2.9 en Logroño y 5.0 en Roquetas, lo que da valores medios de precipitación ácida de 4.5, 5.6, 4.2 y 5.3, que corresponden a precipitación ácida. El mínimo de pH registrado corresponde a la estación de Logroño para una trayectoria que tiene su origen en el sur de Inglaterra y penetra en la Península a través de la vertical de Bilbao.

18. Los extremos de precipitación básica en el periodo de estudio son de 8.1 en San Pablo de los Montes, 8.5 en La Cartuja, 9.4 en Logroño y 8.4 en Roquetas. Los valores medios son 7.6, 7.8, 8.3 y 7.8, respectivamente.

19. Se ha elaborado un mapa de isolíneas de pH para toda Europa a partir de los datos suministrados por las estaciones BAPMON durante el periodo estudiado.

En este mapa se incluye la península Ibérica, tradicionalmente olvidada en este tipo de estudios.

20. Los valores del pH de la precipitación ácida obtenidos para nuestra Península son del mismo orden que los medidos en otros lugares de Europa. Se pueden observar en la Península dos núcleos de precipitación fuertemente ácida, uno en el sudeste y otro en el centro, con valores de pH de 4.6 en ambos casos. Se ha demostrado que el origen de estos polos está relacionado con las precipitaciones de carácter convectivo y, por tanto, locales.

En esta memoria se ha puesto de manifiesto que el problema de las precipitaciones ácidas en España, poco estudiado hasta ahora en nuestro país, es de igual magnitud que en el resto de Europa y, desgraciadamente, con los mismos efectos devastadores sobre vegetación y fauna. Por lo tanto, sería de gran interés para futuras investigaciones profundizar sobre las precipitaciones de carácter convectivo en las inmediaciones de los propios focos contaminantes, ya que, lógicamente, en estos puntos las concentraciones de acidez será extremas y las consecuencias para el ecosistema aún más graves.

## CAPÍTULO VII

### BIBLIOGRAFÍA

\* Artz A., Pielke R.A., Galloway J., 1985. " Comparison of the ARL/ATD Constant Level and the NCAR Isentropic Trajectory Analysis for Selected Case Studies". *Atmospheric Environment*, Vol. 19, No. 1, pp 47-63.

\* Atkinson R., Lloyd A.C., 1984. " Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modelling of Photochemical Smog ". *Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 315.

\* Baldwin A.C., 1982. " Heterogeneous Reactions of Sulfur Dioxide with Carbonaceous Particles ". *Int. Chem. Kinet.*, 14, 269.

\* Behra P. et al., 1989. " Dominating Influence of  $\text{NH}_3$  on the Oxidation of Aqueous  $\text{SO}_2$  "; " The Coupling of  $\text{NH}_3$  and  $\text{SO}_2$  in Atmospheric Water ". *Atmospheric Environment*, Vol. 23, No. 13, pp 2691-2707.

\* Berge E., 1988. " Time-trends of Sulfate and Nitrate in Precipitation in Norway ( 1972-1982 ) ". *Atmospheric Environment*, Vol. 22, No. 2, pp 333-338.

\* Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B., 1985. " Reactivity of  $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$  Radicals in Aqueous Solution" *J. Phys. Chem. Ref. Date*, 14,1041.

\* Britton L.G., Clarke A.G., 1980. " Heterogeneous Reactions of Sulfur Dioxide and  $\text{SO}_2/\text{NO}_2$  Mixtures with a Carbon Soot Aerosol ". *Atmos. Environ.*, 14, 829.

\* Carlson T.N., Prospero J.M., 1972. " The Large Scale Movement of Saharan Air Outbreaks over the Northern Equatorial Atlantic ". *J. Appl. Met.* 11, 283-297.

\* Chang et al., 1979. " An Estimate of the NO<sub>x</sub> Removal Rate in an Urban Atmosphere ". Environ. Sci. Technol 13, 1534, p 8.

\* Coling J.L. et al., 1987. " Sequential Samphing of Snowing at a Rural Area Experimentation and Identification of the Acidifying Agents ". Vol 21, No. 5, pp 1147-1157.

\* Coling J.L. et al., 1989. " Relationship Between Rain and Snow Acidity and Air Mass Trajectory in Eastern France ". Atmospheric Environment, Vol. 23, No. 7, pp 1487-1498.

\* Conde-Gausson G., Rognon P., Bergametti G., Gomes L., Strauss B., Gros J.M., Le Coustumer M.N., 1987. " Saharan Dust on Fuerteventura Island (Canaries): Chemical and Mineralogical Characteristics, Air Mass Trajectories and Probable Sources ". J. Geophys. Res., 92, 9753-9771.

\* Danielson E.F., 1961. " Trajectories: Isobaric, Isentropic and Actual ", J. Meteor, 18,479-486.

\* Dubief J., 1979. " Review of the North African Climate with Particular Emphasis on the Production of Eolian Dust in the Sahel Zone and in the Sahara. In Sahara dust: Mobilization, Transport, Deposition " ( edited by C. Morales ), John Wiley and Sons, New York, pp. 27-48.

\* Graedel, T.E., Weschler C.J., 1981. " Chemistry within Aqueous Atmospheric Aerosol and Raindrops ". Rev. Geophys. and Space Phys., 19,505.

\* Graedel T.E., Goldberg K.I., 1983. " Kinetic Studies of Raindrop Chemistry. I. Inorganic and Organic Processes ". J.Geophys. Res., 88, 10, 865.

\* Graedel T.E., Mandlich M.L., Weschler C.J., 1985. " Kinetic Model Studies of Atmospheric Droplet Chemistry 2. Homogeneous Transition Metal Complexes on Atmospheric Droplet Acidity ". *Nature*, 317, 240.

\* Haagenson P.L., Kuo Y.H., Skumanich M., Seaman N.L., 1987. " Tracer Verification of the Trajectory Models ". *J. Climate Appl. Meteor.*, 26, 410-426.

\* Haagenson P.L., Sperry P.D., 1989. " A Relationship of Isentropic Back Trajectories with Observed Wind Direction and Synoptic Type in the North Atlantic ". *J. Appl. Met.*, 28, 25-42.

\* Harris J.M., Herbert G.A., Bodhaine B.A., Oltmans S.J., 1982. " Variations of the Atmospheric Trace Constituents during Periods Representative of the Background Troposphere at Mauna Loa Observatory ". Preprints, Second Symposium on the Composition of the Nonurban Troposphere, 25-28 May 1982, Williamsburg, VA;209-213.

\* Harris J.M., Halter B.C., Conway T.J., 1988. " Component Signals in the Record of Atmospheric Carbon Dioxide Concentration at American Samoa ". *J. Geophys. Res.*, 93, 15914-15918.

\* Harrison R.M. et al., 1990. " Measurements of Atmospheric HNO<sub>3</sub>, HCl and Associated Species on a Small Network in Eastern England ". *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, No. 2, pp 369 - 376.

\* Heffter J.L., Taylor A.D., 1975. " Trajectory Model: Part I. A Regional-Continental Scale Transport, Diffusion and Deposition Model ". NOAA Tech. Memo. ERL ARL-50, Air Resources Laboratory. Boulder, CO. 28pp.

\* Hernández E. et al., 1977. " Situaciones Meteorológicas Locales Típicas. Descripción y Frecuencia de las Mismas ". Rev. Geof., Vol. 36, pp 111-122.

\* Hernández E., Valero F., 1980. " Sobre la Eliminación del Aerosol Hierro en la Atmósfera ". Anales de Física, 76, 274, 4.

\* Hernández E. et al., 1992. " A Five Year Climatology of Back Trajectories from the Izaña Baseline Station, Tenerife, Canary Islands ". Atmospheric Environment. Vol 26 A, 6, 1081-1096.

\* Huschke R.E., 1959. " Glossary of Meteorology ". American Meteorological Society. Boston, Ma. 638 pp.

\* Iribarne J.V., 1990. " The Effect of Freezing on the Composition of Supercooled Droplets. Retention of S( IV ) ". Atmospheric Environment, Vol 24 A, No. 2, pp 389-398.

\* Jacob D.J., Hoffmann M.R., 1984. " A Dynamic Model for the Production of H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Urban Fog ". J. Geophys. Res., 886,6611.

\* Jacob D.J., Woldman J.M., Munger J.W.; Munger J.W., Hoffmann M.R., 1985. "Chemical Composition of Fogwater Collected along the California Coast". Environ. Sci. Technol., 19, 730.

\* Kelmani et al., 1989. " Spread of Acid Rain over India ". Atmospheric Environment, Vol. 23, No. 4, pp 757-762.

\* Khemani L.T. et al., 1987. " Influence of Alkaline Particulates on pH of Cloud and Rain Water in India ". Atmospheric Environment, Vol. 21, No. 5, pp 1137-1145.

\* Lacaux J.P. et al., 1987. " Acid Rain in the Tropical Forest of the Ivory Coast ". Atmospheric Environment, Vol. 21, No. 22, pp 2643-2647.

\* Leck C. et al., 1989. " On the Relation between Anthropogenic SO<sub>2</sub> Emissions and Concentration of Sulfate in Air and Precipitation ". *Atmospheric Environment*, Vol. 23, No. 5, pp 959,966.

\* Liu. Y.L. et al., 1983. " Bulk Parameterization of the Snow Field in a Cloud Model ". *J. Climate Appl. Meteor.*, 22, 1065-1092.

\* Martin L.R., Damschen D.E., 1981. " Aqueous Oxidation of Sulfur Dioxide by Hydrogen Peroxide at Low pH ". *Atmos. Environ.*, 15, 1615.

\* Martin L.R., 1984. " Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solutions, in SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> ". *Oxidation Mechanisms: Atmospheric Consideration, Acid Precipitation Series*, J.I. Teasley, Series Ed., Butterworth, Boston, pp 63-100 and references therein.

\* Marquardt W. et al., 1988. " Acidic and Alkaline Precipitation Components in the Mesoscale Range under the Aspect of Meteorological Factors and the Emissions ". *Atmospheric Environment*, Vol. 22, No. 12, pp 2707-2713.

\* Novakov T., Chang S.G., Harkev A.B., 1974. " Sulfates as Pollution Particles: Catalytic Formation on Carbon ( Soot ) Particles ". *Science*, 186, 259.

\* Parsons D.B., Hobbs P.V., 1985. " The Mesoscale and Microscale Structure and Organization of Clouds and Precipitation in Midlatitude Cyclones . Part XI. Comparisons between Theoretical and Observational Aspects of Rainbands ". *J. Atmos. Sci.*, 40, 2377-2397.

\* Roedel W., 1979. " Measurements of Sulfuric Acid Saturation Vapor Pressure: Implications for Aerosol Formation by Heteromolecular Nucleation ". *J. Aerosol Sci.*, 10, 375.

- \* Radojervic M. et al., 1990. " Field Studies of the SO<sub>2</sub>/aqueous S ( IV ) Equilibrium in Clouds ". Atmospheric Environment, Vol. 24 A, No. 2, pp 323-328.
- \* Shaw R.W., 1982. " Deposition of Atmospheric Acid from Local and District Sources at a Rural Site in Nova Scotia ". Atmos. Environ., 16, 337.
- \* Shaw R.W., 1984. " The Atmospheric Delivery Vehicle and Reaction Chamber for Acid Precipitation ". Meteorological Aspects of Acid Rain, C.M. Bhumrelker, Ed., Acid Precipitation Series, Vol. 1, Boston. pp. 33-35.
- \* Spicer C.W., 1980. "The Rate of NO<sub>x</sub> Reactions in Transported Urban Air". Studies in Enviromental Science, Vol. 8, Ed. Elsevier, New York, pp 181-186.
- \* Spicer C.W., 1982. " The Distribution of Oxidized Nitrogen in Urban Air ". Sci. Total Environ., 24, 183.
- \* Schaefer D.A. et al., 1989. " Fluxes of Undissociated Acids to Terrestrial Ecosystems by Atmospheric Deposition ". Tellus, 41B, 207- 218.
- \* Stark P.A., 1970. " Introduction to Numerical Methods ". Macmillan, New York, pp 254-257.
- \* Wheschler C.J., Mandlich M.L., Graedel T.E., 1985. "Speciation, Photosensitivity, and Reactions of Transition Metal Ions in Atmospheric Droplets". J. Geophys. Res., 90, in press.
- \* Wolff G. et al., 1989. " Atmospheric Concentrations and Regional Source Apportionments of Sulfate, Nitrate and Sulfur Dioxide in the Berkshire Mountains in Western Massachusetts ". Atmospheric Environment, Vol. 23, No. 1, pp 55-65.

\* Ziegler C.L., 1985. " Retrieval of Thermal and Microphysical Variables in Observed Convective Storms. Part I: Model Development and Preliminary Testing ". J. Atmos. Sci., 42, 1487-1509.

\* Ziegler C.L., 1988. " Retrieval of Thermal and Microphysical Variables in Observed Convective Storms. Part II: Sensitivity of Cloud Processes to Variations of the Microphysical Parameterization ". J. Atmos. Sci., 45, 1072-1090.

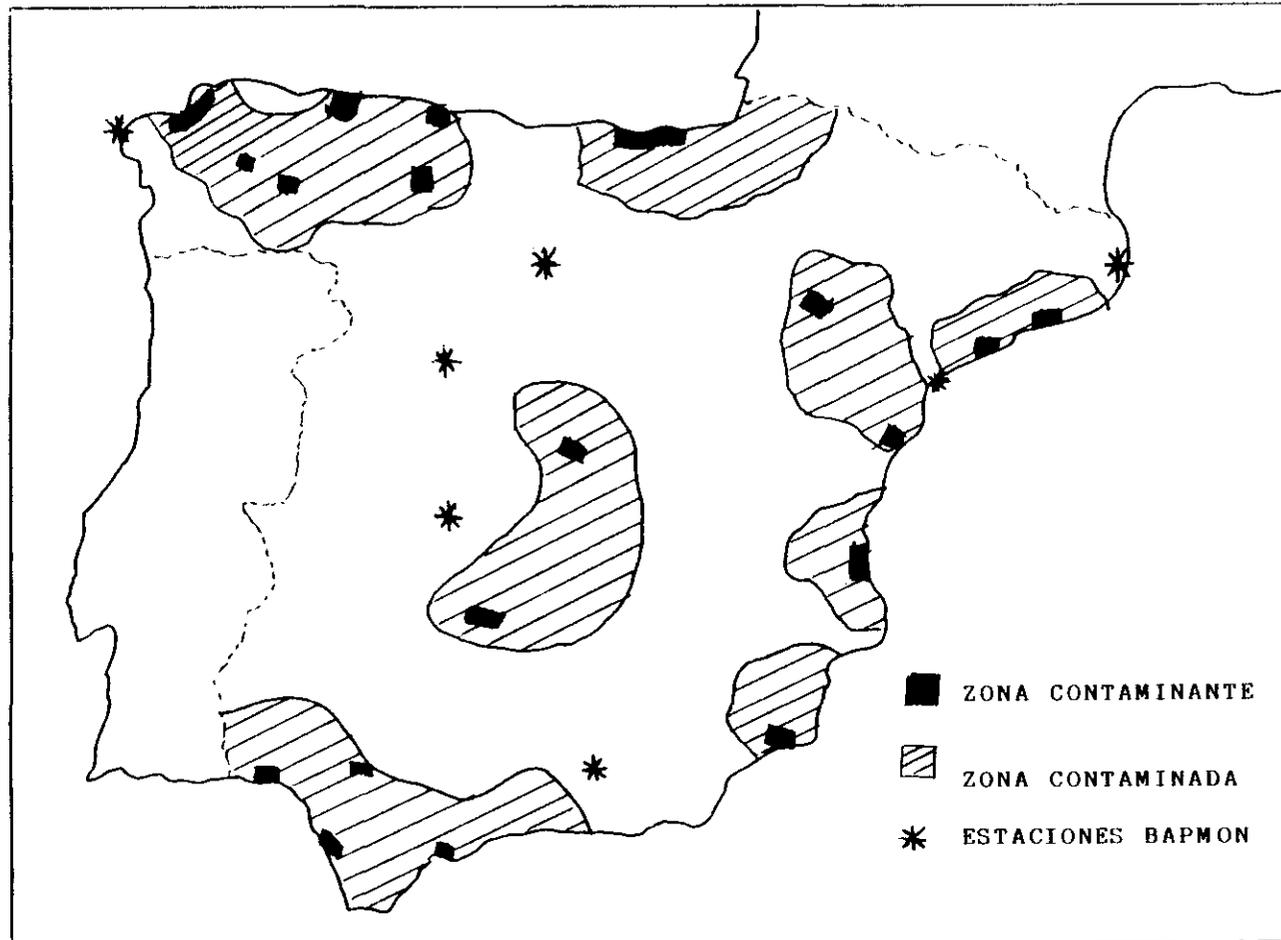
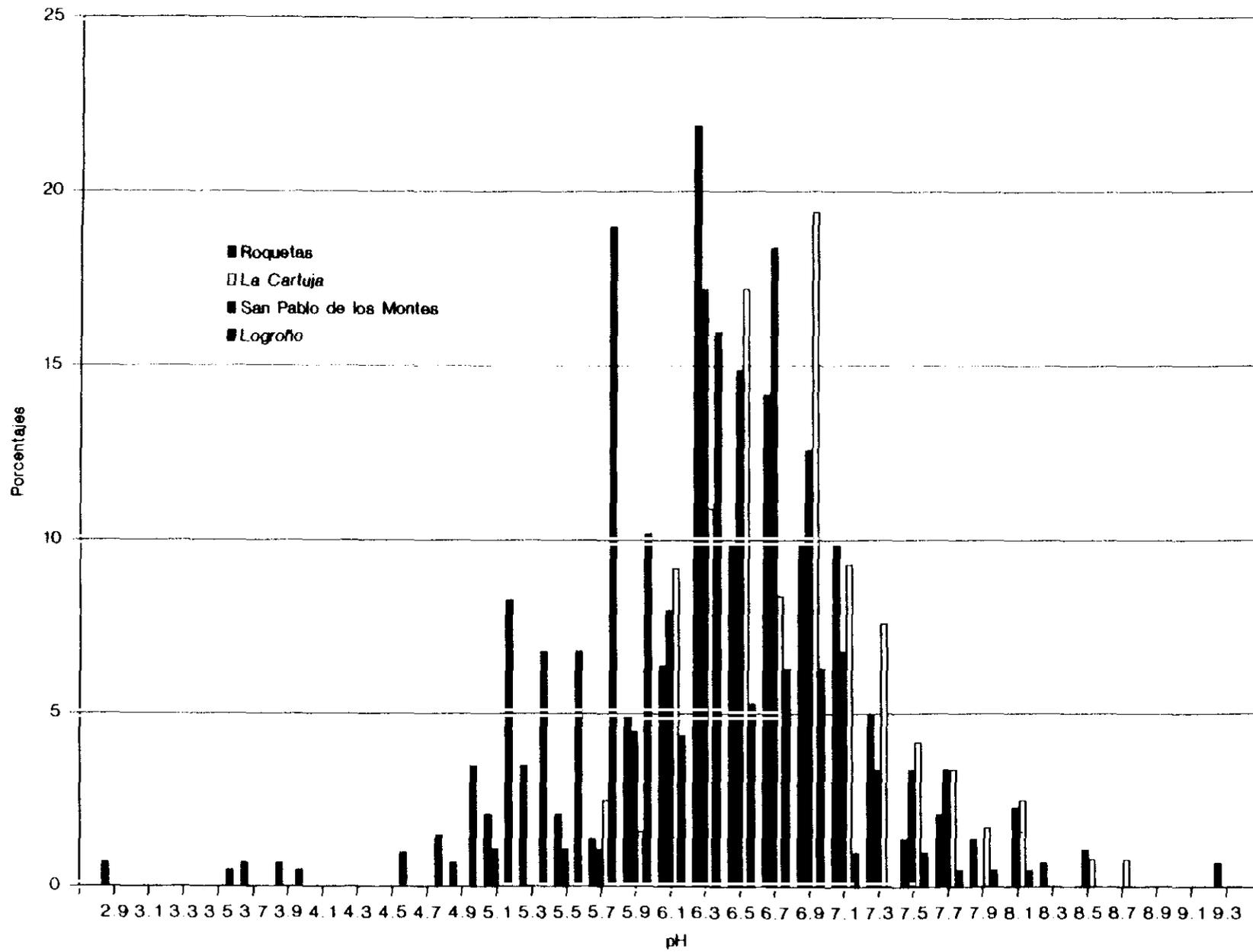


Figura 1. Mapa de la Península Ibérica con la ubicación de las estaciones BAPMON; zonas contaminantes y zonas contaminadas.

Fig. 2. HISTOGRAMAS DE pH PARA ESTACIONES BAPMON



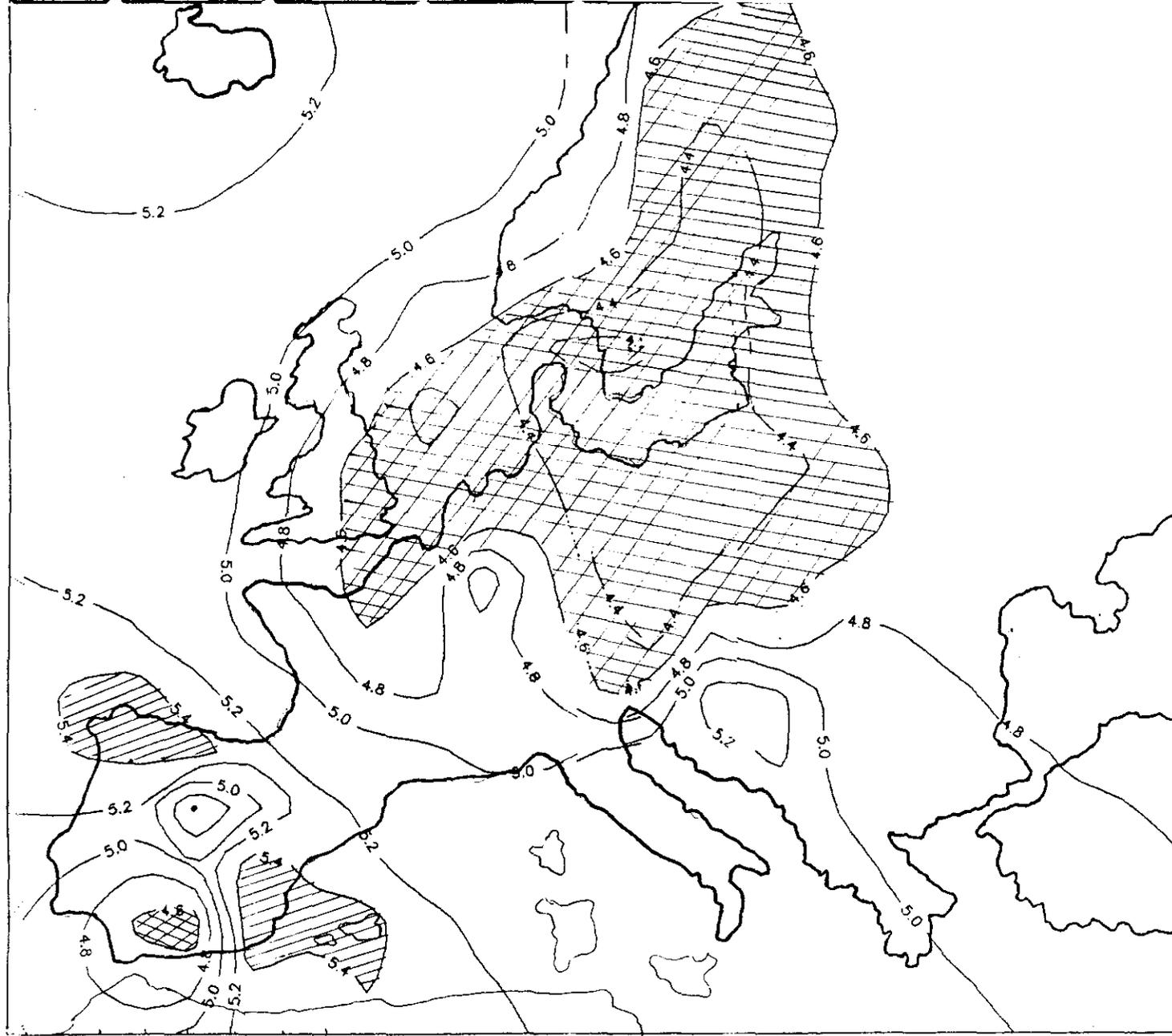


Figura 3. Mapa de isolíneas de pH. En distintas tramas se representan las zonas de máxima acidez ( pH menor de 4.6) y las de menor acidez ( pH superior a 5.4)

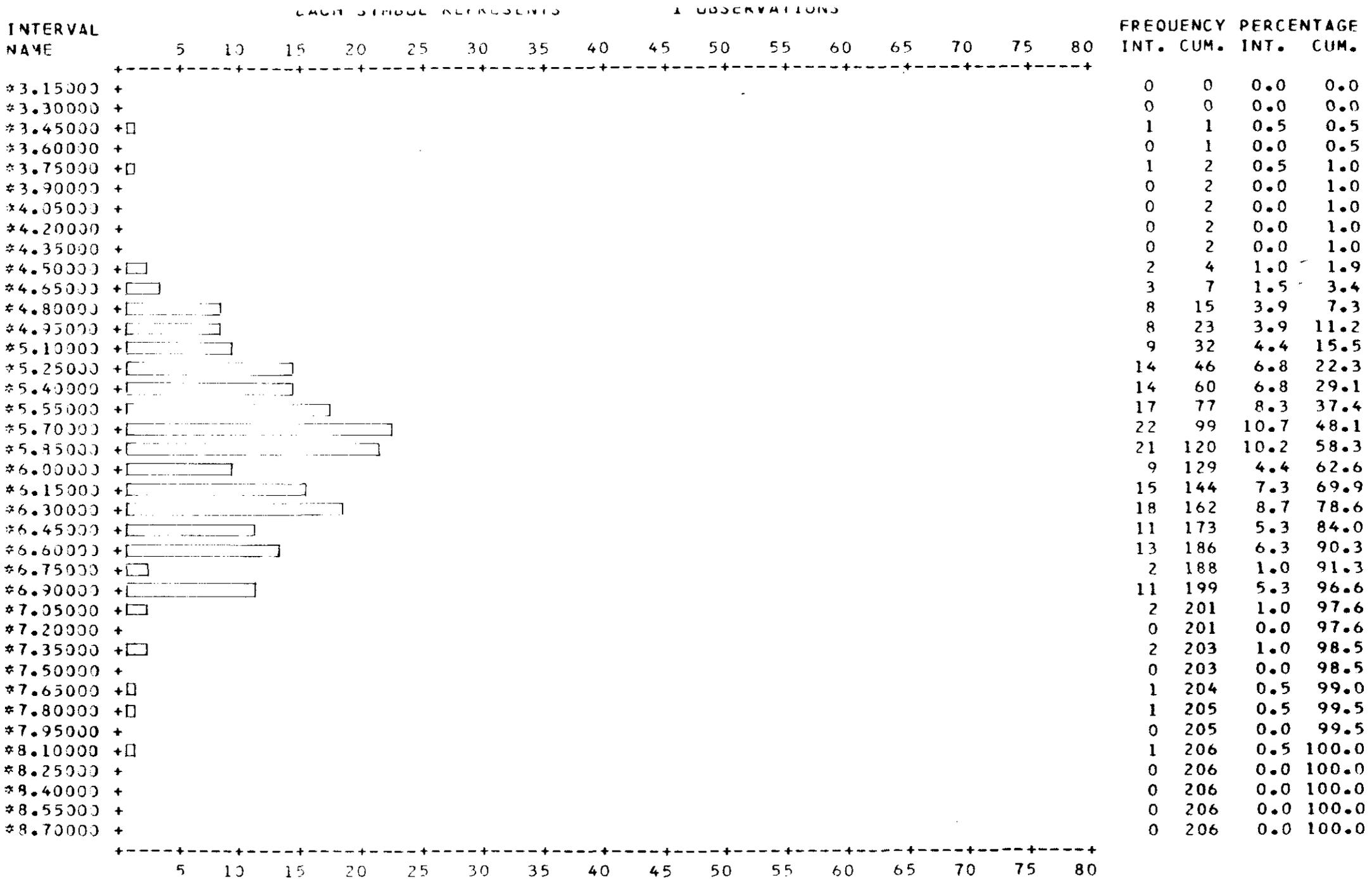


Fig.4.2.1 Histograma de pH en San Pablo de los Montes.

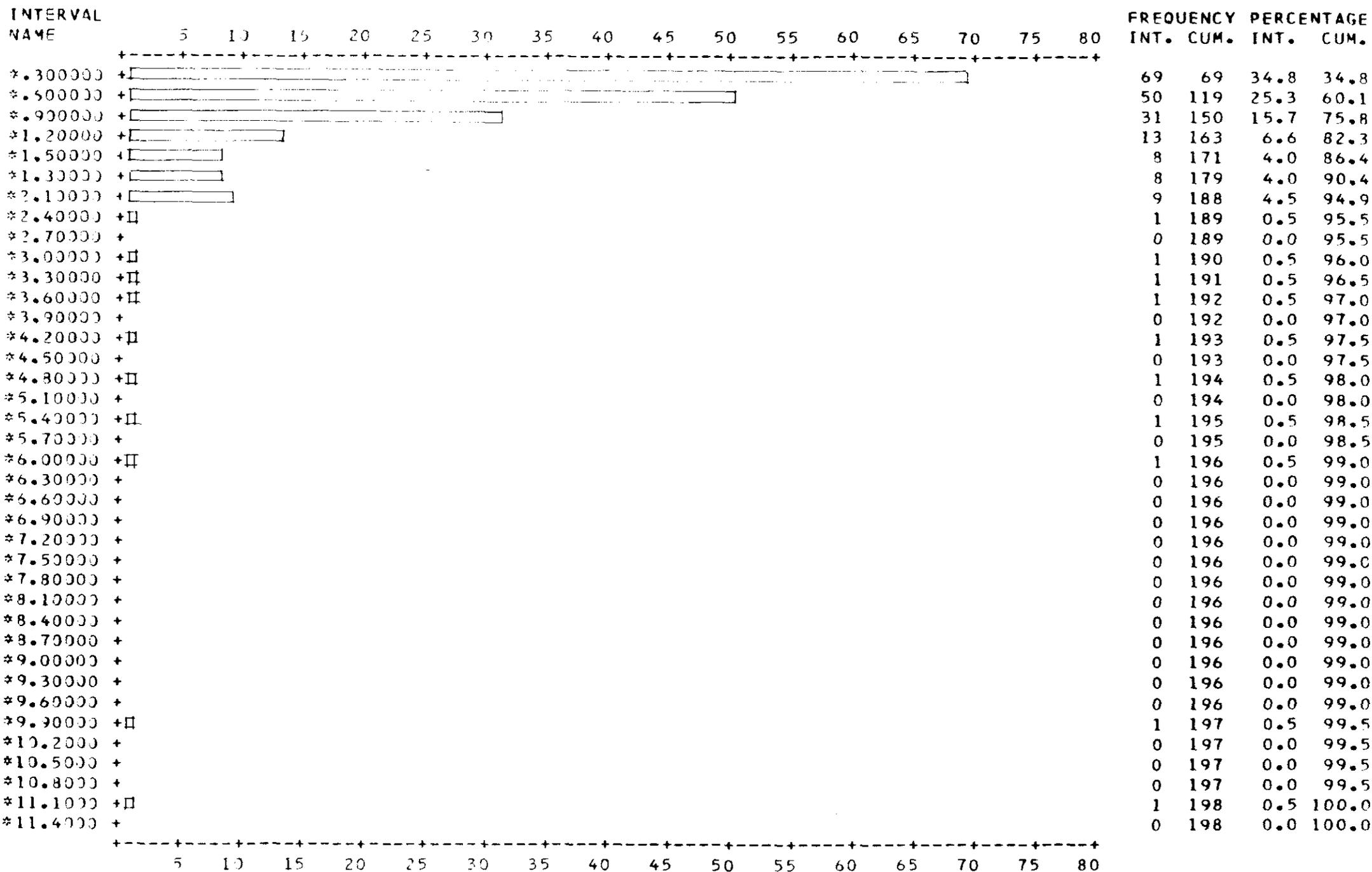


Fig. 4.2.1a Histograma del anión sulfato en S. Pablo de los Montes.

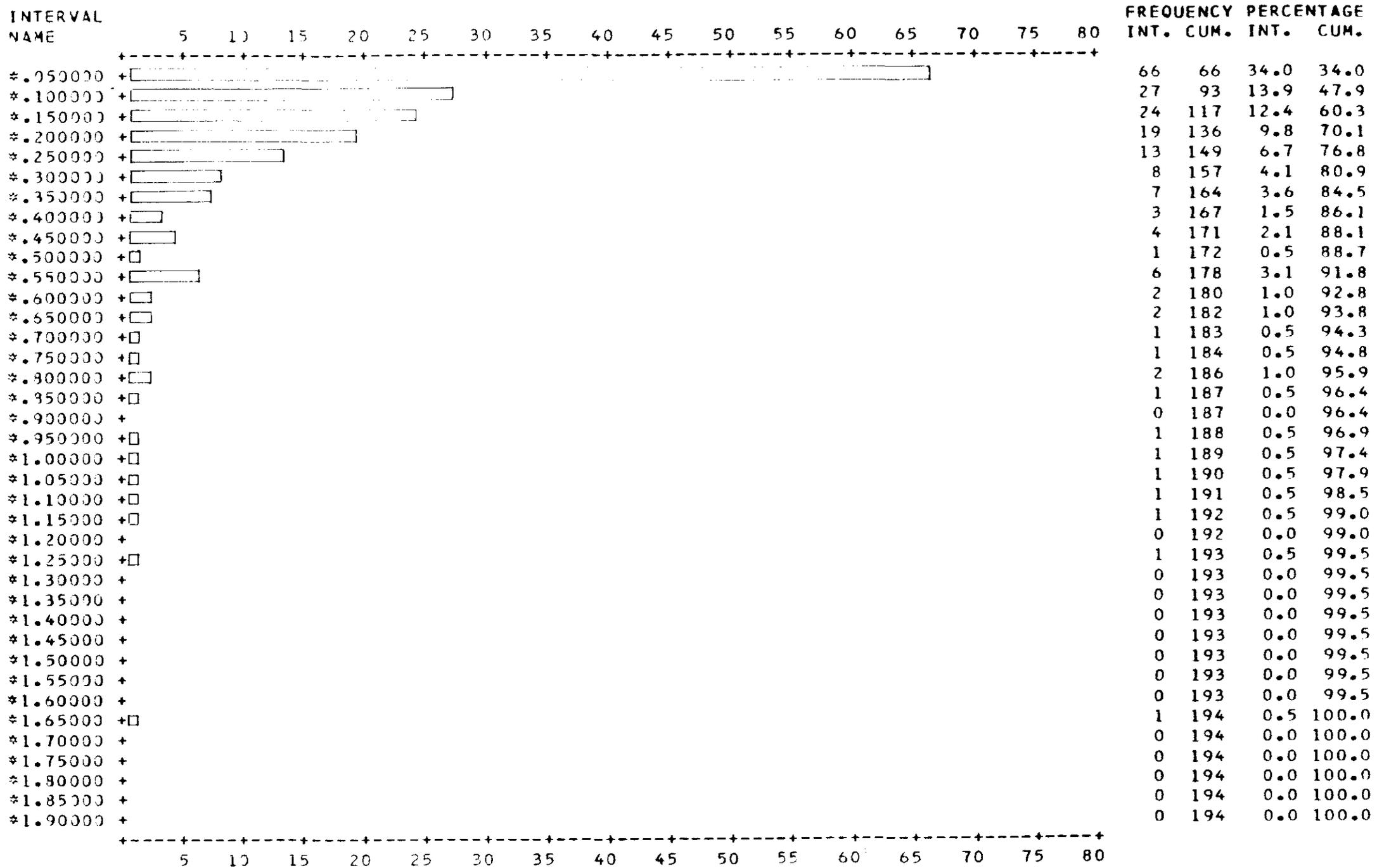


Fig. 4.2.1b Histograma del anión nitrato en S. Pablo de los Montes

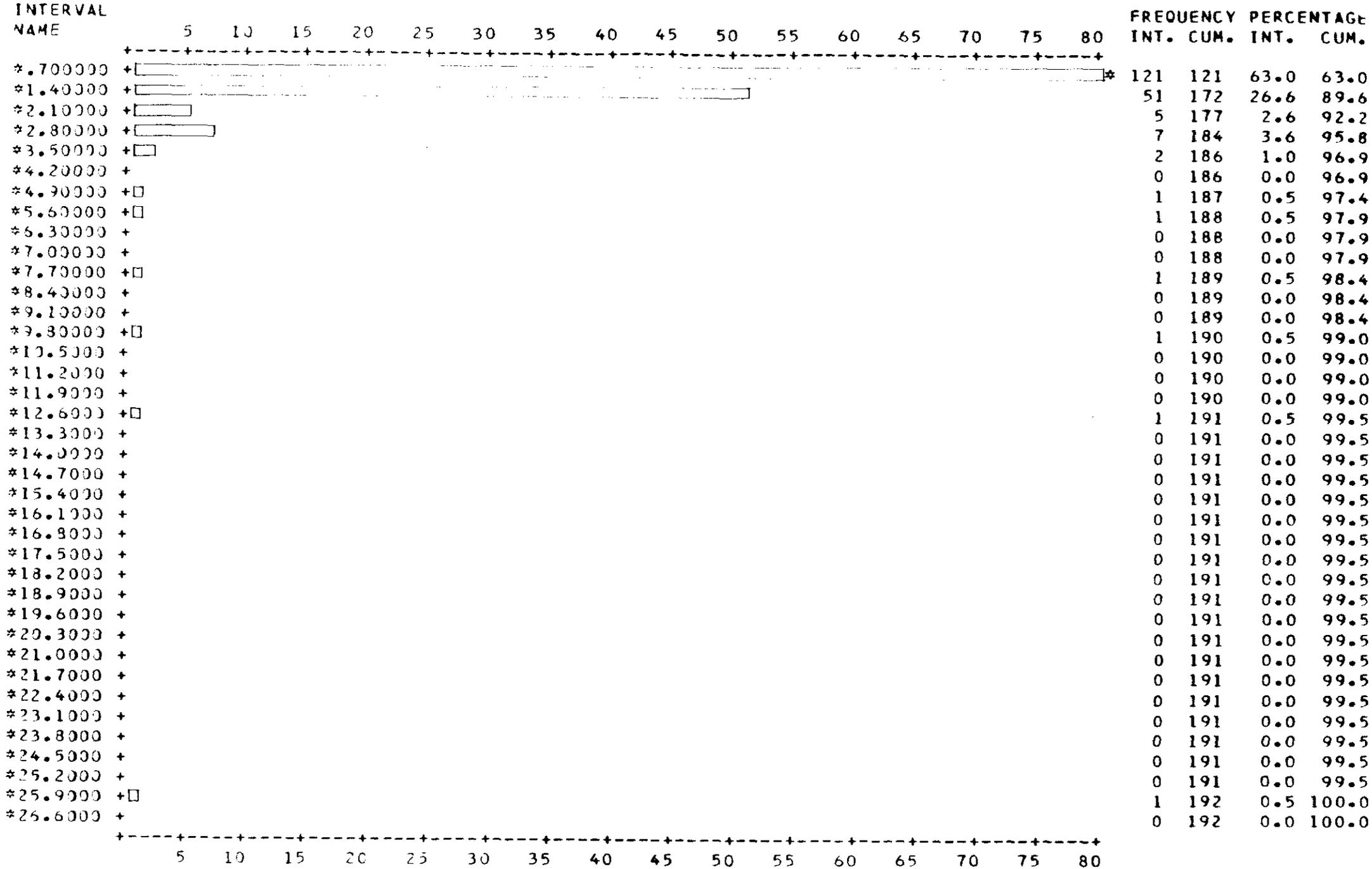


Fig. 4.2.1c Histograma del anión cloruro en S. Pablo de los Montes

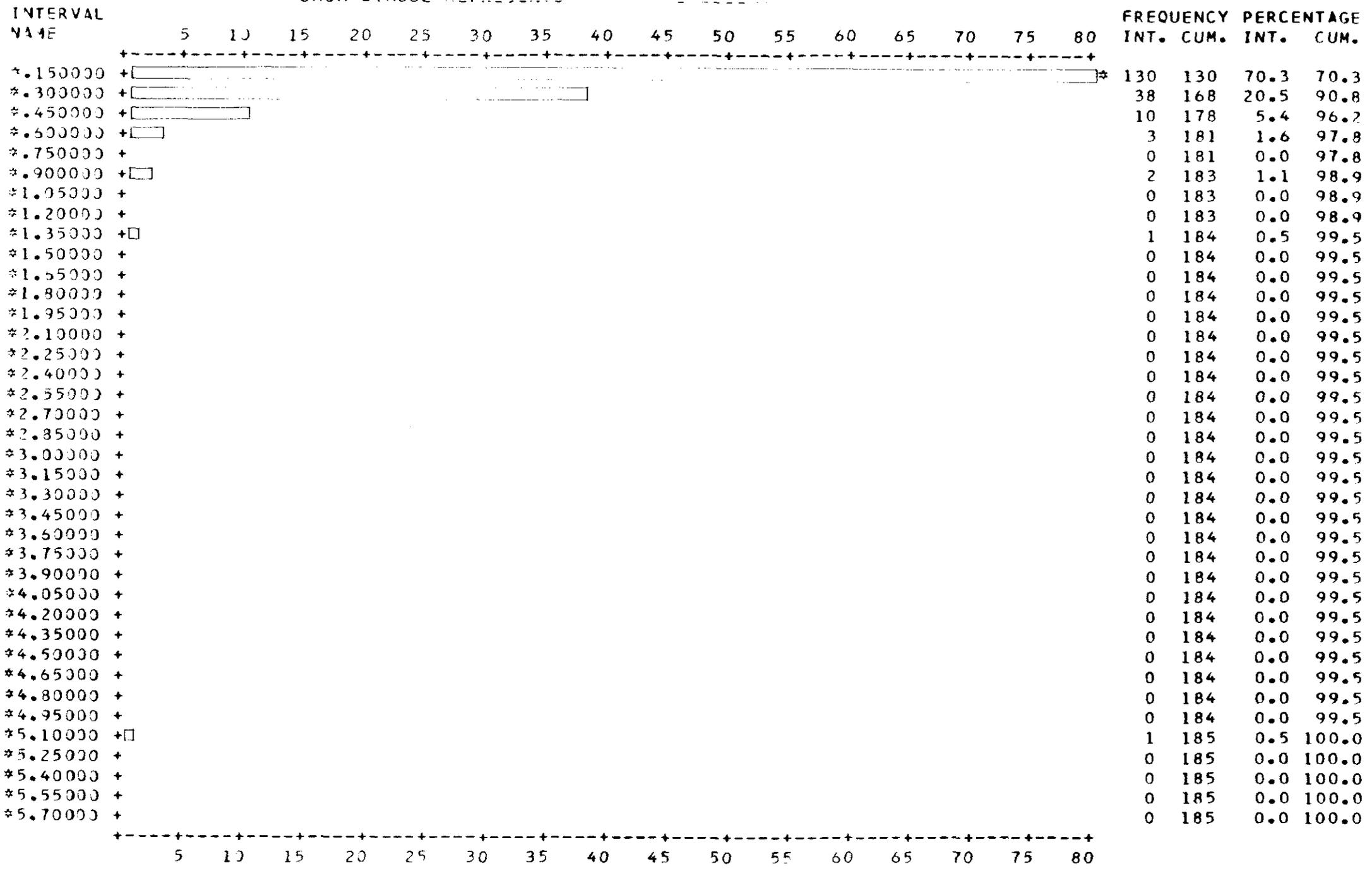


Fig. 4.2.1d Histograma del catión amonio en S. Pablo de los Montes.



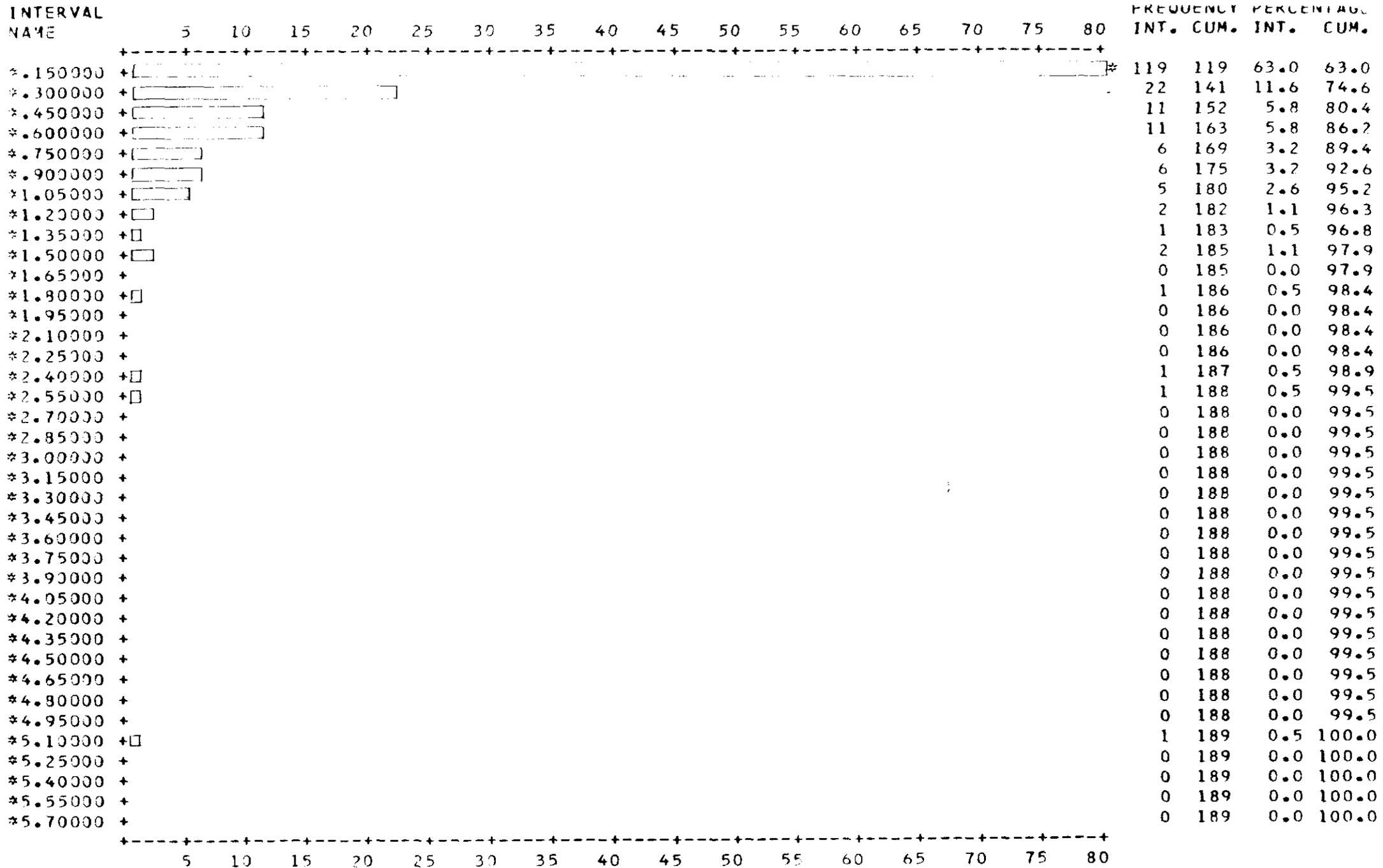


Fig. 4.2.1f Histograma del catión magnesio en S. Pablo de los Montes.

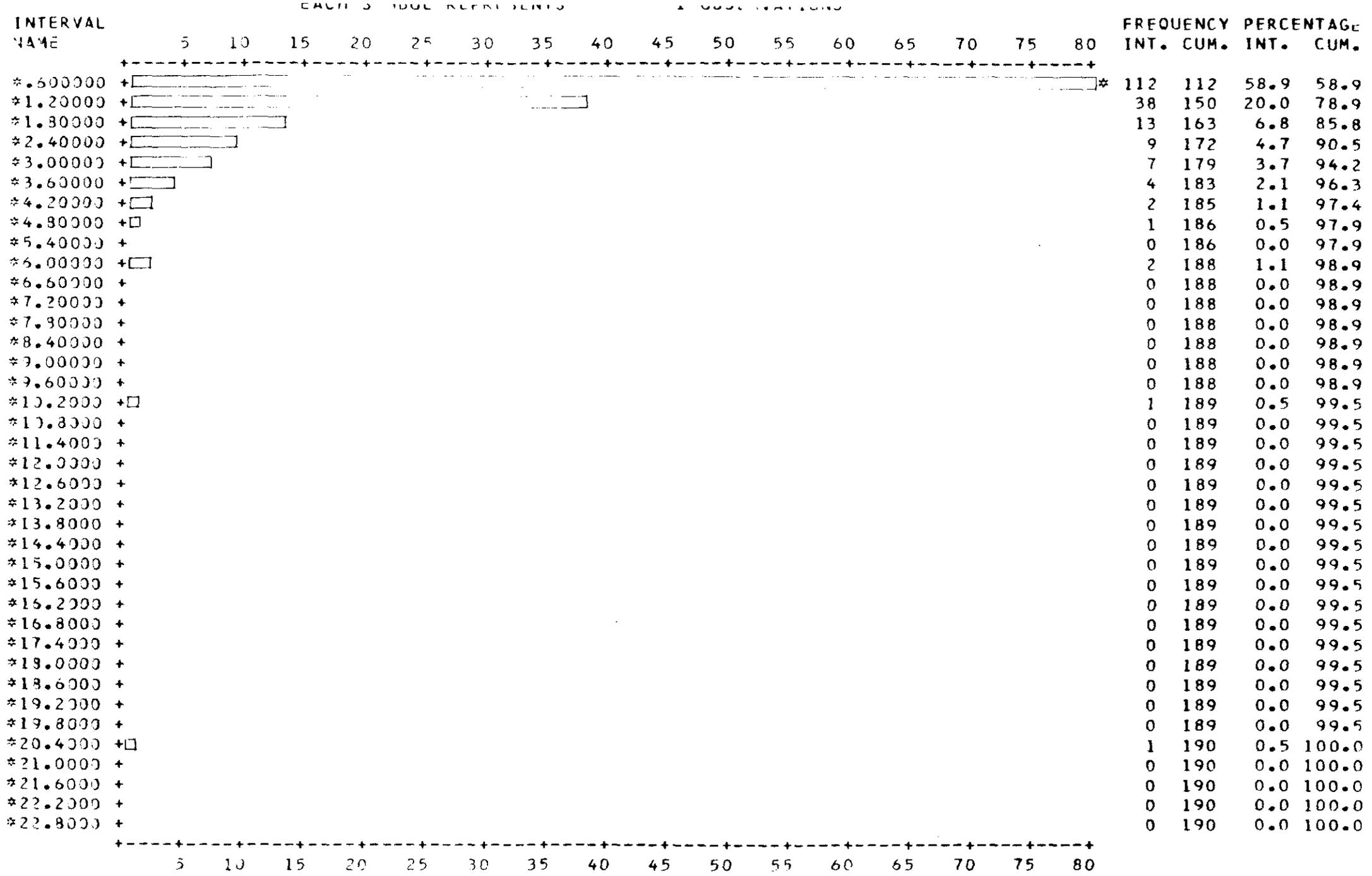


Fig. 4.2.1g Histograma del catión calcio en S. Pablo de los Montes.

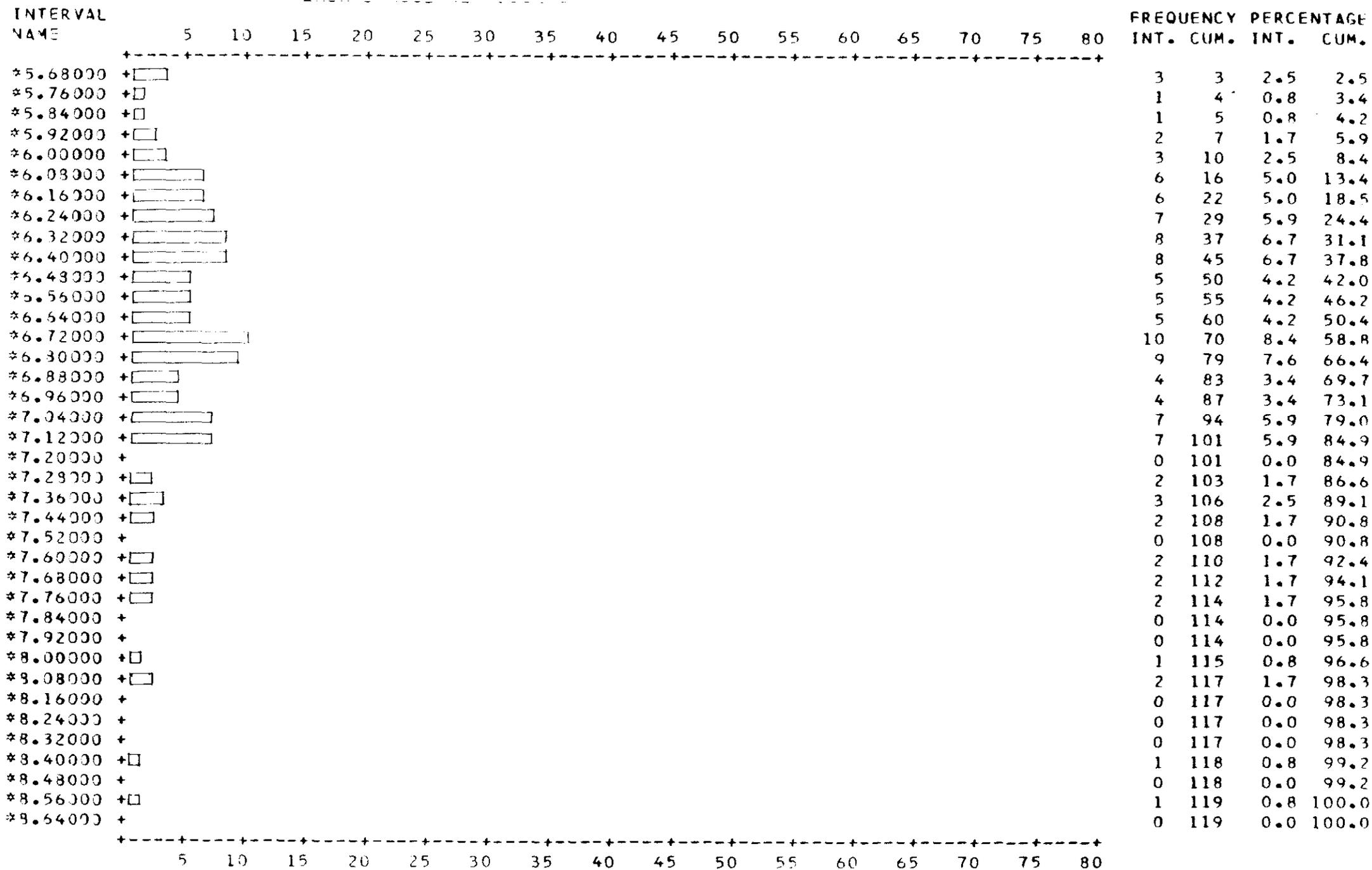


Fig. 4.3.1 Histograma de pH en La Cartuja.

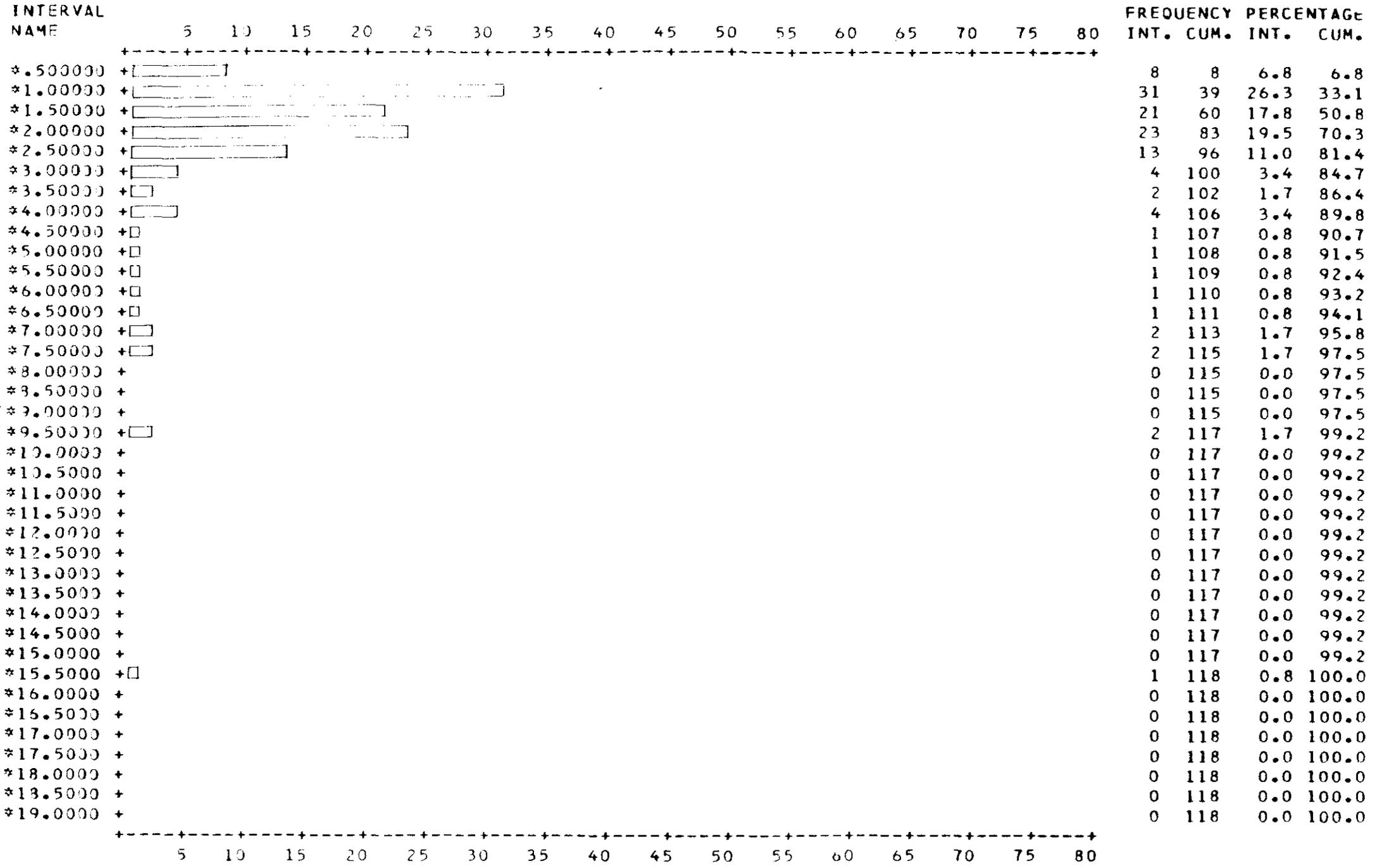


Fig. 4.3.1a Histograma del anión sulfato en La Cartuja

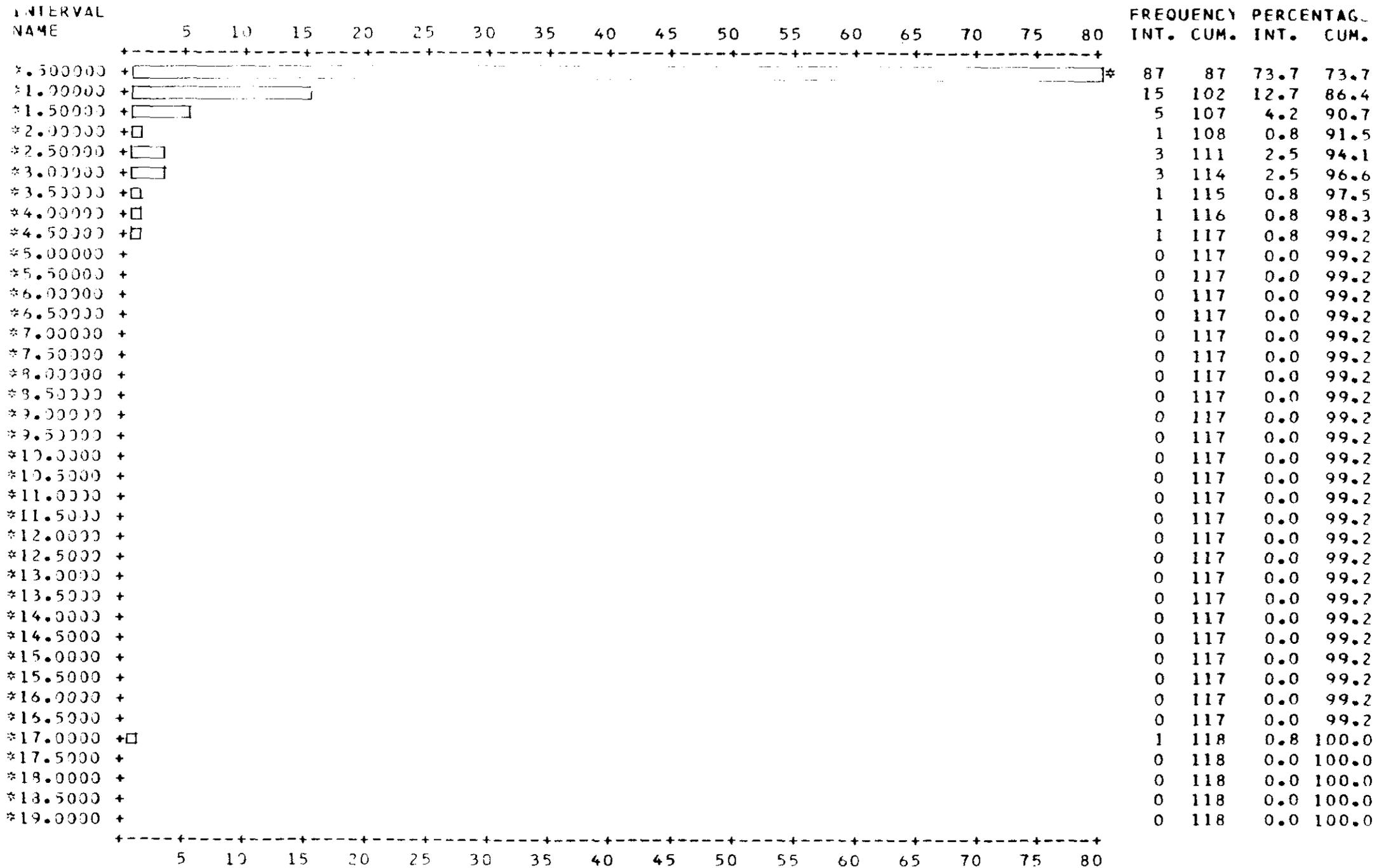


Fig. 4.3.1b Histograma del anión nitrato en La Cartuja.

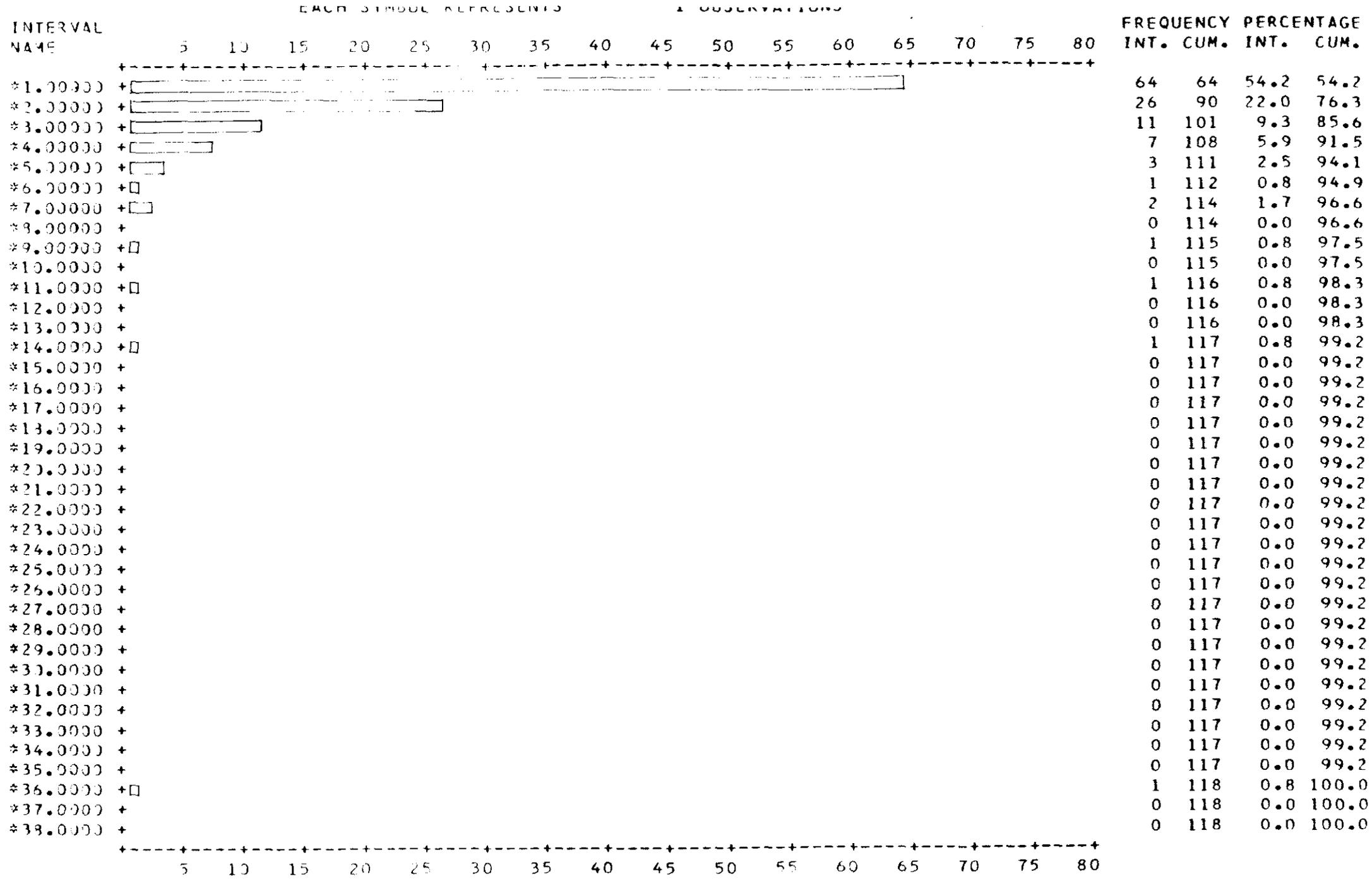


Fig. 4.3.1c Histograma del anión cloruro en La Cartuja.

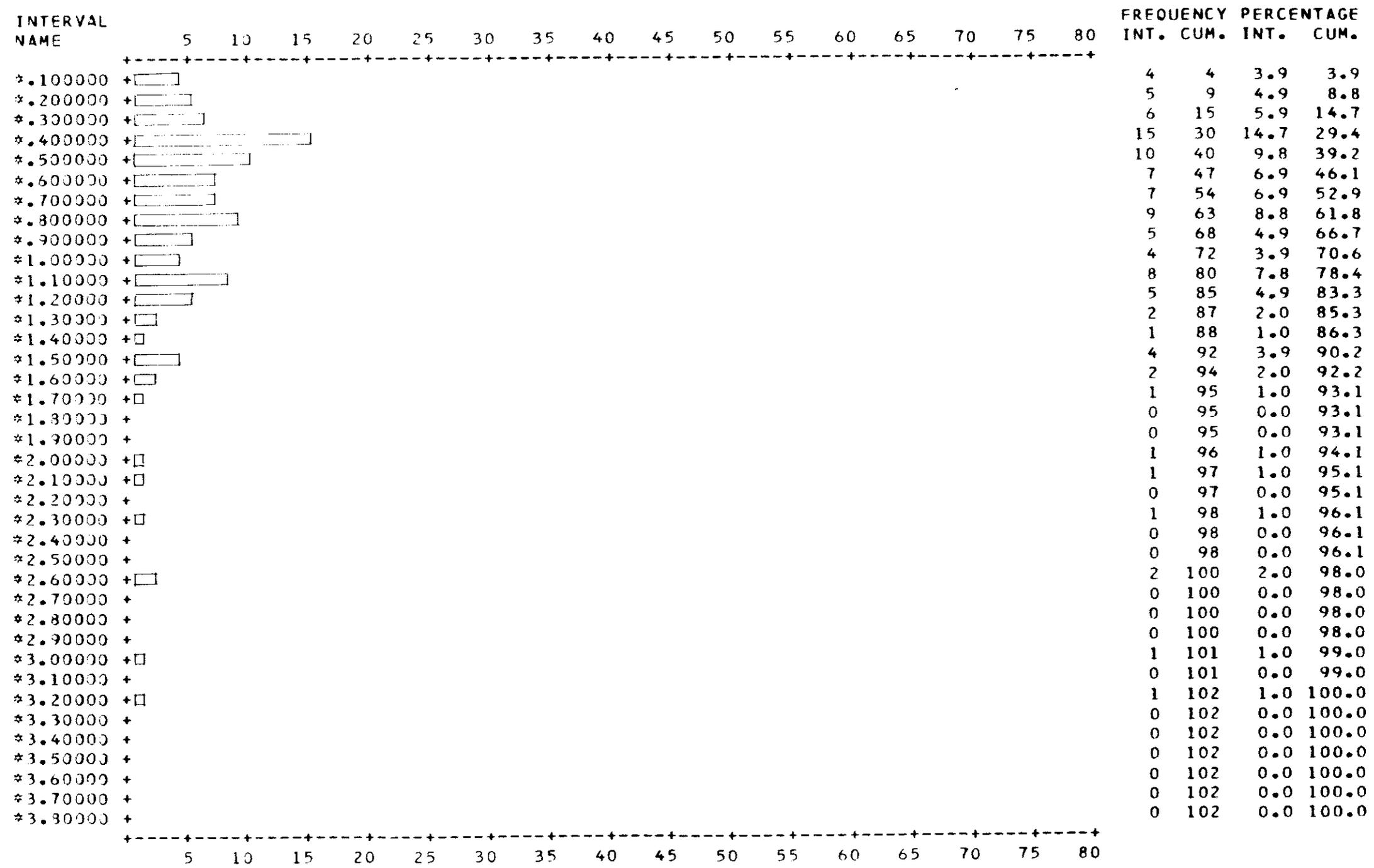


Fig. 4.3.1d Histograma del catión amonio en La Cartuja

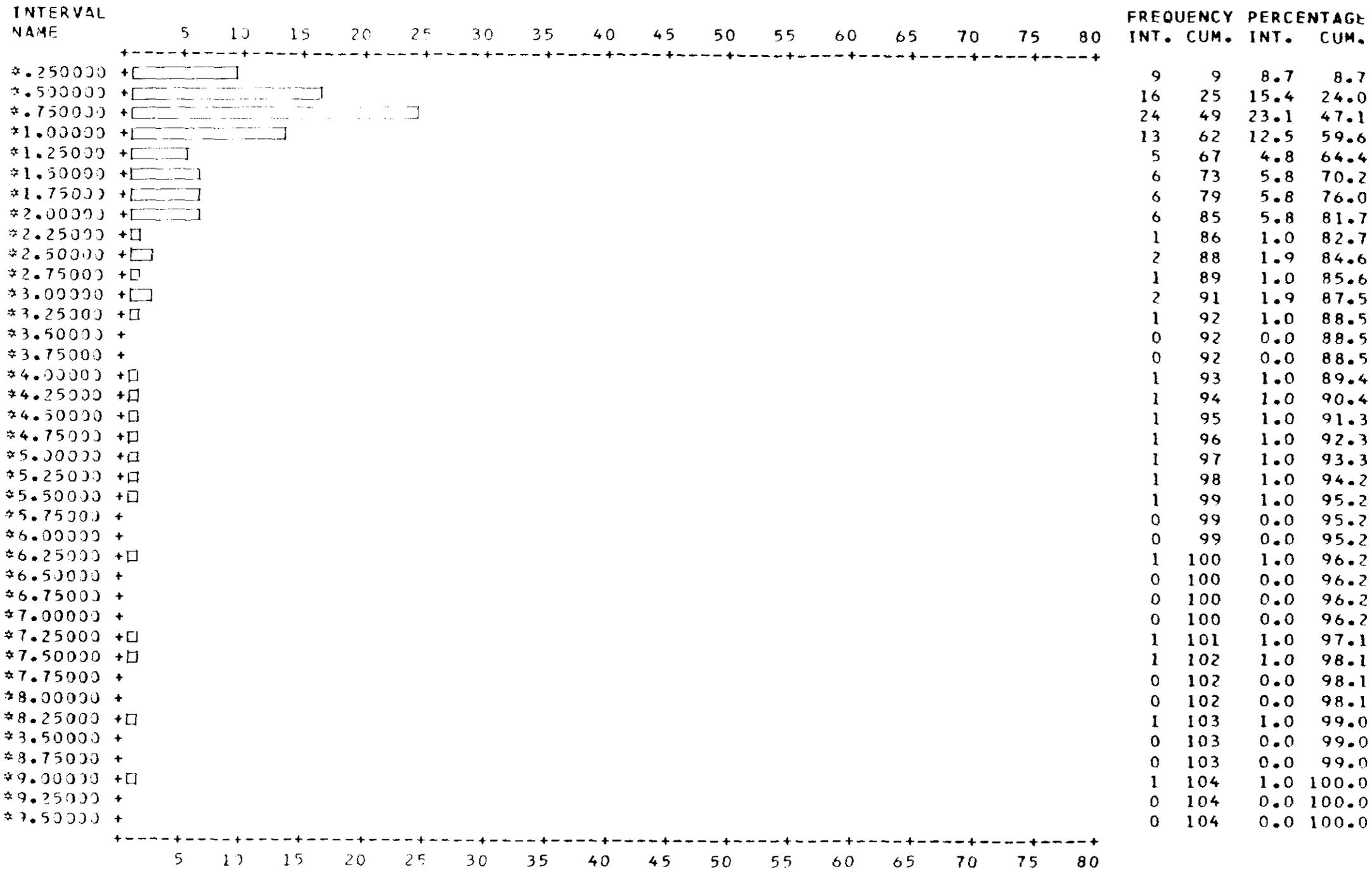


Fig. 4.3.1e Histograma del catión sodio en La Cartuja.

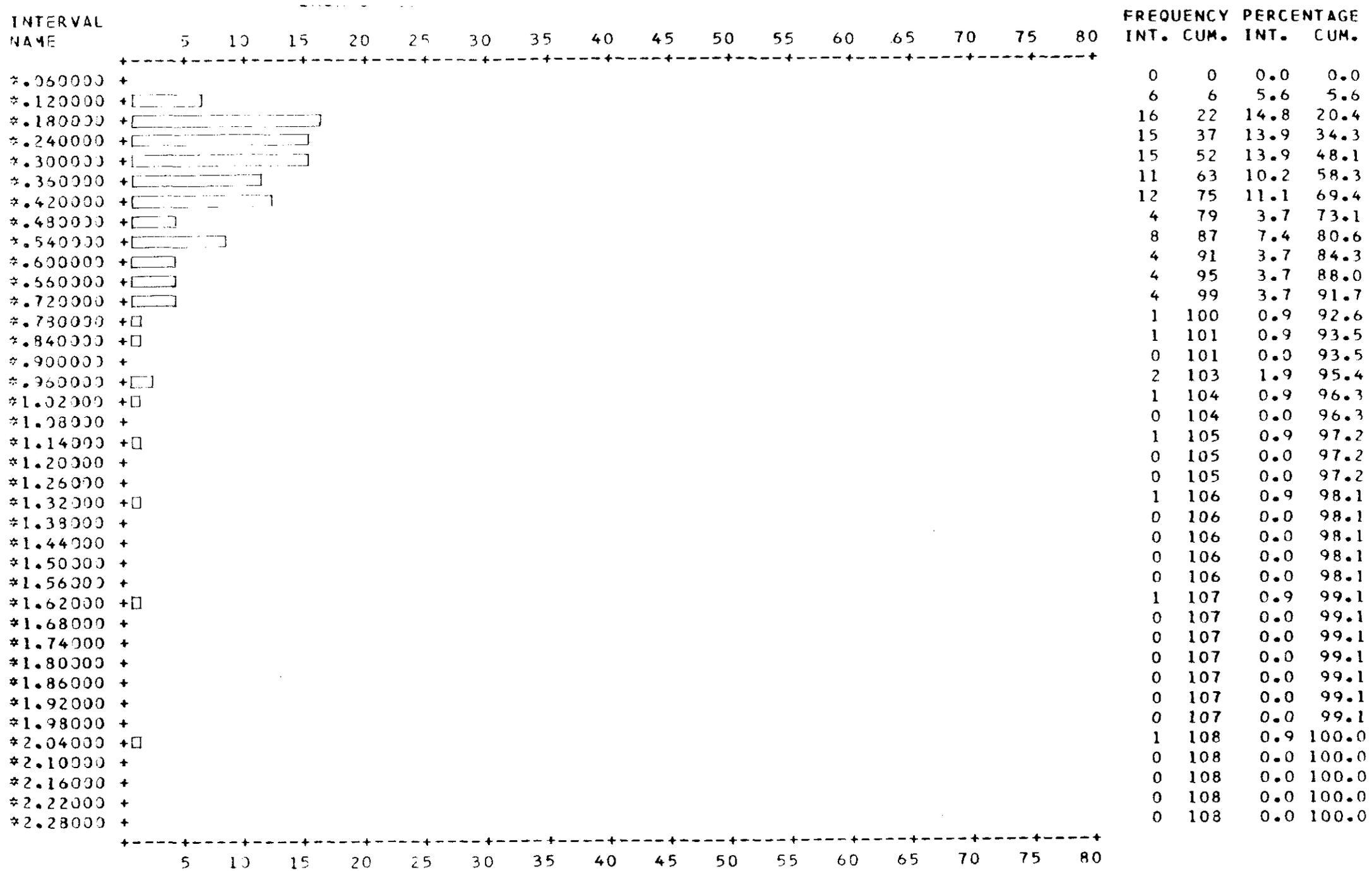


Fig. 4.3.1f Histograma para el catión magnesio en La Cartuja.



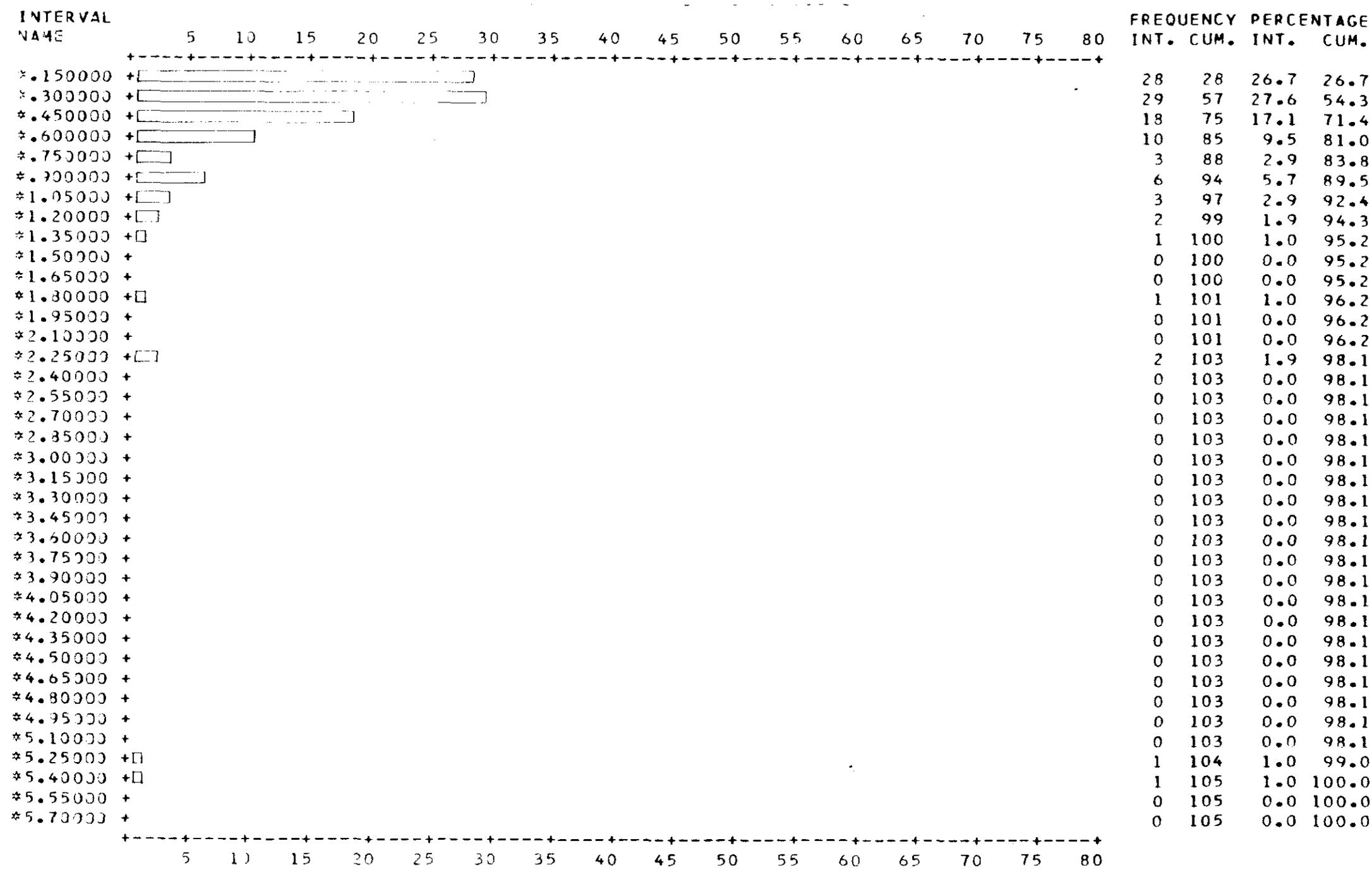


Fig. 4.3.1h Histograma del catión potasio en La Cartuja.

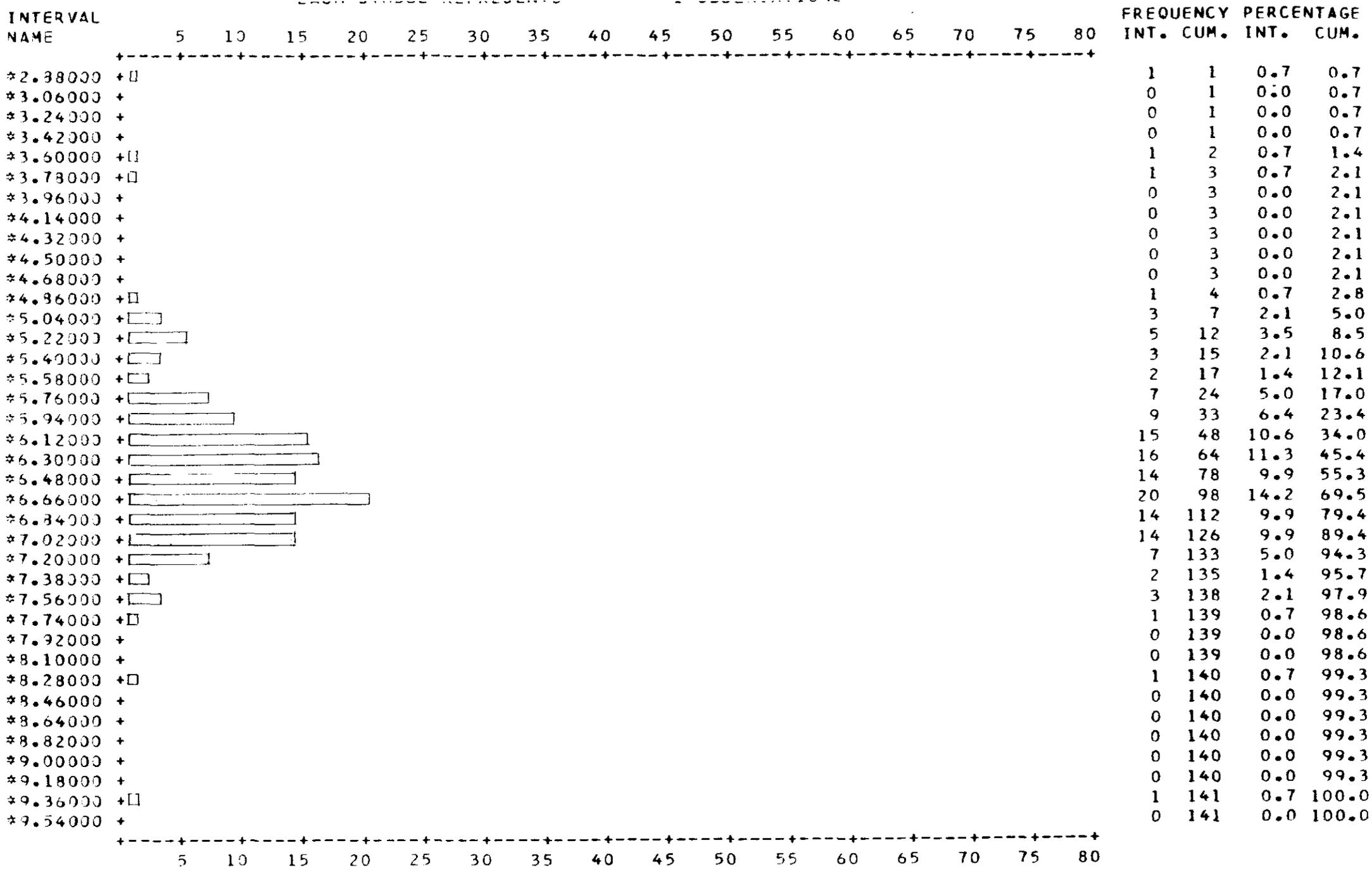


Fig. 4.4.1 Histograma de pH en Logroño.

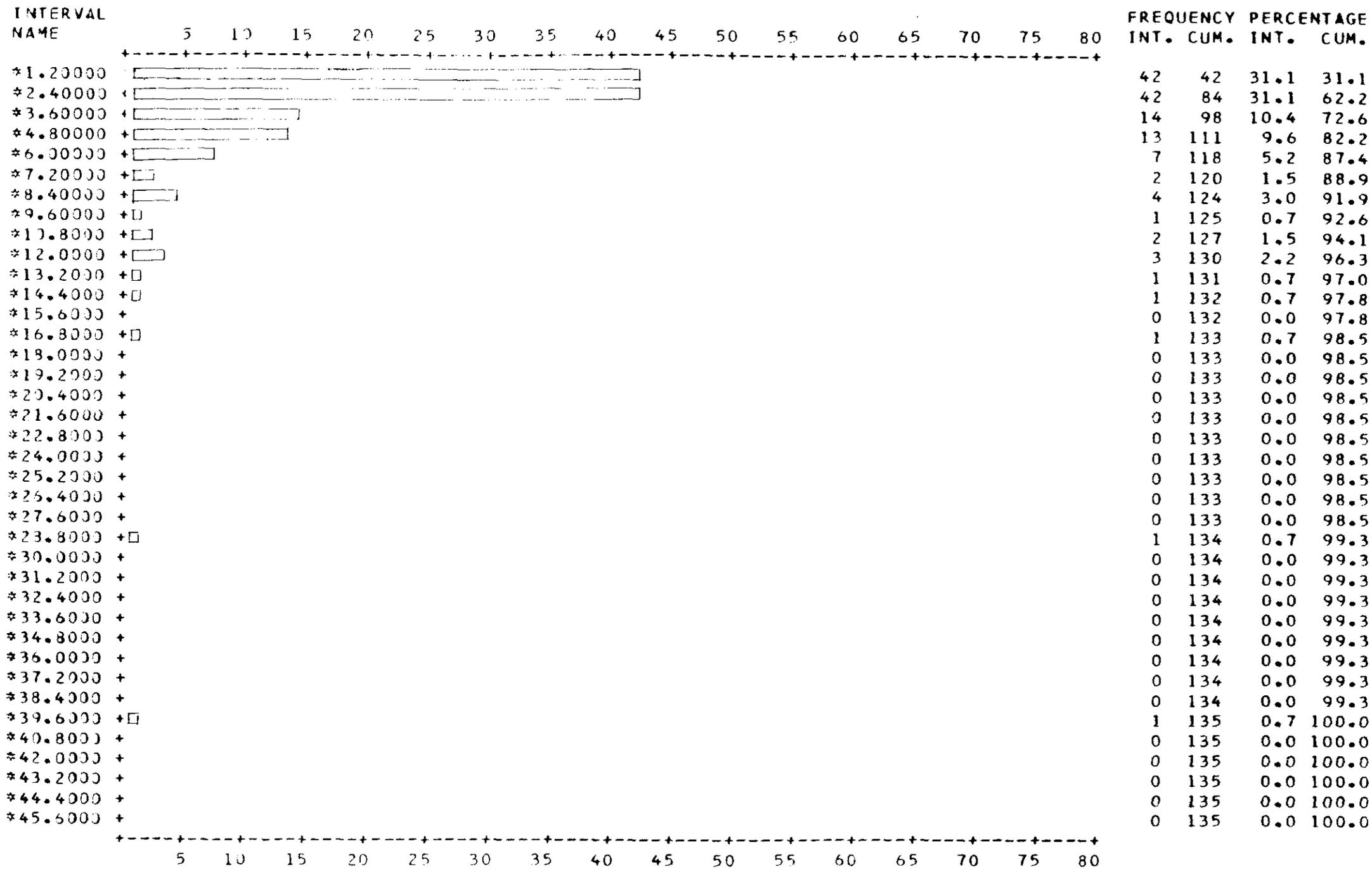


Fig. 4.4.1a Histograma del anión sulfato en Logroño.

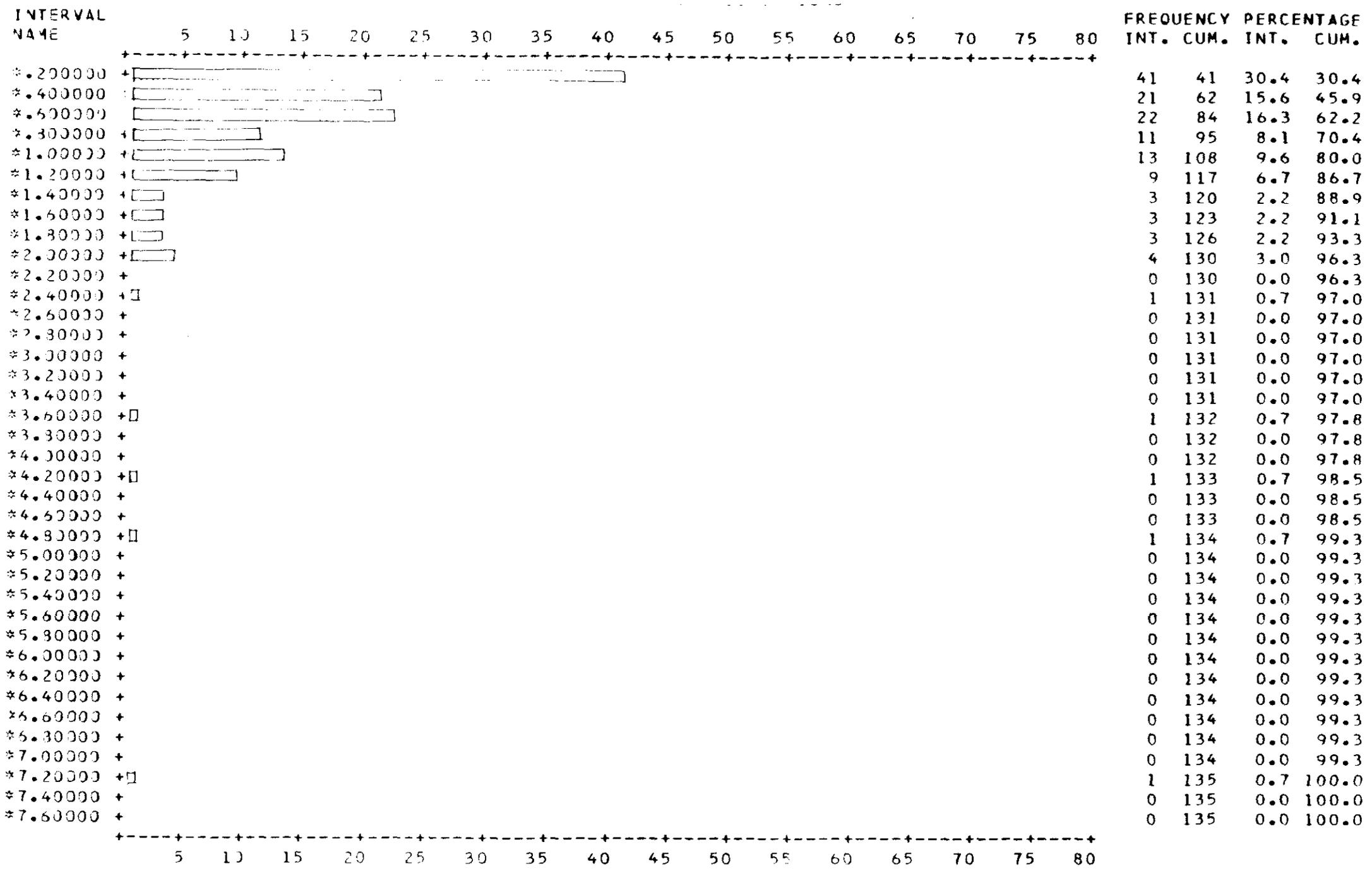


Fig.4.4.1b Histograma del anión nitrato en Logroño.

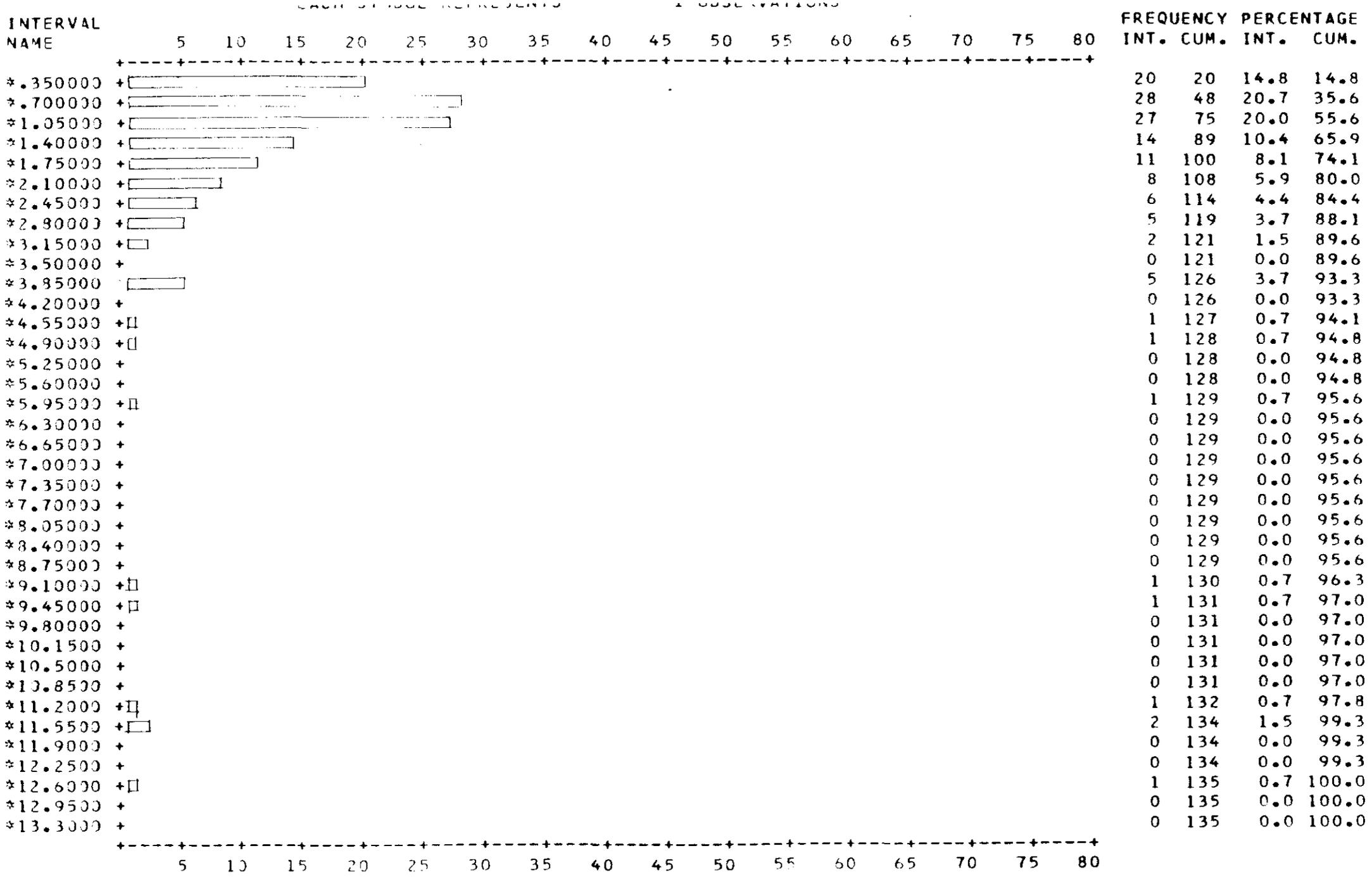


Fig. 4.4.1c Histograma del anión cloruro en Logroño.

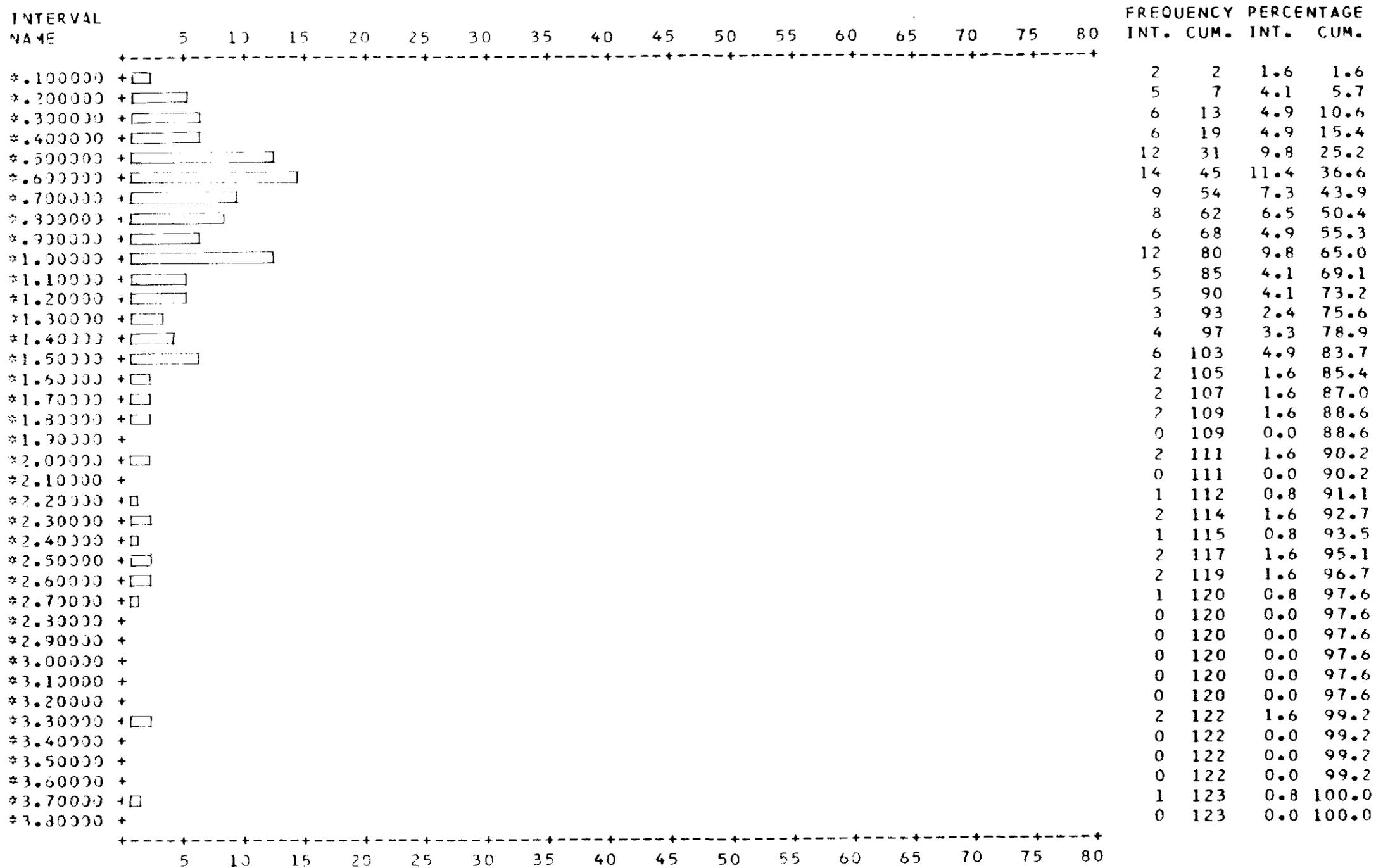


Fig. 4.4.1d Histograma del catión amonio en Logroño.

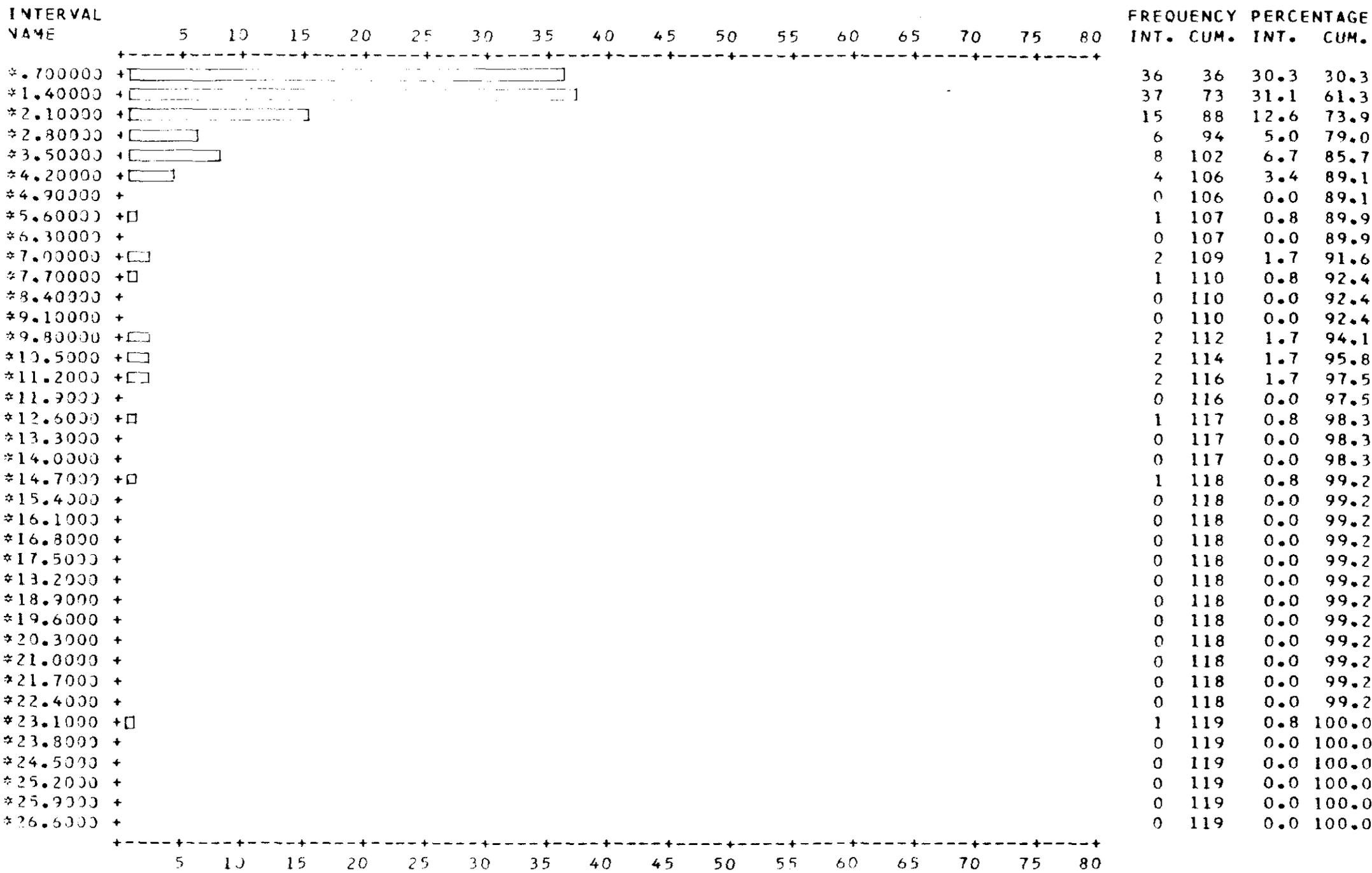


Fig. 4.4.1e Histograma del catión sodio en Logroño.

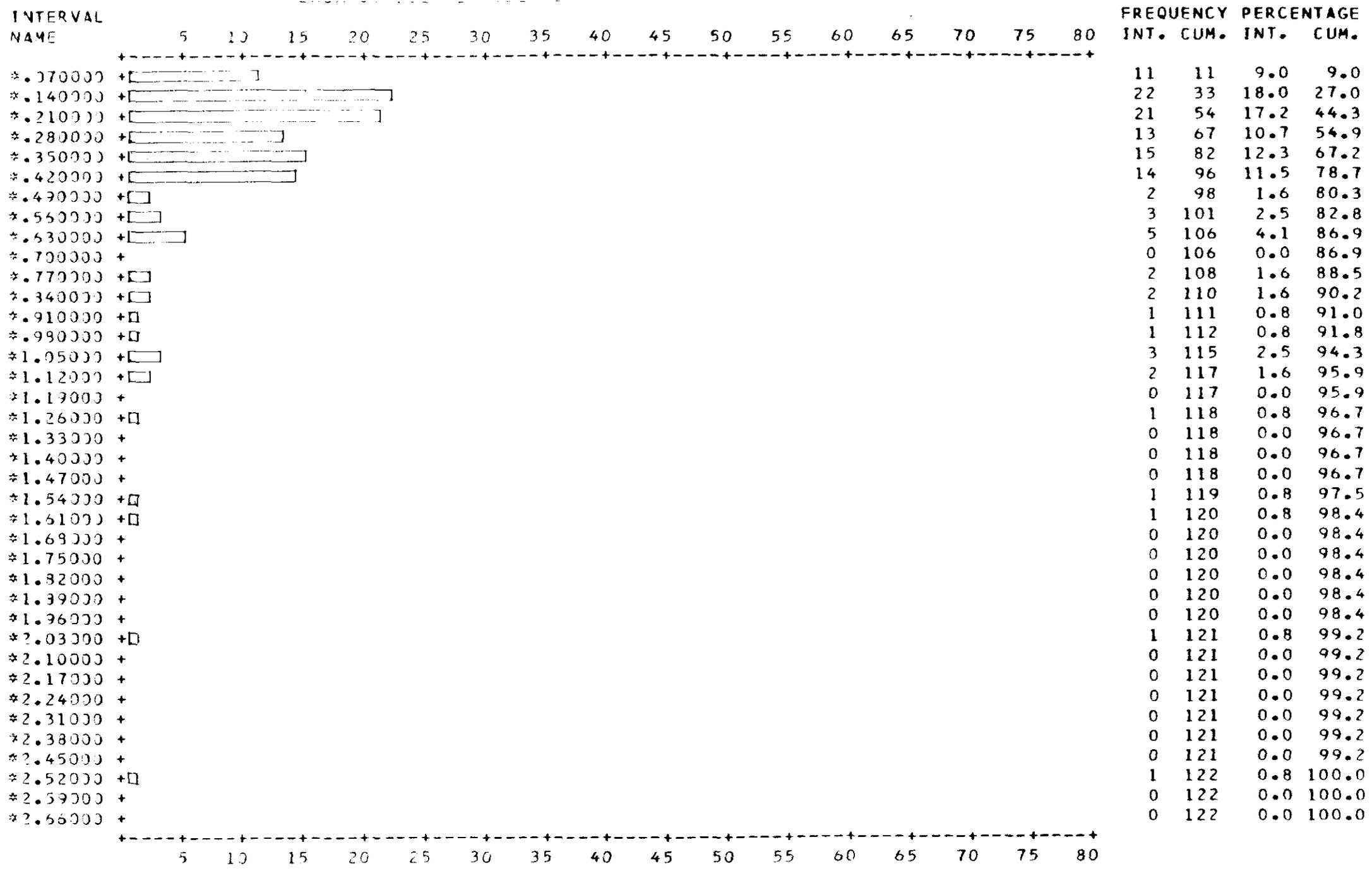


Fig. 4.4.1f Histograma del catión magnesio en Logroño

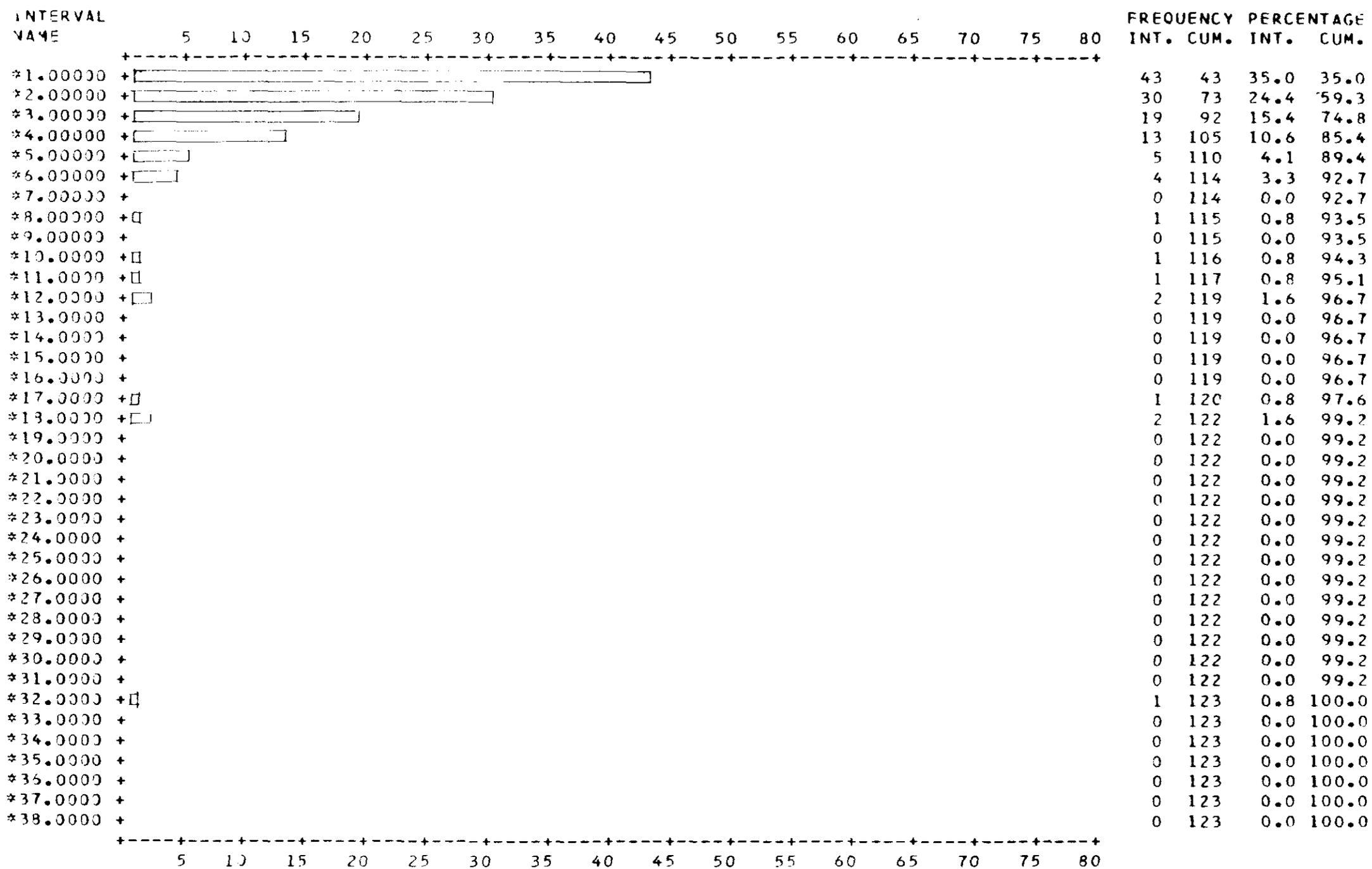


Fig. 4.4.1g Histograma del catión calcio en Logroño.

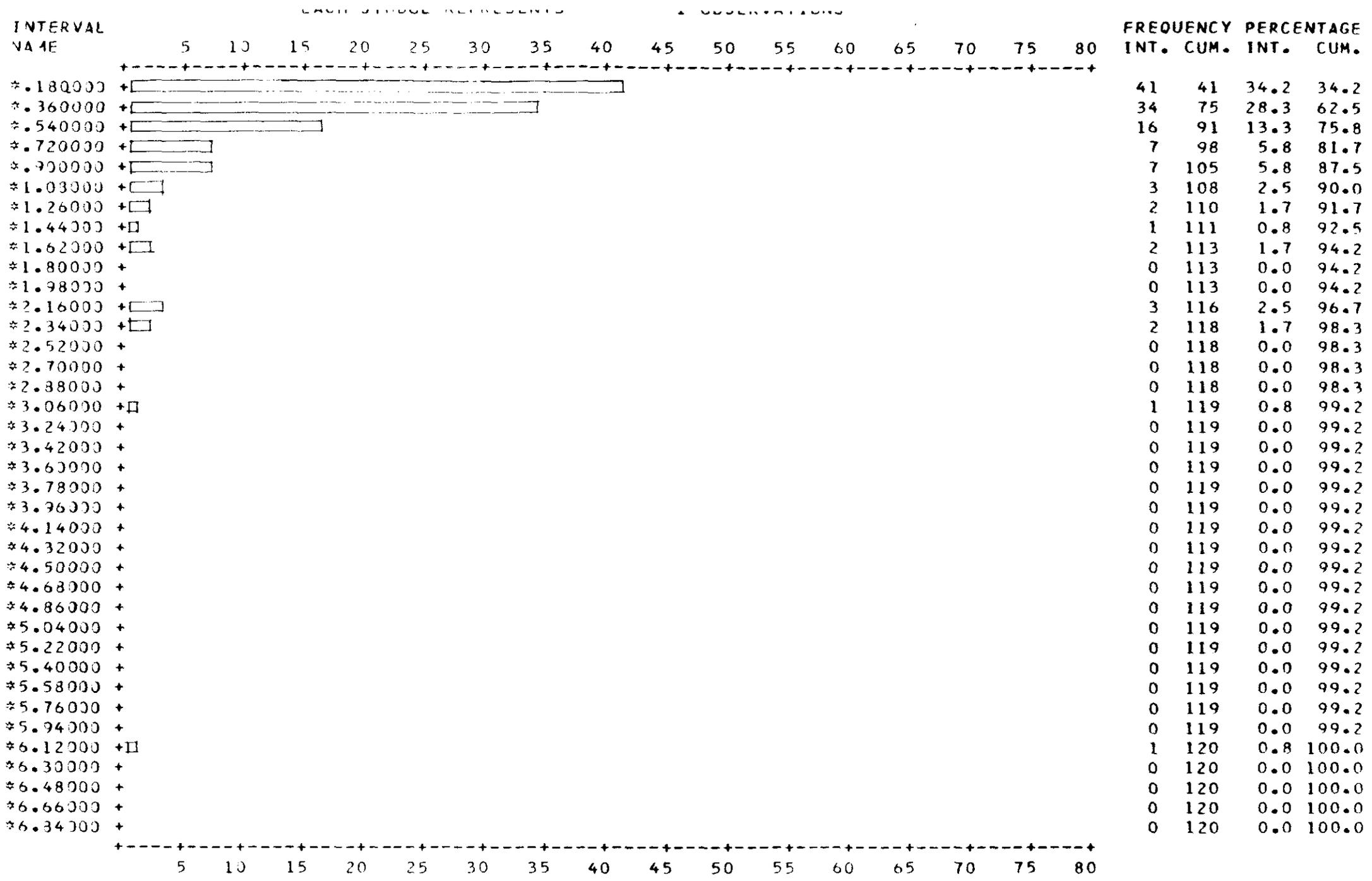


Fig. 4.4.1h Histograma del catión potasio en Logroño.

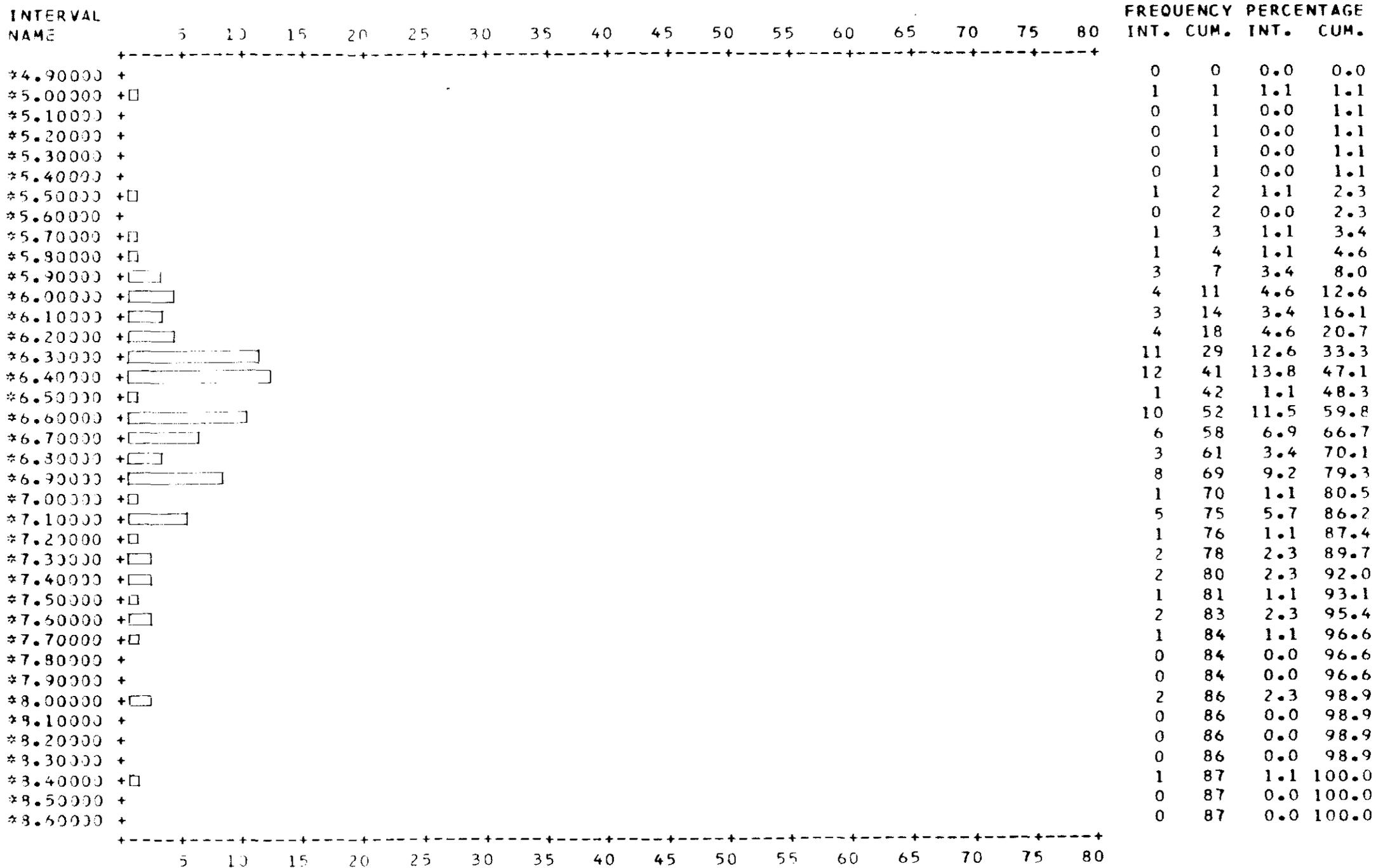


Fig. 4.5.1 Histograma de pH en Roquetas.

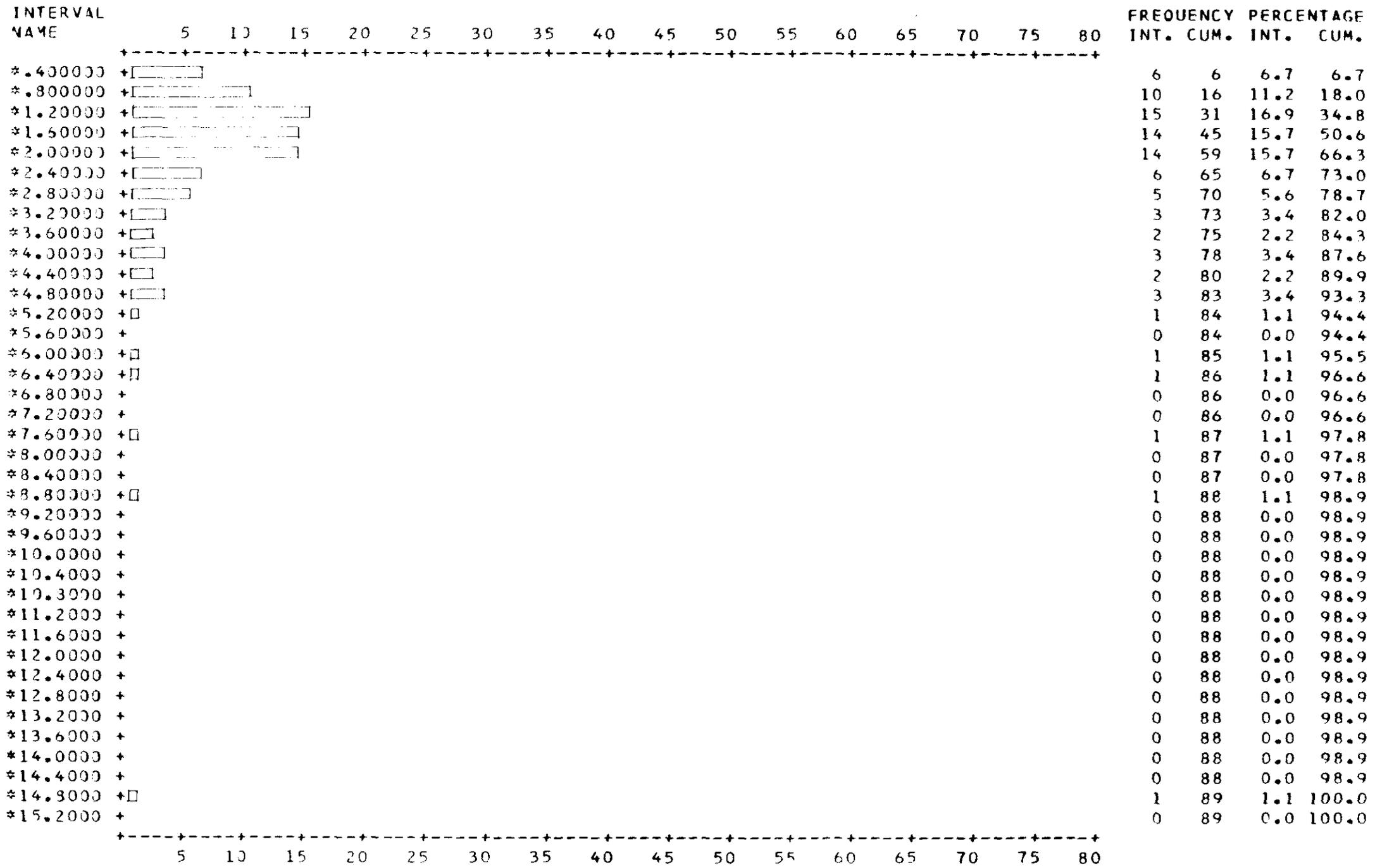


Fig. 4.5.1a Histograma de la anión sulfato en Roquetas.

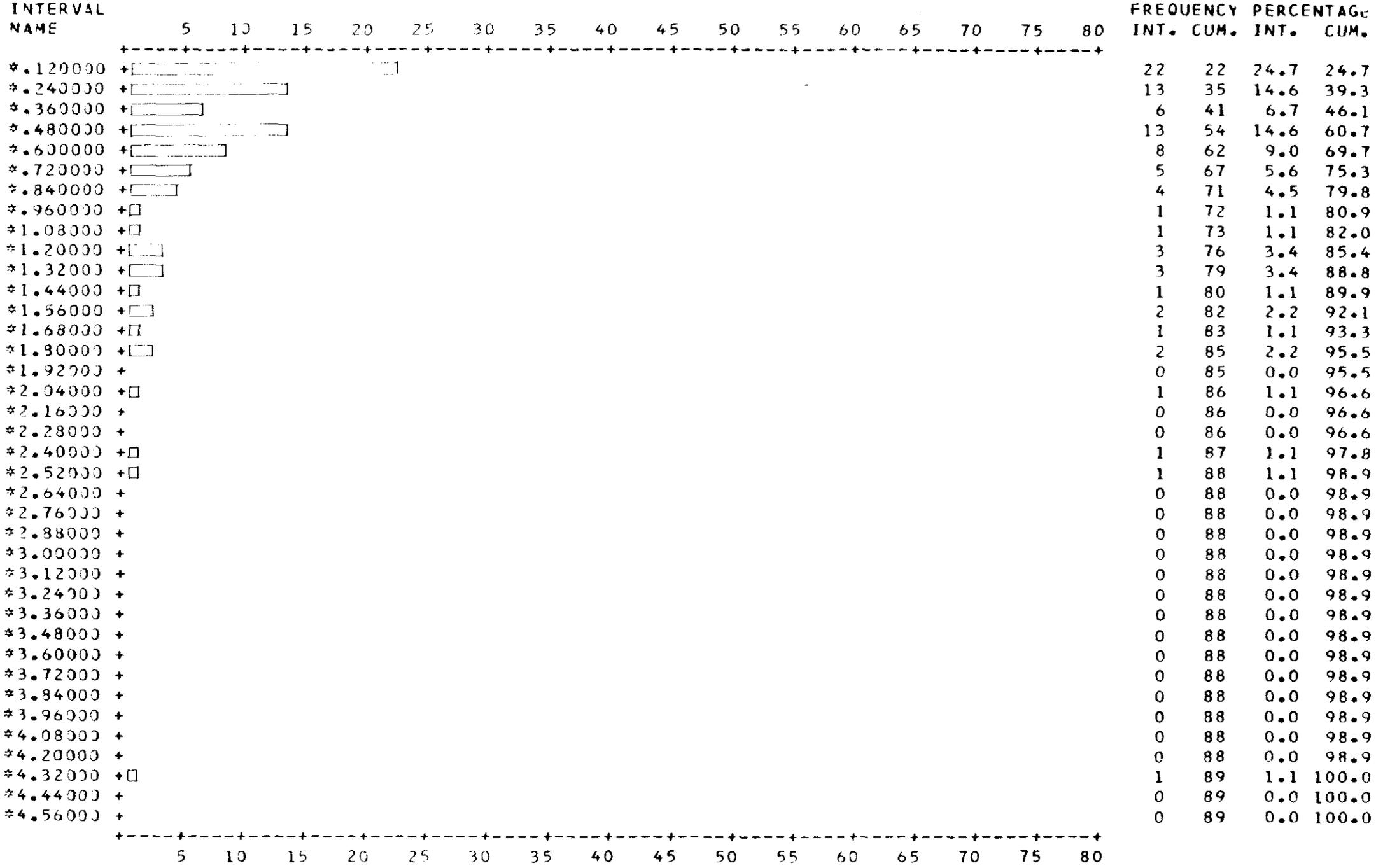


Fig. 4.5.1b Histograma del anión nitrato en Roquetas.

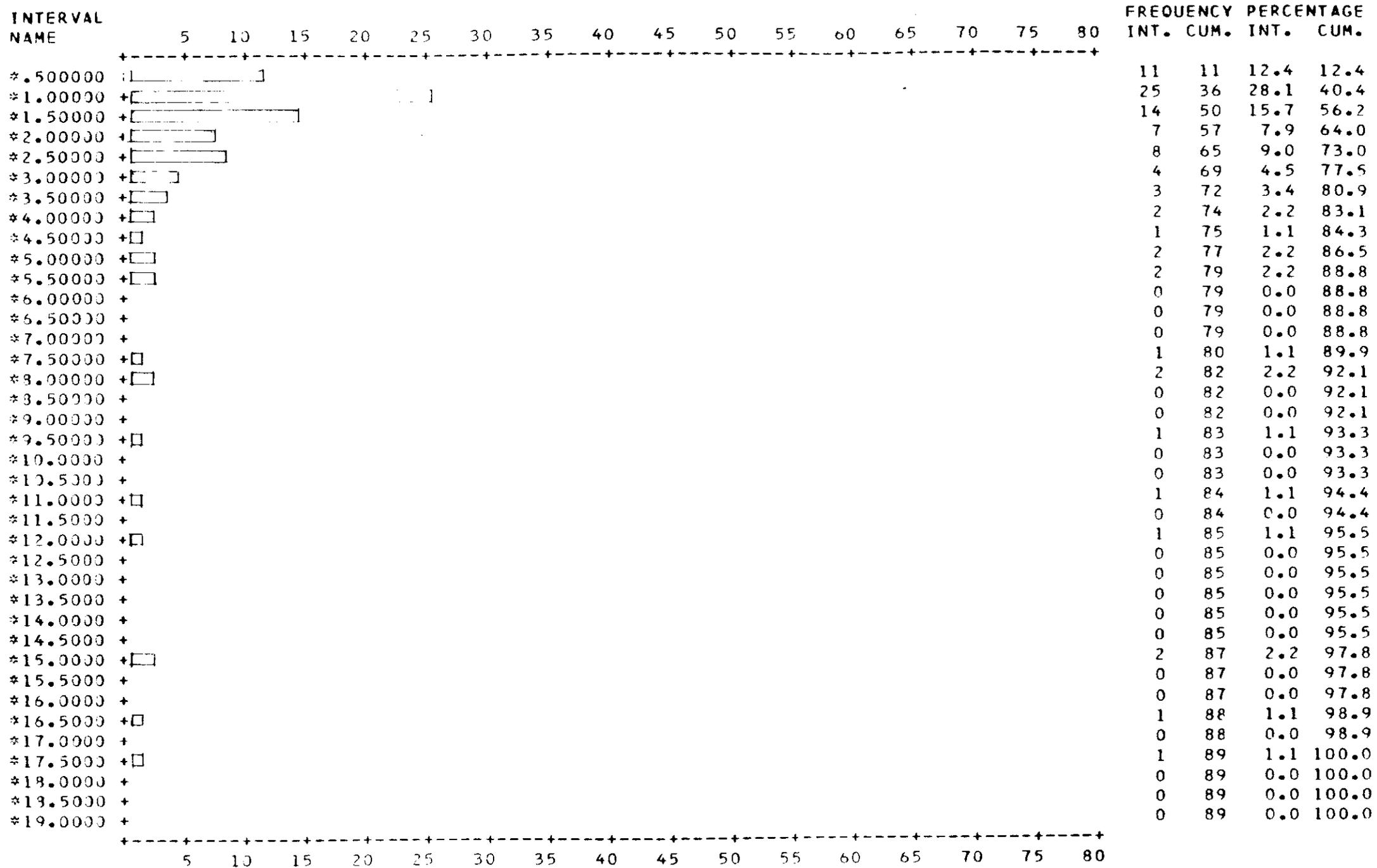


Fig. 4.5.1c Histograma del anión cloruro en Roquetas.

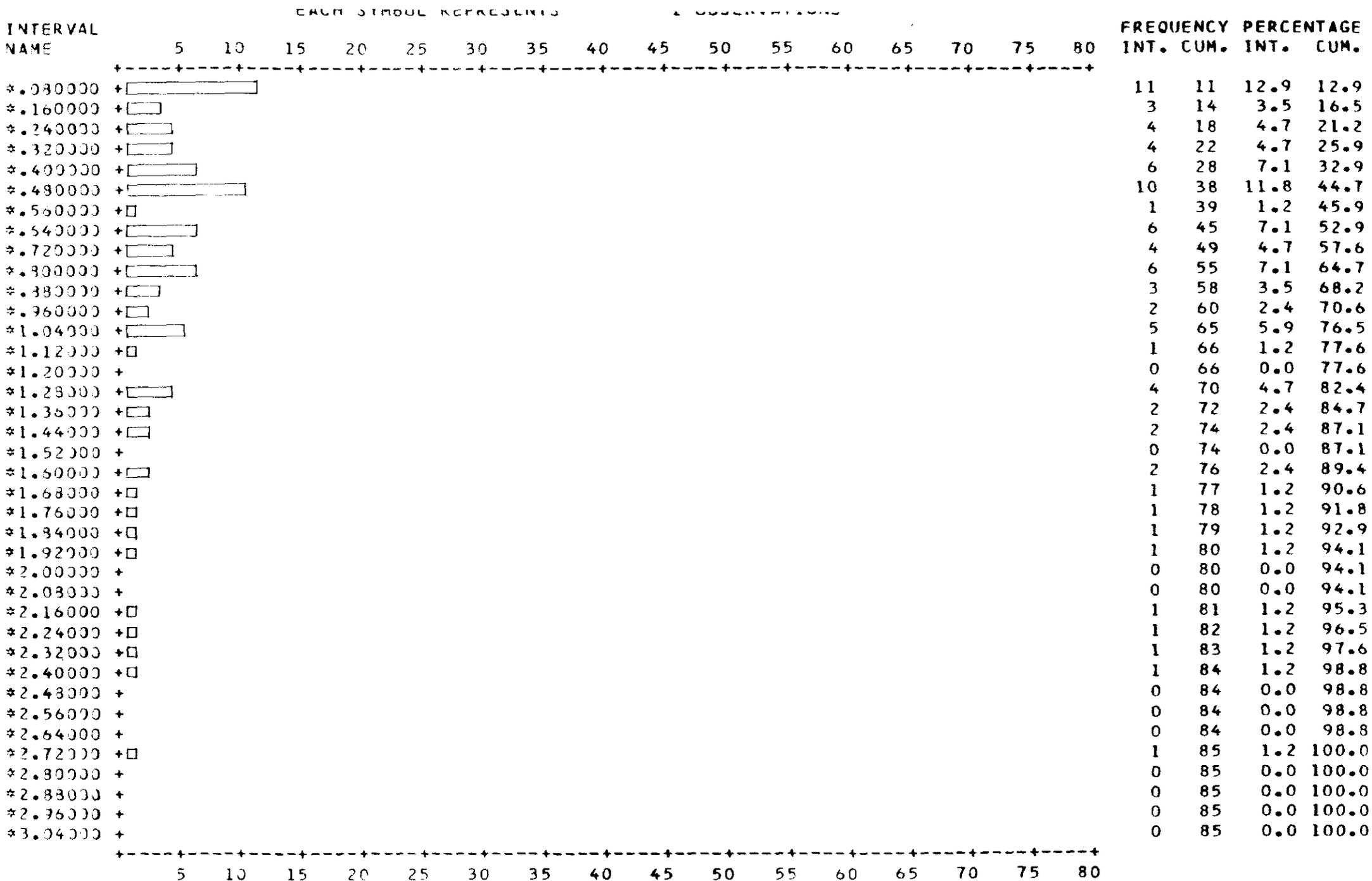


Fig. 4.5.1d Histograma del catión amonio en Roquetas.

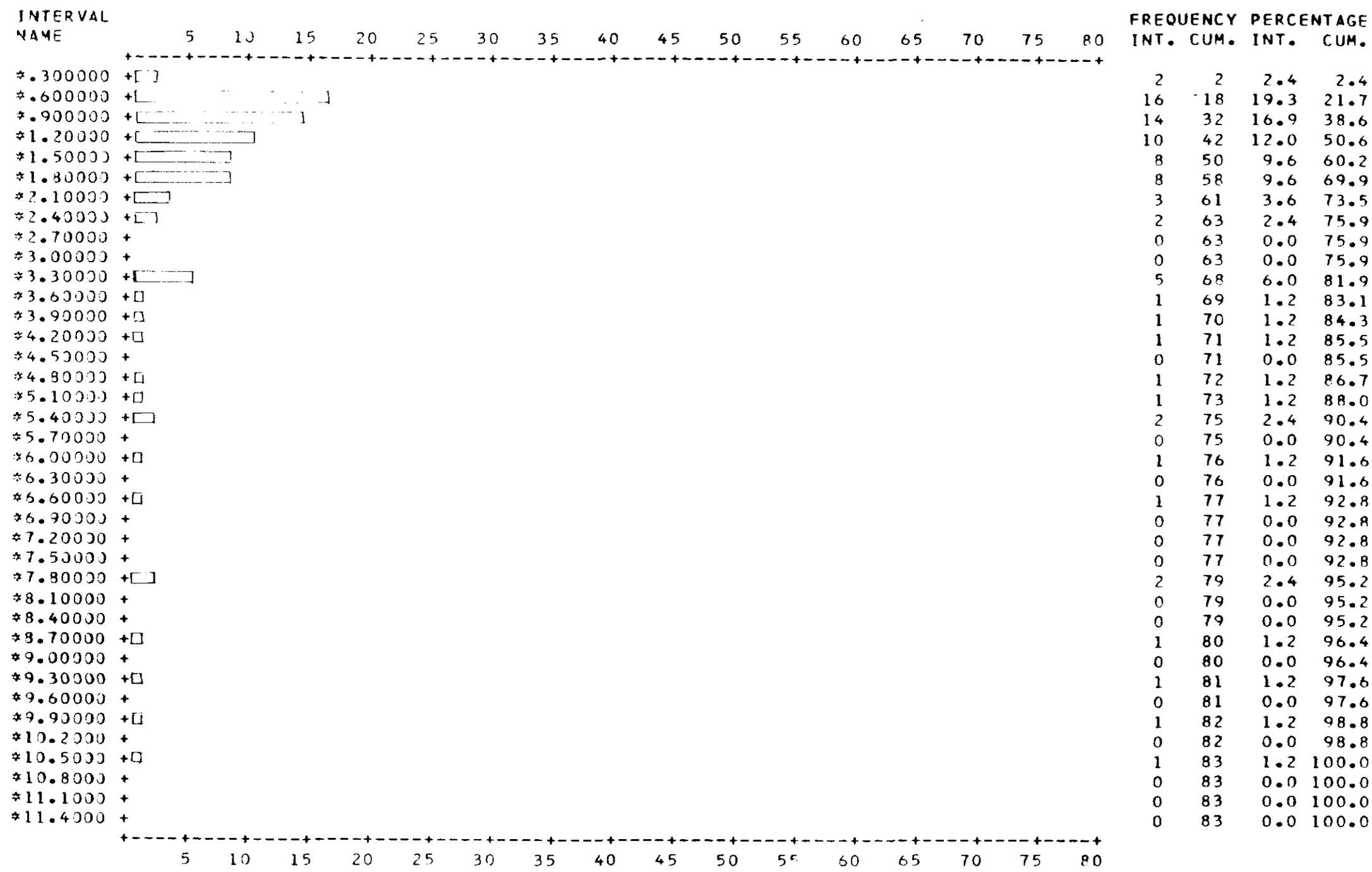


Fig. 4.5.1e Histograma del catión Sodio en Roquetas.

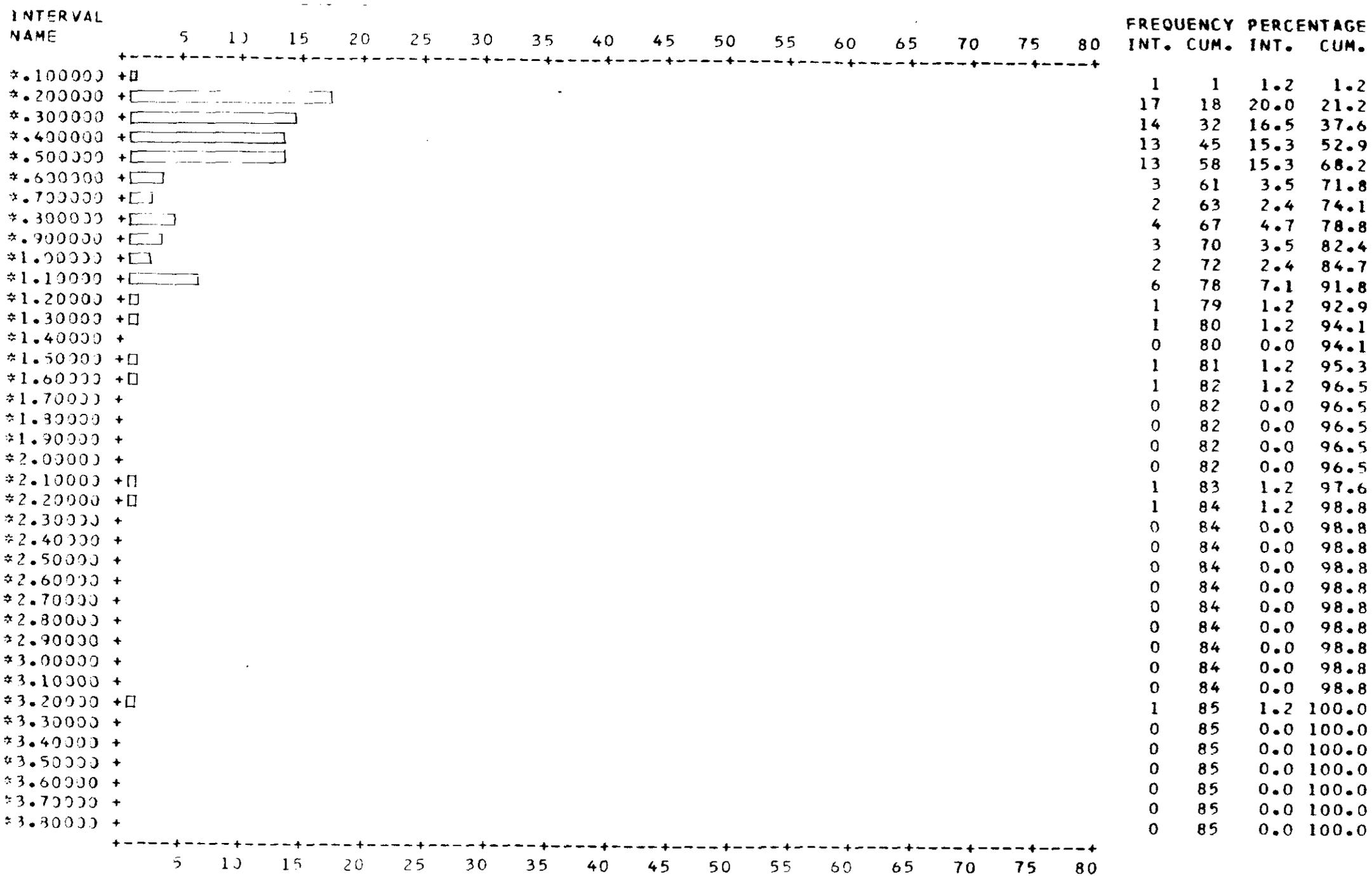


Fig. 4.5.1f Histograma del catión magnesio en Roquetas.

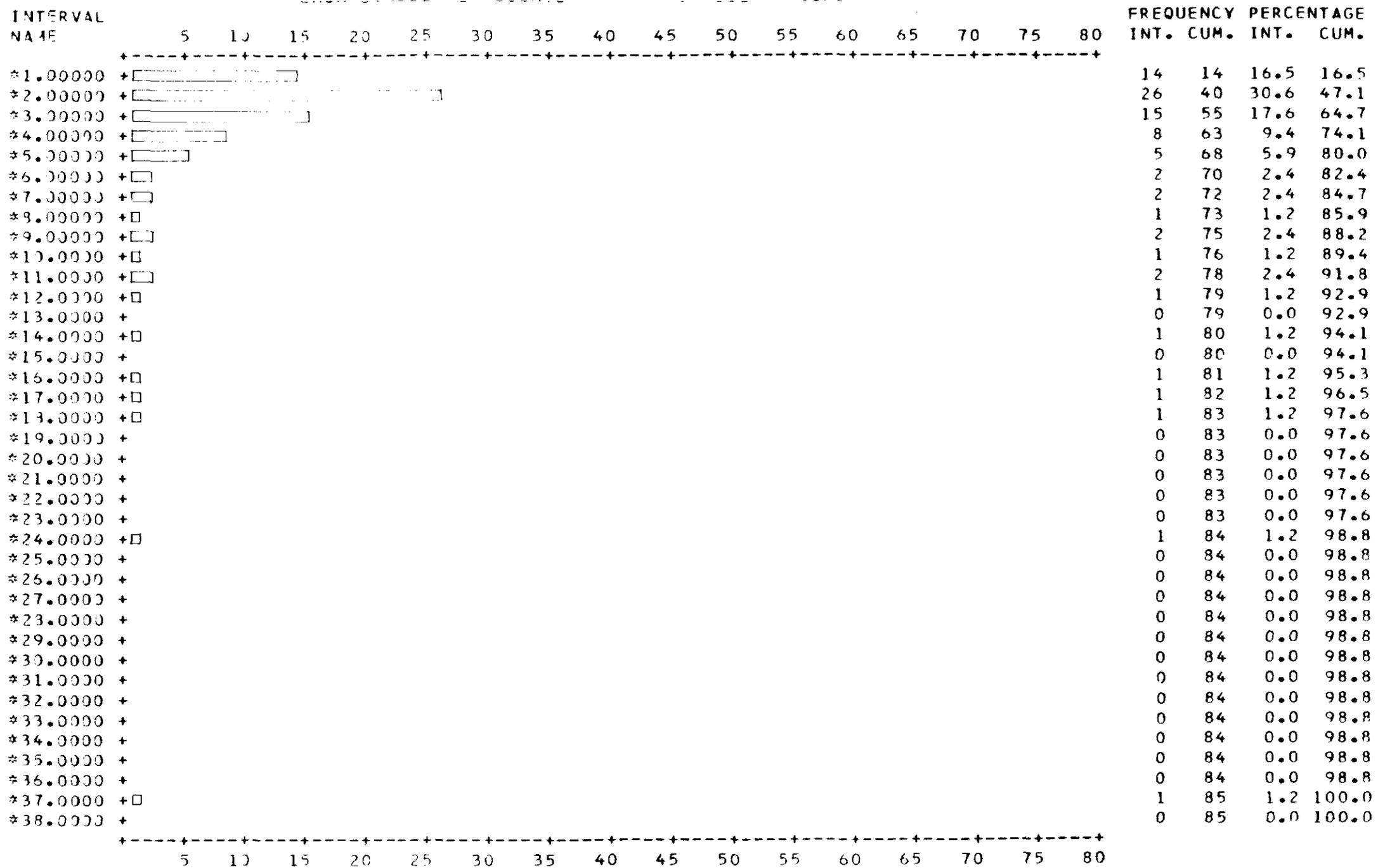


Fig. 4.5.1g Histograma del catión calcio en Roquetas.

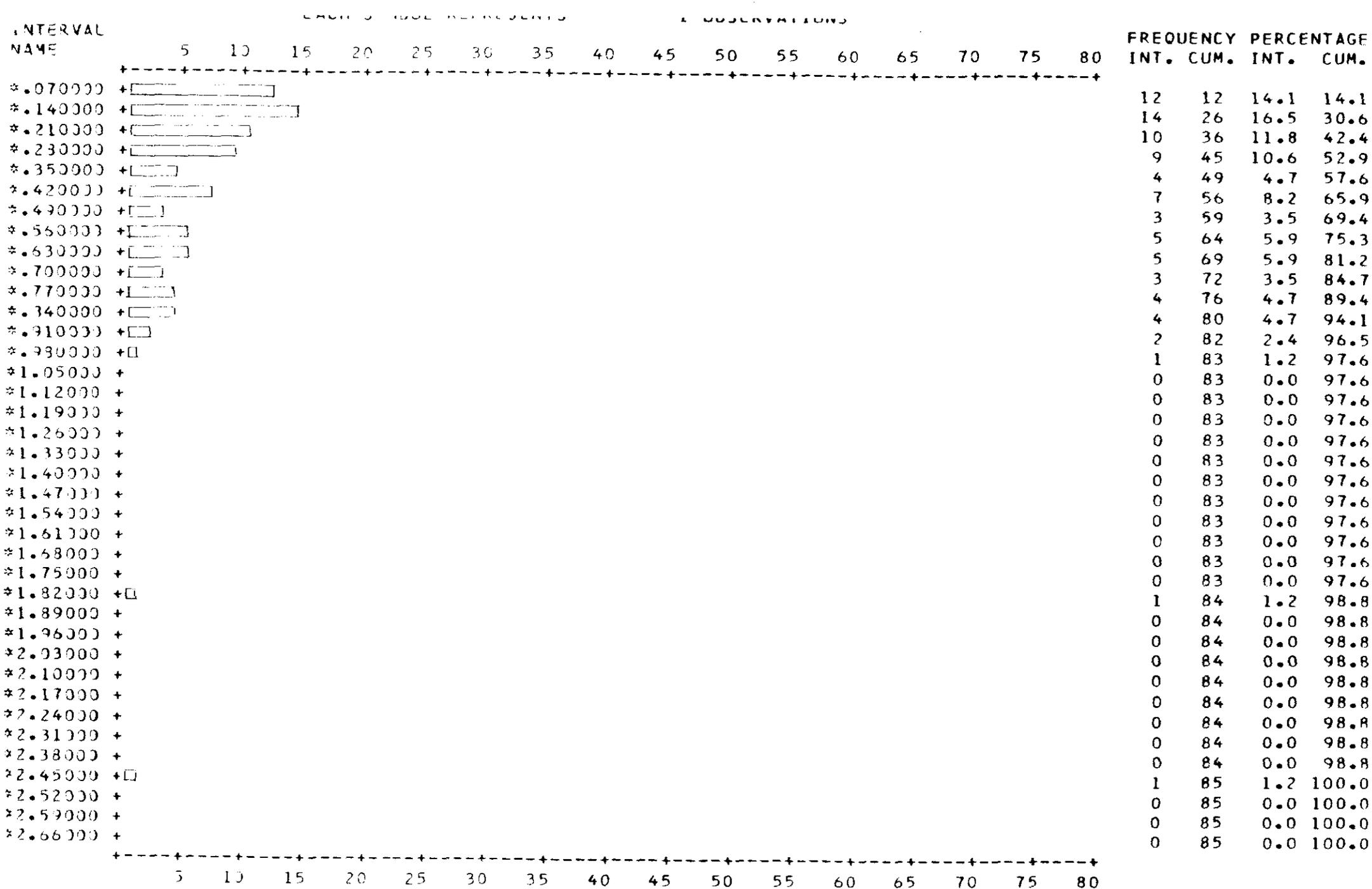
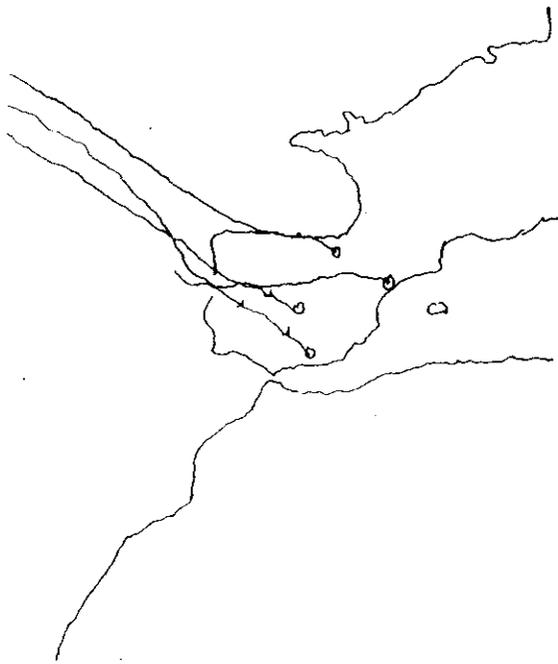
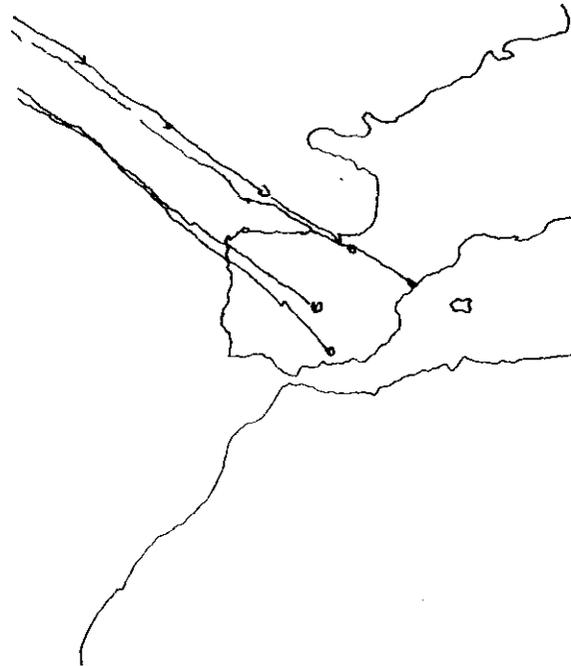


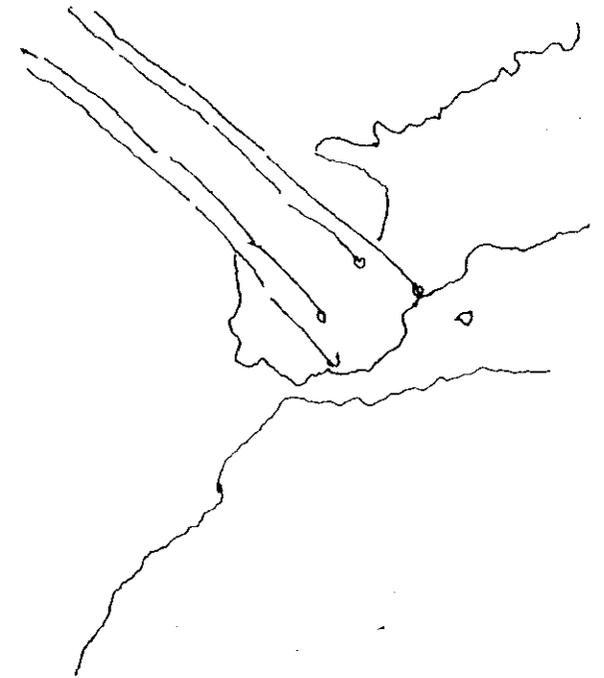
Fig. 4.5.1h Histograma de la catión potasio en Roquetas.



Gráficas. 5.1 a)

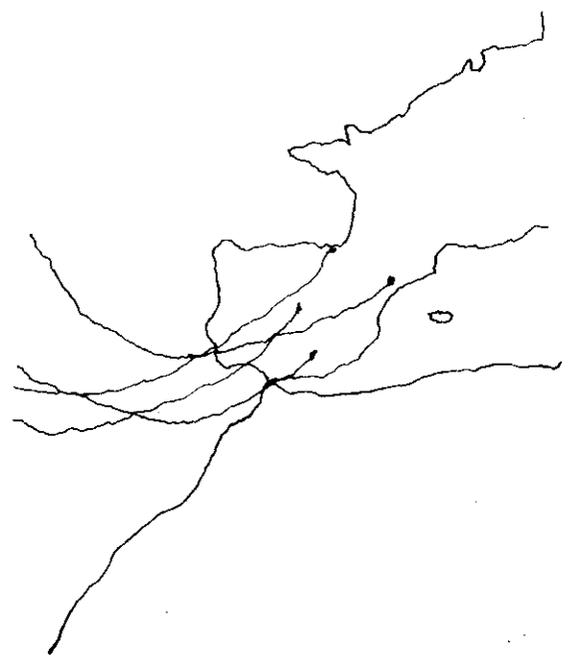
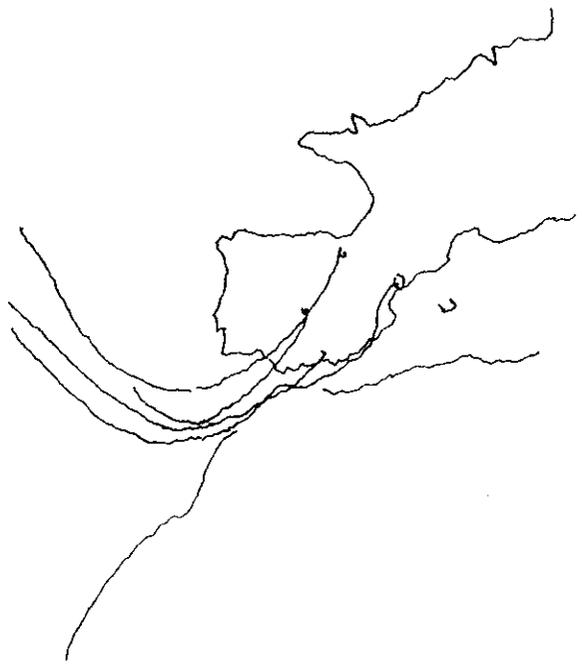
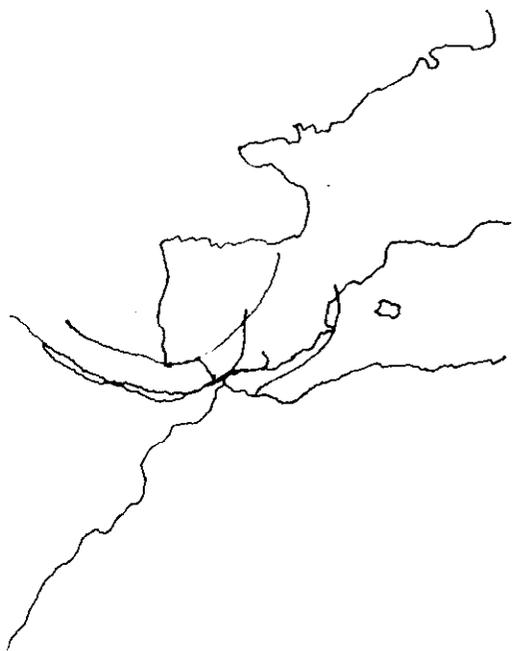


5.1 b)



5.1 c)

Gráficas 5.1 a)-c) Representación de las retrotrayectorias de 48 horas correspondientes al día 6 de noviembre de 1989 a las 00Z, en los niveles de 1000 hPa (a), 850 hPa (b) y 700 hPa (c).



Figuras 5.2 a)

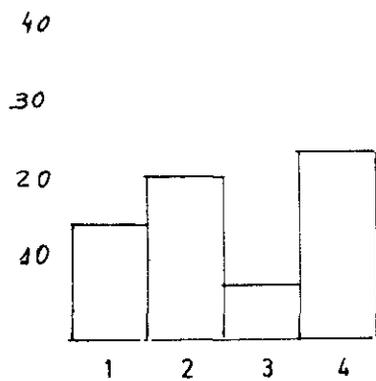
b)

c)

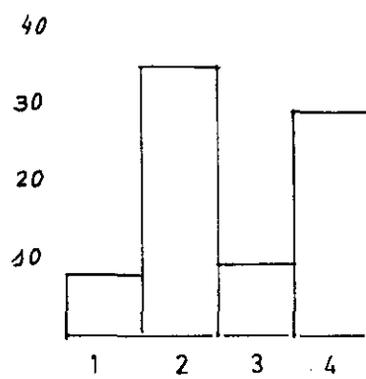
Figuras 5.2. Representación de las retrotrayectorias de 48 horas correspondientes al día 19 de noviembre de 1989 a las 00Z, en los niveles de 1000 hPa (a), 850 hPa (b) y 700 hPa (c).

Día	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Sept.	Octub.	Nov.	Dic.	Enero 90	Febrero90	Marzo 90
1		5			9	7	5	5	6	2	7	3	2	7
2			1		9	7	BT	BT	6	2	7	3	2	7
3			1	1	8	7 BT	BT	BT	6	7	7	2	7	7
4			1	9	8	7 BT	1	BT	7	7	1	3	7	8
5			4	6	8	7 BT	1	7	7	7	1	3	3	8
6			4		8	7 BT	1	7	7	7	1	3	3	8
7	5	5	3		BT	7 BT	1	BT	7	3	1	7	3	9
8	5	8		6	BT	7 BT	1	7	7	3	1	7	3	8
9	4	9		9	2	7 BT	9	5	7	7	9	7	7	8
10	3		6	2	9	7	BT	5	7	4	3	8	4	8
11			4	5	9	7 BT	BT	1	7	4	3	8	4	7
12			4	2	BT	7	BT	1	7	4	3	9	7	7
13			4		BT	7 BT	BT	1	7 BT	1	2	7	7	7
14			4		3	BT	BT	BT	1	1	2	7	7	7
15			4		5	7 BT	4	7	8	1	3	7	7	8
16		4	4		BT	7 BT	5	3	8	1	3	7	7	3
17		4	4	BT	BT	7	BT	3	4	2	2	7	7	8
18			9	BT	BT		BT	BT	4	2	2	8	4	8
19			5	9	BT	BT	BT	3	4	3	2	7	4	8
20	4		9		9	1	9	3	3	3	2	7	4	8
21	4	4	9		7	9	BT	4	3	3	2	7	7	8
22				1	BT	7	1	9	3	2	9	7	7	7
23	4			5	BT	7 BT	BT	BT	1	2	9	7	7	7
24	1		1	1	3 BT	7 BT	5	7	1	2	3	7	4	7
25			1		BT	7	BT	9	1	3	3	3	4	7
26			4		BT	7	BT	9	1	2	1	3	7	7
27	4	4	5		7	7	BT	7	3	2	2	3	7	7
28		4			BT	7 BT	7	7	4	9	2	3	7	7
29		1		9	BT	7 BT	BT	7	7	9	2	3		7
30		1		5	BT	7	1	1	7	9	2	3		6
31				5		7 BT	1		7		3	3		6

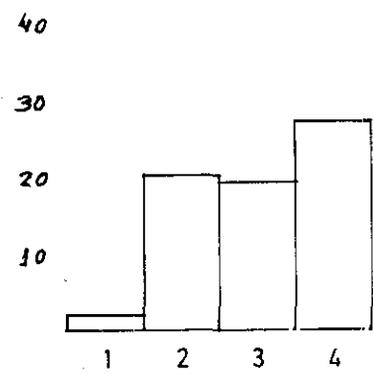
Tabla 5.3 Situaciones sinópticas sobre la Península desde febrero del 1989 a marzo 1990.



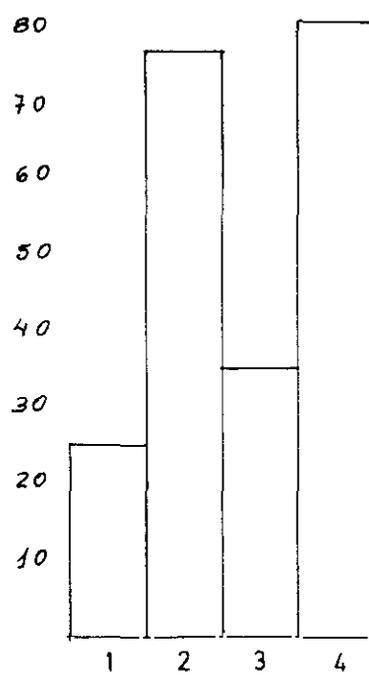
950 HPa



850 HPa

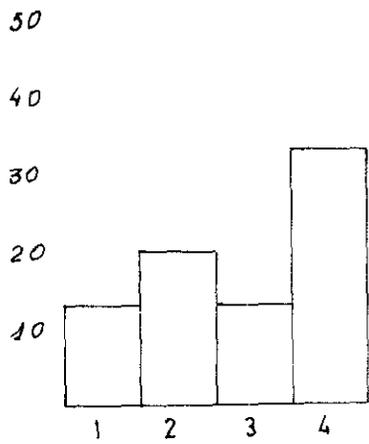


700 HPa

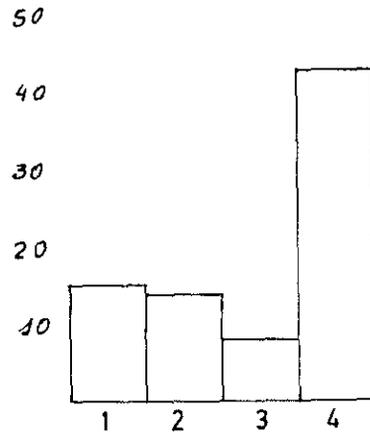


Golbal

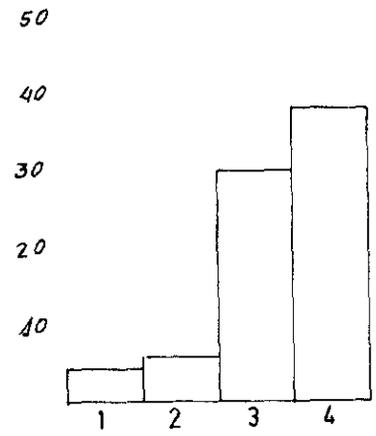
Fig. 5.4. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para febrero de 1989.



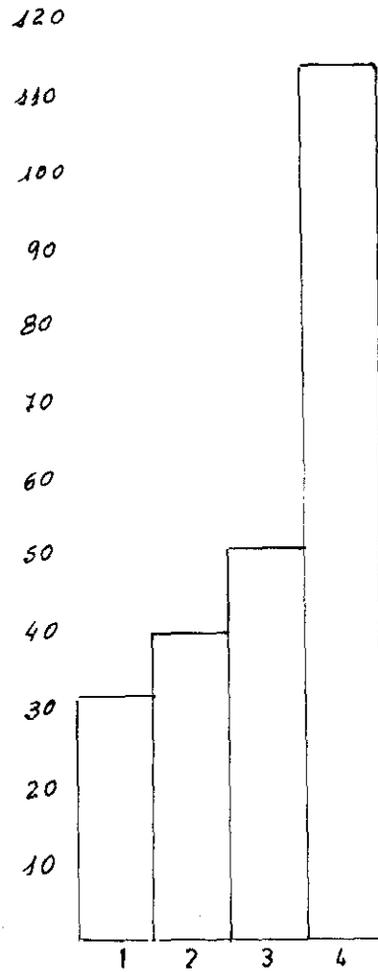
950 HPa



850 HPa

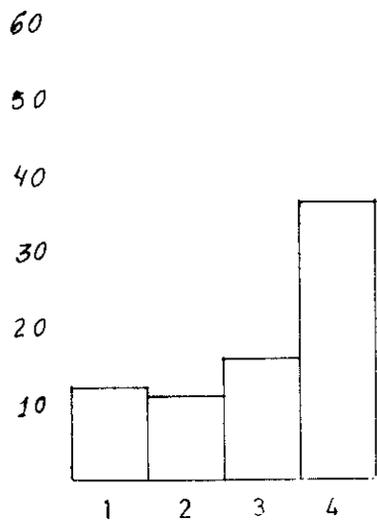


700 HPa

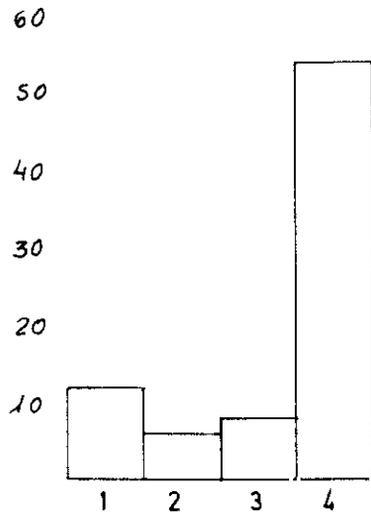


Global

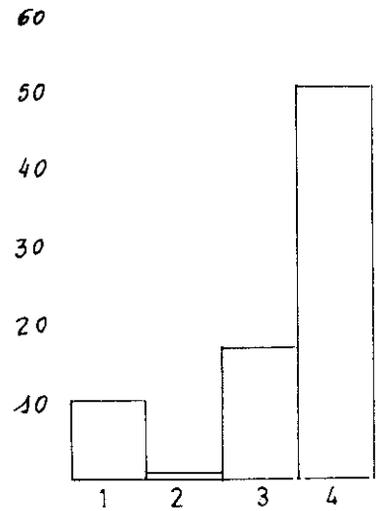
Fig. 5.5. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para marzo de 1989.



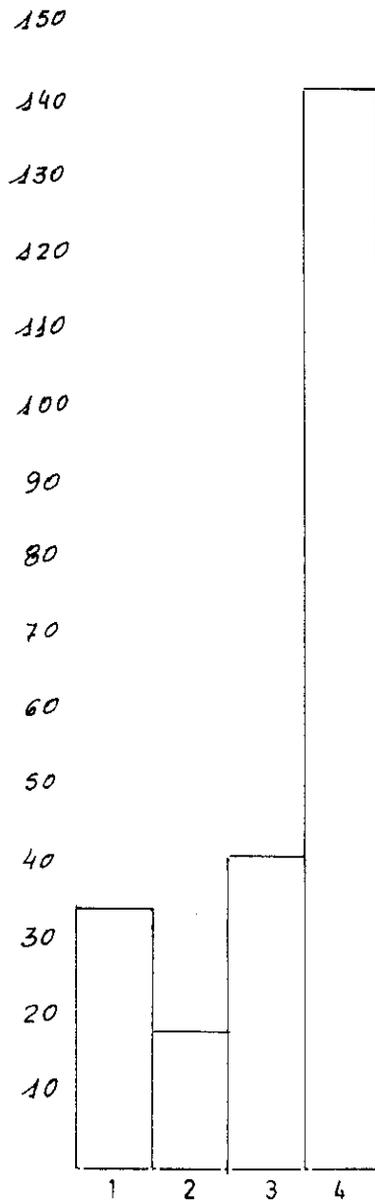
950 HPa



850 HPa

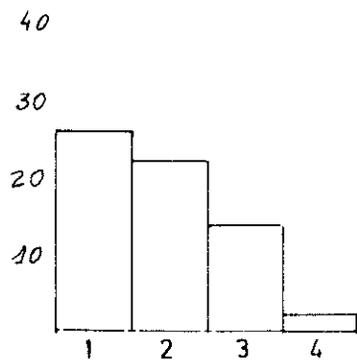


700 HPa

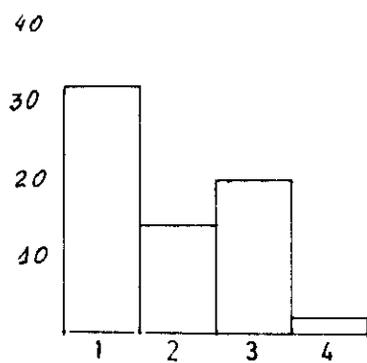


Global

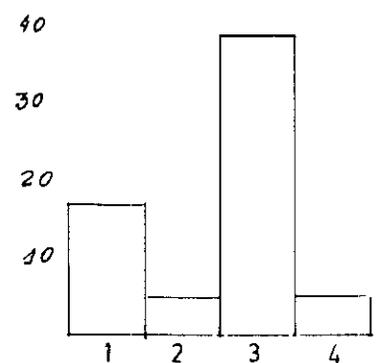
Fig. 5.6. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para abril de 1989.



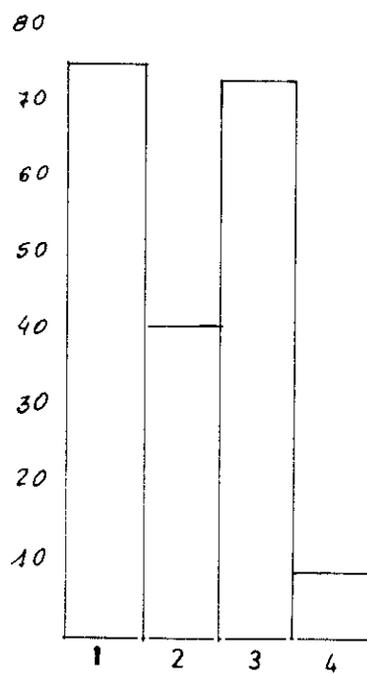
950 HPa



850 HPa

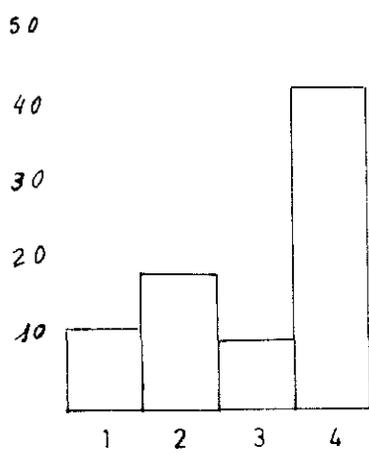


700 HPa

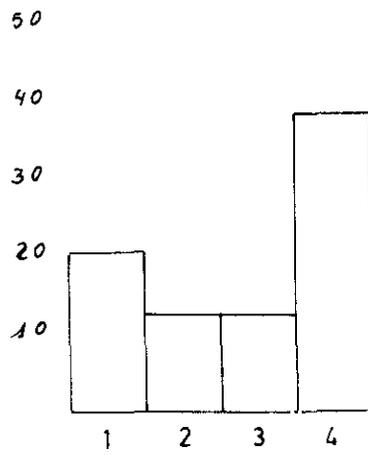


Global

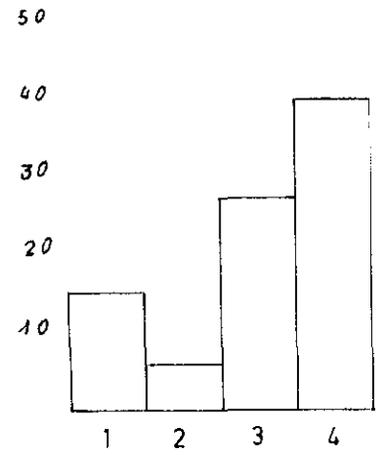
Fig. 5.7 Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para mayo de 1989.



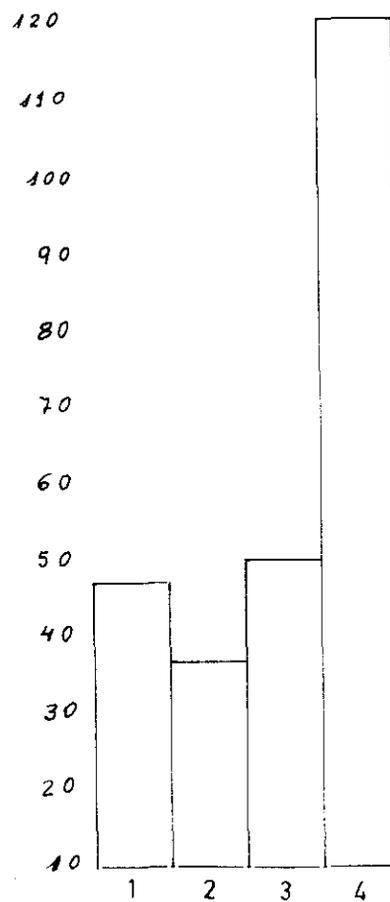
950 HPa



850 HPa

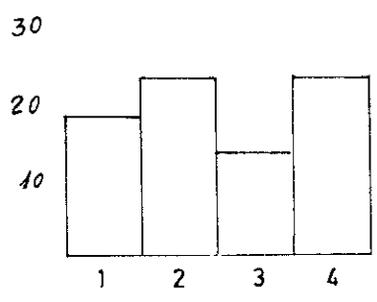


700 HPa

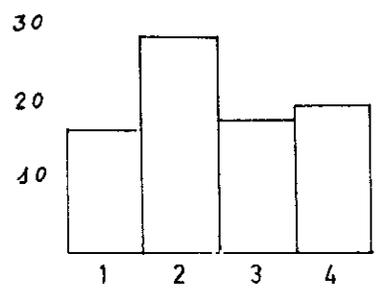


Global

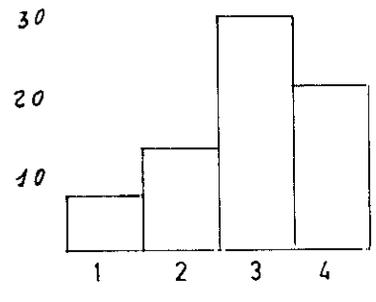
Fig. 5.8. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para junio de 1989.



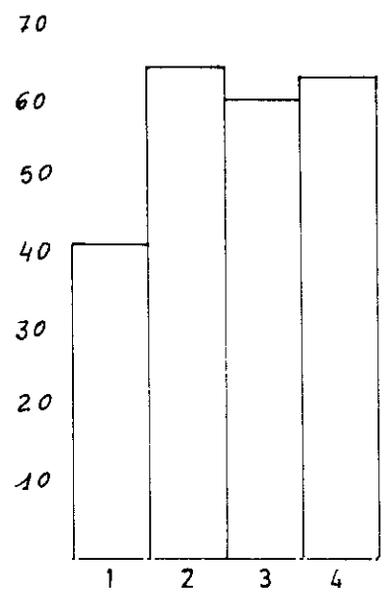
950 HPa



850 HPa

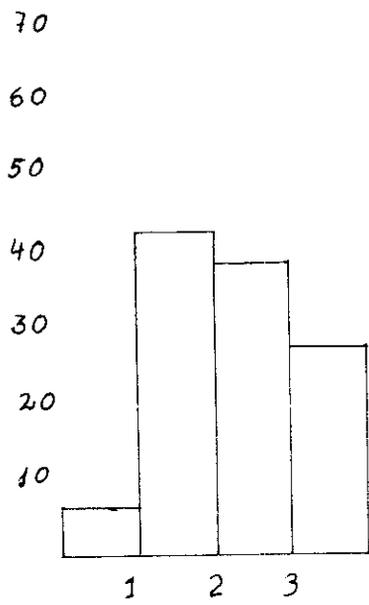


700 HPa

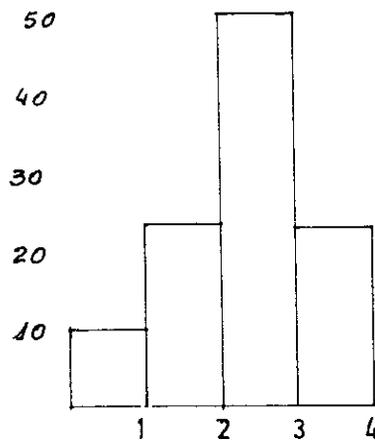


Global

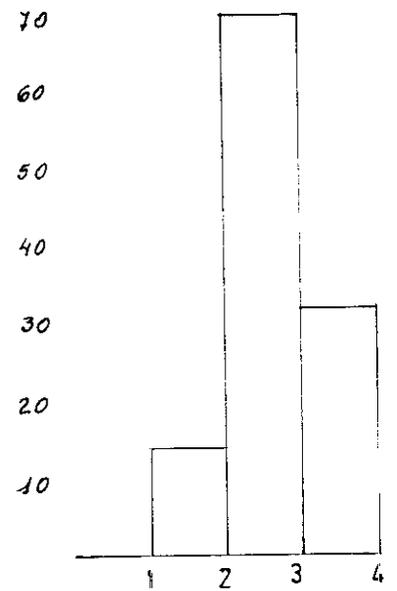
Fig. 5.9. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para julio de 1989.



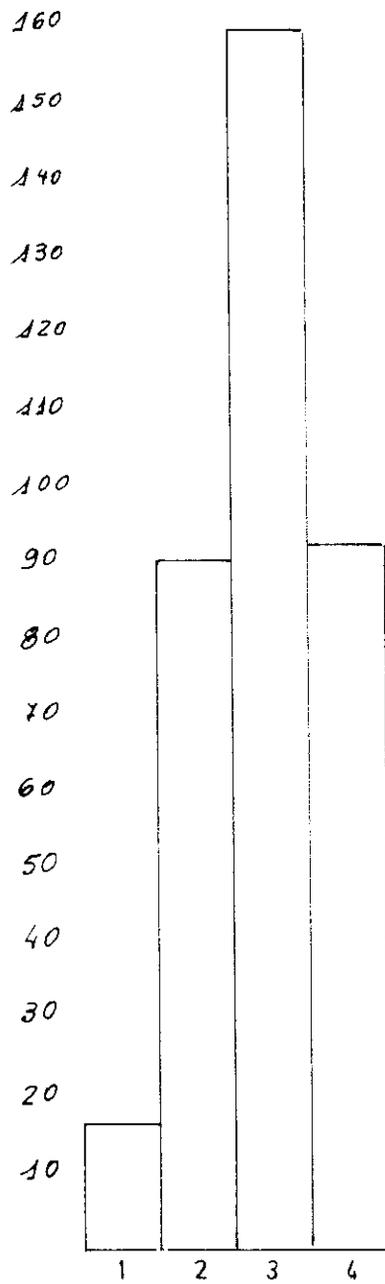
950 HPa



850 HPa

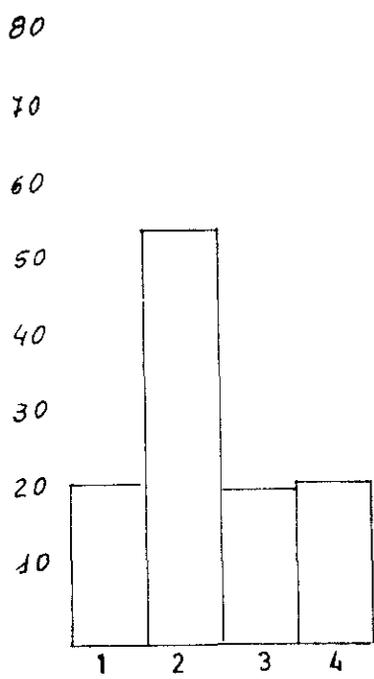


700 HPa

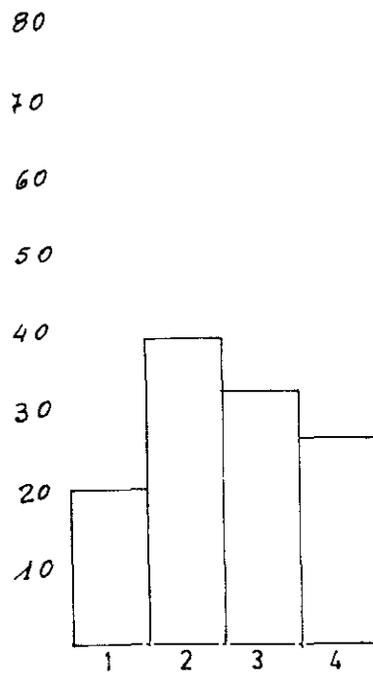


Global

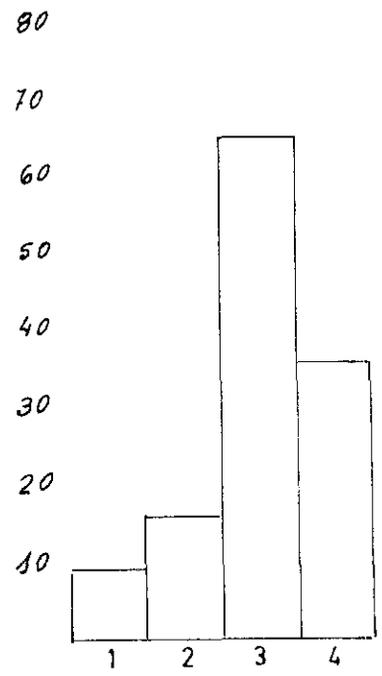
Fig. 5.10. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas



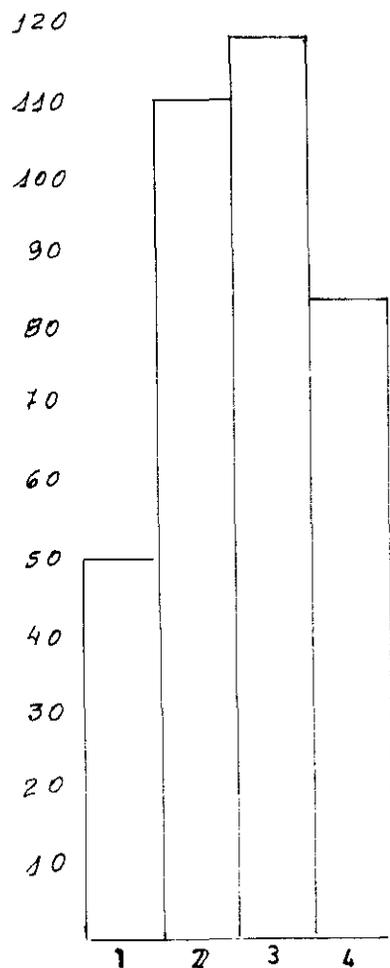
950 HPa



850 HPa



700 HPa



Global

Fig. 5.11. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para septiembre de 1989.

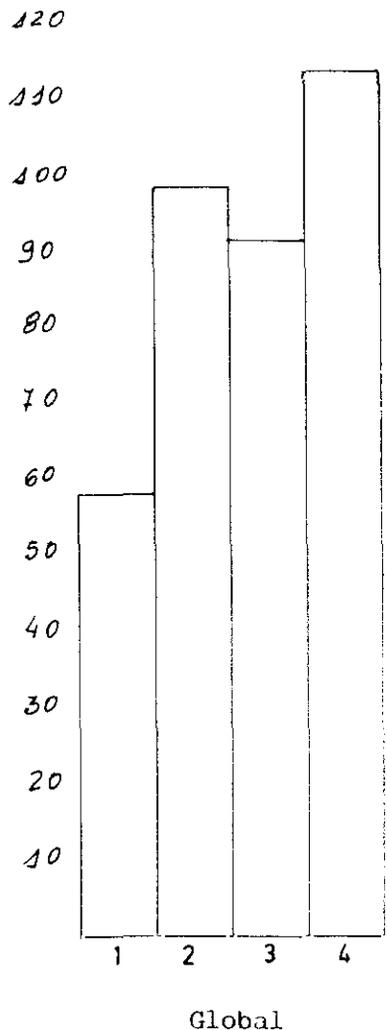
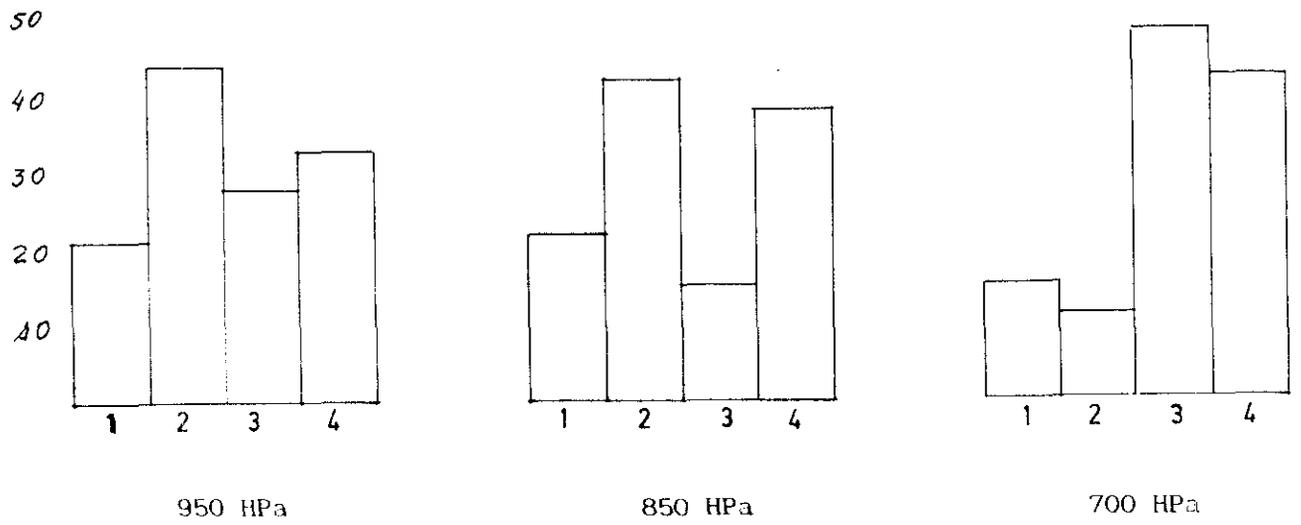


Fig. 5.12. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para octubre de 1989.

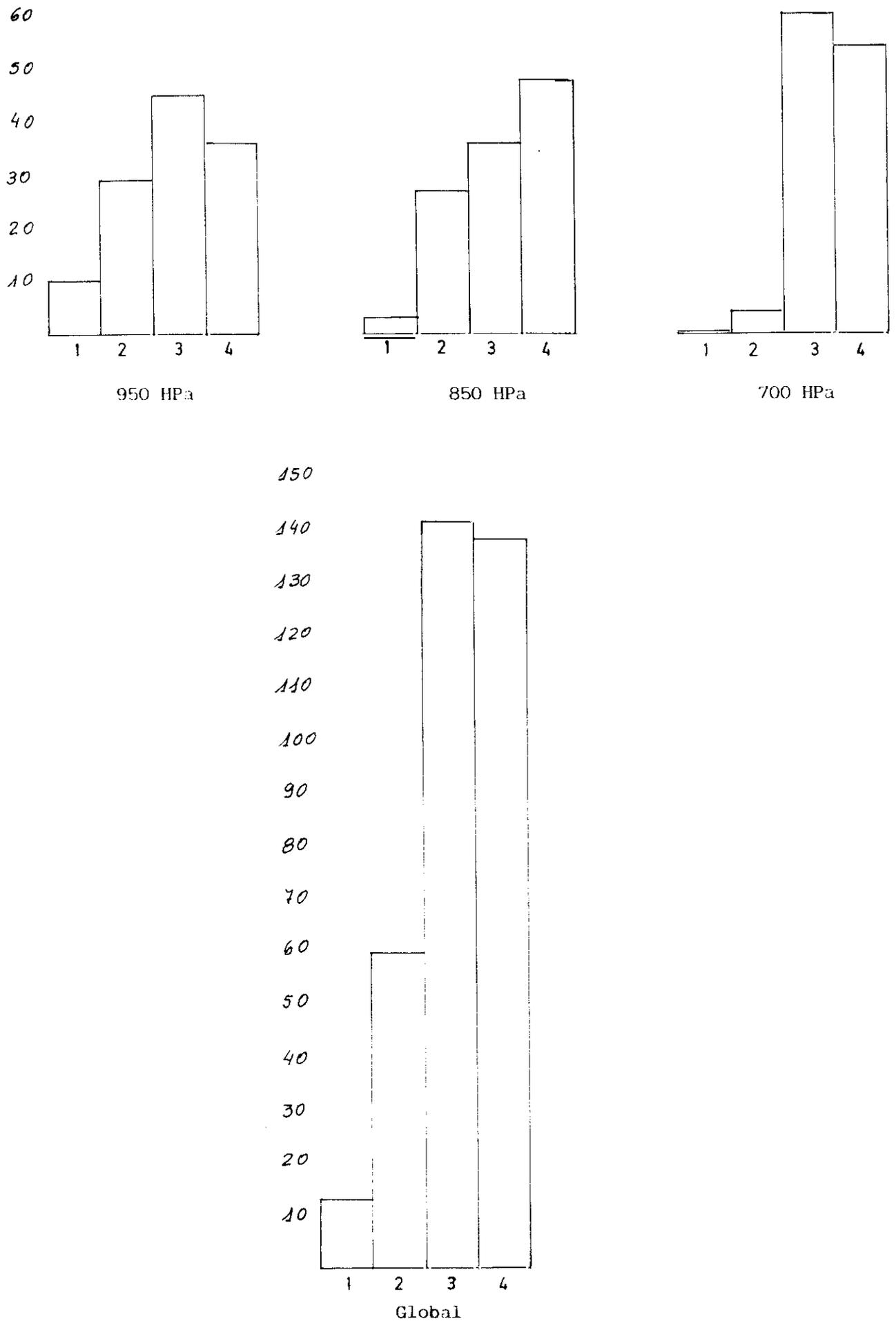
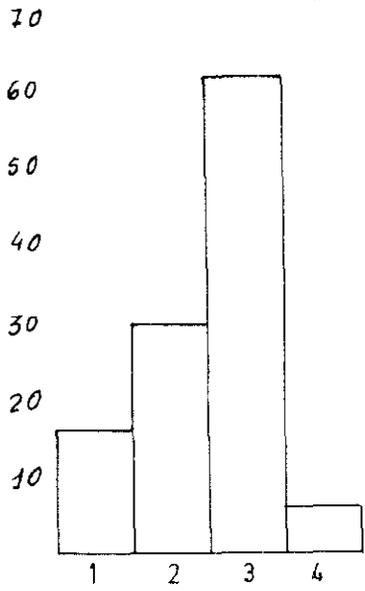
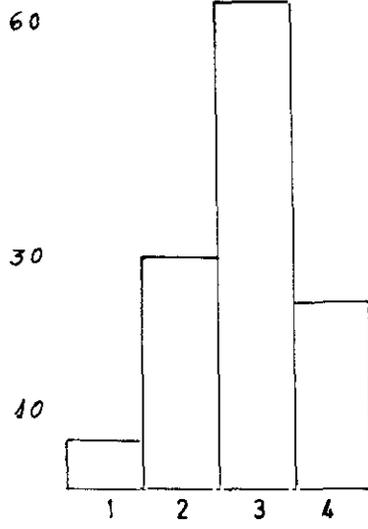


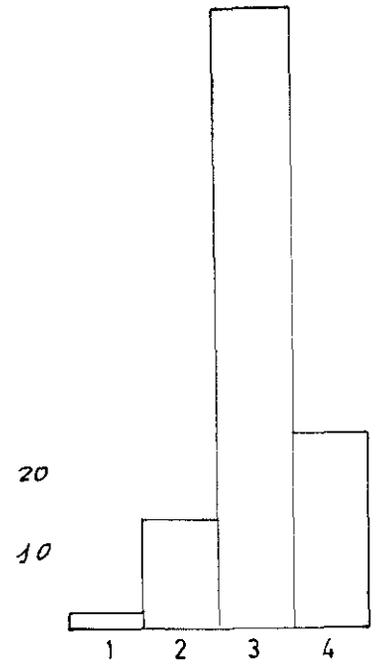
Fig. 5.13. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para noviembre de 1989.



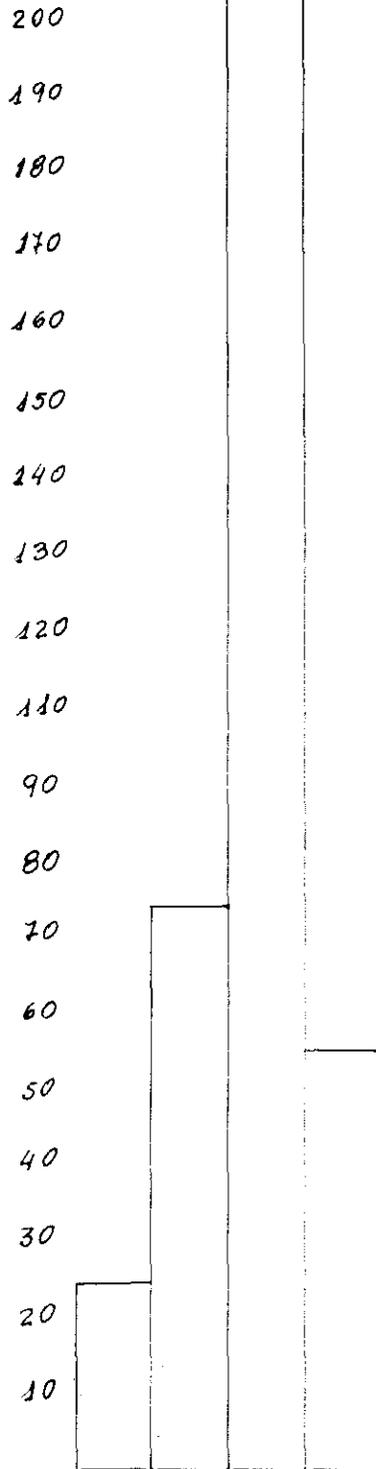
950 HPa



850 HPa

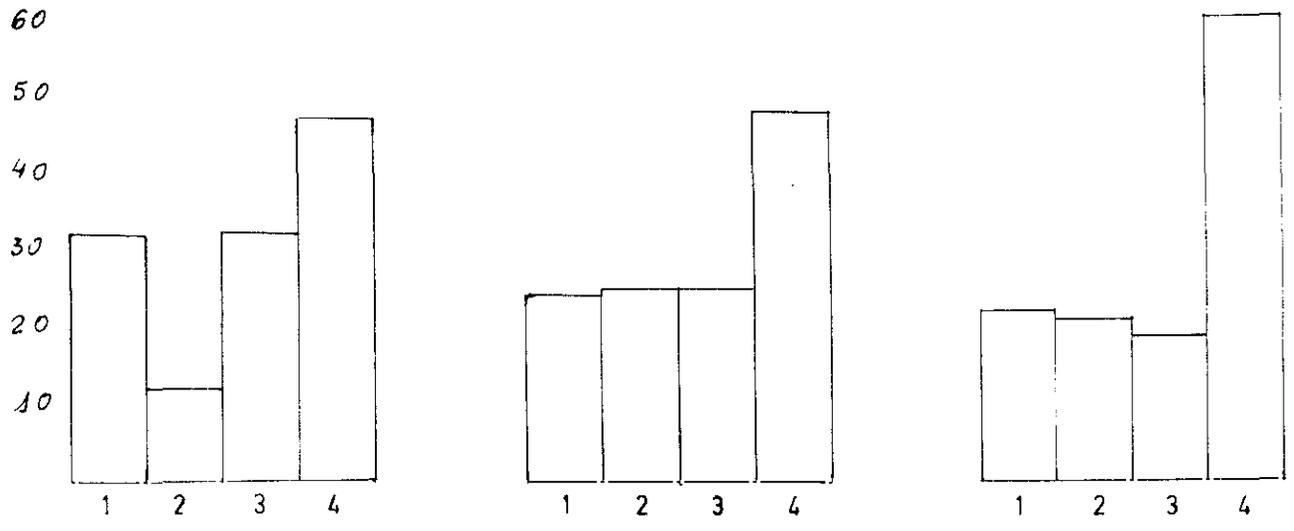


700 HPa



Global

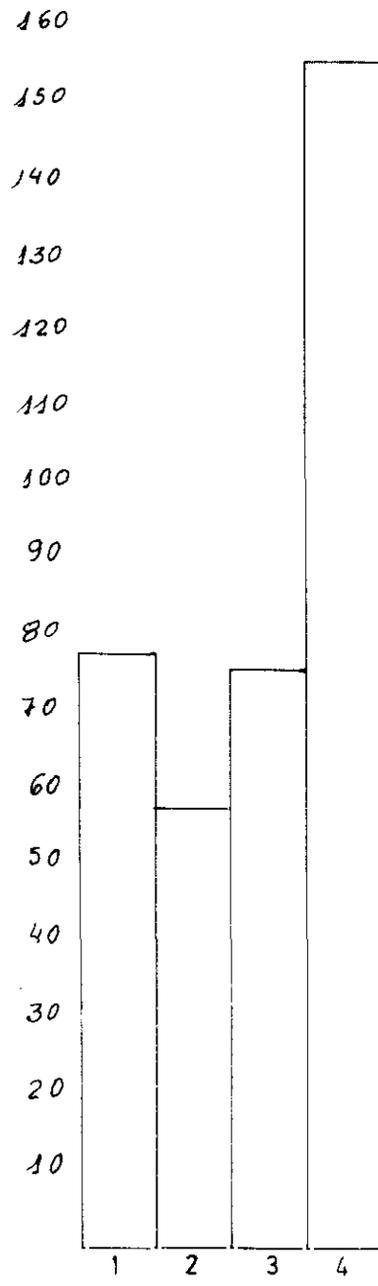
Fig. 5.14. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para diciembre de 1989.



950 HPa

850 HPa

700 HPa



Global

Fig. 5.15. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para enero de 1990.

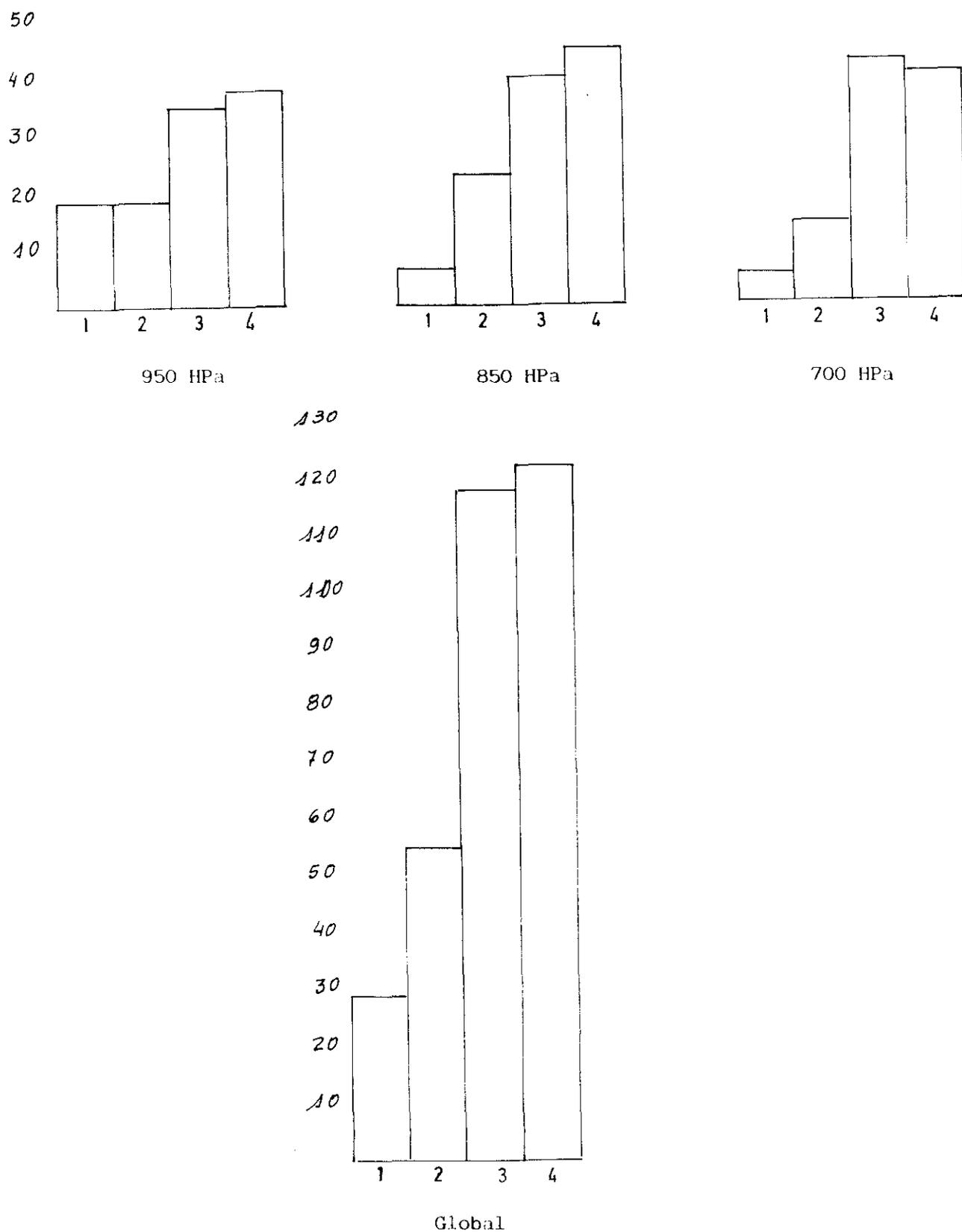


Fig. 5.16 Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para febrero de 1990.

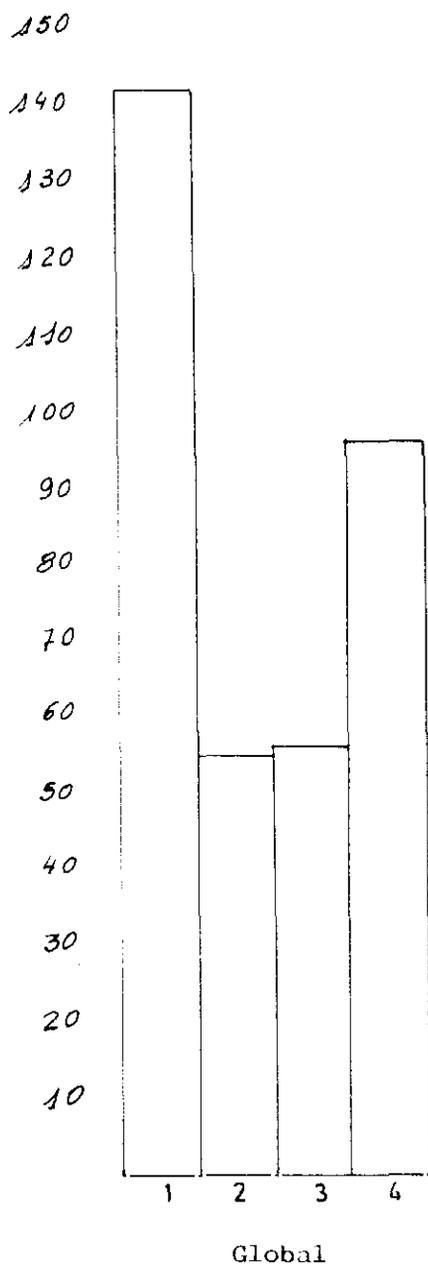
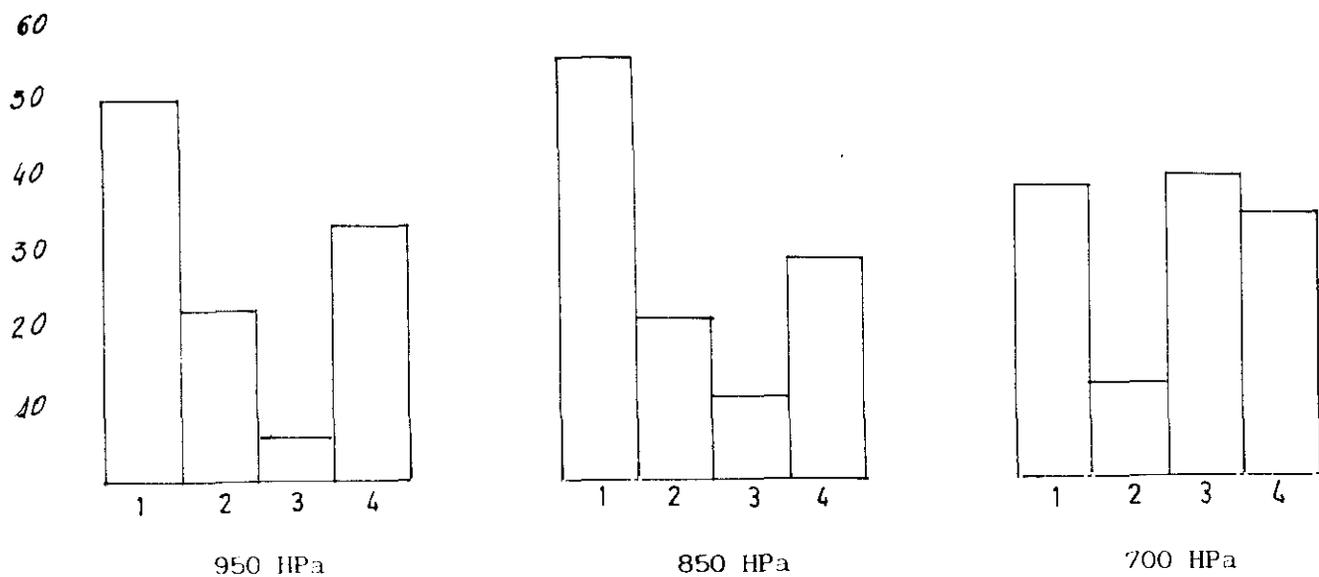


Fig. 5.17. Frecuencia de las trayectorias por sectores en las distintas topografías para marzo de 1990.

