

Patrons de transport atmosfèric i tendències en la química de la precipitació del Montseny

Rebeca Izquierdo,¹ Marta Alarcón² i Anna Àvila¹

¹CREAF. Universitat Autònoma de Barcelona

²Departament de Física i Enginyeria Nuclear. Unitat Politècnica de Catalunya

Resum

L'objectiu d'aquest estudi és interpretar els canvis de la química de la pluja dels últims vint-i-cinc anys al Montseny. Els mètodes d'anàlisi estadístic de trajectòries (TSMs) indiquen que en el període 1984-1993 els contaminants antropogènics (SO_4^{2-} , H^+ i NO_3^-) que es dipositaven al Montseny procedien principalment de l'Europa Central i Oriental. La disminució significativa de les concentracions de SO_4^{2-} i H^+ reflecteix la reducció de les emissions de sofre al centre d'Europa. En el període 1998-2009, l'origen de SO_4^{2-} , H^+ i NO_3^- es pot atribuir al trànsit marítim al mar del Nord i als països de l'est d'Europa i el nord d'Àfrica.

Paraules clau

pluja, transport atmosfèric

Resumen

Patrones de transporte atmosférico y tendencias en la química de la lluvia en el Montseny

El objetivo de este estudio es interpretar los cambios en la química de la lluvia de los últimos veinticinco años en el Montseny. Los métodos de análisis estadístico de Trayectorias (TSMs) indican que en el período 1984-1993 los contaminantes antropogénicos (SO_4^{2-} , H^+ y NO_3^-) que se depositaron en el Montseny procedían principalmente de la Europa Central y Oriental. La disminución significativa de las concentraciones de SO_4^{2-} y H^+ refleja la reducción de las emisiones en el centro de Europa. En el período 1998-2009, el origen del SO_4^{2-} , H^+ y NO_3^- se puede atribuir al tráfico marítimo en el mar del Norte y a los países del este de Europa y el norte de África.

Palabras clave

lluvia, transporte atmosférico

Abstract

Chapter Title

Text

Keywords

keywords

1. Introducció

La regió mediterrània està situada a la zona de transició entre el clima àrid del nord d'Àfrica i el clima temperat i plujós del centre d'Europa. Per la seva localització, també es veu afectada per la interacció de processos de latitud mitjana i tropicals, de manera que modificacions relativament petites en la circulació general poden produir canvis substancials en la precipitació i la temperatura de l'àrea mediterrània (GIORGI i LIONELLO, 2008). En aquest context, la dinàmica atmosfèrica a la Mediterrània occidental està fortament condicionada per complexes interaccions dels efectes climàtics i topogràfics, els quals inclouen l'anticicló de les Açores, les baixes tèrmiques continentals sobre la península Ibèrica i el Sàhara, els efectes orogràfics de les zones costaneres al llarg de la conca mediterrània, les marcades variacions estacionals de temperatura, humitat i pluja, i la freqüent arribada d'intrusions de pols africana (MILLÁN *et al.*, 1997; RODRÍGUEZ *et al.*, 2003.). Les projeccions de canvi climàtic pronostiquen modificacions en la circulació del vent i els patrons de precipitació de la regió de la Mediterrània (GIORGI i LIONELLO, 2008), i alguns autors preveuen un augment de l'arribada de masses d'aire africanes (MOULIN *et al.*, 1997).

La investigació sistemàtica sobre les fonts d'emissió de contaminants atmosfèrics i la seva incorporació en l'aigua de pluja és necessària per entendre les conseqüències de la contaminació sobre els ecosistemes (ARSENE *et al.*, 2007). A Europa, la Convenció sobre la Contaminació Atmosfèrica Transfronterera a Llarga Distància (CLRTAP) va posar en marxa diversos protocols per reduir les emissions de sofre i nitrogen a l'atmosfera el 1979. Com a resultat, la deposició de sofre ha disminuït de manera constant a tot Europa en els últims trenta anys (STODDARD *et al.*, 1999; SKJELKVALE *et al.*, 2005). En canvi, l'èxit de les mesures ha estat més limitat per als compostos nitrogenats (GUNDERSEN *et al.*, 2006).

Durant les últimes dècades, els mètodes estadístics d'anàlisi de trajectòries (*Trajectory Statistical Methods*, TSMs) s'han utilitzat per examinar els patrons de transport i els processos dinàmics de les masses d'aire (STOHL, 1996; 1998). L'anàlisi de clústers ha estat àmpliament utilitzat per classificar les retrotrajectòries (DORLING i DAVIES, 1995; JORBA *et al.*, 2004) i identificar els règims meteorològics a escala sinòptica i els patrons de transport a llarga distància que afec-

ten la contaminació de l'aire (CAPE *et al.*, 2000; SALVADOR *et al.*, 2007). L'anàlisi de clústers classifica l'origen de les masses d'aire que arriben a un lloc, però no proporciona informació sobre la localització geogràfica de les regions potencials d'origen (SALVADOR *et al.*, 2010). Això es pot resoldre amb l'ús de TSMs que estimen la distribució espacial de les emissions sobre la base de mesures en un lloc receptor (STOHL, 1996; BEGUM *et al.*, 2005). L'objectiu d'aquest estudi és caracteritzar la climatologia sinòptica i el transport a llarga distància dels contaminants atmosfèrics que arriben al Montseny, per tal d'interpretar la variació de la química de les precipitacions durant els últims vint-i-cinc anys. Amb aquesta finalitat, hem utilitzat retrotrajectòries atmosfèriques, l'anàlisi de clústers de les retrotrajectòries i un model font-receptor comparant un període de mostreig inicial (1984-1993) amb un de més recent (1998-2009).

2. Metodologia

2.1. Lloc d'estudi

L'estació de la Castanya (LC, 41°46'N, 2°21'E, 700 m) es troba enmig d'extensos alzinars (*Quercus ilex* L.) del Parc Natural del Montseny. Des del final de la dècada de 1970, s'han fet estudis biogeoquímics en aquesta estació. El clima al Montseny és mesomediterrani subhúmit, amb alta variabilitat interanual de les precipitacions (rang: 503-1.638 mm/any, mitjana: 840 mm/any durant el període 1983-2009 a LC). Les seques d'estiu són comunes i la neu és esporàdica. La temperatura mitjana de l'aire en superfície va ser de 9 °C durant el període 1983-2000 a LC.

2.2. Mostreig i anàlisi química

La pluja s'ha recollit setmanalment a LC des de l'agost del 1983 fins al juliol del 2010 (no hi ha dades per al període setembre 2000 - març 2002). Per a més detalls del mostreig, vegeu IZQUIERDO *et al.*, (2012) i IZQUIERDO i ÀVILA (2012). Les mostres de pluja es van processar al CREAM d'acord amb protocols prèviament descrits (ÀVILA, 1996; ÀVILA i RODA, 2002). En un lapse màxim de dos dies, es van mesurar la conductivitat, l'alcalinitat i el pH en mostres sense filtrar; a continuació, aquestes mostres es van filtrar (filtres de membrana de 0,45 µm) i es

van emmagatzemar a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuació, es van analitzar els ions principals (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-}) per cromatografia iònica. Els anys 2001, 2004 (per als cations) i 2005 no s'han inclòs en l'estudi per la fragmentació de les dades de mostreig. Les concentracions mitjanes (quan es donen concentracions mitjanes per clúster, grup o any) s'han ponderat per volum de precipitació.

2.3. Anàlisi de clúster

S'ha fet una anàlisi meteorològica diària partint de les retrotrajectòries isosigma de 96 hores a les 12.00 h a una altitud de 1.500 m utilitzant el model de dispersió HYSPLIT (*Hybrid Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) 4.0 de l'Air Resources Laboratory (ARL) (DRAXLER i ROLPH, 2003). Aquesta altitud s'ha considerat representativa del transport atmosfèric a escala sinòptica.

L'anàlisi de clústers agrupa observacions estadísticament agregades en una sèrie de grups, de manera que cada grup sigui tan homogeni com sigui possible pel que fa a les variables d'agrupació (SHARMA, 1996). Per compondre cada grup, també anomenat clúster, HYSPLIT té un mòdul d'agrupament basat en la variació de la variància total espacial (TSV) entre els diferents grups que es compara amb la variació espacial (SPVAR) dins cada component del clúster. Aquest mètode d'agrupació es va aplicar a les trajectòries diàries obtingudes al Montseny per a un període inicial (1984-1993) i per a un altre de més recent (1998-2009).

La nostra base de dades de química de la pluja consisteix en observacions setmanals, però les trajectòries es van obtenir diàriament. Per harmonitzar el procés, es va estimar una concentració química diària per als dies de pluja corregint proporcionalment les concentracions químiques setmanals per la contribució de la pluja del dia en qüestió respecte de la quantitat de pluja setmanal. Els dies de pluja dins cada setmana i la seva quantitat de precipitació es van obtenir dels registres de LC i de les estacions d'AEMET del turó de l'Home i Tagamanent, que són a 7 i 8 km de LC, respectivament. Els episodis de pluja de $< 3\text{ mm}$ no es van incloure, i només els dies amb una quantitat de pluja $> 0,02\text{ mm}$ es van considerar per determinar dies de pluja en una setmana.

2.4. Model font-receptor

El model font-receptor estableix relacions entre un punt receptor i les probables àrees font associant cada valor de concentració química amb la seva retrotrajectòria corresponent. S'han utilitzat retrotrajectòries diàries de 72 hores a les 00.00 h i a les 12.00 h a 1.500 m calculades per als dies de pluja en els dos períodes considerats. Per elaborar els mapes de concentracions de les àrees font, se superposa una quadrícula de 2.601 cel·les de $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ de latitud i longitud sobre la regió d'integració de les trajectòries. El mètode de Seibert (SEIBERT *et al.*, 1994) calcula la concentració mitjana logarítmica per a cada cel·la de la quadrícula a partir del temps de residència de les trajectòries.

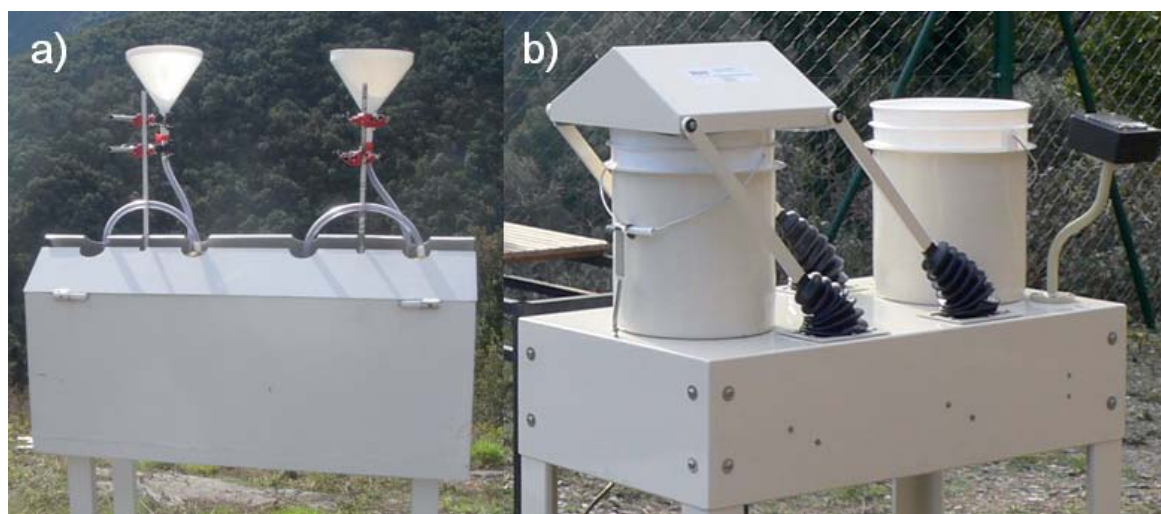


Figura 1. Dos tipus de col·lectors de la pluja utilitzats a l'estació de LC.

tòries en aquestes cel·les utilitzant la fórmula següent:

$$\log C_{ij} = \frac{\sum_l n_{ijl} \log C_l}{\sum_l n_{ijl}}$$

en què C_{ij} és la concentració en la cel·la (i, j) , l és l'índex de la trajectòria, n_{ijl} és el nombre de passos temporals de la trajectòria l en la cel·la (i, j) , i C_l és la concentració mesurada al punt receptor corresponent a la trajectòria l . El mapa reflecteix la contribució de cada cel·la a la concentració química de la pluja mesurada en el lloc receptor.

Per comparar quantitativament els resultats de model font-receptor i les emissions europees, s'han calculat les correlacions de Spearman cel·la per cel·la en una quadrícula de $1^\circ \times 1^\circ$ de resolució de cel·la entre les concentracions dels mapes del model font-receptor pel NO_3^- i SO_4^{2-} i les dades d'emissions de NO_x i SO_2 de l'EMEP.

3. Resultats i discussió

3.1. Patrons de circulació atmosfèrica general

L'anàlisi de clúster va establir vuit grups de trajectòries per als dos períodes d'estudi (figura 2), que representen les vies generals dels fluxos d'aire que arriben a LC. Els règims de transport predominants van ser similars en

ambdós períodes d'estudi: nord (N, clúster 1), nord-oest (NO, clúster 2), oest (O, clústers 3 i 4), sud-oest (SO, clúster 5), sud-est (SE, clúster 6) i recirculació regional (clúster 7). No obstant això, els clústers 8a (moviment ràpid del NO) i 8b (fluxos del NE d'Europa) diferiren entre els dos períodes. Per simplificar els resultats, es van reagrupar els clústers en quatre procedències principals: procedència atlàntica, que inclou els fluxos del NO (clústers 2 i 8a) més els de l'O (clústers 3 i 4); procedència europea, formada per les masses d'aire procedents del N (clúster 1) i NE (clúster 8b); la procedència nord-africana, que agrupa les trajectòries del SO (clúster 5) i SE (clúster 6); i la procedència regional-local, que es correspon amb recirculació regional (clúster 7).

La figura 2 mostra que els fluxos ràpids de l'O van contribuir en un 7% en ambdós períodes, mentre que els fluxos lents de l'O van disminuir del 16% al 7%. D'altra banda, els fluxos ràpids i moderats del NO també van ser similars en els dos períodes d'estudi (17%). Pel que fa a les procedències, l'atlàntica va representar el 39% i el 31% de les dades en el període inicial i recent, respectivament, mentre que el transport nord-africà va augmentar lleugerament, a causa de l'augment dels fluxos de SO (del 9% al 13%). Els fluxos europeus van augmentar del 13% al 18%, fet que es relaciona amb una contribució de l'Europa Central (12% de les dades), que estava absent en el període inicial. Finalment, la recirculació regional va aportar entre un 25% i un 27%.

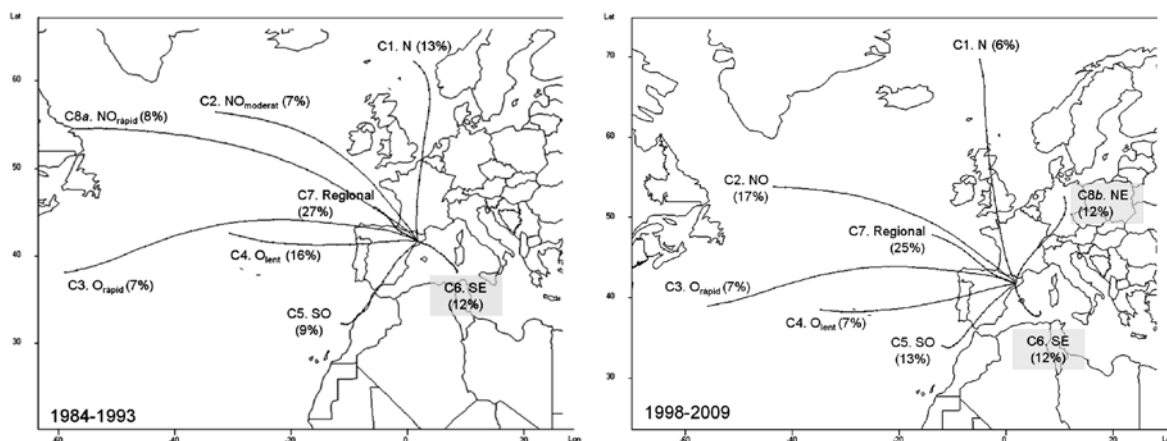


Figura 2. Centroides dels clústers i freqüència de les retrotrajectòries diàries per als dos períodes d'estudi. Retrotrajectòries de 72 h a 1.500 m calculades per a l'estació de la Castanya (Montseny).

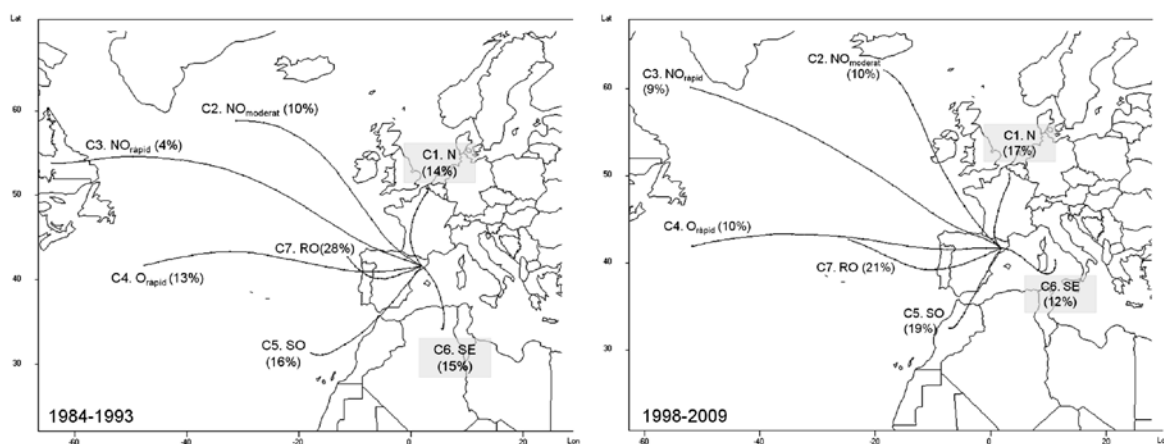


Figura 3. Centroides dels clústers i freqüència de les retrotrajectòries associades a cada clúster dels dies de pluja per als dos períodes d'estudi. Retrotrajectòries de 72 h a 1.500 m calculades per a l'estació de la Castanya (Montseny).

3.2. Vies de transport atmosfèric per als dies de pluja

L'anàlisi de clúster es va aplicar al subconjunt dels dies de pluja, fet que va donar lloc a set grups (figura 3). El règim de transport per als dies de pluja va ser similar en els dos períodes d'estudi: nord (N, clúster 1), nord-oest (NO, clústers 2 i 3), oest (O, clúster 4), sud-oest (SO, clúster 5), sud-est (SE, clúster 6) i recirculació occidental (RO, clúster 7). El transport per recirculació va ser la situació més freqüent, però va disminuir del 27% al 21% entre períodes (figura 3). Els fluxos de l'O ràpid i el SE van disminuir lleugerament entre períodes (del 13% al 10% i del 15% al 12%, respectivament), mentre que els fluxos del N, NO ràpid i SO van augmentar del 14% al 17%, del 4% a 9% i del 16% a 19%, respectivament, i el flux NO moderat es va mantenir constant, al voltant del 10%.

3.3. Relació de la composició química de la pluja i els patrons de transport atmosfèric

En la taula 1 es presenta la composició química de la pluja mitjana de cada clúster en els dos períodes. La quantitat de precipitació (mitjana aritmètica) es va reduir dels 14,8 mm entre el 1984 i el 1993 als 10,0 mm entre el 1998 i el 2009. S'observa una disminució en les concentracions mitjanes del SO_4^{2-} (de 47 a 33 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), H^+ (de 15 a 4,6 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) i Mg^{2+} (de 10 a 8,6 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$); i un increment de les de NO_3^- (de 22 a 31 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), NH_4^+ (de 23 a 29 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) i Ca^{2+} (de 60 a 65 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$),

mentre que Na^+ i Cl^- es van mantenir constants, al voltant de 23 i 29 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$. En el període inicial, els fluxos del N i la RO van presentar l'acidesa (H^+) més alta ($\sim 20 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), i el clúster $\text{NO}_{\text{moderat}}$ la més baixa (9,8 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$). Cal tenir en compte que en el període recent la major concentració mitjana de H^+ (SE, 7,9 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) va ser inferior a la més baixa del període inicial ($\text{NO}_{\text{moderat}}$, 9,7 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), la qual cosa indica la forta disminució de l'acidesa rebuda al Montseny. Els compostos de nitrogen (NH_4^+ i NO_3^-) presenten els valors més elevats en les procedències del nord en ambdós períodes. El sulfat també va mostrar concentracions màximes per als fluxos del nord i en el grup regional en el període inicial, però tots dos es van reduir dràsticament (de 63 a 36 i de 52 a 30 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivament) en el darrer període. Els ions marins (Na^+ , Cl^- , i parcialment Mg^{2+}) presentaren altes concentracions en els fluxos procedents de la Mediterrània i l'oceà Atlàntic.

3.4. Tendències a llarg termini en la composició de la pluja i relació amb el model font-receptor

Entre els anys 1983 i 2009 s'ha detectat al Montseny una disminució significativa de l'acidesa (H^+) i del SO_4^{2-} ($p < 0,0001$) i un augment significatiu de NO_3^- ($p < 0,01$) (taula 2), fet que coincideix amb els resultats obtinguts en la comparació entre períodes. La resta dels ions analitzats no van mostrar tendències temporals significatives.

El model font-receptor indica que, en el període inicial, SO_4^{2-} i H^+ es van originar majoritàriament

Taula 1. Volum de pluja (mitjana aritmètica, en mm) i concentració mitjana ponderada pel volum (en $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$) per a les espècies químiques analitzades i per a cada clúster en ambdós períodes d'estudi (N = nombre de mostres)

Període 1984-1993	Pluja	N cations	N anions	H ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
C1. N	8,9	101	101	20,0	15,4	60,0	10,1	37,8	32,0	63,5	20,8
C2. NO _{moderat}	10,9	46	46	9,7	19,1	46,8	8,5	23,5	21,5	41,6	23,9
C3. NO _{ràpid}	9,0	25	25	13,1	21,5	80,7	11,3	30,7	23,3	53,5	25,9
C4. O _{ràpid}	12,9	78	78	14,9	18,8	49,5	9,2	24,5	20,5	45,9	24,4
C5. SO	16,9	100	100	11,0	29,3	87,3	11,8	18,6	20,8	46,6	36,1
C6. SE	26,2	75	75	12,2	27,4	58,5	10,1	14,7	15,1	36,6	34,3
C7. RO	14,9	143	143	20,4	20,2	46,2	9,9	27,0	25,5	51,8	26,0
Total	14,8	568	568	15,1	23,0	60,2	10,2	23,2	21,9	47,2	29,1
Període 1998-2009											
C1. N	5,9	89	108	2,6	14,3	52,7	6,8	38,5	35,2	36,4	18,4
C2. NO _{moderat}	5,6	55	66	2,4	46,1	119	16,0	34,4	44,2	46,9	54,2
C3. NO _{ràpid}	4,4	43	54	3,7	21,6	55,2	8,7	41,3	42,3	37,5	25,1
C4. O _{ràpid}	9,3	56	61	5,3	28,8	52,8	10,1	21,3	22,2	26,8	35,3
C5. SO	12,9	94	109	3,2	19,0	79,9	8,1	31,2	40,6	37,4	27,5
C6. SE	13,9	72	73	7,9	24,1	53,8	7,1	27,1	20,7	28,6	23,6
C7. RO	12,1	134	144	4,7	19,8	60,6	7,9	27,0	29,1	30,4	25,7
Total	10,0	545	611	4,6	22,9	65,9	8,6	29,0	31,1	33,0	28,3

riament a la zona de l'Europa Central (NE de França, Benelux, l'Alemanya occidental i el mar del Nord) (figura 4). Per a H⁺, també es va identificar una àrea font a l'oest de Polònia, Suïssa i el nord d'Itàlia. Es va trobar una forta correlació entre les emissions europees de SO₂ i de NO_x segons el model EMEP i les concentracions de SO₄²⁻ i NO₃⁻ obtingudes en el model font-receptor aquí aplicat (taula 3), fet que valida els resultats del model font-receptor utilitzat.

La reducció recent de les concentracions de SO₄²⁻ i H⁺ en la precipitació de LC es relaciona amb la dràstica reducció de les àrees font europees. En canvi, l'augment de les concentracions de NO₃⁻ en la precipitació al Montseny es pot associar amb un augment de les àrees font al centre d'Europa, i la seva extensió cap al mar del Nord, el nord de França, l'Alemanya oriental, el sud de Polònia, Àustria i el nord d'Itàlia (figura 4c). Les emissions de sofre a tota l'Europa continental estan disminuint amb èxit, però es-

Taula 2. Test de Mann-Kendall (valor de la Tau i p) aplicat a les tendències temporals de les concentracions mitjanes ponderades anuals (en $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$) de la pluja i la quantitat de precipitació anual (en $\text{L} \cdot \text{m}^{-2}$) en el període 1983-2009 a la Castanya, Montseny

	N	Kendall Tau	p
Pluja	24	-0,87	0,55
H ⁺	24	-0,61	0,00003
Na ⁺	24	0,17	0,25
Ca ²⁺	24	-0,07	0,62
Mg ²⁺	24	0,14	0,92
NH ₄ ⁺	24	-0,02	0,88
NO ₃ ⁻	24	0,38	0,0099
SO ₄ ²⁻	24	-0,58	0,00007
Cl ⁻	24	0,04	0,77

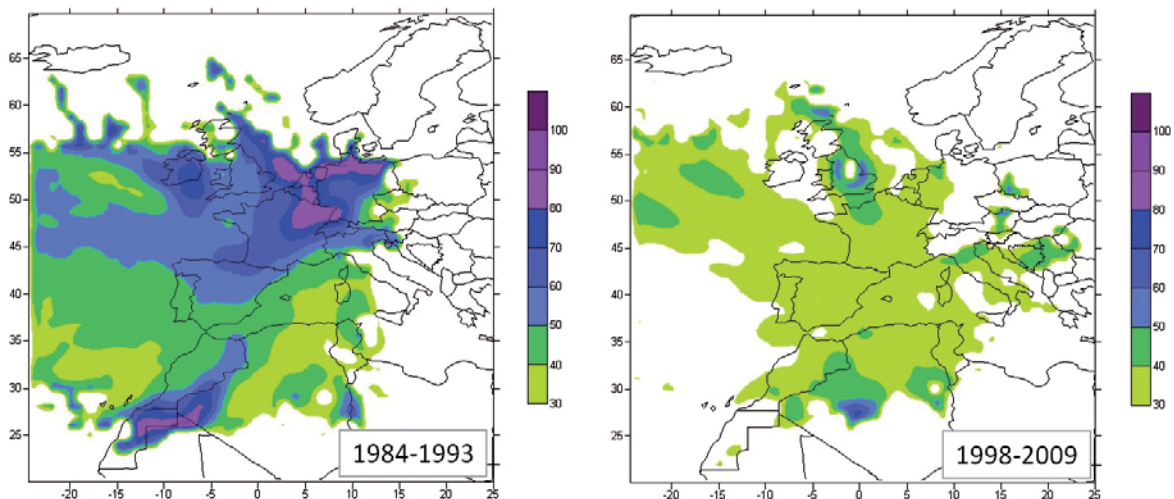
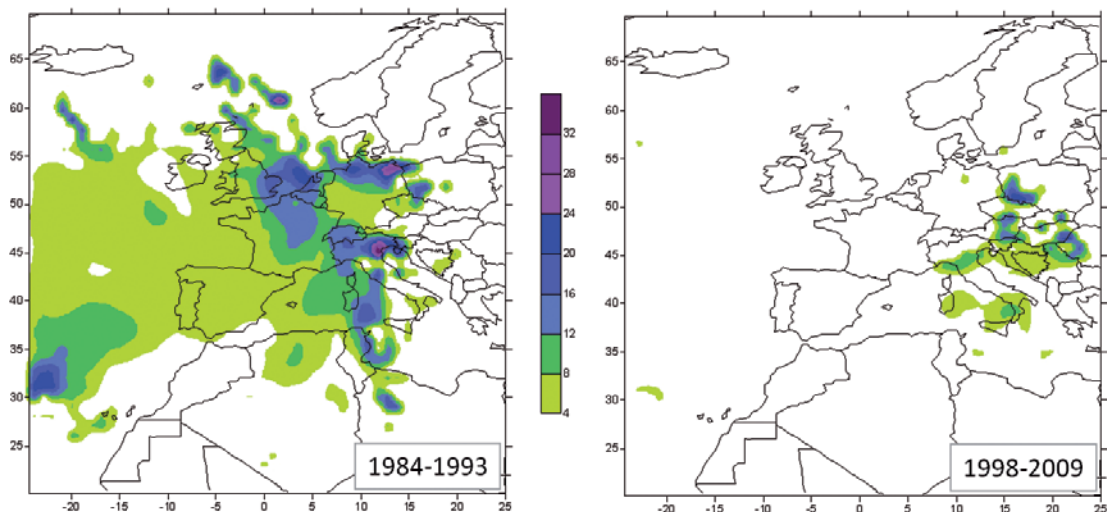
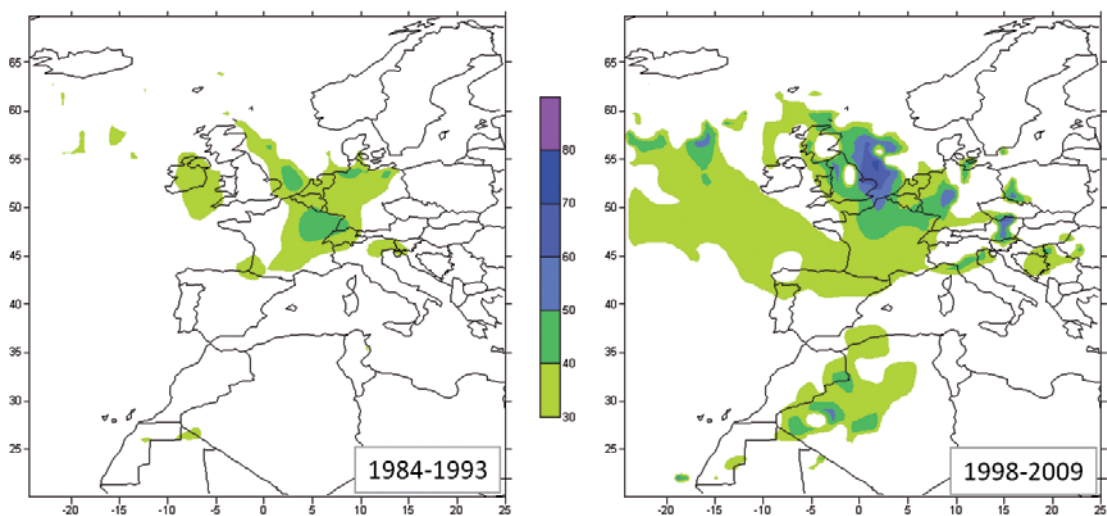
a) Sulfat (SO_4^{2-})b) Íon hidrogeni (H⁺)c) Nitrat (NO_3^-)

Figura 4. Mapes de concentracions del model font-receptor ($\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$).

Taula 3. Coeficients de correlació de Spearman (R) per a les concentracions enfront dels valors d'emissions de l'EMEP (període inicial = 1983-1994; període recent = 1998-2009)

	N	R	p
NO _x ⁻ NO ₃ ⁻ període inicial	976	0,38	< 0,000001
NO _x ⁻ NO ₃ ⁻ període recent	1.042	0,17	< 0,000001
SO ₂ ⁻ SO ₄ ²⁻ període inicial	976	0,26	< 0,000001
SO ₂ ⁻ SO ₄ ²⁻ període recent	1.042	0,09	0,004

tudis recents indiquen la creixent importància de les emissions marítimes (ENDRESEN *et al.*, 2003; COLLINS *et al.*, 2008). La contribució del tràfic marítim comercial s'ha estimat entre el 5% i el 8% de les emissions antropogèniques mundials de SO₂ i entre el 15% i el 30% del total mundial de les emissions de NO_x per combustibles fòssils (EYRING *et al.*, 2005). En el nostre estudi, les altes concentracions de SO₄²⁻ i NO₃⁻ dels clústers NO moderada i l'àrea font modelada sobre el mar del Nord (figura 4a,c) es relacionen amb l'augment de les emissions marítimes de contaminants.

Les trajectòries procedents del nord d'Àfrica estan altament enriquides de NO₃⁻ en el període recent i les concentracions de SO₄²⁻ van ser similars a les dels fluxos d'aire del nord (taula 1); els mapes font receptor van mostrar altes concentracions de SO₄²⁻ al sud del Marroc i l'Algèria central (figura 4a). Estudis recents sobre els aerosols africans indiquen que el SO₄²⁻ a la pols africana es pot atribuir a la dissolució de sulfat de calci d'àrees específiques del nord d'Àfrica, però també s'ha de considerar la influència de les activitats industrials que s'estan desenvolupant en aquesta zona (incloses les refineries de petroli, les indústries de fertilitzants de fosfat i les centrals elèctriques), que tenen una influència en el contingut de NO₃⁻, NH₄⁺ i almenys el 60% del SO₄²⁻ en les partícules < 10µm transportades en la capa d'aire del Sàhara (RODRÍGUEZ *et al.*, 2011).

Conclusions

La composició química de la pluja del Montseny mostra una disminució significativa de SO₄²⁻ i H⁺ i un augment de NO₃⁻. L'anàlisi de clústers i el model font-receptor han indicat que Catalunya està sota la influència de fonts naturals i antropogèniques que aporten contaminants

tant a escala local com de llarga distància. La reducció de les concentracions de SO₄²⁻ i H⁺ a la pluja del Montseny en les dues últimes dècades s'ha relacionat amb una forta reducció de les àrees font al centre d'Europa. Per al NO₃⁻, les zones contributors d'Europa es van expandir cap al mar del Nord, el nord de França, l'Alemanya oriental, el sud de Polònia, Àustria i el nord d'Itàlia. Les emissions dels vaixells i la industrialització creixent a l'est d'Europa i al nord d'Àfrica també expliquen part dels contaminants rebuts al Montseny.

Agraïments

Agraïm la col·laboració científica de Mirna López-Pacheco, el suport del Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya i els projectes EDEN (CGL2009-13188-C03-01), ESTOMA (CGL2009-11205), Consolider-Ingenio MONTES (CSD2008-00040), Consolider-Ingenio GRACCIE (CSD2007-00067) i Subprograma de Personal Técnico de Apoyo (MICINN-PTA 2007).

Bibliografia

ARSENE, Cecilia; OLARIU, Romeu Iulian; MIHALOPOULOS, Nikolaos (2007): «Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006)». *Atmospheric Environment*, núm. 41; p. 9452-9467.

ÁVILA, Anna (1996): «Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in Northeastern Spain for the period 1983-1994». *Atmospheric Environment*, núm. 30; p. 1363-1373.

ÁVILA, Anna; RODÀ, Ferran (2002): «Assessing decadal changes in rainwater alkalinity at a rural Mediterranean site in the Montseny Mountains (NE Spain)». *Atmospheric Environment*, núm. 6; p. 2881-2890.

BEGUM, Bilkis Ara; KIM, Eugene; JEONG, Cheol-Heon; LEE, Doh-Won; HOPKE, Philip K. (2005): «Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode». *Atmospheric Environment*, núm. 39; p. 3719-3724.

CAPE, J. N.; METHVEN, J.; HUDSON, L. E. (2000): «The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland». *Atmospheric Environment*, núm. 34; p. 3.651-3.663.

COLLINS, William; SANDERSON, Michael G.; JOHNSON, Colin E. (2008): «Impact of increasing ship emissions on air quality and deposition over Europe by 2030». *Meteorologische Zeitschrift*, núm. 18; p. 25-39.

DORLING, S. R.; DAVIES, T. D. (1995): «Extending cluster analysis – synoptic meteorology links to characterise chemical climates at six northwest European monitoring stations». *Atmospheric Environment*, núm. 29(2); p. 145-167.

DRAXLER, R. R.; ROLPH, G. D. (2003): «HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>)». *NOAA Air Resources Laboratory*, Silver Spring, MD.

ENDRESEN, Øyvind; SØRGÅRD, Eirik; SUNDET, Jostein K.; DALSRØEN, Stig B.; ISAKSEN, Ivar S. A.; BERGLEN, Tore F.; GRAVIR, Gjermund (2003): «Emissions from international sea transportation and environmental impact». *Journal of Geophysical Research*, núm. 108 (D17); p. 4560.

EMEP (2011): «Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe in 2009» [En línia]. EMEP Status Report 1/11. *Joint MSC-W & CCC & CEIP Report*. <www.emep.int>.

EYRING, V.; KÖHLER, H.W.; AARDENNE, J. van; LAUER, A. (2005): «Emissions from international shipping: 1. The last 50 years». *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, núm. 110 (D17); p. D17305.

GIORGI, Filippo; LIONELLO, Piero (2008): «Climate change projections for the Mediterranean region». *Global and Planetary Change*, núm. 63; p. 90-104.

GUNDERSEN, Per; SCHMIDT, Inger K.; RAULUND-RASMUSSEN, Karsten. (2006): «Leaching of nitrate from temperate forests - Effects of air pollution and forest management». *Environmental Reviews*, núm. 14, (1); p. 1-57.

IZQUIERDO, Rebeca; ÁVILA, Anna; ALARCÓN, Marta (2012): «Trajectory statistical analysis of atmospheric transport patterns and trends in

precipitation chemistry of a rural site in NE Spain in 1984–2009». *Atmospheric Environment*, núm. 61; p. 400-408.

IZQUIERDO, Rebeca; ÁVILA, Anna (2012): «Comparison of collection methods to determine atmospheric deposition in a rural Mediterranean site (NE Spain)». *Journal of Atmospheric Chemistry* [en premsa].

MILLÁN, M.; SALVADOR, R.; MANTILLA, E.; KALLOS, G. (1997): «Photo-oxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: results from European research projects». *Journal of Geophysical Research*, núm. 102; p. 8811-8823.

MOULIN, Cyril; LAMBERT, Claude E.; DULAC, François; DAYAN, Uri (1997): «Control of atmospheric export of dust from North Africa by North Atlantic Oscillation». *Nature*, núm. 387; p. 691-694.

RODRÍGUEZ, Sergio; ALASTUEY, Andrés; ALONSO-PÉREZ, Silvia; QUEROL, Xavier; CUEVAS, Emilio; ABREU-AFONSO, J.; VIANA, M.; PANDOLFI, M.; ROSA, Jesús de la (2011): «Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer». *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, núm. 11; p. 8841-8892.

RODRÍGUEZ, Sergio; QUEROL, Xavier; ALASTUEY, Andrés; MANTILLA, E. (2003): «Events affecting levels and seasonal evolution of airborne particulate matter concentrations in the Western Mediterranean». *Environmental Science and Technology*, núm. 37; p. 216-222.

SALVADOR, Pedro; ARTIÑANO, Begoña; QUEROL, Xavier; ALASTUEY, Andrés; COSTOYA, Miguel (2007): «Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site». *Atmospheric Environment*, núm. 41; p. 838-845.

SALVADOR, Pedro; ARTIÑANO, Begoña; PÍO, Casimiro; AFONSO, Joana; LEGRAND, Michel; PUXBAUM, Hans; HAMMER, Samuel (2010): «Evaluation of aerosol sources at European high altitude background sites with trajectory statistical methods». *Atmospheric Environment*, núm. 44; p. 2316-2329.

SEIBERT, P.; KROMP-KOLB, H.; BALTERPENSCHER, U.; JOST, D. T.; SCHWIKOWSKI, M.; KASPER, A.; PUXBAUM, H. (1994): «Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites». A: BORRELL, P. M. P.; CVITAS, T.; SEILER, W. (ed.): *Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere*. L'Haia: Academic Publishing, p. 689-693.

SHARMA, Subhash (1996): *Applied Multivariate Techniques*. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., p. 493.

SKJELKVALE, B. L.; STODDARD, J. L.; JEFFRIES, D. S.; TØRSETH, K.; HØGÅSEN, T.; BOWMAN, J.; MANNIO, J.; MONTEITH, D. T.; MOSELLO, R.; ROGORA, M.; RZYCHON, D.; VESELY, J.; WIETING, J.; WILANDER, A.; WORSZTYNOWICZ, A. (2005): «Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990-2001». *Environmental Pollution*, núm. 137; p. 165-176.

STODDARD, J. L.; JEFFRIES, D. S.; LÜKEWILLE, A.; CLAIR, T. A.; DILLON, P. J.; DRISCOLL, C. T.; FORSIUS, M.; JOHANNESSEN, M.; KAHL, J. S.; KELLOGG, J. H.; KEMP, A.; MANNIO, J.; MONTEITH, D. T.; MURDOCH, P. S.; PATRICK, S.; REBSDORF, A.; SKJELKVÅLE, B. L.; STANTON, M. P.; TRAAEN, T.; DAM, H. Van;

WEBSTER, K. E.; WIETING, J.; WILANDER, A. (1999): «Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe». *Nature*, núm. 401; p. 575-578.

STOHL, A. (1996): «Trajectory statistics – A new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its applications to the transport of particulate sulphate in Europe». *Atmospheric Environment*, núm. 30; p. 579-587.

STOHL, Andreas (1998): «Computation, accuracy and applications of trajectories - a review and bibliography». *Atmospheric Environment*, núm. 32; p. 947-966.