



Modelització i simulació fotoquímica mesoscalar del transport del material particulat i gasos a l'atmosfera

Raúl Arasa Agudo

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Modelització i simulació fotoquímica mesoscalar del transport del material particulat i gasos a l'atmosfera

**Memòria realitzada per Raúl Arasa Agudo per optar al grau
de Doctor en Ciències Físiques.**

Programa de Doctorat: Meteorologia (2007-2011)

Barcelona, Juny de 2011

Doctorand:

Raúl Arasa Agudo

Directora:

Dra. Maria Rosa Soler Duffour

**Departament d'Astronomia i Meteorologia
Universitat de Barcelona**



2. Qualitat de l'aire i modelització atmosfèrica

En aquest capítol es pretén contextualitzar el marc en el que aquesta tesi s'ha desenvolupat. Per aquest motiu es presenten els principals trets de la contaminació atmosfèrica, especialment les característiques principals a l'àrea de Catalunya, i dels contaminants atmosfèrics que s'han considerat en la implementació, execució i posterior validació del sistema de modelització AQM.cat. Conjuntament es presenta la legislació vigent referent a aquests contaminants i el paper que reserva a la modelització de la qualitat de l'aire. Finalment es presentarà breument l'estat de l'art de la modelització atmosfèrica.

2.1. La contaminació atmosfèrica

S'entén per contaminació atmosfèrica a la presència d'elements que provoquen alteracions en l'estat de l'atmosfera i que poden tenir efectes nocius sobre la salut dels éssers vius o el medi ambient. Aquests elements sovint són substàncies químiques que poden presentar-se en diferent estat físic, ja sigui en forma de gasos contaminants o en forma d'aerosols si són substàncies en fase líquida o sòlida. Aquestes substàncies alteren i modifiquen la composició química natural de l'atmosfera i romanen un cert temps en ella (temps de residència).

Entre els contaminants atmosfèrics podem diferenciar els contaminants primaris, com aquells emesos directament a l'atmosfera des de la font d'origen, i els secundaris, com aquells que es formen a l'atmosfera a partir de processos químics que es desenvolupen en ella amb la participació com a precursors de contaminants primaris. Podem diferenciar entre infinitat de substàncies químiques presents a l'atmosfera actuant com a contaminants: els compostos de sofre, els òxids de nitrogen, compostos de carboni, l'ozó troposfèric, el material particulat, etc.

Les fonts contaminants es poden dividir entre aquelles d'origen natural i les d'origen antropogènic. Entre les fonts naturals cal destacar la injecció de gasos i/o material particulat a l'atmosfera procedent de la erosió dels sòls, els incendis forestals, les erupcions volcàniques, la vegetació o la superfície marina. Pel que respecta a les fonts antropogèniques existeixen múltiples relacionades amb diferents activitats humanes com poden ser els processos industrials, el trànsit o l'agricultura.

La connexió entre les emissions a l'atmosfera i els receptors últims, ja siguin ecosistemes naturals o els propis éssers humans, es produeix a través de processos atmosfèrics complexos i complicats, que involucren escales de moviment molt diferents (Soriano et al., 2005). Es poden considerar des d'efectes molt locals fins als problemes de transport trans-continental durant els quals es produeixen contínues transformacions físiques i químiques de les diferents espècies emeses i presents a l'atmosfera. Aquests processos es troben fortament condicionats per les característiques topogràfiques i meteorològiques de l'àrea d'estudi. Podem definir diferents escales meteorològiques que condicionen la concentració de gasos i aerosols contaminants a l'atmosfera. Per una banda la contaminació atmosfèrica a microescala, com aquella que es produeix al interior dels habitatges, dels edificis o en zones properes a fonts de pol·lució local com ara centrals energètiques, abocadors etc (entre 1m i 10³m de influència). A nivell de mesoscala, en la que els efectes de la contaminació es donen a nivell regional incloent el

transport de contaminants entre diferents zones del territori separades fins a milers de quilòmetres de distància. I per últim, parlem de contaminació a nivell sinòptic quan els efectes d'aquesta tenen una repercussió a nivell hemisfèric o global.

La meteorologia té un paper fonamental sobre la contaminació atmosfèrica, ja que les condicions meteorològiques influeixen directament la concentració de contaminants a l'atmosfera i determinen la capacitat atmosfèrica de dispersió. De manera que com major sigui la velocitat de dispersió dels contaminants més petita serà la seva concentració. Són factors claus per a la determinació de la concentració dels contaminants: la estratificació atmosfèrica per a la dispersió vertical dels contaminants; i l'efecte del vent i de la turbulència sobre la distribució longitudinal d'aquests (Jacobson et al., 2002). A la figura 2.1 es presenta un diagrama esquemàtic dels diferents processos de mescla als que es poden veure sotmesos els contaminants a l'atmosfera.

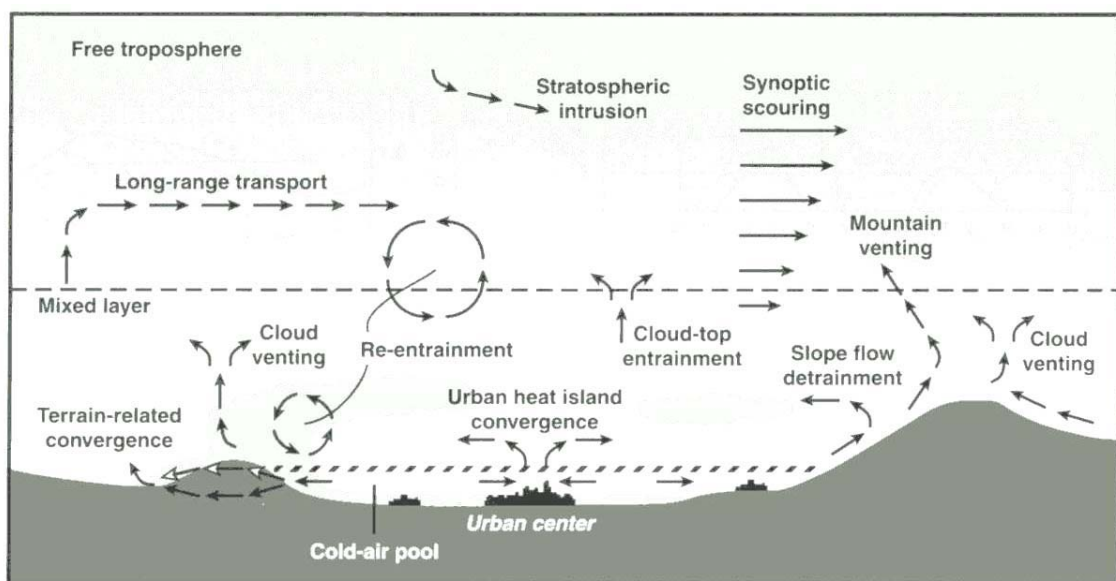


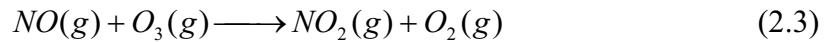
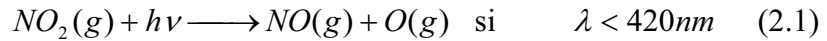
Figura 2.1. Diagrama esquemàtic dels processos verticals de mescla dels contaminants (Finlayson-Pitts i Pitts, 2000).

En els apartats següents es presentaran breument els contaminants atmosfèrics dels que s'avaluaran els pronòstics de AQM.cat: l'ozó troposfèric, el diòxid de nitrogen i el material particulat; i es donaran a conèixer les característiques principals de cadascun d'ells.

2.1.1. Ozó troposfèric

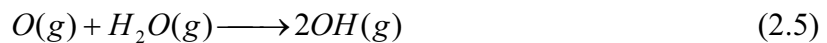
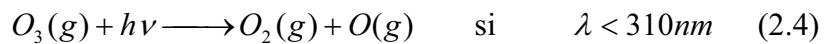
L'ozó és una molècula formada per tres àtoms d'oxigen, incolor, d'olor agradable i que es troba de forma natural a l'atmosfera en estat gasós. En la seva major quantitat es troba localitzat a la estratosfera, on actua com a filtre de la radiació ultraviolada solar formant l'anomenada capa d'ozó. Aproximadament hi ha un 10% restant de l'ozó del planeta situat a la troposfera i que anomenarem l'ozó troposfèric. Quan les concentracions d'aquest gas són superiors a les habituals a l'atmosfera, aquest gas esdevé un contaminant atmosfèric que resulta perjudicial pels humans, les plantes i els materials. L'ozó es considera un contaminant secundari, ja que es forma a l'atmosfera a partir dels seus precursors, els òxids de nitrogen (NO_x) i els compostos orgànics volàtils (VOCs) en presència d'una intensa radiació solar.

La concentració de fons d'ozó troposfèric ve determinada per un conjunt de tres reaccions (2.1, 2.2, 2.3) que requereixen de la presència d'òxids de nitrogen i de radiació solar. Aquesta concentració d'ozó s'anomena l'estat fotoestacionari d'aquest.

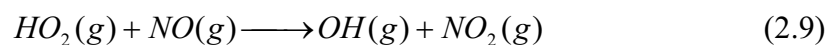
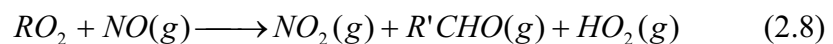
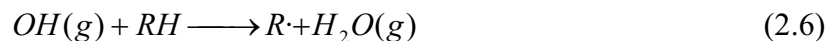


En la formació d'ozó es requereix de la fotodissociació del diòxid de nitrogen en monòxid de nitrogen (NO) i oxigen atòmic, el qual en combinació amb oxigen molecular i en presència d'una molècula M que actuï com a catalitzador (vapor d'aigua habitualment) dóna lloc a l'ozó. Aquesta molècula d'ozó però, en combinació amb el monòxid de nitrogen procedent de la fotodissociació del NO₂ torna a formar NO₂ i oxigen molecular, formant un cicle tancat. Es podria dir que en aquest escenari el NO₂ contribueix a la formació d'ozó mentre que el NO el destrueix.

Lluny de l'estat fotoestacionari podem trobar grans concentracions d'ozó si l'ambient està contaminat. Per exemple, si l'òxid nítric (NO) reacciona amb d'altres gasos no participa en la destrucció d'ozó definida a 2.3. Aquest fet succeeix quan a l'atmosfera hi ha una important presència d'hidrocarburs i radicals OH. Aquests últims es formen a partir de la destrucció d'ozó en oxigen molecular i oxigen atòmic en presència de radiació ultraviolada (2.4). L'oxigen atòmic es troba en un estat excitat i reacciona ràpidament amb d'altres molècules com la molècula de vapor d'aigua donant lloc a la formació de dos radicals hidroxils OH (2.5).



D'altra banda els hidrocarburs són alliberats a l'atmosfera per les emissions antropogèniques degudes al trànsit o de la indústria, però també es formen a partir de les emissions naturals de la vegetació. Genèricament, la combinació d'hidrocarburs RH amb grups OH dóna lloc a la formació de radicals hidrocarbur R· (2.6). Aquests radicals R· que presenten una estructura complexa poden reaccionar amb molècules d'oxigen per formar RO₂ (2.7), que participaran en la formació de NO₂ combinant-se a la vegada amb NO (2.8) i contribuint a una nova formació de radicals OH (2.9). Existeixen també d'altres processos que donen lloc al trencament dels hidrocarburs RH en radicals R·, com són la fotòlisis o la combinació amb HO₂, O i NO₃.



D'aquesta manera es destrueix NO que participa en la eliminació d'ozó (2.3) i es produeix NO₂ que participa activament en la formació d'ozó, contribuint per tant aquest conjunt de reaccions a la formació d'ozó troposfèric..

Com s'intueix dels comentaris anteriors la química de l'ozó troposfèric és força complexa, en la que intervenen diferents espècies químiques i depenent de la radiació solar present (Jacobson, 2002). A la figura 2.2 es presenta esquemàticament les interrelacions entre l'ozó troposfèric, els grups HO_x, OH, els òxids de nitrogen NO_x i els hidrocarburs RH.

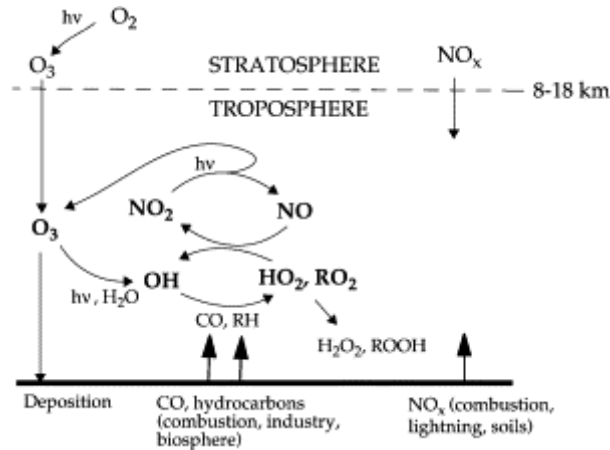


Figura 2.2. Esquema de la química de l'ozó troposfèric (Jacob, 2000).

De les expressions matemàtiques anteriors i com ja hem comentat anteriorment existeix una important relació entre els nivells d'ozó troposfèric i les concentracions dels seus precursors gasosos, NO_x i VOCs. A la figura 2.3 es mostren les isopletes de valors màxims d'ozó en funció de les concentracions de NO_x i VOCs. Les isopletes d'ozó tenen una importància fonamental per les polítiques de control de la formació d'ozó, ja que ens permeten distingir dues regions fonamentals i analitzar quin dels dos precursors poden ser més útils en controlar la formació de l'ozó. D'aquesta manera si el quocient VOCs/NO_x és baix, anomenat règim de sensibilitat dels VOCs, reduint VOCs i mantenint els NO_x constants, s'obté una disminució de la concentració de l'ozó. En canvi, reduint els NO_x mantenint constants els VOCs, s'obtingria un augment en la concentració d'ozó. Aquesta zona pot ser típica de les zones urbanes. En canvi, si el quocient VOCs/NO_x és alt, anomenat règim de sensibilitat dels NO_x, amb relativament valors baixos de NO_x i alts de VOCs, l'ozó augmenta o disminueix a l'augmentar o disminuir els NO_x i canvia poc si varien els VOCs. En aquest cas el control de NO_x és més efectiu. Aquesta zona pot ser típica de zones suburbanes, rurals i les situades a sotavent de les fonts. Existeixen diversos mètodes quantitius per assignar zones geogràfiques de sensibilitat respecte als NO_x o als VOCs (Lu i Chang, 1998; Sillman et al., 2003).

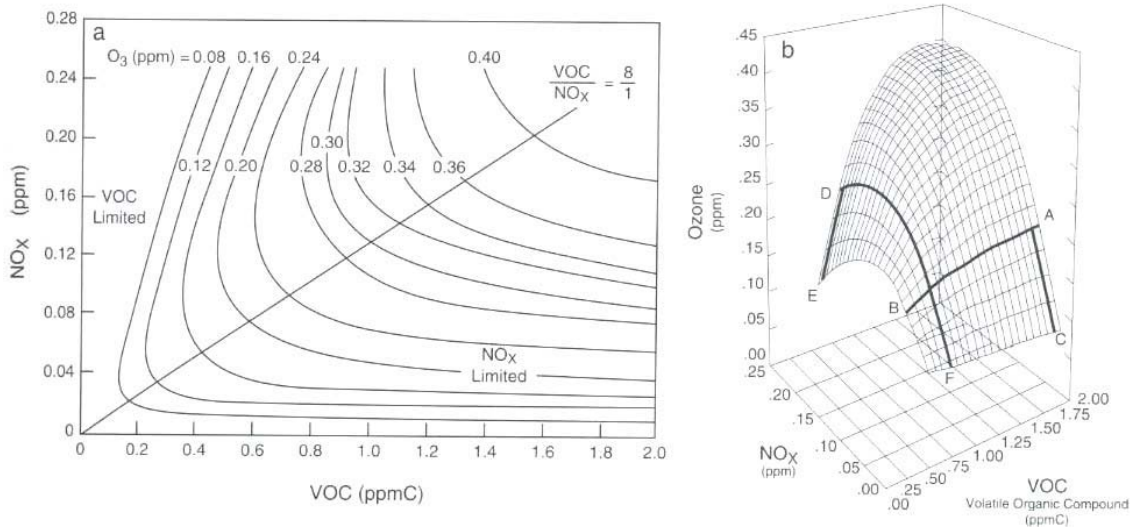


Figura 2.3. Representació bidimensional i tridimensional de les isopletes d'ozó generades per la combinació d'òxids de nitrogen NO_x i compostos orgànics volàtils (Finlayson-Pitts i Pitts, 2000). La regió VOCs (*VOC-limited* i D) correspon típicament a àrees urbanes i la regió NO_x (*NO_x-limited* i A) correspon a àrees rurals.

Pel que respecta als efectes de l'ozó sobre la salut dels éssers humans, aquests depenen de la concentració i la durada de la exposició. L'ozó pot causar diversos efectes des de tos, irritacions a la faringe, al coll o als ulls, fins a dificultats respiratòries o empitjorament de la funció pulmonar. S'ha de considerar que al voltant del 40% de l'ozó inspirat és absorbit ràpidament a la regió nasal però que el 60% restant penetra fins el sistema respiratori (Ortega, 2009a). Si considerem les concentracions més altes que ocasionalment es mesuren a Catalunya ($180\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ - $240\mu\text{g}\text{m}^{-3}$), els grups de risc, com ara els nens, la gent gran o persones que realitzin activitat física a l'aire lliure, poden patir diverses dolences associades a la disminució pulmonar, incrementant els casos d'asma (Gent, 2003). Des d'aquest punt de vista l'ozó troposfèric es pot considerar com un dels pitjors contaminants de la baixa troposfera.

D'altra banda l'ozó afecta a la vegetació, provocant una pèrdua de la pigmentació de les plantes i deformant les agulles i les fulles; alterant el seu metabolisme i causant una pèrdua de nutrients (Beneito, 2006), resultant ser tòxic per les plantes i provocant una reducció de les collites (Guderian et al., 1985; Hewitt et al., 1990).

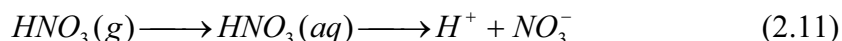
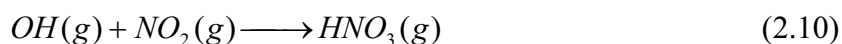
Per últim, en referència al clima, l'ozó troposfèric contribueix potencialment a un important forçament climàtic positiu, de manera que ajuda a l'escalfament global (Chalita et al., 1995), presentant una forta banda d'absorció d'energia a la longitud d'ona de $9.6\mu\text{m}$. L'augment de l'activitat industrial i la crema de combustibles fòssils han contribuït durant els últims anys a un augment dels nivells d'ozó troposfèric que actua com a gas d'efecte hivernacle retenint la radiació i incrementant l'escalfament del planeta.

2.1.2. Diòxid de nitrogen

El diòxid de nitrogen NO_2 correspon a la molècula formada per 2 àtoms d'oxigen i un de nitrogen, és un gas de color amarronat i una olor irritant. Es tracta d'un contaminant que pot ser emès directament a l'atmosfera i per tant primari, però també formar-se a l'atmosfera a partir d'altres espècies químiques.

Com hem vist en l'apartat anterior, participa activament en combinació amb el monòxid de nitrogen en el procés de formació de l'ozó troposfèric, en presència de llum ultraviolada. A més és la font principal d'aerosols de tipus nitrats, que componen una de les espècies més importants dins de les partícules de grandària inferior a $2.5\mu\text{m}$ (PM2.5). Majoritàriament la font de NO_2 a l'atmosfera correspon a la oxidació del monòxid de nitrogen o òxid nítric NO, sent les emissions de NO_2 d'entre el 5 i el 15% de les corresponents al NO. Les principals fonts emissores de NO_2 corresponen a emissions antropogèniques relacionades amb processos de combustió (generació d'electricitat, calefacció, motors de vehicles, etc.).

El NO_2 es combina amb radicals hidroxils OH a l'atmosfera (2.10) donant lloc a la formació d'àcid nítric que pot ser arrossegat per la pluja donant lloc al fenomen de la deposició o pluja àcida. Aquest àcid nítric es pot dissoldre sobre partícules d'aerosol suspeses a l'atmosfera per posteriorment dissociar-se en un protó H^+ i un ió nitrats NO_3^- (2.11). Alhora l'acció de l'àcid nítric disminueix el pH de les gotes d'aigua en suspensió i incrementa per tant l'acidesa de l'aigua, que al dipositar a la superfície contribueix a fenòmens com l'acidificació de llacs i rius, diversos efectes nocius sobre la vegetació i erosió de materials.



Un altre de les reaccions que involucren al NO_2 és la formació de productes tòxics anomenats PAN (nitrats de peroxoacètic) quan es combina amb radicals $\text{R}\cdot$ produïts a partir de compostos orgànics volàtils. Aquests, juntament amb el NO_2 i el O_3 són els principals oxidants de la boira fotoquímica, que com es coneix té importants efectes irritants i tòxics (Jacobson, 2002).

Sobre la salut de les persones el diòxid de nitrogen actua danyant els pulmons i incrementant les afeccions respiratòries via inflamacions. S'han realitzat estudis que indiquen que la exposició a nivells superiors a $150\mu\text{gm}^{-3}$ (nivell assolible en àrees urbanes amb important densitat de trànsit) incrementa malestars lleus com són el mal de gola o les boqueres i que provoquen absències a la feina i a la escola (Pilotto et al., 1997). Alhora a aquelles persones sensibles a elements al·lèrgens el NO_2 pot donar lloc a respostes asmàtiques per irritació de la gola (Jones et al., 1999).

El NO_2 també actua de forma nociva sobre les plantes, ja que sotmeses a baixes concentracions durant llarg temps d'exposició, provoquen l'aparició de taques negres o amarronades sobre les fulles.

2.1.3. Material particulat

Una de les motivacions inicials d'aquesta tesi era estudiar el material particulat¹ per poder posteriorment implementar les emissions d'aerosols en el model d'emissió i

¹ 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.

finalment considerar-ho com a contaminant atmosfèric a pronosticar, ja que els treballs previs dins del grup de treball estaven focalitzats en l'ozó troposfèric.

Per classificar el material particulat existeixen diverses maneres. Per una part les partícules es poden caracteritzar segons el seu mecanisme de formació en primàries o secundàries, ja siguin emeses directament a l'atmosfera o es formin en ella a partir de les emissions dels seus precursors gasosos respectivament. També es poden caracteritzar segons la seva composició química, altament variable a l'atmosfera i fortament depenent de la font emissora. Entre d'altres elements químics l'aerosol troposfèric conté sulfats, nitrats, amoni, sodi, clor, metalls, aigua, materials procedents del carboni o procedents de la superfície terrestre.

Tot i així, 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 agrupat en modes segons la seva grandària com:

- Partícules grans (*coarse particles*) D > 2.50 μm
- Partícules fines PM2.5 (*fine particles*) D < 2.50 μm
 - Rang d'acumulació 0.1 μm < D < 2.5 μm
 - Nuclis d'Aitken 0.01 μm < D < 0.1 μm
 - Mode nucleació (*ultrafine particles*) D < 0.01 μm

Per tal de caracteritzar-les s'utilitza 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'aire) amb la grandària. Aquestes distribucions es poden dividir en modes (i), i es poden ajustar mitjançant una funció logarítmic normal (2.12).

$$\frac{dN_i(r)}{d \log r} = \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_i} \exp \left[-\frac{(\log r - \log \bar{r})^2}{2(\log \sigma_i)^2} \right] \quad (2.12)$$

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

En general, la distribució de grandàries mostra que existeix una tendència important a haver-hi un nombre major de partícules petites que grans, i que les distribucions en número i massa no coincideixen (figura 2.4).

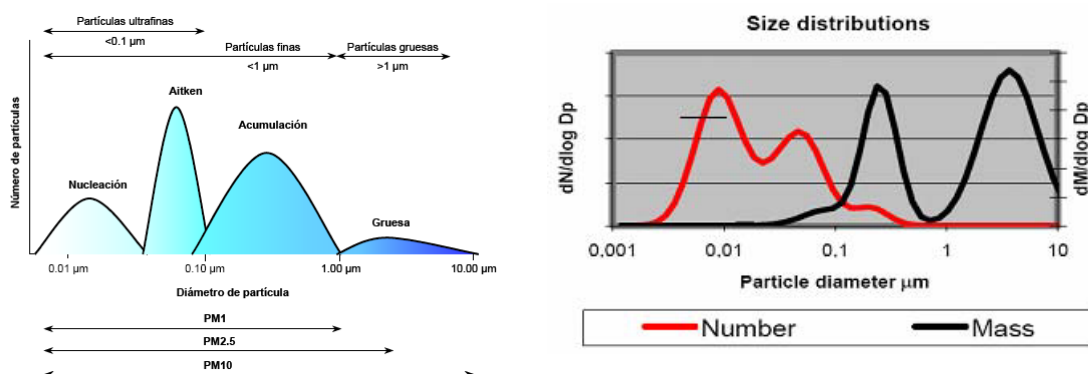


Figura 2.4. Distribució de grandària segons el número de partícules (Viana, 2003; esquerra). Distribució de grandària segons el número i la massa de les partícules (Ten Brink, 2006; dreta).

Una vegada les partícules són emeses a l'atmosfera estan sotmeses a diversos processos que modifiquen les seves propietats físiques i químiques. A partir de processos com la nucleació, l'aerosol particulat pot formar-se si no ha estat emès directament a l'atmosfera. Aquest fenomen consisteix en 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, donant lloc a la formació d'una partícula. Alhora la partícula ja existent pot variar la seva grandària modificant el rang de distribució al que pertany. Per exemple, per coagulació es poden formar partícules individuals per col·lisió de partícules més petites (coalescència). També per condensació o evaporació les partícules poden veure afectada la seva grandària. 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 les figures 2.5 i 2.6 es presenta un resum de les reaccions que pateixen les partícules i s'esquematitza el cicle dels aerosols a l'atmosfera respectivament.

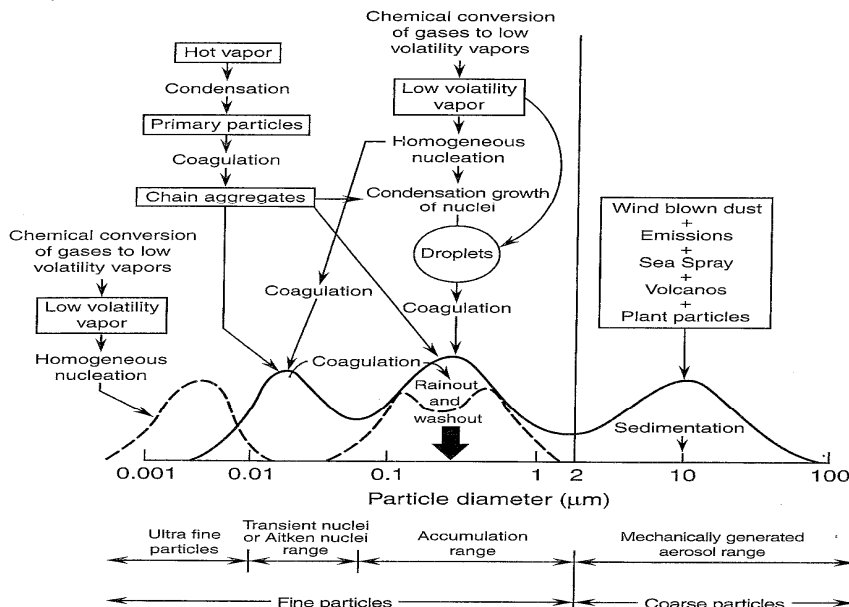


Figura 2.5. Esquema de la distribució de grandàries de l'aerosol atmosfèric i reaccions associades (Finlayson-Pitts i Pitts, 2000).

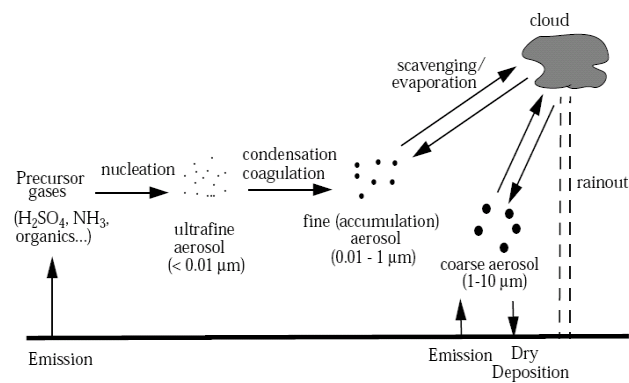


Figura 2.6. Esquema resum del cicle dels aerosols a l'atmosfera (Ten Brink, 2006).

Un dels paràmetres característics dels aerosols és el temps de residència. Aquest paràmetre depèn especialment de la grandària de les partícules i, per tant, de cada mode de la distribució, podent ser des de minuts fins a anys. D'aquesta manera les partícules

que cauen en el mode nucleació presenten 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 més grans el procés que determina el temps de residència és la deposició, incrementant el temps de vida en disminuir el seu diàmetre. En general, les partícules que cauen en el rang d'acumulació són les que presenten el major temps de residència a l'atmosfera. 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 i restar força temps a l'atmosfera. 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 atmosfèrics presenten menys influència.

Finalment, 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. D'aquesta manera l'aerosol atmosfèric presenta diversos efectes nocius sobre la salut dels éssers humans. El principal problema és que la majoria de partícules emeses d'origen antropogènic cauen en el rang del respirable, podent accedir a la regió extratoràcica les partícules amb grandària superior a $10\mu\text{m}$; a la regió traqueobronquial les partícules entre 2.5 i $10\mu\text{m}$; i fins a la regió alveolar les partícules fines. A més, la composició química del material particulat pot contenir una important varietat de substàncies perilloses per a la salut com poden ser el benzè, els hidrocarburs policíclics aromàtics (PAHs), metalls, components del sulfur, i especialment partícules de carbó elemental, compostos orgànics, sulfats i nitrats. En els últims anys s'han publicat estudis que confirmen una important correlació entre l'asma i d'altres malalties cròniques que obstrueixen les vies respiratòries amb l'exposició a nivells elevats de partícules. 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 durant 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).

Pel que fa al clima, l'efecte depèn de la composició química de les partícules presents a l'atmosfera. Si bé per una banda, la presència de partícules de carboni ajuda a l'absorció de radiació solar i per tant contribueix a un augment de temperatura, l'efecte de dispersió de la radiació solar de la majoria de partícules presents a l'atmosfera és el dominant, contribuint al refredament de l'aire prop de la superfície. Conjuntament a aquests efectes directes, la presència d'aerosol particulat a l'atmosfera provoca d'altres efectes indirectes sobre el clima del planeta. Per exemple participen en la formació de núvols i de nuclis de precipitació, ja que augmenten la quantitat de nuclis de condensació produint un major nombre de gotes petites de núvol i menys de grans. Alhora aquest fet augmenta la reflectivitat de la llum solar refredant la superfície durant el dia. A més, globalment 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 consegüentment el gradient de pressions i el règim de vents, i per tant, la meteorologia a gran escala (Jacobson, 2002).

2.2. Marc normatiu i legislació

Al igual que d'altres aspectes de la societat actual al nostre país, el marc normatiu de la contaminació atmosfèrica depèn de tres administracions diferents: la Unió Europea, l'Estat Espanyol i la Generalitat de Catalunya. A continuació es descriuran breument què especifiquen cadascuna d'aquestes administracions en la legislació vigent dins de les seves competències en referència a la contaminació atmosfèrica.

La Directiva 2008/50/CE del Parlament Europeu i el Consell del 21 de maig de 2008 relativa a la qualitat de l'aire ambient i a una atmosfera més neta a Europa, determina la política europea actual per tal de combatre les emissions de contaminants, i mesures de reducció eficaces d'aquestes, i així protegir la salut dels éssers humans i del medi ambient en general. En aquesta Directiva es defineixen i s'estableixen mesures per: definir objectius de qualitat de l'aire per prevenir, evitar o reduir els efectes nocius de la contaminació sobre les persones i el medi ambient; avaluar la qualitat de l'aire; i obtenir informació de la qualitat de l'aire i posar-la a disposició de la població. Entre d'altres determinacions s'assignen els valors límits que no s'han de superar més d'un cert nombre de vegades a l'any dins d'un marge de tolerància per als diferents contaminants atmosfèrics (taula 2.1).

Taula 2.1. Valors límits per a la protecció de la salut humana de NO₂ i PM10, i valor objectiu, llindar d'informació i d'alerta per l'ozó segons la Directiva Europea 2008/50/CE.

Contaminant	Regulació	Valor
Ozó	Valor objectiu a llarg termini per a la protecció de la salut humana ²	120µgm ⁻³
	Llindar d'informació	180µgm ⁻³
	Llindar d'alerta ³	240µgm ⁻³
NO ₂	Valor límit horari	200µgm ⁻³
	Valor anual	40µgm ⁻³
PM10	Valor límit diari	50µgm ⁻³
	Valor anual	40µgm ⁻³

Aquesta última Directiva Europea també dona molta importància a la modelització de la contaminació atmosfèrica i defineix una sèrie de situacions en les que els models poden ser aplicats per l'avaluació de la qualitat de l'aire enlloc de, o en combinació amb, mesures fixes. Així, en els articles 7.3, 10.3 i 14.2 es fa referència a la utilització dels models com a complement de les mesures fixes amb l'avantatge de que permeten reduir el nombre d'estacions. Fins i tot, en el marc de potenciar la utilització de models per avaluar i gestionar la qualitat de l'aire, defineix una incertesa de la modelització que els models han de complir per tal de poder utilitzar-los en el sentit que la Directiva contempla:

“La incertesa del model es defineix com la desviació màxima de les concentracions mesurades i calculades per al 90% dels punts de monitorització sobre el període considerat per al valor límit (valor objectiu en el cas de l'ozó) sense tenir en compte el número de vegades que es produeixen els successos. La incertesa del model s'ha d'interpretar i aplicar sobre la regió on es calcula el valor límit (valor objectiu en el

² Promig durant 8 hores consecutives segons una finestra mòbil diària.

³ La superació del llindar d'alerta s'ha de mesurar o estar previst durant 3 hores consecutives.

cas de l'ozó). Les mesures seleccionades per comparar amb els resultats del model han de ser representatives de la escala que presenta el model.”

En el capítol 6 es mostrarà i s'utilitzarà una interpretació matemàtica d'aquesta definició d'incertesa de la modelització i s'aplicarà sobre els resultats del sistema de modelització AQM.cat. A la taula 2.2 es recullen els valors d'incertesa de la modelització permesos per diferents contaminants atmosfèrics.

Taula 2.2. Incertesa de la modelització per a diferents contaminants atmosfèrics segons la Directiva Europea EC/2008/50. Es diferencia entre “--“ i “sense definir de moment”: en el primer cas no hi ha una definició i en el segon cas encara no s'ha realitzar aquesta definició però s'espera incorporar en les següents versions de la Directiva.

Incetesa de la Modelització	O₃	NO₂	PM10
Mitges horàries	50%	50%	--
Mitges 8-h	50%	50%	--
Mitges diàries	--	--	sense definir de moment
Mitges anuals	--	--	50%

En referència al marc estatal, el Reial Decret 1073/2002 de 18 d'octubre de 2002 relatiu als valors límit de diòxid de sofre, diòxid de nitrogen, òxids de nitrogen, partícules, plom, benzè i monòxid de carboni, i el Reial Decret 1796/2003 de 26 de desembre de 2003 relatiu a l'ozó en l'aire ambient, defineixen la estratègia estatal per reduir, avaluar i gestionar la contaminació atmosfèrica definint entre d'altres els valors objectius a llarg termini. S'ha de comentar que actualment des del *Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino* s'està treballant en el *Proyecto de Real Decreto Relativo a la Mejora de la Calidad del Aire* que en breu s'espera es publiqui amb l'objectiu d'actualitzar la anterior legislació a nivell estatal i adaptar-la a la Directiva Europea actual 2008/50/CE.

Pel que respecta a Catalunya, actualment resta en vigor el Decret 2206/2006 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 PM10. Aquest pla d'actuació declarat a les Zones de Qualitat de l'Aire 1 i 2 (figura 2.7) definides per l'antic Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya, es fonamenta en els articles 5 i 6 del Reial Decret 1072/2002 del 18 d'octubre de 2002 on s'estableix que: en aquelles zones i aglomeracions del territori on es superin o hi hagi risc de superació dels valors límits de qualitat de l'aire (taula 2.1) 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 10µm i pel diòxid de nitrogen són superiors als nivells admissibles que fixa la normativa vigent, amb un risc d'afectació a la salut humana i el medi ambient.



ZQA	Nom
1	Àrea de Barcelona
2	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

Figura 2.7. Zones de Qualitat de l'Aire (ZQA) a Catalunya.

2.3. Característiques de la concentració de gasos i aerosols a Catalunya

Per avaluar la qualitat de l'aire a Catalunya es disposa de nombrosos punts de mesurament dels nivells d'immissió formant la anomenada Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA) adscrita administrativament al Departament de Territori i Sostenibilitat⁴ de la Generalitat de Catalunya. En aquests punts de mesurament situats a diferents punts del territori s'ubiquen els equips de mostreig i anàlisi de contaminants. Conjuntament existeixen diversos centres d'anàlisi responsables de la validació de les dades obtingudes en els punts de mesurament i un centre receptor encarregat de coordinar les dades i gestionar-les.

Els punts de mesurament estan distribuïts per tot el territori en funció de diversos factors com ara la distribució de fonts emissores, les característiques meteorològiques o geogràfiques, la població, etc. Durant l'any 2010 formaven la XVPCA un conjunt de 193 punts de mesurament amb diferents sensors que mesuren diferents tipus de contaminants. Les mesures poden ser de tipus manual o automàtic. En les primeres, es necessita d'un mostreig previ mitjançant captadors i una anàlisi química posterior en un laboratori especialitzat, proporcionant valors diaris de concentració. En les estacions automàtiques l'anàlisi es realitza in situ i es transmet la informació de forma contínua, el que fa possible la identificació de valors puntualment intensos que els valors mitjos diaris poden emmascarar.

Pels seus efectes sobre la salut dels éssers vius l'ozó troposfèric és un dels gasos que es vigilen permanentment des de la XVPCA. Així, durant el període de maig a setembre, considerat com el període que més possibilitats hi ha que els nivells d'ozó superin el llindar d'informació i/o alerta degut a l'alta irradiància solar i temperatura, es porta a terme la campanya de vigilància dels nivells d'ozó troposfèric a Catalunya organitzada per la Generalitat de Catalunya. En aquesta campanya el doctorand ha participat

⁴ A partir de finals de l'any 2010 el Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya absorbeix les competències del Departament de Medi Ambient i Habitatge en matèria de contaminació atmosfèrica i qualitat de l'aire, degut a un canvi en el govern de la Generalitat de Catalunya.

anualment des de l'any 2006 (Soler et al., 2006; Olid et al., 2007a, 2008, 2010; Arasa et al., 2009a) fins l'actualitat. A la taula 2.3 es presenten el número de superacions del llindar d'informació de l'ozó troposfèric des de 1994 fins a l'actualitat.

Taula 2.3. Superacions del llindar d'informació d'ozó troposfèric mesurats des de 1994 fins a l'actualitat.

Any	Estacions de mesura	Hores de superació	Dies amb superació	Estacions amb superació
1994	40	238	54	22
1995	43	147	37	20
1996	45	327	49	29
1997	46	216	46	23
1998	46	230	43	28
1999	47	43	15	16
2000	47	61	25	12
2001	48	96	25	20
2002	36	41	13	9
2003	38	216	49	21
2004	42	43	16	10
2005	51	111	26	20
2006	49	112	28	21
2007	49	13	6	7
2008	51	15	9	8
2009	56	60	22	13
2010	56	125	28	17

Pel que respecta als nivells actuals de NO₂ i PM₁₀, com s'ha comentat anteriorment a Catalunya resta en vigor el Pla d'actuació per la protecció de l'ambient atmosfèric de 2006 per tal d'establir les mesures necessàries per prevenir i reduir les emissions de NO₂ i PM₁₀ i ajustar-les als límits que estableix la Unió Europea. La motivació del Pla continua vigent ja que durant l'any 2009 en 8 dels punts de mesurament de les zones de qualitat de l'aire 1 i 2 no es complia el valor límit anual que contempla la Directiva Europea per partícules PM₁₀ i en 13 punts no es complia l'objectiu de qualitat de l'aire contemplat per al NO₂, segons dades de l'antic Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya. Actualment i degut a canvis en el govern de la Generalitat de Catalunya algunes de les mesures del Pla d'actuació definit al 2006 ja no resten en vigor i s'està preparant un nou Pla d'actuació per part del nou govern de la Generalitat.

El Pla d'actuació del 2006 que incloïa 73 mesures, es centra en la prevenció i la reducció de la contaminació (en un 30% aproximadament) per causa del transport terrestre, ja que és la principal font emissora d'aquests contaminants (49% de les emissions de PM₁₀ de la zona de protecció i 40% de NO₂ segons contempla el Pla). Una d'aquestes mesures correspon a la mesura de la gestió de la velocitat de circulació coneguda socialment com "la dels 80kmh⁻¹", actualment en fase de revisió per part del govern de Catalunya i que segons Gonçalves et al. (2008) contribueix a reduir en un 3% els nivells de PM₁₀ i un 6% les de NO₂. El doctorand ha participat en un estudi per tal d'estudiar l'efecte d'aquesta mesura sobre els nivells de concentració d'ozó a diferents àrees de Catalunya (Arasa et al., 2009b), encarregat pel Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya durant el govern 2006-2010. En el Pla d'actuació també s'estableixen mesures a aplicar al Port de Barcelona, a l'Aeroport, en les activitats industrials i energètiques, i mesures de prevenció i de sensibilitat.

Referent a la influència meteorològica, la concentració de gasos i aerosols contaminants a Catalunya ve condicionada per diferents escales meteorològiques. Podem dir que la concentració de gasos i aerosols ve marcada per les intrusions de masses d'aire d'origen Africà, per episodis de contaminació local i per episodis de recirculació regional de masses d'aire en el Mediterrani amb predomini de brises sobre la circulació sinòptica. Les condicions de la conca Mediterrània, en general, condueixen a una intensificació dels sistemes circulatoris mesoscalars. Així, una de les més característiques és la brisa de mar, que s'imposa durant bona part de l'any, especialment a l'estiu, durant el qual els processos atmosfèrics a gran escala solen ser d'intensitat dèbil.

Les intrusions de masses d'aire Africà ajuda a que s'assoleixin nivells alts de partícules a l'àrea de Catalunya, degut a la presència de zones desèrtiques al nord d'aquest continent caracteritzades per una baixa humitat, temperatures altes i absència de precipitacions, el que representa un escenari adequat per la resuspensió del material particulat. La manca de processos de rentat atmosfèric, com podria ser la precipitació, afegit a la forta turbulència 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 impeding la deposició. A Catalunya aquestes emissions són importants en situacions de sud que afavoreixen l'arribada d'aquest tipus de material influent sobre la visibilitat i la deposició humida principalment. El seu transport es veu afavorit per l'augment de la velocitat del vent en alçada i perquè una vegada suspeses a una alçada suficient, els processos de rentat atmosfèric tenen menys importància, podent ser així aerotransportades grans distàncies.

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. Després d'un període d'estancament atmosfèric durant la matinada, aquestes masses d'aire amb elevada càrrega de material contaminant són injectades sobre la ciutat degut a la brisa de mar. A més, degut a la orografia complexa, aquestes episodis es caracteritzen per una taxa baixa de renovació de masses d'aire i provocant l'increment dels nivells de PM10 (Viana, 2003) i NO₂. Alhora la brisa marina actua transportant els precursors de l'ozó troposfèric des de l'àrea de Barcelona cap a zones del interior del territori, donant lloc a la formació d'ozó troposfèric durant el recorregut de la massa d'aire. Per altra banda la orografia complexa del territori pot causar injeccions de contaminants degut al forçament topogràfic, augmentant la seva concentració en alçada.

Finalment a escala local, el tràfic i les activitats industrials són les fonts contaminants principals, provocant nivells alts de PM10 i NO₂ en l'àrea metropolitana de Barcelona i al voltant del nucli industrial de Tarragona. En aquesta àrea degut a la intensa emissió de compostos orgànics volàtils per la forta presència de indústries a la zona, s'assoleixen també nivells alts d'ozó troposfèric en punts del interior del Camp de Tarragona (Beneito, 2006).

2.4. Modelització atmosfèrica – Estat de l'art

Històricament durant els anys seixanta del segle passat comencen a aparèixer els primer models de qualitat de l'aire, després d'anys d'estudi de la turbulència atmosfèrica i en

veure com es produïa la dispersió a l'atmosfera dels contaminants emesos per fonts puntuals (Pérez, 2004). Aquests models corresponien als anomenats models gaussians, que matemàticament es basen en considerar que la concentració màxima del contaminants es produeix a l'eix del plomall i el millor ajust possible és una funció gaussiana (figura 2.8). Gràcies a la regulació i recomanacions sobre l'ús d'aquests models per la Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units (EPA), aquests models s'han continuat utilitzant fins a l'actualitat en mode diagnòstic, útils en estudis d'impacte mediambiental i que donades unes condicions meteorològiques determinades permeten estimar com serà la dispersió del contaminant i la seva concentració en funció de la distància. Aquests models consideren règim estacionari, s'acostumen a utilitzar sobre fonts puntuals o lineals, amb orografia poc complexa, contaminants no reactius i suposant que el plomall es dispersa segons la direcció del vent.

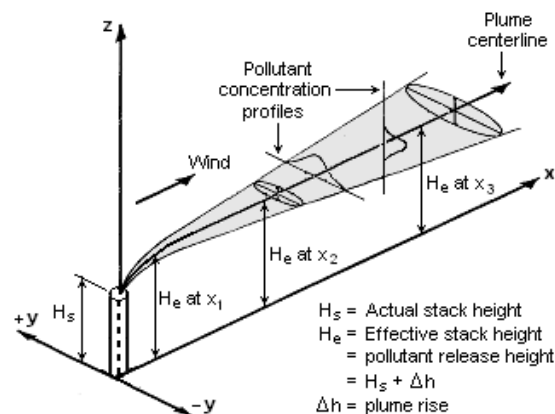


Figura 2.8. Esquema gaussià per simular la dispersió d'un contaminant a l'atmosfera (<http://www.stuffintheair.com/air-quality-dispersion-models.html>).

Ja durant els anys setanta apareixen nous tipus de models, degut especialment a dues de les limitacions que suposaven els models Gaussians: per una banda la impossibilitat de considerar els processos químics que intervenen en l'atmosfera en la formació de contaminants secundaris; i per l'altra que els efectes de la contaminació atmosfèrica no involucraven tan sols efectes locals sinó que també poden tenir efectes a grans distàncies del focus emissor. Aquests nous tipus de models corresponien a models de capsa, models Eulerians i models Lagrangians.

Els models de capsa o també anomenats de columna consisteixen en definir una capsa que engloba una determinada àrea del territori d'estudi d'alçada variable i superfície horitzontal fixa. La dimensió vertical variable correspon a l'alçada de la capa de mescla de la capa límit atmosfèrica diürna. Aquests models consideren les emissions de la pròpia capsa, les adveccions laterals i verticals, les variacions diürnes de les variables meteorològiques i les transformacions fotoquímiques que es poden produir a la pròpia capsa (figura 2.9).

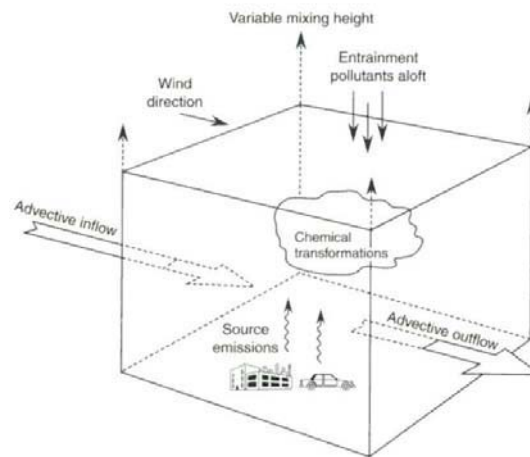


Figura 2.9. Diagrama esquemàtic mostrant els elements bàsics d'un model de capsula simple (Schere i Demerjian, 1978).

Continuant en aquesta tendència tenim els models Lagrangians que resolen la equació de conservació de la massa com els models de capsula, però considerant una capsula mòbil. Per representar el moviment d'aquesta capsula o massa d'aire s'utilitza un eix de coordenades mòbil, de forma que el sistema de referència es mou amb la pròpia massa d'aire. Les emissions de contaminants primaris es van incorporant a la columna d'aire quan aquesta passa per una font d'emissió i en cada instant de temps es van reproduint les reaccions fotoquímiques que tenen lloc a l'atmosfera. Actualment la utilització d'aquest tipus de models es centra en estudis per conèixer la trajectòria d'un contaminant o per conèixer el recorregut previ realitzat per una massa d'aire abans d'incidir sobre una àrea determinada (retrotrajectòria).

Finalment en l'actualitat els models que s'utilitzen per a la implementació de sistemes de modelització de la qualitat de l'aire són models Eulerians. Els models Eulerians són models que subdivideixen l'espai en cel·les (figura 2.10) i en cada cel·la es resolen les equacions de conservació de la massa, de moment, de calor i l'equació de conservació de les espècies segons la aproximació Euleriana⁵ (2.13).

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x_j} = \nu_c \frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial x_j^2} + R_i(\bar{c}_k, T, t) + S_i(x_j, t) + D_i - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u'_j c'_i} \quad (2.13)$$

On \bar{c}_i representa el valor mig de la concentració de la espècie i ; \bar{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 $\overline{u'_j c'_i}$ és el terme turbulent de la velocitat del vent en la direcció j .

⁵ En la aproximació Euleriana el sistema de referència és fix mentre que en la aproximació Lagrangiana el sistema de referència és mòbil amb la columna d'aire.

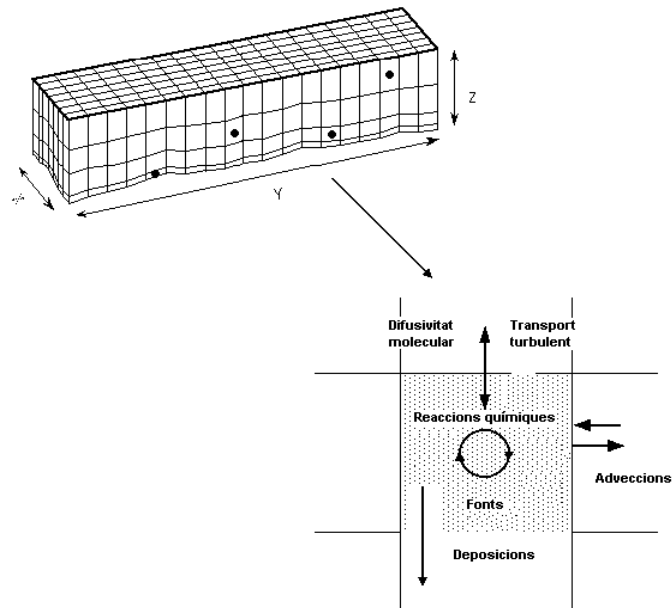


Figura 2.10. Representació esquemàtica dels models Eulerians de malla.

D'aquesta manera s'obtenen els camps meteorològics i els camps de les concentracions per cada cel·la, i per tant per tot l'espai considerat amb la resolució de la cel·la. Aquests valors són representatius de la cel·la, i si bé poden no ser del tot coincidents amb les concentracions mesurades als punts de mesurament ja que aquestes són més localitzades, s'espera que el comportament de les mesures registrades a les estacions es vegi reflectit en el resultat del model.

Els models Eulerians han anat evolucionat fins a l'actualitat. Ja en els últims anys el pas més important en la modelització de la qualitat de l'aire és la inclusió de models Eulerians acoblats *on-line*, és a dir, basats en que la relació entre la meteorologia i la concentració de les espècies químiques presents a l'atmosfera és bidireccional. Són models que consisteixen en considerar que hi ha una influència mútua entre les variables meteorològiques i la concentració dels contaminants. Inicialment els models Eulerians sorgits i que encara avui s'utilitzen de forma assídua, són models Eulerians *off-line*, basats en l'aproximació consistent en que les concentracions de les espècies químiques són suficientment petites com per a que no afectin considerablement a la meteorologia. Aquesta consideració es vàlida sempre i quan la energia involucrada en les reaccions químiques no influencii a la temperatura del medi o quan la concentració de contaminants presents a l'atmosfera no alteri el flux radiatiu degut a absorció, reflexió o dispersió, per tant es tracta d'un cas idealitzat. Els models Eulerians *on-line* determinen l'estat actual del coneixement en modelització atmosfèrica i de la qualitat de l'aire.

D'altra banda, pel que respecta a la comunitat científica, actualment existeix un ampli ventall de models de tipus Eulerians i Lagrangians de reconegut prestigi que s'utilitzen en la modelització atmosfèrica amb aplicacions sobre la qualitat de l'aire (http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/MDS/index_html). Per a la seva utilització i gestió dels resultats a nivell europeu existeix el grup FAIRMODE (*Forum for Air Quality Modelling in Europe*, <http://fairmode.ew.eea.europa.eu/>), lloc d'unió on els modelitzadors de la qualitat de l'aire podem trobar ajudes i guies sobre aquests models. Alhora diverses accions a nivell europeu recullen els sistemes de modelització de la

qualitat de l'aire operatius⁶ en els diferents estats membres de la Unió (<http://www.chemicalweather.eu/Domains>). A nivell estatal recentment, i impulsat pel CIEMAT (*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas* del *Ministerio de Ciencia e Innovación*), s'ha format la *Red Temàtica sobre Modelización de la Contaminación Atmosférica* (RETEMCA, <http://www.ciemat.es/MCAportal/>), que pretén ser un fòrum de contacte continu entre els modelitzadors, investigadors i gestors de la qualitat de l'aire per posar en comú els últims avenços i novetats en la matèria i especialment harmonitzar l'ús de models de qualitat de l'aire a Espanya.

⁶ Quan s'utilitzen per fer previsió a temps real, coneixent els resultats del model per un temps que encara no ha passat.