

LA DEPOSICIÓ ÀCIDA A CATALUNYA

Josep M. Roqué

*Escola Universitària
d'Enginyeria Tècnica Agrícola
de Barcelona*

RESUM

Nombrosos anàlisis de gasos de combustió del fuel oil realitzats en una mostra aleatòria d'instal·lacions a Catalunya han donat com a resultat que per quilògram de combustible s'emeten una mitjana de 21 g de SO_2 i 66 g de SO_3 . Les emissions d'òxids de sofre a tot Catalunya s'estimen actualment (1985) en 200.000 tones/any. L'emissió global d'òxids de sofre i de nitrògen, partícules sòlides, monòxid de carboni i hidrocarburs s'estimen en més de 900.000 tones/any, la qual cosa situa el país a un nivell de contaminació per unitat de superfície superior al

de França i molt superior al de la resta de l'Estat espanyol. Amb aquestes emissions podem esperar aportos d'àcid al sòl superiors a 1.600 equiv. H^+ /ha/any, i pluges àcides amb $\text{pH} < 3$, els quals són suficients per ocasionar lesions en fulles. En zones localitzades (Ports de Beseit i Vallcebre), aquestes lesions han estat observades: les centrals tèrmiques existents en aquestes zones poden contribuir a l'acidesa del sòl en valors inferiors a 100 equiv. H^+ /ha/any, per la qual cosa no sembla que la causa sigui única.

RESUMEN

Numerosos análisis de gases de combustión del fuel oil nº 1 realizados en una muestra de instalaciones industriales en Cataluña, han dado como resultado que por qui-

lógramo de combustible se emiten un promedio de 21 g de SO_2 y 66 g de SO_3 . Las emisiones de óxidos de azufre en Cataluña se estiman actualmente (1985) en 200.000 to-

neladas/año. La emisión global de óxidos de azufre y de nitrógeno, partículas sólidas, monóxido de carbono e hidrocarburos se estima superior a 900.000 toneladas/año, lo cual nos sitúa a un nivel de contaminación por unidad de superficie superior al de Francia y muy superior al del resto del Estado español. De estas emisiones se esperan aportes de ácido al suelo superiores a 1.600 equiv

H⁺/ha/año, y lluvias ácidas con un pH <3, suficientes para provocar lesiones en las plantas. Se han observado dichas lesiones en zonas localizadas de Cataluña, en las que las centrales térmicas más próximas han podido contribuir en valores inferiores a 100 equiv H⁺/ha/año, por lo que los causantes principales podrían ser fuentes remotas.

SUMMARY

Emissions from combustion of fuel oil (9.700-10.200 kcal/kg) in a number of industrial boilers in Catalonia average 21 g SO₂/Kg and 66 g SO₃/Kg fuel. Total SO_x emissions are at present (1985) estimated to amount about 200 thousand tonnes a year. Total emissions of main pollutants (SO_x, NO_x, particulates, CO and hydrocarbons other than methane) are estimated greater

than 900 thousand tonnes p.a., which in a surface basis (7.0 tonnes per Km²) are over reported values for neighbour countries. Part of these emissions are believed to contribute to the soil acidity in quantities over 1.600 equiv H⁺/ha/yr, and acid rainfall with pH <3, which could give rise to the foliage damage observed in a few places.

INTRODUCCIÓ

Alguns estudis sobre la caracterització de la matèria orgànica d'origen divers en diferents estadis del procés d'humificació han estat realitzats en aquest centre (Saña, 1985). És conegut (Stevenson, 1982) que dit procés està parcialment condicionat per l'acidesa del medi en el qual es desenvolupa, i a més, la capacitat tamponadora en els horitzons superiors d'un sòl depèn del contingut en substàncies húmiques (Vourinen, 1984). Per tant, resulta important, a part del dits estudis, el coneixement de la contribució de la deposició de contaminants d'origen industrial al nivell de l'acidesa, tant en sòls forestals com en sòls agrícoles i també en medis d'humificació controlats.

En absència de contaminació, la pluja conté productes procedents de la mar i de la pols, a més dels gasos de l'atmosfera, principalment els diòxids de carboni, de sofre i de nitrògen (Verein chem. Industrie, 1984; López, 1979), els quals tenen caràcter àcid en medi aquós. Per tant, la pluja sempre ha estat àcida, amb una mitjana de pH al voltant de 5; una pluja saturada en diòxid de carboni com a únic component dissolt ja presenta un pH 5.6 (Picknett, 1973; Watt Committee, 1984).

La contaminació industrial és provocada per la combustió de recursos no renovables (carbó i derivats del petroli) per tal d'obtenir energia. Els contaminants principals en

relació amb la deposició àcida són el monòxid de nitrògen (òxid nítric), el diòxid de sofre (Taula I), i també els hidrocarburs superiors al metà i l'amoníac. Aquests contaminants primaris reaccionen en fase gasosa o en dissolució en les gotícules dels núvols, donant contaminants secundaris (ozó, sulfats, àcid nítric) a una velocitat de l'ordre dels tants per cent per hora. Els dos grups de contaminants presenten característiques de deposició i efectes ecològics diferents.

Alguns compostos, com les partícules de sulfat, són sedimentats, depositats i absorbits directament per impacció sobre una superfície (planta, sòl o aigua) a diverses velocitats, depenent de llur caràcter físic i químic i de la mateixa naturalesa de la superfície. El procés rep el nom de deposició seca.

Un altre procés de deposició és degut a la pluja o a la neu, i s'anomena deposició humida (pluja àcida). El pas condicionant és la formació d'àcids sulfurós i sulfúric en les gotícules dels núvols i sol ser molt més efectiu que la separació dels contaminants en caure la precipitació.

Hi ha un tercer procés que pot ser important en zones muntanyoses: és el cas de la deposició per la boira. Les gotícules de la boira o núvol baix arriben a contenir altes

concentracions de contaminants i amb l'impuls del vent es dipositen en forma molt efectiva sobre la vegetació i poden ocasionar danys importants (Taula II).

Actualment resulta clar que els contaminants de l'aire per si sols no ocasionen danys al bosc. En la recerca de les causes d'aquests danys cada cop es posa més atenció al sòl. Molts sòls poden assimilar quantitats relativament grans d'àcids a causa del contingut de calç i d'humus, actuant com un tampó, la calç tendint a augmentar el pH i l'humus a minvar-lo (House of Loris Select. Comm., 1984). En canvi, els sòls pobres en calç i en humus reaccionen molt sensiblement als àcids.

Actualment, els boscos perjudicats per la contaminació, a diferència dels exemples clàssics, es troben lluny dels centres industrials i de les fonts de contaminació, en zones d'atmosfera neta o de poca càrrega contaminant (Taula III). D'altra banda, els contaminants de l'aire no coneixen fronteres i calen acords internacionals i compromisos comunitaris per tal de minvar-ne les emissions (Taula IV; Umwelt Bundesamt, 1981). No obstant, aquestes reduccions no necessàriament portarien una millora als boscos afectats.

MÈTODES EXPERIMENTALS

Les anàlisis químiques de gasos de combustió (principalment diòxid de sofre i òxids de nitrògen) a la sortida dels equips generadors d'energia primària s'han realitzat segons mètodes tipus (Leichnitz, 1979). Aquestes dades han estat referides (Raznjevic, 1970) a la unitat de fuel cremat (Taula V) per poder comparar entre les diverses instal·lacions generadores pertanyents a vint-i-cinc empreses diverses.

Les determinacions d'acidesa en pluja i en sòls s'han realitzat segons mètodes usuals (Davidescu, 1982). La deposició humida es mesura en col·lectors de pluja.

Per tal d'esbrinar en quina quantitat les partícules en suspensió porten substàncies de caràcter àcid, es recullen mostres i s'analitzen segons llur mida, es dissolen en aigua destilada i es fan les determinacions de sul-

fats, nitrats, clorurs i l'acidesa per mètodes químics clàssics.

A fi d'estudiar l'efecte d'una font contaminant única sobre el grau de deposició total, es pot fer la simplificació de suposar que la font produeix la deposició independentment d'altres fonts contaminants. Considerant només com a contaminants el diòxid de sofre i el sulfat, s'ha proposat una relació senzilla entre la deposició total de sofre D, en g/ha/any, i la potència de la font P, en tones/any, de tal manera que

$$\frac{D}{P} = \frac{700}{x'} \exp(-x' \cdot 10^{-6})$$

on $x' = x/f$, essent x la distància en m, i f un factor depenent de la direcció del vent, entre 0.6 i 1.3; si es creu convenient es pot fer una correcció del terme D quan predomina la deposició seca, multiplicant per R/\bar{R} on R és la mitjana anual de pluja local, i \bar{R} és igual a 700 l m² la mitjana europea.

RESULTATS

Dels combustibles consumits per la indústria (Alario, 1984) aproximadament un 74% corresponen a combustibles líquids (Generalitat de Catalunya, 1984). En excés d'aire, el qual s'empra en la seva combustió, es preveu (Bodenstein, 1905) que la formació de triòxid de sofre té lloc en una quantitat inferior a la corresponent de diòxid de sofre a les temperatures pròximes a les de la flama (- 1.700 K), i només en quantitats superiors a temperatures per sota de 1.000 K.

A les temperatures que s'han observat en els conductes d'evacuació dels gasos de combustió (500-800 K), la velocitat de formació del triòxid de sofre és lenta, i el valor de la fracció molar d'oxigen en dits gasos sol ser de l'ordre de 10⁻¹. En aquestes condicions s'han efectuat 59 anàlisis a 25 equips de generació de vapor durant el primer trimestre de 1984, amb els resultats indicats en la Taula V; d'aquests valors deduïm que per terme mitjà s'emeten 21 g de SO₂/kg F.O.1 cremat. Aquest resultat implica, donat el contingut en sofre del combustible subministrat per CAMPSA, la formació d'una quantitat en pes de triòxid de sofre, dins els límits d'error de les determinacions experimentals, de 66 g/kg F.O.

El model indicat en la Part Experimental es podria aplicar per esbrinar si les observacions realitzades als Ports de Beseit (Mataranya) i a Vallcebre (Berguedà), entre altres, exposats a l'opinió pública per la premsa, tenen per causa la font imputada.

La central de Cercs, a 7 km de Vallcebre, té una producció aproximada de 200.000 kw, que corresponen a unes 250.000 tones de lignit, el qual acceptem que conté només un 1% de sofre. Aquestes xifres suposen una emissió d'òxids de sofre equivalents a 5.000 tones de SO₂/any. Per aplicació del model indicat, trobem que es pot esperar un mínim de 800 g/ha/any, en la direcció del vent dominant.

En el cas d'Andorra (Terol), malgrat que la font contaminant té una potència aproximadament quatre vegades superior a la del cas anterior, la distància als Ports de Beseit també és considerablement més elevada, de manera que aplicant el mateix model anterior resulta una deposició inferior a 10 g/ha/any.

Per tal de comparar, hem calculat, a partir de dades de pluviositat i dels continguts en substàncies àcides indicades més amunt, els valors de la Taula VI com a exemples de

possibles contribucions a l'acidesa del sòl d'origen industrial. Per tal de tenir una idea del que aquestes xifres representen, cal considerar que la contribució a l'acidesa del sòl deguda a l'assimilació dels arbres d'un bosc

s'ha estimat que pot assolir 5.000 eq H^+ /ha/any (Watt Committee, 1984) i la contribució d'un sòl forestal deguda a la respiració s'ha estimat en 6.100 eq H^+ /ha/any.

DISCUSSIÓ

Dades referents a instal·lacions generadores d'energia d'altres països (Umwelt Bundesamt, 1981) indiquen que en les proximitats de focus emissors especialment dins les xemeneies és oxidat, en presència d'humitats relatives del 85% i fins i tot superiors, a àcid sulfúric al voltant del 45% del diòxid de sofre, la qual cosa dóna suport a les nostres dades. La resta del diòxid de sofre s'oxida lentament (fins a un 3% per hora), si no té lloc la seva deposició.

Segons aquests resultats, la producció aproximada de sofre per la indústria a Catalunya és la indicada en la Taula VII. Les emissions degudes al transport han estat calculades a partir de valors coneguts (Técnicas Reunidas Miner, 1981). Una estimació de les emissions d'una sèrie de contaminants que juguen un paper en la precipitació àcida es mostra en la Taula VIII, expressades en milers de tones a Catalunya el 1979.

A la vora de les fonts d'emissió, la precipitació seca és més important que la humida, i a mesura que ens n'allunyem, la proporció s'inverteix. Típicament, el voltant de la meitat del diòxid de sofre emès en la capa turbulenta de l'atmosfera és dipositat en forma seca (a part de la seva conversió parcial en sulfat) en unes 30 hores. En zones de pluviositat baixa, especialment en els plans, la deposició seca és especialment important. Els valors de la deposició humida i la deguda a la boira, que representen al voltant d'un terç de la deposició total, depenen més de fonts distants, puix la contaminació local no hau-

rà tingut temps suficient, en general, per difondre's cap als núvols i poder ser captada per les seves gotícules. En zones rurals, com en els dos casos que hem considerat, les fonts remotes normalment representen una contribució relativa més elevada en forma de deposició humida.

El temps de residència en l'atmosfera dels òxids de nitrògen d'origen industrial, i especialment de l'àcid clorhídric, és bastant curt, de manera que el diòxid de sofre és l'espècie dominant lluny dels focus emissors. Això no obstant, es considera que un 20-30% de la deposició àcida (Steward, 1984) pot ser degut als òxids de nitrògen, mentre que la contribució del diòxid de sofre s'estima en un 50-60% (Howells, 1984) i fins en un 20% la de l'àcid clorhídric.

Totes aquestes dades comentades fins aquí ens porten a considerar que les causes dels danys observats a Vallcebre i als Ports de Beiseit obeeixen a causes més complexes que a l'única acció dels derivats del sofre provinents de les fonts contaminants més properes.

No obstant aquesta situació complexa, s'accepta (Verein chem. Industrie, 1984) que el factor essencial dels danys del bosc és l'acidificació dels sòls. A un pH suficientment baix (aproximadament 4) minva la descomposició de substàncies orgàniques i, per tant, es troben menys disponibles per al creixement dels arbres nutrients com el magnesi, el calci, el potasi. De vegades manquen també elements com el zinc i el molibdè; a aci-

deses més fortes es perden elements com l'alumini, el ferro i el manganès. Per tot això, caldria rectificar el pH amb calç fins

a un valor adient, i anivellar el dèficit de nutrients, especialment magnesi, calci i potasi, en el cas dels sòls forestals

CONCLUSIONS

Com a resultat de nombroses anàlisis de gasos en els conductes d'evacuació de vint-i-cinc equips de generació de vapor, s'ha observat que, depenent del procés de combustió, la concentració de diòxid de sofre oscil·la entre 80 ppm i 1.600 ppm. Aquestes diverses concentracions corresponen a quantitats de diòxid de sofre compreses entre 3.2 g i 71.4 g per quilògram de fuel oil núm. 1; en valor de mitjana resulten 21 g/kg. En conseqüència, donat el contingut en sofre del combustible utilitzat, s'emet per terme mitjà una quantitat en pes de triòxid de sofre 2.5 cops superior a la xifra anterior; el qual triòxid, a temperatures més baixes, en l'atmosfera lliure, forma àcid sulfúric en una quantitat mitjana de 66 g/kg F.O.

Aquestes xifres permeten de fer una estimació de l'emissió d'òxids de sofre per la indústria de Catalunya, a partir dels consums de combustibles líquids. Es va atènyer un màxim, el 1979, de 161.100 tones, i en anys successius va anar minvant, i es troba actualment (1985) el nivell d'unes 140.000 tones. Aquestes quantitats representen un 70% de les emissions totals d'òxids de sofre, les quals s'estimen en 200.000 tones/any.

L'emissió total de contaminants a Catalunya és quasi cinc cops superior, incloent-hi, a més dels compostos de sofre, les partícules sòlides, monòxid de carboni, òxids de

nitrogen i hidrocarburs.

Comparat amb altres països, Catalunya suporta més contaminants per hectàrea (70 kg de diòxid de sofre) que França i molt per sobre de la resta de l'Estat espanyol.

La deposició uniforme dels contaminants de caràcter àcid per a tot el territori, acompanyada de precipitació anual de 700 l m⁻², donaria una quantitat d'àcid en el sòl d'uns 1.600 equiv H⁺/ha/any; aquesta quantitat és reconeguda com a suficient per a ocasionar lesions en fulles i deposicions humides (pluges àcides) amb un pH inferior a 3.

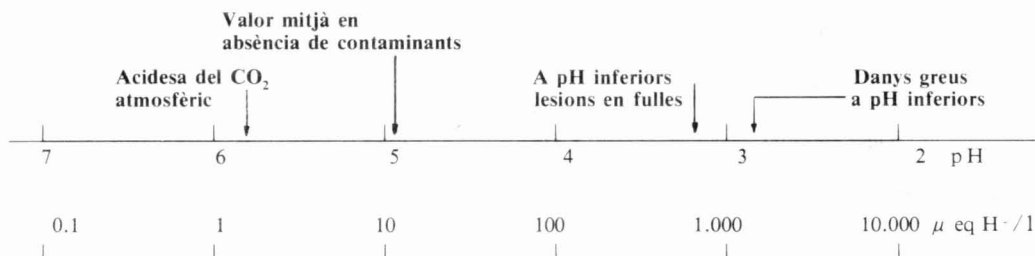
L'aplicació d'un model sistemàtic molt senzill per a explicar les observacions fetes als Ports de Beseit (Matarranya) i a Vallcebre (Berguedà) sobre l'estat de la vegetació no sembla suficient per ell mateix, puix indica uns nivells d'acidesa inferiors a 100 equiv H⁺/ha/any com a resultat de l'aportació de contaminants de caràcter àcid des de les centrals d'Andorra (Terol) i de Cercs, respectivament, els quals creiem pràcticament innocus, si no se superposessin a la contaminació d'origen més remot. Per aquesta darrera circumstància creiem que es poden observar en el sòl, en pròximes anàlisis detallades, quantitats insuficients de magnesi, potasi i calci en forma assimilable per la vegetació.

TAULA I
Immissió d'algunes substàncies en diversos ambients

	SO ₂		NO ₂		Ozó	
	Mitjana anual	Valor màxim	Mitjana anual	Valor màxim	Mitjana anual	Valor màxim
Atmosfera sense influència humana	0.5	—	1	100	—	—
Zones no contaminades	5.	100	5	30	80	180
Poblacions rurals	20	300	10	80	—	—
Ciutats molt contaminades	110	2.000	80	800	30	400

Nota: Valors en $\mu\text{g m}^{-3}$

TAULA II
Valors de pH que poden trobar-se en la pluja
i els que afecten les plantes



TAULA III
Algunes característiques en boscos de resinoses danyats

Arbres malalts

- Manca de nutrients
- Mg: pinassa groga
- K: do. vermella
- Fe + Mn: clorosi
- Aclariment de les capçades
- Pèrdua general de pinassa
- Manca d'arrels primes
- Teia humida
- Mort

Nous fets

- Arbres bons i malalts barrejats
- Zones més afectades amb sòls poc bàsics, rics en humus
- Molta pluja
- Generalment, poca contaminació

TAULA IV
Precipitació total de sofre el 1978

Lloc de la precipitació	França	Itàlia Nord	Espanya Nord
País d'emissió			
França	827	28	39
Itàlia Nord	67	904	1
Espanya Nord	24	1	72
Total dipositat	1.424	1.065	125

Nota: en milers de tones

TAULA V
Concentracions de diòxid de sofre a la sortida de gasos
de combustió en diverses instal·lacions

Empresa	[SO ₂] ppm	SO ₂ g/kg FO	Empresa	[SO ₂] ppm	SO ₂ g/kg FO	
1	83	7.3	15	300	15.9	
	130	8.7		400	19.9	
2	350	14.9	16	350	17.4	
	800	25.5		200	14.7	
3	1.200	38.3	16	750	26.6	
	530	46.6		300	13.4	
	700	25.9		450	18.3	
4	1.500	61.0	17	350	17.4	
	500	9.4		350	17.4	
	750	35.5		350	17.4	
	1.000	31.9		600	24.4	
	100	3.2		700	27.2	
5	300	18.2	17	1.600	71.4	
	750	26.6		650	22.3	
	450	14.9		525	21.3	
6	500	22.3		1.000	31.9	
7	400	16.3	18	450	15.4	
8	100	6.7	19	140	12.3	
	100	9.7		80	5.3	
	500	22.3		350	23.3	
9	350	14.9	20	375	27.6	
10	350	14.9	21	300	24.2	
	550	18.9		22	1.500	51.5
11	300	12.7		300	12.7	
12	450	16.7	23	180	9.6	
13	400	15.5		500	15.9	
	350	15.6		425	21.1	
14	350	11.2	24	150	8.5	
				25	100	4.1
				150	7.5	
				300	12.2	

Nota: $g\ SO_2/kg\ F.O.1 = [SO_2] \times 2.86 \cdot 10^{-3} \times V_{FH}$; on $[SO_2]$ s'expressa en ppm i V_{FH} en $m^3\ N/kg\ F.O.1$, calculat a partir dels resultats de les anàlisis de $[CO_2]$.

TAULA VI
**Alguns valors corresponents a diversos processos
 productors d'acidesa**

Procés	Quantitat d'àcid equiv H ⁺ /ha/any	Comentaris
Pluja en absència de contaminants	70	pH 5; 700 l m ⁻²
Precipitació àcida	562	700 l m ⁻² ; 750 eq/ha d'àcid fort; 106 eq/ha d'àcid feble
Precipitació de SO ₂ seca	984	5 mm/s; 20 µg SO ₂ m ⁻³
	5.412	5 mm/s; 100 µg SO ₂ m ⁻³

TAULA VII
Evolució de la producció d'òxids de sofre a Catalunya
 (Unitat: miler de tones)

	1978	1979	1980	1981	1982
Indústria	160.1	161.1	153.5	144.2	142.1
Transport	5.6	5.8	5.9	5.6	5.4
Altres fonts	58	61	63	55	55
TOTAL	225	228	222	205	202

TAULA VIII
Estimació de les emissions de contaminants a Catalunya

Partícules sòlides	23
Òxids de sofre	228
Monòxid de carboni	486
Òxids de nitrogen	73
Hidrocarburs	100
TOTAL	910

Nota: en milers de tones.

BIBLIOGRAFIA

- ALARIO, J. (1984).- *El consum d'energia en la indústria catalana*. Conserv. Gestió Energia, núm. 9, p. 9.
- BODENSTEIN, H. (1905).- *Z. Elek* núm. 11, citat a Glasstone, S. (1960).- *Tratado de Química Física*, Aguilar, Madrid.
- DAVIDESCU, D. & Davidescu, V. (1982).- *Evaluation of fertility by plant and soil analysis*, Abacus Press, Anglaterra.
- GENERALITAT DE CATALUNYA (1984).- *El llibre blanc de l'energia a Catalunya*, Vol. I.
- HOUSE OF LORDS SELECT COMMITTEES ON THE ECs (1984).- *Air pollution* (22nd Report; Session 1983-4), HMSO, Londres.
- HOWELLS, G.D. & KALLEND, A.S. (1984).- *Acid Rain*, Chem. Britain, núm. 20, p. 407.
- KORNBERG, H. & al. (1979). *Agriculture and pollution*. 7th Rep., R. Comm. Environm. Pollution, HNSO, Londres.
- LEICHNITZ, K. (1979).- *Handbuch des Prüfröhrchens*, Drägerwerk, Lübeck, RFA.
- LÓPEZ, J.B. (1979).- *El aire impuro del Barcelonés*. Centro Meteorológico del Pirineo Oriental, Barcelona.
- PICKNETT, R.G. (1973).- *Trans. Cave. Res. Group GB*, núm. 15, p. 67. Citat per Rose, L. (1985).- *More on Acid Rain*. Chem. Britain, Vol. 21, núm. 2, p. 146.
- RAZNJEVIC, K. (1970).- *Tablas y diagramas termodinámicos*, Ed. Eyrolles, Madrid.
- SAÑA, J. (1985). *La utilització dels fangs de Depuradores Urbanes com a adobs: caracterització de la seva fracció orgànica*, Tesi doctoral, Universitat de Barcelona.
- STEVENSON, F.J. (1982).- *Humus Chemistry*. Wiley, Chichester, Anglaterra.
- STEWART, W.D.P. & al. (1984).- *The nitrogen-cycle of the United Kingdom*, R. Soc. Chem. Londres.
- TECNICAS REUNIDAS MINER (1981).- *Estudio de la contaminación atmosférica del cinturón industrial de Barcelona*.
- UMWELT-BUNDESAMT (1981).- *Luft-Reinhaltung*, RFA.
- VEREIN CHEMISCHE INDUSTRIE (1984).- *Chemie und Umwelt-Wald*, Frankfurt, RFA.
- VOURINEN, A. & LAHERMO, P. (1984).- *Environmental Factors affecting the acid neutralization capacity of Finnish glacial till deposits*. 3rd. Int. Congr. Anal. Thc. Environ. Chem., Barcelona.
- WATT COMMITTEES, THE (1984).- *Acid Rain* (Rep. Núm. 14), Londres.