Estudi del Material Particulat a l'Atmosfera i Simulació Numèrica a l'Àrea de Catalunya

Memòria realitzada per Raúl Arasa Agudo sota la direcció de la doctora Maria Rosa Soler Duffour en el Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona.

Programa de Màster: Meteorologia (2006-2007)

Barcelona, 18 d'Octubre de 2007

Estudiant:

Raúl Arasa Agudo

Directora:

Dra. Maria Rosa Soler Duffour

Departament d'Astronomia i Meteorologia Universitat de Barcelona



AGRAÏMENTS

En la labor d'implementació d'aquest treball han influït, participat o ajudat d'una forma directa o indirecta moltes persones, de les quals no m'agradaria deixar-me a cap a l'hora de fer-les arribar el meu agraïment.

Com a institucions, agraeixo al Servei Meteorològic de Catalunya, a la Universitat de Barcelona i al Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya, la possibilitat de participar durant dos anys en els convenis de col·laboració associats a les campanyes d'ozó 2006 i 2007, que ens ha permés la obtenció de dades i de informació referent a legislació i marc normatiu. I al Departament d'Astronomia i Meteorologia, i en especial al Grup de Micrometeorologia, pel suport tècnic i conceptual en el desenvolupament d'aquest treball.

També als professors del Màster de Meteorologia i/o de la Llicenciatura de Física: Dra. Maria Rosa Soler, Dr. Bernat Codina, Dr. Àngel Redaño, Dr. Jeroni Lorente, Dr. Jordi Cunillera i a la resta de professors del citat màster. Menció especial per la Dra. Maria Rosa Soler per haber confiat en mi des d'un inici participant en una Beca de Col·laboració, per obrir-me la porta del grup de Micrometeorologia i contribuir de forma més que important en la conseció d'una ajuda para la *Formación del Personal Investigador*. A més, agraïr la disponibilitat i les discussions tan enriquidores mantingudes, i que segur han afavorit la qualitat d'aquest treball.

Als companys de grup: Sara Ortega, per la ajuda inestimable en qualsevol dels problemes que sorgien en el desenvolupament del treball; a Miriam Olid, per la paciència durant els moments d'estrès important, i la bona amistat que m'ha ofert durant els últims mesos; a Maite Merino pel suport tècnic en la instal·lació del model fotoquímic; a David Pino per realitzar les simulacions meteorològiques utilitzades. I a d'altres companys de feina que han anat passant en un moment o d'altre pel nostre grup com són: Jordina Grasa, Jordi Beneito, Manel Bravo, Marc Calaf i Pau Casso.

A la meva família, per ajudar-me a arribar on sóc i la comprensió en tot aquest llarg camí fins arribar fins aquí. En especial, per la data en la que presento aquest treball i que té una significància personal important, els hi ofereixo de forma molt important aquest treball.

I, per últim, i en el lloc més importants de tots, a la meva noia, Bibi, perquè engloba la paciència i la comprensió, la companyia, la estima, el carinyo i l'amor durant tot el temps que he trigat en realitzar aquest treball i tot el passat invertit en arribar a poder realitzar-ho.

A tots, gràcies!

Índex

Agraïments

<u>Pàgina</u>

1.	Introd	lucció /	Introd	ucción / Intro	duction	1
2.	Objec	tius i es	structura del treball			5
	1.	Estat a	ctual de	ctual del tema		
	2.	Object	tius			5
	3.	Estruc	tura del	treball		5
3.	Estudi	i del m	aterial	particulat a l'a	atmosfera	7
	1.	Partícu	ules a la	troposfera i ca	racterístiques generals	7
		1.1.	Granda	ària i distribuci	ons	7
		1.2.	Caract	erístiques dels	diferents modes de les partícules	10
	2.	Proces	sos invo	olucrats en la f	ormació i creixement de les partícul	es
						11
		2.1.	Forma	ció de noves p	artícules	12
			2.1.1.	Nucleació i c	onversió de gas a partícula	12
			2.1.2.	Partícules de	procedència natural	13
				2.1.2.1.	Aerosol mineral	13
				2.1.2.2.	Aerosol marí	14
		2.2.	Creixe	ment de les pa	rtícules i processos químics associat	S
						15
			2.2.1.	Coagulació		17
			2.2.2.	Reaccions en	fase aquosa	17
		2.3.	Interac	ció ozó-aeroso	bls	18
	3.	Aeros	ols a l'a	tmosfera		19
		3.1.	Aeroso	ols típics tropos	sfèrics i propietats associades	19
		3.2.	Cicle d	lels aerosols a	l'atmosfera	21
		3.3.	Interac	ció entre aeros	sols i núvols	22
		3.4.	Temps	de residència	de l'aerosol particulat	23
		3.5.	Movin	nent de les part	ícules	24

		3.6.	Absor	ció i dispersió	de radiació solar per partícules	25
	4.	Comp	osició c	química de l'a	erosol troposfèric	25
	5.	Efecte	es sobre	la salut i el cl	lima	27
		5.1.	Efecte	es sobre la salu	ıt	27
		5.2.	Efecte	es sobre el clir	na	28
			5.2.1.	Efectes sobr	e el canvi climàtic	29
4.	Cara	cterísti	ques de	la concentra	ció d'aerosols a Catalunya	33
	1.	Marc	normati	u, legislació		33
	2.	Estaci	ions, me	ecanismes i ca	racterització de les mesures	34
	3.	Escale	es que c	ondicionen la	concentració d'aerosols a Catalunya	37
5.	Mode	elització	ó de l'ae	erosol atmosf	ề ric	39
	1.	Introd	lucció			39
		1.1.	Mode	ls de qualitat o	de l'aire	39
	2.	MM5	: Model	meteorològic		43
		2.1.	Caract	terístiques de	la simulació meteorològica	43
	3.	CMA	Q: Mòd	ul fotoquímic		43
		3.1.	Tracta	ment dels aer	osols	45
			3.1.1.	Dinàmica d'	aerosols	45
				3.1.1.1.	Modes i distribucions	46
				3.1.1.2.	Producció de noves partícules per n	ucleació
						46
				3.1.1.3.	Resolució numèrica	47
			3.1.2.	Deposició se	eca per aerosols	48
			3.1.3.	Visibilitat		48
		3.2.	Espec	iació química		49
6.	Incor	poració	ó de les	partícules en	el model d'emissions MECA	51
	1.	Introd	lucció			51
	2.	Mòdu	l d'aero	osols en el mo	del d'emissions MECA	51
		2.1.	Fonts	emissores de	partícules a Catalunya	51
		2.2.	Contri	ibució de les p	partícules al model d'emissions MECA	۱.
						55
		2.3.	Procee	diment de càlo	cul de les emissions	56
			2.3.1.	Emissions in	dustrials	56
				2.3.1.1.	Cimenteres	56

			2.3.1.2.	Incineradores	57
			2.3.1.3.	Refineries i Olefines	58
			2.3.1.4.	Producció elèctrica	59
			2.3.1.5.	Representacions de les emissions in	dustrials
					60
		2.3.2.	Emissions de	l'agricultura	61
		2.3.3.	Emissions del	trànsit	63
			2.3.3.1.	Emissions de les carreteres	64
			2.3.3.2.	Emissions del trànsit urbà	69
			2.3.3.3.	Pols fugitiva deguda al trànsit	76
		2.3.4.	Emissions deg	gudes al consum domèstic	79
		2.3.5.	Emissions de	partícules marines	81
		2.3.6.	Emissions per	r pols fugitiva	84
	3.	Futur del mod	del d'emissions	MECA	86
7.	Simul	ació numèrica	a i resultats a l	'àrea de Catalunya	87
	1.	Característiqu	ues generals de	les simulacions numèriques	87
	2.	Característiqu	ues generals de	les simulacions meteorològiques	88
		2.1. Simul	ació del 10 al 1	4 de juny del 2003	88
		2.2. Simul	ació del 10 al 1	4 de juny del 2006	92
	3.	Resultats obti	inguts a l'àrea c	le Catalunya	95
		3.1. El pap	er de l'aerosol	marí en els models de qualitat de l'a	ire
					99
8.	Concl	usions			105
9.	Biblio	grafia			107
ANNE	EX 1:	Estacions de	mesura d'aeros	ols de la XVPCA	A.1
ANNE	ANNEX 2: Factors de desdoblament				A.4
ANNEX 3: Càlcul de dista			tàncies		A.8

1. Introducció

El material particulat a l'atmosfera juga un paper important en el clima i en la química atmosfèrica. Actualment la Comissió Europea determina el valor de 50 μ g m⁻³ com el valor límit diari que no s'ha de superar més de 35 vegades en un any, ja que aquest contaminant afecta la salut dels éssers vius i afecta al balanç radiatiu. En els últims anys, el problema de la concentració de partícules degut a emissions industrials i al trànsit ha anat en augment, i cada cop són més els estudis que es realitzen per investigar iniciatives de reducció d'aquest contaminant i per implementar models de pronòstic de l'aerosol particulat. Concretament a l'àrea de Catalunya, la regió metropolitana de Barcelona ha estat declarada zona de protecció especial de l'ambient atmosfèric, ja que els nivells de qualitat de l'aire avaluats per partícules de grandària inferior a 10 μ m són superiors als nivells admissibles que fixa la normativa vigent.

Per altra banda, la modelització de la qualitat de l'aire és totalment necessària per poder conèixer els nivells de partícules a zones on no hi ha estacions de mesura i també per crear plans d'actuació per tal de poder combatre els nivells elevats d'aquest contaminant. Els models fotoquímics són eines de gestió i pronòstic mediambiental que en els darrers anys s'han anat perfeccionant fins a oferir uns resultats força precisos. Cal adaptar els models a cada zona mitjançant l'ajust dels paràmetres i l'estudi de les característiques dels episodis de contaminació.

És per aquest motiu que es pretén realitzar un estudi de les característiques més importants del material particulat a l'atmosfera, concretament a l'àrea de Catalunya, i es presenta un sistema per a la seva modelització. El sistema està format per l'acoplament de diferents models: el model d'emissions per Catalunya MECA, el model meteorològic MM5 i el model fotoquímic CMAQ.

Així, s'ha desenvolupat el model d'emissions per al contaminant partícules en suspensió, considerant les emissions procedents de la indústria, el trànsit, els sector residencial i l'agricultura. S'han estudiat les característiques meteorològiques de dos períodes d'estiu del 2003 i 2006 i definits dos dominis de treball, un amb resolució 27km de pas de malla que cobreix el sud d'Europa i un altre de 9km centrat en l'àrea de Catalunya. Per aquestes dues situacions s'ha executat el model de qualitat de l'aire, obtenint els primers resultats i s'han extret conclusions comentant les fonts de discrepància i el treball a realitzar en el futur. A més, s'investiga l'efecte de les partícules marines sobre la concentració d'aerosols, ja que alguns estudis mostren la importància d'aquestes emissions per la interacció amb d'altres espècies químiques i ja que representen la major contribució a escala global de partícules d'aerosol natural.

1. Introducción

El material particulado en la atmósfera juega un papel importante en el clima y en la química atmosférica. Actualmente la Comisión Europea determina el valor de 50 μ g m⁻³ como el valor límite diario que no se tiene que superar más de 35 veces en un año, ya que este contaminante afecta a la salud de los seres vivos y afecta al balance radiativo. En los últimos años, el problema de la concentración de partículas debido a emisiones industriales y al tránsito ha ido en aumento, y cada vez son más los estudios que se realizan para investigar iniciativas de reducción de este contaminante en el área de Cataluña, la región metropolitana de Barcelona ha sido declarada zona de protección especial del ambiente atmosférico, ya que los niveles de calidad del aire evaluados por partículas de tamaño inferior a 10 μ m son superiores a los niveles admisibles que fija la normativa vigente.

Por otra parte, la modelización de la calidad del aire es totalmente necesaria para poder conocer los niveles de partículas en zonas donde no hay estaciones de medida y también para crear planes de actuación para poder combatir los niveles elevados de este contaminante. Los modelos fotoquímicos son herramientas de gestión y pronóstico medioambiental que en los últimos años se han ido perfeccionando hasta ofrecer resultados bastante precisos. Hace falta adaptar los modelos a cada zona mediante el ajuste de parámetros y el estudio de características de los episodios de contaminación.

Es por este motivo que se pretende realizar un estudio de las características más importantes del material particulado en la atmósfera, concretamente en el área de Cataluña, y se presenta un sistema para su modelización. Este sistema está formado por el acoplamiento de diferentes modelos: el modelo de emisiones para Cataluña MECA, el modelo meteorológico MM5 y el modelo fotoquímico CMAQ.

Así, se ha desarrollado el modelo de emisiones para el contaminante partículas en suspensión, considerando las emisiones procedentes de la industria, el tránsito, los sectores residencial y agrícola. Se han estudiado las características meteorológicas de dos periodos de verano del 2003 y 2006 y definidos dos dominios de trabajo, uno con resolución de 27km de paso de malla que cubre el sur de Europa y otro de 9km centrado en el área de Cataluña. Para estas dos situaciones se ha ejecutado el modelo de calidad del aire obteniendo los primeros resultados y se han extraído conclusiones comentando las fuentes de discrepancia y el trabajo a realizar en el futuro. Además, se investiga el efecto de las partículas marinas sobre la concentración de aerosoles, ya que algunos estudios muestran la importancia de estas emisiones por la interacción con otras especies químicas y ya que representan la mayor contribución a escala global de partículas de aerosol natural.

1. Introduction

Atmospheric particles play an important role in climate and atmospheric chemistry. The European Commission has set standards for particulate matter PM: daily average values should not be higher than 50 μ g m⁻³, with an allowed of 35 exceedances per year, because this pollutant affects the health of the alive beings and affect the radiative balance. In the last years, the problem of the aerosol concentration due to industrial and traffic emissions has increased, and every time we have more investigations and initiatives to reduction this pollutant, and universities and research centers are working to implement air quality models. In the area of Catalonia, the metropolitan region of Barcelona has been declared zone of special protection of the environment, since the air quality levels evaluated by particles with size less than 10 μ m are superior to the permissible levels that the norm fixes effective.

On the other hand, the modelling of air quality is absolutely necessary to know the levels of particles in areas where there are not measurement stations, and also to combat high levels of this pollutant. The photochemical models are tools of environmental management and forecasting that in recent years have been refined to provide quite accurate results. We need to adapt the models to each area by adjusting parameters and the study of characteristics of pollution episodes.

The aims of this study is to know the most important characteristics of the particulate matter in the atmosphere, concretely we work over the region of Catalonia, and show an air pollution modelling system. This system is formed by the connection of different models: an emissions model for Catalonia called MECA, the meteorological model MM5 to find meteorological fields, and the photochemical model CMAQ.

Thus, the emissions model for the particulate matter has been developed, which incorporates anthropogenic emissions, for example traffic, industries, residential heating or agricultural sector. We have studied the meteorological characteristics of two periods in summer of 2003 and 2006. And we have defined two domains to work, one coarse domain with 27km resolution that it covers the south of Europe, and an inner domain with 9km resolution (30x30 cells) that covers Catalonia. In these periods we have run the photochemical model. To finish, we present results and conclusions of the air quality model commenting error sources and future work. In addition, the effect of marine particles is investigated on the concentration of aerosols, since some studies show the importance of these emissions by the interaction with other chemical species and since they represent the greater contribution of natural aerosol on global scale.

2. Objectius i estructura del treball

1. Estat actual del tema

Durant els últims 15 anys s'han realitzat diversos estudis epidemiològics que mostren la relació entre nivells alts de material particulat atmosfèric amb efectes nocius sobre la salut dels éssers vius. Especialment, les partícules amb diàmetre inferior a 2.5 μ m són les causants de problemes respiratoris. D'altra banda, s'ha demostrat la influència de l'aerosol particulat sobre el balanç radiatiu, contribuint a un forçament positiu o negatiu segons la composició química de les partícules. A més, redueixen la visibilitat i actuen com a nuclis de condensació entre d'altres factors.

Així, des de fa anys ha augmentat la importància que es dóna al material particulat en la legislació referent a la contaminació atmosfèrica. Si fa uns anys, el contaminant atmosfèric genèric eren les partícules totals en suspensió TSP, la legislació ha anat disminuint la grandària de les partícules a normalitzar, primerament treballant sobre les partícules inferiors o iguals a 10 μ m i en un futur pròxim incloent les partícules inferiors o iguals a 2.5 μ m.

Totes aquestes circumstàncies han fet que augmentessin els estudis d'avaluació dels nivells i característiques físiques i químiques del material particulat atmosfèric seguint diferents línies d'investigació (efectes sobre la salut, efectes sobre el clima, interacció amb d'altres espècies químiques, origen i composició, modelització, etc.).

2. Objectius

Amb aquest treball s'han intentat satisfer dos objectius principalment. Primer de tot, donar a conèixer les característiques bàsiques de les partícules com un dels principals contaminants a l'atmosfera, i la situació a l'àrea de Catalunya. I, segon, implementar un model de qualitat de l'aire que doni resposta a les mancances actuals a l'hora de realitzar el pronòstic de la qualitat de l'aire referent al material particulat.

3. Estructura del treball

Fonamentalment, aquest treball presenta tres parts clarament diferenciades respecte la temàtica, i que coincideix amb la cronologia d'execució d'aquest projecte. En la primera (capítol 3), es realitza un estudi teòric del material particulat, comentant les característiques de les partícules a l'atmosfera; els processos que participen en la formació i creixement d'aquestes; la interacció entre els aerosols i l'atmosfera; la composició química present en elles; i els efectes que sobre el clima i la salut de les persones poden tenir. Associat a aquesta part, es comenten les característiques de la concentració d'aerosols a l'àrea de Catalunya (capítol 4).

Descrita la base teòrica, passem a explicar la modelització de l'aerosol atmosfèric (capítol 5), per això necessitem desenvolupar un model d'emissions (capítol 6), anomenat MECA, i utilitzar un model meteorològic i fotoquímic, en aquest cas els models MM5 i CMAQ respectivament.

Finalment, es comenten els resultats de les simulacions numèriques realitzades (capítol 7) amb el model de qualitat de l'aire implementat, s'extreuen conclusions i s'analitza la capacitat d'aquest model per realitzar previsions diàries de concentracions de partícules a l'àrea de Catalunya.

3. Estudi del Material Particulat

Una de les motivacions principals d'aquest treball és presentar el material particulat com a contaminant atmosfèric i donar a conèixer les seves característiques principals. Així, durant el present capítol pretenem explicitar la seva definició; determinar les grandàries, mecanismes de formació i distribucions que regeixen el material particulat; comentar la seva composició química i la seva relació amb la font emissora i posterior classificació; nomenar els processos de formació i creixement dels aerosols més importants; i indicar els efectes sobre la salut i sobre el medi ambient que les partícules puguin ocasionar.

S'ha pres com a conveni considerar els termes aerosol, aerosol particulat, material particulat, aerosol atmosfèric o partícules com a sinònims sota la mateixa definició. Així, entendrem com aerosol a les partícules microscòpiques i submicroscòpiques sòlides o líquides suspeses a l'aire.

1. Partícules a la troposfera i característiques generals

La importància de l'estudi de les partícules i la seva correcta parametrització en els models de contaminació resideix en els seus efectes sobre la salut dels éssers vius; i sobre el clima ja que afecten al balanç radiatiu. A més, actuen com a dispersors de la radiació solar, reduint la visibilitat; i participen en la formació de núvols actuant com a nuclis de condensació.

Al contrari que d'altres contaminants el material particulat atmosfèric és emès per una gran varietat de fonts, en funció de les quals varien les seves propietats físiques (grandària, superfície, densitat o nombre) i la seva composició química. D'una banda, la composició química és determinada per la font emissora, mentre que el mecanisme de formació determina la grandària de les partícules, que és la característica fonamental de l'aerosol atmosfèric.

Així, les partícules atmosfèriques poden ser classificades segons el seu origen com a partícules naturals o antropogèniques, arribant aquestes últimes al 50% de totes les emissions a escala global. Entre les naturals tindrem les degudes a la pols extraterrestre o interestel·lar, partícules marines i partícules de pols, volcàniques i material biològic. D'altra banda, també es classifiquen en funció del seu mecanisme de formació com a partícules primàries o secundàries. Les partícules primàries són aquelles emeses directament a l'atmosfera des de la font d'emissió. I les partícules secundàries, són aquelles que s'originen a partir de les emissions dels seus precursors gasosos, on la conversió de gas a partícula (GPC) és el seu mecanisme principal (Finlayson-Pitts et al., 2000), o a partir d'altres partícules per coagulació.

1.1. Grandària i distribucions

La classificació més utilitzada i important a l'hora de caracteritzar el material particulat es basa en utilitzar el paràmetre grandària com a criteri diferenciador (segons el diàmetre D). Així, classifiquem el material particulat agrupats en modes segons la seva grandària com:

•	Partícules grans (coarse particles)	$D > 2.50 \mu m$
•	Partícules fines (fine particles)	$D < 2.50 \mu m$
	 Rang d'acumulació 	$0.1 \ \mu m < D < 2.5 \ \mu m$
	 Nuclis d'Aitken 	$0.01 \ \mu m < D < 0.1 \ \mu m$
	 Mode nucleació (<i>ultrafine particles</i>) 	$D < 0.01 \mu m$

Comunament ens referirem a les partícules grans com aquelles definides com a *coarse particles* en la nomenclatura anglesa, partícules fines com les *fine particles* i mode nucleació com les *ultrafine particles*.

Per tal de caracteritzar-les, estudiem la distribució de grandàries, que és la variació de la concentració (en número, en superfície, en volum o en massa per unitat de volum d'aire¹) amb la grandària (3.1). Aquestes distribucions es poden dividir en modes (i), i es poden ajustar mitjançant una funció logarítmic normal (3.2).

$$\frac{\Delta N}{\Delta \log D}; \frac{\Delta S}{\Delta \log D}; \frac{\Delta V}{\Delta \log D}; \frac{\Delta m}{\Delta \log D}; (3.1)$$

$$\frac{dN_i(r)}{d\log r} = \frac{N_i}{\sqrt{2\pi}\log\sigma_i} \exp\left[-\frac{(\log r - \log \bar{r})^2}{2(\log\sigma_i)^2}\right]$$
(3.2)

On \bar{r} és el radi promig i σ és la desviació estàndard de la distribució.

Habitualment s'acostuma a ajustar aquestes funcions logarítmic normal a diàmetres o radis efectius que es defineix segons la expressió 3.3.

$$D_{efec} = D_{geom} \cdot K(geom) \cdot \sqrt{\frac{\rho_p}{1g \cdot cm^{-3}}}$$
(3.3)

En general, la distribució de grandàries mostra que existeix una tendència important a haver-hi un nombre major de partícules petites que grans (figura 3.1). I s'observa que les distribucions en número i massa no coincideixen (figura 3.2).

D'altra banda, s'ha observat, que el número de partícules augmenta de forma més ràpida que la massa en àrees contaminades, degut a l'increment en la concentració de partícules de menor grandària.

Les partícules més petites representen emissions primàries degut a fonts de combustió d'alta temperatura bàsicament, i les més grans degudes a reaccions secundàries i la contribució directa de múltiples fonts naturals. Les que realment seran importants són les partícules fines que acostumarem a anomenar PM2.5, i les partícules grans, de les que ens interessaran les que arriben fins a una grandària de 10µm i que són les que es coneixen com a PM10.

¹ Les distribucions de volum i de superficie són importants quan considerem reaccions de gasos a la superficie de les partícules o reaccions que succeeixen entre les mateixes partícules.



Figura 3.1. Distribució de grandària segons el número de partícules habitual (Viana, 2003)².



Figura 3.2. Distribució de grandària segons el número i la massa de les partícules habitual (Ten Brink, 2006).

D'altra banda, l'ambient (ja sigui urbà, rural, etc.) també determina la distribució de grandàries de forma que cada entorn pot presentar una distribució típica diferent (figura 3.3).

² Notar que segons els autors es determinen com a partícules fines aquelles de diàmetre inferior a 1µm.



Figura 3.3. Distribució d'aerosols segons la seva grandària per a diferents ambients.

1.2. Característiques dels diferents modes de les partícules

A continuació descriurem breument algunes de les característiques més importants de cada mode de grandària.

- Partícules grans
 - Són degudes a processos mecànics bàsicament i representen emissions primàries.
 - El seu transport a l'atmosfera es realitza mitjançant convecció / advecció.
 - Són majoritàriament partícules biològiques i naturals, i presenten constituents orgànics derivats de precursors biogènics naturals. Per exemple, la escuma marina.
 - La seva emissió depèn de la velocitat del vent.
 - Presenten un reduït nombre de partícules i elevada massa.
- Partícules fines

Són de vital importància ja que són les responsables dels efectes sobre la salut i la visibilitat i es classifiquen en: rang d'acumulació, nuclis d'Aitken i mode nucleació.

- Rang d'acumulació
- Representen el 50% de la massa aerosol.
- Presenten un temps de vida major que les partícules grans.
- Són de gran importància a la química atmosfèrica.
- Dominen les partícules d'amoni NH_4^+ , nitrat NO_3^- , i sulfat SO_4^{2-} .
- Poden procedir de nuclis d'Aitken desprès d'intervenir en reaccions en fase aquosa.

- Nuclis d'Aitken
- Presenten el major nombre de partícules però la menor massa i temps de vida, degut a la ràpida coagulació (veure 2.2.1).
- Produïts per combustió, coagulació de partícules més petites i condensació (veure 2.2) per productes de baixa pressió de vapor en fase gas.
- Mode nucleació
- Generades mitjançant conversió de gas a partícula³ i/o nucleació homogènia (veure 2.1.1).
- Tenen tendència a contenir espècies sulfatoses i orgàniques.
- Produïdes per emissions primàries degut a fonts de combustió d'alta temperatura.
- Són molt nombroses, per tant, de gran importància els seus efectes sobre la salut. Són les de major concentració.
- Presenten un temps petit de residència degut a la ràpida coagulació o perquè incrementen la seva grandària per condensació.

A la taula 3.1 s'indiquen les diferències entre partícules fines i grans segons diferents característiques representatives.

Propietats	Partícules fines	Partícules grans
Formació (veure punt 2)	Reaccions químiques Nucleació Condensació Coagulació Reaccions en fase aquosa	Generades mecànicament Resuspensió de pols
Composició	Sulfats Nitrats Amoni Ió hidrogen Carbó elemental Compostos orgànics Metalls Aigua	Pols Elements de l'escorça terrestre Òxids Pollen Altres partícules de procedència natural
Solubilitat	Soluble i higroscòpic	No soluble ni higroscòpic
Fonts	Combustió Conversió de gas a partícula	Resuspensió de pols industrial i del terra Fonts biològiques Construcció i demolició Oceans
Temps de vida	De dies a setmanes	De minuts a dies
Distància aerotransportada	$10^2 - 10^3$ km	<10 km

Taula 3.1. Comparació de partícules de tipus grans i fines (Seinfeld et al., 1998).

2. Processos involucrats en la formació i creixement de les partícules

Com ja hem comentat anteriorment un cop les partícules són emeses a l'atmosfera estan sotmeses a diversos processos que modifiquen les seves propietats físiques i químiques.

³ A partir del H₂SO₄ o del NH₃ bàsicament.

També a partir de processos com la conversió de gas a partícula, l'aerosol particulat pot formar-se si no ha estat emès directament a l'atmosfera. A més, la partícula pot créixer i augmentar la seva grandària modificant el rang de la distribució a la que pertany. A la figura 3.4 es presenta l'esquema que relaciona els diferents processos químics que intentarem explicar breument en els apartats següents amb la distribució de grandàries.





2.1. Formació de noves partícules

En aquest apartat estem interessats en estudiar:

- a) La formació de noves partícules segons processos com la nucleació o la conversió de gas a partícula; i el creixement de la partícula.
- b) La generació i caracterització de partícules de procedència natural.
- 2.1.1. Nucleació

Entenem per nucleació el procés en el qual un agregat de molècules de gas de baixa volatilitat formen un cúmul, si el seu radi és superior a un radi crític, el cúmul resulta estable i pot créixer. Un cop existeix el cúmul les condicions necessàries per modificar l'estat de la matèria canvien, per passar de gas a líquid o sòlid.

Es diferencia entre nucleació homogènia (la conversió de gas a partícula estrictament) i heterogènia segons si presenten una superfície de referència sobre la que el gas pot nuclear o no, respectivament. És a dir, sobre una partícula preexistent o no.

A més de diferenciar entre nucleació homogènia i heterogènia la nucleació pot ser homomolecular o binària o ternària. Es parla de homomolecular quan les molècules d'un sol gas nucleen, binària⁴ si són de dos gasos (com per exemple l'àcid sulfúric i l'aigua) i ternària si són tres gasos (àcid sulfúric, aigua i amoni per exemple).

Pel que respecta a la nucleació homogènia del vapor d'aigua no es dóna sota condicions típiques atmosfèriques, sinó que es tracta d'una nucleació heterogènia. Les partícules aerosol que arriben a ser gotes de núvol mitjançant nucleació heterogènia i posterior condensació del vapor d'aigua s'anomenen nuclis de condensació (CCN).

Existeixen diversos factors que controlen la formació i creixement de noves partícules com són: la concentració de gas; la temperatura de l'aire; la superficie de partícules preexistents; la presència de radiació ultraviolada suficient; i la existència de precursors bàsics com són els sulfurs, compostos de nitrogen i vapors orgànics (Bigg, 2003).

Les partícules secundàries més importants generades per conversió de gas a partícula són les originades per la transformació de SO_2 a partícula sulfat PSO4, de NO_2 a partícules nitrat PNO3 i de compostos orgànics a partícules orgàniques.

2.1.2. Partícules de procedència natural

Estudiem ara les partícules que tenen un origen natural i que la seva formació i creixement està relacionada bàsicament amb paràmetres meteorològics com el vent o la humitat respectivament. Diferenciarem entre dos tipus de partícules de procedència natural, aquelles que procedeixen de la pols del terra i que englobarem sota el nom d'aerosol mineral i les partícules procedents del mar com l'aerosol marí (procedents de mar obert o de la zona més propera al litoral).

2.1.2.1.Aerosol mineral

La emissió de partícules minerals es deguda a l'efecte del vent sobre la superfície terrestre, especialment en regions àrides o semiàrides, on es troben la major font de partícules d'aquest tipus com deserts o zones d'especial erosió. La seva injecció a l'atmosfera es produeix en situacions d'alta temperatura per efecte de la convecció, i de recirculacions de masses d'aire.

La majoria de partícules d'aquest tipus cauen en el rang de les grans però la seva emissió depèn de la velocitat del vent, de la superfície del terra, de la humitat i de la coberta vegetal entre d'altres factors. Pel que respecta a la composició química d'aquests materials, les característiques i la composició química del terra la determinen en gran part. En general, la seva concentració pot variar entre 30 i 9500 μ g·m⁻³ en massa i entre 250 i 2600 cm⁻³ (d'Almeida, 1991).

Tot i que la major part de les emissions d'aerosols minerals es produeix de forma natural, existeixen emissions directa o indirectament relacionades amb l'activitat humana que proporcionen partícules d'origen mineral a l'atmosfera. Ens referim a la mineria, la construcció, la fabricació de ceràmiques, ciments o el mateix tràfic degut a la erosió de les carreteres. En el punt 2.3.6. del capítol 6 tindrem oportunitat d'estudiar les

⁴ La nucleació homogènia binària succeeix en concentracions individuals més petites que la concentració de saturació necessària per compostos purs.

partícules minerals d'origen antropogènic considerades en el model d'emissions implementat.

2.1.2.2.Aerosol marí

Les partícules procedents del mar formen la major contribució a escala global en massa de partícules d'aerosol natural (Jacobson, 2002). L'acció de les onades provoca la formació de bombolles (l'aire entra a l'aigua del mar) que s'eleven fins a la superfície del mar (figura 3.5), en aquest procés els components orgànics dissolts a l'aigua són absorbits per la bombolla. Un cop la bombolla arriba a la superfície pot esclatar produint petites gotes injectades a l'aire proper, formant les partícules d'escuma marina. D'altra banda, l'efecte del vent sobre la superfície del mar provoca el despreniment i la injecció d'aquest tipus de partícules a la baixa troposfera.



Figura 3.5. Esquema de la formació de partícules marines per trencament de petites bombolles d'aire a la superfície del mar.

Les partícules d'aquest tipus més petites que es poden generar presenten un radi típic de $0.1\mu m$ (les que presenten una major concentració de solut), i les més grans de $100\mu m$ (d'Almeida et al., 1991).

Pel que fa a la seva composició, inicialment les gotes que es formen presenten la mateixa composició de l'aigua del mar, però un cop es produeix la evaporació (veure 2.2) de la gota, el solut que conté arriba a ser més concentrat. Per exemple, si tenim una humitat aproximada al 43% i temperatura de 25°C, es donen les condicions adequades per la completa evaporació i tenim una partícula sòlida injectada a la baixa troposfera. En composició química, aproximadament el 96.8% de les partícules marines és aigua i tan sols el 3.2% és el component solut, sal marina, la majoria clorur de sodi (Jacobson, 2002)⁵.

⁵ Altres components que es poden trobar en la escuma marina són matèria orgànica (C, H, O, N), calci (Ca²⁺), magnesi (Mg²⁺), potassi (K⁺) o sulfats (SO₄²⁻).



Figura 3.6. Composició química de les partícules marines i proporció de solut que representen dins de l'aigua del mar.

En resum, la concentració i la grandària de les partícules procedents de la escuma marina depèn de les condicions meteorològiques en la injecció, especialment de la velocitat del vent que determina l'acció de la ona. Aquest fet fa que la composició química de l'aerosol marí sigui complexa i depenent del temps i de la localització geogràfica. A més, la grandària d'aquests tipus de partícules depenen de la humitat relativa ja que està sotmesa a processos de deshidratació per evaporació de la quantitat d'aigua que contingui. Si la humitat relativa augmenta la gota continua absorbint aigua i creixent en grandària i massa.

En l'apartat 2.3.5. del capítol 6 comentarem com s'ha parametritzat la incorporació d'aquest tipus de partícules en el model de qualitat de l'aire implementat, diferenciant entre les emissions a mar obert i les emissions a distàncies properes de la costa. En el nostre cas, s'han considerat les partícules formades per la interacció entre el vent i l'aigua del mar. Aquest treball és necessari ja que, a banda de la importància sobre el clima⁶, l'aerosol marí té un important paper en la regulació del cicle atmosfèric d'algunes espècies biogèniques o antropogèniques com sulfats, nitrats, mercuri o ozó⁷, participant activament en la química atmosfèrica en la capa límit marina i en regions properes a la costa.

Actualment, l'autor en col·laboració amb d'altres membres del grup de Micrometeorologia de la Universitat de Barcelona està treballant en l'estudi de la influència d'aquest tipus de partícules en l'àrea de Catalunya i, especialment, en regions properes a nuclis urbans.

2.2. Creixement de les partícules i processos químics associats

Un cop les partícules s'han format per nucleació o emès primàriament, aquestes poden créixer o dipositar segons diferents mecanismes.

⁶ Les partícules procedents de la superficie del mar formen l'aerosol de fons que contribueix a la dispersió de llum en la capa límit marina.

⁷ L'aerosol marí representa una important font de clor, que actua com a oxidant de compostos orgànics en àrees urbanes, influint en l'augment de la concentració d'ozó a primeres hores del dia (Knipping et al., 2003

La condensació i la evaporació són alguns dels mecanismes que permeten el creixement de l'aerosol particulat. Aquests processos es donen desprès de la formació per nucleació. A sobre de la superfície de nucleació d'una partícula líquida, les molècules d'un gas condensen i les molècules del líquid s'evaporen (a l'equilibri es dóna la pressió de vapor saturant SVP). Si la pressió del gas és major que SVP, tenim creixement per condensació. Si la pressió del gas és menor que SVP, tenim creixement per evaporació. En el cas del vapor d'aigua, si la pressió de vapor és major que SVP, si la humitat relativa RH és superior al 100%, tenim condensació i formació de CCN. En canvi, si la pressió de vapor és menor que SVP, RH inferior al 100%, tenim evaporació i formació d'una partícula aerosol residual.

Un altre procés que ajuda al creixement del material particulat és la deposició per vapor d'aigua. Aquest procés consisteix en que el vapor d'aigua es difon sobre una partícula aerosol i es diposita a la seva superfície com a gel (en el cas de núvols amb temperatura inferior als 0°C). Al procés contrari s'anomena sublimació.

D'altra banda existeixen processos de rentat que permeten la disminució de la concentració de partícules a l'atmosfera. Per exemple, la sedimentació, la deposició seca⁸ i/o humida⁹.

Altres processos químics associats a les partícules a l'atmosfera els resumim a continuació:

- Dissolució: procés pel qual un gas, suspès sobre la superfície d'una partícula aerosol, es difon i es dissol en un líquid sobre la superfície (el líquid és el dissolvent). Qualsevol gas, líquid o sòlid que es dissolgui en aquest dissolvent serà el solut (reaccions en la superfície d'una partícula).
- Les molècules dissoltes es dissocien (es trenquen en components més petits, ions).
- Quan els ions o les molècules dissociades es dissolen en aigua, l'aigua pot lligar-se als ions en un procés anomenat hidratació (reaccions en fase aquosa).

Alguns exemples:

Dissolució i dissociació (3.4) que participa sobre l'acidificació de la escuma marina, destrucció dels ions clorí (3.5).

$$HCl(g) \Leftrightarrow HCl(aq) \Leftrightarrow H^+ + Cl^-$$
 (3.4)

$$HNO_3(g) + Cl^- \Leftrightarrow HCl(g) + NO_3^-$$
 (3.5)

Dissolució, dissociació i hidratació (3.6) que participa en l'acidificació de la pols del terra, formació de partícules nitrat PNO3, NO_3^- (3.7).

$$HNO_3(g) \Leftrightarrow HNO_3(aq) \Leftrightarrow H^+ + NO_3^-$$
 (3.6)

$$CaCO_{3}(s) + 2HNO_{3}(g) \Leftrightarrow Ca^{2+} + NO_{3}^{-} + CO_{2}(g) + H_{2}O(aq)$$

$$(3.7)$$

⁸ Procés pel qual gasos i partícules per difusió molecular, turbulenta o advecció, van cap a la superfície terrestre. És un procés més eficient per les partícules que pels gasos ja que són més pesats.

⁹ Procés pel qual les partícules aerosols coagulen amb les gotes de pluja i cauen al terra.

Dissolució i dissociació (3.8) que participa en la formació de partícules sulfat PSO4, SO_4^{2-}

$$H_2SO_4(g) \to H_2SO_4(aq) \Leftrightarrow H^+ + HSO_4^- \Leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$
(3.8)

Dissolució i dissociació (3.9) que participa en la formació de partícules amoni PNH4, NH_4^+ .

$$NH_3(g) \Leftrightarrow NH_3(aq); \qquad NH_3(aq) + H^+ \Leftrightarrow NH_4^+$$
(3.9)

A banda d'aquests processos químics que permeten l'intercanvi de partícules entre modes, existeix un límit de no interacció. Per exemple, no es poden produir mitjançant mecanismes mecànics partícules de diàmetre inferior a 1µm, i a la vegada, partícules generades amb grandària inferior a aquesta, no acostumen a créixer per sobre de la micra (Finlayson-Pitts et al., 2000).

2.2.1. Coagulació

Quan tenim un conjunt de partícules aquestes poden coagular en una de sola. Entenem per coagulació a la formació de partícules individuals per col·lisió de partícules més petites (coalescència), per difusió browniana (moviment aleatori de partícules suspeses en un fluid) o per efectes gravitatoris. Aquest procés actua primer reduint el nombre de partícules més petites i agregant massa o grandària a les partícules. Així, redueix la concentració en número i augmenta la concentració en volum. Per exemple, és un important mecanisme en la formació de partícules marines, les emissions de partícules marines es mesclen internament amb d'altres aerosols com la pols del terra.

Si tenim un conjunt de partícules podem classificar-les en externament mesclades o en mescla interna, segons si el procés de coagulació s'ha efectuat o no. Les partícules poden coexistir sense coagular formant un ensamblat de partícules individuals cadascuna amb una estructura homogènia, llavors diem que estan externament mesclades. Llavors la composició de les partícules individuals que el formen no presenten la mateixa composició que el promig d'una associació de partícules. En canvi, si tenim un ensamblat amb una composició química heterogènia, tenim coagulació de partícules formant una mescla interna.

2.2.2. Reaccions en fase aquosa

La interacció amb aigua a l'atmosfera controla el creixement d'alguns tipus de partícules i presenta alguns efectes importants sobre la grandària i distribució d'aquestes i sobre la seva composició química.

A continuació resumim algunes característiques de la interacció aigua-aerosols:

- La participació de núvols i boires juguen un paper central en la formació d'àcid sulfúric a partir de la oxidació de diòxid de sofre SO₂. Les petites partícules són arrossegades per les gotes del núvol i si el núvol s'evapora abans de precipitar, l'aglomeració de petites partícules a la gota crea una partícula de major grandària. Si el SO₂ és absorbit per la gota pot oxidar-se a sulfat i quan el núvol s'evapora deixa una partícula sulfatosa.

- Les partícules generades per combustió contenen components higroscòpics i l'aigua en fase condensada de núvols o boires, proporciona un medi per reaccions atmosfèriques que generen espècies de baixa volatilitat.
- La presència de dos pics al rang d'acumulació, ve controlat per la interacció amb aigua a l'atmosfera. És una de les explicacions de la distribució bimodal de les partícules en aquest mode, presència de dos pics.
- Acidificació de la escuma marina (3.5). Originalment la relació entre el clor i el sodi en les partícules marines és de 1.8:1 (Jacobson, 2002), però aquesta relació decreix quan el clor és parcialment o totalment eliminat en el procés d'acidificació. Quan l'àcid nítric o sulfúric entra en una gota d'escuma marina i força al clorí a evaporar-se en forma d'àcid clorhídric, parlem d'acidificació de la escuma marina.

2.3. Interacció ozó-aerosols

L'estudi de la interacció entre l'ozó i els aerosols és un tema actual de recerca. En aquest apartat comentarem breument algunes de les relacions que s'han trobat entre alguns tipus de partícules i la concentració d'ozó mesurada.

Per exemple, s'ha observat que la correlació entre les concentracions d'ozó i d'aerosols a l'atmosfera pot ser positiva o negativa depenent de les condicions meteorològiques (Bizjak et al., 1999). Podem parlar d'una correlació positiva en un període d'important activitat fotoquímica amb masses d'aire estancades i contaminades.

En relació a les partícules de carbó segons Kamm (1999), existeix destrucció d'ozó en presència d'aquestes partícules. L'ozó interacciona en la superfície de les partícules de carbó ja que la estructura d'aglomerats irregulars que presenten a la superfície ofereixen una àrea específica per a interactuar amb gasos reactius com l'ozó. Aquest ritme de descomposició de l'ozó a sobre de partícules de carbó és proporcional a l'àrea de la partícula, i funció del temps de reacció, de la concentració inicial d'ozó i de la temperatura.

La presència de partícules d'òxids minerals en l'atmosfera fa que l'ozó reaccioni amb elles provocant una disminució de la concentració d'aquest gas (Michel, 2003). Els òxids minerals i la pols actuen com a catalitzadors de reaccions de destrucció de molècules d'ozó. I els canvis en la composició del material absorbit per les partícules, desprès de la reacció amb ozó, pot afectar a les característiques físiques de la partícula alterant la higroscopicitat, propietats d'absorció, o la habilitat per actuar com a CCN (Usher, 2003).

Una altre dels efectes de la interacció entre l'ozó i els aerosols és que els mecanismes de GPC són molt diferents de l'estiu a l'hivern, ja que la distribució d'ozó com a oxidant és molt diferent de l'estiu a l'hivern. Per exemple, a l'hivern tenim una correlació negativa entre l'ozó i el nombre de partícules. Una de les explicacions d'aquests fets experimentals seria la destrucció d'una bona part de l'ozó en la formació de partícules de l'aerosol (al hivern l'ozó participa activament en la nucleació heterogènia dels gasos precursors de l'aerosol atmosfèric). En canvi, a l'estiu la formació de partícules es realitza mitjançant un altre mecanisme com és la condensació de vapors de baixa pressió. Així s'observa una correlació positiva entre el creixement de la concentració d'ozó i el nombre de partícules (Juozaitis et al., 1996).



Figura 3.7. Correlació entre les concentracions d'ozó i d'aerosols per a diferents èpoques de l'any (a d'alt estiu, a sota hivern) (Juozaitis et al., 1996).

3. Aerosols a l'atmosfera

Desprès d'una breu caracterització de les partícules per distribucions i modes de diferent grandària, de conèixer les seves propietats i processos involucrats en la seva formació i creixement, en aquest apartat parlarem d'algunes de les característiques bàsiques de la relació entre els aerosols i l'atmosfera.

3.1. Aerosols típics troposfèrics i propietats associades

Com ja hem comentat anteriorment, l'ambient en que s'observen les partícules d'aerosol determinen la seva concentració i les seves propietats característiques. A la taula següent resumim algunes de les més importants per a diferents ambients.

Tipus Concentració (cm ⁻³)*		Característiques	
	· · · · ·	Partícules grans i rang d'acumulació	
		Inclou productes de la GPC	
		Concentració residual de carbó elemental en ambient marí ben net	
Marina	100-400	La concentració varia amb la velocitat del vent i la proximitat de les	
		fonts continentals	
		Distribució típica trimodal (Interiors a 0.1 μ m, entre 0.1 i 0.6 μ m i	
		superiors a 0.6 µm)**	
		Aitken i rang d'acumulacio	
Continental	10^{4}	Inclou productes de la GPC	
remot		Fonts biologiques (pol·len) i particules primaries	
		Distribucio tipica trimodal (Centrats en 0.02, 0.1 12 µm)**	
		Aitken, acumulacio i mode gran	
		Degut a processos de combustio	
		Inclou productes de la GPC	
Continental		Mescia de particules primaries d'origen antropogenic amb particules	
urbà	>10 ⁵	Dominan las nortículas más notitos de 0.1 um en número	
urba		Dominen les particules mes petites de 0.1 µm en numero	
		fonts, i decreix rànidament en allunver nos d'ella	
		Distribució tínica trimodal (Inferiors a 0.1 um entre 0.1 i 1 um i	
		superiors a 1 µm)**	
		Similar a l'aerosol urbà	
Continental no	10^{3}	Bàsicament d'origen natural nerò amb una influència moderada de les	
urbà	10	fonts antropogèniques	
		Partícules grans hàsicament	
		La grandària i la forma de la distribució és semblant a la del	
Desert	Variable segons	continental remot però denèn fortament de la velocitat del vent	
Desert	la localització	Distribució típica trimodal (Inferiors a 0 01 µm entre 0 05 i 10 µm i	
		superiors a 10 µm)**	
		Rang d'acumulació	
D 1	15 150	Inclou productes de la GPC	
Polar	15-150	Conté material carbonós procedent de les fonts de contaminants a	
		latituds mitjanes, sulfats, marines i pols	
Troposfera	2.2		
lliure	30	Rang d'acumulació	
	10^4 a prop de la		
Crema de	font	Partícules grans	
biomassa	10^3 degut al vent	Inclou productes de la GPC	

Taula 3.2. Concentració i característiques dels aerosols per a diferents ambients (*Finlayson-Pitts et al., 2000, ** Seinfeld et al., 1998)

Pel que respecta al perfil vertical dels aerosols, típicament la distribució en massa presenta un decaïment exponencial en alçada del tipus:

$$M(z) = M(0) \exp\left(-\frac{z}{H_p}\right)$$
(3.10)

On M(0) és la concentració en massa en superfície i H_P l'escalat en alçada. Jaenicke (1993) proposà per aquest paràmetre:

$$\begin{split} H_p &= 900m \text{ entorn mari} \\ H_p &= 730m \text{ entorn continental remot} \\ H_p &= 2000m \text{ al desert} \\ H_p &= 30000m \text{ als pols} \end{split}$$

Per la distribució en número Jaenicke suggereix un perfil que pot augmentar o disminuir en alçada del tipus:

$$N(z) = N(0) \left[\exp\left(-\frac{z}{\left|H_{p}\right|}\right) + \left(\frac{N_{B}}{N(0)}\right)^{n} \right]^{n}$$
(3.11)

On $n = \frac{H'_p}{|H'_p|}$, H'_p és una variable de escala definida positiva o negativa segons l'ajust

que utilitzem i N_B és la concentració d'aerosol de fons a una alçada determinada.

3.2. Cicle dels aerosols a l'atmosfera

Els aerosols a l'atmosfera, com ja s'han comentat anteriorment, estan sotmesos un gran tipus de processos químics i físics que fan variar la seva composició i propietats inicials. La pròpia emissió de partícules pot venir forçada per característiques de l'atmosfera. Per exemple, el vent implica la emissió de partícules d'origen natural com poden ser les partícules de pols procedents del terra o les partícules marines.

Un cop s'han emès, les partícules a l'atmosfera poden créixer mitjançant coagulació o per les diferents reaccions químiques que es poden produir modificant la seva grandària entre d'altres paràmetres característics. A més, es poden generar com a resultat de la conversió de gas a partícula a partir dels gasos presents a l'atmosfera tant d'origen natural com antropogènic. A la figura 3.8 resumim diversos processos que pateixen les partícules mentre que són presents a l'atmosfera.

D'altra banda, l'atmosfera ajuda a la deposició seca i humida del material particulat mitjançant diferents processos com poden ser la precipitació, que causen la sedimentació de les partícules a la superfície terrestre. A la figura següent esquematitzem el cicle dels aerosols a l'atmosfera.



Figura 3.8. Esquema resum del cicle dels aerosols a l'atmosfera (Ten Brink, 2006).

3.3. Interaccció entre aerosols i núvols

Una de les interaccions més importants entre els aerosols i l'atmosfera és la que es dóna entre les partícules d'aerosol i els núvols. Aquestes poden actuar com a nuclis de condensació i, per tant, les seves propietats físiques i químiques determinen la estructura del núvol i de les gotes d'aigua que la formen (els aerosols determinen la microfísica dels núvols). Existeix un valor crític d'humitat a partir del qual les partícules poden créixer i arribar a formar gotes de núvol o de boira. Amb humitats inferiors al 90% es pot produir la nucleació de les gotes perquè la pressió saturant de vapor quan tenim una sal en dissolució és inferior que en aigua pura (lleis de Raoult). Quan la partícula ja es capaç de contribuir a la nucleació de les gotes, es diu que la partícula està activada com a nucli de condensació.

Entre els nuclis de condensació podem trobar d'origen mineral, orgànics o antropogènics. Els CCN minerals poden ser sulfats en el mode dels nuclis d'Aitken, o sals com el clorur de sodi que actuen com a gotes col·lectores que inicien el procés de precipitació. En general, les àrees amb major emissió de partícules són les que presenten menor precipitació i major quantitat de núvols perquè actuen com a CCN. Els nuclis de condensació d'origen antropogènic ajuden a la formació de gotes petites i redueixen la precipitació perquè la mateixa quantitat d'aigua s'ha de repartir entre més gotes.

A banda d'aquest efecte, els núvols poden suposar una font de partícules degut a que suposen un medi per a la conversió de gas a partícula (Finlayson-Pitts et al., 2000). A més, participen activament en el procés de formació ja que si es redueix la quantitat d'aigua per evaporació, la partícula pot arribar a restar en suspensió; i també participen en la deposició humida del material particulat degut a la precipitació (figura 3.8).

D'altra banda, la relació entre els aerosols i els núvols són un dels efectes a afegir sobre el clima que veurem amb més profunditat a l'apartat 5.2, ja que els aerosols: redueixen la quantitat de precipitació en regions semiàrides degut a la gran concentració de petits nuclis de condensació; i perquè els núvols que es formen en ambients contaminats contenen un major nombre de gotes petites i un inferior nombre de grans que cauen per

precipitació (Rossenfeld, 2006).

Sobre la superficie terrestre sòlida la contaminació per partícules redueix la precipitació convectiva, però sobre els oceans no succeeix el mateix, degut a que els nuclis de partícules marines controlen aquesta reducció. De forma que les gotes produïdes per nucleació de partícules marines creixen mitjançant coagulació amb altres gotes que s'han format per partícules de contaminació, produint un efecte de neteja atmosfèrica.

En resum, podem dir que l'aerosol mar influeix als núvols sobre el mar de dues formes: proporcionant grans nuclis de condensació que creen inicialment grans gotes de núvol que creixen per coagulació; i evitant la nucleació de partícules petites de contaminació en gotes de núvol. En conseqüència, redueix la concentració de gotes i augmenta la seva grandària, augmentant la precipitació. El gruix de les gotes de núvol són nucleades en les partícules grans de contaminació. Així, els aerosols en la capa límit marina amb presència de núvols, dipositen ràpidament per precipitació degut a la seva interacció amb els núvols (Rossenfeld, 2006).

3.4. Temps de residència de l'aerosol particulat

Un dels paràmetres característics dels aerosols és el temps de residència. Aquest paràmetre depèn de la grandària de les partícules i, per tant, de cada mode de la distribució.

Les partícules que cauen en el mode nucleació poden presentar un temps de vida característic d'hores ja que poden coagular amb d'altres partícules o incrementar la seva grandària mitjançant condensació, és a dir, es transformen ràpidament en nuclis d'Aitken. En les partícules grans, el procés que determina el temps de residència és la deposició, incrementant el temps de vida en disminuir el seu diàmetre (taula 3.3). Finalment, les partícules que cauen en el rang d'acumulació presenten el major temps de residència a l'atmosfera.

Diàmetre de la partícula (µm)	Temps a caure a una distància de 1km
0.02	228 anys
0.1	36 anys
1.0	328 dies
10.0	3.6 dies
100.0	1.1 hores
1000.0	4 minuts
5000.0	1.8 minuts

Taula 3.3. Temps que triguen les partícules en caure a 1km de distància per sedimentació a alçades properes a la superfície.

Les partícules d'origen mineral suposen una excepció a aquests comentaris ja que tot i ser partícules grans poden arribar a ser aerotransportades grans distàncies, per tant, poden presentar un temps de vida major que el considerat. Aquest efecte es degut a que el transport d'aquest tipus de partícules es realitza a la troposfera lliure on la velocitat augmenta en alçada i els processos de rentat atmosfèric presenten menys influència sobre aquest material.

Altres aspectes com la quantitat d'aigua que contingui les partícules d'aerosol

(higroscopicitat) o d'altres propietats termodinàmiques també determinen el temps de residència de les partícules.

3.5. Moviment de les partícules

El moviment de les partícules a l'aire influeix tant a la distribució de grandàries com al nombre de concentració d'aerosols. En general, les partícules estan sotmeses a forçament gravitatori i a difusió browniana¹⁰.

- Forçament gravitatori F_R

A la troposfera lliure les partícules estan subjectes a la força gravitatòria i a eventuals forces elèctriques. Quan aquestes partícules es mouen en el gas atmosfèric presenten una força de resistència que podem determinar a partir de la llei d'Stokes modificada amb un factor de correcció per geometria C (3.12)

$$F_R = \frac{3\pi\eta vD}{C} \tag{3.12}$$

On $C = 1 + \frac{l}{D} \left[2.514 + 0.800 \exp\left(-0.55\frac{D}{l}\right) \right]$, sent l el recorregut lliure mig

característic de les col·lisions de les molècules de l'aire, η la viscositat de l'aire, v la velocitat de la partícula i D el diàmetre de la partícula.

Aquest tipus de moviment domina el desplaçament de les partícules amb diàmetres superiors als $2\mu m$ (Finlayson-Pitts, 2000).

- Difusió browniana

J

Pel que respecta a les a partícules més petites, la difusió browniana és el mecanisme principal que determina el seu moviment. Per exemple, les partícules amb D<0.1 μ m i en absència de convecció són transportades mitjançant difusió browniana desplaçant-se d'una regió amb alta concentració a una altra de baixa. Aquest tipus de moviment és el responsable primari de la ràpida coagulació de les partícules en el rang dels nuclis d'Aitken.

Segons la llei de Fick el ritme de difusió J depèn del gradient de la concentració N (3.13)

$$I = -\overline{D} \overline{\nabla} N \tag{3.13}$$

On $\overline{D} = \frac{k_B TC}{3\pi\eta D}$ és el coeficient de difusió que depèn de la constant de Boltzmann k_B, de la temperatura T, del factor de correcció C, de la viscositat i del diàmetre de les partícules.

¹⁰ En el cas que la turbulència domini l'aire que envolta les partícules, el moviment d'aquestes no és tan sencill i el seu transport resulta més complex de l'indicat en aquest apartat.

3.6. Absorció i dispersió de la radiació solar per partícules

La presència de partícules a l'atmosfera redueix de forma important la visibilitat en un àrea determinada, especialment degut a la dispersió. Per poder avaluar aquest paràmetre podem estudiar l'atenuació de la radiació solar incident mitjançant el coeficient d'extinció.

Quan la radiació solar passa a través de l'atmosfera aquesta és dispersada i absorbida pels gasos i les partícules presents. L'atenuació de la irradiància solar en travessar una capa atmosfèrica de gruix dz la podem expressar segons la llei de Beer-Lambert:

$$\frac{dI}{I} = -b_{ext}dz \tag{3.14}$$

On $b_{ext} = b_{abs,gas} + b_{abs,pm} + b_{sca,gas} + b_{sca,pm}$ representen els coeficients d'extinció per absorció i dispersió per gasos i per partícules.

La dispersió¹¹ de llum per partícules depèn de la relació entre la longitud d'ona del feix incident i el diàmetre D de la partícula dispersora.

-	Dispersió de Rayleigh	$D \ll \lambda$ (D inferior a 0.03 µm)
-	Dispersió de Mie	$D \sim \lambda$ (partícules fines bàsicament)
-	Dispersió en règim geomètric	$D \gg \lambda$ (D superior a 10 μ m)

D'altra banda, les partícules a l'atmosfera també poden absorbir radiació, especialment en el visible, de forma que la energia radiant es converteix en calor afectant al clima (veure 5.2.), i afectant de forma més important a les àrees urbanes. Bàsicament la espècie responsable d'aquest fenomen són les partícules procedents del carbó, per tant, l'absorció de radiació solar per part d'aquestes partícules dependrà de forma important de la distància a la font emissora. Especialment aquestes partícules actuen de forma més intensa quan presenten diàmetres entre 0.2 i 0.4 μ m (Jacobson, 2002).

En general, la major reducció de visibilitat a l'atmosfera es deguda a la dispersió de Mie, suposant entre el 50 i el 95 % de la extinció depenent de l'ambient; així en ambients urbans suposa entre el 50 i el 80 % de la extinció mentre que en àrees no urbanes la dispersió provoca el 80-95% d'aquesta. En canvi, l'absorció de llum per l'aerosol particulat és el responsable del 5-10 % de la extinció en ambients remots, però pot arribar fins al 50 % d'aquesta en àrees urbanes. Valors d'entre el 10 i el 25 % són característics de les àrees suburbanes i rurals (Seinfeld, 1998).

4. Composició química de l'aerosol troposfèric

L'aerosol troposfèric conté sulfats, nitrats, amoni, sodi, clor, metalls, aigua, materials procedents del carboni, o procedents de la superfície terrestre. De carboni se n'emet de dos tipus, orgànic i elemental. El primer és emès directament a l'atmosfera mitjançant els diferents processos de combustió, mentre que el segon es pot originar a l'atmosfera

¹¹ Combinació dels processos de reflexió, refracció i difracció.

mitjançat la condensació de vapors de baixa volatilitat. Les partícules petites i grans presenten elements químics característics diferents com es pot observar a les taules 3.4 i 3.5.

L'ambient i les fonts presents a la regió determinen fortament la composició química de l'aerosol troposfèric. A la taula 3.4 presentem les diferents concentracions d'alguns elements d'origen antropogènic.

Taula 3.4. Concentració i distribució de grandàries de diversos elements relacionats amb les activitats humanes trobats al material particulat (Seinfeld, 1998).

Flement	Mode	Concentració (ng m ⁻³)			
Liement	widde	Remot	Rural	Urbà	
Fe	Fines i Grans	0.6-4200	55-14500	130-13800	
Pb	Fines	0.01-65	2-1700	30-90000	
Zn	Fines	0.03-450	10-400	15-8000	
Cd	Fines	0.01-1	0.4-1000	0.2-7000	
As	Fines	0.01-2	1-28	2-2500	
V	Fines i Grans	0.01-15	3-100	1-1500	
Cu	Fines i Grans	0.03-15	3-300	3-5000	
Mn	Fines i Grans	0.01-15	4-100	4-500	
Hg		0.01-1	0.05-160	1-500	
Ni	Fines i Grans	0.01-60	1-80	1-300	
Sb	Fines	0-1	0.5-7	0.5-150	
Cr	Fines i Grans	0.01-10	1-50	2-150	
Со	Fines i Grans	0-1	0.1-10	0.2-100	
Se	Fines i Grans	0.01-0.2	0.01-30	0.2-30	

A la taula 3.5 resumim la composició química i la procedència dels diferents modes del material particulat.

Fonts dominants i components dels modes Nucleació, Acumulació i Mode Gran				
Mode Nucleació	Mode Acumulació	Mode Gran		
	Emissions combustibles fòssils BC, OM, SO4 ²⁻ , Fe, Zn			
Nucleació H_2O (aq), SO_4^2 -, NH^{4+}	Emissions per crema de biomassa BC, OM, K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ ,	Emissions escuma marina H ₂ O, Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , OM		
Emissions combustibles fòssils BC, OM, SO4 ²⁻ , Fe, Zn	Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ³⁻ , Cl ⁻ , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	Emissions de pols del terra Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ ,		
Emissions per crema de biomassa BC, OM, K ^{+,} Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ³⁻ , Cl ⁻ , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	Emissions industrials BC, OM, Fe, Al, S, P, Mn, Zn, Pb, Ba, Sr, V, Cd, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, Cr, H2O, NH ⁴⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ³⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , OM Cendres degudes a la crema de biomassa i industrials Condensació/ dissolució H ₂ O (aq), NO ³⁻		
Condensació/dissolució H2O (aq), SO ₄ ²⁻ , NH ⁴⁺ , OM	Condensació/dissolució H2O (aq), SO ₄ ²⁻ , NH ⁴⁺ , OM	Coagulació de components que provenen de modes més petits		
	Coagulació de components que provenen del mode nucleació.			

Taula 3.5. Composició química dels diferents modes de les partícules (Jacobson, 2002).

5. Efectes sobre la salut i el clima

Els efectes dels aerosols sobre la salut i el clima han motivat la regulació i posterior legislació dels nivells de material particulat admissibles a la societat. Per exemple, la inhalació de partícules inferiors a 2.5 μ m és responsable de causar importants problemes respiratoris sobre la salut de les persones i, possiblement, són més importants que els efectes que puguin ocasionar els gasos. D'altra banda, ja es coneixen alguns dels efectes directes i indirectes sobre el clima i el canvi climàtic que en aquest capítol comentarem breument.

5.1. Efectes sobre la salut

L'aerosol atmosfèric presenta diversos efectes nocius sobre la salut dels éssers humans.

Un dels principals problemes és que la majoria de partícules emeses d'origen antropogènic cauen en el rang respirable, el que porta associat problemes respiratoris de diversa intensitat (figura 3.9). Per exemple, s'ha observat que les partícules inferiors a 10 µm presenten una important correlació amb l'asma i d'altres malalties cròniques que obstrueixen les vies respiratòries.



Figura 3.9. Representació de la influència de les partícules sobre el sistema respiratori humà (Viana, 2003).

D'altra banda, pel que fa a la composició química, l'aerosol particulat pot contenir una important varietat de substàncies perilloses per a la salut com poden ser benzè, hidrocarburs policíclics aromàtics (PAHs), metalls, components del sulfur; i especialment les partícules de carbó elemental, compostos orgànics, sulfats i nitrats.

Com a consequència dels nivells del material particulat alguns estudis assenyalen que increments de PM10 acusats estan associats a increments de mortalitat diaris d'entre el 0.5 i el 1.5% (Pope, 2000). Habitualment aquests increments en la mortalitat es donen amb episodis de contaminació que duren entre un i cinc dies. Altres estudis més generals assenyalen la disminució en dos anys en la esperança de vida de viure en ambients amb concentració d'aerosols importants a llocs amb aire net (Dockery et al., 1993).

Els grups que presenten major sensibilitat són les persones amb malalties respiratòries, les persones grans i els infants. A més, existeixen altres grups de risc segons els hàbits de vida o de treball. Per exemple, els treballadors del carbó degut a la inhalació de partícules durant la seva vida laboral, o la població resident en àrees rurals i que practica la crema de biomassa dins de la pròpia llar (67% dels morts per contaminació es produeixen en zones rurals on la principal causa de mortaldat és la crema de biomassa i carbó dins del domicili, WHO, 2000).

5.2. Efectes sobre el clima

La composició química de les partícules determina l'efecte d'aquestes sobre el clima. En general, el procés d'absorció de la radiació solar per partícules de carboni negre (BC) o elemental contribueix a l'augment de temperatura global. En canvi, la majoria de partícules presents a l'atmosfera ajuden al refredament de l'aire prop de la superfície per l'efecte de dispersió de la radiació solar. En general, l'efecte directe més important de les partícules sobre el clima és contribuir al refredament global degut als mecanismes de dispersió. Tot i així, a continuació comentem alguns dels efectes indirectes de les partícules sobre el clima i el nom assignat¹² (Jacobson, 2002):

The Self-Feedback Effect: Les partícules emeses a l'atmosfera canvien la temperatura de l'aire, la seva humitat RH, i la seva superfície disponible perquè els gasos condensin a sobre. A la vegada, aquests efectes canvien la composició, contingut d'aigua, grandària i propietats òptiques de les partícules noves i les preexistents.

The Daytime Stability Effect: Provoquen que la quantitat de radiació solar que arriba a la superficie sigui menor, de forma que la refreden i augmenten la estabilitat de l'aire proper a la superficie, afectant també la reducció d'emissió d'altres partícules, la concentració local de contaminants i el transport d'energia

The Particle Effect Through Surface Albedo: Durant el dia, les partícules de carboni negre BC redueixen la quantitat de radiació solar, per tant es refreda el terra i s'incrementa el temps de vida de la neu que existeix a la superfície. Per tant, influeix sobre la coberta de neu i de gel a la superfície terrestre, afectant l'albedo terrestre.

The Particle Effect Through Large-Scale Meteorology: Les partícules aerosol afecten la temperatura, la humitat, la pressió a escala local, el règim de vents i els núvols. Els canvis locals d'aquestes variables meteorològiques modifiquen conseqüentment el gradient de pressions i el règim de vents, i per tant, la meteorologia a major escala.

The Indirect Effect: Efecte sobre la formació de núvols i de nuclis de precipitació. La presència de partícules aerosol en l'atmosfera augmenta la quantitat de nuclis de condensació i, per tant, es produeixen un major nombre de gotes de núvols petites i en menor mesura de grans. Això, augmenta la reflectivitat de la llum solar, refredant la superfície durant el dia.

5.2.1. Efectes sobre el canvi climàtic

Abans d'introduir com afecten les partícules al canvi climàtic, presentem a la figura 3.10 les emissions a escala global estimades tant de partícules procedents de fonts naturals com podrien ser les emissions marines o la pols, com de partícules amb origen antropogènic, sulfats i BC (IPCC, 2007).

¹² Mantenint la nomenclatura anglesa utilitzada per la referència.


Figura 3.10. Emissions de partícules a escala global d'origen natural i antropogènic.

Segons les últimes estimacions de l'IPCC 2007, les contribucions antropogèniques als aerosols (principalment sulfats, carboni orgànic, carboni elemental, nitrats i pols) produeixen un efecte de refredament sobre l'atmosfera, amb un forçament radiatiu¹³ directe total de -0.5 W m⁻² i un forçament indirecte sobre l'albedo dels núvols de -0.7 W m⁻². A la figura 3.11 presentem la influència sobre el forçament radiatiu de la quantitat d'aerosols presents a l'atmosfera, la presència d'alguns gasos d'origen antropogènic o el degut a l'albedo.



Radiative Forcing Components

Figura 3.11. Forçament radiatiu de diferents paràmetres segons l'IPCC 2007.

¹³ Canvi en el flux d'energia radiativa cap a la superficie terrestres degut a canvis en la composició química de l'atmosfera o a la presència o no de núvols. Un forçament radiatiu negatiu ajuda al refredament de l'atmosfera i un de positiu a l'escalfament.

Com podem observar a la figura 3.11 les partícules de BC contribueixen a l'escalfament general, per això és necessari incloure en els protocols d'actuació la reducció de les emissions d'aquests tipus de partícules. La comparació numèrica de diferents escenaris de refredament que podria comportar la reducció d'emissions de diferents compostos, mostra com la disminució de les emissions de BC juntament amb els minerals orgànics (OM) causen una disminució de 0.3K en el menor temps possible. La eliminació de les emissions de BC+OM comportaria una ràpida disminució de la concentració d'aquest contaminant a escala global degut al seu temps de vida a l'atmosfera petit, i per tant, una resposta ràpida de la temperatura als canvis de concentració (Jacobson, 2002).

4. Característiques de la concentració d'aerosols a Catalunya

1. Marc normatiu, legislació.

Actualment en el marc normatiu de Catalunya resta en vigor el Decret 226/2006 de 23 de Maig de 2006 pel qual es declaren zones de protecció especial de l'ambient atmosfèric diversos municipis de les comarques del Barcelonès, el Vallès Oriental, el Vallès Occidental i el Baix Llobregat, per als contaminants: diòxid de nitrogen i partícules. Aquest pla d'actuació declarat a les Zones de Qualitat de l'Aire 1 i 2 definides pel Departament de Medi Ambient i Habitatge (taula 4.2), es fonamenta en els articles 5 i 6 del Reial Decret 1072/2002 del 18 d'octubre, on s'estableix que: en aquelles zones i aglomeracions del territori on es superin o hi hagi risc de superació dels valors límit de qualitat de l'aire (taula 4.1) s'hauran d'adoptar plans d'actuació que permetin restablir els nivells de qualitat de l'aire. I en l'àrea metropolitana de Barcelona, els nivells de qualitat de l'aire avaluats per les partícules en suspensió de diàmetre inferior a 10 micres són superiors als nivells admissibles que fixa la normativa vigent, amb un risc d'afectació a la salut humana i el medi ambient.

Pel que fa als valors límits de concentració de partícules, actualment venen legislats pel Reial Decret 1073/2002. A la taula 4.1 indiquem la legislació vigent pels nivells admissibles de partícules inferiors a 10 micròmetres.

El grau de compliment dels valors límits diaris i anuals establerts en la normativa està subjecte en molts casos a la no ocurrència de determinats fenòmens naturals. En el cas de Catalunya, i per extensió a Espanya, el fenomen natural més freqüent que invalida aquests valors límits en primer lloc, és el transport de partícules d'origen africà mitjançant intrusions de masses d'aire procedents del nord d'aquest continent; i en segon lloc, i amb importància a escala local, la resuspensió de partícules minerals en zones semiàrides.

La normativa futura, a l'igual que va passar amb la directiva inicial del contaminant TSP (Partícules Totals en Suspensió) a PM10, preveu l'establiment de nous llindars a nivell europeu per a les partícules inferiors a $2.5 \,\mu$ m.

En aquest moment, la determinació d'aquest nou estàndard de la qualitat de l'aire per aquest contaminant resta pendent de revisió, pensant en un valor de 25µgm⁻³ com a valor límit proposat.

	Període del promig	Valor límit	Marge de tolerància	Data de compliment del valor límit
Valor límit diari per a la protecció de la salut humana (Fase I)	24 hores	50µgm ⁻³ de PM10 que no podran superar-se més de 35 ocasions any.	15µgm ⁻³ , a la entrada en vigor del present Reial Decret, reduint-se l'1 de gener de 2003 i posteriorment cada 12 mesos 5µgm ⁻³ , fins assolir el valor límit de l'1 de gener de 2005	1 de gener de 2005
Valor límit anual per a la protecció de la salud humana (Fase I)	1 any	40µgm ⁻³ de PM10	4.8µgm ⁻³ , a la entrada en vigor del present Reial Decret, reduint-se l'1 de gener de 2003 i posteriorment cada 12 mesos 1.6µgm ⁻³ , fins assolir el valor límit de l'1 de gener de 2005	1 de gener de 2005
Valor límit diari per a la protecció de la salut humana (Fase II)	24 hores	50µgm ⁻³ de PM10 que no podran superar-se més de 7 ocasions any.	Es derivarà de les dades i serà equivalent al valor límit de la fase I.	1 de gener de 2010
Valor límit anual per a la protecció de la salud humana (Fase II)	1 any	20μgm ⁻³ de PM10	20µgm ⁻³ , l'1 de gener de 2005 reduint-se l'1 de gener de 2006 i posteriorment cada 12 mesos 4µgm ⁻³ , fins assolir el valor límit de l'1 de gener de 2010.	1 de gener de 2010

Taula 4.1. Valors límit per a partícules PM10 en condicions ambientals.

2. Estacions, mecanismes i caracterització de les mesures.

Durant l'any 2006 a Catalunya es disposaven de 72 estacions de mesures que presenten mesures de la concentració de les partícules que són gestionades pel Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya (DMAH). Aquestes estacions pertanyen a la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA). Aquestes estacions es classifiquen, d'una banda, en automàtiques o manuals, segons si les mesures es realitzen de forma automàtica, o si es recullen i s'analitzen amb posterioritat a l'esdeveniment; i per una altra banda, les estacions tenen diferent rang de mesura, ja que hi ha estacions que mesuren totes les partícules suspeses a l'aire (TSP), o partícules inferiors a 10µm (PM10), o partícules inferiors a 2.5µm (PM2.5).

Les estacions de mesura pertanyen a Zones de Qualitat de l'Aire (ZQA) definides pel Departament de Medi Ambient i Habitatge (figura 4.1 i taula 4.2).



Figura 4.1. Zones de Qualitat de l'Aire a Catalunya.

Taula 4.2. Zones de Qualitat de l'Aire a Catalunya.

ZQA	Definició
1	Àrea de Barcelona
2	Zona del Vallès-Baix Llobregat
3	Penedès-Garraf
4	Camp de Tarragona
5	Catalunya Central
6	Plana de Vic
7	Maresme
8	Comarques de Girona
9	Empordà
10	Alt Llobregat
11	Pirineu Oriental
12	Pirineu Occidental
13	Prepirineu
14	Terres de Ponent
15	Terres de l'Ebre

A l'annex *Estacions de mesura d'aerosols de la XVPCA* es presenten el llistat de totes les estacions, la seva ZQA a la que pertanyen i la seva caracterització segons si són estacions situades en un àrea urbana de trànsit (UT), urbana de fons (UF), suburbana de fons (SF), suburbana de trànsit (ST), urbana i industrial (UI), suburbana i industrial (SI), rural de fons (RF). Aquesta classificació respon a la caracterització del territori en dos nivells: segons quina sigui la ocupació del sòl (urbana, suburbana o rural) i el tipus de fonts emissores que afecten cada àrea de la zona (de fons, de trànsit o industrial).

Utilitzant la informació del Departament de Medi Ambient i Habitatge reproduïm els

criteris per a la classificació d'àrees segons els dos nivells comentats.

Es considera que un àrea és urbana quan presenta com a mínim un 90% de superfície contínuament urbanitzada en 1km². Aquesta superfície d'1km² ve donada per una circumferència de radi equivalent¹⁴ 0.6km.

Es considera que una àrea és rural quan presenta com a màxim un 10% de superfície discontínuament urbanitzada en 100km². Aquesta superfície de 100km² ve donada per una circumferència de radi equivalent 5.6km.

Es considerada que una àrea és suburbana quan no és rural ni urbana. Això equival a una superfície en gran part urbanitzada amb una representativitat d'entre 10 i 100km².

Es considera que una àrea és de trànsit si hi ha vies de trànsit moderat o intens entre 8 i 150m i/o de trànsit intens fins a 0.6km, al voltant del punt considerat.

Es considera que una àrea és industrial si hi ha activitats industrials de l'annex I^{15} que emetin pràcticament en continu dins d'un radi de 5.6km els contaminants legislats en les directives filles, i/o activitats industrials de l'annex II.1 dins d'un radi de 2km al voltant d'un punt.

Es considera que una àrea és de fons si no és ni de trànsit ni de tipus industrial. Per tant, ho seran les àrees que no es veuen directament influenciades per les fonts emissores.

Al capítol 7 d'aquest treball es presenten dades d'estacions de la XVPCA per la seva comparació amb els resultats de les simulacions realitzades.

Pel que respecta al mètode de mesura, com ja s'ha comentat anteriorment, depèn de la grandària de les partícules. En el equips de mesura manuals, es necessita un mostreig previ mitjançant captadors i una anàlisi química posterior en un laboratori especialitzat, obtenint dades diàries (en referència a 24h i no a dies naturals).

D'altra banda, en els equips de mesura automàtics, l'aire entra pel sistema de captació de la mostra i l'analitzador, mitjançant una bomba, aspira l'aire a cabal constant mesurant la concentració del contaminant¹⁶. Aquests analitzadors automàtics mesuren en continu i enregistren dades semihoràries.

¹⁴ Radi de la circumferència d'igual àrea que la superfície mínima de representativitat d'un punt del territori, amb independència de la forma irregular que aquesta pugui tenir en cada cas.

¹⁵ Implantació de la nova legislació europea sobre avaluació i gestió de la qualitat de l'aire a Catalunya. Document 1: Delimitació de Zones de Qualitat de l'Aire. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya.

¹⁶ Anàlisi gravimètric mitjançant filtres. El mètode de referència per al mostreig i anàlisi serà el descrit a la norma UNE-EN 12341: Calidad del aire-Determinación de la fracción de PM10 de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.

3. Escales que condicionen la concentració d'aerosols a Catalunya

La dispersió i el transport d'aerosols a l'atmosfera ve condicionat per la interacció de les tres escales meteorològiques: la sinòptica, la mesoscala i l'escala local. En el cas de la Península Ibérica s'enregistren tant valors alts com baixos de material particulat atmosfèric degut a processos d'escala sinòptica i mesoscala com són:

- Intrussions de masses d'aire africà
- Advecció de masses d'aire atlàntic
- Circulació general de masses d'aire
- Advecció de masses d'aire d'origen europeu

Dins de la primera escala destaquem les intrusions de masses d'aire africà que ajuden a que s'assoleixin nivells alts de partícules a l'àrea de Catalunya. El nord d'Àfrica presenta zones desèrtiques caracteritzades per una baixa humitat, temperatures altes i absència de precipitacions, el que representa un escenari adequat per la resuspensió del material particulat. En aquestes regions àrides tenim una font important de material granulomètric que representa una possible emissió de material particulat sota condicions meteorològiques adequades. La manca de processos de rentat atmosfèric, com podria ser la precipitació, afegit a la forta turbulència tèrmica vertical generada per l'escalfament superficial seguida de períodes d'estabilitat i inversions nocturnes, ajuden a l'augment del període de residència d'aquest material a l'atmosfera impedint la deposició.

A Catalunya aquestes emissions són importants en situacions de sud que afavoreixen l'arribada d'aquest tipus de material influint sobre la visibilitat i la deposició humida principalment. El transport es veu afavorit per l'augment de la velocitat del vent en alçada i perquè un cop resuspeses a una alçada suficient, els processos de rentat tenen menys importància. Així, aquest tipus de material pot ser transportat llargues distàncies i influir sobre la visibilitat, la deposició humida o la precipitació a Europa.

Dins de la mesoscala, a Catalunya es presenten episodis de transport regional de contaminants caracteritzats pel predomini de brises sobre la circulació sinòptica. Els contaminants emesos pel nucli urbà durant el dia són transportats a la nit sobre el mar degut als fluxos catabàtics i la brisa de terra. Desprès d'un període d'estancament atmosfèric durant la matinada, aquestes masses d'aire amb elevada càrrega de material particulat són injectades sobre la ciutat degut a la brisa de mar. A més, degut a la orografia complexa, aquests episodis es caracteritzen per una taxa baixa de renovació de masses d'aire i el conseqüent increment dels nivells de material particulat atmosfèric (Viana, 2003).

Finalment, a escala local, el tràfic i les activitats industrials són les fonts de material particulat dominants.

Especialment a Barcelona i l'àrea metropolitana, la interpretació diària de la concentració de partícules permet identificar dos màxims diaris d'aquest contaminant, coincidents amb les hores de major trànsit matinal i vespertí. Durant l'estiu, aquest segon màxim és inferior degut al major espessor de la capa de mescla.

Un altre dels punts amb valors importants de partícules és l'àrea de Tarragona, degut

principalment al polígon industrial situat a les afores d'aquesta ciutat i per la recirculació de la brisa marina dels contaminants emesos per la mateixa ciutat.

En conclusió, podem dir que la concentració d'aerosols a Catalunya ve marcada per les intrusions de masses d'aire d'origen africà, els episodis de contaminació local i els episodis de recirculació regional de masses d'aire en el Mediterrani.

5. Modelització de l'aerosol atmosfèric

1. Introducció

Amb l'objectiu de modelitzar la concentració de partícules a Catalunya s'ha utilitzat un model de qualitat de l'aire que acobla els models MM5, MECA i CMAQ per fer diferents simulacions. MM5 (Grell et al., 1994) és el model meteorològic desenvolupat a PSU/NCAR. MECA és el model d'emissions per Catalunya elaborat pel Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona, descrit àmpliament en el capítol 6 del present treball; i CMAQ és un model de qualitat de l'aire, en aquest cas fotoquímic, desenvolupat per la agència de protecció del mediambient nord-americana EPA.

La modelització de la qualitat de l'aire és totalment necessària per poder conèixer els nivells de partícules a zones on no hi ha estacions de mesura i també per crear plans d'actuació per tal de poder combatre els nivells elevats d'aquest contaminant. Els models fotoquímics són eines de gestió i pronòstic mediambiental que en els darrers anys s'han anat perfeccionant fins a oferir uns resultats força precisos. Cal adaptar els models a cada zona, mitjançant l'ajust dels paràmetres i l'estudi de les característiques dels episodis de contaminació.

1.1. Models de Qualitat de l'Aire

Un model de qualitat de l'aire fotoquímic consta de tres mòduls: un mòdul meteorològic, un mòdul d'emissions i un mòdul fotoquímic. A vegades al mòdul fotoquímic se l'anomena model de qualitat de l'aire, però ell per sí sol no és executiu, necessita de les entrades meteorològiques i d'emissions per executar-se. Donada aquesta dependència es pot parlar del model de contaminació com un tot format pels tres mòduls esmentats.

El model d'emissions subministra les emissions al model fotoquímic i el model meteorològic li subministra els camps meteorològics resolent les equacions primitives de la meteorologia dinàmica. I per últim, el model fotoquímic resol la equació de conservació de les diferents espècies a partir de la informació dels altres dos models.

En resum, a la figura 5.1 es pot veure l'esquema de funcionament del model de qualitat de l'aire implementat per a realitzar les simulacions de la concentració d'aerosols a l'àrea de Catalunya. Primerament cal executar el model meteorològic, seguidament el model d'emissions que es pot alimentar de la sortida del model meteorològic i en darrer terme el mòdul fotoquímic, que s'alimenta tant del primer model com del segon.



Figura 5.1. Esquema de funcionament d'un model de qualitat de l'aire.

El fet de que el model fotoquímic sigui el darrer a executar-se provoca que hi hagi més incertesa en els resultats, ja que si algun dels dos primers mòduls conté errors, aquests es propagaran cap al resultat d'aquest model.

Els models que acoblarem són models Eulerians, que consisteixen en models que subdivideixen l'espai en cel·les en forma d'hexàedre, com podem observar a la figura 5.2.



Figura 5.2. Representació esquemàtica dels models Eulerians de malla.

Per cada cel·la es resoldran les equacions de conservació de la massa, de moment i de calor (MM5) i l'equació de continuïtat de les espècies (CMAQ, veure 5.1).

$$\frac{\partial \overline{c}_i}{\partial t} + \overline{u}_j \frac{\partial \overline{c}_i}{\partial x_j} = \nu_c \frac{\partial^2 \overline{c}_i}{\partial x_j^2} + R_i (\overline{c}_k, T, t) + S_i (x_j, t) + D_i - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u'_j c'}$$
(5.1)

On \overline{c}_i representa el valor mig de la concentració de la espècie i; \overline{u}_j el vent mig en la direcció j; ν_c la viscositat molecular de la espècie; R_i representa els canvis en la concentració a causa de les reaccions químiques; S_i són les emissions de la espècie i; D_i engloba d'altres processos com la deposició seca o humida; i u'_j és el terme turbulent de la velocitat del vent en la direcció j.

I cada terme representa (descrits d'esquerra a dreta):

Terme I: Variació de la concentració de la espècie respecte el temps

Terme II: Advecció de la concentració de la espècie

Terme III: Terme de difusivitat molecular considerant difusió constant en x_i

Terme IV: Terme de reactivitat del contaminant

Terme V: Terme de fonts, emissions

Terme VI: Terme de deposicions

Terme VII: Terme de transport turbulent de la concentració de la espècie

Obtenim així les concentracions per cada cel·la, i per tant per tot l'espai considerat amb la resolució de la cel·la.

El resultat del model seran les concentracions per cada cel·la i per totes les espècies químiques considerades. Aquests valors són representatius de la cel·la, si bé poden no ser coincidents amb mesures d'estacions ja que són més localitzades, s'espera que el comportament de les mesures d'estacions es vegi reflectit en el resultat del model. I en comparar mesures amb model, s'està suposant implícitament que l'estació de mesura està col·locada en un lloc representatiu de la zona.

2. MM5: Model Meteorològic

Per a obtenir els camps meteorològics que necessitarem com a entrada del model fotoquímic, s'ha utilitzat el model de mesoscala no hidrostàtic MM5 v3.7, creat per la *Pennsylcania State University* (PSU) amb col·laboració amb el *National Center for Atmospheric Research* (NCAR).

A continuació resumim algunes de les característiques fonamentals del model MM5:

- 3. Capacitat de aniuament múltiple amb interacció en ambdues direccions (*two way*) entre els diferents dominis que el componen.
- 4. Dinàmica no hidrostàtica.
- 5. Possibilitat d'executar-se en mode multitarea sobre computadores de memòria compartida o distribuïda.
- 6. Inicialització automàtica amb diferents fonts d'anàlisi meteorològic i observacions.
- 7. Assimilació variacional de dades convencionals i de satèl·lit durant la predicció.
- 8. Esquemes de parametrització dels processos físics relacionats amb la radiació atmosfèrica, microfísica de núvols i precipitació, convecció per cúmuls i turbulència, i fluxos d'energia i moment sobre la superfície terrestre actualitzats.
- 2.1. Característiques de la simulació meteorològica

El model meteorològic no hidrostàtic MM5 (Grell et al., 1994) s'ha executat en els quatre dominis aniuats mostrats a la figura 5.3. L'aniuament assegura que, encara que s'obtingui un camp de vent en una regió concreta i relativament petita a una molt alta resolució, aquesta inclogui efectes introduïts per estructures orogràfiques que no estiguin contingudes en el domini de simulació amb més resolució però que modifiquen de manera important el règim circulatori que s'estableix. Si l'aniuament com en el nostre cas, és en els dos sentits, la influència és mútua.

Pel que respecta als nostres dominis, el domini 1 o domini exterior inclou la meitat sud d'Europa, la Península Ibèrica, gran part de França, Itàlia i una petita franja del continent Africà. La resolució de cada cel·la és de 27x27 km², i n'hi ha 68 en la direcció Est/Oest i 44 en la direcció Nord/Sud. El domini 2, conté 30x30 cel·les de resolució 9x9 km², i cobreix tota Catalunya. Finalment hi ha dos dominis interiors a Catalunya, situats sobre dos zones d'interès des del punt de vista de la contaminació fotoquímica, amb

resolució de $3x3 \text{ km}^2$, que no s'estudien explícitament en aquest treball, però està previst disminuir la resolució de les simulacions fotoquímiques en un futur pròxim esperant que reprodueixin millor els efectes locals. En referència a la resolució vertical, s'inclouen 28 nivells, havent-hi uns 15 dins la capa límit.



Figura 5.3. Dominis dels models

Com a d'altres característiques importants comentem que: les condicions inicials i de contorn per la simulació meteorològica són del *European Centre for Medium range Forecasting* (ECWF); la informació del terreny és del *Unites States Geologycal Survey* USGS amb resolució de 30" en els dominis menors; i l'esquema de capa límit planetària que utilitza és la del *Medium Range Forecast* (MRF) del *National Center for Environmental Prediction* (NCEP).

3. CMAQ: Model fotoquímic

CMAQ és un model fotoquímic desenvolupat per la *Environmental Protection Agency* dels Estats Units (EPA), de lliure distribució i codi obert. De tal forma que l'usuari pot realitzar les modificacions convenients i es van incorporant noves modificacions des del centre de distribució. Actualment, les simulacions de les que parlem en el present treball, han estat realitzades mitjançant la versió 4.6. del model.

El model permet solucionar la equació de difusió de les diferents espècies de contaminants a l'atmosfera en el sistema de coordenades generalitzades considerant que:

• La concentració de contaminants és suficientment petita com per a que no afecti considerablement a la meteorologia. Aquesta consideració restaria invalida en aquells casos en els que la energia involucrada en les reaccions químiques influencien a la temperatura del medi o en els que la concentració de

contaminants presents a l'atmosfera alteren el flux radiatiu degut a absorció, reflexió o dispersió.

- Les velocitats i concentracions de les espècies són quantitats turbulentes a l'atmosfera i la difusió molecular és negligible.
- El tensor mètric que defineix la transformació de coordenades no és una variable turbulenta, per tant, podem definir la transformació en base a valors mitjos.
- La turbulència és considera estadísticament homogènia i estacionària, és a dir, ergòdica.
- La turbulència és estacionària en el període de temps considerat.
- Les emissions són deterministes, sense component turbulenta.
- L'efecte de la fluctuació de la concentració sobre la velocitat de les reaccions és negligible.
- Els processos físics i químics es descomponen en les direccions horitzontals i verticals degut a que els moviments a gran escala a l'atmosfera són quasi-horitzontals respecte la superfície terrestre.

Amb aquestes consideracions acceptades, el model treballa segons l'esquema de funcionament de la figura 5.4 i amb *one-way nesting* (aniuament en una sola direcció) com a arquitectura dels dominis. A continuació explicitem les característiques bàsiques de cada mòdul:

- ECIP: és capaç de gestionar internament les emissions, tot i que en el nostre cas el model d'emissions les proporciona.
- BCON: és l'encarregat de determinar les condicions de contorn, ja sigui utilitzant dades per defecte o mitjançant les simulacions de dominis majors.
- MCIP: s'encarrega d'adaptar la sortida meteorològica del MM5.
- JPROC: calcula els paràmetres que depenen de la radiació solar (fotòlisi).
- ICON: és l'encarregat de determinar les condicions inicials, ja sigui utilitzant l'atmosfera neta com a dada per defecte o mitjançant les dades de concentració simulades en un període anterior.



Figura 5.4. Esquema de funcionament bàsic del model CMAQ.

3.1. Tractament dels aerosols

El mòdul d'aerosols del model CMAQ deriva del *Regional Particulate Model* (RPM, Binkowski and Shankar, 1995). En el model CMAQ es consideren les partícules distribuïdes en tres modes amb subdistribucions logarítmic normals i en dos grups diferenciats, les partícules fines i les grans, amb mecanismes de generació i característiques químiques diferents. El grup de les partícules fines a la vegada està dividit en dos modes, el d'Aitken i el d'acumulació, generades a partir de nucleació per exemple, i que interactuen entre ells mitjançant coagulació. Cada mode pot créixer a partir de condensació de gasos precursors sobre partícules ja existents (reaccions en la superfície de la partícula) o mitjançant reaccions en fase aquosa, i està subjecte a deposició seca i humida. D'altra banda, les partícules grans són generades mitjancant processos mecànics bàsicament.

3.1.1. Dinàmica dels aerosols

A continuació introduirem la base dels algoritmes numèrics que utilitza el model fotoquímic CMAQ per al tractament dels aerosols.

3.1.1.1. Modes i distribucions

La distribució logarítmic normal característica de cada mode es defineix com a:

$$n(\ln D) = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left[-0.5 \left(\frac{\ln \frac{D}{D_g}}{\ln \sigma_g}\right)^2\right] = \frac{dN}{d \ln D}$$
(5.2)

On N és la concentració del número de partícules, D el seu diàmetre, D_g el diàmetre geomètric mig i σ_g la desviació estàndard mitja de la distribució.

Per cada mode aquestes variables es defineixen com indiquem a la taula 5.1.

Taula 5.1 Diàm	etre geomètric	mig i d	esviació	dels	diferents	modes
Taula J.T. Diali	iene geometrie	/ ning i u	csviacio	ucis	uncients	moues.

Ι	Mode	D _g (µm)	σ _g (μm)
Fines	Aitken	0.03	1.70
Tilles	Acumulació	0.3	2.0
Grans		6.0	2.2

El moment d'ordre k de la distribució està definit per:

$$M_{k} = \int_{-\infty}^{\infty} D^{k} n(\ln D) d(\ln D) = N D_{g}^{k} \exp\left[\frac{k^{2}}{2} \ln^{2} \sigma_{g}\right]$$
(5.3)

On el moment d'ordre 0 correspon al número total de partícules de cada mode suspeses per unitat de volum d'aire, el d'ordre 2 és proporcional a la superficie total de partícules de cada mode per unitat de volum i el d'ordre 3 al volum de partícules per unitat de volum d'aire.

3.1.1.2. Producció de noves partícules per nucleació.

Per a simular la producció de noves partícules per nucleació, s'utilitza un diàmetre representatiu de les partícules nucleades de 3.5 nm i un ritme d'increment de noves partícules J. A continuació presentem les parametritzacions que utilitza per la massa, el número i el moment d'ordre 2 de la distribució.

$$\frac{dMass}{dt} = \frac{\pi}{6} \rho D_{3.5}^3 J \qquad ; \qquad \frac{dNum}{dt} = J \qquad ; \qquad \frac{dM_2}{dt} = D_{3.5}^2 J \qquad (5.4)$$

On p és la densitat de la partícula corresponent a la humitat relativa de l'ambient.

El model considera el creixement per condensació (Binkowski, 1995) que consisteix en la producció de material condensable mitjançant reaccions químiques, i en la condensació i evaporació d'espècies volàtils sobre les partícules.

3.1.1.3. Resolució numèrica

El·laborada la emissió procedent del model MECA, definida la distribució de grandàries que es caracteritzada pels seus moments d'ordre k, i parametritzats els mecanismes de generació per nucleació, s'ha de resoldre l'algoritme numèric (5.5) que ens permeti trobar la concentració en número de partícules que pertanyen al mode Aitken i acumulació. Per a parametritzar aquesta variable, definim uns coeficients de coagulació intramodals, $F_{0ii}(D_g,\sigma_g)$ i $F_{0jj}(D_g,\sigma_g)$, per als nuclis d'Aitken i el mode acumulació respectivament; i un coeficient de coagulació intermodal $F_{0ij}(D_g,\sigma_g)$.

$$a_{i} \equiv F_{0ii}$$

$$b_{i} \equiv N_{j}F_{0ij}$$

$$c_{i} \equiv \frac{dNum}{dt} + E_{0i}$$

$$a_{j} \equiv F_{0ij}$$

$$c_{j} \equiv E_{oj}$$
(5.5)

On E_{0i} i E_{0j} són els ritmes d'emissió en número (partícules per metre cúbic) per als nuclis d'Aitken i el mode acumulació respectivament.

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = c_i - a_i N_i^2 - b_i N_i$$

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = c_j - a_j N_j^2$$
(5.6)

A les expressions 5.6 observem que no tenim el terme de producció per nucleació de partícules en el rang d'acumulació, ja que les partícules que nucleen ho fan en partícules petites tipus *ultrafine* o nuclis d'Aitken habitualment.

Pel que fa a les equacions de predicció del moment d'ordre 2, tant pel mode acumulació com pels nuclis d'Aitken presenten expressions del tipus:

$$\frac{\partial M_2}{\partial t} = P_2 - L_2 M_2 \tag{5.7}$$

On els termes de producció i destrucció estan definits per P2 i L2 respectivament.

Per als nuclis d'Aitken, el terme de producció inclou el ritme d'increment del moment d'ordre 2 per formació de noves partícules per nucleació (5.4), les emissions primàries i el creixement per condensació. D'altra banda, el terme de destrucció inclou la pèrdua per coagulació intramodal i la transferència de moment d'ordre 2 al mode d'acumulació per coagulació intermodal.

Per al mode d'acumulació, el terme de producció inclou la transferència de moment d'ordre 2 per coagulació intermodal, el creixement per condensació i la contribució de les emissions primàries. I el terme de pèrdua és bàsicament degut a la coagulació intramodal. Pel que fa als moments de segon ordre, les parametritzacions són similars a les anteriors, tot i indicar que són vàlides tan sols per a partícules esfèriques i no representen l'àrea real disponible per partícules no esfèriques. Per a certes aplicacions, les prediccions d'aquests moments necessita de factors de correcció empírics.

Les corresponents equacions per a la concentració en massa de la espècie n venen donades de forma similar a les anteriors (Binkowski, 1995).

En el cas de les partícules grans, la expressió de predicció del mode sense tenir en compte coagulació ve donada per 5.8.

$$\frac{\partial \varphi_{coar}^n}{\partial t} = E_{coar}^n \tag{5.8}$$

D'altra banda, fins al moment hem explicitat com CMAQ divideix les partícules en 3 modes i distribucions, però tal i com vam veure al capítol 2, en el rang d'acumulació podem tenir presents dos pics, dos modes interns. Hem de dir, que el mòdul d'aerosols del CMAQ incorpora un algoritme que té en compte la existència d'aquests dos pics, per tal de simular la transferència de concentració de número i massa del mode Aitken al mode acumulació quan la distribució sigui bimodal dins del rang d'acumulació (Byun et al.1999).

3.1.2. Deposició seca per aerosols

En el mòdul d'aerosols CMAQ, sota la consideració de que la densitat de les partícules no és una funció de la grandària, i suposant un mateix valor per cada mode, es defineix la velocitat de deposició per cada moment, com el promig ponderat de cada mode (5.9)

$$v_{dk} = \frac{M_{ki}\hat{v}_{dki} + M_{kj}\hat{v}_{dkj}}{M_{ki} + M_{kj}} \qquad k=0,3$$
(5.9)

On les velocitats \hat{v}_{dk} representen les velocitats de deposició per a l'ordre k d'un aerosol polidispers¹⁷ (Binkowski, 1995).

3.1.3. Visibilitat

El mòdul d'aerosols en CMAQ també incorpora el càlcul d'uns índex de visibilitat.

En una atmosfera neta composta per gasos no absorbents, l'atenuació de la radiació solar es deguda a la dispersió per molècules de gas (dispersió Rayleigh). Si no tenim aquesta situació ideal, un coeficient per absorció s'ha d'afegir al coeficient d'extinció. Aquest coeficient dependrà de les característiques de l'aerosol, com poden ser: la distribució de grandàries, la concentració o l'índex de refracció.

Per mesurar aquesta extinció i quantificar la visibilitat, es pot utilitzar l'índex *deciview* que juntament amb les variables del que depenen, definim a continuació.

¹⁷ S'anomena aerosol polidispers al conjunt de partícules que presenten diferent grandària.

$$deciV = 10 \ln\left(\frac{\beta_{ext}}{0.01}\right)$$
$$\beta_{ext} = \frac{3\pi}{2\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Q_{ext}}{\alpha} \frac{dV}{d\ln\alpha} d(\ln\alpha)$$
(5.10)

On el valor de 0.01 km⁻¹ correspon al valor estàndard per extinció Rayleigh.

La distribució de la concentració de partícules en volum està donada segons una distribució logarítmic normal: $\frac{dV}{d \ln \alpha} = V_T \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-A \ln^2\left(\frac{\alpha}{\alpha_V}\right)\right], \quad Q_{ext} \text{ és el coeficient per extinció Mie, V_T la concentració total de partícules en volum i <math>\alpha$ és l'índex de refracció de les partícules $\alpha \equiv \frac{\pi D}{\lambda}$

Altres constants que intervenen es defineixen:

$$\alpha_{V} \equiv \frac{\pi D_{gV}}{\lambda} \qquad A = \frac{1}{2\ln^{2}\sigma_{g}}$$

Degut a que la distribució de partícules habitualment no es coneix, el mòdul d'aerosols del CMAQ, ha inclòs una expressió empírica per al coeficient d'extinció.

$$\beta_{ext}[km^{-1}] = 0.003 \cdot f(RH) \cdot \{[as] + [an]\} + 0.004 \cdot [om] + 0.01 \cdot [lac] + 0.001 \cdot [fs] + 0.0006 \cdot [cm]$$
(5.11)

On [as] és la concentració de sulfat d'amoni, [an] la de nitrat d'amoni, [om] com la suma de tota la de massa orgànica, [lac] és la quantitat de carbó elemental que absorbeix llum, [fs] és la porció de PM2.5 no definida, [cm] és la massa gran; i f(RH) la correcció per humitat.

3.2. Especiació química

Una de les fonts d'entrada del model fotoquímic són les emissions del model d'emissions MECA. Així, les partícules ja han estat especiades adequadament pensant en el posterior tractament del model fotoquímic CMAQ. A part de diferenciar les partícules segons la seva grandària en PM2.5 i PM10, el model fotoquímic necessita d'una especiació més acurada de les partícules incloses com a PM2.5. Es diferencien les partícules sulfatoses, PSO4, partícules nitrat, PNO3, partícules procedents de carbó elemental, PEC, partícules orgàniques, POA, i la resta de PM2.5 que no són cap de les anteriors s'agrupen com a PMFINE. Per tant, juntament amb les PM10, l'especiació dins del model d'emissions, es realitzarà segons una classificació de sis termes.

La especiació dins de les PM2.5, normalment es realitza gràcies a uns *factors splits*, que no són més que uns factors de desdoblament en tant per u per tenir en compte la contribució de cada tipus dins de les PM2.5, diferenciat per la font i per les característiques particulars de la font emissora en qüestió. A l'annex s'indiquen els factors de desdoblament per cada font.

En el cas de les partícules marines, com veurem en el capítol 6, les emissions les calcula internament el model CMAQ mitjançant l'activació del mòdul intern AERO4. La

especiació d'aquest tipus de partícules es classifica en Na⁺, Cl⁻, SO_4^{2-} amb factors 0.3856, 0.5389 i 0.0755 respectivament. Aquestes emissions són distribuïdes en els modes acumulació i grans mitjançant ajust a la distribució bimodal de grandària de les partícules.

I, per últim, un cop s'ha executat el model fotoquímic CMAQ i per tant el model de qualitat de l'aire, ens interessa saber com la concentració de partícules resultant és especiada (taula 5.2).

Codi	Espècie	Descripció
{a1}	ASO4J	Massa sulfatosa en mode acumulació
{a2}	ASO4I	Massa sulfatosa en mode Aitken
{a3}	ANH4J	Massa d'amoni en mode acumulació
{a4}	ANH4I	Massa d'amoni en mode Aitken
{a5}	ANO3J	Massa nitrat en mode acumulació
{a6}	ANO3I	Massa nitrat en mode Aitken
{a7}	AORGAJ	Massa orgànica secundària antropogènica en mode acumulació
{a8}	AORGAI	Massa orgànica secundària antropogènica en mode Aitken
{a9}	AORGPAJ	Massa orgànica primària en mode acumulació
{a10}	AORGPAI	Massa orgànica primària en mode Aitken
{a11}	AORGBJ	Massa orgànica secundària biogènica en mode acumulació
{a12}	AORGBI	Massa orgànica secundària biogènica en mode Aitken
{a13}	AECJ	Massa de carbó elemental en mode acumulació
{a14}	AECI	Massa de carbó elemental en mode Aitken
{a15}	A25J	Massa antropogènica sense especificar en mode acumulació
{a16}	ACORS	Massa antropogènica sense especificar en mode gran
{a17}	ASOIL	Massa derivada del terra en mode gran
{a18}	NUMATKN	Número en mode Aitken
{a19}	NUMACC	Número en mode acumulació
{a20}	NUMCOR	Número en mode gran
{a21}	SRFATKN	Superficie en mode Aitken
{a22}	SRFACC	Superfície en mode acumulació
{a23}	AH20J	Massa aquosa en mode acumulació
{a24}	AH2OI	Massa aquosa en mode Aitken
{a25}	ANAJ	Massa de sodi marí en mode acumulació
{a26}	ACLJ	Massa de clor marí en mode acumulació
{a27}	ANAK	Massa de sodi marí en mode gran
{a28}	ACLK	Massa de clor marí en mode gran
{a29}	ASO4K	Massa sulfatosa en mode gran

Taula 5.2. Espècies d'aerosol obtingudes amb el model CMAQv4.6. amb el mòdul AERO4 activat. Unitats: massa [μ g m⁻³] i número [m⁻³]

De forma que la concentració de partícules PM resultant de la simulació és la suma de totes les espècies aerosol en els modes Aitken, acumulació i grans.

Pel que fa a les partícules marines, la massa de PM marina correspon a les espècies ANAJ, ACLJ, ASO4J, ANAK, ACLK i ASO4K tot i que aquesta última no és deguda única i exclusivament a les emissions procedents del mar.

6. Incorporació de les partícules en el Model d'Emissions MECA

1. Introducció

Les emissions de contaminants atmosfèrics són una de les entrades fonamentals dels models fotoquímics. Nombrosos estudis de sensibilitat han demostrat la gran influència de les emissions en els resultats dels models. Tot i això, continuen essent els grans propagadors d'incertesa, en part per la dificultat en conèixer cada moment les emissions reals. Es realitzen nombroses aproximacions en el càlcul de les emissions i cal informació d'origen molt divers, sovint pertanyent a departaments i organismes públics i/o privats diferents, la qual cosa dificulta encara més la tasca inicial de recopilació de la informació disponible.

En aquest capítol és dedicarà especial atenció a exposar la metodologia emprada per millorar el model d'emissions ja existent, és a dir, la inclusió del mòdul de partícules. Els mòduls dels quals consta el model són: mòdul d'emissions biogèniques, mòdul d'emissions industrials i mòdul d'emissions del trànsit que inclou un mòdul d'emissions en carretera, un mòdul d'emissions evaporatives i mòdul d'emissions del trànsit urbà. Aquests mòduls engloben la gran part de les emissions, també s'inclouen d'altres emissions com poden ser les degudes a l'agricultura, el consum domèstic o les emissions marines.

La labor realitzada encara que costosa ha estat fàcil ja que la metodologia emprada quan es va iniciar el model d'emissions permet afegir noves fonts emissores, modificar els factors d'emissió emprats, així com els perfils d'especiació i temporals aplicats. És a dir, que permet actualitzar-ne totes les dades. Utilitza un sistema d'informació geogràfica (SIG) com és Miramon, per tal de tenir localitzats els llocs on hi ha emissors, com poden ser la vegetació, les carreteres o les indústries. Aquest SIG es combina amb programes que calculen les emissions en la forma requerida pel model fotoquímic, alhora que ens informen sobre les característiques d'aquestes emissions.

2. Mòdul d'aerosols en el Model d'Emissions MECA.

El model d'emissions per Catalunya, MECA, s'ha implementat per als dominis D2, D3, D4 indicats a la figura 5.5 del capítol 5 del present treball. En canvi, per al domini D1, s'han utilitzat les dades d'emissions procedents de l'inventari d'emissions europeu EMEP.

D'altra banda, la especiació química considerada en aquest model d'emissions, és la corresponent a les que necessita d'entrada el model fotoquímic CMAQ, com ja vam comentar en l'apartat 3.2 del capítol 5.

2.1. Fonts emissores antropogèniques de partícules a Catalunya

Per l'aerosol atmosfèric, la font emissora determina la composició química d'aquest material, a la taula 6.1 es comparen les fonts emissores de partícules reconegudes per la Generalitat de Catalunya amb les incorporades pel Departament d'Astronomia i Meteorologia al model d'emissions de Catalunya MECA.

Fonts emissores antropogèniques reconegudes per	Fonts emissores de partícules incorporades pel
Centrals Tèrmiques Foneries Processos de Molturació Incineradores Plantes Asfàltiques Eèbriques de Vidre	<i>Emissions industrials o elèctriques</i> Cimenteres Incineradores de residus Centrals elèctriques Règim Ordinari (R.O) Centrals de Cicle Combinat (C.C) Centrals de cogeneració Refineries/Olefines
Fàbriques de Vilie Fàbriques de Ceràmica Combustió de Carburants: líquids i sòlids Transport (vehicles de benzina) Cimenteres i Mineries Extracció d'àrids Cremes agrícoles	<i>Emissions del trànsit</i> Carreteres pavimentades Desgast frens i pneumàtics Tràfic rodat Trànsit urbà
Refineries	<i>Emissions de l'agricultura</i> Ramaderia Camps de conreu
_	<i>Emissions naturals</i> Emissions degudes al mar

Taula 6.1. Comparació de les fonts emissores de partícules de Catalunya reconegudes per la Generalitat de Catalunya i pel Departament d'Astronomia i Meteorologia.

Abans d'entrar a parlar del procediment de càlcul de les diferents emissions presentem la contribució a les emissions de les diferents fonts considerades i obtingudes després d'implementar el model d'emissions MECA. Aquesta distribució d'emissions les diferenciarem segons la grandària de les partícules emeses, en funció si són menors de 2.5µg (PM2.5) o si estan incloses a l'interval 2.5-10µg (PM10).



Figura 6.1. Distribució en tant per cent de la contribució de cada font considerada al model d'emissions¹⁸.

¹⁸Segons les emissions calculades per la simulació del juny del 2003 i extrapolada a valors anuals i sense considerar emissions naturals com són les marines.

En la figura 6.1 es pot observar com la font més important tant per les PM2.5 com per les PM10 és la indústria actuant com a nucli emissor puntual i localitzat. Destaca en segon lloc l'agricultura, la emissió de camps de conreu i animals per la superfície que ocupen és considerable (importància a nivell regional però no local). El tercer sector en importància seria el trànsit, inclosa la pols fugitiva de les carreteres i dels vehicles que hi circulen.

Per les partícules PM2.5, els sectors industrials i de trànsit són els principals emissors, mentre que pel sector domèstic i l'agricultura presenten una menor rellevància anual.

S'ha de comentar que en el cas del trànsit s'ha extrapolat el valor del mes de juny de 2003 a tot l'any d'emissió per a fer una estimació, per tant, en aquest gràfic la pols fugitiva està sobreestimada (no així en el model) ja que són majors a l'estiu aquestes emissions (bàsicament degut a menor precipitació i per tant, menor deposició). Però també hi ha una desviació enfront del trànsit real, perquè no es presenta un mateix flux de vehicles per les carreteres catalanes durant tot l'any. A més, la parametrització utilitzada de l'Agència de Protecció Ambiental Nord-Americana EPA aplicada a les carreteres catalanes ens ha proporcionat un valor nul de PM2.5, com ja veurem a l'apartat d'emissió de Pols Fugitiva.

A continuació, es presenten les tones anuals emeses a l'atmosfera segons el model d'emissions MECA per cadascun dels tipus de partícules considerades pel model fotoquímic CMAQ utilitzat en aquest estudi. (veure 6.1)



Figura 6.2. Contribució a la emissió segons la especiació química considerada (tones per any)¹.

És important també conèixer com es distribueixen les emissions de les diferents espècies per cada sector; i per cada espècie, saber quin sector domina, a les figures 6.3 i 6.4 es presenta aquesta informació



Figura 6.3. Tones per any emeses per cada espècie química i per cada sector¹.

A la taula següent mostrem els resultats del tant per cent de cada tipus de partícules en comparació a la fracció total d'emissió.

%	Percentatge respecte el total de PM2.5	Percentatge respecte el total de PM10
PEC	48.70	8.65
PMFINE	12.27	2.18
PNO3	0.33	0.06
POA	33.21	5.90
PSO4	5.50	0.98
PM10		82.24

Taula 6.2. Percentatge d'emissió per espècies respecte el total de partícules inferiors a 10 µm.



Figura 6.4. Contribució de cada sector, en tant per cent, a la emissió d'una determinada espècie química de partícules¹.

2.2. Contribució de les partícules al model d'emissions MECA.

En el model d'emissions, les partícules ja han estat especiades adequadament pensant en el posterior tractament del model fotoquímic CMAQ. A part de diferenciar les partícules segons la seva grandària en PM2.5 i PM10, el model fotoquímic necessita d'una especiació més acurada de les partícules incloses com a PM2.5. Així, es diferencien les partícules sulfatoses, PSO4, partícules nitrat, PNO3, partícules procedents de carbó elemental, PEC, partícules orgàniques, POA, i la resta de PM2.5 que no són cap de les anteriors s'agrupen com a PMFINE. Per tant, juntament amb les PM10, l' especiaciació es realitzarà segons una classificació de sis termes.

Resumint una mica el procés de càlcul de les emissions que veurem a l'apartat de *Procediment de càlcul de les emissions*, aquesta especiació normalment es realitza gràcies a uns *factors splits*, que no són més que uns factors de desdoblament en tant per u, per tenir en compte la contribució de cada tipus dins de les PM2.5, diferenciat per la font i per les característiques particulars de la font emissora en qüestió. A l'annex 1 s'indiquen els factors de desdoblament per cada especiació considerada.

Per tant, les partícules al model d'emissions es troben especiades de la mateixa manera que les considera el model fotoquímic, i cadascuna d'aquestes espècies és incorporada al model d'emissions de la mateixa forma que cadascun dels diferents gasos que

considera el model.

A continuació, presentem un esquema de la incorporació de les partícules en el model d'emissions.



Figura 6.5. Esquema de la contribució de les partícules al Model d'Emissions per Catalunya, MECA.

2.3. Procediment de càlcul de les emissions.

En aquest apartat es comenta com s'ha realitzat el procediment de càlcul de les emissions per cada font considerada.

2.3.1. Emissions industrials

2.3.1.1. Cimenteres

Actualment a Catalunya hi ha quatre empreses dedicades a la producció de ciment, que representen un total de set plantes situades a diferents punts de la geografia catalana.

- Molins Industrial (St. Vicenç dels Horts)
- Cemex (Alcanar, St. Feliu del Llobregat i Vilanova i la Geltrú).
- Lafarge (Montcada i Reixac)
- Uniland (Els Monjos i Vallcarca)

Tenim factors d'emissió diferents segons si la producció és controlada mitjançant filtres o si és descontrolada. Al Resum de la declaració d'emissions 2003 de la Generalitat de Catalunya s'explicita que habitualment els factors d'emissió proporcionats per les cimenteres/indústries minerals no són gaire fiables degut a la gran producció, tot i que sí compleixen la legislació per lo que respecta al límit d'emissions. Per això, hem parametritzat les emissions considerant un tant per cent com a emissions controlades i un altre tant per cent com a emissions descontrolades.

Així, multiplicant els factors d'emissió per la producció de ciment, s'obtenen les emissions anuals de material particulat; les emissions horàries s'estimen suposant funcionament ininterromput durant tot l'any. Per l'especiació considerada s'apliquen els factors de desdoblament per la producció de ciment, veure taula 6.3.

Factors d'emissió	Factors de de	esdoblament
PM10: 110 g (t ciment) ⁻¹	1	
	PEC	0.0343
	PMFINE	0.5608
PM2.5: 40 g (t ciment) ⁻¹	PNO3	0.0055
	POA	0.0480
	PSO4	0.3514

Taula 6.3. Factors d'emissió i de desdoblament per a les cimenteres.

Les tones per any produïdes per cada planta es tenen estimades a partir de la producció de clínker¹⁹ i ciment de cadascuna. Per saber el percentatge de massa que emeten de cada tipus de partícules segons la grandària, s'apliquen els perfils de distribució de grandàries segons el tipus de procés de fabricació utilitzat de la *Enviromental Protection Agency, EPA, 1995* (Activities 030311&040612).

2.3.1.2. Incineradores

Es disposa de les dades de les plantes incineradores de residus sòlids urbans RSU de Girona, Mataró, Montcada i Reixac²⁰, St. Adrià del Besòs, Tarragona, Vielha i Malla. Les emissions d'una incineradora es calculen a partir de les tones per any incinerades utilitzant les dades de la Generalitat de Catalunya i de les hores per any que roman en funcionament la fàbrica aplicant el factor d'emissió corresponent. Per les incineradores de Vielha i Malla no tenim aquesta informació i estima l'emissió a partir de les hores/any que funciona i el nombre de línies d'actuació de la incineradora.

Al factor d'emissió de les incineradores tot i ser independent de la grandària, se li aplica el tant per u de cada grandària respecte al valor de les partícules totals suspeses (TSP). A més, depèn del tipus de forn utilitzat en el procés de crema i del sistema de depuració de gasos, tal i com estableix la EPA, 1995, veure taules 6.3 i 6.4.

¹⁹ És el component principal del ciment comú, i per tant, del formigó.

²⁰ La planta de Montcada i Reixac va tancar l'any 2004.

Incineradora Tipus de forn		Sistema de depuració de gasos	
Girona	Graella mòbil de retrocés	Sec amb electrofiltres i filtre de mànegues	
Mataró	Graella mòbil de barrots	Semisec amb filtre electrostàtic	
Monteada i Reivac	Graelles lliscants	Semisec amb electrofiltre i filtre de	
Monteada i Keixae	Graenes inseants	mànegues	
St Adrià del Besòs	Graelles Iliscants	Semisec amb electrofiltre i filtre de	
St.Adila del Besos	Graenes miscants	mànegues	
Tarragona	Graella amb rodets DBA	Semisec amb filtre de mànegues	
Vielbe	Estàtic barres mòbils	Saa i filtra da mànaguas	
vienna	empenyedores	Sec I mue de manegues	
Malla	Pont ceràmic estàtic	Sac i filtra da mànaquas	
ividila	semipirolític	Sec I mue de manegues	

Taula 6.4. Tipus de forns i sistema de depuració de gasos que utilitzen les incineradores catalanes.

Taula 6.5. Factors d'emissió i de desdoblament per a les incineradores.

Factors d'emissió		Factors de desdoblament	
0.3 kg (t i	ncinerada) ⁻¹		
Independent de la gra	ndària de les partícules		
<i>PM</i> 10	Segons el tipus de forn i		
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} = 0.031$	el sistema de depuració	1	
TSP	de gasos		
		PEC	0.0350
PM25	Segons el tipus de forn i	S I ació 1 prn i PEC 0.0350 prn i PMFINE 0.8902 ació PNO3 0 POA 0.0068 PSO4 0.0680	0.8902
$\frac{TM2.5}{TSP} = 0.154$	el sistema de depuració		0
	de gasos		
	-	PSO4	0.0680

2.3.1.3. Refineries i Olefines

S'han tingut en compte les dues refineries existents a Catalunya, ambdues situades a Tarragona: Repsol YPF i Asesa. I també les plantes de Repsol i Dow-Chemical dedicades a la fabricació d'olefines.

S'han utilitzat les dades de Parra (2004) per aconseguir les tones per any emeses de partícules degut a aquestes centrals considerant una emissió ininterrompuda tot l'any. L'emissió de partícules a les centrals de Repsol i Dow-Chemical s'ha parametritzat segons a llei de Beer-Lambert, que relaciona la opacitat amb la concentració de les partícules, la superfície específica i el diàmetre de la xemeneia relacionat amb el terme x_i per cada central i el cabal d'emissió de gasos.

$$E_{TSP} = -\frac{\ln\left[1 - \frac{Opac}{100}\right]}{x_i} \cdot Q$$
(6.1)

Per la refineria de Asesa, es troba la emissió de partícules segons la producció de GJ per hora.

En aquest treball s'ha fet la hipòtesi de que degut a la utilització de filtres la producció de partícules a les refineries i olefines és bàsicament deguda a les PM2.5, per tant tindrem un valor màxim d'emissió de PM2.5.

Mètode de	càlcul	Emissió (t any ⁻¹)	Factors de de	esdoblament
Asesa	Producció GJ/h	29	PM10	0
Repsol (ref.)		060	PEC	0
Repsol (olef.)	Llei de	000 -	PMFINE	0.7202
	Beer-559Dow-ChemicalLambert128	559	PNO3	0.0028
Dow-Chemical		128	POA	0.0420
		120	PSO4	0.2350

Taula 6.6. Mètode de càlcul i factors de desdoblament per a les refineries i les olefines.

2.3.1.4. Producció elèctrica

A diferència de les emissions considerades fins ara, on no teníem una diferent emissió segons la època de l'any, la producció elèctrica depen directament del mes en el que ens situem. Són els mesos més calorosos i més freds els que necessiten d'una major producció elèctrica per utilització domèstica. A part d'aquest punt també es considera diferent l'emissió si el dia es feiner o festiu.

A banda d'aquests fets, la producció també s'ha considerat diferent atenen el tipus de central considerades, és a dir, segons el tipus de combustible que utilitzi: centrals de règim ordinari (R.O.), cicle combinat (C.C.) i centrals de cogeneració que utilitzen gas natural, fueloil o carbó com a combustibles.

Durant l'any 2004 estaven en funcionament a Catalunya sis centrals tèrmiques que utilitzen diferents tipus de combustible: carbó (Cercs), gas natural (Foix, Besòs I, Besòs II i St. Adrià del Besòs I-III) i fueloil (Besòs I, Besòs II, St. Adrià del Besòs I-III). Per determinar les emissions de les centrals tèrmiques en règim ordinari disposem de les dades de producció mensual d'energia elèctrica de cadascuna d'elles durant l'any 2004 (Butlletí de Conjuntura Elèctrica de la Generalitat de Catalunya).

Per les centrals de cogeneració es disposen de les dades d'emissió corresponents a l'any 2000 (Parra, 2004).

Tipus de centrals				
Règim Ordinar	∙i (g kWh⁻¹)	Cicle Comb	inat (g kWh ⁻¹)	Cogeneració
Gas Natural	0.00036			Gas Natural
TSP=PM2.5	0.00030			Fueloil
Fueloil TSP=PM2.5	0.03348	Gas Natural	0.00032	
Carbó 0.41TSP=PEC 0.49TSP=PM10	0.32560			Gasoil
Factors de desdoblament				
Gas Natural		Fueloil		
PMFINE: 0.1945 PNO3: 0.0055 POA: 0.6 PSO4: 0.2		PEC: (PMFINE PNO3: POA: (PSO4:	0.0869 3: 0.2547 0.0005 0.1075 0.5504	Diferent factor d'emissió segons la especiació, no utilitzem factor split.

Taula 6.7. Factors d'emissió i de desdoblament per a les centrals de producció elèctrica.

Per tal de tenir en compte la diferent emissió de la espècie i a la central j, s'aplica l'expressió (6.2) diferenciant també el mes de l'any, el dia i la diferent proporció entre la demanda energètica en un dia laborable i un de festiu (r=0.8, estimat a partir de les gràfiques de demanda energètica de la *Red Energética Española REE*).

$$E_{ijm}^{laboarble} = \frac{E_{ij}^{m}}{l_{m} + r \cdot f_{m}} \quad ; \qquad E_{ijm}^{festiu} = E_{ijm}^{laborable} \cdot r \tag{6.2}$$

 E_{ij}^{m} : emissió durant el mes m del contaminat i a la central j.

 E_{ijm}^{d} : emissió durant el dia d del mes m del contaminant i de la central j.

 l_m : nombre de dies laborables d'un mes determinat.

 f_m : nombre de dies festius d'un mes determinat.

El següent pas serà aconseguir el valor horari, dividint l'emissió diària segons un perfil horari que ens proporcionarà un valor F_h que correspon al tant per u d'emissió que li correspon a aquella hora per aquell dia, en proporció a la demanda diària. El factor F_h s'ha calculat a partir de les gràfiques de demanda energètica de la REE, prenent un dia laborable i un de festiu representatiu de cada mes segons la expressió (5.2)

$$F_{h} = \frac{Demandaperhora}{Valordiari} \qquad ; \qquad E_{dijm}^{h} = F_{h} \cdot E_{ijm}^{d} \qquad (6.3)$$

2.3.1.5. Representacions de les emissions industrials

A continuació es presenten els valors més característics de les emissions industrials a Catalunya, considerant un domini i una espècie important degut a algun motiu particular en cada cas, quelcom representatiu.

A la figura 6.6 es presenta les emissions de partícules degudes a la indústria amb una

grandària entre els 2.5 i els 10 µm. La producció de ciment és una de les contribucions més importants per l'emissió de PM10 juntament amb les corresponents a la producció elèctrica. Per tant, les emissions més importants estaran localitzades on estiguin situades les cimenteres per una banda i també les central de producció elèctrica: central tèrmica de Cercs i centrals de cogeneració.





Figura 6.6. Representació de les emissions industrials a Catalunya de PM10.

2.3.2. Emissions de la agricultura

Per considerar les emissions de la agricultura s'ha tingut en compte les emissions de la ramaderia i dels camps de conreu. Pel que fa a la ramaderia, es sabut que cada animal emet una certa quantitat de partícules, que en el cas de Catalunya, s'ha considerat que els porcs i ovins eren els més influents tenint en compte el nombre d'animals de cada tipus i el seu factor d'emissió representatiu, tant de PM2.5 com de PM10, expressions (6.4). Per l'agricultura, s'ha utilitzat un valor mitjà per a qualsevol dels tipus de camps de conreu catalans, considerant que les partícules eren grans en la gran majoria. D'altra banda, la dificultat de trobar uns factors de desdoblament adequats ens ha fet prendre l'assumpció de que l'especiació del material particulat emès pels camps de conreu, es corresponia, a la especiació trobada a partir de mesures d'estacions d'ambients rurals dels EEUU.

$$E_{PM10} = \left[\left(N_{ovins,municipi} * FE_{ovins,PM10} \right) + \left(N_{porcs,municipi} * FE_{porcs,10} \right) \right] + A_{t.conreable,municipi} * FE_{t.conreable}$$

$$E_{PM2.5} = \left[\left(N_{ovins,municipi} * FE_{ovins,PM2.5} \right) + \left(N_{porcs,municipi} * FE_{porcs,PM2.5} \right) \right]$$
(6.4)

A la taula 6.8 es presenten els factors d'emissió i l'especiació per les emissions de l'agricultura.

Càlcul de l' emissió						
Camps de conreu			PM10		0.103 kg (ha any) ⁻¹	
	Ovins —		PM10		0.434 kg (animal any) ⁻¹	
Ramaderia -			PM2.5		0.096 kg (animal any) ⁻¹	
	Porce		PM10		0.438 kg (animal any) ⁻¹	
	10105		PM2.5		0.078 kg (animal any) ⁻¹	
Espaciació DM2 5		PEC	PMFINE	PNO3	POA	PSO4
Especiació Pi	VI2.3	0.0451	0.2966	0.0043	0.3080	0.3460

Taula 6.8. Factors d'emissió i de desdoblament per a les emissions de l'agricultura.

Els factors d'emissió de la ramaderia i dels camps de conreu (terres conreables) han estat extrets del projecte RAINS (*Regional Air Pollution Information and Simulation*) del *International Institute for Applied System Analysis (IIASA*). Pel que fa a la agricultura, consideren un valor mitjà independent del tipus de camp de conreu i el que nosaltres hem considerat que és la superfície de camps conreables de cada municipi a Catalunya, (*Instituto Nacional de Estadística*). De forma similar amb els animals, hem tingut en compte el nombre d'animals de cada municipi del tipus que considerem emissors de partícules a Catalunya, multiplicant el seu nombre pel seu factor d'emissió s'ha calculat una emissió agrícola per cada municipi català.

A l'hora d'especiar les partícules menors de $2.5 \ \mu g$, s'ha considerat les mesures extretes de Jansen et al. (2002), on els autors presenten mesures de PM2.5 a diferents ambients dels EE.UU, urbà, suburbà i rural. Extrapolant els seus valors, i estudiant els valors per cadascuna de les nostres espècies, s'ha calculat un primer valor d'especiació que considerem general per al nostre cas de l'agricultura. La dificultat de poder trobar informació pel que respecta a la especiació en el cas agrícola, ens ha portat a aquesta assumpció, tot i sabent que mesures a Catalunya amb filtres que diferenciessin entre les diferents espècies del material particulat, millorarien considerablement el mètode de desdoblament adaptat per aquest tipus d'emissió.

Una altra de les incerteses d'aquest tipus d'emissió i font de millora per a posteriors aplicacions del model, seria trobar factors d'emissió per cada tipus de conreu. En la recerca de factors d'emissió per l'agricultura, s'ha trobat que les emissions de les terres conreables o teníem un factor d'emissió comú com ha estat el cas, o teníem factors d'emissió per tipus de conreu nord-americans. La desviació entre les característiques de conreu entre els Estats Units i Catalunya, ens ha portat a considerar el valor únic, tot i considerar, que aquesta informació aplicada amb els usos del sòl a Catalunya, milloraria les prestacions de les emissions de l'agricultura catalana.

Per últim en l'emissió agrícola, una font molt relacionada amb l'agricultura, que podríem intentar parametritzar en properes revisions del model d'emissions, seria la crema de matèria orgànica o com es coneix *agricultural burning*, crema de matolls o de males herbes al camp. Necessitaríem però d'un inventari de les cremes controlades que es realitzen als medis rurals per portar a terme aquest càlcul.

A continuació es presenta els valors d'emissió de partícules trobats per Catalunya, emissions considerades independents del temps.

PM10



Figura 6.7. Representació de les emissions de l'agricultura a Catalunya

2.3.3. Emissions del trànsit

Les emissions del trànsit dependran del tipus de vehicle que circula (turismes, camions i motocicletes), del combustible que utilitza (diesel o gasolina²¹), de la seva antiguitat (directrius), del tipus de via (via urbana, carretera o autopista) i del tipus d'emissió (per combustió, per desgast dels frens, per desgast dels pneumàtics). Si fóssim totalment estrictes hauríem de conèixer la velocitat exacta a la que circula el vehicle, possibles acceleracions, pujades o baixades, etc. que permetessin fer un càlcul més precís. Com que això en l'actualitat és impossible de fer per tota la xarxa de carreteres i per els diferents períodes temporals, s'ha de recórrer a les aproximacions i consideracions addicionals. S'ha de tenir en compte que per les emissions de partícules, a més interessa l'emissió deguda al paviment que anomenarem pols fugitiva.

L'emissió de partícules degudes al trànsit es produeix principalment a l'estiu degut a un diferent comportament de la mobilitat i degut a que tenim majors emissions evaporatives (Viana et al., 2005). A més, les emissions degudes a la combustió (combustió en fred i en calent²²) dels vehicles i les de la pols fugitiva són comparables pel que és important tenir correctament parametritzat ambdues contribucions.

²¹ La gran majoria de partícules PM2.5 es produeixen degut a la combustió, i els vehicles diesel produeixen de 10 a 100 vegades més partícules per combustió que els de gasolina.

²² Les partícules que donen un color blanc al fum s'associen a condicions fredes del motor, i els de color negre o blavós a la combustió incompleta que poden contenir lubricant.

La grandària de les partícules emeses és diferent segons si la emissió es deguda al trànsit rodat o a la pols fugitiva. Com es veurà posteriorment quan calculem la emissió de la pols fugitiva bàsicament tindrem la contribució de les PM10 i las de grandària superior tot i que el model fotoquímic CMAQ no les considera. Pel contrari, l' emissió del tràfic rodat és bàsicament degut a PM2.5.

En general, utilitzarem els factors d'emissió de la EEA, Agència Europea del Mediambient (EMEP, CORINAIR, 2004) per calcular l'emissió del trànsit rodat; i de la EPA per al càlcul de la pols fugitiva. Calcularem un factor d'emissió mitjà per vehicles lleugers i un altre per vehicles pesats que serà vàlid a les carreteres catalanes i funció de les característiques del parc automobilístic de Catalunya. Donada la dependència amb la velocitat, una vegada coneguda la velocitat mitjà de cada carretera, es podrà assignar un factor d'emissió per vehicles lleugers i un altre per vehicles lleugers i un altre per vehicles pesats.

2.3.3.1. Emissions de les carreteres

Per calcular la emissió, multiplicarem el factor d'emissió per la intensitat de trànsit i la longitud de cada tram, obtenint la emissió per unitat de temps de cada tram. Si utilitzem la intensitat mitja diària, obtindrem les emissions diàries, expressió (6.5).

$$E_{m,k}^{i} = IMD_{k}^{i} \cdot F_{m,k}^{i} \cdot L_{k}$$

$$(6.5)$$

on

i és el tipus de vehicle, lleuger o pesat.

 $E_{m,k}$ és la emissió del contaminant m en el tram de carretera k pel tipus.

IMD_k, intensitat mitja diària al tram k.

m, contaminants especiats.

 $F_{m,k}$, factors d'emissió promig del contaminant m per la carretera k

L_k, longitud del tram de carretera k.

Per obtenir l'emissió horària, s'han utilitzat les dades horàries d'intensitats de vehicles. S'ha fet ús de les distribucions horàries per estacions i s'han determinat una sèrie de perfils horaris per les IMD en funció de la carretera, d'aquesta forma es pot passar de IMD a IMH. La informació explícita sobre els perfils dels vehicles per dies laborables i festius, i la xarxa de carreteres principals i secundàries considerades es troba a Ortega et al., (2005). En aquest informe que hem fet referència anteriorment també es troba la distribució del parc automobilístic català segons cilindrada i antiguitat per cada combustible, per tant, a continuació tan sols es presenta els tant per u pels diferents vehicles considerats i pels diferents combustibles diesel i gasolina.
Combustible	Directriu-Turismes	Tant per u
	ECE 03	0.090
	ECE 04	0.156
Gasolina	Euro I	0.080
	Euro II	0.209
	Euro III	0.151
	ECE 03	0.041
	ECE 04	0.072
Diesel	Euro I	0.037
	Euro II	0.096
	Euro III	0.069

Taula 6.9. Tant per u dels turismes que corresponen a una adequada directriu i combustible.

Taula 6.10. Tant per u dels camions que corresponen a una adequada directriu, pes i combustible.

Combustible	Directriu- Camions	<3.5t	3.5-7.5t	7.5-16t	16-32t	>32t
	Conventional	0.081	0.003	0.003	0.001	0.001
Gasolina	Euro I	0.034	0.001	0.001	0	0
Gusonna	Euro II	0.053	0.001	0.001	0	0
	Euro III	0.027	0.001	0.001	0	0
	Conventional	0.305	0.012	0.010	0.004	0.004
Diesel	Euro I	0.130	0.003	0.002	0.001	0.001
Diesei	Euro II	0.200	0.005	0.004	0.001	0.001
	Euro III	0.101	0.002	0.003	0.001	0.001

Factors d'emissió i factors de desdoblament

Els factors d'emissió majoritàriament han estat extrets de EMEP/CORINAIR (2004) i puntualment de CEPMEIP i de Parra (2004). En les següents taules explicitem els factors d'emissió utilitzats per les diferents directrius considerades.

Directiva	Tipus de vehicle	Subcategoria	Emissió per combustió (g km ⁻¹)
Conventional	Camions (>3.5t)		0.4
	Mataalataa	Via urbana	
Conventional	(>50 cc 2t)	Carretera	0.12
	(> 5000 21)	Autopista	
		Via urbana	
Conventional	Motocicletes $(>50 cc. 4t)$	Carretera	0.04
	(~3000 41)	Autopista	
Pre-ECE	Turismes	Via urbana	0.063
ECE 15-00/01	Turismes	Carretera	0.044
ECE 15-02	Turismes	Autopista	0.04
		Via urbana	0.042
ECE 15-03	Turismes	Carretera	0.028
		Autopista	0.028
		Via urbana	
ECE 15-04	Turismes	Carretera	0.03
		Autopista	
		Via urbana	0.015
Sense catalitzador	Turismes	Carretera	0.018
		Autopista	0.024
		Via urbana	0.0044
Amb catalitzador	Turismes	Carretera	0.0028
		Autopista	0.0032
		Via urbana	0.0011
Euro I-II	Turismes	Carretera	0.0007
		Autopista	0.0007

Taula 6.11. Factors d'emissió degut a la combustió pels diferents tipus de vehicles considerats i directrius, vehicles de gasolina.

Directiva	Tipus de vehicle	Subcategoria	Emissió per combustió (g km ⁻¹)	
Pre EuroI			$0.45 - 0.0086v + (5.8 \cdot 10^{-5})v^2$	
EuroI	Turisme (<2.5t)	10-130 km/h	$0.45 - 0.0086v + (5.8 \cdot 10^{-5})v^2$	
91/441/EC			$0.1804 - 0.004415v + (3.33 \cdot 10^{-5})v^2$	
EuroI-94	4/12/EC	E	quivalent a PreEuroI i EuroI	
EuroIII-98/69/I	EC Stage 2000		Reducció del 28%	
EuroIV-98/69/1	EC Stage 2005		Reducció del 55%	
Conventional	LDDV (<3.5t)	10.110km/h	$0.288 - 0.000577v + (1.25 \cdot 10^{-5})v^2$	
EuroI	LDDV(<3.3t)	10-110KIII/II	$0.1932 - 0.004885v + (4.5 \cdot 10^{-5})v^2$	
EuroII-96/69/EC		Equivalent al nivell convencional		
EuroIII-98/69/EC Stage 2000		Reducció del 33%		
EuroIV-98/69/EC Stage 2005		Reducció del 65%		
Conventional	Autobusos urbans	0-50km/h $7.8609v^{(-0.7360)}$		
	Autocars		9.2934v ^(-0.7373)	
	Camions (3.5- 7.5t)		$4.5563v^{(-0.7070)}$	
Conventional	Camions (7.5- 16t)	0-100km/h	$9.6037v^{(-0.7259)}$	
	Camions (16- 32t)		$10.890v^{(-0.7105)}$	
	Camions (>32t)		$11.028\nu^{(-0.6960)}$	

Taula 6.12. Factors d'emissió degut a la combustió pels diferents tipus de vehicles considerats i directrius, vehicles diesel, la emissió depèn de la velocitat pròpia de cada via.

Taula 6.13. Factors d'emissió degut al desgast per pneumàtics, frens i paviment pels diferents tipus de vehicles considerats.

Tipus de Desgast	Pneumàtics	Frens	Paviment
Especiació	PM10 (mg km ⁻¹)	PM2.5 (mg km ⁻¹)	PM10 (mg km ⁻¹)
Diesel i gasolina (<2.5t)	3.5	6.0	7.3
Diesel (2.5t <x<3.5t)< td=""><td>4.5</td><td>7.5</td><td>9.5</td></x<3.5t)<>	4.5	7.5	9.5
Diesel i gasolina (>3.5t)	18.6	32.3	26.9
Motocicletes	1.7	3.0	3.7

Els factors de desdoblament s'han aconseguit a partir de la especiació de la EPA que podem trobar a l'annex d'aquest informe i que, a continuació, resumim a la següent taula. S'ha tingut en consideració que les emissions per combustió i del trànsit rodat són emissions de PM2.5, i suposem els mateixos factors de desdoblament. En canvi, la deguda al desgast del paviment i dels pneumàtics són bàsicament emissions de PM10.

Perfil EPA	Equivalència	PEC	PMFINE	PNO3	POA	PSO4
Gasoline vehicles	Gasolina convencionals. Inclou totes les directrius excepte els sense catalitzador (<3.5t)	0.1658	0.1207	0.0132	0.6774	0.0229
Diesel vehicles	Diesel (<2.5t)	0.6410	0.0715	0.0033	0.2352	0.0490
Non- catalyst gasoline	Gasolina sense catalitzador	0.0801	0.1231	0.0063	0.7860	0.0045
LDGV 1996 on-road	Gasolina convencional (>3.5t)	0.1901	0.2079	0.0014	0.5682	0.0324
HDDV 1996 on- road	Diesel (>3.5t)	0.7500	0.0171	0.0017	0.2271	0.0041
LDDV 1996 on-road	Diesel (2.5t <x<3.5t)< td=""><td>0.6130</td><td>0.0183</td><td>0.0006</td><td>0.3637</td><td>0.0044</td></x<3.5t)<>	0.6130	0.0183	0.0006	0.3637	0.0044

Taula 6.14. Factors de desdoblament per al tràfic rodat, tant degut a la combustió com al desgast dels frens.

Finalment, calculem la emissió suposant que els turismes que circulen a les carreteres catalanes segueixen la distribució segons combustible i antiguitat del parc automobilístic català. Donada una carretera, coneguda la seva velocitat mitja i el nombre de vehicles per unitat de temps, podem calcular primer un factor d'emissió. Llavors, l'emissió per unitat de temps es troba en multiplicar aquest factor d'emissió per la intensitat mitja per unitat de temps i la longitud del tram. En el nostre cas, per la IMD recollida al Pla d'Aforaments 2003 (DPTOP, 2004) i la velocitat mitja de la via (DPTOP, 2004). Per cada espècie podem calcular un factor d'emissió en funció de la velocitat de la carretera per cada espècie, expressió (3.6):

$$F_{m,k} = \sum_{j} F E_{j}^{i}(v_{k}) \cdot t \mathbf{1}_{j} \cdot M_{m}^{i}$$
(6.6)

on

m és el contaminant especiat

k és la carretera

j correspon al tipus de vehicle segons any i combustible

 $F_{m,k}$ és el factor d'emissió representatiu de la carretera k pel contaminant especiat m v_k és la velocitat promig de la carretera k

t1_j és el tant per u del factor d'emissió del tipus de vehicle j

i és el contaminant genèric sense especiar

 $FE_{j}(v_{k})$ és el factor d'emissió per la velocitat k

 M_m és el tant per u de l'emissió del contaminant i que correspon al contaminant especiat m

L' emissió horària recordem que es trobarà aplicant la distribució horària dels perfils de les carreteres catalanes.

En resum, la emissió deguda al trànsit rodat per les carreteres catalanes depèn de la intensitat de vehicles que hi circulen, de la longitud de la via i del factor d'emissió que li assignem. Aquest factor d'emissió és un factor d'emissió mitjà on es té en compte la velocitat dels vehicles, el tant per u de cada vehicle, i el factor d'emissió depenent del tipus de vehicle, pes, combustible i directriu, basant-nos en el percentatge de vehicles

que hi ha de cada tipus a Catalunya; i tot això especiat adequadament tal com ho necessita el model fotoquímic CMAQ.

2.3.3.2. Emissions del trànsit urbà

El trànsit que es produeix dins de cadascun dels municipis del territori s'ha modelitzat mitjançant anàlisis objectiu, a partir del càlcul real a la ciutat de Barcelona, ja que és la ciutat més important situada en el domini d'estudi, té un gran parc automobilístic i una extensió que avarca vàries cel·les del domini. Utilitzant dades de la xarxa de tràfic de Barcelona i de perfils horaris, amb informació dels quilòmetres per vehicle recorregut per cada tipus de via, i a partir dels factors d'emissió per velocitats menors de 50 km h⁻¹, s'ha pogut trobar les emissions causades pel trànsit urbà.

Per no haver de calcular explícitament les emissions a tots els punts de la nostra malla, les emissions al domini de Catalunya es podrien modelitzar com una emissió reduïda en funció de la població respecte Barcelona, però amb un factor de correcció per mobilitat incorporat. És a dir, s'hauria de considerar que la emissió de Barcelona està causada pels habitants de Barcelona, però també per un determinat nombre de població que es desplaça cap a aquesta ciutat. Per la resta de municipis, succeeix una cosa semblant, tot i que la capacitat d'absorció de trànsit és diferent. A cada localitat el seu trànsit es degut als seus habitants i al nombre de persones que hi van cap aquell municipi (no és lícit considerar que les entrades i sortides es compensen, ja que aquest balanç depèn del tipus de ciutat a considerar). Per tant, tenim el problema de com considerar la quantitat de població que realment emet a cada municipi, i determinar quin radi d'influència té una ciutat amb un gruix important de població.

Per solucionar aquest problema, apliquem un mètode d'anàlisis objectiu molt utilitzat per exemple, a l'hora de representar camps meteorològics de diferents escalars o a l'hora de inicialitzar els models numèrics de pronòstic meteorològic. De forma, que a partir de la emissió calculada a Barcelona i extrapolant-la a una sèrie de municipis, aconseguim el valor d'emissió per tots i cadascun dels punts del domini.

L'anàlisi objectiu es pot definir com el procés que transforma la informació de diferents observatoris distribuïts aleatòriament, a punts distribuïts uniformement sobre un domini. El mètode s'anomena objectiu perquè s'allunya de la presa de decisions de l'analista humà. Tot i així, cada algoritme i cada model presentarà diferents resultats en funció dels paràmetres de simulació que utilitzem. Panoksky (1949) i Gilchrist i Cressman (1954) utilitzant expansions polinómiques (1), Bergthorsson i Döös (1955) i Cressman (1959) que van incorporar les correccions successives al mètode (2), van ser els precursors d'aquest tipus d'anàlisis; a més aquests tipus d'anàlisis van ser els precursors de la interpolació estadística que sovint, avui en dia, utilitzen els models numèrics de previsió. En les expressions 6.7 i 6.8 presentem les equacions fonamentals de l'anàlisi objectiu sense i amb correccions successives aplicades respectivament (Thiébaux, 1987).

$$x_{j}^{a} = \sum_{i=1}^{m} h_{ij} x_{i}^{o}$$
(6.7)

$$x_{j}^{a} = x_{j}^{f} + \sum_{i=1}^{m} h_{ij} \left(x_{i}^{o} - x_{i}^{f} \right)$$
(6.8)

Per calcular la variable emissió a tots els punts de la malla, utilitzant el mètode d'anàlisis objectiu amb la funció de Cressman i aplicant correccions successives a ordre d'iteració k, apliquem la següent expressió:

$$E_{j}^{a(k+1)} = E_{j}^{a(k)} + \sum_{i=1}^{m} h_{ij} (E_{i}^{o} - E_{i}^{a(k)})$$
(6.9)

 E_{j}^{a} és la emissió al punt de malla j analitzada mitjançant el mètode

 E_i^o és la emissió al punt d'observació i j significa el punt de la nostra malla i significa el punt d'observació m és el nombre d'observacions que tenim per aplicar el mètode a significa el valor analitzat pel mètode h_{ij} és la funció pes característica

f és el valor en primera aproximació o d'inicialització

La funció pes que apliquem i que tindrà en compte la influència de la distància a l'hora d'interpolar, és la funció de Cressman $\omega(s_{ij})$

$$h_{ij} = \overline{s}_{ij} \frac{\omega(s_{ij})}{\sum_{i=1}^{m} \omega(s_{ij})}$$
(6.10)

$$\omega(s_{ij}) = \frac{d_{max}^2 - s_{ij}^2}{d_{max}^2 + s_{ij}^2} \text{ si } s_{ij} < d_{max} ; \qquad \omega(s_{ij}) = 0 \text{ si } s_{ij} \ge d_{max}$$
(6.11)

A més, per suavitzar i per aconseguir que el procés iteratiu presenti menys passos d'iteració hem aplicat un *smoothing factor* o terme de suavització al segon terme del procés iteratiu:

$$\bar{s}_{ij} = \frac{d_{m\lambda x} - s_{ij}}{\frac{d_{m\lambda x}}{2}}$$
(6.12)

Per aplicar aquesta funció pes hem d'escollir una d_{max} , i sovint s'acostumen a utilitzar múltiples del pas de malla (9km pel domini de Catalunya).

Per poder trobar les emissions de tots els municipis, necessitaríem tenir observacions de les emissions a diferents punts de la geografia. Com que no tenim aquest tipus de dades, a partir de la emissió de Barcelona extrapolem la emissió a altres 20 punts del territori, reduint la emissió de Barcelona en funció de la fracció de població que representa cada municipi respecte la ciutat comtal.

$$E_{i,urbana}^{PM,x} = \frac{N_i}{N_{BCN}} * E_{BCN,urbana}^{PM,x}$$
(6.13)

 $E_{i,urbana}^{PM,x}$ representa la emissió de la espècie x de partícules a la localitat i. Aquest valor passarà a ser el valor d'observació

 N_i representa la població del municipi i

Aquests 20 punts del territori s'han escollit a partir de la superposició de criteris de població i extensió de superfície principalment. Tot i així, i degut a la importància de les ciutats a l'àrea metropolitana de Barcelona, hem hagut d'incorporar algunes ciutats per millorar el mètode. Així, localitats com per exemple Tremp o Puigcerdà, s'han inclòs perquè no existia cap ciutat de les anomenades importants en la zona del Pirineu i Prepirineu, el que ens provocava problemes de frontera a l'hora d'aplicar el mètode.

A continuació indiquem les ciutats considerades per aplicar el mètode i la fracció de població que suposen respecte la ciutat de Barcelona.

Taula 6.15. Valors d'observació de les diferents ciutats que a apliquem al mètode amb el fracció de reducció respecte la emissió de Barcelona.

Municipi	Fracció de reducció $\frac{N_i}{N_{BCN}}$	Motius d'haver-los escollit a l'anàlisi
Badalona	0.136	Major població i densitat de població
Barcelona	1.000	Major població i densitat de població
Figueres	0.023	Problema de frontera
Girona	0.053	Major població
Granollers	0.036	Major població
Hospitalet del Llobregat	0.159	Major població i densitat de població
Igualada	0.022	Per distribució homogènia del domini
La Seu d'Urgell	0.008	Problema de frontera
Lleida	0.076	Major població i superfície
Manresa	0.043	Major població
Mataró	0.072	Major població i densitat de població
Puigcerdà	0.005	Problema de frontera
Reus	0.061	Major població
Sabadell	0.122	Major població i densitat de població
Santa Coloma de Gramanet	0.074	Major població i densitat de població
Tarragona	0.078	Major població
Terrassa	0.120	Major població
Tortosa	0.020	Problema de frontera
Tremp	0.004	Problema de frontera
Vic	0.023	Per distribució homogènia del domini

Així, a partir d'uns valors que anomenarem d'observació de 20 ciutats catalanes, aconseguits simplement per extrapolació de la emissió de Barcelona en funció d'una reducció per població, apliquem un mètode d'anàlisi objectiu per tal de:

• Donar compte de les emissions que es produeixen a la resta de municipis no considerats dins d'aquests 20.

- Reproduir fidelment el valor de la emissió dels 20 municipis per tal de verificar que el mètode convergeix i proporciona valors raonables.
- Estimar una base de valor mínim de trànsit urbà per cada municipi d'acord amb les dades de població que tenim.
- Reflexar l'efecte de mobilitat en el sentit de veure com la regió de Barcelona i l'àrea metropolitana és la que presenta una emissió major, degut a la seva població i a l'efecte desplaçament.
- I observar una distribució geogràfica correcta de les emissions, en funció del nombre de població de cada municipi.

Amb aquest mètode tenim l'avantatja que considerem que cada punt d'emissió depèn de la distància a un dels punts d'emissió principal considerats, així, els punts més allunyats de Barcelona rebran una influència menor del seu valor d'emissió. D'altra banda, es pot interpretar el valor d'aquells punts resultants de la interpolació, com una modelització de l'efecte de mobilitat entre poblacions. Això, en el cas específic del domini de Catalunya, és més exacte conforme ens allunyem de Barcelona. Prop de Barcelona, en canvi, les emissions seran grans degut a la influència de la pròpia Barcelona i de les seves ciutats limítrofes, i el que pesarà a les quadrícules properes serà el radi d'influència propi de la ciutat comtal.

També però presenta l'inconvenient que si ens deixem una ciutat important sense considerar, aquesta sortirà subestimada. Per solucionar aquest inconvenient el que farem un cop tenim les emissions calculades pel mètode objectiu, és superposar-li els valors de reducció per població a totes les quadrícules del domini.

Per poder donar compte de totes les característiques que pensem que ha de tenir una bona simulació del trànsit de les ciutats, el que fem es prendre el valor d'emissió final com a superposició de:

- El valor de reducció de població aplicat a tots els municipis del domini a partir de la emissió de Barcelona, amb el que aconseguim que si tenim alguna ciutat que proporciona un valor inferior amb el mètode d'anàlisis objectiu, donar-li la seva emissió més realista.
- El valor d'emissió resultant desprès d'aplicar d_{màx} petita per tal de reproduir el millor possible el valor de les observacions i aconseguir una base a tot el territori a partir del valor d'inicialització del mètode.
- El valor d'emissió resultant desprès d'aplicar d_{màx} gran per tal d'observar com les emissions un cop ens allunyem d'una ciutat important va disminuint, efecte de mobilitat parametritzat.

Altres aspectes tècnics importants a l'hora d'aplicar el mètode són:

- El valor a prendre de la d_{màx} de la funció de Cressman que utilitzem estarà relacionada amb les que millor resultats proporcionen segons el test chi quadrat. La d_{màx} petita s'ha escollit entre 9 i 18 km ja que és el pas de malla i el seu primer múltiple; i la d_{màx} gran s'ha escollit entre 160 km i 270 km, ja que és la distància més gran entre dos punts d'observació i un múltiple gran del pas de malla respectivament.
- El valor del nombre de passos d'iteració que realitzem està relacionat amb la resolució que prenen les dades d'emissions.

- L'aplicació d'un factor de suavització que a la vegada implicarà tenir menys passos d'iteració.
- El valor d'inicialització del procés iteratiu que considerem és igual al valor més baix de les emissions als nostres punts d'observació.
- El càlcul de distàncies entre punts d'observació i anàlisi es realitza sobre l'el·lipsoide terrestre (ANNEX: Càlcul de distàncies).
- El propi mètode proporcionarà informació a tots els punts de la quadrícula, per tant serà convenient aplicar-li una màscara per tal d'evitar que el model proporcioni emissions de tràfic al mar. La màscara que s'utilitza és a partir dels usos del sol del model meteorològic que acoblem

A continuació presentem la simulació realitzada pel domini de Catalunya per partícules PEC, amb d_{max} petita i d_{max} gran (respecte el pas de malla i l'àrea total del domini) amb pas d'iteració de 0.001g s⁻¹, i inicialització en funció de la emissió de Tremp; reducció per població i superposició dels tres camps anteriors.

PEC



Figures 6.8. Simulació a les 18h pel domini de Catalunya considerant la reducció per població, $d_{max}=11$ km, $d_{max}=270$ km, reducció per població i superposició dels 3 camps anteriors.

PEC



Superposicio

Figures 6.9. Simulació a les 18h pel domini de Catalunya considerant la reducció per població, $d_{max}=11$ km, $d_{max}=270$ km, reducció per població i superposició dels 3 camps anteriors.

Podem afirmar, com a conclusió, que el mètode d'anàlisis objectiu, tot i no ser una metodologia habitual a l'hora de modelitzar les emissions de contaminants a l'atmosfera, l'aplicació coherent, la elecció dels paràmetres i el coneixement tant de distribucions geogràfiques com de valors esperats a partir de la reducció per població, proporcionen resultats fiables i adequats a l'hora d'incorporar, en aquest cas, les partícules al model d'emissions per Catalunya MECA. A més, seria interessant comparar les emissions finals que proporcioni el model d'emissions MECA, amb l'aplicació d'aquest tipus d'anàlisi a l'àrea de Catalunya partint de dades que hem anomenat d'observació del propi model MECA.

A l'incorporar el càlcul del trànsit degut a les ciutats, trobem que les emissions urbanes

representen el 46% de les emissions totals de trànsit (inclosa ja la pols fugitiva que comentarem a continuació), el que significa que aquestes emissions en cap cas són negligibles i hem d'utilitzar algun mètode com el proposat o càlcul real per tal d'incorporar-les a l'hora d'implementar el model d'emissions.

2.3.3.3. Pols fugitiva deguda al trànsit

Tot i que als apartats anteriors ja hem comentat diverses característiques de la pols fugitiva, degut a la seva importància i diferent càlcul de les emissions, trobem a bé dedicar-li un apartat particular.

L'emissió que hem anomenat pols fugitiva és aquella deguda a la pols de les carreteres catalanes, tot i que nosaltres tan sols considerarem les carreteres pavimentades, també s'hauria d'incloure les no pavimentades com a fonts emissores. La dificultat de no poder comptabilitzar les carreteres no pavimentades o els camins rurals ha estat el motiu d'aquesta consideració.

Per tal de calcular aquesta emissió hem aplicat una expressió empírica nord-americana (EPA) a Catalunya en les condicions adequades, expressió (6.14), tot i que per millorar els resultats ens hauríem de basar en un model empíric basat en condicions europees com a mínim.

$$E = k \cdot \left(\frac{sL}{2}\right)^{0.65} \cdot \left(\frac{W}{3}\right)^{1.5} - C$$
 (6.14)

on

K és una constant multiplicativa depenent de la grandària de la partícula

C és el factor d'emissió mig dels vehicles tenint el compte el desgast dels frens, els pneumàtics i la combustió

sL o *silt loading* és una mesura de la carretera que tenim, segons el tipus de paviment i l'asfalt utilitzat

W és el pes mig dels vehicles que hi circulen

Així, s'ha trobat un factor d'emissió per les PM10 de 545 mg km⁻¹ per via urbana i de 29 mg km⁻¹ per carreteres. Aquesta emissió es calcula de forma similar al cas del trànsit rodat, per totes les quadrícules en les que ha estat modelitzada la xarxa viària catalana. I s'ha aplicat també el mètode d'anàlisi objectiu per aconseguir les emissions de pols fugitiva urbana, de forma similar a com vam comentar a l'apartat anterior.

Un cop s'ha calculat convenientment aquesta emissió s'ha trobat que és més important a les vies locals i a les carreteres, i negligible a les autopistes segons el mètode de càlcul utilitzat. Això vol dir, que per PM2.5 i per PM10 en el cas de les autopistes, el factor C, degut a la combustió dels vehicles és major que el terme pròpiament degut al paviment, i per tant, la emissió que surt és negativa i per tant és considera que per aquesta expressió no hi ha emissió en aquest casos. D'altra banda, el fet d'incorporar la pols fugitiva a les emissions per trànsit urbà implica una millora considerable a les emissions del trànsit.

Carreteres pavimentades					
g (km rodat per vehicle) ⁻¹ PM2		12.5	2.5 PM10		
K		0.	66 4.60		60
С		0.1	005	0.1	617
Split factors	PEC	PMFINE	PNO3 POA		PSO4
Paved Road Dust	0.0112	0.8614	0.0004	0.1200	0.0070
Tip	ous de Via			sL (g m ^{.2})	
Autopistes			0.02		
Carreteres		0.035			
Vies locals		0.32			
Pes mig del	s vehicles ca	talans		1.85t	

Taula 6.16. Valors dels diferents paràmetres de les expressió de la pols fugitiva

La expressió 6.14 s'ha de corregir per tenir en compte l'efecte de deposició de les partícules degut a la precipitació²³. Per la pols fugitiva hi ha una important diferència entre les emissions que es produeixen en condicions seques en front les que es produeixen en condicions humides, paviment mullat.

$$E_{corregit} = E\left(1 - 1.2\frac{P}{N}\right) \tag{6.15}$$

on

P és el nombre d'hores en un mes amb precipitació major de 0.254 mm N és el nombre d'hores en un mes

A la figura 6.10 es presenta les emissions degudes a la pols fugitiva per a PM10 per tot l'àmbit de Catalunya; i a la figura 6.11 les emissions de PEC de totes les contribucions procedents del sector trànsit.

²³ La correcció per precipitació s'ha realitzat a partir de dades de precipitació de la xarxa d'estacions automàtiques del Servei Meteorològic de Catalunya.

PM10



Pols fugitiu a les ciutats

Figura 6.10. Representació de les emissions de pols fugitiva urbana a Catalunya de PM10.

PEC



Suma emissions tr`ansit

Figura 6.11. Representació de les emissions de trànsit a Catalunya de PEC.

2.3.4. Consum domèstic

El consum domèstic és una de les altres fonts de partícules que tenim interès en incorporar en el model d'emissions, si més no, realitzar una parametrització per poder tenir en compte una major emissió de les principals ciutats catalanes degut a la seva població.

Habitualment, la concentració de partícules que es troba dins d'una casa (*indoor*) tendeix a reflectir els nivells assolits a l'exterior (*outdoor*), així, en general, el 60% de les partícules que es troben dins d'un domicili, procedeixen de l'exterior (Finlayson-Pitts et al, 2000). Tot i així, d'altres emissions com la pols del terra, el consum de cigarretes o l'ús de dissolvents, constitueix una font de emissió de partícules *indoor*. En aquest treball i tenint en compte amb la resolució espacial que volem treballar, hem considerat que les emissions bàsicament son degudes a escalfament domèstic i per tant degudes al consum de combustibles fòssils (gas natural, gasoil i gasos liquats del petroli GLP).

Per tal d'incorporar el sector residencial com a emissió presentem el procediment de càlcul que s'ha utilitzat (Parra, 2004). S'estimen les emissions domèstiques anuals de cada municipi en funció del consum energètic anual i la població del municipi, expressió (6.16)

$$E_{j}(k,anual) = CE_{j}FE_{j}\frac{p_{k}}{pob}$$
(6.16)

 E_j (k,anual) representa la emissió anual deguda al combustible j en el municipi k. CE_j és el consum energètic del combustible j en GJ any⁻¹. FE_j és el factor d'emissió del combustible j en g GJ⁻¹ (taula 6.17).

Les dades de població han estat extretes del Instituto Nacional de Estadística (INE). Per conèixer els perfils diaris per les simulacions a realitzar, es considera que la demanda domiciliar de combustibles fòssils és equivalent a la demanda energètica de electricitat, de la que ja teníem dades com vam estudiar a l'apartat de producció elèctrica.

Per conèixer la emissió mensual s'ha realitzat el producte de la emissió anual pel tant per cent que suposa la demanda energètica de cada mes D(mes), respecte a la demanda total D(total), expressió (6.17)

$$E(k, mensual) = \frac{D(mes)}{D(total)} \sum_{j} E_{j}(k, anual)$$
(6.17)

Finalment, per aconseguir la emissió diària, es divideix entre el nombre de dies del mes (suposant que no hi ha diferències significatives entre els dies considerats). L'emissió horària s'obté multiplicant per un factor horari característic de demanda energètica per un dia típic dels mesos simulats i diferenciant entre laborables i festius, expressió (6.18)

$$E(k, horaria) = E(k, mensual) \frac{F_{horaria}}{N_{dias, mes}}$$
(6.18)

Taula 6.17. Factors d'emissió de partícules totals en suspensió en funció del combustible fòssil utilitzat (EPA).

Combustible fòssil	$PST (g GJ^{-1})$
GLP	2.27
Gasóleo C	8.19
Fuelóleo	113.69
Gas Natural	3.10

En definitiva, el consum de combustibles fòssils a les llars catalanes, suposa una emissió anual de PST de 316 tones, centrades a les grans ciutats on el número de població és major.

Un cop s'ha calculat la emissió s'han d'especiar les partícules emeses. Segons EPA, les PM2.5 suposen un 20% de les partícules inferiors a $10\mu m$, i la especiació es realitza considerant el perfil *Residential Heating* (ANNEX 2). A la taula següent resumim les consideracions que hem tingut en compte per tal d'especiar les TSP.

Taula 6.18. Especiació de les partícules inferiors a 2.5µm i distribució de grandàries considerades per les emissions degut al consum de combustibles fòssils.

		TSP		
PN	410 ~ 0.8 TSP		PM2.5 ~ 0.2 T	ГSP
POA	PEC	PSO4	PNO3	PMFINE
0.8642	0.0000	0.1069	0.0289	0.0000



PM10

2.3.5. Emissions de partícules marines

Les partícules marines juguen un paper important en el clima i en la química atmosfèrica. Diversos estudis mostren la importància de les emissions marines procedents de mar obert o de la zona litoral i la seva interacció amb d'altres espècies. Per exemple, el sodi de l'aerosol marí es pot associar amb sulfats i nitrats; les marines en el rang de les grans són una font important de nitrats via el desplaçament de l'aerosol clorí; o el clor derivat de les partícules marines pot incrementar significativament els nivells d'ozó matinals (Knipping et al, 2003). D'altra banda, afecten la visibilitat, actuen com a nuclis de condensació, afecten al cicle global atmosfèric dels sulfurs i tenen tecnològiques d'altres conseqüències com seria l'atenuació dels polsos electromagnètics.

L'aerosol marí és el segon tipus de partícula en relació a la quantitat total d'emissions global (Viana, 2003). Per incorporar aquesta emissió simplement utilitzarem un dels mòduls recentment incorporat a les últimes versions del model fotoquímic CMAQ

(CMAQ4.6), AERO4, que utilitzant la funció de generació de partícules marines de Smith and Harrison (1998), calcula directament les emissions de partícules marines sense necessitat d'incorporar-lo al model d'emissions. Per generar aquestes emissions amb el CMAQ, s'ha utilitzat un fitxer anomenat OCEANfile creat a partir dels usos del sol procedents de la sortida del model meteorològic MM5.

El mòdul del model fotoquímic que utilitzarem es basa en el càlcul del flux de partícules per a una humitat relativa d'equilibri donada a partir de la següent expressió:

$$\frac{dF}{dR_{ss}} = \sum_{i=1}^{2} A_i \exp\left[-f_i \left(\ln\left(\frac{r}{r_{0i}}\right)\right)^2\right]$$
(6.18)

on els paràmetres r_{0i} marquen un llindar inferior i superior de grandària de les partícules, i els A_i estan relacionats amb la velocitat del vent a 10m.



CL coarse

Figura 6.13. Emissions de partícules marines procedents de mar obert de tipus Cl en el rang de les grans.

Pel que fa a les partícules de la zona litoral, els estudis indiquen que les concentracions de partícules marines a punts propers a la costa són entre 1 i 2 ordres de magnitud superiors que els valors de fons a mar obert. Per tant, la seva inclusió en les emissions de partícules marines ha de millorar notablement els valors de concentracions previstes, especialment de l'aerosol sodi.

Per incorporar aquest tipus d'emissió, s'ha utilitzat una parametrització del tipus de la

6.18 (de Leeuw et al., 2000) que tant en el cas de les emissions tipus mar obert i les procedents del litoral són vàlides per humitats dins de l'interval 45-99%. En el cas de la emissió de partícules degudes a la zona litoral (6.19) la parametrització és vàlida en aquest rang de humitats, per a velocitats del vent a 10 metres inferiors a 9 ms⁻¹ i diàmetre de les partícules entre 1.6 i 20 micròmetres.

$$\frac{dF_{M-Surf}}{dD_p} = 1.1 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p x D_{p0}^{-1.65} \exp(0.23 \cdot U_{10m})$$
(6.19)

On:

 F_{M-Surf} és la emissió en flux de massa degut a la franja litoral. D_p és el diàmetre de les partícules ρ_p és la densitat de les partícules x és un factor de correcció per humitat D_{p0} és el diàmetre de les partícules en formació U_{10m} és la velocitat del vent a 10m

I els paràmetres D_{p0} , ρ_p , i x es calculen mitjançant una expansió polinòmica en funció de la humitat relativa (de Leeuw et al., 2000).

A la figura 6.14 es presenten les emissions de partícules marines degudes a la proximitat del mar.



PM10

Figura 6.14. Emissions de partícules marines procedents de la zona litoral o *surf zone*.

2.3.6. Emissions de pols fugitiva d'origen natural

Actualment el grup de Micrometeorologia de la Universitat de Barcelona, està treballant per poder incorporar d'altres fonts de partícules al model d'emissions, partícules de pols de procedència mineral, pols fugitiva.

La pols fugitiva d'origen antropogènic principalment és emesa per les carreteres pavimentades i no pavimentades, per les obres i la construcció i per llaurar la terra als camps de conreu essencialment. En el model d'emissions MECA ja s'ha incorporat la pols fugitiva deguda a les carreteres pavimentades, però encara no han estat incorporades les carreteres no pavimentades degut a la manca d'informació sobre tots els camins rurals existents al nostre territori.

Tot i així, la major quantitat de partícules és d'origen mineral natural, i suposen la principal font emissora de partícules a escala global. Aquestes es generen com a conseqüència dels vents sobre la superfície terrestre, especialment a sobre de regions àrides o semiàrides. Però la emissió d'aquest tipus de partícules també depèn de la superfície del terra, de la humitat o de la coberta vegetal.

Per intentar realitzar una parametrització de la pols emesa pel sòl ens basarem en un esquema o model anomenat *Windblown Dust Model* (Choi et al., 2006; Marticorena, 1995,1997,1999), que consisteix en calcular el flux de partícules a partir de la velocitat de fricció de cada punt de la malla i d'una velocitat de fricció límit a partir de la qual existirà emissió de partícules. A continuació presentem alguns esquemes d'emissió de pols utilitzats en diferents models. A la figura 6.15 esquematitzem el procediment de càlcul de la pols fugitiva segons el *Windblown Dust Model*.

1. Tegen et al., 1994
$$F = \sum_{i} \left(C_{i} (u - u') u^{2} \right)$$

2. Marticorena et al., 1997
$$F = \alpha \frac{\rho}{g} u_{*}^{3} \sum_{i} \left[\left(1 + \frac{u_{*,l_{i}}}{u_{*}} \right) \left(1 - \frac{u_{*,l_{i}}^{2}}{u_{*}^{2}} \right) s_{i} \right]$$

3. Ginoux et al., 2001
$$F = CS \sum_{i} \left(u - u_{l_{i}} (humitat_{terra}) \right) u^{2} s_{i}$$

(6.20)

Vàlides en els casos $u > u_i$ o $u_* > u_{*,i}$. On F és el flux de pols, u la velocitat del vent, u_i una velocitat límit del vent, u* la velocitat de fricció, u*,i la velocitat de fricció límit, s_i la fracció de partícules de grandària i, ρ la densitat de l'aire, g la gravetat, C una constant de calibració, α depèn del tipus de sòl i S és un factor topogràfic

Per a implementar aquest model necessitarem conèixer la velocitat del vent a una alçada determinada, s'utilitzarà la dada donada pel model meteorològic MM5, la velocitat de fricció (càlcul a partir de la rugositat del sòl i la velocitat del vent), la rugositat del sòl z₀, els usos del sòl i l'àrea de la font de pols. Així, la rugositat del sòl i les categories de vegetació les coneixerem a partir de les *Vegetation Categories* del *U.S. Geologycal Survey* i els tipus de sòl (*Soil Categories*). Essent les superfícies que més pols emeten, aquelles que la seva categoria correspon a *Shrubland* (arbustos) i *Sparse Barren* (terra amb poca vegetació o poc densa, estèril). A més, aplicarem un factor de reducció que doni compte de que tan sols el 13% de les terres erosionables tenen la capacitat

d'emetre pols (Liu and Westphal, 2001).



Figura 6.15. Esquema del model de flux de partícules utilitzat per a calcular la pols fugitiva.



Figura 6.16. Esquema representatiu del funcionament dels models Windblown Dust Model.

Taula 6.19.	Temps de	deposició	i diàmetre de	les partícules.
-------------	----------	-----------	---------------	-----------------

Diàmetre de les partícules (um)	Temps a dipositar-se
	228 anys
01	36 anys
1	328 anys
10	3.6 dies
100	1.1 hores
1000	4 minuts
5000	1.8 minuts

Per resumir, presentem a la figura 6.17, un esquema dels mecanismes i de les emissions

naturals involucrades en la quantitat de partícules aerotransportades per l'atmosfera. Les partícules inferiors a $10\mu m$ principalment es veuen afectades per processos de deposició seca i humida. Mentre que les de diàmetre superior, es veuen dominades per *gravitational settling* (deposició per efectes de la gravetat).



Figura 6.17. Emissions naturals que participen en la quantitat de partícules aerotransportades existents a l'atmosfera.

Destaquem que a l'hora d'incorporar aquests tipus de partícules procedents tant de la pols fugitiva del sòl com de les partícules marines, un factor de correcció per precipitació serà necessari d'aplicar degut a que, en cas contrari, la emissió hauria estat sobreestimada. D'altra banda, la existència de precipitació i una elevada concentració de partícules pot estar correlacionada amb episodis de pluja de fang, pel que aquest seria un tema d'estudi una vegada el model estigui implementat.

3. Futur del model d'emissions MECA

Aquest model d'emissions pretén ser un model d'emissions propi, versàtil i manipulable i que cal continuar afegint informació, així com nous camps d'emissions i automatització dels processos d'execució del model.

Caldrà fer un seguiment de les novetats en els factors d'emissió, amb l'objectiu d'obtenir més precisió en els valors finals. Un model d'emissions ha d'evolucionar, no pot ser estàtic. Per tant, necessita actualitzacions de les bases de dades que utilitza per poder tenir continuïtat en el temps. Tot i haver utilitzat una estructura que simplifiqui la manipulació i els càlculs de la informació, la gestió i actualització de les bases de dades no es pot automatitzar, requereix de la dedicació i el temps de personal. A la llarga, aquesta inversió és molt rentable ja que una millora en el model d'emissions implica una substancial millora en el resultats donats pel model de qualitat de l'aire.

7. Simulació numèrica i resultats a l'àrea de Catalunya

Per tal d'avaluar la capacitat que té el sistema de modelització de la qualitat de l'aire per pronosticar la concentració de partícules, s'han escollit diversos períodes de simulació. Per decidir quins serien aquests s'han aplicat diferents criteris de selecció:

- 1) Eliminació d'aquells períodes on es produïren intrusions saharianes degut a que en el model d'emissions no s'ha parametritzat aquesta emissió, i ja que segons la legislació vigent aquests episodis necessiten de correccions de les dades mesurades.
- 2) Eliminació d'aquells períodes corresponents a situacions meteorològiques complicades, amb precipitacions o important nuvolositat.

Amb aquestes premisses s'han escollit dos períodes que a continuació analitzem i que corresponen als mesos de juny del 2003 i del 2006.

1. Característiques generals de les simulacions numèriques

A continuació explicitarem algunes de les característiques específiques de les simulacions realitzades:

- El model meteorològic MM5 s'ha executat amb aniuament en doble sentit pels dominis D1 i D2.
- El model fotoquímic CMAQv4.6 s'ha executat pels dominis D1 i D2.
- S'han estudiat les diferències entre les concentracions obtingudes amb els mòduls AERO3 i AERO4 del CMAQ activats, per estudiar l'efecte de la incorporació de les partícules marines sobre la concentració prevista²⁴.
- S'ha executat el model fotoquímic amb el mecanisme químic *Carbon Bond* 05 pels gasos quan el mòdul de les partícules AERO4 estigui activat, i el *Carbon Bond 4* quan utilitzem AERO3.

Amb les condicions i les característiques de les simulacions indicades anteriorment, obtenim els fitxers de sortida del model fotoquímic que ens permetran conèixer el valor en concentració de material particulat previst. Així, indiquem a continuació els fitxers de sortida obtinguts:

CCTM_e1aCONC.e1a \rightarrow Proporciona els valors de tots els contaminants a tots els nivells.

CCTM_e1aACONC.e1a \rightarrow Proporciona els valors de contaminants escollits previament en superfície.

CCTM_e1aAERODIAM.e1a \rightarrow Diferencia les partícules inferiors a 2.5 µm segons els diferents modes.

 $CCTM_e1aAEROVIS.e1a \rightarrow Proporciona un índex de la visibilitat i del coeficient d'extinció degut a les partícules.$

CCTM_e1aDRYDEP.e1a → Proporciona una mesura del procés de deposició

²⁴ Recordem que el mòdul AERO4 incorpora les partícules marines procedents de mar obert i AERO3 no.

seca dels diferents contaminants.

CCTM_e1aWETDEP1.e1a \rightarrow Proporciona una mesura del procés de deposició humida dels diferents contaminants.

CCTM_e1aSSEMIS1.e1a \rightarrow Proporciona les emissions de partícules marines procedents de mar obert calculades internament amb el mòdul AERO4 activat (veure capítol 6).

Degut a que són les primeres simulacions que realitzem amb aquest model de qualitat de l'aire, sembla lògic començar estudiant el valor de concentració en superfície i agrupant les diferents espècies segons la seva grandària en PM2.5 i PM10. Aquest valor en concentració és el promig en una capa de gruix 0.005 en coordenades sigma per la simulació del 10 al 14 de juny del 2003 (entre 1000 i 995.5hPa, uns 38m aproximadament) tal i com les defineix el model meteorològic MM5 (7.1). S'ha escollit aquest valor perquè la simulacions meteorològiques disponibles presentaven aquest nivell superfícial.

$$\sigma = \frac{p - p_{top}}{p_0 - p_{top}} \tag{7.1}$$

On p_0 és la pressió de referència a la superfície (1000hPa) i p_{top} la pressió a una alçada determinada (100hPa).

En el cas de la simulació del 10 al 14 de juny del 2006, utilitzarem capa de gruix 0.01 en coordenades sigma (entre 1000 i 991 hPa, uns 75m aproximadament) i de 0.02 (entre 1000 i 982 hPa, uns 150m aproximadament). Així, amb aquests resultats, podem determinar un gruix òptim per a posterior simulacions i estudiar les diferències entre elles.

D'altra banda utilitzarem el domini D1 implementat amb les emissions procedents del EMEP (*Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe*), com a condicions de contorn del domini D2. Aquest domini D1 s'inicialitzarà amb valors tipus inclosos al model.

S'han realitzat diferents simulacions d'aquest període amb diferents característiques: activant el mòdul AERO4 del model CMAQ i desactivant-lo i activant l'AERO3. En l'apartat 3.1 ressaltarem les diferències de concentracions entre aquests dos mòduls, però per estudiar els valors de concentració presentarem els resultats de les simulacions utilitzant el mòdul AERO4.

2. Característiques generals de les simulacions meteorològiques

2.1. Simulació del 10 al 14 de juny del 2003

S'ha realitzat una simulació pel període de cinc dies comprés entre el 10 i el 14 de juny del 2003. Hem estudiat aquest període ja que la situació de pantà baromètric, afavoreix la formació de la brisa de mar i per tant el transport de partícules des de la zona costera a l'interior.

Les sortides numèriques del model MM5 pel període d'estudi, especialment el vent i la

temperatura, són les que el model fotoquímic CMAQ posteriorment utilitzarà per la previsió de la concentració de partícules i altres contaminants atmosfèrics.

A les figures 7.1 i 7.2 es presenten els mapes de temperatura i vent corresponents a les simulacions meteorològiques realitzades amb el model MM5, tant pel domini exterior de simulació D1 (27km de resolució) com pel domini D2 (9km de resolució). Les línies blaves són línies de corrent que ens indiquen la direcció del vent, les fletxes negres representen el sentit i mòdul d'aquest, i la tonalitat de cada zona segueix l'escala de temperatura que acompanya a cada figura.





Figura 7.1. Simulacions meteorològiques realitzades amb MM5 pel domini D1 durant el període del 10 al 14 de juny de 2003 a les 12h UTC.



 Dataset: d2
 RIP: D2 2003juny10
 14
 Init: 0000
 UTC Tue 10
 Jun 03

 Fest:
 84.00
 Valid:
 1159
 UTC Fri 13
 Jun 03 (0559
 MDT Fri 13
 Jun 03)

 Surface air temperature
 Horizontal wind streamlines
 at height = 0.01
 km

 Horizontal wind vectors
 at height = 0.01
 km



Figura 7.2. Simulacions meteorològiques realitzades amb MM5 pel domini D2 durant el període del 10 al 14 de juny de 2003 a les 12h UTC.

El primer dia de la simulació dominaren els vents del sud, en especial al litoral, mentre que a l'interior el vent bufava dels sectors E-SE. Les temperatures màximes enregistrades voltaven entre els 34-36°C. Amb el pas de les hores, Catalunya restà en una situació de pantà baromètric que va provocar que els vents a gran escala fossin molt febles, i que la brisa de mar cap a terra al sud del país es fes més intensa, alhora que

s'observa un augment progressiu de les temperatures. La situació va ser molt similar fins al final de la simulació, quan a l'interior els vents van començar a bufar de Ponent.

Pel que fa a les temperatures, la continuïtat del domini dels vents del sud durant un parell de dies d'una banda, i de l'altra, l'arribada de vents de l'oest per l'interior que procedien d'una intrusió africana pel sud peninsular, va fer que augmentessin progressivament, de forma que el 14 de juny s'assoliren pics de 41°C en algunes estacions de la Xarxa d'Estacions del Servei Meteorològic de Catalunya (SMC). A la figura 7.3 es presenta la evolució semihorària de la temperatura mitja de totes les estacions automàtiques del SMC.



Figura 7.3. Evolució de la temperatura corresponen al valor mitjà de totes les estacions meteorològiques automàtiques del SMC.

2.2. Simulació del 10 al 14 de juny del 2006

S'ha realitzat una simulació pel període de cinc dies comprés entre el 10 i el 14 de juny del 2003. Hem estudiat aquest període per estudiar la entrada de partícules marines sota una situació de vents més intensos.

A les figures 7.4 i 7.5 es presenten els mapes de temperatura i vent corresponents a les simulacions numèriques realitzades amb el model MM5, tant pel domini exterior de simulació D1 (27km de resolució) com pel domini D2 (9km de resolució).





Figures 7.4. Simulacions meteorològiques realitzades amb MM5 pel domini D1 durant el període del 10 al 14 de juny de 2006 a les 12h UTC.



 Dataset: MMOUTD2
 RIP: MMOUTD2
 Init: 0000 UTC Fri 09 Jun 06

 Fest:
 84.00
 Valid: 1200 UTC Mon 12 Jun 06 (0600 MDT Mon 12 Jun 06)

 Surface air temperature
 at height = 0.01 km

 Horizontal wind sectors
 at height = 0.01 km



Figures 7.5. Simulacions meteorològiques realitzades amb MM5 pel domini D2 durant el període del 10 al 14 de juny de 2006.

A l'inici de la simulació les altes pressions dominaven l'àrea de Catalunya amb predomini dels vents de component sud i est d'intensitat feble i moderada. Entre els dies 11 i 13 una dorsal en alçada dominava Catalunya i gran part d'Europa (figures 7.6), provocant el predomini del temps assolellat i una pujada de les temperatures màximes. El dia 12 el vent va girar a component est especialment a punts de la costa, d'intensitat entre feble i moderada. A partir de llavors, la formació d'una baixa al sud-oest de la Península Ibèrica (figures 7.7) provocà l'augment de la nuvolositat i plugims que van afectar gran part del territori. D'altra banda, en els últims dies de la simulació, els vents es van intensificar respecte els primers dies de la simulació. Durant tot el període la entrada de vents de component marítima afavorí la recirculació de contaminants locals estancats prop del mar i la intrusió de partícules d'origen marí, especialment importants a punts de la costa.



Figures 7.6. Anàlisi en superficie a les 12h UTC del dia 12 de Juny del 2006 (esquerra). Temperatura i geopotencial a 500hPa a les 12h UTC del dia 12 de Juny del 2006 (dreta).



Figures 7.7. Anàlisi en superfície a les 12h UTC del dia 14 de Juny del 2006 (esquerra). Temperatura i geopotencial a 500hPa a les 12h UTC del dia 14 de Juny del 2006 (dreta).

3. Resultats obtinguts a l'àrea de Catalunya

Els resultats de les simulacions numèriques mostren en general una suavització respecte els valors mesurats a les estacions, com podem observar a mode d'exemple a la figura 7.8. S'observen alguns valors màxims en els valors mesurats degut a hores de trànsit intens. Així, les simulacions presenten valors suaus respecte els valors observats i s'apropen al valor en magnitud amb una discrepància deguda a la falta d'emissions de trànsit en aquest cas.



Figures 7.8. Comparació de les dades horàries de la estació de Barcelona (Gràcia - St.Gervasi) durant els 5 dies de simulació (120 hores) del període del 10 al 14 de Juny de 2006, amb la concentració prevista.

La concentració de partícules pronosticada pel model de qualitat de l'aire assoleix els majors nivells entre l'àrea de Barcelona i el camp de Tarragona (figures 7.9-7.12) on tenim els principals focus emissors com són: el trànsit urbà de l'àrea metropolitana de Barcelona i les indústries presents al voltant; les centrals dedicades a la producció elèctrica i refineries a la ciutat de Tarragona; i el trànsit rodat entre aquestes dues ciutats. A més, es pot observar un pic important de concentració relacionat amb la emissió de partícules procedents del carbó com és la central de Cercs, i valors importants en zones properes al mar degut a la incorporació de partícules marines associats a màxims en la intensitat del vent.



Figures 7.9. Concentració de partícules de grandària inferior a 2.5 µm a l'àrea de Catalunya en un instant de la simulació, simulació del 2003 (promig en un nivell fins a 995.5hPa).



Figura 7.10. Concentració de partícules de grandària inferior a 2.5 µm a l'àrea de Catalunya, simulació del 2006 (esquerra promig en un nivell fins a 982 hPa, i dreta fins a 991 hPa).

Com era d'esperar, el fet de disminuir l'alçada del primer nivell del model, permet millorar sensiblement els resultats de les previsions ja que la concentració prevista és promitjada en un estrat de gruix inferior. Aquest és el principal motiu per el que les simulacions del 2003 presentin valors en concentració més grans que les del 2006.



Figures 7.11. Concentració de partícules de grandària inferior a 10 µm a l'àrea de Catalunya en un instant de la simulació, simulació del 2003 (promig en un nivell fins a 995.5hPa).



Figura 7.12. Concentració de partícules de grandària inferior a 10 µm a l'àrea de Catalunya, simulació del 2006 (esquerra promig en un nivell fins a 982 hPa, i dreta fins a 991 hPa).

Un cop presentats alguns dels resultats s'ha de comentar que no s'ha realitzat una validació exhaustiva dels resultats del model en comparació amb dades d'estacions perquè com comentarem en el capítol 8, creiem que hi ha dues fonts de discrepància en aquest final de la fase inicial del projecte. Per una banda, l'estudi dels resultats i la realització de les simulacions ens ha permès visualitzar canvis a realitzar en alguns paràmetres de les simulacions (com poden ser millores en les emissions, disminució de la resolució vertical del model meteorològic etc., veure capítol 8) que creiem que poden comportar una millora notable dels resultats inicials. D'altre banda hi ha la dificultat tècnica de comparar resultats de la simulació horaris amb dades diàries procedents de les estacions manuals de la Xarxa de Previsió i Vigilància de la Contaminació Atmosfèrica.

Tot i així, atesa la importància que té el procés de validació en estudis dels models de qualitat de l'aire, l'autor en col·laboració amb el grup de Micrometeorologia de la Universitat de Barcelona, està treballant en l'actualitat per a implementar les millores en els resultats i poden donar resposta a la demanda d'obtenció d'un model de previsió en l'àrea de Catalunya.

3.1. El paper de l'aerosol marí en els models de qualitat de l'aire

SEA SALT

Recentment el grup de Micrometeorologia del Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona està interessat en estudiar el paper de les partícules procedents del mar en els models de qualitat de l'aire. Per aquesta raó, s'ha investigat l'efecte de la incorporació d'aquest tipus de partícules amb el model que presentem, i comparat els resultats de la simulació activant els mòduls del model fotoquímic CMAQ, AERO4 i AERO3, que tenen i no tenen en compte respectivament les emissions de mar obert.

Amb el model fotoquímic utilitzat, les partícules marines resulten de la suma de les espècies Na⁺, Cl⁻ i SO₄²⁻ en el mode d'acumulació i en el rang de les grans. A la figura 7.17 mostrem la concentració d'aquest tipus de partícules previstes pel model fotoquímic. Observem el transport de partícules marines dins de terra amb vents procedents del sud (esquerra) i de l'est (dreta). La concentració decreix a mesura que la distància a la costa creix, arribant a concentracions uniformes de valors inferiors a 1 μgm^{-3} .



Figures 7.13. Concentració de partícules marines en un instant de temps determinat per als dos períodes de simulació.

D'altra banda, els resultats de les simulacions amb els mòduls AERO3 i AERO4 mostren una clara tendència a augmentar el nombre de partícules de grandària entre 2.5-10 μ m, ja que es les partícules d'origen marí cauen en el rang de les grans en la seva majoria (taula 7.1).

SEA SALT

Espècie	2003		2006	
	AERO3 (%)	AERO4 (%)	AERO3 (%)	AERO4 (%)
ANAJ		0.64		1.54
ACLJ		0.01		0.01
PM2.5/PM10	76.64	58.31	78.26	41.57
ANAK		8.77		17.92
ACLK		12.26		25.04
ASO4K		1.72		3.51

Taula 7.1. Proporció de partícules de grandària inferior a 2.5 µm respecte les de 10 µm amb els mòduls AERO3 i AERO4 i comparació d'espècies amb emissió procedent del mar.

S'ha comprovat que el fet d'incorporar les partícules procedents del mar en els models de qualitat de l'aire, modifica sensiblement els valors de concentració de partícules prevista per aquests models. El fet d'incloure les partícules marines, tant les de la regió propera a la costa com les del mar obert, modifica les concentracions tant a punts de la costa com a punts interiors, on l'efecte de la brisa sigui important, especialment per grandàries superiors a 10 μ m (figures 7.14 i 7.15). En àrees amb majors velocitat del vent, el transport de mar cap a terra de partícules marines és major. En el cas de partícules amb diàmetre inferior a 2.5 μ m, els canvis relatius són més baixos, amb increments i decreixements màxims de 3.7% i de -6.1%. Aquest diferent comportament segons grandària es deu a que més del 90% de la massa de material particulat marí és sodi i clor en el rang de les grans (taula 7.2), mentre que les partícules que cauen en el mode acumulació d'aquestes espècies representen menys del 2%, coincidint amb els resultats de Zhang et al., 2007 en la regió del Lower Fraser Valley a Canadà. A continuació mostrem les diferències relatives dels resultats de les simulacions entre AERO4 i AERO3 per PM2.5 i PM10²⁵.

²⁵ Les figures presenten diferent escala per una millor visualització.


Figures 7.18. Diferències relatives entre els resultats de la simulació per PM2.5 i PM10 amb i sense partícules marines considerades en els dos períodes de simulació i per un instant determinat.



Figures 7.19. Diferències relatives entre els resultats de la simulació per PM2.5 i PM10 amb i sense partícules marines considerades i promitjades per tots dos períodes de simulació.

Taula 7.2. Tant per cent de cada espècie de partícules d'origen marí en funció del total de partícules marines de grandària inferior a $10 \ \mu m^{26}$.

%	2003			2006			
ANAK	37.92	00.02		38.03	01 18		
ACLK	53.00	90.92	98.35	53.15	91.10	98.63	
ASO4K	7.43			7.45			
ANAJ	1.62	1.65		1.36		27	
ACLJ	0.03			0.01	1	57	

D'altra banda s'ha quantificat la producció d'aerosol marí en la zona propera de la costa

²⁶ A l'hora de realitzar els tant per cent de cada espècie de les marines en relació al percentatge total de partícules marines, no s'ha considerat la espècie ASO4J ja que tot i tenir una component marina, també té una component antropogènica.

(*surf zone*) tal i com s'ha indicat al capítol 6^{27} i comparat amb els resultats d'emissió del mar obert (*open ocean*). Els resultats que presentem a la taula 7.3 indiquen que la emissió de partícules procedents de la costa pot arribar a ser dos ordres de magnitud més grans que les procedents de mar obert, d'acord amb els treballs de De Leeuw (2000); i il·lustren que aquest tipus d'emissió no pot ser ignorada en el futur a l'hora de realitzar futures simulacions. Actualment el model fotoquímic CMAQ no està preparat per a considerar aquesta emissió, tot i que en futures versions està previst d'incorporarles.

Taula 7.3. Comparació del valor d'emissió de partícules marines procedents de la zona costera i de mar obert. Valors promitjats durant tot el període de simulació i en tots els punts de la costa catalana.

a s ⁻¹	200)3	2006			
g s	OPEN OCEAN	SURFZONE	OPEN OCEAN	SURFZONE		
PM2.5	0.024	3.844	0.025	4.125		
PM10-PM2.5	2.261	147.890	2.380	158.696		

²⁷ Considerant una profunditat d'emissió de 50km i una línea de costa de 826km

8. Conclusions

En aquest treball s'ha estudiat el material particulat a l'atmosfera i s'ha presentat un sistema per la seva modelització a l'àrea de Catalunya. L'estudi inicial del material particulat ens ha permès conèixer en profunditat el contaminant a modelitzar, a més, hem pogut conèixer les característiques bàsiques de la concentració d'aerosols a Catalunya, les escales que la condicionen i la legislació actual. Així, hem apostat per la implementació d'un model de qualitat de l'aire que doni resposta a la necessitat de previsió de la concentració de partícules en suspensió; hem incorporat l'aerosol particulat al model d'emissions MECA, hem utilitzat les sortides meteorològiques del model MM5, i hem estudiat en profunditat el model fotoquímic CMAQ.

Com vam comentar en el capítol 7 no s'ha pogut realitzar una validació definitiva dels resultats del model de qualitat de l'aire degut a que s'han localitzat algunes fonts de discrepància importants que pensem que han de millorar notablement la previsió.

La primera font de discrepància són les emissions. Al capítol 6 vam presentar els resultats del model d'emissions MECA. En aquest model es van considerar les principals indústries a l'àrea de Catalunya, però pensem que és important considerar els polígons industrials sobretot de les comarques més pròximes a l'àrea de Barcelona. Per aquest motiu, recentment s'ha treballat en col·laboració amb les seccions d'immissions i emissions del Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya per incloure les emissions procedents del seu inventari en el model d'emissions MECA. Un cop estiguin incloses, aquestes emissions suposaran una important millora en els pronòstics de la qualitat de l'aire.

L'altre font important de desviació creiem que és la resolució vertical, per això hem estudiat dos períodes de simulació amb tres nivells superficials diferents, verificant la necessitat de continuar disminuint l'alçada del primer nivell dels models meteorològic i fotoquímic.

D'altra banda hem realitzat les simulacions jugant amb dos mòduls de tractament dels aerosols diferents, AERO3 i AERO4. La diferència bàsica entre ells resideix en la incorporació de les partícules procedents del mar, el que ens ha permès avaluar la necessitat d'incorporar aquest tipus d'emissió a l'àrea de Catalunya.

Per últim, i associat encara a les partícules marines, s'ha estudiat la necessitat d'incloure les partícules que es formen prop de la costa en els models d'emissions, ja que representen un o dos ordres de magnitud superiors que el mateix tipus de partícules procedents de mar obert.

En conclusió, la realització d'aquest treball ens ha permès assolir un grau important de coneixement teòric del material particulat, dels models utilitzats, i de les possibilitats que ofereix el model de qualitat de l'aire per a pronosticar la concentració d'aerosols a l'àrea de Catalunya.

Ara, el repte de futur és ajustar i millorar la modelització dels aerosols a Catalunya. Per aquest objectiu proposem algunes idees a curt, mig i llarg termini.

- Curt termini:
- Millorar el model d'emissions amb una informació més precisa i detallada de les emissions industrials, que creiem que aportarà una millora considerable dels resultats de les simulacions.
- Realitzar noves simulacions numèriques amb major resolució vertical.
- Estudiar nous períodes i realitzar simulacions per cada època de l'any.
 - Mig termini:
- Validar els resultats del model amb dades de la XVPCA.
- Incorporar la pols fugitiva i el transport de partícules de pols a mesoscala en el model d'emissions MECA.
- Estudiar perfils verticals de concentració i la resta de fitxers de sortida del model fotoquímic.
- Utilitzar noves versions del model fotoquímic CMAQ on s'incloguin les partícules procedents de la costa.
- Disminuir la resolució horitzontal dels models i definir nous dominis centrats en àrees on els nivells de partícules en suspensió siguin problemàtics (regió metropolitana de Barcelona i camp de Tarragona principalment).
 - Llarg termini:
- Implementar un sistema de càlcul que permeti la realització de simulacions de llarga durada i pronòstic diari.
- Treballar en la implementació d'un nou sistema per a la modelització de la qualitat de l'aire basat en els models de nova generació on el model meteorològic i fotoquímic estiguin acoblats *on-line*.
- Acoblar un model climàtic per utilitzar-ho com a condicions de contorn del domini D1.

9. Bibliografia

Arasa, R., Soler, M.R., Ortega, S., 2007. The role of sea-salt emissions in air quality models. Proceedings to 29th International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application, 643-644.

Barcelona Supercomputing Center. <u>http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM</u>

Bigg, E.K., 2000. Gas emissions from soil and leaf litter as a source of new particle formation. Atmospheric Research, **70**, 33-42.

Bizjak, M., Tursic, J. Lesnjak, M, Cegnar, T., 1999. Aerosol black carbon and ozone measurements at Mt. Krvavec EMEP/GAW station, Slovenia. Atmospheric Environment, **33**, 2783-2787.

Binkowski, F.S., Shankar, U., 1995. The regional particulate model 1. Model description and preliminary results. Journal of Geophysical Research, **100 D12**, 26191-26209.

Byun, D.W., Ching, J.K.S. Editors, 1999. Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System. Environmental Protection Agency.

CEPMEIP Database. <u>http://www.air.sk/tno/cepmeip</u>

Choi, Y., Hide, P., Fernando, J.S., 2006 Modeling of episodic particulate matter events using a 3-D air quality model with fine grid: Application to a pair of cities in the US/Mexico border. Atmospheric Environment, **40**, 5181-5201.

Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers, IPCC 2007.

Convenio DGCEA/CSIC: Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España y de las necesidades derivadas de la Directiva del Consejo relativa a partículas PM10 y PM2.5. Trabajos realizados en 2002. Informe Tècnic. <u>http://www.ija.csic.es/gt/geoamb/</u>

D'Almeida, G.A., Koepke, P., Shettle, E.P., 1991. Atmospheric Aerosols. Global Climatology and Radiative Characteristics. A. Deepak Publishing Virginia.

Daley, R., 1991. Atmospheric Data Analysis. Cambridge University Press.

De Leeuw, G., Neele, F.P., Hill, M., Smith, M.H., Vignati, E., 2000. Production of sea spray aerosol in the surf zone. Journal of Geophysical Research, **105 D24**, 29397-29410.

Derwent, R.G., Malcolm, A.L., 2000. Photochemical generation of secondary particles in the United Kingdom. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **358**, 2643-2657.

Dockery, D.W., Pope III, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, Jr. B.G., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. The New England Journal of Medicine, **329**, 1753-1759.

Aforaments de Trànsit. Xarxa de la Generalitat. Intensitat Xarxa Dades Estacions i Estadístiques. <u>http://www10.gencat.net/ptop/binaris/aforaments_tcm32-25754.pdf</u>

Emission Factor Testing Program. Final Report. Ready Mixed Concrete research Foundation. <u>http://www.nrmca.org</u>

Emissions a l'atmosfera per activitat industrial http://eper.eea.eu.int

EMEP/CORINAIR Emiss Inv Guidebook-3rd Edition September 2004 UPDATE http://reports.eea.eu.int/EMEPCORINAIR3/en/Group%207.pdf

Expert Meeting on Emission Estimation of Aerosols Relevant to Climate Change. Meeting Report, 2005. <u>http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/</u>

Factors d'emissió EEA http://reports.eea.eu.int/EMEPCORINAIR4

Factors d'emissió EPA http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html

Fécan, F. Marticorena, B. Bergametti, G., 1999. Parametrization of the increase of the aeolian erosion threshold wind friction velocity due to soil moisture for arid and semiarid areas. Annales Geophysicae, **17**, 149-157.

Finlayson-Pitts, B., Pitts J.N., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press.

Friedrich, R., Reis, S. (editors), 2004. Emissions of Air Pollutants: Measurements, Calculations and Uncertainties. Springer.

Generalitat de Catalunya http://www.gencat.net

Grell, G.A., Dudhia, J., Stauffer, D.R., 1994. A description of the fifth-generation Penn State/NCAR mesoscale model (MM5). MM5 Technical Note NCAR/TN-398+STR, 117pp.

Haltiner, G.J., Williams, R.T., 1980. Numerical Prediction and Dynamic Meteorology. Wiley.

Harrison, R.M., Van Grieken, R.E. (editors), 1995. Atmospheric Particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, vol 5. John Wiley and Sons.

Instituto español del cemento y sus aplicaciones. http://www.ieca.es/nquienes.php

Instituto Nacional de Estadística http://www.ine.es

Inventari d'emissions i fonts contaminants de Catalunya EPER CAT. Resum de la declaració d'emissions 2003. Direcció General de Qualitat Ambiental. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient i Habitatge

Jacobson M.Z., 2002. Atmospheric Pollution. History, Science and Regulation. Cambridge University Press.

Jaenicke, R., 1993. Tropospheric aerosols, in Aerosol-Cloud-Climate Interactions, edited by P.V. Hobbs. Academic Press, San Diego, CA; pp. 1-31.

Juozaitis A., Trakumas, S., Girgzdiene, R., Girgzdys, A., Sopauskiene, D., Ulevicius, V., 1996. Investigations of gas-to-particle conversion in the atmosphere. Atmospheric Research, **41**, 183-201.

Kamm, S., Möhler, O., Naumann, K.H., Saathoff, H., Schurath, U., 1999. The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol. Atmospheric Environment, **33**, 4651-4661.

Knipping, E.M., Dabdub D., 2003. Impact of Chlorine Emissions from Sea-Salt Aerosol on Coastal Urban Ozone. Environmental Science Technology, **37**, 275-284.

Krishnamurti, T.N., Bounova, L., 1996. An Introduction to Numerical Weather Prediction Techniques. CRC Press.

Lurmann, F.W., Wexler, A.S., Pandis, N., Musarra, S., Kumar, N., Seinfeld, J.H., 1997. Modelling urban and regional aerosols-II. Application to California's South Coast air basin. Atmospheric Environment, **31**, 2695-2715,.

Marticorena, B., Bergametti, G., 1995. Modeling the atmospheric dust cycle: 1.Design of a soil-derived dust emission scheme. Journal of Geophysical Research, **100**, 16415-16430.

Marticorena, B., Bergametti, G., 1997. Factors controlling threshold friction velocity in semiarid and arid areas of the United States. Journal of Geophysical Research, **102**, 23277-23287.

Michel, A.E., Usher, C.R., Grassian, V.H., 2003. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts. Atmospheric Environment, **37**, 3201-3211

Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 1073/2002, BOE, núm.260

Modeling Particulate Emissions in Europe. A Module to Estimate Emissions of Fine Particulate Matter. <u>http://www.iiasa.ac.at/rains</u>

Ortega, S., Grasa, J., Soler, M.R., 2005. Ampliació de coneixements del comportament de la formació d'ozó troposfèric a Catalunya atesos els nivells assolits basicament durant el periode primavera-estiu. Part II: Desenvolupament d'un model de qualitat d el'aire Eulerià tricdimensional per l'àrea de Catalunya amb resolució de 9km. Informe tècnic.

Ortega, S., Alarcón, M., Soler, M.R., Pino, D., Grasa, J., 2006. Cálculo de emisiones relevantes en la modelización fotoquímica mesoscalar. Medioambiente en Iberoamérica: visión desde la Física y la Química en los albores del siglo XXI, **1**, 171-178

Ortega, S., Soler, M.R., Beneito, J., Pino, D., 2004. Evaluation of two ozone air quality modelling systems. Atmospheric Chemistry and Physics, 4, 1389-1398.

Outline of Discussion: Soil fugitive dust and soil ammonia emissions, update by Lorang, P. and Pace, T. <u>http://www.vistas-sesarm.org</u>

Park, S. In, H., 2003. Parametrization of dust emission fot the simulation of the yellow sand (Asian dust) event observed in March 2002 in Korea. Journal of Geophysical Research, **108**, 4618-4639.

Parra, R., 2004. Development of the EMICAT 2000 model for the estimation of air pollutants emissions in Catalonia and its use in photochemical models. Ph.D. Dissertation (in Spanish) Polytechnic University of Catalonia (Spain).

Pérez, C., Sicard, M., Jorba, O., Comerón, A., Baldasano, J.M., 2004. Summertime recirculations of air pollutants over the north-esatern Iberian coast observed from ystematic EARLINET lidar measurements in Barcelona. Atmospheric Environment, **38**, 3983-4000.

Poeschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. Atmospheric chemistry. DOI: 10.1002/anie.200501122.

Pope, C.A., 2000. Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards. Aerosol Science Technology, **32**, 4-14.

PSU/NCAR Mesoscale Modeling System Tutorial Class Notes and Users Guides (MM5 Modeling System Version 3). Dudhia, J. Gill, D., Manning, K., Wang, W., Bruyere, C. <u>http://www.mmm.ucar.edu</u>

Querol,X., Alastuey,A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitana area, Catalonia, Spain. Atmospheric Environment, **35**, 6407-6419.

Recommendations fort he Update of PM2.5 split factors. Pacific Environmental Services. <u>http://www.epa.gov/ttn/chief/emch/speciation</u>

Rossenfeld, D., 2006. Aerosols, Clouds, and Climate. Science, 312, 1323-1324

Rossenfeld, D., Laha, R., Khain, A., Pinsky, M., 2002. The Role of Sea Spray in Cleansing Air Pollution over Ocean via Cloud Processes. Science, **297**, 1667-1670.

Seinfeld, J.H., 1986 Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Wiley, New York.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998 Atmospheric Chemistry and Physics. From of Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons.

Soler, M.R., Bravo, M., Ortega, S., 2007. The use of meteorological and dispersion models in stratified boundary layers. Develop. Environ. Sci., 6, 199-208.

Smith, M.H., Harrison, N.M. 1998. The Sea Spray Generation Function. Journal Aerosol Science, **29**, supplement 1, S189-S190.

Tang, I.N., Tridico, A.C., Fung, K.H., 1997. Thermodynamic and optical properties of sea salt aerosols. Journal of Geophysical Research, **102**, 23269-23275.

Thiébaux, H.J., Pedder, M.A., 1987. Spatial Objective Analysis: with applications in atmospheric science. Academic Press.

The PM2.5 NAAQS and Particulate Matter Composition. Jansen, J., Edgerton, E., Kandasamy, K. <u>http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/PM2.5</u>

USEPA, 2006. New features of the 2005 release. http://www.cmascenter.org/help/model_docs/cmaq/4.5.1/Science_Updates.pdf

U.S. Geological Survey. http://www.usgs.gov

Usher, C.R., Michel, A.E., Stec, D. Grassian, V.H., 2003. Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust. Atmospheric Environment, **37**, 5337-5347.

Viana, M. 2003. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores norte y este de la Península Ibérica y Canarias. Tesi Doctoral. Edicions de la Universitat de Barcelona.

Viana, M., Pérez, C., Querol, x., Alastuey, A., Nickovic, S., Baldasano, J.M., 2005. Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain). Atmospheric Environment, **39**, 5343-5361.

Von Storh, H., Zwiers, F.W., 1999. Statistical Analysis in Climate Research. Cambride University Press.

Zhang, K.M., Knipping, E.M., Wexler, A.S., Bhave, P.V., Tonnesen, G.S., 2005. Size distribution of sea-salt emissions as a function of relative humidity. Atmospheric Environment, **39**, 3373-3379.

ANNEX 1: Estacions de mesura d'aerosols de la XVPCA.

A continuació presentem el llistat de totes les estacions que mesuren concentració de partícules de la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica del Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya del període 2006; la Zona de Qualitat de l'Aire ZQA a la que pertanyen i la seva caracterització segons si són estacions situades en un àrea urbana de trànsit (UT), urbana de fons (UF), suburbana de fons (SF), suburbana de trànsit (ST), urbana i industrial (UI), suburbana i industrial (SI), rural de fons (RF).

ZQA	Contaminant	Estació	Caracterització
01	PM2.5	Barcelona (C/Lluís Solé i Sabarís)	UF
08	PM2.5	Montseny (La Castanya)	RF
09	PM2.5	Cap de Creus	RF
14	PM2.5	Els Torms	RF
01	PM10	Barcelona (C/Lluís Solé i Sabarís)	UF
01	PM10	Barcelona (Eixample)	UT
01	PM10	Barcelona (Gràcia-St.Gervasi)	UT
01	PM10	Barcelona (Plaça Universitat)	UT
01	PM10	Barcelona (Sants)	UT
01	PM10	Barcelona (Zona Universitària)	UF
01	PM10	El Prat de llobregat (pl. De l'església)	UI
01	PM10	Esplugues de Llobregat (escola Isidre Martí)	SF
01	PM10	L'Hospitalet de Llobregat (Av. Torrent Gornal)	UT
01	PM10	Molins de Rei (Ajuntament)	UT
01	PM10	Sant Adrià de Besòs (C/Olímpic)	ST
01	PM10	Sant Feliu de Llobregat (C/Eugeni d'Ors)	UT
01	PM10	Sant Vicenç dels Horts (escola Virgen del Rocío)	SI
01	PM10	Santa Coloma de Gramanet (Ajuntament)	UT
02	PM10	Barberà del Vallès (Ajuntament)	UT
02	PM10	Castellar del Vallès (Ajuntament)	SF
02	PM10	Castellbisbal (Mirador del Llobregat)	SI
02	PM10	Castellbisbal (escola)	UF
02	PM10	Granollers (c/Joan vinyoli –c/J.V. foix)	SI
02	PM10	Martorell (c/Canyameres – c/St. Antoni Ma. Claret)	SI
02	PM10	Mollet del Vallès (Pista Municipal d'Atletisme)	ST
02	PM10	Montcada i Reixac (Ajuntament)	SI
02	PM10	Montornès del Vallès (escola Marinada)	SI
02	PM10	Montornès del Vallès (pl. del Poble)	SI
02	PM10	Pallejà (Mercat Municipal)	ST
02	PM10	Rubí (Ajuntament)	UT
02	PM10	Rubí (ca n'Oriol)	SF
02	PM10	Rubí (Escardívol)	UF
02	PM10	Sabadell (Gran Via – Crta. de Prats)	UT
02	PM10	Sabadell (IES Escola Industrial)	UF
02	PM10	Sant Andreu de la Barca (escola Josep Pla)	SI
02	PM10	Sant Cugat del Vallès (Parc de St. Francesc)	UF
02	PM10	Sentmenat (Ajuntament)	SF
02	PM10	Terrassa (mina pública d'aigües)	UI
02	PM10	Terrassa (Rambla Pare Alegre)	UT
02	PM10	Caldes de Montbui (Ajuntament)	UF
03	PM10	L'Arboc (escola St. Julià)	RI

Taula A.1. Estacions que mesuren partícules gestionades pel Departament de Medi Ambient i Habitatge.

03	PM10	Vilanova i la Geltrú (Ajuntament)	UF
03	PM10	Vilanova i la Geltrú (Centre cívic Barri del Tacó)	SI
04	PM10	Constantí (c/Gaudí)	SI
04	PM10	Reus (Mas Tallapedra – c/dels Òssos)	ST
04	PM10	Tarragona (Bonavista)	SI
04	PM10	Tarragona (DARP)	UF
04	PM10	Tarragona (Port)	SI
04	PM10	Tarragona (Universitat Laboral)	SI
04	PM10	Vila-seca (estació RENFE)	SI
05	PM10	El Pont de Vilomara i Rocafort (escola)	RI
05	PM10	Igualada (pl. Masuca)	SI
05	PM10	Manresa (Ajuntament)	UT
05	PM10	Manresa (La Font)	UT
05	PM10	Súria (escola Sant Josep de Calassanç)	ST
05	PM10	Vilanova del Camí (casal de la Gent Gran)	RF
06	PM10	Manlleu (IES Antoni Pous i Argila)	SF
06	PM10	Tona (escola Era de Dalt)	SI
06	PM10	Vic (Centre Cívic Santa Anna)	UF
07	PM10	Mataró (c/Pablo Iglesias ,63)	SF
07	PM10	Mataró (Cros)	SI
07	PM10	Mataró (Laboratori d'Aigües)	SI
07	PM10	Tiana (Ajuntament)	SF
08	PM10	Cassà de la Selva (Ajuntament)	ST
08	PM10	Girona (Parc de la Devesa)	ST
08	PM10	Montseny (La Castanya)	RF
08	PM10	Sant Celoni (c/Damm)	SI
08	PM10	Santa Maria de Palautordera (c/Martí Boada, s/n)	RF
09	PM10	Cap de creus	RF
09	PM10	La Bisbal d'Empordà (Ajuntament)	SF
10	PM10	Berga (IES Guillem de Berguedà)	SF
11	PM10	Bellver de Cerdanya (escola)	RF
14	PM10	Els Torms	RF
14	PM10	Lleida (c/Bisbe Irurita – c/Pius XII)	UT
15	PM10	La Sénia (Repetidor)	RF
15	PM10	Tortosa (Universitat Internacional de Catalunya)	SF

ANNEX 2: Factors de desdoblament.

A continuació presentem els diferents factors de desdoblament considerats per a realitzar la especiació de les partícules tal i com les necessita el model fotoquímic CMAQ, provinents de la *Environmental Protection Agency*, EPA, mantenint la nomenclatura anglesa del treball original.

Recommendations for the Update of PM2.5 split factors. Pacific Environmental Services.

http://www.epa.gov/ttn/chief/emch/speciation/

Profile	Profile Name	SPEC	POA	PEC	PSO4	PNO3	PMFINE
22001	Coal Combustion	PM2.5	0,0107	0,0183	0,1190	0,0000	0,8520
22002	Residual Oil Combustion	PM2.5	0,1075	0,0869	0,5504	0,0005	0,2547
22003	Distillate Oil Combustion	PM2.5	0,0384	0,0770	0,3217	0,0024	0,5605
22004	Natural Gas Combustion	PM2.5	0,6000	0,0000	0,2000	0,0055	0,1945
22005	Petroleum Heaters	PM2.5	0,0840	0,0000	0,4700	0,0055	0,4405
22006	Residential Heating	PM2.5	0,8642	0,0000	0,1069	0,0289	0,0000
22007	Liquid Waste Combustion	PM2.5	0,0540	0,1050	0,0680	0,0000	0,7730
22008	Wood Waste Boiler	PM2.5	0,1177	0,2019	0,0282	0,0009	0,6513
22009	Solid Waste Combustion	PM2.5	0,0068	0,0350	0,0680	0,0000	0,8902
22010	Jet Fuel Combustion	PM2.5	0,2921	0,6587	0,0460	0,0032	0,0000
22011	Organic Chemical Manufacture	PM2.5	0,3720	0,0200	0,0401	0,0055	0,5624
22012	Carbon Black Manufacture	PM2.5	0,9960	0,0000	0,0000	0,0000	0,0040
22013	Inorganic Chemical Manufacture	PM2.5	0,0000	0,0000	0,0313	0,0035	0,9652
22014	Phosphate Manuf	PM2.5	0,1126	0,0164	0,0564	0,0089	0,8057
22015	Chem Manuf - Avg	PM2.5	0,1102	0,0183	0,0313	0,0035	0,8367
22016	Charcoal Manufacture	PM2.5	0,0216	0,0520	0,0650	0,0030	0,8584
22017	Paint Manuf	PM2.5	0,4800	0,1000	0,0200	0,0005	0,3995
22018	Charcoal Broiling	PM2.5	0,9728	0,0123	0,0021	0,0002	0,0126
22019	Food & Ag - Handling	PM2.5	0,3600	0,0000	0,0055	0,0000	0,6345
22020	Fodd & Ag -Drying	PM2.5	0,1440	0,0000	0,0005	0,0005	0,8550
22021	Sintering Furnace	PM2.5	0,1310	0,0000	0,1991	0,0000	0,6699
22022	Open Hearth Furnace	PM2.5	0,2400	0,0000	0,3989	0,0055	0,3556
22023	Basic Oxygen Furnace	PM2.5	0,2400	0,0000	0,4000	0,0055	0,3545
22024	Electric Arc Furnace	PM2.5	0,2400	0,0000	0,0250	0,0055	0,7295
22025	Ferromanganese Furnace	PM2.5	0,1080	0,0150	0,0420	0,0570	0,7780
22026	Aluminum Production	PM2.5	0,0468	0,0230	0,0440	0,0041	0,8821
22027	Copper Production	PM2.5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
22028	Lead Production	PM2.5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
22029	Heat Treating	PM2.5	0,0766	0,0100	0,2809	0,0055	0,6270
22030	Secondary Aluminum	PM2.5	0,1560	0,0000	0,1600	0,0055	0,6785
22031	Secondary Copper	PM2.5	0,0120	0,0010	0,0005	0,0000	0,9865
22032	Secondary Lead	PM2.5	0,0000	0,0000	0,0753	0,0000	0,9247
22033	Fiberglass Manufacture	PM2.5	0,3360	0,0200	0,0055	0,0055	0,6330
22034	Brick Grinding & Screening	PM2.5	0,0000	0,0000	0,0055	0,0005	0,9940
22035	Asphaltic Concrete Manuf	PM2.5	0,1534	0,0000	0,0055	0,0000	0,8411
22036	Asphalt Roofing	PM2.5	0,2760	0,0100	0,2290	0,0000	0,4850
22037	Glass Manufacture	PM2.5	0,0085	0,0006	0,4890	0,0002	0,5017

Taula A.2. Especiació de les partícules inferiors a 2.5 µm segons el sector d'emissió del que procedeix.

22038	Sand & Gravel	PM2.5	0.0000	0.0000	0.0055	0.0000	0.9945
22039	Clav/Fly Ash Sintering	PM2.5	0.1722	0.0744	0.0960	0.0109	0.6465
22040	Mineral Products - Avg.	PM2.5	0.0631	0.0147	0.1406	0.0027	0.7789
22041	Catalytic Cracking	PM2.5	0.0331	0.0092	0.4643	0.0000	0.4934
22042	Organic Liquid	PM2 5	1 0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
22043	Petroleum Ind -Avg	PM2.5	0.0420	0,0000	0 2350	0.0028	0 7202
22044	Kraft Recovery Furnace	PM2.5	0.0628	0.0153	0.5485	0.0035	0 3699
22045	Puln & Paper - Avg	PM2.5	0.3569	0.0263	0 2040	0.0037	0 4091
22046	Wood Products - Drving	PM2.5	0 7900	0.0439	0.0365	0.0125	0 1171
22047	Wood Products - Sanding	PM2 5	0.4200	0.0600	0,0000	0.0000	0.5200
22017	Wood Products - Sawing	PM2 5	0.4680	0.0300	0.0055	0.0055	0.4910
22010	Sandhlasting	PM2 5	0,0006	0,0000	0.0055	0.0005	0.9934
22019	Cement Production	PM2 5	0.0480	0.0343	0.3514	0.0055	0 5608
22050	Gynsum Manufacture	PM2.5	0.0258	0.0100	0.5174	0.0005	0,3000
22051	Ammonium Nitrate production	PM2.5	0,0250	0,0100	0,0000	0,7750	0,1105
22052	Ammonium Sulfate Production	PM2.5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0.2230
22055	Ind Manuf Ava	PM2.5	0,0000	0,0000	0,7270	0,0000	0,2730
22054	aasolina yahialas	DM2.5	0,0005	0.1658	0,0220	0,0030	0,3012
22055	diasel vahieles	DM2.5	0,0774	0,1038	0,0229	0.0033	0,1207
22030	uiesei venicies	DM2.5	0,2352	0,0410	0,0490	0,0033	0,0713
22037	non-catalysi gasoline	PM2.5	0,7800	0,0801	0,0043	0,0003	0,1251
22038	Fuvea Road Dust	PM2.5	0,1708	0,0112	0,0070	0,0022	0,0020
22039	Soli Dusi	PM2.3	0,0343	0,0057	0,0004	0,0011	0,9405
22000	Agricultural Burning	PIMI2.3	0,0389	0,0730	0,0134	0,0003	0,2044
22061	Residential wood Combustion	PM2.5	0,5656	0,1077	0,0037	0,0022	0,3208
22062	Sea Salt	PM2.5	0,0000	0,0000	0,1000	0,0000	0,9000
22063		PM2.5	0,9600	0,0250	0,0006	0,0007	0,0137
22064	Tire Dust	PM2.5	0,6996	0,2870	0,0025	0,0015	0,0094
22065	Brake Lining Dust	PM2.5	0,2022	0,0381	0,0334	0,0016	0,7247
22070	Wildfires	PM2.5	0,6360	0,0900	0,0000	0,0000	0,2740
22101	when SULF provided as separate pollutant)	PM2.5	0,0121	0,0208	0,0000	0,0000	0,9671
22102	<i>Residual Oil Combustion -</i> <i>w/SULF=0 (use when SULF</i> <i>provided as separate pollutant)</i>	PM2.5	0,2391	0,1933	0,0000	0,0011	0,5665
22103	Distillate Oil Combustion - w/SULF=0 (use when SULF provided as separate pollutant)	PM2.5	0,0566	0,1135	0,0000	0,0035	0,8264
35500	LDGV 1996 on-road, exhaust only	PM2.5	0,7059	0,2399	0,0355	0,0013	0,0174
35501	LDGV 1996 on-road	PM2.5	0,5682	0,1901	0,0324	0,0014	0,2079
35531	LDGV 2030&2020 on-road, base&ctl, w/brake&tire	PM2.5	0,4336	0,1413	0,0169	0,0011	0,4027
35600	HDDV 1996 on-road	PM2.5	0,2271	0,7500	0,0041	0,0017	0,0171
35601	LDDV 1996 on-road	PM2.5	0,3637	0,6130	0,0044	0,0006	0,0183
35602	non-road diesel 49-State 1996	PM2.5	0,2244	0,7411	0,0329	0,0016	0,0000
35603	non-road diesel Calif 1996	PM2.5	0,2271	0,7500	0,0015	0,0017	0,0197
35621	LDDV 2020 on-road, base	PM2.5	0,3383	0,5261	0,0304	0,0007	0,1045
35625	HDDV 2020 on-road, composite ctl (fuel&engines)	PM2.5	0,2483	0,5641	0,0311	0,0021	0,1544
35626	LDDV 2020 on-road, control	PM2.5	0,2218	0,6369	0,0355	0,0023	0,1035
35630	HDDV 2030&2020 on-road, base	PM2.5	0,2322	0,7131	0,015	0,0016	0,0322
35631	LDDV 2030 on-road, base	PM2.5	0,2813	0,3524	0,077	0,002	0,2873
35635	HDDV 2030 on-road, composite ctl	PM2.5	0,1792	0,1751	0,0576	0,002	0,5186

	(fuel&engines)						
35636	LDDV 2030 on-road, control	PM2.5	0,1289	0,1627	0,0647	0,0021	0,5695
35700	non-road gasoline 1996	PM2.5	0,7860	0,0801	0,0045	0,0063	0,1231
35730	non-road gasoline 2030&2020, base&ctl	PM2.5	0,7860	0,0801	0,0005	0,0063	0,1265
99999	Overall Average/Default	PM2.5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
NAGBN	Agricultural Burning	PM2.5	0,6700	0,0400	0,0100	0,0030	0,2770
NCOAL	Coal Combustion	PM2.5	0,2000	0,0100	0,1600	0,0050	0,6250
NPAVE	Paved Road Dust	PM2.5	0,1200	0,0112	0,0070	0,0004	0,8614
NWFIR	Wildfires	PM2.5	0,7700	0,1600	0,0200	0,0020	0,0480
NWWAS	Wood Waste Boiler	PM2.5	0,3900	0,1400	0,0800	0,0000	0,3900

ANNEX 3: Càlcul de distàncies per l'aplicació del mètode d'anàlisi objectiu per a emissions de trànsit urbà.

Per calcular les distàncies hem utilitzat un mètode recomanat por la *U.S. Coast and Geodetic Survey* (Mètode de Puissant), que a continuació detallem en la seva aplicació, però que no entrarem en els detalls del mètode ni en les condicions que millor les calcula i la seva resolució, ja que no és la finalitat del present treball.

Estem interessats en trobar la distància entre dos punts geogràfics S_{AB}, ja sigui entre un punt de la malla i un punt d'observació, o entre dos punts d'observació.

$$S_{AB} = \sqrt{x^2 + y^2} \tag{A.1}$$

Aquesta distància, obtinguda per triangulació vindrà donada per x i y.

$$x = \frac{\Delta \lambda \cos \phi_B}{A} \tag{A.2}$$

$$y = \frac{1}{B'} (\Delta \phi + C' x^2 + D' (\Delta \phi)^2 + E' (\Delta \phi) x^2)$$
 (A.3)

On ϕ i λ són la latitud i la longitud respectivament. A continuació, explicitem els valors de la resta de paràmetres utilitzats pel càlcul de la distància.

$$\Delta \lambda = \lambda_B - \lambda_A \tag{A.4}$$

$$\Delta \phi = \phi_B - \phi_A \tag{A.5}$$

$$A' = \frac{\sqrt{1 - e^2 \sin^2 \phi_B}}{a} \tag{A.6}$$

$$B' = \frac{(1 - e^2 \sin^2 \phi)^{\frac{3}{2}}}{a(1 - e^2)}$$
(A.7)

$$C' = \frac{\tan\phi}{2} A'B' \tag{A.8}$$

$$D' = \frac{3e^2 \sin\phi \,\cos\phi}{2(1 - e^2 \sin^2\phi)} \tag{A.9}$$

$$E' = \frac{(1+3\tan^2\phi)\cdot(1-e^2\sin^2\phi)}{6a^2}$$
(A.10)

On A' es calcula en ϕ_B i B',C',D',E' són constants calculades en ϕ_A . e és la excentricitat de la Terra i a el seu radi equatorial segons l'el·lipsoide de referència ED50 (segona aproximació de la forma de la Terra, el·lipsoide de revolució considerant que el equador és una circumferència).

$$a = 6378.18km$$
(A.11)
$$e = 0.018192214$$