

“CONTAMINACION QUIMICA DEL AGUA DE LLUVIA DE SANTANDER Y SU CORRELACION CON LA CANTIDAD DE PRECIPITACION Y OTRAS VARIABLES METEOROLOGICAS”

*A. Bonet, N. Díaz-Caneja, I. Gutiérrez, J. Soto y E. Villar.
Departamento de Física Fundamental, Facultad de Ciencias,
Universidad de Santander, Cantabria.*

Resumen

Se ha llevado a cabo una serie sistemática de medidas de la composición química del agua de lluvia recogida en la ciudad de Santander durante el año 1981. Se han estudiado las posibles correlaciones existentes entre las concentraciones del ión sulfato, del ión amoníaco y del pH con la cantidad de precipitación. También se han analizado las posibles correlaciones estacionales y la relación de estas características del agua de lluvia con algunas variables meteorológicas. Se encuentra que las máximas concentraciones de los iones citados se presentan durante el invierno, mientras que se observa una disminución con la cantidad de precipitación.

También existe una relación acusada entre la concentración de estos iones y la presión atmosférica. El pH de las precipitaciones disminuye cuando existen vientos dominantes procedentes del mar, mientras que parece neutralizarse en situaciones anticiclónicas.

Introducción

El estudio de la composición química de la precipitación es un método muy adecuado para conocer la contaminación atmosférica en un lugar determinado, ya que la mayoría de los contaminantes emitidos a la atmósfera por diversas fuentes vuelven a la tierra por dos principales mecanismos: la precipitación húmeda (lluvia, nieve, niebla, etc.) y el depósito seco (dry fallout). Por lo tanto se puede decir que la precipitación es un instru-

mento de limpieza de la atmósfera, y la composición química del agua recogida, en cualquier estado de condensación, suministra un índice del grado de contaminación atmosférica en dicho lugar.

Dada la importancia de este método para determinar niveles de contaminación, cada vez existe un mayor número de publicaciones sobre este tema y en particular sobre investigaciones realizadas en torno al análisis de la precipitación. Conviene decir que las primeras publicaciones sobre las características del agua de lluvia se iniciaron hace más de 150 años con ciertos trabajos publicados por Dalton en 1825.

El presente trabajo se encuadra dentro de un programa general de nuestro Departamento, encaminado a la determinación de los niveles de contaminación atmosférica en Cantabria. En él analizamos exclusivamente las correlaciones que pueden existir entre el pH y las concentraciones de los iones sulfato y amonio con algunas variables meteorológicas, para la precipitación recogida durante el año 1981 en la ciudad de Santander.

Método experimental

El colector de precipitación utilizado consiste en un recipiente de diámetro 28,5 cm, permanentemente abierto a la atmósfera, localizado en una amplia terraza de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Santander.

El contenido del colector se recoge siempre que haya existido precipitación, sometiéndole repeti-

damente a un lavado con agua destilada, preparándolo así para la siguiente recogida.

El pH de las muestras de precipitación es medido inmediatamente después de su recogida y las muestras son almacenadas en frascos cerrados herméticamente a 20 °C y en la oscuridad, hasta realizar los análisis correspondientes, dentro de un plazo máximo de 15 a 30 días.

Para determinar el pH se utiliza un PH metro W T W Messtechnik, modelo Digi-88, provisto de un electrodo combinado tipo E 50, calibrado inmediatamente antes de su utilización con disoluciones Standard Buffer Schott Gerate N B S, que proporciona una sensibilidad de 0,2 a las medidas de pH.

El ion sulfato se determina por turbidimetría, utilizando un espectrofotómetro Beckman Acta C-II.

El ion amonio, por nesslerización y posterior medida colorimétrica con el citado espectrofotómetro.

Las sensibilidades para ambos métodos son: 0,54 mgr $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ y 0,04 mgr de N amoniacal/l, respectivamente.

Resultados y conclusiones

Para estudiar la relación de las concentraciones de los iones sulfato y amonio y del pH, con la cantidad de precipitación diaria, expresada en milímetros, hemos subdividido los valores obtenidos en cuatro grupos: A, para precipitaciones de hasta 1 mm; B, de 1 a 10 mm; C, de 10 a 30 mm; y D, mayores de 30 mm. Obteniéndose los valores medios representados en la figura 1. Se observa una clara disminución del pH y de las concentraciones de sulfato y amonio al aumentar la cantidad de precipitación. Estas disminuciones se pueden explicar por el efecto de lavado de la atmósfera realizado por la lluvia, y por la influencia del depósito seco sobre la precipitación global, que tiene un

cierto efecto neutralizante sobre la acidez del agua de lluvia (Galloway y Likens, 1978), siendo ambos efectos de relativamente mayor importancia cuando se trata de precipitaciones pequeñas (menores de 1 mm).

Para atenuar la influencia de las lluvias débiles sobre el cálculo de los valores medios, se ha utilizado la media ponderada con respecto a la cantidad de precipitación diaria (Hendry et al, 1981). Respecto a la variación estacional, se han agrupado los valores medios ponderados mensuales en cuatro estaciones, como se indica en la figura 2. Se observa un menor pH en invierno acompañado de una mayor concentración de sulfato y amonio.

El aumento del ion sulfato en invierno puede deberse, por una parte, a que en esta estación hay un aumento de concentración de dióxido de azufre en el aire, producido por las calefacciones de los edificios, que, unido a una disminución de la temperatura, favorece el aumento de nivel de dióxido de azufre disuelto en la precipitación (Dana, 1980), precursor del ión sulfato. Y por otra parte, también puede contribuir el aumento en invierno de sulfatos procedentes de aerosoles marinos que se pone de manifiesto solamente en zonas muy próximas a la costa (Brezonik et al, 1980), como es nuestro caso, con menos de 1 km de distancia del lugar de toma de muestra al mar.

Este enriquecimiento en invierno de sulfatos en los aerosoles marinos puede explicarse por una mayor actividad en la superficie del mar en dicha estación, en la que son mucho más frecuentes las fuertes marejadas. El origen de dicho enriquecimiento en sulfatos puede atribuirse a la oxidación del SO_2 de procedencia biogénica, resultando de la actividad metabólica y/o la degradación biológica de las algas el fitoplancton (Bonsang et al, 1980).

La concentración del ion amonio en la precipitación es debida principalmente al arrastre de los aerosoles atmosféricos conteniendo este ion en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; el cual se produce durante el mismo proceso de lavado, al ser arrastrados los aerosoles relativamente ácidos, que contienen sulfato, y disolverse simultáneamente el NH_3 atmos-

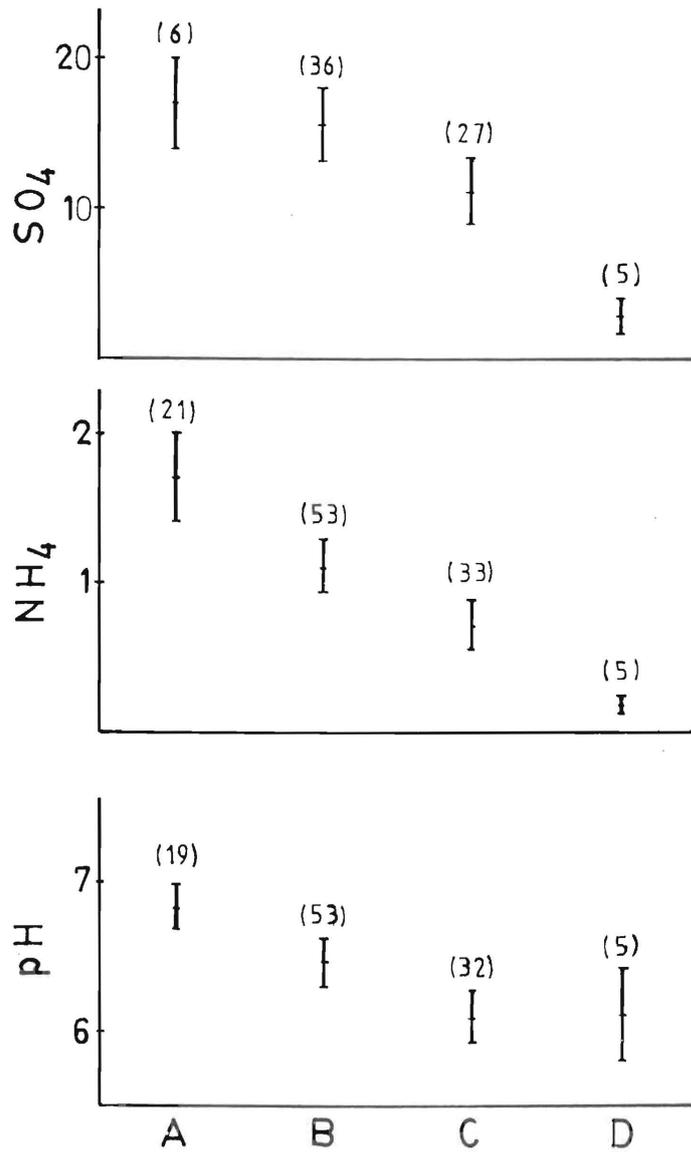


Figura 1.—Variación de las concentraciones de los iones SO_4 = y NH_4^+ (en mgr SO_4/l y mgr N/l respectivamente), y del pH, en función de la cantidad de precipitación diaria en mm: Grupo A: $0 < pp \leq 1$ mm; grupo B: $1 < pp \leq 10$ mm; grupo C: $10 < pp \leq 30$ mm; grupo D: $pp > 30$ mm. Los valores dados entre paréntesis indican el número de análisis realizados.

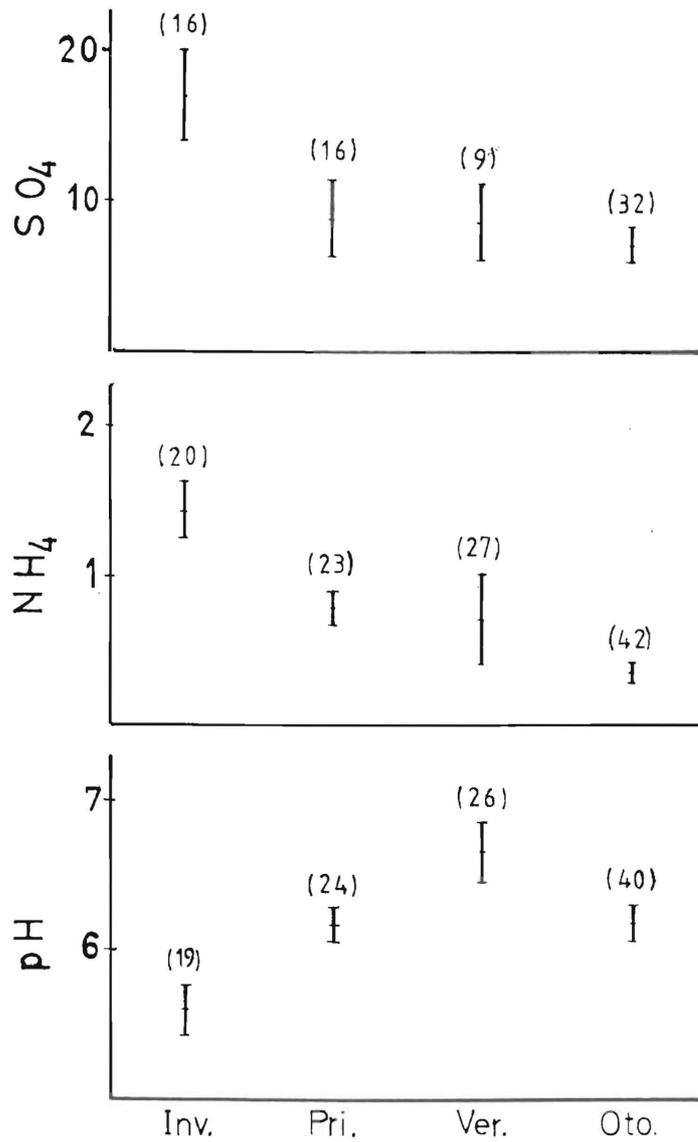


Figura 2.—Variación estacional de los valores medios ponderados de las concentraciones de los iones SO_4^- y NH_4^+ (en mgr SO_4/l y mgr N/l respectivamente), y del pH. Invierno: meses E, F y M; Primavera: A, M y J; Verano: J, A y S; Otoño: O, N y D.

férico (Hitchcock et al, 1980). Las concentraciones de amonio son mayores en invierno ya que la disolución del NH_3 en los aerosoles se ve favorecida por un aumento de acidez en dicha época aunque el desprendimiento de NH_3 sea mayor en verano (Lenhard y Gravenhorst, 1980).

El aumento de la acidez de la precipitación en invierno puede ser debido al aumento del ion sulfato, a pesar de que también esté elevado el amonio, que junto con el calcio es el mayor responsable de la reducción de acidez de la precipitación en lugares costeros (Edgerton et al, 1981), pero la proporción de amonio a sulfato es para dicha estación de 0,111 mgr NH_4 /mgr SO_4 que es mucho menor que la relación estequiométrica para el $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ que es 0,3756. Estos bajos valores de dicha relación concuerdan con los obtenidos por otros autores para zonas rurales (Kapoor et al, 1972) e indican que los sulfatos están presentes en el aire en concentraciones apreciables en otras formas diferentes al sulfato amónico.

Estudiando las variaciones con respecto a otras variables meteorológicas, como presión atmosférica, temperatura, humedad y velocidad del viento, tomando medias estacionales, hemos encontrado una relación más acusada con la presión atmosférica media, que está de acuerdo con el hecho de que a situaciones anticiclónicas corresponden valores altos de contaminación atmosférica y por lo tanto de SO_2 (Bonet et al, 1982) que hacen más efectivo el lavado de la atmósfera por la lluvia, mientras que con bajas presiones, acompañadas generalmente de fuertes vientos, se mejoran las condiciones de difusión, a la vez que las precipitaciones suelen ser más abundantes que en situaciones anticiclónicas, lo que hace disminuir las concentraciones de los iones en la precipitación. Una relación similar se observa con la humedad relativa media. No hemos observado una correspondencia apreciable entre la concentración de NH_4 y la temperatura media, ni con la velocidad del viento.

Con el fin de estudiar la variación de concentraciones de sulfato y amonio, y del pH, con la dirección dominante del viento durante la precipita-

ción, hemos dividido la rosa de los vientos en cuatro cuadrantes, como se indica en la figura 3. Se observa que aproximadamente el 80 % de los días que llueve en la ciudad de Santander es con viento dominante de los cuadrantes Oeste y Norte, repartidos en el año 1981 de la siguiente forma: un 54 % con viento dominante del Oeste y un 29 % con viento dominante del Norte. Comparando estos dos resultados se encuentra que hay un ligero aumento de concentración de sulfato y amonio, con descenso del pH, para la precipitación con viento dominante del Norte que, dada la posición del lugar de recogida de muestras, proviene exclusivamente del mar, luego los responsables serán probablemente los aerosoles marinos. En los días de precipitación con viento dominante de los cuadrantes Este y Sur, se observa un aumento de concentración de los iones con descenso del pH, pero dichos resultados tienen poca estadística y no son comparables con los otros dos; aunque de ellos podemos decir que proceden de lugares con más alto índice de contaminación, como son el núcleo de la ciudad y zonas más industrializadas. En días con calma como dominante hay un considerable aumento del amonio que puede ser el responsable de la casi neutralización del pH para esa situación.

Agradecimientos

Los autores desean manifestar su agradecimiento a D. Francisco Iglesias Varela, Jefe del Centro Meteorológico Zonal de Santander, así como a Dña. Carmen Gozalo de Andrés y a todo el equipo de dicho Centro, por la ayuda prestada en la recopilación de datos.

Referencias

- BONET, A.; DÍAZ-CANEJA, N.; GUTIÉRREZ, I.; FERNÁNDEZ, P. L.; QUINDÓS, L. S.; SOTO, J., y VILLAR, E. (1982): "Measurements of pH in rainfall in Santander and its correlation with environmental pollution", aceptado para su publicación por la revista Indian Jour. of Air Pollut. Control.
- BONSANG, B.; NGUYEN, B. C.; GANDRY, A., y LAMBERT, G. (1980): "Sulfate enrichment in marine Ae-

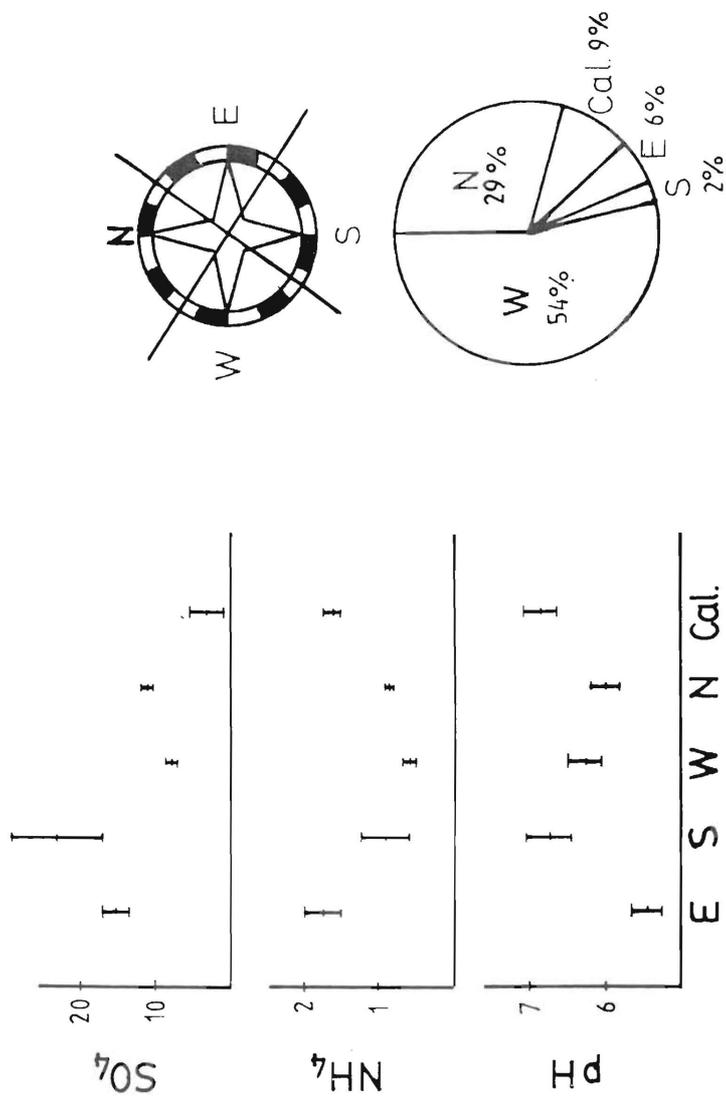


Figura 3.—Variación de los valores medios ponderados de las concentraciones de los iones SO_4^- y NH_4^+ (en mgr SO_4/l y mgr N/l respectivamente) y del pH, en función de la dirección dominante del viento durante la precipitación.

- rosols Owing to Biogenic gaseous sulfur compounds, *J. Geophys. Res.*, 85, 7410-7416.
- BREZONIK, P. L.; EDGERTON, E. S., y HENDRY, C. D. (1980): "Acid precipitation and sulfate deposition in Florida", *Science*, 208, 1027-1029.
- DALTON, J. (1825): "Salin impregnation of rain", *Edinburgh J. Sci.*, 2, 176.
- DANA, M. T. (1980): "SO₂ versus sulfate wet deposition in the Eastern United States", *J. Geophys. Res.*, 85, 4475-4480.
- EDGERTON, E. S.; BREZONIK, P. L., y HENDRY, C. D. (1981): "Atmospheric deposition of acidity and sulfur in Florida", *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*. Chapter 13, 237-258, S. J. Eisenreich, ed., Ann Arbor Sci.
- GALLOWAY, J. N., y LIKENS, G. E. (1978): "The collection of precipitation for chemical analysis", *Tellus*, 30, 71, 82.
- HENDRY, C. D.; BREZONIK, P. L., y EDGERTON, E. S. (1981): "Atmospheric deposition of Nitrogen and phosphorus in Florida". *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*. Chapter 11, 199-215, S. J. Eisenreich, ed. Ann Arbor Sci.
- HICHCOCK, D. R.; SPILLER, L. L., y WILSON, W. E. (1980): "Sulfuric acid aerosols and H Cl release in coastal atmospheres: evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates", *Atmospheric Environment*, 14, 165-182.
- KAPOOR, R. K.; KHEMANI, L. T., y RAMANA MURTY, BH. V. (1972): "Chemical composition of rain water and rain characteristics at Delhi. II". *Tellus*, 24, 575-580.
- LENHARD, U., y GRAVENHORST, G. (1980): "Evaluation of ammonia fluxes into the free atmosphere over Western Germany", *Tellus*, 32, 48-55.