



TESE DE DOUTORAMENTO  
MODALIDADE DE COMPENDIO DE ARTIGOS

**MODELADO *OFF-LINE* DA  
CALIDADE DO AIRE A ESCALAS  
REGIONAL E CONTINENTAL**

Ángel Rodríguez López

DEPARTAMENTO DE ENXEÑARÍA QUÍMICA  
ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR DE ENXEÑARÍA

SANTIAGO DE COMPOSTELA

NOVEMBRO, 2015



D. ÁNGEL RODRÍGUEZ LÓPEZ, estudante do Programa de Doutoramento en Enxeñaría Química e Ambiental da Universidade de Santiago de Compostela,

**EXPÓN:**

Que presenta esta memoria de investigación titulada *MODELADO OFF-LINE DA CALIDADE DO AIRE A ESCALAS REXIONAL E CONTINENTAL* como Tese de Doutoramento para optar ao grao de Doutor en Enxeñaría Química pola Universidade de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, a 13 de Novembro de 2015.

Asdo.:

Ángel Rodríguez López



Prof. Dr. D. JOSÉ ANTONIO SOUTO GONZÁLEZ,

Prof. Dr. D. JUAN JOSÉ CASARES LONG,

como Directores da tese titulada:

MODELADO *OFF-LINE* DA CALIDADE DO AIRE A ESCALAS REXIONAL  
E CONTINENTAL

Pola presente **DECLARAMOS:**

Que a tese presentada por Don ÁNGEL RODRÍGUEZ LÓPEZ

é idónea para ser presentada, de acordo co artigo 41 do Regulamento de Estudos de Doutoramento, pola modalidade de compendio de ARTIGOS, nos que o doutorando tivo participación no peso da investigación e a súa contribución foi decisiva para levar a cabo este traballo.

E que está en coñecemento dos coautores, tanto doutores como non doutores, participantes nos artigos, que ningún dos traballos reunidos nesta tese serán presentados por ningún deles noutra tese de Doutoramento, o que asino baixo a miña responsabilidade.

Santiago de Compostela, a 13 de Novembro de 2015.

José Antonio Souto González

Juan José Casares Long



*Ás miñas pequenas*

*Alexia, Tam, Marti e Naty*







## Agradecementos

Este é un apartado complexo dada a probabilidade que hai de que alguén poida quedar esquecido, porén gustaríame adicar unhas verbas a toda esa xente que, co seu apoio, fixo que este traballo chegase a bo término. Pido desculpas por adiantado a quen, aínda tendo que estar aquí, non apareza. Reciba tamén o meu agradecemento.

Aos meus directores de tese, *José Antonio Souto* e *Juan Casares*, pola súa paciencia, ánimo e impulso en tantos momentos difíciles. Foron abondos os consellos e aprendizaxes que deles obtiven durante estes anos.

A Santiago Saavedra, compañeiro e amigo, polas discusións e os días e noites compartidos, en Santiago e nuns cantos lugares de Europa.

Ao profesor *Carlos Borrego* e á xente do seu grupo de investigación, en especial a *Xana*, *Joana Ferreira*, *Ana Isabel Miranda*, que tan ben me trataron nas miñas estancias en Aveiro.

A meus pais, *Pepe* e *Esther*, e a miñas irmás, *Natalia* e *Martina*, por estar sempre aí. Non teño palabras suficientes que expresen o que me gustaría dicir.

Aos amigos das comidas, polas agradables partidas de sobremesa. Son moitos pero gustaríame nomear a Jose, Diego, Carlos, Rubén, César, Marcos, Manolo, Iria, Araceli, Alicia...

Aos compañeiros do Grupo de Modelización Ambiental, por facer tan agradable o día a día de traballo.

Non podo acabar sen situar nun lugar destacado a *José Manuel Vellón* e, especialmente, a *David Cartelle*, colegas, socios e amigos, pola confianza depositada en min, no meu traballo, e no bo remate desta Tese.

Este traballo de investigación contou financiamento procedente do Programa de Predoutoramento *María Barbeito*, da Xunta de Galicia.

Anxo



## Listaxe de publicacións

### Artigos principais

- SAAVEDRA, S., **RODRÍGUEZ, A.**, SOUTO, J.A., CASARES, J.J., BERMÚDEZ, J.L., & SOTO, B. 2012. Trends of Rural Tropospheric Ozone at the Northwest of the Iberian Peninsula. *The scientific world journal*, 2012, 15. **Q1**
- BORREGO, C., SOUTO, J.A., MONTEIRO, A., DIOS, M., **RODRÍGUEZ, A.**, FERREIRA, J., SAAVEDRA, S., CASARES, J.J., & MIRANDA, A.I. 2012. The role of trans-boundary air pollution over Galicia and North Portugal area. *Environmental science and pollution research*, 1–13. **Q1**
- FERREIRA, J., **RODRÍGUEZ, A.**, MONTEIRO, A., MIRANDA, A.I., DIOS, M., SOUTO, J.A., YARWOOD, G., NOPMONGCOL, U., & BORREGO, C. 2012. Air quality simulations for North America-MM5–CAMx modelling performance for main gaseous pollutants. *Atmospheric environment*, 53, 212–224. **Q1**

## Outros artigos

- SOUTO, J.A., MORAL, C., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J., HERNÁNDEZ-GARCÉS, A. 2014. Simulation of plume dispersion using different stack configurations and meteorological inputs. *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 55(1), pp. 139-147.
- SOUTO, J.A., SAAVEDRA, S., **RODRIGUEZ, A.**, DIOS, M., LOPEZ, J., HERNANDEZ-GARCÉS, A., MACHO, M.L. 2014. PRESAXIO regional air quality modeling system: validation and applications. *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 55(1), pp. 192-200.
- GONZALEZ, J.A., HERNANDEZ-GARCÉS, A., **RODRIGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J. 2015. A comparison of different WRF-CALMET simulations against surface and PBL rawinsonde data. *Journal of Environment and Pollution*, aceptado 2015.
- SAAVEDRA, S., **RODRÍGUEZ, A.**, TABOADA, J.J., SOUTO, J.A., CASARES, J.J. 2012. Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in Northwestern Iberia. *Science of Total Environment* (aceptado, en publicación).
- MONTEIRO, A., STRUNK, A., CARVALHO, A., TCHEPEL, O., MIRANDA, A.I., BORRIGO, C., SAAVEDRA, S., **RODRIGUEZ, A.**, SOUTO, J.A., CASARES, J.J., ELBERN, H. 2012. Investigating a high ozone episode in a rural mountain site. *Environmental Pollution*, vol. 162, pp. 176-189.
- DÍAZ, D., SOUTO, J.A., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J., GARCÍA-LOUREIRO, A., VARELA, R., RODRÍGUEZ-LEGARRETA, M.J., RODRÍGUEZ-ANEIROS, J. 2012. Optimal design of a controlled power photovoltaic system with energy storage. *International Journal of Systems Control*, vol. 3-2012 (1), pp. 19-25.

---

## Capítulos de libros

HERNÁNDEZ, A., SAAVEDRA, S., **RODRÍGUEZ, A.**, SOUTO, J.A., CASARES, J.J. 2013. Coupling WRF and CALMET models: Validation during primary pollutants glc episodes in an Atlantic coastal region. *Air Pollution Modeling and its Application XXII*, ed. Springer (aceptado, en fase de publicación).

**RODRÍGUEZ, A.**, DIOS, M., SAAVEDRA, S., SOUTO, J.A., CASARES, J.J., CARTELLE, D., VELLÓN, J.M., BORREGO, C., MIRANDA, A.I., FERREIRA, J., MONTEIRO, A., GALLEGO, N., SÁEZ, A., MACHO, M.L. 2013. Evaluating the influence of regional gridded emissions distribution on air quality simulation. *Air Pollution Modeling and its Application XXII*, ed. Springer (aceptado, en fase de publicación).

SAAVEDRA, S., **RODRÍGUEZ, A.**, SOUTO, J.A., CASARES, J.J. 2013. Validation of WRF model during O3 episodes in an Atlantic coastal region. *Air Pollution Modeling and its Application XXII*, ed. Springer (aceptado, en fase de publicación).

BORREGO, C., MONTEIRO, A., CARVALHO, A., TCHEPEL, O., FERREIRA, J., MARTINS, H., RIBEIRO, I., MIRANDA, A.I., SAAVEDRA, S., **RODRÍGUEZ, A.**, SOUTO, J.A. 2012. High ozone levels in a rural mountainous area: where does it come from?. *Air Pollution Modeling and its Application XXI*, cap.28, pp. 161-166, ed. Springer (The Netherlands), ISBN: 978-94-007-1358-1.

**RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., DIOS, M., TORRES, C., SOUTO, J.A., CASARES, J.J., SOTO, B., BERMÚDEZ, J.L. 2010. Modelling the impact of best available techniques for industrial emissions control in air quality. *Air Pollution Modeling and its Application XXI*, cap. 46, pp. 275-278, ed. Springer (The Netherlands), ISBN: 978-94-007-1358-1.

DIOS, M., TORRES, C., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., SOUTO, J.A., CASARES, J.J. 2012. Comparison of EMEP emissions inventory and limited area bottom-up inventory in the simulation of air quality by means of CHIMERE. *Air Pollution Modeling and its Application XXI*, cap. 52, pp. 305-308, ed. Springer (The Netherlands), ISBN: 978-94-007-1358-1.

**RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., SOUTO, J.A., CASARES, J.J. 2012. Simulation of the sensitivity of rural tropospheric ozone levels to BVOCs emissions over a European Atlantic coastal region (Galicia, NW of Spain).

*Air Pollution Modeling and its Application XXI*, cap. 69, pp. 407-410, ed. Springer (The Netherlands), ISBN: 978-94-007-1358-1.

**RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., DIOS, M., TORRES, C., SOUTO, J.A., CASARES, J.J., SOTO, B., BERMÚDEZ, J.L. 2011. Evaluation of regional emission control based in photochemical air quality modelling. *Advanced Air Pollution*, cap. 15, pp. 261-276, ed. Intech (Croatia), ISBN: 978-953-307-511-2.

## Comunicacións a congresos

SOUTO, J.A., HERNÁNDEZ-GARCÉS, A., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J., TURTO, L., FONSECA, Y., ÁLVAREZ, L. 2014. Coupling WRF and CALMET models: evaluation during 15-day case study in a Caribbean bay, Cuba. *Proceedings of the 16th International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes*, Varna, Bulgaria.

SOUTO, J.A., HERNÁNDEZ-GARCÉS, A., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J. 2014. A comparison of different WRF-CALMET simulations against surface and PBL rawinsonde data. *Proceedings of the 16th International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes*, Varna, Bulgaria.

SOUTO, J.A., MORAL, C., HERNÁNDEZ-GARCÉS, A., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J. 2013. Stack configuration and meteorological influences on the simulation of a large power plant plume. *Proceedings of the 15th International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes*, Madrid, Spain.

SAAVEDRA, S., **RODRÍGUEZ, A.**, HERNÁNDEZ, A., DIOS, M., SOUTO, J.A., CASARES, J.J. 2012. Validation of WRF model during both primary and secondary pollutants episodes over an Atlantic coastal region. *In 8th international conference on Air Quality–Science and Application*, Athens, Greece (pp. 19-23).

DÍAZ, D., SOUTO, J.A., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J. 2012. An ensemble-in-time forecast of solar irradiance, *X International Conference on Renewable Energy and Power Quality (ICREPQ'12)*, Santiago de Compostela, Spain, March 28-30, 2012

---

**RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., SOUTO, J.A., CASARES, J.J., GARCIA-LOUREIRO, A., VARELA, R., LEGARRETA, M.J., RODRÍGUEZ-ANEIROS, J. 2011. Predictive control system for modulated supply of PV energy, *4th International Scientific Conference on Physics and Control (Physcon)*, León, Spain, September 5-8, 2011

SOUTO, J.A., **RODRÍGUEZ, A.**, SAAVEDRA, S., CASARES, J.J., MARTÍNEZ, M., GARCIA-LOUREIRO, A., VARELA, R., LEGARRETA, M.J., RODRÍGUEZ-ANEIROS, J. 2011. A predictive control system for sustainable supply of renewable energies applied to PV installations, *5th International Congress on Energy and Environment Engineering and Management*, Mérida, Spain, May 25-27, 2011







## Índice xeral

<b>Resumo</b>	<b>1</b>
<b>Summary</b>	<b>7</b>
<b>Obxectivo</b>	<b>13</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>15</b>
1.1 Contaminación atmosférica . . . . .	17
1.1.1 Reactividade fotoquímica na atmosfera . . . . .	19
1.1.1.a Compostos do xofre . . . . .	19
1.1.1.b Compostos do nitróxeno . . . . .	22
1.1.1.c Compostos do carbono . . . . .	25
1.1.1.d Partículas . . . . .	27
1.1.2 Efectos da contaminación fotoquímica: o <i>smog</i> fotoquímico . . . . .	30

1.2	Historia do modelado numérico da atmosfera . . . . .	32
1.2.1	Modelado numérico meteorolóxico . . . . .	32
1.2.2	Modelado numérico da contaminación atmosférica . . . . .	38
1.3	Aplicación dos modelos fotoquímicos . . . . .	43
<b>2</b>	<b>Tendencias de ozono troposférico en Galicia</b>	<b>45</b>
	SAAVEDRA, S., RODRÍGUEZ, A., SOUTO, J.A., CASARES, J.J., BERMÚDEZ, J.L., & SOTO, B. 2012. Trends of Rural Tropospheric Ozone at the Northwest of the Iberian Peninsula. <i>The scientific world journal</i> , 2012, 15. . . . .	45
<b>3</b>	<b>Sistema <i>off-line</i> de modelado atmosférico</b>	<b>55</b>
3.1	Metodoloxía xeral . . . . .	56
3.1.1	Definición do dominio . . . . .	57
3.1.2	Datos de entrada . . . . .	59
3.1.3	Acoplado e intercambio de información . . . . .	60
3.1.4	Interfaces de adaptación . . . . .	62
3.1.5	Análise e interpretación de resultados . . . . .	64
	3.1.5.a    Análise estatística . . . . .	64
	3.1.5.b    Representación visual . . . . .	65
3.2	Modelización meteorolóxica . . . . .	68
3.2.1	Obtención dos datos de entrada . . . . .	68
	3.2.1.a    Condicións iniciais e de contorno . . . . .	68
	3.2.1.b    Datos do terreo . . . . .	69
3.2.2	Pre-procesado dos datos de entrada . . . . .	70

---

3.2.3	Execución do modelo meteorolóxico . . . . .	71
3.2.4	Validación do modelo meteorolóxico . . . . .	72
3.3	Emissions atmosfericas . . . . .	73
3.3.1	Emisións antropoxénicas . . . . .	73
3.3.1.a	Inventarios de emisións . . . . .	73
3.3.1.b	Inventario EMEP . . . . .	76
3.3.1.c	Inventario REGADE . . . . .	77
3.3.2	Emisións bioxénicas . . . . .	80
3.3.2.a	<i>Model of Emission of Gases and Aerosol from Nature (MEGAN)</i> . . . . .	83
3.3.2.b	Datos de entrada . . . . .	83
3.4	Modelización da calidade do aire . . . . .	85
3.4.1	Obtención dos datos de entrada . . . . .	85
3.4.1.a	Condições iniciais e de contorno . . . . .	86
3.4.2	Selección do mecanismo químico . . . . .	87
3.4.3	Pre-procesado dos datos de entrada . . . . .	91
3.4.3.a	Pre-procesado das emisións antropoxénicas . . . . .	92
3.4.4	Execución do modelo fotoquímico . . . . .	93
3.4.5	Validación do modelo fotoquímico . . . . .	95
3.5	Entorno de execución . . . . .	96
3.5.1	Entorno hardware . . . . .	97
3.5.2	Entorno software . . . . .	98
3.5.2.a	Sistema operativo . . . . .	98

3.5.2.b	Compiladores . . . . .	99
3.5.2.c	Análise estatística e visualización . . . . .	99
3.5.2.d	Sistemas de información xeográfica . . . . .	99
3.5.2.e	Outro software . . . . .	100
<b>4</b>	<b>Aplicación do sistema de modelado atmosférico</b>	<b>101</b>
	BORREGO, C., SOUTO, J.A., MONTEIRO, A., DIOS, M., RODRÍGUEZ, A., FERREIRA, J., SAAVEDRA, S., CASARES, J.J., & MIRANDA, A.I. 2012. The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area. <i>Environmental science and pollution research</i> , 1–13. . . . .	101
<b>5</b>	<b>O experimento AQMEII</b>	<b>105</b>
	FERREIRA, J., RODRÍGUEZ, A., MONTEIRO, A., MIRANDA, A.I., DIOS, M., SOUTO, J.A., YARWOOD, G., NOPMONGCOL, U., & BORREGO, C. 2012. Air quality simulations for North America-MM5–CAMx modelling performance for main gaseous pollutants. <i>Atmospheric environment</i> , 53, 212–224. . . . .	105
	<b>Conclusións</b>	<b>113</b>
	<b>Conclusions</b>	<b>119</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>121</b>

---

## **Anexos**

- A** *Trends of rural tropospheric ozone at the northwest of Iberian Peninsula* 147
- B** *The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area* 165
- C** *Air quality simulations for North America - MM5-CAMx modelling performance for main gaseous pollutants* 181





## Resumo

A contaminación atmosférica, en tódalas súas dimensións, é un dos principais problemas a afrontar na actualidade, en especial en zonas de alta densidade de poboación. O alto número de substancias implicadas e o dinamismo do sistema atmosférico fan que do estudio dos episodios de contaminación unha tarefa de gran complexidade. Máis aló, a atmosfera é un medio propicio para o desenvolvemento de reaccións químicas que poden xerar novos contaminantes a partir dos xa emitidos. Un dos procesos máis representativos é o que da lugar á aparición de ozono troposférico, unha substancia altamente oxidante con gran capacidade para afectar a persoas, animais, plantas e obxectos. Ademais, no medio propicio para a súa formación adoita haber unha mistura de substancias nocivas denominada *smog fotoquímico*.

O interese en coñecer as causas destes episodios de alta concentración de contaminante, que axude a predicir ocorrencias futuras, levou ao estudo e desenvolvemento dos modelos atmosféricos. Neste senso, os primeiros traballos enfocáronse na predición meteorolóxica, modelando os procesos físicos que se producen na atmosfera para obter así un coñecemento exhaustivo da formación e evolución dos fenómenos meteorolóxicos. Aínda que o desenvolvemento destes modelos non estivo carente de dificultades, na ac-

tualidade son coñecidos os límites do seu funcionamento, o que achanza o camiño da investigación na busca de melloras.

En paralelo ao desenvolvemento dos modelos meteorolóxicos, aínda que un tempo despois, comezou o dos modelos de contaminación atmosférica. Nun principio, a investigación orientouse cara os modelos de dispersión, denominados *gaussianos* xa que utilizan a distribución normal de Gauss para modelar o comportamento das masas de aire cargado con contaminantes, utilizando como parámetros principais a velocidade do vento e a estabilidade atmosférica. Máis este tipo de aproximación non é válida para a inclusión de mecanismos químicos complexos, aínda que si permiten ter en conta algunha reacción de tipo básico, como as de descomposición. Vistas as limitacións, pronto se empezan a desenvolver modelos aos que poder incorporan mecanismos químicos que traten con un maior número de compostos e reaccións. Mais estes novos modelos precisan utilizar gran cantidade de datos meteorolóxicos para levar a cabo as súas simulacións, información que pode ser proporcionada polos modelos meteorolóxicos. Ademais, ao non centrar os seus estudos en tan só un foco, a complexidade das emisións que deben ser tratadas tamén se incrementa, polo que se fai preciso recoller esta información de xeito estruturado en forma de *inventarios de emisións*.

A detección de episodios de alta concentración de ozono na rexión NO da Península Ibérica, que nun principio non conta cunha climatoloxía propicia a súa aparición, fai ver que a rexión non é allea ao problema da contaminación atmosférica e, polo número de episodios ocorridos, indica que este tipo de situacións non son tan extraordinarias senón que, máis ben, son de ocorrencia común. É ben sabido que os episodios de alta contaminación non sempre son producidos polas cargas locais á atmosfera, polo que se leva a cabo un estudo completo que analice de xeito sistemático, usando medidas obtidas por estacións, as posibles causas das súas ocorrencias. A limitación no número de estacións dispoñibles fai que as conclusións que poidan deri-



vase deste estudio deban ser corroboradas co uso dun sistema de modelado da atmosfera. Para iso, instálase e ponse en funcionamento un sistema de modelado de meteoroloxía e calidade do aire que permita afondar no estudo destes episodios, así como predicir a ocorrencia de novos casos.

Como tarefa preliminar á aplicación do sistema de modelado, hai que determinar cal é o estado da atmosfera no punto de partida do estudio, buscando tendencias de concentración de ozono na rexión, poñéndoas en contexto do que ocorre a escala global. Este estudo da lugar a un artigo publicado co título: *Trends of rural tropospheric ozone at the northwest of Iberian Peninsula*, que forma parte desta memoria de investigación. Segundo este traballo, o comportamento do ozono troposférico no NO peninsular non é moi diferente ao observado noutras rexións de Europa, e abre a posibilidade de que as condicións meteorolóxicas dominantes favorezan o transporte de contaminantes de rexións afastadas, conclusión que se tentará comprobar facendo uso do modelado atmosférico.

A instalación dun sistema de modelado atmosférico proporciona unha ferramenta eficaz para afondar nas causas da ocorrencia dos episodios de alta concentración de ozono, para así poder identificar as posibles fontes do problema e servindo como soporte para a toma de decisións, á hora de tomar medidas orientadas a asegurar a protección da saúde das persoas. Este sistema de modelado ten como compoñentes principais dous modelos: meteorolóxico e fotoquímico de calidade do aire. A tipoloxía de modelado que mellor se adapta ás características destes estudos é a Euleriana.

Tanto no caso do modelo meteorolóxico como no fotoquímico, a posibilidade de obtención de resultados de calidade pasa por proporcionarlles datos de entrada representativos do estado e evolución do dominio de estudo. A variedade de información requirida, así como o amplo número de fontes de datos desde onde obtela, fai da instalación do sistema de modelado un proceso non exento de complexidade, que require o uso dun número relativamente

alto de ferramentas intermedias que deben ser instaladas ao lado dos compoñentes principais. Estas aplicacións auxiliares, denominadas *interfaces de adaptado* teñen como tarefa transformar a información, tanto no plano físico coma no lóxico, de xeito que poida fluír duns modelos a outros. Mais esta complexidade engadida tradúcese nunha mellora da flexibilidade, xa que este xeito de comunicación entre modelos, denominado *off-line*, permite engadir, intercambiar ou actualizar modelos de forma transparente ao resto dos compoñentes do sistema. Por outra banda, aplicar esta metodoloxía da acceso inmediato á información intermedia, aínda co custo de incrementar considerablemente o espazo de almacenamento.

De entre estas ferramentas auxiliares que deben ser utilizadas, hai que adicar especial atención as interfaces de tratamento dos datos de emisións. O xeito en que esta información adoita ser almacenada nos inventarios é moi diferente ó requirido, como entrada, polos modelos fotoquímicos. A interface de preprocesado de emisións debe levar a cabo tarefas distribución temporal, espacial, sectorial e especiación química dos contaminantes, tanto os producidos de actividades antropoxénicas como aqueles procedentes de procesos biolóxicos, antes de poder seren lidas polo modelo.

Os resultados numéricos proporcionados polos modelos son inintelixibles do xeito en que se xeran. Hai que dotar ao sistema de modelado dun novo conxunto de ferramentas para facer o tratamento final dos datos que permita representar e resumir a inxente cantidade de información coa que se conta ao final dunha simulación. Este é o obxectivo das librerías de representación gráfica de mapas e *software* de tratamento de información xeográfica (SIX). Tamén é de utilidade contar con paquetes estatísticos que proporcionan resumos numéricos representativos como medida da fiabilidade dos modelos na simulación de fenómenos reais.

Co uso deste sistema de modelado e a súa metodoloxía de aplicación é posible afondar no estudio dos episodios alta contaminación atmosférica que se

producen na rexión NO da Península Ibérica. Durante o verán do ano 2007 foron detectados, simultaneamente en Galicia e Portugal, varios episodios de alta concentracións de ozono. Unha análise preliminar dos datos recollidos por estacións de medida, amosa que pode tratarse dun evento de transporte de contaminantes a longa distancia. Corroborar esta hipótese require a aplicación do sistema de modelado desenvolvido, o que permitirá determinar o comportamento das masas de aire, tanto en superficie como en altura, en todo o dominio. Os resultados deste estudo publícanse no artigo que leva por título *The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area* que se achega como parte desta memoria de investigación.

Esta metodoloxía de traballo non só é aplicable a escala rexional, senón que, de xeito análogo, pode ser seguida para realizar estudos colaborativos a maior escala. No marco da *Air Quality Model Evaluation International Initiative* (AQMEII), nacida co obxectivo de levar a cabo unha intercomparación de sistemas de modelado aplicados por diferentes usuarios, elaborouse un estudo que cobre todo o período anual de 2006 sobre o dominio de Norteamérica, en colaboración co *Grupo de Emissões Modelação e Alterações Climáticas* (GEMAC). Os resultados requiridos para facer a intercomparación son tan só un subconxunto dos obtidos na simulación, polo que, ademais de facer o traslado da información necesaria para o experimento AQMEII, afondouse no estudo de outros contaminantes. Os resultados dan lugar a unha publicación que leva por título *Air quality simulations for North America - MM5-CAMx modelling performance for main gaseous pollutants* que se achega como parte desta memoria de investigación.



## Summary

Air pollution, in all its dimensions, is one of the main current problems to be considered, particularly over high populated areas. The large number of species involved and the atmospheric system dynamic convert the study of air pollution episodes a very complex task. In addition, atmosphere is an appropriate environment to the development of chemical reactions that produce new pollutants from the emitted species. One of these most usual processes is the tropospheric ozone production, a highly oxidant specie that affect people, animals, plants and materials. Also, in the appropriate conditions to produce it there is also a mixture of harmful species, namely photochemical smog.

The interest to understand the origin of those high pollutants concentrations episodes, in order to help future appearances, drives to the study and development of atmospheric models. In this line, the first works were focused to the meteorological forecast, modelling the physical processes in the atmosphere in order to achieve a comprehensive knowledge of the meteorological phenomena formation and evolution. Although the development of these models was difficult, nowadays their limits are well known, opening the research way to their improvement.

Parallel to the development of the meteorological models, but a bit later, started the development of air quality models. Initially, this research was focused to the dispersion models, namely Gaussian models, as they use the Gauss normal distribution to model the behaviour of air masses with pollutants, with wind speed and atmospheric stability as the main input parameters. But, this approach is not valid when complex chemical mechanisms are included, although some basic reactions can be considered, as decay reactions. Considering these limitations, models that allow including chemical mechanisms with more species and reactions started to be developed. However, these new models require a large number of meteorological data to run a simulation, and this information that can be provided by the meteorological models. Also, as new studies are extended to multisource problems, the complexity of the emissions to be considered is increased, so this information must be recovered in a structured way as emissions inventories.

The observation of high ozone concentration episodes over the NW region of the Iberian Peninsula, with a climate not appropriate to their formation, shows this region is also affected by air pollution problems and, because of the number of episodes, these situations are not extraordinary and, actually, they are quite common. It is well known that air pollution episodes are not only produced by local emissions to the atmosphere, so a systematic study about the possible origin of those episodes, based in air quality sites measurements, is done. The limited number of the available sites requires that any conclusion derived from this study must be confirmed with the application of an atmospheric modelling system. Therefore, a meteorological and air quality modelling system is installed and operated, also to forecast new appearances of episodes.

As a preliminary task to the application of this modelling system, the atmospheric state at the beginning of the study period is considered, searching ozone concentration trends over the study region, in a global scale

framework. This study was published in a paper entitled: Trends of rural tropospheric ozone at the Northwest of Iberian Peninsula, as part of this research work. Following this work, the behaviour of tropospheric ozone over the NW of peninsula is not too much different to the observed in other European regions, and opens the possibility of pollutants transport from further regions due to the typical meteorological conditions, a conclusion that will be confirmed using the atmospheric modelling.

The installation of an atmospheric modelling system provides feasible tool to investigate the origin of high level ozone concentration episodes, in order to identify the possible sources of this problem and providing support to the decisions considered in human health protection. This modelling system includes two models as its main components: a meteorological model and an air quality model. Considering the characteristics of these studies, the best modelling approach is the Eulerian one.

Both in meteorological and photochemical models, the ability to get high quality results depend on providing a representative input dataset of the initial state and evolution over the study domain. The large variety of required information, and the wide number of data sources that can provide it, make this system installation a complex task, with a quite large number of auxiliary tools that must be installed side-by-side to the main system components. These auxiliary tools, namely adaptation interfaces, are focused in the datasets transformation, both in physical and logical ways, to transfer data between the models. This additional complexity provides more flexibility to the modelling system, as this kind of communication between models, namely off-line, allows adding, exchanging and updating new models in a transparent way for the rest of system components. On the other hand, this methodology provides direct access to the intermediate information, although it increases the storage size required.

Between these auxiliary tools to be applied, a special attention must be focused in the emissions interfaces. The way to storage this information in the emissions inventories is very information to the required way, as input data, by the photochemical models. An emissions preprocessor interface makes tasks about temporal, spatial, sectorial and chemical distribution of pollutants, both anthropogenic and biogenic, before they are input to the model.

The numerical results obtained by the models are meaningless in the way produced. A new tools set is required in the modelling system to the final processing of this dataset, in order to represent and summarize the large quantity of information produced at the end of a simulation. This is the goal of the libraries about graphical maps representation and geographical information system software (GIS). Also, it is very useful the application of statistical packages to provide representative numerical summaries, as a measurement of the models precision respect to the observed data.

With the use of this modelling system and its application methodology it is possible to study the high air pollution episodes observed at the NW of the Iberian Peninsula. During summer of 2007 were observed, over Galicia and Portugal at the same time, several episodes with high ozone concentrations. A preliminary analysis of the observed data from the air quality sites shows possible long distance transport phenomena. The confirmation of this assumption take advantage of the developed modelling system application, allowing to calculate the air masses behaviour, both surface and aloft, over the whole domain. The results of this study were published in a paper entitle: The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area, that is included as part of this research work.

This work methodology is not only applied at regional scale, as in a similar way it can be followed to develop collaborative studies at larger scale. In the framework of the Air Quality Model Evaluation International Initiative (AQMEII), born to develop an intercomparison of modelling systems applied



by different users, a study over North American along the whole 2006 year was done, in collaboration to the Grupo de Emissões Modelação e Alterações Climáticas (GEMAC). The results required to develop this intercomparison are only a subset of the results obtained from the simulation, therefore, in addition to provide the required information to the AQMEII experiment, the study of other pollutants was also considered. This study produced a paper entitled Air quality simulations for North America – MM5-CAMx modelling performance for main gaseous pollutants, that is included as part of this research work.





## Obxectivos

A motivación deste traballo de investigación comeza parte da ocorrencia de períodos de alta concentración de ozono detectados na zona noroeste da Península Ibérica, sobre a rexión galega. A busca dunha explicación das condicións en que aparecen estes episodios, e o interese en poder predicir a ocorrencia doutros similares, son o xerme do traballo aquí presentado. Para iso botarase man de tódalas ferramentas dispoñibles que permitan a consecución deste fin.

O modelado matemático da atmosfera é un conxunto de técnicas utilizadas para simular e coñecer o comportamento da atmosfera e explicar e predicir os fenómenos que nela se producen. O seu uso e aceptación atópanse moi estendido na actualidade, tanto entre a comunidade científica como na sociedade en xeral. Exemplos da súa aplicación son as predicións meteorolóxica e de calidade do aire que levan a cabo as axencias internacionais.

Son obxectivos desta tese:

- Estudiar e comprender o estado da atmosfera anterior á identificación dos devanditos episodios, o que permitirá definir que casos son representativos para un estudio máis en profundidade.

- Identificar episodios característicos de alta concentración de contaminación e analizar a súas posibles causas por medio da análise de medidas de estacións.
- Posta en marcha dun sistema de modelado atmosférico aplicable tanto en contornas operacionais como en avaliacións episódicas, que permita levar a cabo estudos en detalle daquelas situacións consideradas de interese.
- Construción dun sistema de cálculo intensivo capaz de dar resposta ás necesidades e requirimentos de execución do sistema de modelado, tanto desde o punto de vista da capacidade de cálculo como de almacenado de información, buscando optimizar a relación prezo-prestacións.
- Avaliación e validación do sistema de modelado atmosférico.
- Aplicación do sistema de modelado a un caso de estudio.
- Validación da metodoloxía proposta mediante a participación en iniciativas internacionais.

Á finalización do traballo contarase cun sistema o suficientemente flexible, de xeito que permita manter en funcionamento tanto unha predición operativa diaria, como a execución dos modelos con datos de diagnóstico, orientada a tarefas de análise de episodios xa acontecidos, ou como soporte para a toma de decisións regulamentarias no que respecta á calidade do aire: localización de novas estacións, estudos ambientais sobre emisións gasosas de instalacións industriais, ben sexan de nova implantación ou existentes.

## Introdución

A atmosfera é unha capa principalmente gasosa que rodea a Terra. Cunha espesura media duns 90 *km*, está formada por un diverso grupo de compostos en moi diferentes proporcións. É un medio material extremadamente activo, tanto física como quimicamente, onde as substancias constituíntes poden atoparse, ademais do estado gasoso maioritario, en forma líquida ou sólida, con distribucións de tamaños moi variables. Toda esta actividade mantén un equilibrio dinámico capaz de compensar e diluír as perturbacións que actividades externas aos procesos atmosféricos xeran, mais esta capacidade de amortecemento non é ilimitada. Hai situacións nas que a atmosfera non é capaz de asimilar os axentes que tanto actividades bioxénicas como antropoxénicas aportan ao medio, producíndose desequilibrios que poden afectar negativamente ao entorno. Estas situacións denomínanse *episodios de contaminación atmosférica*.

Na primeira parte desta introdución, preséntase o problema da contaminación atmosférica, describindo as principais substancias implicadas e a súa reactividade máis característica.

Os episodios de contaminación atmosférica adoitan ser detectados, en primeira instancia, polos seus efectos á contorna, ben sexa ás persoas, animais,

plantas ou obxectos; e confirmados con posterioridade pola análise de medidas, tomadas de xeito regular na rexión afectada, ou en campañas desenvolvidas especificamente.

Mais as medidas puntuais localizadas, se ben son capaces de confirmar a ocorrencia dos episodios de contaminación, non ofrecen información abonda sobre as súas causas. A cantidade de medicións simultáneas, en diferentes localizacións e mantidas no tempo, que son precisas para poder dar explicación a cada episodio fai que deban desenvolverse alternativas menos custosas para abordar este problema. Todo isto, unido ao interese en atopar patróns comúns, baseados en leis físicas e químicas, que poidan abordar episodios de diferente natureza, acaba no desenvolvemento de modelos matemáticos de modelado da atmosfera, que non só son capaces de dar respostas sobre episodios acontecidos, senón que tamén permiten levar a cabo predicións ou establecer escenarios ficticios que axuden a entender o comportamento da atmosfera.

O modelado atmosférico é relativamente recente, contando con algo máis dun século de bagaxe, máis o seu impulso definitivo produciuse mediado o século XX, da man de dous dos logros científicos máis característicos dese século. Por un lado, os avances no coñecemento da resolución numérica de ecuacións diferenciais permiten definir os límites de aplicabilidade dos modelos, así como as incertezas inherentes da súa natureza matemática; por outro, a informática fai posible resolver as complexas ecuacións cunha precisión e nuns tempos non abordables de xeito manual.

Na segunda parte da introdución abórdase brevemente o proceso de desenvolvemento dos principais constituíntes dun sistema de modelado atmosférico: o modelo meteorolóxico e o modelo de calidade do aire. Finalmente, nun terceiro apartado, resúmese a aplicabilidade actual dos sistemas de modelado atmosférico, presentando as situacións nas que a súa utilidade queda xustificada.

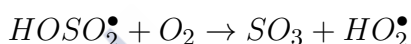
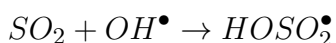
Na actualidade, o desenvolvemento dos modelos non está detido e o seu uso é xeneralizado en diversos campos. Existe unha ampla diversidade de modelos adaptados a diferentes necesidades e condicións de uso, e.g. escalas ou capacidades computacionais; cuxa abordaxe queda fóra do alcance desta memoria, que se centra especificamente no modelado meteorolóxico e fotoquímico a escala rexional.

## 1.1 Contaminación atmosférica

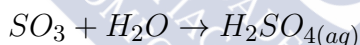
O problema da contaminación atmosférica é ben coñecido xa desde a Idade Media, aparecendo asociado principalmente ás aglomeracións urbanas da época, sendo especialmente coñecidos os eventos sucedidos en Londres no século XIII. Pero foi no século XVIII, coa Revolución Industrial, cando a contaminación atmosférica se converteu nun problema medio ambiental. A aparición de grandes complexos industriais e o consumo de inmensas cantidades de carbón mineral e outros combustibles fósiles, ocasionaron a liberación dun grande volume de substancias contaminantes ao ambiente en intervalos de tempo moito menores dos asumibles pola dinámica atmosférica. Foi neste eido no que se comezaron a desenvolver os primeiros intentos de caracterización da contaminación atmosférica, co obxectivo de coñecer como as emisións fabrís afectaban ás súas áreas próximas, mais este alcance inicial pronto foi ampliado. O dinamismo da atmosfera permite e favorece non só o desprazamento dos contaminantes a longas distancias, senón que pode facer que produtos inocuos na súa orixe dean lugar a perigosos contaminantes, ao introducirse nalgún dos numerosos procesos químicos que nela poden desenvolverse.

Aparte das sustancias quimicamente activas, é dicir, as capaces de iniciar reaccións de termodinámica e cinética favorables, existen basicamente tres tipos de reaccións que poden ter lugar na atmosfera:

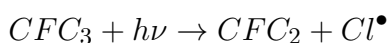
- Reaccións de oxidación. Dado o seu alto contido de osíxeno, a atmosfera presenta un carácter altamente oxidante, se ben, por motivos cinéticos, as reaccións de oxidación adoitan precisar da presenza dalgunha outra substancia, principalmente radicais, que aporten a enerxía suficiente para a súa iniciación (Ehhalt (1994)). Un dos radicais de presenza habitual é o hidroxilo  $OH^\bullet$ , que acelera, por exemplo, a oxidación do  $SO_2$ :



- Xeración de partículas e aerosois. As condicións de humidade e a presenza de partículas sólidas en suspensión na atmosfera propician o desenvolvemento de reaccións que dan lugar a produtos condensados. Estes, á súa vez, poden servir de catalizadores a outras reaccións. A formación de  $H_2SO_4$  ten unha cinética moi lenta se ambos os dous reactivos se atopan en fase gas, sendo moi rápida ao diluírse o  $SO_3$  en pequenas gotas de auga:



- Reaccións fotoquímicas. A radiación de máis alta enerxía procedente do sol pode provocar a disociación de moléculas moi estables, liberando como produtos radicais altamente reactivos. Exemplo deste tipo de reactividade é a fotodisociación dos clorofluorocarbonos (CFCs):



Os episodios de contaminación atmosférica xorden, polo tanto, cando se producen grandes aportes de contaminantes á atmosfera en situacións nas que a súa dinámica física non é capaz de dispersalos, reaccionando rapidamente de presentarse as condicións axeitadas.



### 1.1.1 Reactividade fotoquímica na atmosfera

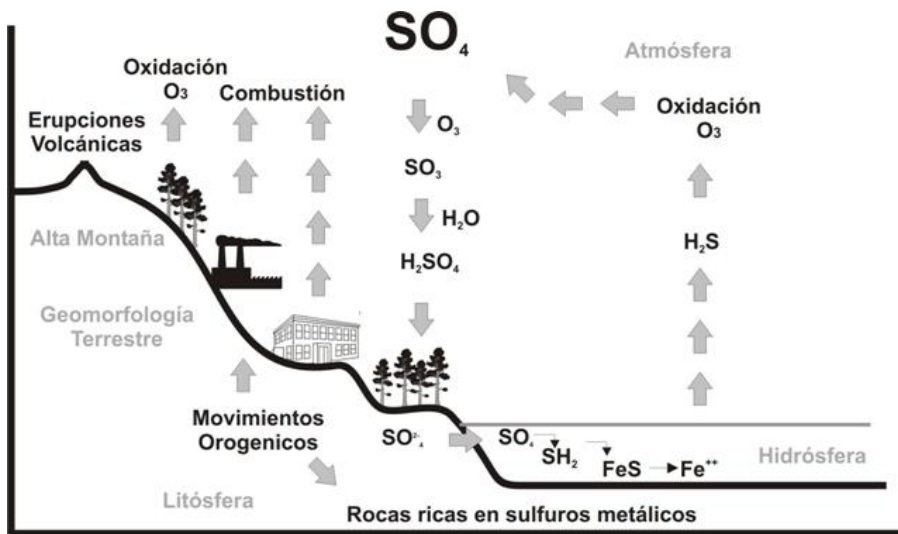
Case que a totalidade da enerxía que recibe a Terra procede do Sol, en forma de radiación. A meirande parte desta enerxía é absorbida pola atmosfera de diversas formas, tendo especial relevancia a absorción fotoquímica, na que a enerxía é empregada na iniciación de diversas series de reaccións. A maioría dos procesos ocorren nas capas altas da atmosfera, sen embargo, a radiación que é capaz de chegar á troposfera posúe enerxía abondo para desencadear un grande número de reaccións.

Entre as substancias presentes na troposfera, susceptibles de ser activadas pola radiación incidente, atópanse os compostos orgánicos volátiles (COVs ou, en nomenclatura anglosaxoa, VOCs) e outras moléculas que contan na súa composición con átomos de xofre ou nitróxeno. Todos estes compostos poden aparecer na atmosfera procedentes de fontes de emisións naturais, máis só no caso dos COVs as cantidades emitidas son comparables as xeradas por procesos humanos. Nos demais casos a influencia de actividades antropoxénicas, sobre todo industriais e derivadas do transporte, é moito máis notable.

#### 1.1.1.a Compostos do xofre

Os compostos do xofre fórmanse fundamentalmente pola degradación e combustión da materia orgánica, o uso de combustibles fósiles e as emisións procedentes do mar. Na Figura 1.1 amósase o ciclo natural do xofre, coas principais áreas de acumulación, o transporte entre elas, e as súas diferentes formas químicas. De todos xeitos, as conclusións que se poden extraer do coñecemento actual do ciclo global do xofre son limitadas, xa que se sabe pouco dos valores asociados aos fluxos de transporte destes compostos entre as diferentes zonas.

#### Principais especies



**Figura 1.1.** Representación esquemática do ciclo natural do xofre. Fonte: Garcés & Rueda (2009a)

**Sulfuro de carbonilo ( $CO_2$ ).** Este é o derivado de xofre máis abundante na atmosfera, cunha concentración media bastante uniforme de 500 *ppt*, o que indica que posúe un tempo de vida moi longo ou, polo menos, maior que o tempo preciso para acadar unha mestura homoxénea na troposfera.

**Sulfuro de carbono ( $CS_2$ ).** Pode presentar concentracións moi variables, desde as 15 *ppt* no aire limpo, ás 200 *ppt* en aire contaminado. A súa concentración decrece rapidamente coa altitude, o que indica un tempo de vida curto.

**Sulfuro de dimetilo ( $(CH_3)_2S$ ).** Procede fundamentalmente do mar, xa que é producido por algas e bacterias. Chega a acadar concentracións de  $10^{-7} g/L$  neste medio acuoso.

**Sulfuro de hidróxeno ( $H_2S$ ).** Parece proceder de chans ricos en xofre nos que se desenvolve alta actividade anaerobia.

**Dióxido ( $SO_2$ ) e trióxido ( $SO_3$ ) de xofre.** As especies oxidadas do xofre teñen a súa orixe maioritaria na actividade humana, podendo constituír

unha fonte importante a actividade volcánica. Presenta un alto dinamismo químico que finaliza maioritariamente en procesos de acidificación.

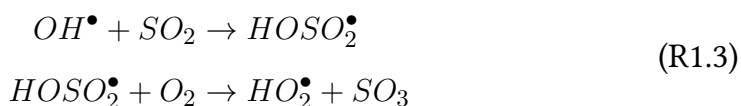
### Reactividade

Os principais procesos reactivos nos que participa o xofre están relacionados coa acidificación do medio, debido á formacións de ácido sulfúrico e sulfatos, que acaban por depositarse no terreo, facendo que diminúa o seu pH. Os sulfatos xéranse como contaminantes secundarios a partires dos óxidos de xofre, por medio do seguintes mecanismos.

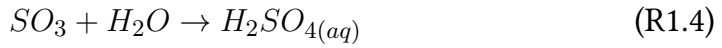
O dióxido de xofre podería transformarse en trióxido de xofre seguindo a reacción



establecéndose o equilibrio de  $SO_3/SO_2$  arredor de  $8 \cdot 10^{11}$ . Isto indica que, termodinamicamente, é un proceso moi favorable, sen embargo, presenta unha cinética demasiado lenta en condicións non catalizadas. De tódolos xeitos, na atmosfera é posible atopar medios catalizadores propicios para o avance da reacción R1.1, como son os representados nas reaccións R1.2 e R1.3.

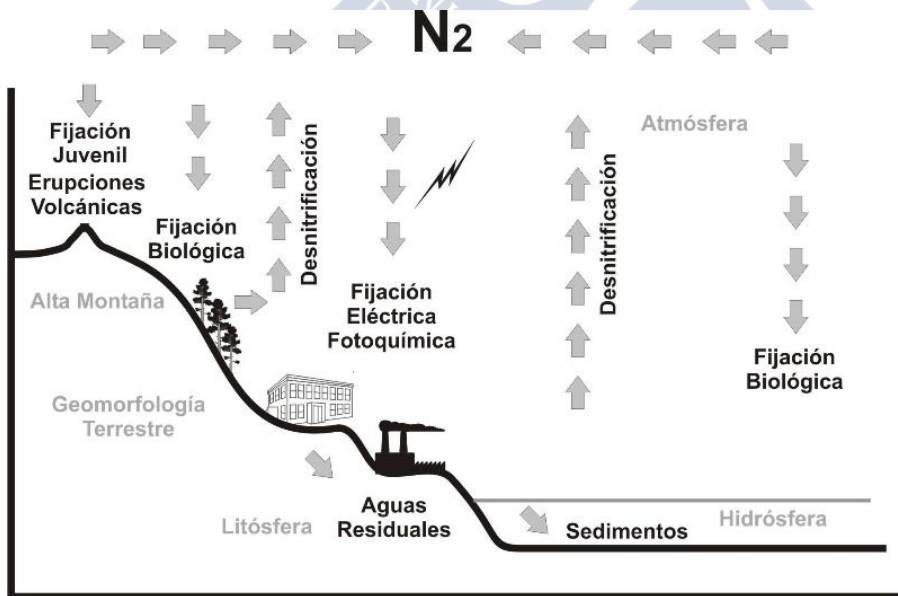


Unha vez formado o  $SO_3$ , este reacciona rapidamente con vapor de auga para formar  $H_2SO_4$  (reacción R1.4). A presenza doutros radicais e especies activas como o  $O_3$ , tamén favorece a formación de sulfatos.



### 1.1.1.b Compostos do nitróxeno

O nitróxeno é o principal compoñente da atmosfera terrestre, así como un elemento intimamente relacionado con procesos vitais. Isto fai que o número das súas especies derivadas que poden ser atopadas na natureza sexa moito maior, así como as súas fontes. Ao igual que o xofre, o nitróxeno esta integrado nun ciclo global de xeración-consumo que mantén un equilibrio dinámico entre os seus compoñentes (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Representación esquemática do ciclo natural do nitróxeno. Fonte: Garcés & Rueda (2009b)

### Principais especies

**Óxido nítrico** ( $N_2O$ ). É un gas incoloro que ten a súa orixe, fundamentalmente, na actividade bacteriana do solo e o aporte de capas altas da atmosfera á troposfera. Quimicamente é inerte a temperatura ambiente, e non é considerado un contaminante atmosférico con efectos químicos, sendo, porén, un gas de efecto invernadoiro.

**Óxido nítrico** ( $NO$ ). Xérase principalmente en procesos de combustións a elevadas temperaturas, por riba de  $1200K$ , tanto pola transformación do nitróxeno contido no combustible, como da conversión química do  $N_2$  atmosférico ao utilizar o aire como comburente.

**Dióxido de nitróxeno** ( $NO_2$ ). É emitido en pequenas cantidades conxuntamente co  $NO$ , aínda que principalmente é un contaminante secundario xerado a partir de aquel; a suma de ambos os dous, expresada en base ao  $NO_2$ , désignase habitualmente como  $NO_x$ .

**Outros óxidos de nitróxeno** ( $N_2O_3, N_2O_4, NO_3, N_2O_5$ ). Atópanse en moi baixas cantidades aínda que poden ser determinantes no desenvolvemento de reaccións que afectan aos  $NO_x$ .

**Amoníaco** ( $NH_3$ ). É emitido fundamentalmente por actividades naturais, tanto animais como vexetais. Sen embargo, a emisión de compostos reducidos do nitróxeno pode ser considerada antropoxénica na contorna das grandes explotacións agrícolas e gandeiras que xeran altas cantidades de residuos orgánicos.

**Nitritos** ( $NO_2^-$ ), **nitratos** ( $NO_3^-$ ) e **sales de amonio** ( $NH_4^+$ ). Son contaminantes secundarios con emisión desprezable, formados a partir dos compostos anteriores.

## Reactividade

O principal proceso reactivo no que participan os compostos derivados do nitróxeno, desde o punto de vista da contaminación fotoquímica, comeza

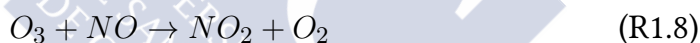
coa oxidación do óxido nítrico (reacción R1.5).



A reacción R1.5 posúe unha cinética rápida, o que favorece a formación de  $NO_2$ . Este composto é susceptible de ser fotodisociado (reacción R1.6), provocando a aparición dun átomo libre de osíxeno, extremadamente reactivo, que da lugar á formación de ozono ao unirse a unha molécula de osíxeno en presenza de calquera outra especie  $M$  capaz de absorber o exceso de enerxía liberada no proceso (reacción R1.7).



En condicións nocturnas de ausencia de radiación solar e baixa temperatura, o  $O_3$  pode reaccionar co  $NO$  para xerar de novo  $NO_2$ , reiniciando así o ciclo de formación de ozono co inicio do día:



Identificouse ademais que a fotólise do  $O_3$  dá lugar a un átomo de osíxeno con alta enerxía que, de reaccionar cunha molécula de  $H_2O$  producirá dous radicais hidroxilo ( $OH^\bullet$ ), segundo pode verse nas reaccións seguintes:



Este mecanismo é particularmente importante dada a actividade atmosférica do radical hidroxilo.

Esta alta reactividade dos óxidos de nitróxeno fai que o seu tempo de vida sexa relativamente curto, entre 1 e 4 días, o que fai que a súa influencia sexa principalmente local ou rexional.

### 1.1.1.c Compostos do carbono

A variedade e química dos compostos do carbono é tan ampla que se impón unha clasificación en grupos que presenten características reactivas similares. Os compostos orgánicos gasosos presentes na atmosfera, en xeral, agrúpanse nunha denominación común: compostos orgánicos volátiles. A súa orixe tamén é moi diversa, podendo ser emitidos pola actividade industrial, aínda que, neste caso, as emisións bioxénicas cobran especial relevancia e as súas magnitudes poden ser comparables.

#### Principais especies

**Alcanos e cicloalcanos.** Presentan enlaces sinxelos entre os átomos de carbono en toda a molécula, saturando o resto con hidróxeno.

**Alquenos e alquinos.** Presentan dobres e triplos enlaces, respectivamente, entre átomos de carbono, o que as fai especies máis activas desde o punto de vista da reactividade.

**Compostos aromáticos.** Son hidrocarburos cíclicos con dobres enlaces resoantes, o que lles confire unha especial estabilidade. A súa unidade básica é o benceno.

**Aldehidos e cetonas.** Son hidrocarburos nos que un ou varios dos átomos de carbono se atopan enlazados a un átomo de osíxeno, a través dun dobre enlace.

#### Reactividade

Os compostos orgánicos volátiles son importantes precursores de reaccións de formación de ozono, principalmente por medio dos variados radicais que se xeran coa súa fotodisociación. Os principais factores a ter en consideración son:

- A proporción na que os compostos orgánicos reaccionan na atmosfera, en particular con radicais  $OH^\bullet$ , e posiblemente por fotólise ou reacción con  $O_3$ , determina ata que punto son capaces de catalizar a conversión de  $NO$  a  $NO_2$  e, polo tanto, se poden considerar responsables da xeración de  $O_3$ .
- O número de moléculas de  $NO$  oxidadas por molécula de composto orgánico determina canto  $O_3$  se formará por consumo dunha cantidade de composto orgánico dada.
- Para compostos orgánicos, que posúen como maior tendencia a reacción con radicais  $OH^\bullet$ , os niveis de radicais presentes tamén determinan en que contía os compostos orgánicos son a causa da formación de  $O_3$ .
- Algúns compostos orgánicos, mediante oxidación fotoquímica, levan á produción de máis radicais libres, o que implica un incremento do  $O_3$  formado. Outros xeran radicais intermedios que conducen a reaccións terminais, co que se inhibe a produción de  $O_3$ .

Exemplo da complexidade da reactividade destes compostos amósase nas reaccións que se amosan a continuación. O formaldehído, composto producido en determinadas plantas industriais e, polo tanto, emitido como contaminante primario, revélase como unha fonte importante de radicais libres na atmosfera a partir dun primeiro proceso de fotólise:



ou outro de reacción con radicais libres:





Posteriormente os produtos xerados poden interaccionar cos óxidos de nitróxeno poden propiciar o incremento de concentración de substancias como o ozono, ao reaccionar cun dos seus consumidores: o  $NO$  (reacción R1.14), provocando a á formación de novas substancias como o ácido nítrico (reacción R1.15).



#### 1.1.1.d Partículas

Baixo a denominación de partículas inclúese a calquera substancia, excepto a auga pura, que se encontre na atmosfera como líquido ou sólido baixo condicións normais; o seu tamaño debe ser microscópico ou menor, pero maior que as dimensións moleculares, por riba dos  $2 \text{ \AA}$ . A súa aparición débese non só a emisións directas, senón tamén á condensación de certos gases ou a reaccións químicas entre eles que dean lugar a especies condensadas.

Unha descrición completa das partículas atmosféricas requiriría o coñecemento de varios parámetros: concentración, tamaño, forma, composición química e fase: líquida ou sólida. Sen embargo, as súas principais características derivan do seu tamaño, xa que é este o que condiciona o seu transporte e posterior deposición. Tamén desta propiedade depende a súa capacidade para afectar á saúde humana, polo que é esa o parámetro máis comunmente utilizado para clasificalas.

Nunha primeira aproximación, pódense dividir as partículas en dous grupos: partículas finas, con un diámetro inferior a  $2,5 \mu m$ , e partículas grosas, as de diámetro maior. Os aerosois atmosféricos son unha clase de partículas cun rango de tamaño que vai desde as decenas de  $\text{\AA}$  ata case  $1 mm$ . Na Táboa 1.1 amósanse as distribucións de tamaño medio que presentan as partículas atmosféricas en diferentes ambientes.

**Táboa 1.1.** *Tamaños medios de partículas na atmosfera para diferentes rexións e ambientes*

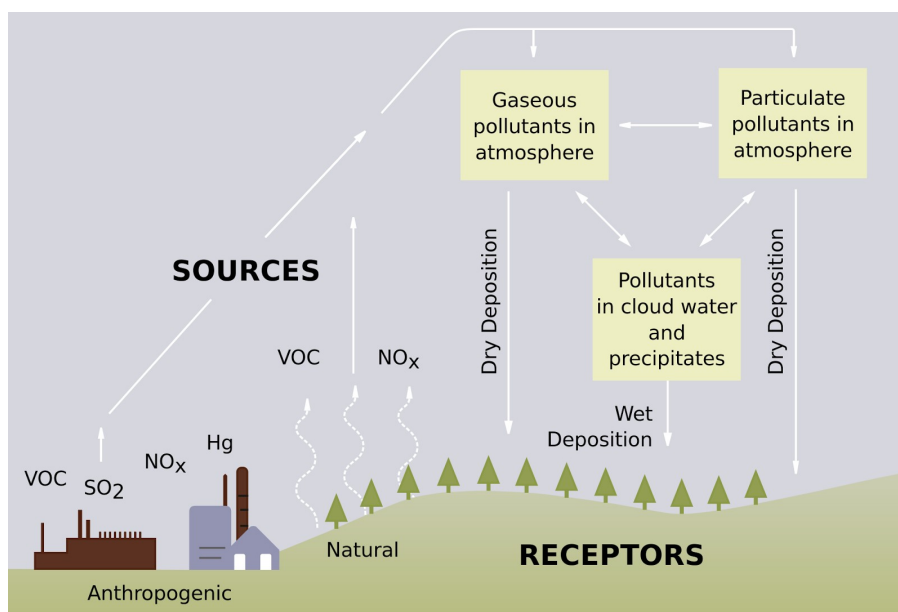
Zona	$V(D_p < 1\mu m)$ $\mu m^3/cm^3$	V $\mu m^3/cm^3$
De fondo		
Oceánico	1-4	
Continental lonxano	0.5-2.5	2-10
Continental medio	2.5-8	10-40
Con influencia urbana	8-30	20-60
Urbano contaminado	30-150	100-300

Mais é importante destacar que a distinción entre partículas finas e grosas non se limita soamente ao seu tamaño, senón que se presentan relacionadas con algúns outros aspectos:

- As partículas finas adoitan ser emitidas por focos distintos dos que emiten partículas grosas.
- O transporte na atmosfera segue camiños diferentes polo que, xeralmente, non reaccionan quimicamente ámbolos dous tipos na mesma corrente de aire.
- A eliminación da atmosfera réxese por mecanismos distintos.
- Presentan diferente composición química, dado que certos compostos teñen tendencia a formar aglomerados de maior tamaño que outros.
- Requiren técnicas de control distintas.

A actividade das partículas na atmosfera é moi alta. Unha vez son emitidas, o seu tamaño, número e composición química poden ir variando por diversos mecanismos. Finalmente, son eliminadas da atmosfera mediante procesos

naturais de xeito relativamente rápido, presentando por tanto baixos tempos de permanencia medios na troposfera non superiores a unha semana. A Figura 1.3 ilustra os diferentes mecanismos de deposición.



**Figura 1.3.** Mecanismos de deposición de partículas. Fonte: US Environmental Protection Agency

Cando os aerosois son emitidos preto da superficie, os mecanismos de eliminación máis importantes son os de tipo mecánico: impacto e deposición seca sobre o chan ou outras superficies. Pola contra, en emisións por riba dos 100 *m* toma importancia a deposición húmida, mecanismo polo cal os contaminantes son arrastrados polas nubes e as precipitacións. Durante o arrastre, a auga en forma de gotas de choiva, néboa ou nubes pode absorber gases ou conformar novas partículas, así como promover reaccións químicas. Posto que as nubes poden ser desprazadas na atmosfera a longas distancias, a dinámica fisicoquímica no seu interior pode ser de grande importancia na aparición de episodios de contaminación transfonteiriza.

### 1.1.2 Efectos da contaminación fotoquímica: o *smog* fotoquímico

Aparte dos efectos nocivos que cada especie contaminante pode causar de xeito directo, coa súa mistura, e dándose as condicións axeitadas, actívase un conxunto de procesos fisicoquímicos que conducen á aparición de novas substancias. Estas poden presentar diferente actividade, ser máis perigosas que as reactantes ou dar lugar a novas reaccións. A primeira vez que se tivo constancia deste fenómeno foi na década de 1940, na cidade de Los Ángeles, cando se produciron unha serie de episodios de alta contaminación provocados principalmente polas reaccións entre os compostos orgánicos volátiles co  $NO_x$ , visible na forma dunha nube de color pardo sobre toda a cidade que se denominou *smog* fotoquímico. A Figura 1.4 presenta un mecanismo xenérico que conduce á formación de *smog* fotoquímico.

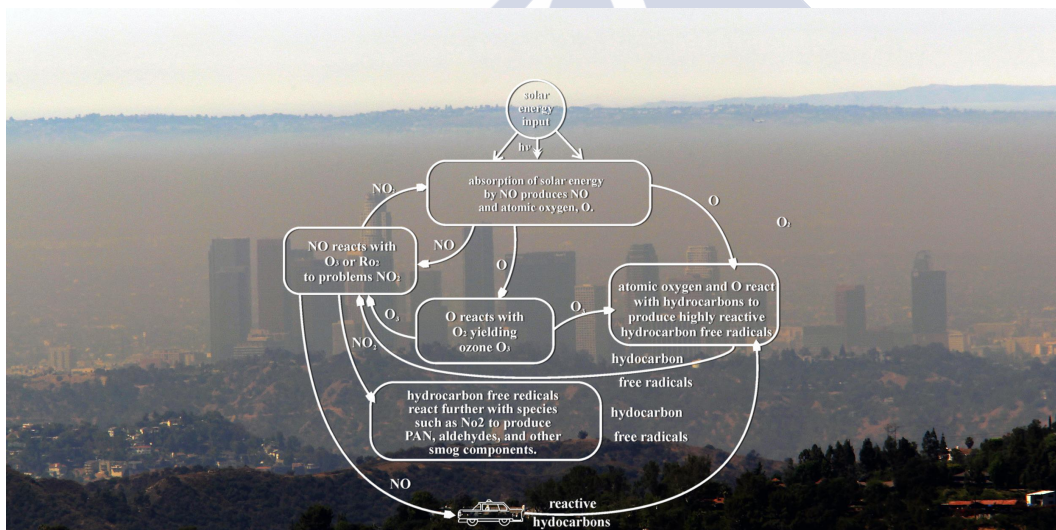
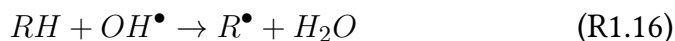


Figura 1.4. Formación de smog fotoquímico

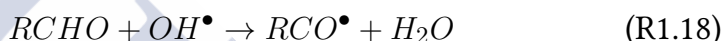
A complexa dinámica química dos compostos orgánicos volátiles na atmosfera está intimamente relacionada coa aparición previa de radicais  $OH^\bullet$ , cuxa orixe está na fotodisociación do ozono e a interacción dos produtos co vapor de auga (reaccións R1.9 e R1.10).

Un exemplo dos mecanismos que interveñen na formación do *smog* fotoquímico preséntase nas reaccións seguintes:

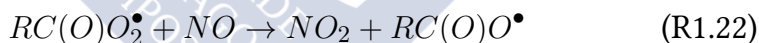
- A reacción de  $OH^\bullet$  cos hidrocarburos ( $RH$ ) conduce á formación de radicais peroxialquilo ( $RO_2^\bullet$ ):



- A reacción de  $OH^\bullet$  con aldehidos forman radicais acil ( $RCO^\bullet$ ) e acilperóxidos ( $RC(O)O_2^\bullet$ ), mediante reaccións da forma:



- Os radicais peróxido reaccionan rapidamente con  $NO$  para dar  $NO_2$  e outros radicais libres:



- A reacción máis común dos radicais alcóxido ( $RO^\bullet$ ) prodúcese co  $O_2$ :



- Finalmente os radicais hidroperóxidos ( $HO_2^\bullet$ ) poden reaccionar con  $NO$  para xerar  $NO_2$  e completar o ciclo:



A aparición desta nube tóxica afecta de xeito negativo a todo o seu entorno: á saúde das persoas, aos animais e ás plantas, aos edificios e incluso á propia atmosfera.

## 1.2 Historia do modelado numérico da atmosfera

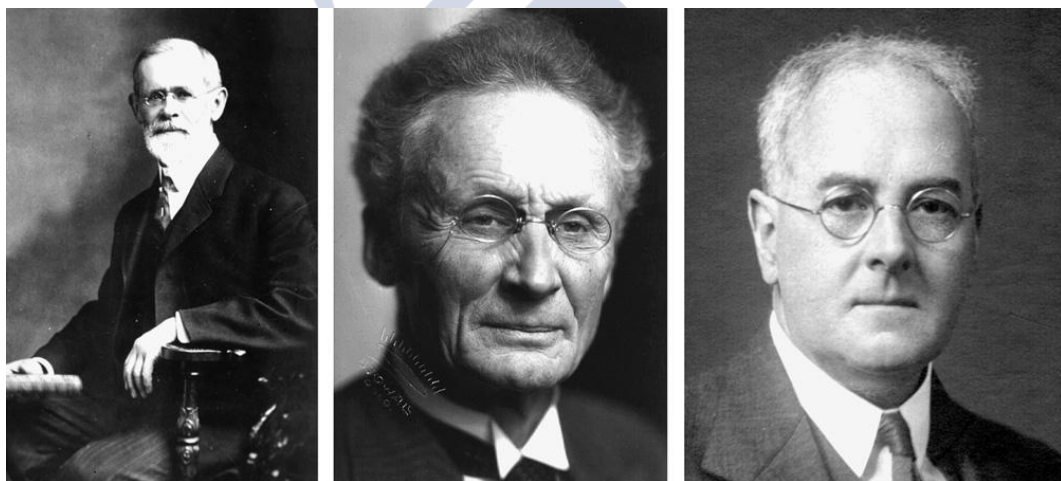
Os comezos do modelado numérico da atmosfera pódense establecer nos primeiros anos do século XX, centrados exclusivamente no campo da meteoroloxía (Shuman, 1989; Lynch, 2008). Ata o momento, as predicións baseábanse no coñecemento e experiencia que os meteorólogos posuían das condicións locais, así como do avance esperado destas. A única aproximación existente a unha metodoloxía sistemática era a utilización dun índice de mapas sinópticos categorizados que se consideraban como punto de partida, aceptando a suposición de que a atmosfera evolucionaría de xeito semellante á categoría na que se clasificaba (Gold, 1920).

### 1.2.1 Modelado numérico meteorolóxico

Foi o meteorólogo estadounidense Cleveland Abbe (Figura 1.5) quen propuxo que a meteoroloxía é esencialmente a aplicación da hidrodinámica e a termodinámica á atmosfera (Abbe, 1901), presentando un conxunto de ecuacións que, aínda non podendo ser resoltas na época por mor da falta de métodos matemáticos axeitados, abrían o camiño conceptual para futuros desenvolvementos.

Pouco despois, no ano 1904, o físico noruegués Vilhelm Bjerknes (Figura 1.5), seguindo o traballo de Abbe, estableceu as denominadas *ecuacións primitivas*, que son a base da modelado numérico actual (Bjerknes, 1904). Bjerknes identifica un sistema de sete variables: presión, temperatura, humidade, densidade e as tres compoñentes da velocidade; relacionadas entre elas por sete ecuacións: ecuación de estado, continuidade, primeira e segunda leis da termodinámica, e as tres compoñentes hidrodinámicas do movemento; e desenvolve un método iterativo, baseado na resolución gráfica das ecuacións primitivas, que permite a confección de novos mapas meteorolóxicos que describen o estado da atmosfera logo dun determinado paso de tempo.

A primeira aproximación á resolución numérica das ecuacións primitivas foi a de Lewis F. Richardson (Figura 1.5) (Richardson, 1922). O seu método consistía fundamentalmente en tabular as variables atmosféricas a certas latitudes, lonxitudes e alturas nun intre dado, establecendo un estado inicial da atmosfera que debería ser actualizado, para cada paso de tempo, aplicando as ecuacións. Os resultados foron desesperanzadores, conducindo a situacións non representativas da realidade debido, sobre todo, á mala calidade dos datos meteorolóxicos usados como condicións iniciais. A existencia desta limitación fora xa anticipada polo meteorólogo austríaco Max Margules, quen afirmara que para obter unha predición precisa dos cambios de presión atmosférica era necesario contar cunha precisión imposible de acadar nos datos de vento (Margules, 1904).



**Figura 1.5.** De esquerda a dereita: Cleveland Abbe (1838–1916); Vilhelm Bjerknes (1862–1951); Lewis Fry Richardson (1881–1953). Fonte: Lynch (2008).

Uns anos despois, os estudos sobre solucións numéricas a ecuacións en derivadas parciais, realizados por Courant, Friedrichs e Levy, tamén demostrarían a imposibilidade de aplicar o método de Richardson do xeito no que el o fixo, dada a limitación que no paso temporal impón un determinado paso espacial (Courant *et al.*, 1928). Esta restrición, coñecida como criterio *CFL*, impuña unha cantidade de iteracións inabordable con calquera das metodo-

loxías dispoñibles, polo que o problema foi posposto, á espera de avances na comprensión da dinámica atmosférica e na medición das súas variables. Con todo, esta metodoloxía sentou as bases sobre as que se desenvolvería o modelado numérico da atmosfera ata a actualidade.

Non sería ata dúas décadas despois da publicación do libro de Richardson cando se produce o feito que impulsa definitivamente o modelado numérico da atmosfera. Había uns anos que o matemático John von Neumann se interesara pola investigación de fluxos turbulentos, deseñando unha máquina de resolución numérica automática das ecuacións hidrodinámicas que os modelan. A partires deste coñecemento, e interesado no traballo de Richardson, estimou a capacidade de cálculo coa que debería contar a máquina que resolverse as ecuacións meteorolóxicas. Foi entón cando presentou á Mariña dos Estados Unidos a súa proposta de financiamento para iniciar o *Proxecto Meteorolóxico*, fundamentado na construción da máquina que el mesmo deseñara.

En xullo de 1946 o proxecto comezou a súa andadura formado por catro equipos interdisciplinarios de matemáticos, físicos, programadores e meteorólogos. Á fronte destes últimos nomeouse a Jules Charney. Este feito marca o comezo de dous dos desenvolvementos que, tanto desde o punto de vista teórico como práctico, máis influencia teñen na actualidade: a predición numérica meteorolóxica unida á creación dos primeiros sistemas informáticos.

Mais a pesares de contar co sistema automático de cálculo máis avanzado da época, o número de pasos de iteración precisos para a resolución das ecuacións primitivas seguía a ser inabordable, debido principalmente ás restricións de paso espacial que impón a aparición das ondas de gravidade. Aplicando técnicas de análise de escala, Charney acadou unha simplificación das ecuacións primitivas, obtendo unha aproximación denominada *quasi-geostrófica*, que elimina as ondas de gravidade da solución (Charney, 1947, 1948). Finalmente, no ano 1950, o grupo de traballo de meteoroloxía foi ca-



paz de resolver numericamente a ecuación barotrópica utilizando o ENIAC (Charney *et al.*, 1950), investindo, para unha integración de 24 horas, as mesmas 24 horas de cálculo.

Dentro dos dez anos seguintes, a mellora nas predicións numéricas do tempo foron da man do incremento na capacidade de cálculo das novas computadoras. A evolución natural do modelo barotrópico inicial de Charney (1949), que contaba cunha soa capa sobre a superficie, foi o desenvolvemento de modelos multicapa: Thompson & Gates (1956), de dous niveis verticais, e Charney (1954), de tres niveis, que, sen embargo, non ofreceron os resultados esperados polo que, a nivel operativo continuaron a ser usados os modelos monocapa, buscando a simplicidade na análise dos erros sobre os que traballar.

Xa na década dos 60, coa mellora das máquinas e as investigacións previas, abordouse o gran problema que non eran capaces de xestionar os modelos barotrópicos: a incapacidade para transformar as enerxías potencial e interna en enerxía cinética, que resultaba, por exemplo, na incapacidade de predicir a formación de tormentas. Para solucionar este problema desenvolvéronse os modelos baroclínicos (Cressman, 1963) que, conservando as simplificacións feitas nos modelos barotrópicos, como o filtrado das ondas de gravidade, eran capaces de predicir cicloxéneses, mellorando así a utilidade práctica da predición numérica.

Pero aínda sendo extraordinarios os avances, o traballo non se detivo. O sentir da comunidade de meteorólogos era que as capacidades das predicións non acharan o seu teito, mais as posibles melloras debían pasar pola resolución directa das ecuacións primitivas. En 1951, Karl-Heinz Hinkelmann presentaba un estudio no que afirmaba que as oscilacións atmosféricas de alta frecuencia podían ser controladas nas ecuacións, partindo de condicións iniciais axeitadas (Hinkelmann, 1951). Outros traballos como os de Charney (1955) ou Phillips (1960), afondaron nesta idea e, no ano 1966, dous dos

centros de predición meteorolóxica punteiros no mundo, o *Deutscher Wetterdienst* e o *National Meteorological Center* dos Estados Unidos, fixeron operativos senllos modelos de predición por resolución das ecuacións primitivas.

O meirande problema no uso das ecuacións primitivas era a excesiva acumulación de erros de truncado, intimamente asociados á non linearidade das ecuacións, aparecendo un novo foco de inestabilidade, de natureza numérica, moi diferente do estudado por Courant *et al.* (1928). A falta de teoría matemática que dese resposta a este novo reto foise cubrindo ao longo das décadas en traballos como os de Robert *et al.* (1970) e Shuman (1974), culminando nos traballos de E.N. Lorenz sobre os límites de predición da atmosfera (Lorenz, 1963, 1965, 1969), que daría como resultado o desenvolvemento da *Teoría do Caos* sobre a imposibilidade da predición de sistemas complexos altamente non lineais (Lorenz, 1993).

Sabendo da existencia de límites na aplicabilidade dos modelos, os esforzos de desenvolvemento centráronse na incorporación de novos elementos que tivesen en conta diferentes parámetros que afectan á dinámica atmosférica. Así, a Weather Analysis and Prediction Division entre os anos 1967 e 1971 incorpora os cálculos de vapor de auga e calor latente, engade os efectos da radiación solar, refina a descrición da topografía e introduce o efecto retroactivo que a choiva convectiva ten sobre a meteoroloxía. Varios traballos estudaron tamén a influencia das condicións iniciais, desenvolvéndose diversos métodos para o tratamento dos datos dispoñibles, de xeito que fosen aptos para a súa introdución nos modelos de predición (Nitta & Hovermale, 1969; Økland, 1970).

A comezos da década de 1970, existía xa unha contorna idónea para considerar madura a predición numérica meteorolóxica. Moitos avances quedaban por facer, pero as bases nas que se apoiarían estaban perfectamente asentadas. Por unha banda, a metodoloxía matemática presentaba de xeito claro os límites de aplicabilidade dos modelos, o que permitía un enfoque máis

preciso da orientación das investigacións. Por outra banda, as capacidades de cálculo medraban de xeito exponencial, permitindo o desenvolvemento e utilización de formulacións cada vez máis próximas aos fenómenos físicos e, polo tanto, máis complexas na súa resolución e intensivas en canto a consumo de recursos computacionais. Ao longo desa década desenvóléronse numerosos modelos meteorolóxicos, xurridos das investigacións levadas a cabo no seo das axencias meteorolóxicas nacionais que ían aparecendo ao longo de tódolos continentes. Sen embargo, e a pesares dos avances computacionais, aínda non era posible executar un único modelo que representase, a un tempo, o fluxo atmosférico en tódalas súas escalas de movemento, o que propiciou a aparición de modelos especializados en diferentes escalas e fenómenos físicos, en función da influencia relativa que estes tivesen na escala considerada. Este modo de traballo mantívose ata a actualidade.

Hoxe en día existen un grande número de modelos que cobren tódalas escalas. Nun extremo atópanse os denominados modelos hidrostáticos de circulación xeral (GCM, *General Circulation Models*), deseñados para grellas de baixa resolución ( $\sim 300 \text{ km}$ ) e utilizados para a investigación de fenómenos globais da atmosfera: simulacións do clima e estudos sobre o cambio climático (Kiehl *et al.*, 1996). No outro extremo sitúanse os modelos non hidrostáticos de microescala, capaces de calcular explicitamente tódolos procesos físicos e dinámicos que caracterizan esa escala (100 *m* ou menos): a formación de nubes ou fenómenos turbulentos.

Pero é na escala intermedia (1-200 *km*), denominada mesoscala, onde o número de modelos existentes é maior por ser, quizais, os máis flexibles á hora da súa aplicabilidade práctica, tanto no eido da predición operativa como no da investigación. Exemplos deste grupo de modelos son: o *Penn State-NCAR Mesoscale Model* (MM5), o *Mesoscale Atmospheric Simulation System* (MASS), o *Regional Atmospheric Modeling System* (RAMS) e o *Weather Research and Forecast* (WRF), que son utilizados para a realización de predicións operati-

vas en América do Norte; o modelo do *European Centre for Medium-range Weather Forecasts* (ECMWF) que proporciona predicións meteorolóxicas para a Unión Europea; o *High Resolution Limited Area Model* (HIRLAM) é o implantado na AEMET (Axencia Española de Meteoroloxía) para realizar a súa predición diaria.

Cómpre destacar que, actualmente, non é preciso contar cun equipamento informático de alto custe para poder pór en marcha estes modelos. Os avances na informática permiten a equipos propósito xeral contar con capacidades de cálculo inimaxinables hai relativamente poucos anos para as computadoras máis avanzadas. Isto, unido á dispoñibilidade libre do código dun numeroso grupo destes modelos, fai posible que equipos de investigación pequenos, e incluso persoas de xeito individual, poidan utilizalos, avaliando os modelos en rexións específicas e aportando coñecemento de moito valor para o futuro desenvolvemento deste *software*.

### 1.2.2 Modelado numérico da contaminación atmosférica

Os contaminantes gasosos son emitidos á atmosfera e experimentan no seu seo tódolos procesos físicoquímicos polos que se poden ver afectados. Polo tanto, a posibilidade de modelar estes procesos vai aparelado ao coñecemento mesmo da dinámica atmosférica, é dicir, ao dos fenómenos meteorolóxicos. É por este motivo que a historia do modelado numérico da contaminación atmosférica está inexorablemente unida á do modelado meteorolóxico.

Os primeiros intentos de establecer un proceso sistemático de análise da contaminación datan de principios dos anos 1930, tendo como obxecto o desprazamento dos grandes penachos emitidos por instalacións industriais. Neste senso, identificáronse dúas compoñentes que determinan o movemento global da emisión: o transporte macroscópico, caracterizado pola velocidade media do vento nun determinado intre, que era ben coñecido e amplamente

estudado por séculos; e a difusión, ou transporte turbulento, asociada a fenómenos de intercambio de enerxía a escalas menores, que aínda non fora tratada en profundidade. Este era o reto ao que debían enfrontarse os primeiros estudosos do modelado da contaminación atmosférica.

Dos primeiros traballos que versan sobre a turbulencia atmosférica pódense os de Taylor (1915, 1921). Estes escritos sentan a base do desenvolvemento dos primeiros modelos de contaminación do aire: os Gaussianos (Sutton, 1932; Bosanquet & Pearson, 1936). A súa formulación baséase na determinación experimental das dispersións vertical e horizontal do penacho, utilizando a desviación estándar como medida da súa distribución espacial de concentracións. Estes experimentos determinaron que a concentración de contaminantes, en calquera punto situado a sotavento do foco emisor, depende, ademais que da distancia, da estabilidade atmosférica. Este parámetro caracteriza o estado turbulento da atmosfera, tomando valores discretos que van desde *moi estable*, clase F, ata *moi inestable*, clase A, pasando por *neutro*, clase D.

A sinxeleza e flexibilidade destes modelos fan que acaden un grande éxito, sendo utilizados, durante as décadas de 1940 e 1950, practicamente sen variacións (Sutton, 1953). A súa aplicación principal consistía no cálculo das concentracións máximas que se acadaban na superficie, alí onde os penachos industriais impactaban, así como a distancia da fonte á que esta situación se producía. O uso de modelos de dispersión converteuse na técnica estándar para o cálculo de alturas de chemineas industriais con fins reguladores ata máis alá dos anos 1970. Mais, con todo, a investigación non estaba detida. Durante os anos 1950 foron numerosos os estudos sobre a dispersión de contaminantes en áreas urbanas: McCabe & Clayton (1952) en Poza Rica, México; Katz (1952) en Detroit ou Wilkins (1954) en Londres; axudados en diversas ocasións pola emisión controlada de gases trazadores, co obxectivo

de determinar as características da dispersión (Waldron Jr., 1968; Megonnell, 1958).

Pero a pesares dos avances, achegándose o ano 1960, aínda non fora realizada ningunha simulación para a estimación de contaminación urbana, debido á falta de información sobre as emisións, así como de capacidade computacional para levalas a cabo. Foi Pooler Jr. (1961) quen, aplicando o inventario de emisións preparado para os anos 1957-58 en Nashville (Tennessee), realizou as primeiras estimacións mensuais de concentración de contaminantes urbanos, iniciando así o desenvolvemento dun novo tipo de modelo: os urbanos. Estes modelos permitían a introdución de emisións non só procedentes de fontes puntuais, senón tamén lineais e de área. Outra mellora aos modelos Gaussianos que tamén pertence a este período, é a inclusión de módulos para o cálculo da sobrelevación de penachos, aparecendo numerosos desenvolvementos con diferente aceptación: Bosanquet *et al.* (1950), Holland *et al.* (1953) ou, quizais o método máis usado na actualidade, Briggs (1965). Finalmente, estudos sobre a influencia da altura de mestura na magnitude das concentracións de superficie dan os seus primeiros avances (Holzworth, 1967; Deardorff & Willis, 1975).

Na década de 1970 as investigacións sobre o modelado da contaminación atmosférica avanza por dous camiños paralelos: por unha banda, o coñecemento da importancia da capa de mestura atmosférica impulsa o desenvolvemento de novos módulos que teñen en conta este fenómeno (Yamartino, 1977); por outra, a comunidade científica cae na conta de que a contaminación atmosférica non é só un fenómeno local.

En Europa, as emisións de  $SO_2$  e  $NO_x$  procedentes das altas chemineas industriais podían ser desprazadas longas distancias, producindo a acidificación do medio receptor; nos EE.UU., o ozono era un problema en grandes zonas industriais e urbanas. Esta nova situación non podía ser abordada co uso da aproximación Gaussiana, polo que se fixo preciso o desenvolvemento

to doutro tipo de modelos. O achegamento produciuse seguindo principalmente dous paradigmas de simulación: Lagrangiano e Euleriano, ámbolos dous caracterizados polo uso intensivo de datos meteorolóxicos nos seus esquemas de resolución do transporte de contaminantes. É neste punto onde conflúen os camiños da simulación meteorolóxica e da contaminación atmosférica.

O esquema Lagrangiano baséase no seguimento dunha parcela de fluído ao longo dunha traxectoria, mantendo a súa identidade en todo momento, podendo así ser utilizado para cubrir longas distancias e períodos de tempo. O desenvolvemento inicial deste tipo de modelos estivo relacionado cos estudos do transporte a longa distancia de  $SO_2$  que se fixeron en Europa (Rodhe, 1972, 1974; Fisher, 1975; Eliassen & Saltbones, 1975). O primeiro expoñente foi o modelo de traxectorias de EMEP, usado ao longo dos anos para calcular a contaminación transfronteiriza de especies acidificantes e, máis adiante, de fotooxidantes.

O esquema Euleriano divide a zona da atmosfera a investigar en parcelas, tanto en dirección vertical como horizontal, estudando os cambios que se producen no seu interior. Esta configuración fai que a súa aplicación sexa máis axeitada para episodios específicos de poucos días. A modelización Euleriana comeza cos estudos de Reynolds *et al.* (1973) sobre a formación de ozono sobre áreas urbanas, con Shir & Shieh (1974) sobre  $SO_2$  en áreas urbanas, e Egan *et al.* (1976) e Carmichael & Peters (1978) sobre sulfuros a escala rexional. O modelo máis representativo desta etapa é o *Urban Airshed Model* (UAM), desenvolvido por Reynolds para levar a cabo as simulacións fotoquímicas sobre a cidade de Los Angeles.

Mais os traballos citados demostraban que os diferentes compostos das emisións gasosas podían sufrir procesos químicos, coa conseguinte aparición de contaminantes secundarios, problema que non podía ser abordado axeitadamente pola aproximación Gaussiana clásica. Para abordar esta nova situa-

ción, utilízase unha metodoloxía de resolución numérica conceptualmente idéntica á aplicada nos modelos meteorolóxicos: a inclusión modular dun esquema de resolución da química atmosférica, denominado mecanismo químico.

Considerando cada cela como un volume estable, onde tódolos compoñentes se atopan perfectamente mesturados, introdúcese un nivel de cálculo, intermedio entre dous pasos de tempo de solución física, no que se resolven as ecuacións que dirixen as transformacións químicas que se producen no seu interior. Foron diversos os mecanismos químicos que apareceron, utilizando diferentes metodoloxías de clasificación das especies químicas, así como distintos tipos e número de reaccións. En Demerjian (1976) faise un exhaustivo repaso dos mecanismos desenvolvidos ata a época.

A partir da década de 1980, pode dicirse que os conceptos básicos do modelado da contaminación atmosférica, así como as ferramentas utilizadas, están altamente difundidas e son coñecidas pola comunidade científica, incrementándose as súas aplicacións. Isto redonda nunha mellora continua dos modelos, afondando no seu refinamento e axuste, mais mantendo os principios conceptuais.

Na actualidade, os modelos de calidade do aire que inclúen, de xeito máis preciso, os diversos procesos que sofren os contaminantes na atmosfera, son os fotoquímicos. Na súa formulación inclúese o tratamento de emisións, transporte, transformación química, incluíndo os complexos mecanismos fotoquímicos, e eliminación de contaminantes por diversas vías, todo desenvolvido en forma modular, o que os fai extremadamente flexibles. Como exemplos deste grupo de modelos poderían nomearse: CHIMERE (Menut *et al.*, 2013), modelo avalado polo *Institut National des Sciences de l'Univers* francés; *Comprehensive Air Quality Model with Extensions* (CAMx) (ENVIRON, 2013), desenvolvido pola empresa estadounidense *Environ Inc.* ou o *Community Multiscale Air Quality* (CMAQ) (Binkowski & Roselle, 2003) desenvolvi-



do baixo a dirección da *Atmospheric Modeling and Analysis Division*, pertencente á axencia americana do medio ambiente, en colaboración co *Institute for Environment* da *University of North Carolina at Chapel Hill*. Recentes desenvolvementos están orientados cara a introdución de módulos fotoquímicos como parte do modelo meteorolóxico, de xeito que a resolución de ámbolos dous sistemas sexa simultánea: WRF-Chem (Grell *et al.*, 2005).

### 1.3 Aplicación dos modelos fotoquímicos

O modelado dos procesos de contaminación atmosférica é de grande utilidade para o desenvolvemento de diferentes tarefas que teñen, como obxectivo final, garantir a boa calidade do aire, de modo que a súa natureza alterada non poida danar a persoas, vexetais, animais ou obxectos. Estas tarefas son:

- Establecer unha lexislación para o control das emisións de contaminantes atmosféricos, determinando os máximos caudais e concentracións de emisión permitidas.
- Avaliar diversas estratexias de control de emisións.
- Seleccionar localizacións de futuros focos emisores, co fin de minimizar o seu impacto sobre a contorna.
- Establecer estratexias de intervención inmediata no control de episodios de elevada contaminación en determinadas rexións: sistemas de alerta e redución de emisións en tempo real.
- Identificación de responsabilidades nos niveis de contaminación existentes en cada momento, mediante a avaliación da interrelación directa emisor-receptor.

Aínda que, a pesares da súa utilidade, estes modelos non son a solución final ao problema da contaminación, si permiten suplir as carencias inherentes ás medidas de campo en canto a:

- Resolución espacial e temporal, posto que unha rede permanente de sensores automáticos, coa resolución espacial que poden proporcionar algúns modelos, resultaría extremadamente custosa tanto na súa instalación como no seu mantemento.
- Identificación de erros na medida da contaminación, xa sexa por fallos no sistema de medida ou por unha localización incorrecta da estación de toma de datos; isto último implica que os modelos de calidade do aire son una ferramenta moi útil na definición de redes óptimas de seguimento da contaminación atmosférica.
- Definición da altura de emisión necesaria para garantir que as emisións de focos industriais non afecten á rexión circundante.
- Capacidade de predición do comportamento de contaminantes atmosféricos, para a prevención de niveis de alarma de contaminación; un modelo ben calibrado e suficientemente probado pode representar axeitadamente a realidade, a súa dinámica e as súas respostas a diferentes perturbacións no futuro.

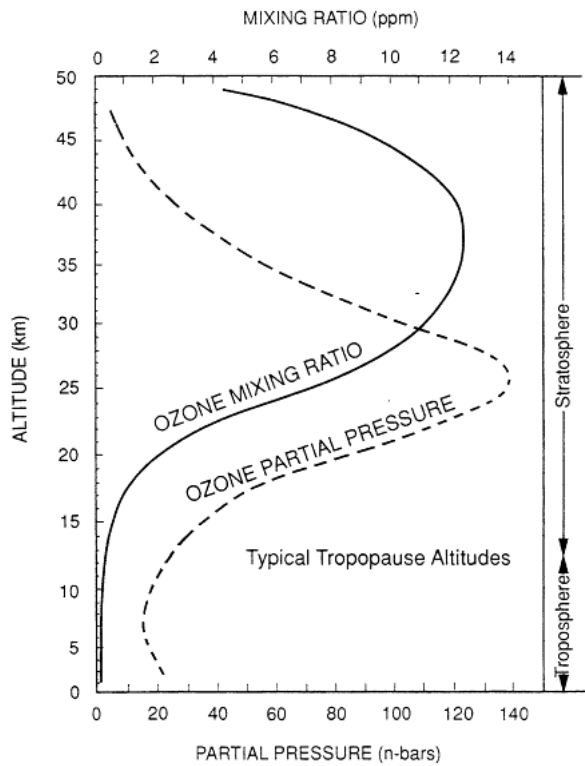
En definitiva, existe un amplo campo de estudio da contaminación atmosférica que require o desenvolvemento e aplicación destes modelos, capaces de describir e predicir o comportamento dos contaminantes atmosféricos.

## Tendencias de ozono troposférico en Galicia

A meirande parte do ozono atmosférico atópase na estratosfera, sección da atmosfera entre os 10 e os 50 *km* de altitude, onde desenvolve un papel crítico para o mantemento da vida na Terra, ao absorber a maior parte da radiación ultravioleta que chega desde o sol. A Figura 2.1 presenta un típico perfil vertical da presión parcial de ozono e da súa razón de mistura, en función da altitude. Pode observarse que o máximo de presión parcial se acada a unha altura entre 20 e 30 *km*, formando unha barreira que impide que a radiación solar, no rango de lonxitude de onda entre 200 e 300 *nm*, chegue á atmosfera inferior e a superficie terrestre.

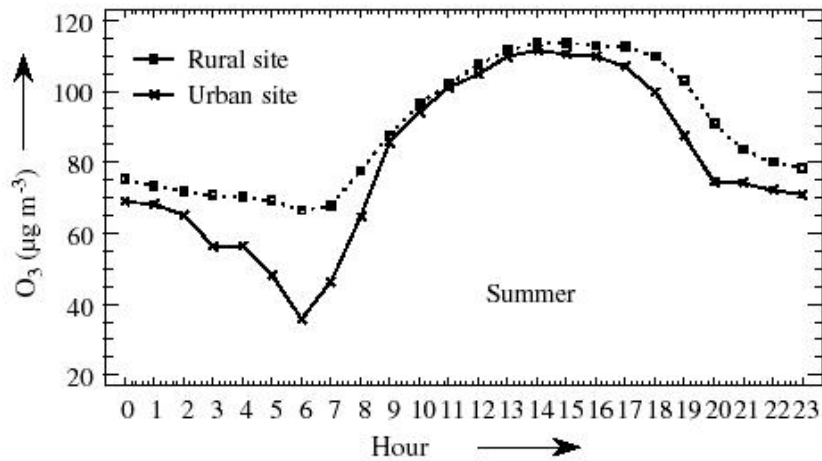
Unha fracción moi inferior do ozono xerado de forma natural atópase na troposfera, capa máis achegada á superficie que conta cuns 10 *km* de espesura. Os datos representados na Figura 2.1 amosan que as concentracións naturais de ozono troposférico son moi baixas, xeralmente fraccións de partes por millón (*ppm*) como razón de mistura, ao comparalo coas máis de 12 *ppm* que se rexistran na estratosfera. Con todo, o ozono troposférico constitúe arredor do 10-15 % do total (Brasseur *et al.*, 2003).

Existen amplas bases de datos de observacións de ozono superficial en áreas rurais e suburbanas de Norteamérica e Europa, que permiten facer un estu-



**Figura 2.1.** Perfil vertical da distribución media anual de ozono global. Adaptado de (National Research Council (US), 1991).

dio profundo dos ciclos de aparición e desaparición deste gas. Así, na maioría das zonas rurais, as concentracións de ozono presentan variacións diarias que conforman un ciclo diúrno clásico, cun mínimo durante as primeiras horas da mañá, antes do amencer, e un máximo nas últimas horas da tarde (Figura 2.2). Este patrón débese, no seu tramo diúrno, á produción fotoquímica diaria máis ao posible transporte descendente de aire rico en ozono desde capas superiores, mentres que en horas nocturnas, cando a xeración fotoquímica cesa e o transporte vertical é inhibido por inversións térmicas, prodúcense perdas de ozono por deposición seca e reacción química co óxido nítrico. Debido á rapidez desta reacción, o mínimo nocturno de ozono pode ser bastante acusado en lugares próximos a grandes fontes de  $NO$ , como áreas urbanas, causando incluso a desaparición completa do ozono durante a noite.



**Figura 2.2.** Comparativa da evolución diaria do promedio horario dos niveis de ozono durante o verán en dúas estacións na provincia de Málaga, no sur da Península Ibérica. Obsérvase unha maior destrución de ozono durante a noite na estación de carácter urbano, causada polas maiores concentracións de  $NO$ . Fonte: Dueñas et al. (2004).

Pero ademais das variacións propias do ciclo diario, as concentracións de ozono nunha zona urbana determinada poden variar considerablemente dun día para outro, sendo frecuente que as concentracións máximas de ozono diario varíen nun factor de 2 ou 3 entre un día e outro, a medida que as condicións meteorolóxicas cambian. No interior das grandes áreas urbanas, e a sotavento destas, certas condicións meteorolóxicas favorecen que as emisións de  $NO_x$ , a suma de  $NO_2 + NO$ , e compostos orgánicos volátiles ( $COV_s$ ), provoquen episodios de contaminación fotoquímica, con concentracións extremas de ozono de ata  $800\mu g/m^3$ .

As bases de datos das observacións de ozono, indican un descenso sistemático das súas concentracións máximas a medida que se pasa da periferia de áreas urbanas e suburbanas, ata  $400\mu g/m^3$ , a áreas rurais, menores de  $300\mu g/m^3$ , e de aí a zonas illadas, entre  $40$  e  $80\mu g/m^3$  (Seinfeld & Pandis, 1998).

As tendencias na concentración de ozono superficial debido a cambios nas emisións poden estar enmascaradas polas variacións meteorolóxicas, debido á dobre influencia que teñen ámbolos dous factores na produción de ozono, ao ser este un contaminante secundario. Sen embargo, os valores máximos de ozono diminuíron en moitas rexións de Europa durante os anos 90, mentres que os valores medios e os de fondo se incrementaron (Saavedra, 2010).

A pesares das discrepancias en función da orixe dos datos estudados: sondas de ozono, datos de estacións en superficie ou modelado, as análises apuntan a un aumento xeral e continuo do ozono troposférico polo menos ata os anos 90. Isto produciuse non só en Europa, con incrementos do 1-2 % anual no período 1958-1988 (Seinfeld & Pandis, 1998), senón tamén en Asia (Wu & Chan, 2001) e a zona Pacífico-Tropical de América do Sur (Seinfeld & Pandis, 1998), no contexto dun incremento dos niveis de fondo a escala global, segundo datos baseados nas medidas do *Total Ozone Mapping Spectrometer* (TOMS) entre 1979 e 1992.

Os cambios na concentración de ozono a nivel hemisférico afectaron á distribución deste contaminante sobre o noroeste de Europa, xa que as masas de aire procedentes do océano Atlántico, tradicionalmente limpas, presentan agora concentracións de ozono de fondo apreciables (Lelieveld *et al.*, 2004). Esta é a razón que explica a existencia invariable de niveis de ozono na maior parte de pobos e cidades durante case todo o ano. Unha tendencia similar observouse nas masas de aire limpo que entran no continente norteamericano, procedentes do océano Pacífico (Jaffe & Ray, 2007). Os datos tamén apuntan cara maiores concentracións de ozono no hemisferio norte que no hemisferio sur, o que coincide cunha maior influencia do ozono estratosférico e coas maiores emisións de  $NO_x$  do norte, que levan a unha produción fotoquímica superior. Pola contra, a queima de biomasa, unha das principais fontes de hidrocarburos non metánicos e  $NO$ , constitúese como a principal xeradora de precursores de ozono no hemisferio sur (Seinfeld & Pandis, 1998).

En Europa, as medidas dos niveis de ozono en áreas rurais proveñen fundamentalmente da rede de estacións asociadas ao *European Monitoring and Evaluation Programme* (EMEP). No Reino Unido estímase que as concentracións máximas de ozono nas estacións EMEP de fondo diminuíron arredor dun 30 % no período 1986-1999 (National Expert Group on Transboundary Air Pollution, 2001), pero ao mesmo tempo observouse un lixeiro aumento na concentración media anual. Tomando como base as tendencias observadas na concentración de COVs e a modelización do potencial de formación de ozono que presenta cada especie de COVs, Derwent *et al.* (2003) concluíron que a tendencia descendente nos máximos episódicos de ozono no noroeste de Europa durante os anos 90 debería ter acadado os  $6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  por ano, o cal está próximo ás reducións observadas nas Illas Británicas, que se atopan en torno aos  $3,8\text{-}5,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de redución anual. Resultados similares se obtiveron tamén para os países nórdicos, posiblemente debido á redución de emisións en Europa de precursores durante este período (Solberg *et al.*, 2005).

A pesares destas análises, a rede de estacións EMEP de fondo non presenta tendencias consistentes nos valores máximos de ozono sobre Europa ao longo do período 1990-2006, debido posiblemente á compensación do balance xeral de ozono por tres influencias contrapostas: o descenso da intensidade dos episodios de contaminación rexional por ozono, a diminución da retirada de ozono pola redución das emisións de  $\text{NO}_x$  procedentes principalmente do tráfico, e o crecemento do nivel de fondo de ozono global ou hemisférico. A estas circunstancias hai que engadir as variacións climáticas en períodos longos, que conducirían a un cambio, positivo ou negativo, nas concentracións de ozono, aínda sen cuantificar (Amann *et al.*, 2008). Pola contra, os niveles urbanos de ozono aumentaron debido ao cambio dos patróns das emisións de tráfico, con eventos de redución de ozono menos severos durante o inverno e diminución dos niveis máximos episódicos durante a época estival. Isto supón que o patrón das concentracións de ozono rexistradas nas áreas urbanas é similar ao das medidas en zonas suburbanas e rurais próximas.

Na península Ibérica, a presenza de ozono é considerable en tódalas áreas, especialmente as periféricas e mediterráneas, debido tanto ao desenvolvemento industrial e o aumento do tráfico rodado, como ás condicións meteorolóxicas e climáticas típicas, con altos niveis de insolación nas zonas central, leste e sur. Sen embargo, o perfil dos niveis deste gas é moi heteroxéneo, dada a situación xeográfica da península en latitudes subtropicais, a cabalo entre o océano Atlántico e o mar Mediterráneo; á súa complexa orografía, con numerosas barreiras montañosas e unha lonxitude de costas superior aos 6500 *km*; á súa notable variabilidade climática, con clima oceánico na área setentrional e mediterráneo no resto; e ao seu poboamento irregular, con grandes diferencias de densidade demográfica entre unhas zonas e outras.

Proxectos desenvolvidos sobre a área mediterránea como o *MEsometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula* (MECAPIP), e as súas continuacións *Regional Cycles of Air Pollution in the Mediterranean Area* (RECAPA) e *South European Cycles of Air Pollution* (SECAP), que estenderon a área de análise ao Mediterráneo Occidental e a toda a costa sur europea, subliñan o efecto das circulacións atmosféricas estivais características da área mediterránea, sobre os niveis de contaminación por ozono troposférico no leste e no centro da península Ibérica (Millán *et al.*, 1996), dando orixe a un gran número de artigos centrados na costa mediterránea española. Nestes traballos avanzouse moito no coñecemento da relación entre a dinámica atmosférica e a contaminación fotoquímica, poñéndose de manifesto a influencia da baixa térmica estival na entrada cara o interior da península das importantes emisións costeiras, así como o seu funcionamento como *gran reactor fotoquímico* (Millán *et al.*, 1991, 1997), o papel dos ciclos mesometeorolóxicos, en especial as brisas mariñas, no desenvolvemento dos ciclos de ozono na costa levantina, asociados á persistencia de elevados niveis dese contaminante (Martin *et al.*, 1991; Millán *et al.*, 2000; Gangoiti *et al.*, 2002), o transporte a longa distancia de estratos con altos contidos de ozono



desde Europa continental ata a área mediterránea (Gangoiti *et al.*, 2001) e a costa norte peninsular (Alonso *et al.*, 2000) e outros aspectos máis puntuais, como a exposición de nitróxeno na área mediterránea asociada ao desenvolvemento dos ciclos de ozono (Millán *et al.*, 2002; Sanz *et al.*, 2002) ou os danos aos ecosistemas forestais provocados pola persistencia de ozono (Sanz & Millán, 1998).

Destacan tamén traballos sobre a orixe de episodios de ozono baseados en simulación fotoquímica, ben en contornos metropolitanos, como Barcelona (Toll & Baldasano, 2000; Barros *et al.*, 2003; Ortega *et al.*, 2004), ben a nivel rexional (Jiménez *et al.*, 2005, 2006; Gonçalves *et al.*, 2009), sobre análises de patróns diarios de ozono en función das características da área (Ribas & Peñuelas, 2004), e estudos da influencia da orografía complexa na contaminación atmosférica (Soler *et al.*, 2004a,b; Jiménez *et al.*, 2005; Caballero *et al.*, 2007; Castell *et al.*, 2008). Outros traballos nesta área obteñen resultados que incluso son extrapolables a outras zonas da península Ibérica, como a costa atlántica (Barros *et al.*, 2003) ou a cantábrica (Alonso *et al.*, 2000).

O litoral sur do Mediterráneo tamén foi estudado en relación cos seus niveis de ozono troposférico, aínda que con moita menos intensidade que as costas catalana e levantina. Destacan traballos que analizaron as variacións estacionais de ozono e a súa relación con variables meteorolóxicas, chegando a obter varios modelos de predición de concentracións de ozono: un modelo empírico baseado preferentemente en temperatura, vento e humidade (Dueñas *et al.*, 2002); e modelos estocásticos, baseados no estudio de series temporais precedentes (Dueñas *et al.*, 2005). Estas análises centráronse sobre todo nos patróns diarios de ozono, tanto en áreas urbanas como rurais (Dueñas *et al.*, 2004), e coinciden nas súas conclusións, destacando os maiores niveis de ozono en estacións rurais e os seus ciclos diarios máis débiles, con maior persistencia en estacións rurais debido á súa menor redución du-

rante os períodos nocturnos, de menor desenvolvemento da capa estable e reducidas misións de NO.

O litoral atlántico luso é outra rexión xeográfica na cal se estudou intensamente a contaminación por ozono troposférico, dados os altos niveis que adoitan ser rexistrados nesta zona, superando en numerosas ocasións o limiar de información á poboación (Agência Portuguesa do Ambiente, 2008). Os traballos máis recentes en zonas costeiras de carácter rural foron desenvolvidos por Evtuygina *et al.* (2006, 2007), e están baseados en campañas de medición de ozono e precursores fotoquímicos, como  $NO_x$  e COVs, e na posterior simulación dos episodios de ozono. Unha vez máis, ponse de manifesto a grande importancia das brisas mariñas como fenómeno rexional, que facilita o transporte de precursores e a formación de ozono en áreas litorais, ao promover a mistura das masas aéreas e a súa recirculación; así como a sensibilidade da xeración fotoquímica de ozono aos COVs bioxénicos en áreas rurais escasamente poboadas e con pouca actividade industrial. Previamente obtivéranse resultados similares sobre a relación das circulacións de mesoscala e a dispersión de contaminantes no litoral portugués, pero facendo fincapé na influencia da topografía costeira (Carvalho *et al.*, 2006). Tamén se desenvolveron importantes estudos en contornos urbanos, relacionados co efecto do cambio climático na contaminación fotoquímica nalgún caso: (Borrego *et al.*, 2000) na área metropolitana de Lisboa, (Martins, 2009) na área metropolitana de Oporto; ou analizando as circulacións de mesoscala e a influencia da topografía noutros (Barros *et al.*, 2003).

Outra importante zona de estudio sobre contaminación por ozono é o litoral cantábrico peninsular xa que, aínda que as condicións climáticas desta rexión non son tan favorables para a reactividade fotoquímica, a existencia de importantes focos industriais xunto coa posibilidade de transporte desde o continente europeo, contribúen á aparición de episodios de alta concentración de ozono, en especial na época estival (Táboa 2.1). A maioría dos tra-

ballos realizados nesta rexión concéntranse na costa oriental, no País Vasco, centrándose sobre todo no estudo do transporte a longa distancia de contaminantes (Alonso *et al.*, 2000; Gangoiti *et al.*, 2002) e poñendo de manifesto a existencia deste transporte de ozono desde Europa continental e do Mediterráneo occidental cara a costa norte peninsular, baixo condicións sinópticas caracterizadas polo establecemento dun anticiclón de bloqueo sobre as Illas Británicas e o seu posterior desprazamento cara o Leste. Traballos posteriores baseados no uso de modelos de dispersión confirmaron estas vías de transporte e engadiron outras novas, como a chegada de masas de ozono desde o centro peninsular durante a noite, a través de estratificacións estables nocturnas (Gangoiti *et al.*, 2006; Valdenebro *et al.*, 2008).

**Táboa 2.1.** *Resumo das superacións dos niveis de ozono nas 37 estacións da rede de vixilancia do País Vasco durante o período 1999-2003. Os valores en negra indican superacións dos limiares de protección á saúde humana e de información á poboación, establecidos pola Directiva 2008/50/CE, relativa ao ozono no aire ambiente e a unha atmosfera máis limpa en Europa. Adaptado de Gangoiti et al. (2006).*

Ano	Máximo diario das medias octohorarias $>120 \mu\text{g}/\text{m}^3$		Media horaria $>180 \mu\text{g}/\text{m}^3$		
	Nº días	Promedio 3 anos	Nº días	Nº horas	Nº estacións
1999	37		2	7	2
2000	23		0	0	0
2001	32	30	5	14	6
2002	17	24	1	2	2
2003	64	37	12	48	20

O resto da cornixa cantábrica: Galicia, Asturias e Cantabria, é a rexión menos analizada a nivel peninsular, dados os baixos niveis de ozono rexistrados, debido concorrencia de condicións climáticas claramente menos favo-

rables para a xeración fotoquímica de ozono: número inferior de horas de sol, temperaturas máis baixas e maiores intensidades de vento. Sen embargo, durante as estacións de primavera e verán, adoitan producirse algúns episodios con altos niveis de  $O_3$ , ao coincidir certos factores meteorolóxicos propicios para o desenvolvemento de ozono e precursores fotoquímicos en abundancia.

Neste senso debe destacarse que os períodos de altas temperaturas e ceos despexados prodúcense no terzo norte con ventos de compoñente Nordeste e, aínda que con menor frecuencia, Sueste. Nesta última situación, as masas de aire son arrastradas directamente desde a Meseta, mentres que os ventos Nordeste proveñen do continente, a través do mar Cantábrico. Polo tanto, o transporte de contaminantes primarios, e do propio ozono, vese incrementado durante estes períodos nos que se dan situacións sinópticas axeitadas para a reactividade fotoquímica. Como consecuencia, a posibilidade de aparición de episodios de contaminación fotoquímica nestas áreas durante os meses máis calorosos do ano non é desprezable, sobre todo ao ter en conta o crecente tráfico rodado e a importante industrialización do litoral norte.

Os escasos traballos realizados en Galicia, centráronse na análise episódica de entornos industriais (Peña *et al.*, 2000; Méndez *et al.*, 1997) e urbanos (Castellano *et al.*, 2009). Sen embargo, identificouse unha complexa variabilidade nos niveis de ozono medidos en estacións rurais da rexión, polo que se decide analizar este comportamento neste traballo de investigación. Os resultados e conclusións aparecen publicados no primeiro dos artigos constituintes da presente memoria, e que se achega no Anexo A: ***Trends of rural tropospheric ozone at the northwest of Iberian Peninsula.***

## Sistema *off-line* de modelado atmosférico

Como xa se subliñou, o estudo da contaminación atmosférica conta hoxe en día co apoio dos modelos atmosféricos como unha potente ferramenta para a súa análise e comprensión.

Neste capítulo faise un resumo da metodoloxía de posta en marcha dun sistema *off-line* de modelado atmosférico para a súa aplicación no estudo da contaminación atmosférica sobre Galicia e, máis concretamente sobre  $O_3$  troposférico . Hai que destacar que, polo tipo de simulación que se van levar a cabo, así como a natureza dos datos a empregar, todo o sistema baséase na instalación e execución de modelos de tipo Euleriano.

En primeiro lugar preséntanse os pasos preliminares a seguir antes da execución dos compoñentes principais, así como os datos de entrada que se precisan para levar a cabo as simulacións. Tamén se amosan os diferentes xeitos de comunicación entre as distintas partes constituíntes do sistema así como as ferramentas precisas para levala a cabo. Finalmente, expóñense as técnicas máis habituais de análise dos resultados de saída.

Nas seccións 3.2 e 3.4 aplícase a metodoloxía exposta no parágrafo anterior aos modelos meteorolóxico e de calidade do aire respectivamente, centrándose nas cuestións específicas de cada modelo. Ofrécese tamén unha relación

de diferentes organismos e institucións que ofrecen datos de entrada axeitados para introducir aos modelos.

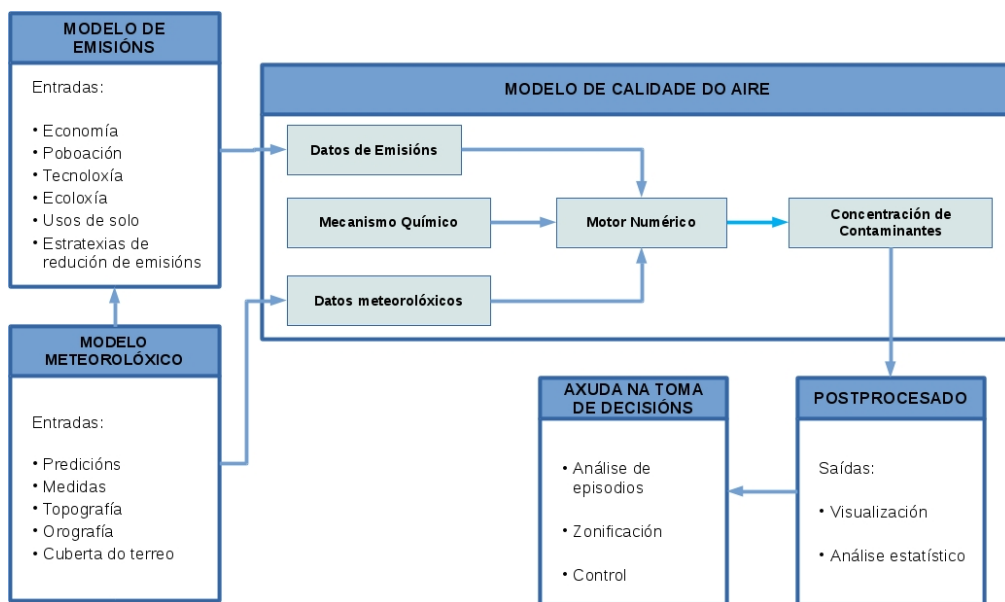
A sección 3.3 afonda na descrición dunha das fontes de datos que máis inflúen na calidades das simulacións da contaminación atmosférica: as emisións. Nela descríbense os inventarios de emisión e amósase a importancia de contar con datos representativos, ao tempo que se fai unha breve revisión dos diferentes inventarios e modelos dispoñibles para a aplicación do sistema de modelado sobre a rexión galega.

Por último, na sección 3.5 faise unha descrición do entorno informático construído para a posta en marcha do sistema de modelado obxecto deste traballo de investigación.

### 3.1 Metodoloxía xeral

A día de hoxe, simulación da calidade do aire baséase principalmente na utilización dos dous tipos de modelos (ver capítulo 1): fotoquímicos, ou de calidade do aire, dos que se obteñen os datos de concentración de contaminantes; e meteorolóxicos, que proporcionan os datos físicos que conducen o transporte e a reactividade dos primeiros.

A Figura 3.1 representa un modelo conceptual do fluxo de información entre os diferentes compoñentes dun sistema de simulación de calidade do aire. Nela pode apreciarse que, ademais dos modelos, é preciso contar con outras fontes de datos de entrada que informen aos modelos das condicións físicas nas que se ha desenvolver a simulación, de xeito que se aproximen o máis posible ás condicións reais.



**Figura 3.1.** *Arquitectura conceptual dun sistema off-line de simulación de calidade do aire. Adaptado de Russell & Dennis (2000).*

### 3.1.1 Definición do dominio

Unha vez determinada a rexión de estudo, é preciso definir sobre ela unha grella de simulación xeorreferenciada, que divida o dominio nun conxunto ordenado de celas sobre as que o modelo Euleriano resolverá a simulación. As características desta malla, como a resolución ou a proxección, determinan fortemente as seguintes etapas de configuración, non só atendendo á dispoñibilidade de datos, senón tamén en como as condicións de contorno van afectar á simulación.

Unha grella xeorreferenciada debe facer corresponder, de xeito unívoco, tódolos seus puntos con algún da superficie terrestre. Dada a condición esférica da Terra, esta correspondencia non sempre é trivial, debendo establecer de antemán o sistema de referencia que vai ser utilizado, en aras da correcta interpretación dos resultados así como do seu intercambio, xa que as medidas de distancias e áreas poden ser moi diferentes dun sistema de referencia a outro. Dous conxuntos de magnitudes definen o sistema de referencia:

- **Datum xeodésico.** O *datum* xeodésico é o conxunto de parámetros que establecen a dimensión e a forma do elipsoide de referencia para a Terra, por medio dalgunha destas duplas:

$(a, b)$  onde  $a$  = semieixe maior da Terra;  $b$  = semieixe menor da Terra

$(a, 1/f)$  onde  $a$  = semieixe maior da Terra;  $f = b/a$  = excentricidade

Este parámetro é imprescindible para o cálculo de distancias en calquera das proxeccións planas utilizadas habitualmente.

- **Proxección.** A proxección xeográfica é a relación ordenada entre os puntos da superficie curva da Terra e os dunha superficie plana representada nun mapa. A elección da proxección determinará en grande medida aspectos como a deformación das áreas ou as distancias, inherentes do paso de un sistema curvilíneo a un sistema plano. Ten especial relevancia á hora de determinar a dirección en magnitudes vectoriais: dirección do vento.

Unha vez establecido o elipsoide de referencia, a construción da malla baséase na definición do seguinte conxunto de variables, de xeito que se eliminen tódolos graos de liberdade:

- **(X0, Y0).** Representan as coordenadas dun punto do dominio, que adoita ser a esquina SO da malla. A magnitude e unidades das coordenadas dependerán da proxección elixida.
- **(DX, DY).** Representan o espazo entre celas en cada dirección, é dicir, a resolución do dominio. Ao igual que no caso das coordenadas, a proxección elixida determinará as unidades destas variables.
- **(NX, NY).** Representan o número de celas que ten o dominio en cada dirección.



Deste xeito é posible definir unha grella uniforme que permanece invariable durante a simulación.

Sen embargo, na maior parte dos casos, a aplicación de modelos Eulerianos faise sobre unha configuración de grellas aniñadas, o que permite refinar os resultados en determinadas áreas, aumentando a resolución sobre elas sen disparar o consumo de recursos computacionais. A definición destes dominios máis internos faise establecendo as mesmas variables que no caso dos externos mais, a miúdo, deben ser relativas á grella denominada *pai*, e non absolutas respecto do globo terrestre. Isto confire importancia a esta primeira etapa de configuración, xa que modificacións posteriores en calquera dos dominios pode levar a un redefinido completo do sistema de grellas.

Existen tamén modelos que permiten a definición de mallas irregulares, debendo definir tódolos puntos, ou o uso de esquemas de mallado adaptativo, que pode ser modificado polo propio modelo en tempo de execución, en función das necesidades da simulación. Este tipo de configuracións non foron usadas para a realización deste traballo polo que a súa descrición cae fóra do seu alcance.

### 3.1.2 Datos de entrada

Un sistema completo de modelado da calidade do aire a escala rexional debe contar, polo menos, cos seguintes aportes de datos externos:

**Topografía e fisiografía.** Estes datos definen as condicións estáticas do dominio de simulación: a descrición dos accidentes presentes no terreo, ou orografía, e os diferentes usos aos que está destinado. Existen organismos institucionais que proporcionan datos destes tipo a nivel global e a diferentes resolucións. Estudos sobre a influencia do terreo nas si-

mulacións atmosféricas poden verse en Egan (1975); Barna & Lamb (2000); Tong *et al.* (2005); Jiménez *et al.* (2005); Szintai *et al.* (2010).

**Condições iniciais.** Representación instantánea do estado do dominio de simulación ao comezo. Adoitan ser adquiridos a partires dos resultados de simulacións a maior escala. A súa influencia nos resultados das simulacións é estudada, entre outros, por Liu *et al.* (2001); Berge *et al.* (2001); Jiménez *et al.* (2007); Samaali *et al.* (2009); Borge *et al.* (2010).

**Condições de contorno.** Representan o estado dos límites exteriores do dominio de estudio ao longo de todo o período simulado. Son proporcionados, en xeral, polas mesmas fontes que as utilizadas para a obtención das condicións iniciais. A súa influencia adoita ser estudada en conxunto coas das condicións iniciais.

**Emisións.** O funcionamento dos modelos fotoquímicos depende en gran medida da calidade dos datos de emisións proporcionados. Esta información recóllese en inventarios de emisións que almacenan, de moi diversos xeitos, os datos medidos ou estimados sobre a liberación á atmosfera de gran número de compostos, producidos por outros tantos procesos, naturais ou non, ao longo de todo o dominio e durante o intervalo da simulación. Dada a complexidade do tratamento destes datos, adicase un apartado á súa análise (Sección 3.3).

### 3.1.3 Acoplado e intercambio de información

Para lograr que un sistema de predición de calidade do aire funcione é preciso definir o xeito en que os seus principais compoñentes van ser acoplados, é dicir, a método de comunicación seguido para o intercambio de información entre eles. Existen principalmente dúas aproximacións ou tipos de acoplado: *off-line* e *on-line* (Grell & Baklanov, 2011).

**Acoplado *off-line*.** Método tradicional de acoplado, no que os modelos se executan secuencial e independentemente, é dicir, os datos proporcionados polo modelo meteorolóxico como resultados, úsanse como entradas para o fotoquímico. Posto que, en xeral, os formatos non son coincidentes, deben utilizarse ferramentas de interface que fan a adaptación dos formatos.

**Acoplado *on-line*.** Consiste no desenvolvemento dun módulo fotoquímico completamente integrado na arquitectura do modelo meteorolóxico, de xeito que ambos os dous resolvan as súas ecuacións ao mesmo tempo. Esta metodoloxía é de desenvolvemento máis recente para o caso da interacción meteoroloxía-fotoquímica, mais é frecuentemente utilizada no seo destes modelos, nos que é habitual contar con diversos módulos, máis ou menos independentes, que poden ser activados ou desactivados para xestionar diferentes procesos de interese: capa límite atmosférica ou microfísica, no caso de modelos meteorolóxicos; fotoquímica ou formación de aerosois, no caso de modelos de calidade do aire.

Calquera das dúas metodoloxías presentan vantaxes e inconvenientes na súa utilización. No caso do acoplado *on-line*, a posibilidade de que os resultados do módulo fotoquímico influan na meteoroloxía proporciona formas de interacción máis próximas á realidade, mais co custo dunha alta perda de flexibilidade na súa utilización por parte dos usuarios, dado o elevado nivel de integración. Por outra banda, a flexibilidade que ofrece un acoplado *off-line* na súa facilidade de análise de resultados intermedios ou na reutilización de datos fai que sexa unha opción altamente utilizada.

Neste traballo, e co obxectivo de manter o máis aberto posible o número de combinacións entre modelos meteorolóxicos e fotoquímicos, maximizando a reutilización de cada execución, decídese aplicar a aproximación *off-line*.

Unha vez feita esta elección faise obrigatoria a utilización de ferramentas de pre-tratamento *off-line*, dado que os datos que han ser intercambiados adoitan presentar formatos e configuracións non compatibles.

### 3.1.4 Interfaces de adaptación

O número e complexidade dos procesos físico-químicos tratados nun sistema de simulación da calidade do aire, implica a utilización de información de diversa natureza e procedente de multitude de fontes que, habitualmente, presenta unha configuración incompatible coa requirida polos modelos. Esta incompatibilidade pode analizarse ben desde o punto de vista físico, é dicir, formatos de ficheiros diferentes, ben desde a organización lóxica: distintas grellas de simulación, por exemplo.

Na práctica, a realización de simulacións requirirá a utilización de ferramentas auxiliares, encargadas de transformar os datos dispoñibles, procedentes de bases de datos ou resultantes da execución doutras simulacións, a un formato lexible para os modelos usados. Estas ferramentas denomínanse *interfaces de adaptación*.

As interfaces de adaptación son ferramentas de diferente complexidade que, de xeito básico, se encargan da execución de dúas tarefas, ben unidas ou por separado:

- Conversión de formato. Adoita ser unha tarefa relativamente sinxela, na que os datos de saída poden ser utilizados no seu estado bruto, sen máis que reorganizalos para que poidan ser lidos pola utilidade axeitada.
- Transformación dos datos. Esta tarefa adoita ser complexa e é preciso unha inversión de tempo maior na súa construción e proba. Neste grupo inclúense as transformacións de mallas: cambio de resolución,

rotación de ventos, diferentes proxeccións ou diferente disposición das variables na malla (Arakawa & Lamb, 1977). Estas transformacións son críticas para o correcto funcionamento do sistema de simulación, posto que unha manipulación pouco coidadosa dos datos pode dar lugar a perdas de información crítica.

Dada a alta especificidade dos datos requiridos polos modelos, a dificultade do desenvolvemento destas ferramentas é evidente. Sen embargo, os paquetes nos que se distribúen os modelos adoitan incluír conxuntos de utilidades de interface, capaces de comunicarse coas fontes de datos máis utilizados. Proporcionan tamén *scripts* de execución automatizada xunto con diversos esquemas de exemplo de uso. As interfaces máis habituais, necesarias para o funcionamento dun sistema de simulación da calidade do aire, descríbense a seguir:

**Interface xeográfica.** A tarefa desta interface consiste en adaptar os datos xeográficos ao dominio de estudo, recortando, escalando e interpolando a información para incluíla na malla do dominio. Esta interface é usada principalmente polo modelo meteorolóxico e a interface de pre-procesado de emisións.

**Interface de condicións iniciais e de contorno.** Esta interface distribúe os datos de inicialización na malla de simulación, así como as condicións do contorno. É utilizada polos modelos meteorolóxico e fotoquímico.

**Interface meteorolóxica.** Adapta os datos de saída do modelo meteorolóxico aos requirimentos do modelo fotoquímico. Adoita levar a cabo tarefas complexas como cambios de resolución, reproxección de mallas ou rotación de ventos.

**Interface de pre-procesado de emisións.** Esta interface prepara os datos de emisións para o seu uso polos modelos fotoquímicos. É, quizais, a in-

terface máis complexa. Recibe como entrada os datos dos inventarios de emisións antropoxénicas, usos do terreo e meteoroloxía, devolvendo datos horarios, distribuídos na grella de simulación, das emisións de contaminantes procedentes tanto de actividades antrópicas como biolóxicas. As emisións son tratadas máis en profundidade na Sección 3.3.

**Interface de post-procesado dos resultados.** Os resultados producidos polos modelos adoitan gardarse en arquivos organizados en forma de grella tridimensional de difícil interpretación. É por iso que é preciso tratalos con posterioridade, de xeito que poidan ser representados graficamente ou analizados de xeito estatístico, para a súa axeitada visualización e interpretación.

Coa aplicación desta metodoloxía de traballo conséguese optimizar o esforzo na posta en marcha de novas versións dos modelos, así como na substitución ou introdución de novos elementos nun sistema de simulación xa existente.

### **3.1.5 Análise e interpretación de resultados**

Unha vez realizado o post-procesamento dos resultados das simulacións é necesario proceder coa súa análise, validación e interpretado. Estas tarefas adoitan levarse a cabo utilizando unha combinación de técnicas estatísticas e representación visual.

#### **3.1.5.a Análise estatística**

A inxente cantidade de datos xerados polas simulacións atmosféricas non permite a análise directa dos resultado en bruto. Haberá, polo tanto, que botar man de técnicas estatísticas que permitan facer resumos representativos coa mínima perda de información.

En xeral, a bondade dos modelos determínase mediante a comparación estatística dos resultados dunha cela cuns valores de referencia, que adoitan ser as medidas realizadas nalgũa estación de observación representativa desa cela.

Utilízanse diferentes indicadores estatísticos en función das características do modelo que deban ser resaltadas. Ofrécese unha relación dos indicadores máis utilizados na Táboa 3.1. Na actualidade seguen a desenvolverse novos estatísticos, en ocasións de formulación complexa que se inclúen en paquetes de *software* orientados á análise estatística dos modelos.

Entre estes paquetes de avaliación de modelos, que automatizan o cálculo dos diferentes indicadores estatísticos, cabe destacar: *DELTA Tool* desenvolvido no Joint Research Centre (Thunis *et al.*, 2012); o *Modelling Evaluation Tools* (MET) (Brown *et al.*, 2009); o *BOOT statistical model evaluation software* (Chang & Hanna, 2005) ou *Openair* (Carslaw & Ropkins, 2012).

### 3.1.5.b Representación visual

A representación visual é unha técnica de resumo de resultados que permite condensar grande cantidade de información nun reducido espazo de xeito facilmente comprensible. Apoiase na composición de diferentes formas e cores para resaltar os aspectos fundamentais, á vez que permite rápidas comparacións de xeito intuitivo.

A representación visual por excelencia, no campo do modelado atmosférico, é a construción de mapas sobre os que se colorea calquera magnitude escalar en función do seu valor, á vez que se representan os vectores de vento, ou barbas. É común apoiar este tipo de gráficas con curvas de nivel, que marcan límites entre valores predeterminados. Existen numerosas ferramentas que facilitan esta tarefa, algunha desenvolvidas polos propios creadores dos modelos: *NCAR Command Language* (NCL), desenvolvido polo mesmo equipo

**Táboa 3.1.** Principais indicadores estatísticos utilizados para a validación de modelos atmosféricos

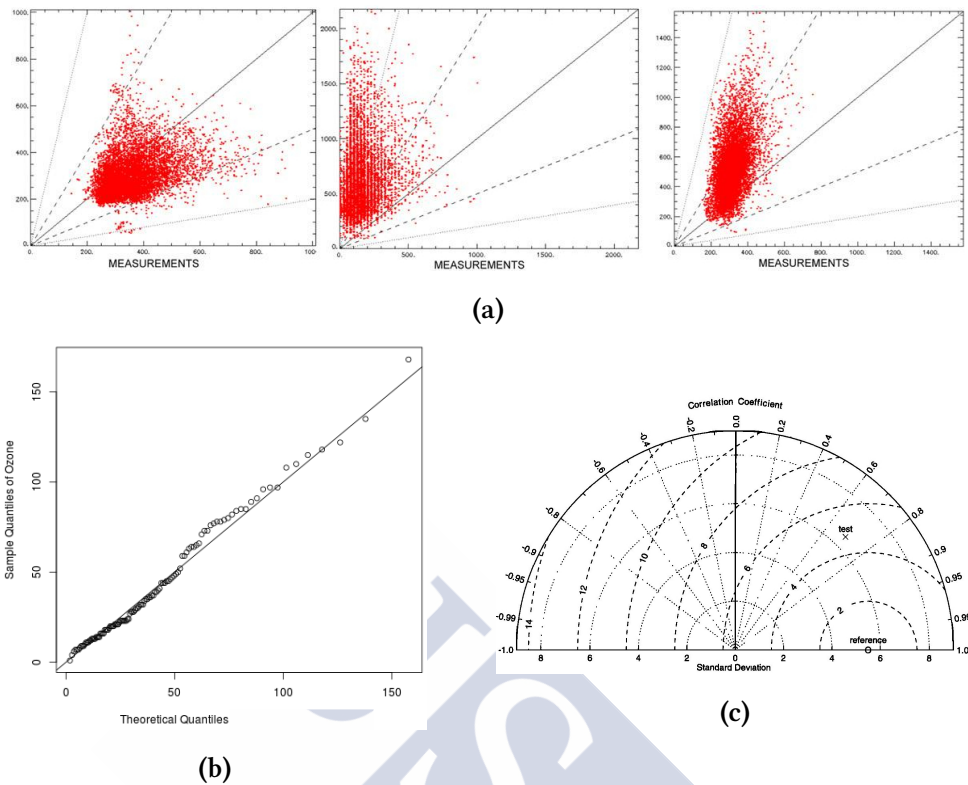
Estatístico	Fórmula <sup>a</sup>
Erro sistemático medio	$MBias = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i)$
Erro sistemático fraccionario medio	$MFB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{M_i - O_i}{(M_i + O_i)/2}$
Erro fraccionario medio	$MFE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{ M_i - O_i }{(M_i + O_i)/2}$
Erro cuadrático medio	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i)^2}$
Coefficiente de correlación de Pearson	$R = \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})(O_i - \bar{O})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}}$

<sup>a</sup>M: valor modelado; O: valor observado;  $\bar{X}$ : valor medio da variable

de programación do modelo meteorolóxico WRF (Brown *et al.*, 2012); outras de uso xenérico que son aplicables á representación de mapas atmosféricos: *Generic Mapping Tools (GMT)* (Wessel *et al.*, 2013), ou as librerías desenvolvida en Python *Matplotlib* (Hunter, 2007) e *Basemap* (Whitaker, 2013). Nun uso máis avanzado, tamén é posible utilizar Sistemas de Información Xeográfica como *ArcGIS*® ou *QGIS* (QGIS Development Team, 2015).

Tamén é habitual a representación gráfica de diferentes indicadores estatísticos, para axudar á súa comparación. Na Figura 3.2 representáanse exemplos de tres diagramas estatísticos característicos:





**Figura 3.2.** Diagramas estadísticos característicos: (a) diagramas de dispersión obtido de Ferreira et al. (2012); (b) diagrama de cuantís tomado de Eric (2013); diagrama de Taylor, obtido de Taylor (2001).

**Diagrama de dispersión (*Scatter plot*).** Compara, para unha localización, cada valor modelado co observado correspondente no tempo (Figura 3.2a). Permite representar tódolos valores así como trazar a liña de valor medio tanto para as observacións como para o resultado do modelo. É posible calcular a recta de axuste por mínimos cadrados, que da unha idea da eficiencia do modelo.

**Diagrama de cuantís (*QQ plot*).** Compara os valores modelados fronte aos observados, previo ordenamento en función da súa magnitude (Figura 3.2b). É dicir, o valor máis alto dos datos modelados e comparado co maior dos observados e o menor daqueles co máis baixo destes. A comparación é análoga para os restantes datos intermedios. Este diagrama da unha visión no só de como os modelos son capaces de capturar fe-

nomenos extremos, senón tamén se o modelo tende a sobrestimar ou subestimar nos seus resultados.

**Diagrama de Taylor.** Esta representación (Figura 3.2c), presentada no traballo de Taylor (2001) representa conxuntamente o coeficiente de correlación de Pearson, o erro cuadrático medio e a desviación estandar.

## 3.2 Modelización meteorolóxica

O modelado meteorolóxico é o primeiro estadio na posta en marcha dun sistema de avaliación e predición da calidade do aire. Require o uso de ferramentas software que resolven complexos sistemas de ecuacións diferenciais que simulan os diferentes procesos físicos que se dan na atmosfera.

Na Figura 3.1 pode verse cales son os diferentes compoñentes implicados nunha simulación meteorolóxica e fluxo de información entre eles. A seguir preséntase unha visión algo máis detallada destas actividades.

### 3.2.1 Obtención dos datos de entrada

Ao tratarse o modelado meteorolóxico de mecanismos puramente físicos, os requirimentos de datos de entrada redúcense a: condicións iniciais, de contorno e do terreo, para os casos máis sinxelos ou para predicións. Moitos modelos admiten tamén a introdución de datos medidos por estacións ou radiosondaxes cando son utilizados para estudos diagnósticos de casos xa acontecidos.

#### 3.2.1.a Condicións iniciais e de contorno

As condicións iniciais e de contorno adoitan tratarse conxuntamente debido a que, en xeral, poden obterse das mesmas fontes de datos sendo práctica

habitual a utilización dos resultados doutros modelos, executados sobre dominios maiores.

Na maioría dos casos, son os mesmos distribuidores dos modelos quen recomendan lugares desde onde obter os datos meteorolóxicos que poidan ser usados como condicións iniciais e de contorno. Adoitan ser simulacións realizadas por organismos oficiais, que poñen a disposición pública os resultados das súas execucións.

De entre os sitios dispoñibles como fontes de datos de inicio e de contorno destacan: *Global Forecast System* (GFS) executado polo *Environmental Modelling Center* dos Estados Unidos; ou o modelo global executado polo *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF) en Europa.

### 3.2.1.b Datos do terreo

Baixo a denominación de datos do terreo inclúese toda aquela información que permanece sen case variacións ao longo de todo o período de simulación para todo dominio e, no caso de cambiar, adoita ofrecerse como datos tabulados en lugar de seren calculada durante a simulación.

No caso do modelado meteorolóxico, os datos de terreo necesarios son:

- **Topografía.** Altitude media do terreo en cada cela da malla.
- **Orografía.** Accidentes xeográficos no dominio, por exemplo a inclinación e a orientación das pendentes.
- **Tipo de solo.**
- **Uso do solo.** Categorias do tipo de uso que se lle dá á superficie en cada cela.
- **Cobertura vexetal.** Fracción de cada cela que ocupa cada tipo de vexetación presente.

- **Albedo.** A reflectividade da superficie da cela.

A maior parte destes datos son proporcionados en conxunto por organismos xeográficos nacionais ou internacionais, xa que adoitan ser datos provenientes da análise de fotografías aéreas ou tomadas desde satélites. Fontes de datos de uso común son: *Global Land Cover Network*, iniciativa internacional dependente da ONU; *United States Geological Survey* (USGS) dos Estados Unidos; a *European Environmental Agency* (EEA) en Europa; o Instituto Geográfico Nacional (IGN) en España.

### 3.2.2 Pre-procesado dos datos de entrada

A información procedentes dos diferentes organismos que proporcionan datos para os modelos meteorolóxicos presenta multitude de formatos, que haberá que adaptar aos requirimentos do propio modelo.

O pre-procesado dos datos adoita incluír unha ou varias destas tarefas:

- Recortado dos datos á extensión do dominio de simulación.
- Adaptación dos datos á proxección do dominio de simulación.
- Interpolación e análise horizontal e vertical.
- Distribución das diferentes variables sobre a malla de simulación.

É habitual que a distribución dos modelos meteorolóxicos inclúan utilidades de pre-procesado para as fontes de datos globais máis usadas, ademais de permitir realimentación dos seus propios arquivos de saída, procedentes doutras simulacións.

### 3.2.3 Execución do modelo meteorolóxico

Unha vez obtidos e pre-procesados os datos de entrada, aínda falta un paso por dar, antes de proceder coa execución da simulación: configurar o modelo meteorolóxico.

Xa se apreciou na Sección 1.2 o grande número e complexidade dos procesos físicos cos que trata un modelo meteorolóxico. Para dar cumprimento a todos, os desenvolvedores adoitan construílos seguindo unha arquitectura modular, na que os diferentes procesos estean recollidos en diferentes módulos, que ademais poidan ser activados, apagados ou intercambiados en función da precisión requirida ou dos recursos computacionais dispoñibles.

Diferentes modelos poden presentar distintas estruturas modulares, pero é común que aparezan módulos que modelen os seguintes parámetros físicos:

**Turbulencia e difusión.** Modelado dos efectos da turbulencia interna de cada cela sobre os ratios de mistura.

**Radiación.** Modelado do comportamento da radiación —distinguindo onda curta de onda longa— na atmosfera libre e a súa influencia nas variacións de temperatura.

**Superficie terrestre.** Modelado da influencia da superficie terrestre sobre a atmosfera, incluíndo intercambio de humidade, calor ou o rozamento.

**Capa límite atmosférica.** Modelado dos fluxos de calor, humidade, momento e difusión vertical no interior da capa límite atmosférica.

**Cúmulos.** Modelado específico para ter en conta a formación de nubes e modelados das precipitacións.

**Microfísica.** Modelado de procesos físicos de moi pequena escala, por exemplo, a formación de saraiba.

Ademais, con frecuencia, ofrécese máis dunha parametrización para cada un dos grupos, co que a busca da combinación máis favorable para a rexión modelada constitúe un traballo adicional que deberá formar parte das tarefas de validación.

Agora, xa escollidas as parametrizacións físicas, si é o momento de iniciar a execución do modelo.

### 3.2.4 Validación do modelo meteorolóxico

Rematada a simulación, os resultados deben ser analizados co obxectivo de coñecer a exactitude coa que un modelo meteorolóxico é capaz de representar a realidade. É imprescindible ter un coñecemento preciso deste parámetro para identificar das situacións nas que o modelo presenta fortalezas e aquelas nas que se amosa menos fiable.

A validación é a metodoloxía que se utilizará para obter o coñecemento profundo do funcionamento dos modelos, consistente na comparación estatística con medias experimentais, obtidas nas estacións de monitorización.

Tódalas axencias meteorolóxicas nacionais contan cunha tupida rede de estacións de medición, que gardan datos de multitude de parámetros que se atopan dispoñibles publicamente. Ademais, moitos destes datos son cedidos a organismos intergubernamentais, como a Organización Meteorolóxica Mundial (OMM), no marco de colaboracións internacionais.

A Axencia Española de Meteoroloxía (AEMET) dispón de datos meteorolóxicos sobre toda a Península Ibérica; MeteoGalicia, o servizo meteorolóxica Galega, amplía os datos da anterior na rexión galega. O *European Climate Assessment & Dataset* (ECA&D) ofrece datos de 63 países de Europa e o seu entorno.

### 3.3 Emisións atmosféricas

Como se indicou na Sección 3.1, as emisións á atmosfera forman parte dos datos de entrada requiridos por un sistema de simulación de calidade do aire, sendo ademais de grande influencia nos seus resultados.

Aparte disto, o inventariado e tratamento das emisións presenta unha complexidade maior e moi diferente da relacionada cos datos de entrada presentados ata o momento.

Pola súa influencia nos resultados das simulacións e a complexidade mencionada, adícase esta sección do capítulo a facer unha descrición máis detallada dos principais tipos de fontes de emisións, do xeito en que os datos son almacenados e transferidos así como dos distintos procesos de tratamento que requiren.

#### 3.3.1 Emisións antropoxénicas

As emisións antropoxénicas son aquelas xeradas pola actividade humana e, polo tanto, poden ser coñecidas e contabilizadas, tendo sempre en conta a dificultade que isto presenta dada a complexidade de algúns procesos. Por iso, este tipo de emisións adoita recollese nos denominados *inventarios de emisións*.

##### 3.3.1.a Inventarios de emisións

Un inventario de emisións é unha recompilación de datos de actividades emisoras e os contaminantes que emite cada unha delas, almacenando unha lista exhaustiva e organizada que inclúe, ademais de datos ambientais, datos de actividade, xeográficos e económicos.

A construción dun inventario de emisións é un proceso sistemático e organizado a partir do que se estiman as emisións xeradas polas actividades obxecto de estudio, aplicando diversas metodoloxías para obter a mellor aproximación posible aos valores de emisión reais.

Hai que ter en conta ademais, que os inventarios de emisións están inmersos nun proceso cíclico no que son actualizados periodicamente, a fin de dispoñer dunha información representativa. Por iso, desde o punto de vista dun sistema de simulación de calidade do aire, debe ser fácil aplicar estes cambios para o seu uso no modelo fotoquímico.

**Táboa 3.2.** Principais inventarios de emisións dispoñibles na área de estudio.

Inventario	Alcance e resolución	
	Espacial	Temporal
EDGAR <sup>a</sup> <i>Emission database for Global Research Netherlands Environmental Assessment Agency</i>	Global 0.1° x 0.1°	2008 (anual)
EMEP <sup>b</sup> <i>Centre on Emission Inventories and Projections Austria</i>	Europa 50 x 50 km <sup>2</sup>	1980-2020 (anual)
TNO-MACC <sup>c</sup> <i>High resolution European emission inventory Monitoring Atmospheric composition and Climate. Netherlands Organization for Applied Scientific Research, TNO</i>	Europa 1/16° x 1/8° ≈ 7 x 7 km <sup>2</sup>	2003-2007 (anual)

<sup>a</sup> Janssens-Maenhout *et al.* (2012); Olivier *et al.* (2011)

<sup>b</sup> Centre on Emission Inventories and Projections (2015)

<sup>c</sup> Denier van der Gon *et al.* (2010)

A Táboa 3.2 presenta unha relación dos inventarios de emisións dispoñibles para a área de estudio obxecto deste traballo. Mais adiante afondarase na descrición dos utilizados neste estudo.



Tamén hai que destacar que os inventarios de emisións adoitan almacenar a información de xeito agregado, agrupando os valores no espazo, ben sexa por demarcacións políticas ou grellas; no tempo, almacenando en xeral valores anuais; e en grupos de especies, por exemplo os compostos orgánicos volátiles. Isto facilita a xestión das emisións e reduce o espazo necesario para o seu almacenamento, pero limita en grande medida o uso que se pode facer dos datos en sistemas de modelado atmosférico.

Como solución a ese problema, xunto cos valores de emisión almacenados, axúntase información adicional, obtida a partir da análise estatística dos valores orixinais, que fai posible a desagregación, deixando as emisións nun estado equivalente ao orixinal. Para acadar unha correcta recomposición da situación inicial débense gardar datos correspondentes a:

- Redistribución espacial.
- Desagregación temporal.
- Distribución vertical.
- Especiación química.
- Distribución sectorial.

Adicionalmente poden tamén ser almacenados datos de estimación de emisións futuras, constituíndo inventarios de proxección que se conforman en ferramentas de gran potencia para avaliar o impacto futuro das emisións na calidade do aire.

Preséntanse a seguir os inventarios de emisións utilizados para o desenvolvemento do sistema de modelado obxecto deste traballo.

### 3.3.1.b Inventario EMEP

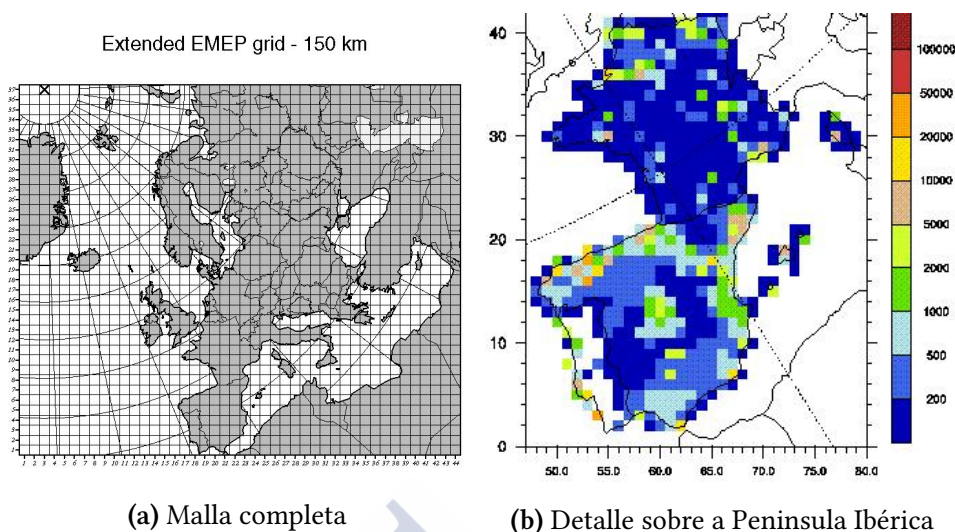
O inventario de emisións EMEP é o resultado derivado da aplicación do programa europeo homónimo: *European Monitoring and Evaluation Programme*, que se desenvolve baixo a *Convention on Long-range Transboundary Air Pollution* (CLRTAP). Ten como obxectivo fundamental a recompilación e análise dos datos de emisións e o subministro regular de información contrastada e verificada á comunidade política e científica.

A construción do inventario EMEP baséase na estratexia de recompilado *top-down*, na que as emisións son calculadas para un área determinada, en xeral unha delimitación política, e posteriormente redistribuídas sobre unha malla regular xeorreferenciada atendendo a distintos parámetros. A Figura 3.3 representa a malla EMEP (3.3a) así como un detalle sobre a Península Ibérica (3.3b) para emisións de  $NO_x$  agregadas en tódolos sectores para o ano 2008. A Táboa 3.3 amosa os parámetros de definición da malla. Esta aproximación cobre de xeito aceptable aplicacións a escalas relativamente grandes, pero debe ser refinada en escalas menores.

**Táboa 3.3.** *Parámetros de definición da malla EMEP.*

	Dirección X	Dirección Y
Nº de celas	132	156
Resolución ( <i>km</i> )	50	50

Como información de partida tómanse os datos oficiais proporcionados polos países adheridos ao programa e, posteriormente, utilízanse estimacións elaboradas por expertos para corrixir os posibles ocos ou datos *sospeitosos*, sometendo o inventario resultante a diversos procedementos de revisión e control (Centre on Emission Inventories and Projections, 2007). Xeralmente este proceso precisa arredor de dous anos, que é o intervalo medio de demora co que se fan públicas as emisións.



**Figura 3.3.** Emisións agregadas para tódolos sectores SNAP de  $NO_x$ .

A caracterización das emisións a escala de decenas a centos de quilómetros require a recompilación de información específica sobre a rexión: perfíles enerxéticos, características da flota de vehículos, distribución da densidade de poboación, usos do solo, etc., variabilidade que o inventario EMEP é incapaz de representar, posto que se distribúe nunha malla de  $50 \times 50 \text{ km}^2$  de resolución (Butler *et al.*, 2008).

EMEP utiliza SNAP, Táboa 3.4, como clasificación para a distribución das emisións por sectores, incluíndo as especies relacionadas na Táboa 3.5.

### 3.3.1.c Inventario REGADE

Na rexión NO peninsular, o goberno rexional puxo en marcha no ano 2007 o Rexistro Galego de Emisións (REGADE), un rexistro telemático para que os titulares das instalacións poidan inscribir, consultar ou rectificar os seus datos de emisións (Xunta de Galicia, 2007).

Esta aplicación agrupa de xeito sinxelo os procedementos de cálculo e xestión para cumprir a normativa ambiental das emisións canalizadas, a través de focos ou chemineas, as emisións difusas pola utilización de disolventes

**Táboa 3.4.** Clasificación SNAP da distribución das emisións por sectores

Sector	Descrición
S1	Combustión na produción de enerxía e transf. de produtos.
S2	Combustión non industrial.
S3	Combustión industrial.
S4	Procesos produtivos.
S5	Extracción e distrib. de comb. fósiles e enerxía xeotérmica.
S6	Uso de disolventes e outros produtos.
S7	Transporte por estrada.
S8	Fontes móbiles e maquinaria.
S9	Tratamento e eliminación de residuos.
S10	Agricultura.
S11	Outras fontes.

orgánicos, e as emisións fuxitivas, debido a accidentes, fugas ou anomalías nun proceso ou actividade.

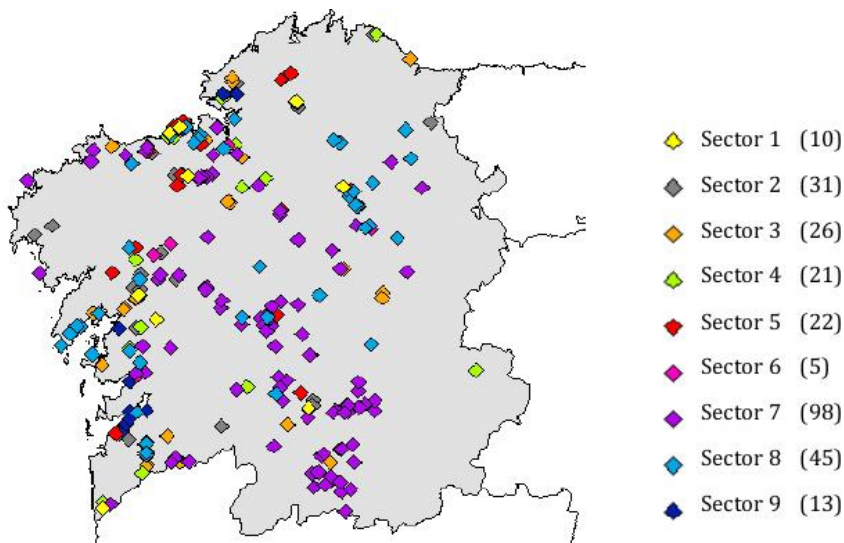
Nútrese de tres fontes principais (Xunta de Galicia, 2007):

- Os rexistros europeos EPER (European Commission, 2000) e PRTR (European Commission, 2006).
- Rexistro rexional de Compostos Orgánicos Volátiles.
- Rexistro rexional de actividades potencialmente contaminantes da atmosfera.

ademais de gardar información específica sobre as instalacións: e.g. dimensións das chemineas ou consumos de refrixerantes; rexistrada directamente desde as propias instalacións. Toda esta información pasa por un proceso de avaliación antes de ser utilizada (M. Dios, 2013).

**Táboa 3.5.** *Relación de especies EMEP.*

Clasificación da especie	Especie
Acidificantes e eutrofizantes	Dióxido de xofre ( $SO_2$ )
	Óxidos de nitróxeno ( $NO_x$ )
	Amoníaco ( $NH_3$ )
Oxidantes fotoquímicos	Óxidos de nitróxeno ( $NO_x$ ) incluídos tamén no grupo anterior
	Compostos orgánicos volátiles ( $COV$ )
Metais pesados	Chumbo ( $Pb$ )      Cadmio ( $Cd$ )
	Mercurio ( $Hg$ )      Arsénico ( $As$ )
	Cromo ( $Cr$ )      Níquel ( $Ni$ )
	Zinc ( $Zn$ )      Cobre ( $Cu$ )
Compostos orgánicos persistentes ( $COP$ )	Hidrocarburos aromáticos policíclicos ( $HAP$ )
	Policloruros de Bifenilo ( $PCB$ )
	Dioxinas ( $PCDD$ )
Partículas	PM10
	PM2.5



**Figura 3.4.** Instalacións REGADE identificadas con emisións á atmosfera durante o período 2001 a 2010 en Galicia. Fonte: M. Dios (2013).

O inventario REGADE recolle un total de 271 instalacións e máis de 1000 unidades básicas ou procesos, coas súas correspondentes emisións para o período 2001 a 2010 (Figura 3.4), responsables de máis do 90 % das emisións producidas na rexión. Na Táboa 3.6 preséntase unha relación das especies contaminantes consideradas, así como a súa emisión anual, correspondente ao ano 2008.

### 3.3.2 Emisións bioxénicas

Denomínanse emisións bioxénicas a aquelas producidas pola actividade biolóxica na biosfera terrestre, especialmente a debida á cobertura vexetal. A produción destas emisións está relacionada principalmente con procesos fotosintéticos, respiratorios e de regulación térmica que teñen lugar nas plantas. Estes procesos son altamente dependentes das condicións ambientais, polo que a magnitude das emisións variará en función de parámetros como a temperatura, humidade, radiación solar ou concentración de  $CO_2$  presente.

**Táboa 3.6.** *Inventario das emisións industriais de Galicia para o ano 2008 (Emisións en t/ano). Adaptada de M. Dios (2013).*

Contaminante	Emisión	Contaminante	Emisión
$CH_4$	3798	<i>Pb</i> e compostos	4,05
$CO$	29167	<i>Zn</i> e compostos	3,77
$CO_2$	164248837	<i>HCB</i>	$2,00 \cdot 10^{-6}$
<i>HFC</i>	0,19	<i>HCH</i>	$5,00 \cdot 10^{-6}$
$N_2O$	525	<i>PCDD + PCDF</i>	$6,58 \cdot 10^{-5}$
$NH_3$	5476	<i>PER</i>	1,62
<i>NMVOC</i>	11416	Tricloretileno	0,04
$NO_x$	24779	Antraceno	0,20
<i>PFC</i>	12,6	$SO_x$	36976
<i>HCFC</i>	$4,64 \cdot 10^{-2}$	Benceno	10,71
Naftaleno	1,08	Dietilhexilftalato <i>DEHP</i>	0,04
<i>As</i> e compostos	44,3	PAH	0,81
<i>Cd</i> e compostos	0,68	HCl	204
<i>Cr</i> e compostos	1,23	HF	518
<i>Cu</i> e compostos	0,77	HCN	0,11
<i>Hg</i> e compostos	0,73	Partículas <i>PM10</i>	3295
<i>Ni</i> e compostos	13,05	Partículas totales <i>PST</i>	11486

Dada á variabilidade das condicións climáticas e meteorolóxicas nos diferentes ecosistemas, así como das especies vexetais que os habitan, a caracterización e estimación das emisións bioxénicas é unha tarefa complexa, incrementada pola existencia de máis de 40000 compostos no interior das células vexetais susceptibles de ser emitidos á atmosfera. Por iso, prefírese o uso de modelos de emisións bioxénicas, no que os elementos inventariados son as especies vexetais do dominio simulado, calculando posteriormente a emisión, tendo en conta os diferentes parámetros que a afectan.

Un dos primeiros pasos é tratar de reducir o número de especies químicas que deben ser tratadas, para o cal se realizan estudos centrados en diferentes ecosistemas e climas, co fin de identificar as especies emitidas máis representativas.

No caso do bosque temperado, dominante no dominio de estudo deste traballo, investigacións coma as de Makar *et al.* (1999) atoparon que as emisións da masa foliar están formadas principalmente por compostos hidrocarbonados, entre os que destacan os hemiterpenos ( $C_5$ ) – co isopreno como o seu principal representante –, e varias clases de monoterpenos ( $C_{10}$ ), que son especies especialmente interesantes dada a súa alta reactividade fotoquímica.

Finalmente, débese desenvolver un modelo que, tendo en conta tódalas variables presentadas, dea como resultado unha relación das emisións xeradas nun determinado lugar durante o período de estudo. O *Model of Emission of Gases and Aerosol from Nature* (MEGAN) (Guenther *et al.*, 2006) é o modelo elixido para formar parte do sistema de modelado desta desenvolvido neste traballo.

Outros modelos son o *Biogenic Emission Inventory System* (BEIS), inicialmente desenvolvido por Pierce & Waldruff (1991) e actualizado en diferentes ocasións, ata a actual terceira xeración, distribuída como compoñente da ferramenta de tratamento de emisións *Sparse Matrix Operator Kernel Emissions* (SMOKE) do *Community Modeling and Analysis System* (CMAS) dos Estados Unidos; e o GloBEIS (Yarwood *et al.*, 2002) desenvolvemento baseado no modelo BEIS que pretende facilitar o seu uso coa utilización dunha nova interface.



### 3.3.2.a *Model of Emission of Gases and Aerosol from Nature (MEGAN)*

MEGAN é un sistema de modelado para a estimación neta das emisións de gases e aerosois á atmosfera, producidos pola actividade dos ecosistemas terrestres (Guenther *et al.*, 2006), utilizando datos meteorolóxicos, de cobertura do terreo e de composición química atmosférica.

É un desenvolvemento aberto á comunidade científica dirixido polo *National Center for Atmospheric Research* (NCAR), incluíndo a un importante número de outras institucións gobernamentais e universidades dos Estados Unidos entre as que destacan a EPA ou a NOAA.

O modelo permite realizar avaliacións de emisións a curto prazo, en ciclos diarios, onde a maior influencia a exercen factores ambientais como a temperatura, a radiación solar fotosinteticamente activa (PAR) e a humidade relativa, así como, en menor medida, a precipitación e a intensidade do vento. Así mesmo, tamén permite avaliacións a máis longo prazo, en ciclos anuais, aínda que nese caso a fiabilidade da estimación diminúe debido a tres aspectos aínda non ben recollidos: a variación da emisión entre follas dun mesmo individuo, entre follas de diferentes individuos da mesma especie e entre distintas especies en períodos interestacionais.

### 3.3.2.b **Datos de entrada**

Os datos de entrada requiridos polo modelo inclúen:

**Meteoroloxía.** Utilízanse a temperatura e radiación solar como parámetros de máis influencia na variabilidade das emisións das plantas. Úsase tamén a humidade ambiente e do chan, cunha influencia que, aínda menor, pode ser apreciable. Estes datos serán subministrados por medio dos resultados obtidos do modelo meteorolóxico.

**Cobertura vexetal: *Leaf Area Index* (LAI).** Esta magnitude adimensional representa a superficie foliar por cada unidade de área de terreo. Estes datos son proporcionados polas lecturas do satélite MODIS en forma de valores medios semanais.

**Tipo funcional de planta: *Plant Functional Type* (PFT).** Estes datos proporcionan información sobre os grupos nos que se clasificarán as diferentes especies vexetais. Nesta versión do MEGAN recóllense catro: árbores de folla ancha, caduca e perenne; e árbores de folla acicular, caduca e perenne.

**Factores de emisión: *Emission Factors* (EF).** Representan os factores multiplicativos que se utilizan para calcular las taxas finais das emisións. Poden ser proporcionados en función de varios parámetros: referidos ao LAI, asociados ao PFT ou asociadas á área concreta de estudo.

**Táboa 3.7.** *Categorías de compostos orgánicos volátiles no metánicos segundo o IGAC-GEIA.*

Nome	Tempo de vida	Fórmula	Exemplo
Isopreno	1-2 horas	$C_5H_8$	Isopreno
Monoterpenos	0,5-3 horas	$C_{10}H_x$	$\alpha$ -pineno
Outros COV reactivos	<1 día	$C_xH_yO_z$	2-metil-3-buten-2ol
Otuos COV non reactivos	>1 día	$C_xH_yO_z$	Metanol

Estes datos son elaborados a partir de lecturas de satélite, campañas de medición aérea e a elaboración de algoritmos e factores de emisión empíricos a partires de experimentos en cámara pechada. Exemplos de estudos destes tipos son os coordinados polo *International Global Atmospheric Chemistry-Global Emissions Inventory Activity* (IGAC-GEIA) (Graedel *et al.*, 1993) que describen a dependencia das emisións coa biomasa específica de cada ecosis-

tema, a temperatura e a radiación solar. Estas emisións agrúpanse en catro categorías de especies químicas: isopreno, monoterpenos, outros COVs reactivos e COVs no reactivos (Táboa 3.7).

## 3.4 Modelización da calidade do aire

Realizada a simulación meteorolóxica e determinadas as fontes de datos de emisións, o seguinte estadio é a execución do modelo fotoquímico. Pero ao igual que nos casos anteriores, antes de proceder coa execución, será preciso facer un tratamento dos datos xa existentes, proporcionar aqueles que aínda faltan e realizar as configuracións pertinentes.

O proceso de execución require, polo tanto, da participación de diversos compoñentes que intercambian información entre eles e que se describen ao longo desta sección.

### 3.4.1 Obtención dos datos de entrada

Un modelo fotoquímico require, de xeito xeral, para o seu funcionamento, tres tipos de datos de entrada:

- Condicións iniciais e de contorno
- Meteoroloxía
- Emisións

A obtención da meteoroloxía e as emisións foron xa amplamente tratadas nas Seccións 3.2 e 3.3, polo que serán omitidas neste apartado, discutindo unicamente os aspectos correspondentes aos restantes requirimentos.

### 3.4.1.a Condicións iniciais e de contorno

Como é habitual nun sistema de modelado atmosférico, os modelos fotoquímicos tamén necesitan que se estableza o estado inicial do dominio, así como as variacións que se producen nos seus bordes, tanto no que respecta ás condicións físicas como á concentración das especies químicas. Posto que o modelo meteorolóxico é o encargado de establecer as condicións físicas para cada paso da simulación, é o estado químico o único que se debe proporcionar.

Pódense identificar tres aproximacións diferentes para especificar as condicións iniciais e de contorno para unha simulación fotoquímica (Committee on Tropospheric Ozone, 1991).

**Saídas doutro modelo fotoquímico.** Pódense usar as saídas de simulacións a maiores escalas que a do dominio de estudo para proporcionar os datos iniciais e do borde.

**Interpolado de observacións.** De contar con estacións de monitorización no dominio de estudo, pódense utilizar as súas medidas como condicións iniciais. Esta metodoloxía, obviamente, só resulta útil no estudio de episodios pasados.

**Valores de fondo uniformes.** En determinadas escalas, nas que o obxectivo de estudo estea suficientemente illada e as emisións internas do dominio tomen importancia, é posible usar concentracións de fondo rexionais como condicións iniciais e de contorno.

Coa utilización de técnicas de aniñado, é o dominio maior o que proporciona as condicións iniciais e de contorno para os de maior resolución, ampliando deste xeito a área de estudo que se ve afectada polos datos de entrada orixinais. Polo tanto, farase uso dunha metodoloxía mixta para a obtención dos

datos iniciais e de contorno, que utiliza modelos globais climatolóxicos para establecer valores de concentración de contaminantes de fondo.

Á hora de buscar os datos que se van a usar para fornecer esta información, adoitan diferenciarse dous tipos, debido ao diferente tratamento que reciben por parte do modelo meteorolóxico.

**Gases.** Serán as especies gasosas do mecanismo químico, que serán tratadas co módulo de química homoxénea en fase gas. Algúns exemplos de modelos globais que poden usarse como fontes de datos son: MOZART2 (Horowitz *et al.*, 2003), que proporciona medias climáticas mensuais das especies recollidas na Táboa 3.8a; ou o LMDz-INCA2 (Hauglustaine *et al.*, 2004) que permite obter datos das especies da Táboa 3.8b.

**Aerosois.** Os aerosois son especies que requiren un tratamento diferenciado dentro dos mecanismos químicos, dados os procesos físico-químicos dos que forman parte —ver Sección 1.3—. Por este motivo, adoitan requirir un tratamento específico para, por exemplo, establecer a súa distribución de tamaño. Tamén por isto existen modelos específicos que levan a cabo o seu modelado global. Modelos que poden ser usados como fontes de datos son: o LMDz-INCA2 (Hauglustaine *et al.*, 2004) que permite obter datos das especies da Táboa 3.9b; ou o GOCART (Ginoux *et al.*, 2001), modelo global do que poden lerse as especies amosadas na Táboa 3.9a.

### 3.4.2 Selección do mecanismo químico

A selección do mecanismo químico pódese considerar parte da configuración do modelo, antes de proceder á súa execución. Sen embargo, débese decidir cal se vai utilizar posto que un dos pasos do pre-procesado das emisións precisa coñecelo para facer a distribución das especies.

**Táboa 3.8. Especies gasosas**

(a) MOZART2

Especie	Nome
<i>O3</i>	Ozone
<i>NO2</i>	Nitrogen Dioxide
<i>CO</i>	Carbon Monoxide
PAN	Peroxy-Acetyl-Nitrate
<i>CH4</i>	Methane
<i>C2H6</i>	Ethane
HCHO	Formaldehyde
<i>HNO3</i>	Nitric Acid

(b) LMDZ-INCA2

Especie	Nome
<i>O3</i>	Ozone
<i>NO</i>	Nitrogen Monoxide
<i>NO2</i>	Nitrogen Dioxide
<i>HNO3</i>	Nitric Acid
PAN	Peroxy-Acetyl-Nitrate
<i>H2O2</i>	Hydrogen peroxyde
<i>CO</i>	Carbon Monoxide
<i>CH4</i>	Methane
<i>HCHO</i>	Formaldehyde
<i>C2H6</i>	Ethane
<i>NC4H10</i>	Butane and higher alkanes
<i>C2H4</i>	Ethene
<i>C3H6</i>	Propene
<i>OXYL</i>	Xylene

**Táboa 3.9.** *Aerosois tratados nos modelos de exemplo.*

(a) GOCART

Especie	Nome
<i>DUST</i>	Desert dusts
<i>HBBC</i>	Hydrophobic black carbon
<i>HBOC</i>	Hydrophobic organic carbon
<i>HLBC</i>	Hydrophilic black carbon
<i>HLOC</i>	Hydrophilic organic carbon
<i>SULF</i>	Sulfates
<i>SALT</i>	Sea salts

(b) LMDZ-INCA2.

Especie	Nome <sup>a</sup>
<i>ASPOMM</i>	(A) Soluble particulate organic matter
<i>AIPOMM</i>	(A) Insoluble particulate organic matter
<i>CIDUSTM</i>	(C) Insoluble dust
<i>ASSO4M</i>	(A) Soluble sulphate
<i>CSSSM</i>	(C) Soluble sea salt
<i>AIBCM</i>	(A) Insoluble black carbon
<i>ASBCM</i>	(A) Soluble black carbon

<sup>a</sup>(A)=Acummulation (C)=Coarse

A maior parte dos modelos fotoquímicos inclúen na súa distribución un amplo abano de mecanismos que poden ser utilizados. Ademais, adoitan ser o suficientemente flexibles como para permitir a introdución de outros personalizados, que se axuste ás necesidades do usuario.

Exemplo de mecanismos químicos dispoñibles son:

**MELCHIOR.** Este mecanismo de química en fase gas (Lattuati, 1997) describe máis de 300 reaccións nas que interveñen arredor de 80 especies gasosas. Desenvolvido en base a versións anteriores do mecanismo do modelo EMEP (Simpson, 1992; Vautard *et al.*, 2001) é o mecanismo utilizado polo modelo fotoquímico francés CHIMERE (Schmidt *et al.*, 2001). Conta cunha versión reducida, MELCHIOR2, computacionalmente máis eficiente, na que se consideran sobre 130 reaccións de 44 especies.

**Carbon Bond.** Carbon bond é un mecanismo estrutural descrito orixinalmente en (Gery *et al.*, 1989). Foi actualizado recentemente en varias ocasións: CB05 (Yarwood *et al.*, 2005) e CB06 (Yarwood *et al.*, 2010). A última versión describe 218 reaccións de 69 especies gasosas. É o mecanismo usado en modelos como o *Community Multiscale Air Quality* (CMAQ) (Byun & Schere, 2006) ou o *Comprehensive Air quality Model with Extensions* (CAMx) (ENVIRON, 2013).

**SAPRC.** O mecanismo SAPRC foi desenvolvido no *Statewide Air Pollution Research Center* de Riverside (California) e orixinalmente presentado por Carter (1990): versión SAPRC-90. Foi actualizado en Carter *et al.* (2000), SAPRC-99, e conta cunha última revisión en Carter (2010), a SAPRC-07. Úsase nos modelos CMAQ e CAMx entre outros.

**RACM.** O *Regional Atmospheric Chemistry Mechanism* (Stockwell *et al.*, 1997) fai un agrupamento das especies modeladas baseado nas similitudes de



reactividade química, en grupos orgánicos funcionais e na reactividade dos compostos orgánicos con radical hidroxilo. Foi desenvolvido como unha evolución do mecanismo *Regional Acid Deposition Model* (RADM) nas súas dúas versións: RADM de Stockwell (1986) e RADM2 de Stockwell *et al.* (1990). Este mecanismo incorpórase como opción en diversos modelos, entre os que destacan CMAQ, CAMx, EURAD ou o módulo químico para o modelo meteorolóxico WRF, WRF-Chem.

### 3.4.3 Pre-procesado dos datos de entrada

O pre-procesado dos datos de entrada aos modelos fotoquímicos é algo máis complexo que o descrito para os modelos meteorolóxicos, aínda que amboos gardan importantes similitudes.

As condicións iniciais e de contorno, así como os datos meteorolóxicos, si deben tratarse de xeito similar ao amosado na Sección 3.2, levando adiante algún subconxunto das seguintes tarefas:

- Recortado dos datos á extensión do dominio de simulación.
- Adaptación dos datos á proxección do dominio de simulación.
- Interpolación e análise horizontal e vertical.
- Distribución das diferentes variables sobre a malla de simulación.

É habitual que a distribución dos modelos de simulación de calidade do aire inclúan utilidades para facer este pre-procesado, así como recomendacións sobre as fontes de datos coas que son compatibles.

As grandes diferencias radican no tratamento ao que deben ser sometidos os datos de emisións. Este tratamento é, por moito, o máis complexo e dos máis influentes nos resultados de calidade do aire. Por unha banda, a información nos inventarios de emisións non é aproveitábel, de xeito bruto,

polos modelos fotoquímicos —ver Sección 3.3.1—, sendo precisa a súa mistura cos metadatos que se proporcionan cos propios datos de emisións. Por outra banda, emisións antropoxénicas e bioxénicas deben ser combinadas antes de seren pasadas ao modelo.

As emisións bioxénicas son proporcionadas, en xeral, como resultados dun modelo, tal como se indica na Sección 3.3.2. O tratamento das emisións antropoxénicas trátase a continuación.

#### 3.4.3.a Pre-procesado das emisións antropoxénicas

Os procesos de tratamento aos que deben ser sometidos os datos de emisións antropoxénicas pódense agrupar nos seguintes:

- **Localización espacial.** É preciso distribuír os datos do inventario sobre a malla usada polo modelo de calidade do aire. É necesario usar unha grande cantidade de información sobre o dominio, xeralmente almacenada en algún Sistema de Información Xeográfica (SIX), para levar a cabo unha correcta redistribución. En función dos requirimentos do modelo e a configuración do inventario de emisións, pode ser preciso contar con diversos tipos de bases de datos: distribución de poboación, usos do solo, redes de tráfico, rutas de transporte marítimo e aéreo, etc.
- **Desagregación temporal.** A resolución temporal dos datos gardados nos inventarios adoita ser anual, que é demasiado elevada para as necesidades de resolución empregadas nas simulacións da calidade do aire, que acostuma ser horaria. Coa desagregación temporal transfórtese a información anual en horaria, co uso de diferentes conxuntos de metadatos que permiten a distribución en distintos perfís específicos, que teñen en conta diferentes períodos: a estación do ano, o día da semana e a hora do día considerados.

- Especiación química. En xeral, os contaminantes inventariados nas bases de datos non coinciden con aqueles grupos de especies que poden ser manexados polos mecanismos químicos dos modelos de calidade do aire, polo que é necesario agrupar nuns casos, dividir en outros, as diferentes especies químicas do inventario para que coincidan coas que pode tratar o modelo fotoquímico.

Dada a complexidade deste pre-procesado, son poucos os modelos que proporcionan utilidades específicas para levalo a cabo. CHIMERE proporciona un conxunto de utilidades deste tipo capaz de xestionar entradas dun limitado número de inventarios de emisións, entre os que destaca EMEP. Noutros casos esta tarefa adoita ser altamente manual, na que o principal software de axuda son os SIX.

Sen embargo, dado que os inventarios de emisión teñen entidade propia en moitas outras aplicacións, diferentes do modelado da calidade do aire, existen exemplos de ferramentas que permiten un tratamento máis eficaz e, na maior parte das ocasións, máis sinxelo: os denominados sistemas de procesado de emisións entre os que destaca o *Sparse Matrix Operator Kernel Emissions* (SMOKE) (Coats Jr. & Houyoux, 1996). Estes sistemas adoitan ofrecer interfaces para os modelos fotoquímicos máis utilizados.

#### 3.4.4 Execución do modelo fotoquímico

Unha vez preparados tódolos datos requiridos como entrada ao modelo fotoquímico, é dicir, condicións iniciais e de contorno, meteoroloxía e emisións, e elixido o mecanismo químico, tan só falta establecer os parámetros de configuración específicos de cada modelo.

De xeito análogo ao funcionamento dos meteorolóxicos (ver sección 3.2), os modelos fotoquímicos adoitan tamén contar cunha estrutura modular que

permite elixir cales son os procesos físicos e químicos a resolver e cales non son necesarios, dotando así ao modelo de flexibilidade para atender a diferentes obxectivos da simulación.

Non tódolos modelos dispoñen de módulos para a simulación dos mesmos procesos, aínda que é habitual que todos contén con, polo menos, os seguintes:

**Química en fase gas.** É o módulo químico principal, encargado de modelar as reaccións que se producen entre as substancias gasosas presentes na atmosfera. Este módulo inclúe os procesos fotoquímicos.

**Areosois.** Modela a formación de especies condensadas así como as súas reaccións.

**Deposición húmida.** Este módulo é o encargado de modelar a captura dos diferentes gases e aerosois no interior das nubes, así como a subsecuente eliminación por medio das precipitacións. A deposición húmida constitúe o proceso predominante na eliminación de contaminantes na atmosfera.

**Deposición seca.** Modela a eliminación de contaminantes debido a procesos físicos de difusión e impacto contra a superficie. Dada a dificultade de facer medicións directas, adoita modelarse cunha aproximación de primeira orde: o produto entre unha velocidade de deposición característica, dependente da substancia, multiplicada pola súa concentración na capa modelada en contacto coa superficie.

**Resuspensión.** Modela a introdución na atmosfera de partículas, líquidas ou sólidas, como consecuencia do efecto que os fenómenos meteorolóxicos provocan na superficie, mariña ou terrestre. É de especial relevancia en ambientes costeiros e desérticos areosos.

Existen módulos máis específicos, non incluídos en tódolos modelos, que proporcionan valor engadido aos resultados acadados. Entre eles cabe destacar:

***Plume in grid (PiG)***. Este módulo permite facer un trazado máis preciso de penachos individuais, empregando unha aproximación lagrangiana. Deste xeito lógrase unha mellor simulación da reactividade interior do penacho, xa que os contaminantes non son dispersados no volume total da cela euleriana.

***Source apportionment technologies (SAT)***. Este módulo permite facer un seguimento do desprazamento das substancias no interior do dominio de simulación. Deste xeito permite cuantificar a responsabilidade de diferentes focos emisores nas concentracións instantáneas dun contaminante nunha determinada localización.

Tamén é habitual que os modelos contén con configuracións nas que se poidan introducir substancias trazadoras, reactivas ou non, para facer un estudo controlado da dispersión e a interacción química que se produce nun determinado episodio.

Unha vez elixidos os módulos requiridos para o estudo desexado, tan só queda iniciar a execución do modelo.

### 3.4.5 Validación do modelo fotoquímico

Unha vez obtidos os resultados da simulación da calidade do aire débese proceder coa súa validación. Ao igual que ocorría no caso dos modelos meteorolóxicos, estes resultados han de ser comparados con medidas reais, que serán obtidas en estacións de monitorización. Os mesmos programas de elaboración de inventarios de emisións adoitan contar cunha ampla rede de

estacións de observación da calidade do aire, recollendo datos das principais substancias contaminantes que despois poñen a disposición pública.

En Europa, os Estados membros da Axencia Europea do Medio Ambiente son os encargados do mantemento das estacións de medida e da transferencia da información obtida a unha base de datos de acceso público denominada *AirBase*.

*AirBase* está formada por un conxunto multi-anual de medidas de calidade do aire e a súa análise estatística para a correcta elección das estacións e número de contaminantes representativos. Contén tamén meta-información sobre as redes de monitorización, as súas estacións constituíntes e as medidas realizadas. Esta base de datos está construída a partir dos datos aportados polos países membros da Unión Europea, seguindo Decisión do Consello 97/101/EC, sobre o Intercambio de información para a calidade do aire ambiente (European Union, 1997); os países membros da Axencia Europea do Medio Ambiente, que inclúe aos países candidatos a entrar na Unión, así como aqueles asinantes da Acordo Europeo de Libre Comercio; e aqueles que voluntariamente se comprometeron a ofrecer información acerca das medidas de calidade do aire seguindo a lexislación europea ou os criterios do programa EuroAirnet da EEA.

### 3.5 Entorno de execución

Calquera tipo de modelado de fenómenos que se producen na natureza leva consigo un alto custo computacional. Os requirimentos de cálculo do software de modelado sempre foi moi por diante dos recursos dispoñibles, se ben é certo que, a medida que a capacidade de cálculo aumentou, máis e máis engadidos se introduciron nos modelos, consumindo máis tempo de procesado, pero tamén aumentando a súa capacidade de representación da realidade.

A potencia de cálculo dos actuais ordenadores persoais permite a execución de case calquera modelo atmosférico dispoñible nun tempo razoable, máis adoitan ser simulacións de uso persoal, a baixa resolución ou con dominios xeográficamente moi localizados. Este tipo de configuración, sen embargo, queda superada ao pretender usar dominios algo maiores e mellorar a resolución espacial.

O sistema de simulación presentado neste traballo desenvólvese pensando na súa aplicación operacional diaria, e executado a resolucións medias-altas, polo que o seu despregue nun único equipo non se considera factible. Deséñase, polo tanto, unha infraestrutura de *cluster* baseada en ordenadores persoais, na que o traballo conxunto de varias máquinas fará que se reduzan os tempos de simulación, ademais de proporcionar maior fiabilidade fronte a fallos de hardware.

### 3.5.1 Entorno hardware

O deseño seguido para a construción do *cluster* consiste nunha configuración de máquinas baleiras, é dicir, cada equipo conta tan só con aqueles compoñentes imprescindibles para o seu uso como unidade de cálculo: placa base, procesador e memoria, sen unidade de almacenamento; e de comunicación: interface de rede.

O sistema operativo e os parámetros de configuración sérvense a través da rede, contando cun único ordenador servidor, encargado das tarefas de xestión do *cluster* e que, salvo excepcións, non realiza tarefas de cálculo. A elección deste deseño baseouse na súa robusteza fronte a fallas nos equipos de cálculo, así como pola súa facilidade para a incorporación de novas unidades.

A construción deste sistema completouse en dúas fases: unha primeira fase de probas, nomeada Fase A na Táboa 3.10, na que se contaba con dous equi-

pos e sobre a que se despregou un sistema provisional de predición da calidade do aire; e unha segunda fase, Fase B na Táboa 3.10, na que se ampliou o sistema con cinco equipos, configurando un *cluster* coas características resumidas na Táboa 3.10. Sobre esta última versión leváronse adiante numerosas simulacións orientadas á análise episódica, entre as que se atopan as amosadas neste traballo, e configurouse unha predición diaria de calidade do aire sobre a Península Ibérica e centrada en Galicia.

**Táboa 3.10.** *Características dos equipos empregados na construción do cluster.*

	Número de equipos	Procesadores por equipo	Memoria por equipo	Totais	
				Proc.	Mem.
Fase A	2	4	8 GB	8	16 GB
Fase B	5	6	8 GB	30	40 GB
Totais	Equipos: 7	Procesadores: 38	Memoria: 56 GB		

### 3.5.2 Entorno software

Ademais do software correspondente aos propios modelos e utilidades relacionadas, é preciso contar cun ecosistema de aplicacións e librerías para que aqueles se executen. Neste apartado faise un pequeno resumo do software que xestiona o *cluster*, que está altamente condicionado polos requirimentos dos modelos utilizados.

#### 3.5.2.a Sistema operativo

A maior parte do software empregado neste traballo proporciónase en forma de código fonte, que debe ser compilado. Aínda que esta tarefa pode ser realizada sobre calquera sistema operativo, as facilidades que ofrece calquera distribución baseada en Linux para esta tarefa, tanto na súa flexibilidade



como dispoñibilidade, son inmejorables por calquera outro sistema operativo.

Tendo en conta parámetros de estabilidade, facilidade na xestión, actividade da comunidade de usuarios e software dispoñible, selecciónase como sistema operativo a distribución Debian baseada en Linux, na súa versión *testing*.

### 3.5.2.b Compiladores

As linguaxes nas que adoitan estar escritas todas esas aplicacións son C, C++ e Fortran. Debian proporciona compiladores e librerías para todas estas linguaxes, obtidas directamente das desenvolvidas pola *Free Software Foundation*: *gcc* para C, *g++* para C++ e *gfortran* para Fortran.

### 3.5.2.c Análise estatística e visualización

Para realizar a análise estatística dos modelos atmosféricos cóntase coas seguintes aplicacións: *Meteorological Evaluation Tools*(MET) (Brown *et al.*, 2009) e *DELTA tool* (Thunis *et al.*, 2012).

No caso da visualización dos resultados da simulación sobre mapas xeográficos utilízanse diferentes librerías, dispoñibles de xeito libre: *Generic Mapping Tools* (GMT) (Wessel & Smith, 1995) e *Matplotlib* (Hunter, 2007).

### 3.5.2.d Sistemas de información xeográfica

O uso de modelos de calidade do aire require que a maior parte da información se atope xeorreferenciada. O manexo destes datos é unha tarefa complexa que facilitan en grande medida os sistemas de información xeográfica. Das alternativas que se distribúen co sistema operativo decídese instalar as seguintes:

**PostGIS.** PostGIS é unha extensión do xestor de bases de datos PostgreSQL (Santilli *et al.*, 2005). Segue os estándares da Open Geospatial Consortium, Inc., permitindo traballar con numerosos obxectos de tipo xeográfico realizando diferentes operacións sobre elas de xeito transparente.

**QGIS.** *QuantumGIS* (Cavallini, 2007) é un entorno gráfico de traballo con información xeográfica capaz de comunicarse con bases de datos que contén coa extensión PostGIS. En versións modernas conta con ferramentas propias de análise de datos xeográficos.

### 3.5.2.e Outro software

A simulación da calidade do aire é un proceso complexo que require o tratamento de grande cantidade de información. É por iso debe ser apoiada por un nutrido grupo de utilidades que, se ben non son imprescindibles para o seu correcto funcionamento, si facilitan as tarefas de almacenamento, procesado e intercambio de información. A Táboa 3.11 amosa diferentes exemplos deste conxunto de utilidades.

**Táboa 3.11.** *Utilidades de apoio nun sistema de simulación de calidade do aire*

Nome	Tarefa principal	Referencia
NetCDF	Almacenamento e intercambio	Rew & Davis (1990)
Grads	Visualización	Berman <i>et al.</i> (2001)
<i>NetCDF Operators</i> (NCO)	Análise e manipulación	Zender (2008)

## Aplicación do sistema de modelado atmosférico

O transporte de contaminantes a longa distancia xoga un papel determinante na ocorrencia de episodios de alta concentración de ozono. A aparición de precursores debido ao efecto do transporte é, en ocasións, máis influínte que as propias emisións locais (Borrego *et al.*, 2002; Monteiro *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2009). Por iso, entender os procesos de circulación atmosférica e a súa relación coa concentración dos contaminante, tanto a escala local como sinóptica, é crucial para as tarefas de predición de episodios de contaminación atmosférica (Flocas *et al.*, 2009).

Medidas feitas por estacións de calidade do aire en localizacións illadas corroboran o feito de que o transporte de precursores a longa distancia contribúe a elevar os niveis de ozono medidos. Polo tanto, entendendo a relación entre as condicións atmosféricas e a concentración de contaminantes constitúe un gran avance para mellorar a avaliación da ocorrencia de episodios de alta concentración de ozono (Carvalho *et al.*, 2010).

Ao longo da pasada década, especialmente en períodos estivais, e en diferentes rexións europeas, foron rexistrados episodios de forte concentración de ozono, tanto en zonas urbanas/suburbanas como rurais (Carvalho *et al.*,

2010). Máis especificamente, no suroeste Europeo en xeral, e na Península Ibérica en particular, é frecuente que se excedan os niveis de calidade do aire europeos establecidos para o  $O_3$  (Gonçalves *et al.*, 2009; Saavedra *et al.*, 2012).

De acordo con Jorba *et al.* (2004), os patróns de transporte estival a escala sinóptica no suroeste de Europa están dominados polas recirculacións procedentes do Oeste nun amplo número de casos: 78 % sobre áreas da costa mediterránea ou 45 % en áreas do interior da Península; caracterizados por un forzado sinóptico feble e condicións de estancamento. Isto indica que é a topografía específica da rexión a que induce os fenómenos de mesoescala que controlan os fluxos de vento en superficie. Nestas condicións, os fenómenos característicos que aparecen son tanto as brisas mariñas e os ventos de val-montaña, como o desenvolvemento da baixa térmica peninsular (Jorba *et al.*, 2004). No interior o quecemento da superficie estimula a circulación convectiva, o que leva á formación de fluxos de subsidencia compensatorios nas áreas costeiras (Millán *et al.*, 1997).

Carvalho *et al.* (2010) investigou as anomalías nos patróns sinópticos, por medio dunha análise clúster de retrotraxectorias entre os anos 2004 e 2007, considerando 76 días nos que concentración máxima horaria de ozono na rexión Norte de Portugal e Galicia superou os  $200 \mu\text{gm}^{-3}$ . Os resultados obtidos suxiren a existencia dunha anomalía positiva na temperatura sobre a Península ibérica, unida a un patrón de fluxo de forte vento de compoñente NE observado no Norte de Portugal e Galicia. Estes dous fenómenos poden conducir a un incremento na produción fotoquímica de ozono e ao transporte de contaminantes desde España cara Portugal.

Numerosos traballos utilizan modelado atmosférico para o estudo de episodios de alta concentración de ozono sobre a Península Ibérica, tanto a escala urbana como rexional, co fin de afondar na comprensión da súa xeración fotoquímica o como apoio para o establecemento de políticas de xestión da

calidade do aire. (Palacios *et al.*, 2002; Barros *et al.*, 2003; Jiménez *et al.*, 2006; Saavedra *et al.*, 2012). O modelado atmosférico é, tanto, unha metodoloxía fundamental amplamente usada para avaliar os procesos que poden afectar á calidade do aire, e que conducen á ocorrencia de episodios de contaminación. Coa súa aplicación non só se poden obter concentracións netas dos contaminantes nunha rexión establecida, senón que co seu uso é posible illar os procesos atmosféricos involucrados, ampliando a capacidade para entender os fenómenos producidos.

Neste contexto, o obxectivo desta investigación foi estudar a orixe dos episodios de ozono detectados simultaneamente na área Norte de Portugal e en Galicia, facendo uso do sistema de modelado desenvolvido nesta tese, de xeito que sexa posible simular a transformación dos precursores do ozono a escala rexional sobre a rexión de estudo.

En primeiro lugar, faise a selección e caracterización detallada dos episodios de ozono, baseada nas concentracións de ozono detectadas en estacións de medida localizadas tanto en España como en Portugal durante os anos 2007 e 2008. Tamén se conta con medicións de parámetros meteorolóxicos para apoiar a decisión. Unha vez examinados os datos, o período elixido para ser sometido a un proceso de investigación máis exhaustivo a través da aplicación e validación do sistema de modelado, foi o comprendido entre os días 1 e 15 de agosto de 2007.

Os resultados, sometidos a unha análise crítica que permite avaliar a influencia do transporte a longa distancia nas altas concentracións de ozono detectadas, así como as conclusións foron presentadas e publicadas segundo artigo constituínte desta memoria e achegado no Anexo B: *The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area.*



## O experimento AQMEII

O modelado atmosférico tense convertido nunha útil ferramenta para a xestión e a avaliación da calidade do aire a escalas local, rexional e global. Durante a pasada década fixéronse importantes avances nos modelos de calidade do aire, orientados a proporcionar aos investigadores, lexisladores e poboación en xeral, unha información máis fiable no que respecta á calidade do aire. Isto propiciou que fosen gañando valor como ferramenta de apoio na implantación de estratexias de control de emisións ou no establecemento de regulación relacionada coa calidade do aire destinada protección da saúde das persoas (European Union, 2008; Scheffe *et al.*, 2009).

As aplicacións do modelado da calidade do aire a escala rexional teñen evolucionado desde o estudo de episodios de contaminación fotoquímica, é dicir, simulacións curtas sobre áreas específicas (Jang *et al.*, 1998; Liang *et al.*, 2004; Byun *et al.*, 2007), cara análises multicontaminante integrados sobre períodos temporais que poden chegar a varios anos (Tesche *et al.*, 2006; Monteiro *et al.*, 2007; Cuvelier *et al.*, 2007; Hogrefe *et al.*, 2011). Dado o seu impacto na calidade do aire e sobre a saúde das persoas, o ozono e as partículas foron os contaminantes maioritariamente tratados na avaliación dos modelos (Vautard *et al.*, 2007; Van Loon *et al.*, 2007). A isto contribuíron tamén os

altos niveis que destes contaminantes se foron rexistrados en estacións de medición, superando en numerosas ocasións os límites regulamentarios.

A día de hoxe, os actuais modelos de calidade do aire son amplamente usados en todo o mundo, e son capaces de reproducir e axudar na comprensión das transformacións físicas e químicas, así como nos procesos de eliminación da atmosfera tanto dos contaminantes gasosos como das partículas da atmosfera (Bessagnet *et al.*, 2004; Morris *et al.*, 2005; Appel *et al.*, 2007, 2008; Pay *et al.*, 2010). Sen embargo, as predicións de calidade do aire aínda presentan incertezas asociadas (Chang & Hanna, 2004; Borrego *et al.*, 2008; Dennis *et al.*, 2010), sendo preciso afondar na investigación e innovación no que respecta á aplicación dos modelos. Isto é especialmente representativo ao falar de contaminantes diferentes do ozono e as partículas: precursores da contaminación fotoquímica ou outros gases como o monóxido de carbono ( $CO$ ) ou o dióxido de xofre ( $SO_2$ ), que son tamén rexistrados nas estacións de medida, superando tamén, con certa frecuencia, os límites regulamentarios.

Para abordar este problema, e avanzar en pos de establecer unha estratexia común que fixe as prioridades nas futuras investigacións e desenvolvementos de modelos, xorde a *Air Quality Model Evaluation International Initiative* (AQMEII). O obxectivo desta iniciativa é identificar as metodoloxías de avaliación que redunden nun incremento do coñecemento dos procesos involucrados no funcionamento dos modelos, para así poder ofrecer soporte ao desenvolvemento de regulamentación no campo da calidade do aire (Rao *et al.*, 2011). Para iso propónse que diferentes grupos de traballo, espallados arredor de todo o mundo, apliquen os sistemas de modelado que adoitan usar para levar a cabo dous exercicios de simulación comúns: aplicación dos modelos sobre Norteamérica e Europa, nun período de duración de 1 ano. Unha vez realizadas as simulacións, os resultados avalíanse tanto individual como conxuntamente aplicando unha aproximación de *ensemble*.



Tódolos grupos participantes tiveron que executar simulacións sobre os dous continentes para o ano 2006, o que produciu unha inxente cantidade de información resultante, na forma de campos de concentración tridimensionais, campos de deposición e series temporais, para un amplo conxunto de parámetros meteorolóxicos e contaminantes tanto gasosos como partículas. Para levar a cabo o intercambio de resultados, así como a súa análise estatísticas, o *Ispra Joint Research Centre*, adaptou o seu sistema *ENSEMBLE* (Galmarini *et al.*, 2004a,b) para cumprir os obxectivos da AQMEII, dando acceso a ela a través dun portal web. Esta ferramenta permite analizar, tanto cualitativa como cuantitativamente, os resultados obtidos polas diferentes simulacións, tanto meteorolóxicas como de de calidade do aire.

O *Grupo de Emissões Modelação e Alterações Climáticas* (GEMAC) da Universidade de Aveiro, en colaboración co grupo de Modelización Ambiental da Universidade de Santiago de Compostela, levou a cabo simulacións e posteriores avaliacións meteorolóxicas e de calidade do aire para o dominio de Norteamérica para todo o ano 2006. No marco desta iniciativa, está previsto a publicación dun conxunto de artigos: un introdutorio, no que se presentan os datos de entrada elaboradas pola AQMEII para alimentar aos modelos; e un final no que se integran as conclusións da análise conxunta de tódolos resultados aportados e do seu *ensemble* respecto dos dous contaminantes principais: ozono e partículas.

Por outra banda, os resultados da simulación realizada permite levar a cabo unha avaliación individual da aplicación do modelo, centrándose en aspectos non cubertos polas publicacións mencionadas. Deste xeito, neste traballo preséntase a explotación dos resultados, obtidos polo sistema de modelado conformado por MM5-CAMx, para os contaminantes gasosos recollidos na lexislación de calidade do aire e as guías para a protección da saúde humana: ozono, dióxido de nitróxeno, dióxido de xofre e monóxido de carbono.

En primeiro lugar, realízase unha avaliación dos resultados fronte aos datos de observación por medio da análise das series temporais anuais. Analízanse tamén perfíles diarios, que revelan de que xeito o modelo reproduce, de media, a evolución diaria das concentracións dos contaminantes no aire, así como diagramas de caixa que permiten observar, mediante parámetros estatísticos, a variabilidade das concentracións horarias observadas fronte as simuladas. Utilízanse tamén outras representacións: diagramas de dispersión, que permiten ver en que grao o modelo subestima ou sobreestima os valores observados de xeito global; e diagramas de *Taylor* que ofrecen un resumo visual do comportamento estatístico global do modelo. Unha última medida para avaliar o correcto comportamento do modelo é inferir a súa habilidade para capturar picos de concentración máxima, parámetro particularmente relevante no caso do ozono, xa que os episodios de alta concentración deste gas poden causar problemas de saúde agudos. É por iso que se discuten e analizan varias ocorrencias episódicas deste tipo en termos da capacidade do modelo de capturar as altas concentracións rexistradas nas estacións de calidade do aire.

Seguindo esta metodoloxía, o traballo comeza cunha descrición da aplicación do sistema de modelado da calidade do aire, así como dos datos de entrada considerados para, a continuación amosar os resultados da simulación. A avaliación fronte aos datos medidos e a análise episódica preséntase a seguir, xusto antes de adicar uns parágrafos ás conclusións que se poden extraer do traballo realizado, facendo fincapé nas dificultades atopadas e na importancia desta contribución á actividade de modelado integrada e aos avances na investigación do modelado da calidade do aire. Este artigo, axuntado no Anexo C representa o terceiro constituínte desta tese: ***Air quality simulations for North America - MM5-CAMx modelling performance for main gaseous pollutants.***

## Conclusións

O desenvolvemento e aplicación dos modelos de calidade do aire, en xeral, e dentro deles dos modelos fotoquímicos atmosféricos, en particular, experimentou un importante avance nos últimos 25 anos, como consecuencia do incremento da potencia de cálculo dos sistemas de cómputo dixital e da dispoñibilidade de bases de datos terrestres que facilitan a información necesaria para a súa execución. Isto propiciou o emprego deste tipo de modelos como ferramentas de carácter regulamentario, que permiten a definición das políticas ambientais e o seu seguimento.

Este avance, con todo, non elimina a elevada dependencia que estes modelos de calidade do aire teñen tanto respecto dos parámetros meteorolóxicos que condicionan o comportamento físico e químico dos contaminantes na atmosfera, como das novas solucións matemáticas, computacionais, físicas e químicas implantadas nos modelos, coa fin de mellorar os seus resultados.

Dentro deste marco, o traballo de investigación presentado enfocouse na aplicación de modelos fotoquímicos atmosféricos de tipo *off-line* no estudo de diversos problemas de contaminación atmosférica, así como na avaliación

dos propios modelos: CHIMERE a escala rexional e CAMx a escala continental.

Ao mesmo tempo, analizáronse os resultados dos modelos de prognóstico meteorolóxico empregados neste sistema de modelado *off-line*: WRF a escala rexional e MM5 a escala continental.

Como resultado deste traballo, obtivéronse ás seguintes conclusións:

1. No que se refire as tendencias do  $O_3$  troposférico a escala rexional, sobre a Eurorrexión Galicia-Norte de Portugal, no período 2002-2007, observouse que os niveis de  $O_3$  troposférico sobre áreas rurais de ambas dúas rexións da cornixa atlántica ibérica téñense mantido estables, mentres que se reduciron sobre Europa occidental durante o mesmo período, en especial sobre Centroeuropa. Esta diferenza pode derivarse de causas endóxenas singulares desta Eurorrexión, o que se estudou co modelo de calidade do aire CHIMERE.
2. Así, na aplicación dos modelos WRF (meteorolóxico) e CHIMERE (calidade do aire) en episodios de  $O_3$  troposférico seleccionados sobre a Eurorrexión Galicia-Norte de Portugal alcanzouse un alto grado de concordancia entre as medidas meteorolóxicas e de calidade do aire en superficie e os resultados de ámbolos dous modelos, de acordo cos criterios comunmente aceptados pola comunidade científica internacional.
3. Dos resultados do modelo CHIMERE nestes episodios obsérvase un aporte predominante de precursores de  $O_3$  troposférico procedente das áreas costeiras máis poboadas e industrializadas de Galicia-Norte de Portugal; se ben estes precursores vanse desprazando cara o interior por efecto da brisa mariña, ao tempo que xeran  $O_3$  troposférico. Deste xeito favorécese a acumulación deste  $O_3$  nas zonas rurais do interior

- como consecuencia do fluxo sinóptico de compoñente leste oposto á brisa.
4. Dunha análise máis detallada dos resultados do modelo CHIMERE en altura dedúcese a posible contribución transfronteiriza entre ámbalas dúas rexións/países, sendo especialmente evidente o transporte Sur-Norte do  $O_3$  troposférico contido nas masas de aire en altura, aínda dentro da capa límite atmosférica.
  5. Do resultado precedente derívase que calquera política de control do  $O_3$  troposférico non debería verse condicionada polas divisións políticas, polo que se require un esforzo conxunto entre os países limítrofes para resolver este tipo de problemas ambientais.
  6. No que se refire á aplicación dos modelos de calidade do aire a escala continental, nestes casos resulta aínda máis interesante e necesario o contraste dos resultados dos modelos coas medidas, seguindo protocolos internacionalmente aceptados. Dentro do experimento de intercomparación de modelos AQMEII, a aplicación dos modelos MM5 (meteorolóxico) e CAMx (calidade do aire) sobre Norteamérica durante todo o ano 2006 levou a distintos graos de concordancia, dependendo do contaminante e a rexión de Norteamérica considerados. Aínda tendo achado unha elevada concordancia dos resultados do modelo MM5 comparado coas medidas meteorolóxicas en superficie sobre dito continente.
  7. No que respecta aos valores medios dos distintos contaminantes troposféricos considerados, o axuste do modelo CAMx para o  $O_3$  é similar nas tres rexións de Norteamérica: Oeste, Central e Leste, cun factor de correlación de 0,6. Peores axustes obtivéronse co  $NO_2$ , amosando unha sobreestimación nas tres subrexións, destacando uns niveis nocturnos estimados demasiado elevados; xunto cunha lixeira sobrestimación dos

niveis de CO. Como consecuencia, obsérvase unha lixeira infraestimación dos niveis nocturnos de  $O_3$ , xa que o  $NO_2$  vai acompañado de  $NO$ , que consume ó  $O_3$ .

8. Ao respecto destas diferenzas, xa que afectan a máis dun contaminante e nas tres rexións, a súa orixe estaría nunha mestura vertical demasiado feble estimada polo modelo MM5 na capa límite, o que provoca unha deficiente dilución das emisións de contaminantes dende a superficie. Disto dedúcese que, aínda que o modelo MM5 presenta un bo comportamento comparado coas medidas en superficie, isto non garante un comportamento análogo en altura.
9. Asemade, observouse que os resultados de CAMx para o  $NO_2$  son máis sensibles aos erros na meteoroloxía que os resultados para o  $O_3$ , especialmente en condicións de estratificación estable. Isto explícase pola maior dependencia dos niveis dos contaminantes primarios da súa mestura na capa límite atmosférica.
10. De feito, os peores resultados de CAMx neste experimento acadáronse nos valores máximos dos contaminantes primarios  $SO_2$  e  $CO$ , moi especialmente sobre a rexión Oeste de Norteamérica, altamente poboada e industrializada. Ademais de ter en conta a deficiente estimación da mestura vertical, estas discrepancias tamén poden deberse á baixa resolución horizontal do modelo CAMx (24 km), que non permitiu unha axeitada distribución das emisións industriais e dos sistemas de combustión, xa que os niveis destes dous contaminantes son moi dependentes dos seus inventarios de emisións e a súa distribución espacial.
11. En canto aos valores máximos acadados co modelo CAMx, analizáronse os obtidos para o  $O_3$  troposférico durante tres episodios típicos, xa que é o único contaminante que superou os seus limiares legais en Norteamérica. Destes resultados conclúese que o sistema MM5-CAMx é quen de estimar os valores máximos de  $O_3$  troposférico detectados

durante ditos episodios, amosando a súa capacidade para previr da aparición deste tipo de eventos.

Destas conclusións tamén se abren diversas liñas de traballo en relación cos modelos de calidade do aire, a súa dependencia dos modelos meteorolóxicos e a mellora dos seus resultados, como son:

- A extensión da validación dos modelos meteorolóxicos á altura, aínda que a dispoñibilidade dos datos é máis limitada que na superficie e o seu tratamento precisa técnicas diferentes.
- A mellora no tratamento dos inventarios de emisións, tanto no incremento da súa resolución como no emprego de técnicas mixtas para o modelado dos focos emisores, considerando aproximacións lagrangianas nos focos puntuais de maior magnitude, e en altura.
- A validación dos modelos de calidade do aire *off-line* conxuntamente coa dos modelos meteorolóxicos que lles suministran os datos requiridos, tendo en conta a elevada dependencia que os primeiros presentan dos segundos.
- O emprego dos modelos de calidade do aire *on-line*, que deberían permitir un mellor axuste dos procesos de mestura dos contaminantes, xa que os resolven ao mesmo tempo nas ecuacións meteorolóxicas e nas de calidade do aire. Aínda que estes modelos *on-line* presentan dificultades, non so derivadas do seu maior custo computacional, senón tamén da resolución simultánea das ecuacións atmosféricas de procesos físicos e químicos.





## Conclusions

The development and application of air quality models in general, and amongst them atmospheric photochemical models, experienced a significant improvement over the last 25 years as a consequence of the increase in computing power of all types of machines and the availability of terrestrial data bases that provide the necessary information for their appropriate execution. This fact has permitted the use of this type of models as useful tools for the implementation of laws to define environmental policies and their corresponding monitorization.

This progress, although, doesn't eliminate the great dependence of these air quality models with respect to meteorological parameters that determine the physical or chemical behaviour of the atmospheric pollutants, as well as the novel numerical, computational, physical and chemical approaches incorporated in the models to improve their results.

Within this framework, the present study focussed on the application of atmospheric photochemical models off-line to analyse a number of atmospheric pollutants' case-studies, and also in the evaluation of the models

themselves: CHIMERE at the regional scale and CAMx for the continental scale.

Also, the results of two weather forecast models: WRF at regional scale and MM5 at continental, were analysed with this off-line modelling system.

The outcome of this work can be summarised in the following conclusions:

1. With respect to the trends of tropospheric Ozone at regional scale, over the Euroregion Galicia-North of Portugal, for the period 2002-2007, it was observed that the levels of tropospheric Ozone on the rural areas of both Galicia and the North of Portugal on the southwest European Atlantic coast have kept stable, whilst there has been a reduction over Western Europe for the same period, and specially over Central Europe. This different behaviour could be due to endogenous causes typical of this Euroregion, and were analysed using CHIMERE.
2. And so, with the application of WRF (on the meteorological side) and CHIMERE (for air quality) to selected episodes of tropospheric Ozone over the Euroregion, a very high degree of consistency was achieved between the air quality and meteorological measurements and the results of both models, following the criteria generally accepted by the international scientific community.
3. From the results of CHIMERE for these episodes it can be observed prevailing contribution of tropospheric Ozone precursors coming from coastal highly dense populated and industrialized zones of both regions, with these precursors moving towards the interior areas due to the sea breeze at the same time of producing tropospheric Ozone. So, the accumulation of Ozone in the rural areas of the interior is favoured as a consequence of the synoptic flux of eastern component that opposes the sea breeze.

4. From a more detailed analysis of the results of CHIMERE at high altitude it can be deduced a transboundary contribution from both regions, being rather obvious the transport South to North of tropospheric Ozone present in the air at high altitude, even within the atmospheric boundary layer.
5. Proceeding from the previous results, any derived control policy of tropospheric Ozone should not be conditioned by the political boundaries, so there should be a joint effort from both countries to solve this type of environmental problems.
6. Regarding the application of air quality models at continental scale, for these cases it is far more interesting and necessary the validation of the results of the models with measurements, following the internationally accepted protocols. Within the intercomparison exercise of models AQMEII, an application of MM5 (meteorological) and CAMx (air quality) over North America for 2006 reached various levels of concordance, depending on the region and pollutant considered.
7. As for the average values of the various tropospheric contaminants considered the fit of the CAMx model for the Ozone is similar for the three regions of North America: West, Central and East, with a correlation factor of 0.6. Worse fits were obtained for the NO<sub>2</sub>, showing an overestimation in the three regions, standing out night levels too high, along with a slight overestimation of the levels of CO. As a result, there is a slight underestimation of the nocturnal levels of Ozone due to the fact that NO<sub>2</sub> goes with NO, that consumes Ozone.
8. Regarding these differences, as they affect more than one contaminant in all three regions, the origin could be placed on a too weak vertical mixture estimated by MM5 in the boundary layer that causes a poor dilution of the surface emissions of the contaminants. Thence it follows that, although MM5 behaves rather well when compared with surface

measurements, it does not guarantee an analogous behaviour for high altitude.

9. Also, it was observed that CAMx results for NO<sub>2</sub> are more sensitive to errors in meteorology than the results for Ozone, notably with stable stratification conditions.

This explains itself for the greater dependency on the levels of primary contaminants of the mixing in the atmospheric boundary layer.

10. As a matter of fact, the worse results of CAMx in this exercise were obtained for the maximum values of the primary contaminants SO<sub>2</sub> and CO, mainly over the western region of North America, densely populated and heavily industrialised. Besides the unsatisfactory estimation of the vertical mixing, these discrepancies could be due to the low horizontal resolution of CAMx (24 km), that doesn't allow for a correct distribution of the industrial emissions and of the combustion systems, as the levels of these two contaminants are very dependent of their emission inventories and the spatial distribution.
11. Regarding the maximum values achieved by CAMx, those of tropospheric Ozone were analysed for three typical episodes, as it was the only one of the contaminants considered, that exceeded the legal limits in North America. From the results attained, I conclude that the MM5-CAMx system is capable of estimating the maximum values of tropospheric Ozone detected during those episodes, proving its capacity to forecast the occurrence of such events.

From the conclusions above mentioned there are new lines of research to undertake with relation to air quality models, their dependency with meteorological models and the improvement of their results, such as,

- A further extension in the validation of the meteorological models at high altitude, even when there is a limited amount of data when compared with surface measurements and that its analysis requires different techniques.
- The improvements on the treatment of emissions inventories, both in the increase in the spatial resolution and in the use of mixed techniques for the modelling of the emission sources, considering lagrangian approximations of the most significant of the individual sources, and in altitude.
- The validation of air quality off-line models together with the meteorological models that provide the required data, taking into account the high dependency of the former with the latter.
- The use of air quality on-line models, that should allow a better fit of the mixing processes of the contaminants, as they solve simultaneously the air quality and meteorological equations; in spite of the difficulties inherent to these models on-line, deriving from the need for heavy use of computing resources, and also from the simultaneous solution of the atmospheric equations for physical and chemical processes.



## Bibliografía

- ABBE, CLEVELAND. 1901. The physical basis of long-range weather forecasts. *Monthly weather review*, 29(12), 551–561.
- AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE. 2008. *Evolução da qualidade do ar em Portugal entre 2001 e 2005*. Agência Portuguesa do Ambiente.
- ALONSO, L., GANGOITI, G., NAVAZO, M., MILLÁN, M.M., & MANTILLA, E. 2000. Transport of tropospheric ozone over the Bay of Biscay and the eastern Cantabrian coast of Spain. *Journal of applied meteorology*, 39(4), 475–486.
- AMANN, M., DERWENT, D., FORSBERG, B., HÄNNINEN, O., HURLEY, F., KRZY-  
ZANOWSKI, M., LEEUW, F., LIU, S.J., MANDIN, C., SCHNEIDER, J., ET AL.. 2008. Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution. *Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution*.
- APPEL, K.W., GILLILAND, A.B., SARWAR, G., & GILLIAM, R.C. 2007. Evaluation of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model version 4.5: sensitivities impacting model performance: part I—ozone. *Atmospheric environment*, 41(40), 9603–9615.

APPEL, K.W., BHAVE, P.V., GILLILAND, A.B., SARWAR, G., & ROSELLE, S.J. 2008. Evaluation of the community multiscale air quality (CMAQ) model version 4.5: sensitivities impacting model performance; part II—particulate matter. *Atmospheric environment*, 42(24), 6057–6066.

ARAKAWA, A., & LAMB, V.R. 1977. Computational design of the basic dynamical processes of the UCLA general circulation model. *Methods in computational physics*, 17, 173–265.

BARNA, M., & LAMB, B. 2000. Improving ozone modeling in regions of complex terrain using observational nudging in a prognostic meteorological model. *Atmospheric environment*, 34(28), 4889–4906.

BARROS, N., BORREGO, C., TOLL, I., SORIANO, C., JIMÉNEZ, P., & BALDASANO, J.M. 2003. Urban photochemical pollution in the Iberian Peninsula: Lisbon and Barcelona airsheds. *Journal of the air & waste management association*, 53(3), 347–359.

BERGE, E., HUANG, H.C., CHANG, J.S., & LIU, T.H. 2001. A study of the importance of initial conditions for photochemical oxidant modeling. *Journal of geophysical research: Atmospheres (1984–2012)*, 106(D1), 1347–1363.

BERMAN, F., CHIEN, A., COOPER, K., DONGARRA, J., FOSTER, I., GANNON, D., JOHNSON, L., KENNEDY, K., KESSELMAN, C., MELLOR-CRUMME, J., ET AL.. 2001. The GrADS project: Software support for high-level grid application development. *International journal of high performance computing applications*, 15(4), 327–344.

BESSAGNET, B., HODZIC, A., VAUTARD, R., BEEKMANN, M., CHEINET, S., HONORÉ, C., LIOUSSE, C., & ROUIL, L. 2004. Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric environment*, 38(18), 2803–2817.



- BINKOWSKI, F.S., & ROSELLE, S.J. 2003. Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model aerosol component 1. Model description. *Journal of geophysical research: Atmospheres (1984–2012)*, **108**(D6).
- BJERKNES, V. 1904. Das problem der wettervorhersage, betrachtet vom standpunkte der mechanik und der physik. *Meteor. zeitschr*, **21**, 1–7.
- BORGE, R., LÓPEZ, J., LUMBRERAS, J., NARROS, A., & RODRÍGUEZ, E. 2010. Influence of boundary conditions on CMAQ simulations over the Iberian Peninsula. *Atmospheric environment*, **44**(23), 2681–2695.
- BORREGO, C., MIRANDA, A.I., CARVALHO, A.C., & FERNANDEZ, C. 2000. Climate change impact on the air quality: the Portuguese case. *Global nest*, **2**(2), 199–208.
- BORREGO, C., MIRANDA, A.I., COUTINHO, M., FERREIRA, J., & CARVALHO, A.C. 2002. Air quality management in Portugal: example of needs and available tools. *Environmental pollution*, **120**(1), 115–123.
- BORREGO, C., MONTEIRO, A., FERREIRA, J., MIRANDA, A.I., COSTA, A.M., CARVALHO, A.C., & LOPES, M. 2008. Procedures for estimation of modelling uncertainty in air quality assessment. *Environment international*, **34**(5), 613–620.
- BOSANQUET, C.H., & PEARSON, J.L. 1936. The spread of smoke and gases from chimneys. *Transactions of the faraday society*, **32**, 1249–1263.
- BOSANQUET, C.H., CAREY, W.F., & HALTON, E.M. 1950. Dust deposition from chimney stacks. *Proceedings of the institution of mechanical engineers*, **162**(1), 355–367.
- BRASSEUR, G., PRINN, R.G., & PSZENNY, A.A.P. 2003. *Atmospheric chemistry in a changing world: an integration and synthesis of a decade of tropospheric chemistry research: the International Global Atmospheric Chemistry Project of the International Geosphere-Biosphere Programme*. Springer Verlag.

- BRIGGS, G.A. 1965. A plume rise model compared with observations. *Journal of the air pollution control association*, 15(9), 433–438.
- BROWN, B.G., GOTWAY, J.H., BULLOCK, R., GILLELAND, E., FOWLER, T., AHIJEVYCH, D., & JENSEN, T. 2009. The Model Evaluation Tools (MET): Community tools for forecast evaluation. In: *Preprints, 25th Conf. on International Interactive Information and Processing Systems (IIPS) for Meteorology, Oceanography, and Hydrology, Phoenix, AZ, Amer. Meteor. Soc. A*, vol. 9.
- BROWN, D., BROWNRIGG, R., HALEY, M., & HUANG, W. 2012. The NCAR Command Language (NCL)(version 6.0. 0). *Ucar/ncar computational and information systems laboratory, boulder, co*.
- BUTLER, T.M., LAWRENCE, M.G., GURJAR, B.R., VAN AARDENNE, J., SCHULTZ, M., & LELIEVELD, J. 2008. The representation of emissions from megacities in global emission inventories. *Atmospheric environment*, 42(4), 703–719.
- BYUN, D., & SCHERE, K.L. 2006. Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 community multiscale air quality (CMAQ) modeling system. *Applied mechanics reviews*, 59(1/6), 51.
- BYUN, D.W., KIM, S.T., & KIM, S.B. 2007. Evaluation of air quality models for the simulation of a high ozone episode in the Houston metropolitan area. *Atmospheric environment*, 41(4), 837–853.
- CABALLERO, S., GALINDO, N., PASTOR, C., VAREA, M., & CRESPO, J. 2007. Estimated tropospheric ozone levels on the southeast Spanish Mediterranean coast. *Atmospheric environment*, 41(13), 2881–2886.
- CARMICHAEL, G.R., & PETERS, L.K. 1978. Numerical simulation of the regional transport of  $SO_2$  and sulfate in the eastern United States. *Pages 337–344 of: Symposium on Turbulence, Diffusion, and Air Pollution, 4 th, Reno, Nev.*

- CARSLAW, D.C., & ROPKINS, K. 2012. Openair—an R package for air quality data analysis. *Environmental modelling & software*, 27, 52–61.
- CARTER, W.P.L. 1990. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric environment. part a. general topics*, 24(3), 481–518.
- CARTER, W.P.L. 2010. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmospheric environment*, 44(40), 5324–5335.
- CARTER, W.P.L., LUO, D., & MALKINA, I.L. 2000. *Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment*. California Environmental Protection Agency, Air Resources Board, Research Division.
- CARVALHO, A., MONTEIRO, A., RIBEIRO, I., TCHEPEL, O., MIRANDA, A.I., BORREGO, C., SAAVEDRA, S., SOUTO, J.A., & CASARES, J.J. 2010. High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. *Atmospheric environment*, 44(8), 1020–1031.
- CARVALHO, A.C., CARVALHO, A., GELPI, I., BARREIRO, M., BORREGO, C., MIRANDA, A.I., & PÉREZ-MUÑUZURI, V. 2006. Influence of topography and land use on pollutants dispersion in the Atlantic coast of Iberian Peninsula. *Atmospheric environment*, 40(21), 3969–3982.
- CASTELL, N., MANTILLA, E., & MILLÁN, M.M. 2008. Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain). *Environmental monitoring and assessment*, 136(1), 3–11.
- CASTELLANO, M., FRANCO, A., CARTELLE, D., FEBRERO, M., & ROCA, E. 2009. Identification of NO<sub>x</sub> and ozone episodes and estimation of ozone by statistical analysis. *Water, air, & soil pollution*, 198(1), 95–110.
- CAVALLINI, P. 2007. Free GIS desktop and analyses: QuantumGIS, the easy way. *The global geospatial magazine*.

CENTRE ON EMISSION INVENTORIES AND PROJECTIONS. 2007. *Methods and procedures for the technical review of air pollutant emission inventories reported under the Convention and its protocols*. Tech. rept. EB.AIR/GE.1/2007/16. Economic commission for Europe.

CENTRE ON EMISSION INVENTORIES AND PROJECTIONS. 2015. *Emissions as used in EMEP models*. [http://www.ceip.at/ms/ceip\\\_home1/ceip\\\_home/webdab\\\_emepdatabase/emissions\\\_emepmodels/](http://www.ceip.at/ms/ceip\_home1/ceip\_home/webdab\_emepdatabase/emissions\_emepmodels/).

CHANG, J.C., & HANNA, S.R. 2004. Air quality model performance evaluation. *Meteorology and atmospheric physics*, **87**, 167–196.

CHANG, J.C., & HANNA, S.R. 2005. Technical descriptions and user's guide for the BOOT statistical model evaluation software package, Version 2.0. Available on [harmo.org](http://harmo.org) = `kit= download= kit_key.pdf`.

CHARNEY, J.G. 1947. The dynamics of long waves in a baroclinic westerly current. *J. meteor*, **4**(5), 135–161.

CHARNEY, J.G. 1948. On the scale of atmospheric motions. *Geofys. publ.*, **17**, 3–17.

CHARNEY, J.G. 1949. On a Physical Basis for Numerical Prediction of Large-Scale Motions in the Atmosphere. *Journal of atmospheric sciences*, **6**, 372–385.

CHARNEY, J.G. 1954. Numerical prediction of cyclogenesis. *Proceedings of the national academy of sciences of the united states of america*, **40**(2), 99.

CHARNEY, J.G. 1955. The use of the primitive equations of motion in numerical prediction. *Tellus*, **7**(1), 22–26.

CHARNEY, J.G., FJØRTOFT, R., & NEUMANN, J.V. 1950. Numerical integration of the barotropic vorticity equation. *Tellus*, **2**(4), 237–254.

- COATS JR., C.J., & HOYOUX, M.R. 1996. Fast emissions modeling with the Sparse Matrix operator kernel Emissions modeling system. *Emissions inventory: Key to planning, permits, compliance, and reporting, air & waste management association, new orleans, la.*
- COMMITTEE ON TROPOSPHERIC OZONE, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. 1991. *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution.* The National Academies Press.
- COURANT, R., FRIEDRICHS, K., & LEWY, H. 1928. Über die partiellen Differenzgleichungen der mathematischen Physik. *Mathematische annalen*, **100**, 32–74.
- CRESSMAN, G.P. 1963. *A Three-level Model Suitable for Daily Numerical Forecasting.* Technical memorandum. National Meteorological Center, Weather Bureau, US Department of Commerce.
- CUVELIER, C., THUNIS, P., VAUTARD, R., AMANN, M., BESSAGNET, B., BEDOGNI, M., BERKOWICZ, R., BRANDT, J., BROCHETON, F., BUILTJES, P., ET AL.. 2007. CityDelta: a model intercomparison study to explore the impact of emission reductions in European cities in 2010. *Atmospheric environment*, **41**(1), 189–207.
- DEARDORFF, J.W., & WILLIS, G.E. 1975. A Parameterization of Diffusion into the Mixed Layer. *Journal of applied meteorology*, **14**, 1451–1458.
- DEMERJIAN, KL. 1976. Photochemical Diffusion Models for Air Quality Simulation: Current Status. Assessing Transportation-Related Impacts. *Special report*, **167**, 21–33.
- DENIER VAN DER GON, H., VISSCHEDIJK, A., KUENEN, J., VAN DER BRUGH, H., DRÖGE, R., & SCHAAP, M. 2010. High resolution European emission grids for anthropogenic sources for the years 2003-2007. *Page 10800 of: EGU General Assembly Conference Abstracts*, vol. 12.

- DENNIS, R., FOX, T., FUENTES, M., GILLILAND, A., HANNA, S., HOGREFE, C., IRWIN, J., RAO, S.T., SCHEFFE, R., SCHERE, K., *ET AL.*. 2010. A framework for evaluating regional-scale numerical photochemical modeling systems. *Environmental fluid mechanics*, **10**(4), 471–489.
- DERWENT, R.G., JENKIN, M.E., SAUNDERS, S.M., PILLING, M.J., SIMMONDS, P.G., PASSANT, N.R., DOLLARD, G.J., DUMITREAN, P., & KENT, A. 2003. Photochemical ozone formation in north west Europe and its control. *Atmospheric environment*, **37**(14), 1983–1991.
- DUEÑAS, C., FERNÁNDEZ, M.C., CAÑETE, S., CARRETERO, J., & LIGER, E. 2002. Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast. *Science of the total environment*, **299**(1), 97–113.
- DUEÑAS, C., FERNÁNDEZ, M.C., CANETE, S., CARRETERO, J., & LIGER, E. 2004. Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain). *Chemosphere*, **56**(6), 631–639.
- DUEÑAS, C., FERNÁNDEZ, M.C., CANETE, S., CARRETERO, J., & LIGER, E. 2005. Stochastic model to forecast ground-level ozone concentration at urban and rural areas. *Chemosphere*, **61**(10), 1379–1389.
- EGAN, B.A. 1975. Turbulent diffusion in complex terrain. *Lectures on air pollution and environmental impact analyses*, 112–135.
- EGAN, B.A., RAO, K.S., & BASS, A. 1976. A three dimensional advective-diffusive model for long-range sulfate transport and transformation 7 th ITM, 697. *Airlie house*.
- EHHALT, D.H. 1994. On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere. *Science of the total environment*, **143**(1), 1–15.

- ELIASSEN, A., & SALTBOONES, J. 1975. Decay and transformation rates of  $SO_2$ , as estimated from emission data, trajectories and measured air concentrations. *Atmospheric environment*, **9**(4), 425–429.
- ENVIRON. 2013. *User's guide to the Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAMx) version 6.00*.
- ERIC, C. 2013. *Exploratory Data Analysis: Quantile-Quantile Plots for New York's Ozone Pollution Data*. <https://chemicalstatistician.wordpress.com/2013/09/22/exploratory-data-analysis-quantile-quantile-plots-for-new-yorks-ozone-pollution-data/>. Acceso 11/2015.
- EUROPEAN COMMISSION. 2000. Decision 2000/479/EC commission decision of 17 July 2000 on the implementation of a European pollutant emission register (eper) according to article 15 of council directive 96/61/EEC. *Ec concerning integrated pollution prevention and control (ippc)*.
- EUROPEAN COMMISSION. 2006. *Regulation 166/2006/EC of the European Parliament and of the Council of 18 January 2006 concerning the establishment of a European pollutant release and transfer register and amending council directives 91/689/EEC and 96/61/EEC*.
- EUROPEAN UNION. 1997 (5.2.1997). *Decisión 97/101/CE del Consejo Europeo, de 27 de Enero de 1997, por la que se establece un intercambio recíproco de información y datos de las redes y estaciones aisladas de medición de la contaminación atmosférica en los Estados miembros*.
- EUROPEAN UNION. 2008 (11.6.2008). *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de Mayo de 2008, relativa al ozono en el aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*.
- EVTYUGINA, M.G., NUNES, T., PIO, C., & COSTA, C.S. 2006. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. *Atmospheric environment*, **40**(33), 6277–6293.

- EVTYUGINA, M.G., PIO, C., NUNES, T., PINHO, P.G., & COSTA, C.S. 2007. Photochemical ozone formation at Portugal West Coast under sea breeze conditions as assessed by master chemical mechanism model. *Atmospheric environment*, 41(10), 2171–2182.
- FERREIRA, J., RODRÍGUEZ, A., MONTEIRO, A., MIRANDA, A.I., DIOS, M., SOUTO, J.A., YARWOOD, G., NOPMONGCOL, U., & BORREGO, C. 2012. Air quality simulations for North America-MM5–CAMx modelling performance for main gaseous pollutants. *Atmospheric environment*, 53, 212–224.
- FISHER, B.E.A. 1975. The long range transport of sulphur dioxide. *Atmospheric environment*, 9(12), 1063–1070.
- FLOCAS, H., KELESSIS, A., HELMIS, C., PETRAKAKIS, M., ZOUMAKIS, M., & PAPPAS, K. 2009. Synoptic and local scale atmospheric circulation associated with air pollution episodes in an urban Mediterranean area. *Theoretical and applied climatology*, 95(3-4), 265–277.
- GALMARINI, S., BIANCONI, R., KLUG, W., MIKKELSEN, T., ADDIS, R., ANDRONOPOULOS, S., ASTRUP, P., BAKLANOV, A., BARTNIKI, J., BARTZIS, J.C., ET AL.. 2004a. Ensemble dispersion forecasting—Part I: concept, approach and indicators. *Atmospheric environment*, 38(28), 4607–4617.
- GALMARINI, S., BIANCONI, R., ADDIS, R., ANDRONOPOULOS, S., ASTRUP, P., BARTZIS, J.C., BELLASIO, R., BUCKLEY, R., CHAMPION, H., CHINO, M., ET AL.. 2004b. Ensemble dispersion forecasting—Part II: application and evaluation. *Atmospheric environment*, 38(28), 4619–4632.
- GANGOITI, G., MILLÁN, M.M., SALVADOR, R., & MANTILLA, E. 2001. Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric environment*, 35(36), 6267–6276.
- GANGOITI, G., ALONSO, L., NAVAZO, M., ALBIZURI, A., PÉREZ-LANDA, G., MATABUENA, M., VALDENEBRO, V., MARURI, M., GARCÍA, J.A., & MILLÁN, M.M.



2002. Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmospheric environment*, **36**(8), 1349–1361.
- GANGOITI, G., ALBIZURI, A., ALONSO, L., NAVAZO, M., MATABUENA, M., VALDENEBO, V., GARCÍA, J.A., MILLÁN, M.M., *ET AL.* 2006. Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmospheric chemistry and physics*, **6**(6), 1469–1484.
- GARCÉS, G.A., & RUEDA, L.M. 2009a. *Curso de Gestión Ambiental*. [http://datateca.unad.edu.co/contenidos/102021/AntiguasVersiones/contenidolinea/ciclos\\\_biogeoquimicos\\\_ciclo\\\_del\\\_azufre.html](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/102021/AntiguasVersiones/contenidolinea/ciclos\_biogeoquimicos\_ciclo\_del\_azufre.html). Acceso 11/2015.
- GARCÉS, G.A., & RUEDA, L.M. 2009b. *Curso de Gestión Ambiental*. [http://datateca.unad.edu.co/contenidos/102021/AntiguasVersiones/contenidolinea/ciclos\\\_biogeoquimicos\\\_ciclo\\\_del\\\_nitrogeno.html](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/102021/AntiguasVersiones/contenidolinea/ciclos\_biogeoquimicos\_ciclo\_del\_nitrogeno.html). Acceso 11/2015.
- GERY, M.W., WHITTEN, G.Z., KILLUS, J.P., & DODGE, M.C. 1989. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *J. geophys. res*, **94**(12), 925–12.
- GINOUX, P., CHIN, M., TEGEN, I., PROSPERO, J.M., HOLBEN, B., DUBOVIK, O., & LIN, S.J. 2001. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *Journal of geophysical research*, **106**(D17), 20255–20.
- GOLD, E. 1920. *Aids to forecasting: types of pressure distribution : with notes and tables for the fourteen years 1905-1918*. Meteorological Office.
- GONÇALVES, M., JIMÉNEZ-GUERRERO, P., & BALDASANO, J.M. 2009. Contribution of atmospheric processes affecting the dynamics of air pollution in South-Western Europe during a typical summertime photochemical episode. *Atmos. chem. phys*, **9**, 849–864.

- GRAEDEL, T.E., BATES, T.S., BOUWMAN, A.F., CUNNOLD, D., DIGNON, J., FUNG, I., JACOB, D.J., LAMB, B.K., LOGAN, J.A., MARLAND, G., *ET AL.*. 1993. A compilation of inventories of emissions to the atmosphere. *Global biogeochemical cycles*, 7(1), 1–26.
- GRELL, G., & BAKLANOV, A. 2011. Integrated modeling for forecasting weather and air quality: A call for fully coupled approaches. *Atmospheric environment*, 45(38), 6845–6851.
- GRELL, G.A., PECKHAM, S.E., SCHMITZ, R., MCKEEN, S.A., FROST, G., SKAMAROCK, W.C., & EDER, B. 2005. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmospheric environment*, 39(37), 6957–6975.
- GUENTHER, A., KARL, T., HARLEY, P., WIEDINMYER, C., PALMER, P.I., GERON, C., *ET AL.*. 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric chemistry and physics*, 6(11), 3181–3210.
- HAUGLUSTAINE, D.A., HOURDIN, F., JOURDAIN, L., FILIBERTI, M.A., WALTERS, S., LAMARQUE, J.F., & HOLLAND, E.A. 2004. Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation. *Journal of geophysical research: Atmospheres (1984–2012)*, 109(D4).
- HINKELMANN, K. 1951. Der mechanismus des meteorologischen Lärmes. *Tellus*, 3(4), 285–296.
- HOGREFE, C., HAO, W., ZALEWSKY, E.E., KU, J.Y., LYNN, B., ROSENZWEIG, C., SCHULTZ, M.G., RAST, S., NEWCHURCH, M.J., WANG, L., *ET AL.*. 2011. An analysis of long-term regional-scale ozone simulations over the Northeastern United States: variability and trends. *Atmospheric chemistry and physics*, 11(2), 567–582.
- HOLLAND, JZ, *ET AL.*. 1953. A meteorological survey of the Oak Ridge area. *U.s. atomic energy commision report oro-99*.

- HOLZWORTH, T.G. 1967. Mixing depth, wind speed, and air pollution potential for selected location in the United States. *Journal of applied meteorology*, **6**, 1039–1044.
- HOROWITZ, L.W., WALTERS, S., MAUZERALL, D.L., EMMONS, L.K., RASCH, P.J., GRANIER, C., TIE, X., LAMARQUE, J.F., SCHULTZ, M.G., TYNDALL, G.S., *ET AL.* 2003. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2. *Journal of geophysical research: Atmospheres (1984–2012)*, **108**(D24).
- HUNTER, J.D. 2007. Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing in science & engineering*, 90–95.
- JAFFE, D., & RAY, J. 2007. Increase in surface ozone at rural sites in the western US. *Atmospheric environment*, **41**(26), 5452–5463.
- JANG, C., WHEELER, N., DOLWICK, P., OLERUD, D., HOUYOUX, M., TIMIN, B., LAWRIK, J., HOLMAN, S., & JEFFRIES, H. 1998. *Advanced air quality modeling system for the simulation of photochemical ozone formation over North Carolina*. Tech. rept. Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA (United States).
- JANSSENS-MAENHOUT, G., DENTENER, F., VAN AARDENNE, J., MONNI, S., PAGLIARI, V., ORLANDINI, L., KLIMONT, Z., KUROKAWA, J., AKIMOTO, H., OHARA, T., *ET AL.* 2012. EDGAR-HTAP: a harmonized gridded air pollution emission dataset based on national inventories, European Commission, Joint Research Centre. *Institute for environment and sustainability, luxemburg*.
- JIMÉNEZ, P., PARRA, R., GASSO, S., & BALDASANO, J.M. 2005. Modeling the ozone weekend effect in very complex terrains: a case study in the Northeastern Iberian Peninsula. *Atmospheric environment*, **39**(3), 429–444.
- JIMÉNEZ, P., LELIEVELD, J., & BALDASANO, J.M. 2006. Multiscale modeling of air pollutants dynamics in the northwestern Mediterranean basin during

- a typical summertime episode. *Journal of geophysical research*, 111(D18), D18306.
- JIMÉNEZ, P., PARRA, R., & BALDASANO, J.M. 2007. Influence of initial and boundary conditions for ozone modeling in very complex terrains: A case study in the northeastern Iberian Peninsula. *Environmental modelling & software*, 22(9), 1294–1306.
- JORBA, O., PÉREZ, C., ROCADENBOSCH, F., & BALDASANO, JOSÉ M. 2004. Cluster analysis of 4-day back trajectories arriving in the Barcelona area, Spain, from 1997 to 2002. *Journal of applied meteorology*, 43(6), 887–901.
- KATZ, M. 1952. The greater Detroit-Windsor Air Pollution Study. *Ind. hyg. assoc. quart.*, 13, 4.
- KIEHL, J.T., HACK, J.J., BONAN, G.B., BOVILLE, B.A., BRIEGLEB, B.P., WILLIAMSON, D.L., & RASCH, P.J. 1996. *Description of the ncar community climate model (CCM3)*. Tech. rept. Climate and Global Dynamics Division, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado.
- LATTUATI, M. 1997. *Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: modélisation lagrangienne et mesures en altitude*. Ph.D. thesis, Université Paris 6, France.
- LELIEVELD, J., VAN AARDENNE, J., FISCHER, H., DE REUS, M., WILLIAMS, J., & WINKLER, P. 2004. Increasing ozone over the Atlantic Ocean. *Science*, 304(5676), 1483–1487.
- LIANG, J., MARTIEN, P.T., & TANRIKULU, S. 2004. A Photochemical Model Comparison Study: CAMx and CMAQ Performance in Central California. *13th conference on the applications of air pollution meteorology with the air and waste management assoc.*
- LIU, T.H., JENG, F.T., HUANG, H.C., BERGE, E., & CHANG, J.S. 2001. Influences of initial conditions and boundary conditions on regional and urban sca-

- le Eulerian air quality transport model simulations. *Chemosphere-global change science*, 3(2), 175–183.
- LORENZ, E.N. 1963. The predictability of hydrodynamic flow. *Transactions of the new york academy of sciences*, 25(4 Series II), 409–432.
- LORENZ, E.N. 1965. A study of the predictability of a 28-variable atmospheric model. *Tellus*, 17(3), 321–333.
- LORENZ, E.N. 1969. Three approaches to atmospheric predictability. *Bull. amer. meteor. soc*, 50, 345–349.
- LORENZ, E.N. 1993. The essence of Chaos. *Seattle. university of washington press*.
- LYNCH, P. 2008. The origins of computer weather prediction and climate modeling. *Journal of computational physics*, 227(7), 3431–3444.
- M. DIOS. 2013. *Estimación, análisis y evaluación de inventarios de emisiones atmosféricas antropogénicas a escala local, regional y continental*. Ph.D. thesis, Universidad de Santiago de Compostela.
- MAKAR, P.A., FUENTES, J.D., WANG, D., STAEBLER, R.M., & WIEBE, H.A. 1999. Chemical processing of biogenic hydrocarbons within and above a temperate deciduous forest. *Journal of geophysical research: Atmospheres (1984–2012)*, 104(D3), 3581–3603.
- MARGULES, M. 1904. *Über die Beziehung zwischen Barometerschwankungen und Konitunitätsgleichung*. J.A. Barth.
- MARTIN, M., PLAZA, J., ANDRÉS, M.D., BEZARES, J.C., & MILLÁN, M.M. 1991. Comparative study of seasonal air pollutant behavior in a Mediterranean coastal site: Castellón (Spain). *Atmospheric environment. part a. general topics*, 25(8), 1523–1535.

- MARTINS, H. 2009. *Exploring the links between urban structure and air quality*. Ph.D. thesis, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- MCCABE, L.C., & CLAYTON, G.D. 1952. Air pollution by hydrogen sulfide in Poza Rica, Mexico: an evaluation of the incident of Nov. 24, 1950. *Ama archives of industrial hygiene and occupational medicine*, 6(3), 199.
- MEGONNELL, W.H. 1958. *Interstate Atmospheric Transport of Tracer Particles in the N.Y.-N.J. Metropolitan Area*. Technical report (Robert A. Taft Sanitary Engineering Center). U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Bureau of State Services, Division of Sanitary Engineering Center, Robert A. Taft Sanitary Engineering Center.
- MÉNDEZ, M.R., SOUTO, J.A., VILÁ-GUERAU DE ARELLANO, J., LUCAS, T., & CASARES, J.J. 1997. Dispersion and transformation of nitrogen oxides emitted from a point source. *Pages 179–188 of: International conference on measurements and modelling in environmental pollution*.
- MENUT, L., BESSAGNET, B., KHVOROSTYANOV, D., BEEKMANN, M., BLOND, N., COLETTE, A., COLL, I., CURCI, G., FORET, G., HODZIC, A., MAILLER, S., MELEUX, F., MONGE, J.-L., PISON, I., SIOUR, G., TURQUETY, S., VALARI, M., VAUTARD, R., & VIVANCO, M. G. 2013. CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling. *Geoscientific model development*, 6(4), 981–1028.
- MILLÁN, M., SALVADOR, R., MANTILLA, E., & ARTNANO, B. 1996. Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: experimental results from EC research projects. *Atmospheric environment*, 30(12), 1909–1924.
- MILLÁN, M.M., ARTÍÑANO, B., ALONSO, L., NAVAZO, M., & CASTRO, M. 1991. The effect of meso-scale flows on regional and long-range atmospheric transport in the western Mediterranean area. *Atmospheric environment. part a. general topics*, 25(5), 949–963.

- MILLÁN, M.M., SALVADOR, R., MANTILLA, E., & KALLOS, G. 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of geophysical research*, **102**(D7), 8811–8823.
- MILLÁN, M.M., MANTILLA, E., SALVADOR, R., CARRATALÁ, A., SANZ, M.J., ALONSO, L., GANGOITI, G., & NAVAZO, M. 2000. Ozone cycles in the western Mediterranean basin: interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of applied meteorology*, **39**(4), 487–508.
- MILLÁN, M.M., SANZ, M.J., SALVADOR, R., & MANTILLA, E. 2002. Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental pollution*, **118**(2), 167–186.
- MONTEIRO, A., VAUTARD, R., BORREGO, C., & MIRANDA, A.I. 2005. Long-term simulations of photo oxidant pollution over Portugal using the CHIMERE model. *Atmospheric environment*, **39**(17), 3089–3101.
- MONTEIRO, A., MIRANDA, A.I., BORREGO, C., VAUTARD, R., FERREIRA, J., & PÉREZ, A.T. 2007. Long-term assessment of particulate matter using CHIMERE model. *Atmospheric environment*, **41**(36), 7726–7738.
- MORRIS, R., KOO, B., & YARWOOD, G. 2005. Evaluation of multisectional and two-section particulate matter photochemical grid models in the western United States. *Journal of the air & waste management association*, **55**(11), 1683–1693.
- NATIONAL EXPERT GROUP ON TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION. 2001. *Transboundary Air Pollution: Acidification, Eutrophication and Ground-Level Ozone in the UK*. Acceso 03/2013.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US). 1991. *Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution*. National Academies Press.

- NITTA, T., & HOVERMALE, J.B. 1969. A technique of objective analysis and initialization for the primitive forecast equations. *Monthly weather review*, 97(9), 652–658.
- ØKLAND, H. 1970. On the adjustment toward balance in primitive equation weather prediction models. *Monthly weather review*, 98(4), 271–279.
- OLIVIER, J.G.J., JANSSENS-MAENHOUT, G., PETERS, J.A., & WILSON, J. 2011. Long-term trend in global CO<sub>2</sub> emissions: 2011 report. *The hague: Pbl/jrc*.
- ORTEGA, S., SOLER, M.R., BENEITO, J., PINO, D., ET AL.. 2004. Evaluation of two ozone air quality modelling systems. *Atmospheric chemistry and physics discussions*, 4(2), 1855–1885.
- PALACIOS, M., KIRCHNER, F., MARTILLI, A., CLAPPIER, A., MARTIN, F., & RODRIGUEZ, M.E. 2002. Summer ozone episodes in the Greater Madrid area. Analyzing the ozone response to abatement strategies by modelling. *Atmospheric environment*, 36(34), 5323–5333.
- PAY, M.T., PIOT, M., JORBA, O., GASSÓ, S., GONÇALVES, M., BASART, S., DABDUB, D., JIMÉNEZ-GUERRERO, P., & BALDASANO, J.M. 2010. A full year evaluation of the CALIOPE-EU air quality modeling system over Europe for 2004. *Atmospheric environment*, 44(27), 3322–3342.
- PEÑA, R.M., GARCIA, S., HERRERO, C., & LUCAS, T. 2000. Spatial and temporal ozone pattern concentrations in a NW region of Spain. *Water, air, & soil pollution*, 117(1), 289–303.
- PHILLIPS, N.A. 1960. On the problem of initial data for the primitive equations. *Tellus*, 12(2), 121–126.
- PIERCE, T. E, & WALDRUFF, P.S. 1991. PC-BEIS: A personal computer version of the biogenic emissions inventory system. *Journal of the air & waste management association*, 41(7), 937–941.



- POOLER JR., F. 1961. A prediction model of mean urban pollution for use with standard wind roses. *International journal of air and water pollution*, 4, 199.
- QGIS DEVELOPMENT TEAM. 2015. *QGIS Geographic Information System*. Open Source Geospatial Foundation.
- RAO, S.T., GALMARINI, S., & PUCKETT, K. 2011. Air Quality Model Evaluation International Initiative (AQMEII): advancing the state of the science in regional photochemical modeling and its applications. *Bulletin of the american meteorological society*, 92(1), 23–30.
- REW, R., & DAVIS, G. 1990. NetCDF: an interface for scientific data access. *Computer graphics and applications, ieee*, 10(4), 76–82.
- REYNOLDS, S.D., ROTH, P.M., & SEINFELD, J.H. 1973. Mathematical modeling of photochemical air pollution. *Atmospheric environment*, 7(11), 1033–1061.
- RIBAS, A., & PEÑUELAS, J. 2004. Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin. *Atmospheric environment*, 38(7), 985–992.
- RICHARDSON, L.F. 1922. *Weather prediction by numerical process*. Cambridge University Press.
- ROBERT, A.J., SHUMAN, F.G., & GERRITY JR., J.P. 1970. On partial difference equations in mathematical physics. *Monthly weather review*, 98(1), 1–6.
- RODHE, H. 1972. A study of the sulfur budget for the atmosphere over northern europe. *Tellus*, 24(2), 128–138.
- RODHE, H. 1974. Some Aspects of the Use of Air Trajectories for the Computation of Large-Scale Dispersion and Fallout Patterns. *Advances in geophysics*, 18, 95.

- RUSSELL, A.G., & DENNIS, R.L. 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmospheric environment*, 34(12), 2283–2324.
- SAAVEDRA, S. 2010. *Caracterización de episodios de ozono troposférico en Galicia mediante la aplicación de distintas técnicas de simulación e interpretación de datos de campo*. Ph.D. thesis.
- SAAVEDRA, S., RODRÍGUEZ, A., SOUTO, J.A., CASARES, J.J., BERMÚDEZ, J.L., & SOTO, B. 2012. Trends of Rural Tropospheric Ozone at the Northwest of the Iberian Peninsula. *The scientific world journal*, 2012, 15.
- SAMAALI, M., MORAN, M.D., BOUCHET, V.S., PAVLOVIC, R., COUSINEAU, S., & SASSI, M. 2009. On the influence of chemical initial and boundary conditions on annual regional air quality model simulations for North America. *Atmospheric environment*, 43(32), 4873–4885.
- SANTILLI, S., HODGSON, C., RAMSEY, P., LOUNSBURY, J., & BLASBY, D. 2005. Postgis manual. *Refractions research*.
- SANZ, M.J., & MILLÁN, M.M. 1998. The dynamics of aged airmasses and ozone in the western Mediterranean: relevance to forest ecosystems. *Chemosphere*, 36(4), 1089–1094.
- SANZ, M.J., CARRATALA, A., GIMENO, C., & MILLÁN, M.M. 2002. Atmospheric nitrogen deposition on the east coast of Spain: relevance of dry deposition in semi-arid Mediterranean regions. *Environmental pollution*, 118(2), 259–272.
- SCHEFFE, R.D., SOLOMON, P.A., HUSAR, R., HANLEY, T., SCHMIDT, M., KOEBER, M., GILROY, M., HEMBY, J., WATKINS, N., PAPP, M., ET AL.. 2009. The national ambient air monitoring strategy: Rethinking the role of national networks. *Journal of the air & waste management association*, 59(5), 579–590.

- SCHMIDT, H., DEROGNAT, C., VAUTARD, R., & BEEKMANN, M. 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric environment*, 35(36), 6277–6297.
- SEINFELD, J., & PANDIS, S. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*.
- SHI, CHUNE, FERNANDO, H.J.S., & YANG, JIE. 2009. Contributors to ozone episodes in three U.S./Mexico border twin-cities. *Science of the total environment*, 407(18), 5128–5138.
- SHIR, C.C., & SHIEH, L.J. 1974. A Generalized Urban Air Pollution Model and Its Application to the Study of  $SO_2$  Distributions in the St. Louis Metropolitan Area. *Journal of applied meteorology*, 13, 186–204.
- SHUMAN, F.G. 1974. Analysis and experiment in nonlinear computational stability. Pages 17–22 of: USSR ACADEMY OF SCIENCES, SIBERIAN BRANCH (ed), *Proceedings of the Symposium on Difference and Spectral Methods for Atmosphere and Ocean Dynamics Problems*. Computing Center, Novosibirsk.
- SHUMAN, F.G. 1989. History of numerical weather prediction at the National Meteorological Center. *Weather and forecasting*, 4(3), 286–296.
- SIMPSON, D. 1992. Long-period modelling of photochemical oxidants in Europe. Model calculations for July 1985. *Atmospheric environment. part a. general topics*, 26(9), 1609–1634.
- SOLBERG, S., BERGSTRÖM, R., LANGNER, J., LAURILA, T., & LINDSKOG, A. 2005. Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the 1990s. *Atmospheric environment*, 39(1), 179–192.
- SOLER, M.R., HINOJOSA, J., BRAVO, M., PINO, D., & DE ARELLANO, J. VILÀ-GUERAU. 2004a. Analyzing the basic features of different complex terrain

- flows by means of a Doppler Sodar and a numerical model: Some implications for air pollution problems. *Meteorology and atmospheric physics*, 85(1), 141–154.
- SOLER, M.R., ORTEGA, S., SORIANO, C., PINO, D., ALARCÓN, M., & AYMAMI, J. 2004b. Study of pollutant transport in complex terrain using different meteorological and photochemical modelling systems.
- STOCKWELL, W.R. 1986. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. *Atmospheric environment (1967)*, 20(8), 1615–1632.
- STOCKWELL, W.R., MIDDLETON, P., CHANG, J.S., & TANG, X. 1990. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of geophysical research*, 95(D10), 16343–16.
- STOCKWELL, W.R., KIRCHNER, F., KUHN, M., & SEEFELD, S. 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of geophysical research: Atmospheres (1984–2012)*, 102(D22), 25847–25879.
- SUTTON, O.G. 1932. A theory of eddy diffusion in the atmosphere. *Proceedings of the royal society of london. series a, containing papers of a mathematical and physical character*, 135(826), 143–165.
- SUTTON, OLIVER GRAHAM. 1953. *Micrometeorology: a study of physical processes in the lowest layers of the earth's atmosphere*. McGraw-Hill.
- SZINTAI, B., KAUFMANN, P., & ROTACH, M.W. 2010. Simulation of pollutant transport in complex terrain with a numerical weather prediction–particle dispersion model combination. *Boundary-layer meteorology*, 137(3), 373–396.

- TAYLOR, G.I. 1915. Eddy motion in the atmosphere. *Philosophical transactions of the royal society of london. series a, containing papers of a mathematical or physical character*, **215**, 1–26.
- TAYLOR, G.I. 1921. Diffusion by Continuous Movements. *Proceedings of the london mathematical society*, **2**(1), 196–212.
- TAYLOR, K.E. 2001. Summarizing multiple aspects of model performance in a single diagram. *Journal of geophysical research: Atmospheres*, **106**(D7), 7183–7192.
- TESCHE, T.W., MORRIS, R., TONNESEN, G., McNALLY, D., BOYLAN, J., & BREWER, P. 2006. CMAQ/CAMx annual 2002 performance evaluation over the eastern US. *Atmospheric environment*, **40**(26), 4906–4919.
- THOMPSON, P.D., & GATES, W.L. 1956. A Test of Numerical Prediction Methods Based on the Barotropic and Two-Parameter Baroclinic Models. *Journal of atmospheric sciences*, **13**, 127–141.
- THUNIS, P., GEORGIEVA, E., & PEDERZOLI, A. 2012. A tool to evaluate air quality model performances in regulatory applications. *Environmental modelling & software*, **38**(0), 220–230.
- TOLL, I., & BALDASANO, J.M. 2000. Modeling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions. *Atmospheric environment*, **34**(19), 3069–3084.
- TONG, H., WALTON, A., SANG, J., & CHAN, J.C.L. 2005. Numerical simulation of the urban boundary layer over the complex terrain of Hong Kong. *Atmospheric environment*, **39**(19), 3549–3563.
- VALDENEBRO, V., GANGOITI, G., ALBIZURI, A., ALONSO, L., NAVAZO, M., GARCÍA, J.A., & MILLÁN, M.M. 2008. Evolution of the ozone episodes in Northern Iberia (Cantabric and Pyrenaic regions) under West European Atlan-

- tic blocking anticyclones. *Air pollution modeling and its application* xix, 671–672.
- VAN LOON, M., VAUTARD, R., SCHAAP, M., BERGSTRÖM, R., BESSAGNET, B., BRANDT, J., BUILTJES, P.J.H., CHRISTENSEN, J.H., CUVELIER, C., GRAFF, A., ET AL.. 2007. Evaluation of long-term ozone simulations from seven regional air quality models and their ensemble. *Atmospheric environment*, 41(10), 2083–2097.
- VAUTARD, R., BEEKMANN, M., ROUX, J., & GOMBERT, D. 2001. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric environment*, 35(14), 2449–2461.
- VAUTARD, R., BUILTJES, P.H.J., THUNIS, P., CUVELIER, C., BEDOGNI, M., BESSAGNET, B., HONORE, C., MOUSSIOPOULOS, N., PIROVANO, G., SCHAAP, M., ET AL.. 2007. Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry transport models over four European cities within the CityDelta project. *Atmospheric environment*, 41(1), 173–188.
- WALDRON JR., A.W. 1968. *Field Use of Intensity of Turbulence, Richardson's Number and Eddy Diffusivity to Make Diffusion Calculations*. Tech. rept. Dugway Proving Ground.
- WEATHER ANALYSIS AND PREDICTION DIVISION. 1967. *External and internal heat sources and sinks in the 6-layer (primitive equation) numerical solver prediction model*. Technical Procedure Bulletin 2. Office of Meteorological Operations, Weather Bureau, ESSA, U.S. Department of Commerce,.
- WEATHER ANALYSIS AND PREDICTION DIVISION. 1971. *Convective rain in (PE) model*. Technical Procedure Bulletin 64. Office of Meteorological Operations, Weather Bureau, ESSA, U.S. Department of Commerce,.
- WESSEL, P., & SMITH, W.H.F. 1995. *The generic mapping tools, GMT, version 3: technical reference and cookbook*. School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii at Manoa.

- WESSEL, P., SMITH, W.H.F., SCHARROO, R., LUIS, J., & WOBBE, F. 2013. Generic mapping tools: improved version released. *Eos, transactions american geophysical union*, 94(45), 409–410.
- WHITAKER, J. 2013. *Matplotlib basemap toolkit documentation*.
- WILKINS, E.T. 1954. Air pollution and the London fog of December, 1952. *Journal. the royal sanitary institute*, 74(1), 1.
- WU, H.W.Y., & CHAN, L.Y. 2001. Surface ozone trends in Hong Kong in 1985–1995. *Environment international*, 26(4), 213–222.
- XUNTA DE GALICIA. 2007. *Manual para el registro de las instalaciones con emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) Real Decreto 117/2003*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela.
- YAMARTINO, R.J. 1977. A new Method for computing pollutant concentrations in the presence of limited vertical mixing. *Air pollution control association, journal*, 27, 467.
- YARWOOD, G., WILSON, G., SHEPARD, S., & GUENTHER, A. 2002. *User's guide to the global biosphere emissions and interactions system (GLOBEIS) version 3*. Tech. rept. ENVIRON International Corporation.
- YARWOOD, G., RAO, S., YOCKE, M., & WHITTEN, G. 2005. Updates to the Carbon Bond chemical mechanism: CB05. *Final report to the us epa, rt-0400675*, 8.
- YARWOOD, G., WHITTEN, G.Z., & JUNG, J. 2010. Development, evaluation and testing of version 6 of the carbon Bond chemical mechanism (CB6). *Final report prepared for texas commission on environmental quality*.
- ZENDER, C.S. 2008. Analysis of self-describing gridded geoscience data with netCDF Operators (NCO). *Environmental modelling & software*, 23(10), 1338–1342.





A

*Trends of rural tropospheric ozone at the  
northwest of Iberian Peninsula*

**DOI**

<http://dx.doi.org/10.1100>

**PDF**

<http://downloads.hindawi.com/journals/tswj/2012/603034.pdf>





*B*

*The role of transboundary air pollution over  
Galicia and North Portugal area*

**DOI**

<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-012-1201-9>

**PDF**

<http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11356-012-1201-9.pdf>





*Air quality simulations for North America -  
MM5-CAMx modelling performance for main  
gaseous pollutants*

DOI

<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.020>

PDF

[http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101101079X/pdf?  
md5=15587bb5bf0ec554e1440392d966cec0&pid=1-s2.0-S135223101101079X-  
main.pdf](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223101101079X/pdf?md5=15587bb5bf0ec554e1440392d966cec0&pid=1-s2.0-S135223101101079X-main.pdf)

