

Simulació numèrica mesoscalar de l'ozó troposfèric a Catalunya

Sara Ortega Jiménez

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.tesisenxarxa.net) 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.tesisenred.net) 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.tesisenxarxa.net) 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.

6. MÒDUL FOTOQUÍMIC AMB CMAQ

6.1. Models de transport fotoquímics

En els models fotoquímics de qualitat de l'aire, s'ha de representar la física i la química de l'atmosfera: fenòmens de transport, la deposició, la química dels compostos atmosfèrics, la velocitat de les reaccions, la dependència amb la radiació... I també les emissions, la injecció de certs compostos a l'atmosfera que seran susceptibles de reaccionar i tenir un efecte sobre la creació o la destrucció de contaminants primaris i secundaris.

Per a descriure matemàticament els processos físics i químics dels compostos que formen ozó a l'atmosfera s'utilitza l'equació de conservació de les espècies, considerant N espècies en un fluid (l'atmosfera). La concentració de cadascuna per a cada instant satisfà un balanç de matèria en un element de volum. Per tant, qualsevol acumulació de matèria en el temps, quan s'afegeix a la quantitat neta de matèria en l'element de volum, ha d'estar en equilibri amb la quantitat de matèria que es produeix per les reaccions químiques, la que s'emet sobre el volum per les fonts i la que entra per difusió molecular. Expressat matemàticament, la concentració de cada espècie c_i ha de satisfer l'equació de conservació de les espècies (Stull, 1988):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial c_i}{\partial x_j} = v_c \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_j^2} + Q_i(c_1, c_2, \dots, c_n, T, t) + E_i(\bar{x}, t) + O_i \quad i=1,2,3\dots \quad (1)$$

Terme I Terme II Terme III Terme IV Terme V Terme VI

en què cada terme representa:

Terme I: variació de la concentració de l'espècie respecte el temps

Terme II: terme de transport

Terme III: terme difusivitat molecular

Terme IV: terme de reaccions químiques

Terme V: emissions

Terme VI: deposicions (i altres)

I cada lletra:

c_i és la concentració de l'espècie i (massa/volum)

u_j és una component del vector velocitat del vent

v_c és el coeficient de viscositat de l'espècie i

Q_i representa els canvis en la concentració de l'espècie i a causa de les reaccions químiques, en què poden intervenir totes les altres concentracions, la T , la radiació...

E_i són les emissions de l'espècie en la posició x

O_i són altres processos com la deposició seca i humida

Aquesta equació no és res més que un balanç de matèria en un volum localitzat en una certa posició i per a un temps. És un plantejament Eulerià perquè descriu l'evolució de les espècies en base a un sistema de coordenades fix. A cada volum hi ha pèrdues per deposició, pèrdua per advecció i per transformació química, i guany per advecció, per reaccions químiques i per aport d'emissions.

6.2. Problema de clausura

Perquè a l'atmosfera i sobretot a la capa límit el moviment no és laminar, sinó turbulent, en cadascuna de les equacions que governen el seu moviment i per a cadascuna de les variables que intervenen, s'ha de fer la descomposició de Reynolds (2). Si s'aplica en el cas particular de l'equació de conservació de l'espècie i , i es calcula el valor mig durant un cert temps Δt , s'arriba a l'equació (4) en la que ja s'han fet tota una sèrie d'hipòtesis simplificatives (Stull, 1988)

$$A = \bar{A} + a' \quad (2)$$

Si fem la descomposició de Reynolds per a la concentració de les espècies, ens queda:

$$c_i = \bar{c}_i + c_i' \quad (3)$$

Quan s'aplica això a totes les variables de l'equació 1 i es calcula el valor mig per obtenir l'equació per al valor mig de la concentració, els termes on apareixen les components turbulentes desapareixen a excepció d'un i s'obté l'equació 4:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x_j} = v_c \frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial x_j^2} + Q_i + E_i + O_i - \frac{\partial (\bar{u}_j' c_i')}{\partial x_j} \quad (4)$$

Ter I Ter II Terme III, IV, V, VI Terme VII

Els termes són semblants als de l'equació (1), però amb un nou terme:

Terme I: variació de la concentració mitjana de l'espècie respecte del temps

Terme II: terme de transport realitzat per la part no turbulenta del vent

Terme III: terme de difusió molecular no turbulenta

Terme IV: terme de reaccions químiques

Terme V: emissions

Terme VI: deposicions (i altres)

Terme VII: divergència del flux turbulent

El nou terme (Terme VII) de difusió turbulenta que apareix a l'equació (4), crea un problema a l'hora de resoldre el sistema d'equacions. Aquest terme és desconegut i es pot trobar l'equació que descriu la seva evolució, però en aquesta nova equació apareixerà un altre terme desconegut per al qual es podrà trobar l'equació. Així sempre apareix un terme desconegut i el sistema no es pot tancar: aquest és el problema de clausura o indeterminació. El que s'acostuma a fer és aplicar la teoria K, és a dir, parametritzar el terme turbulent en funció d'uns coeficients anomenats coeficients de difusivitat turbulenta (que s'han de parametritzar d'alguna manera) i de la divergència de la concentració. Aplicant la teoria K, l'equació queda:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} K_{xj} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x_j} + Q_i(c_1, c_2, \dots, c_n, T, t) + E_i(\bar{x}, t) + O_i \quad (5)$$

En què s'ha menyspreat el terme de difusió molecular i K representa la matriu dels coeficients de difusivitat turbulenta.

6.3. Mecanisme químic

La simulació dels processos químics per a la química de l'ozó és complexa. Els mecanismes químics com el CB05 (Carbon Bond 5), el CBM-IV (Carbon Bond IV) (Gery et al., 1989) o el RADM (Regional Acid Deposition Model) (Chang et al., 1987), la resolen de forma simplificada considerant un centenar d'equacions i una trentena d'espècies.

S'anomena especiació al procés en el qual es disgrega un grup químic en els elements o compostos que en formen part. Així, per exemple, quan es parla de compostos orgànics volàtils, s'està fent referència a un extens nombre de compostos o espècies; fer-ne l'especiació, estrictament, implica indicar-ne els elements i compostos que formen aquests compostos orgànics volàtils. A la pràctica, s'especia en subgrups que contenen els compostos amb comportament similar, que tenen una tendència a actuar segons unes certes reaccions per les seves característiques (Ure and Davidson, 1995).

6.4. Resolució del sistema d'equacions

Els models han de resoldre amb mètodes numèrics, el més precisos possible i en el mínim temps, les n equacions de continuïtat de les espècies (n és el nombre d'espècies considerades pel mecanisme químic). Consisteix, per tant, en resoldre un sistema de n equacions diferencials ordinàries. Alguns dels mètodes numèrics utilitzats són el mètode de Gear (Gear, 1971), el mètode QSSA (Hestvedt, 1978) o el mètode EBI (Hertel, 1993).

L'equació de difusió atmosfèrica (5) es caracteritza per tres operadors:

- L'operador de difusió
- L'operador d'advecció
- L'operador de la cinètica química

Aquests operadors són molt diferents en el caràcter bàsic, cadascú requereix diferents tècniques numèriques per a obtenir solucions raonables. L'operador de difusió és de naturalesa parabòlica, en canvi l'operador d'advecció és hiperbòlic. L'operador químic és altament no lineal i exhibeix el problema de "stiffness", que apareix quan es consideren constants de velocitat molt diferents, en un rang molt ampli.

Cal fer notar que cap dels mètodes numèrics és fonamentalment millor per a tots els problemes de l'equació de difusió atmosfèrica. Les contribucions relatives de cada operador a la solució final, a més d'altres consideracions com condicions de contorn, camps de vent, etc., poden fàcilment ser considerablement diferents a causa dels diferents mètodes numèrics emprats.

6.5. Posada en escena de CMAQ

6.5.1. Descripció de CMAQ

El model de transport fotoquímic CMAQ fa una sèrie de suposicions per tal de resoldre l'equació de conservació de les espècies. Són les següents:

- Les concentracions dels contaminants són suficientment petites per a no afectar la meteorologia. Per tant, l'equació de conservació de les espècies es pot resoldre independentment de les equacions de conservació del moment i l'energia (model off-line).

- Les velocitats i les concentracions de les espècies en el fluid de l'atmosfera són quantitats turbulentes i experimenten difusió turbulenta. Donat que la difusió turbulenta és major que la difusió molecular per a la majoria de les espècies, es menyspreen els efectes de la darrera.
- El tensor mètric que defineix la transformació de coordenades no és una variable turbulenta. Es poden definir les coordenades segons les quantitats en valor mig de Reynolds.
- La hipòtesis ergòdica es manté en els processos en valor mig. El conjunt de valors mitjos d'una propietat es pot substituir pel valor mig en el temps d'aquella propietat.
- La turbulència es pren com estacionària per al període de temps (entre 30 min i 1 hora).
- Les fonts emissores són deterministes a la pràctica i no es considera que tinguin component turbulenta.
- L'efecte de la fluctuació de les concentracions en la velocitat de les reaccions químiques és negligible.
- Donat que els moviments a gran escala de l'atmosfera són quasi-horizontals respecte la superfície terrestre, els processos físics es poden separar en les dues direccions horitzontal i vertical.

CMAQ està format per una sèrie de mòduls (veure Figura 6.1.) adreçats a proveir dels inputs i les eines necessàries per a poder resoldre l'equació de conservació de les espècies i obtenir les concentracions a l'atmosfera, per a cada hora, de les espècies considerades. El mòdul ECIP representa el mòdul d'emissions; en aquesta tesi s'ha utilitzat MNEQA, el model descrit als capítols 3 i 4, en lloc de ECIP. El mòdul BCON prepara les condicions de contorn. Hi ha dues possibilitats, utilitzar un perfil per defecte, així es fa en el cas del domini D1 (domini mare), o bé utilitzar valors d'un domini superior. Aquest mòdul prepara els valors per a les condicions de contorn per D2, a partir de la simulació amb CMAQ del domini mare o D1, i per D3 i D4, a partir de la simulació amb CMAQ del domini D2. El mòdul MCIP prepara la sortida d'MM5 per a ser entrada de CMAQ. El mòdul JPROC calcula les velocitats de fotòlisis per a diferents altituds, latituds i angles zenitals. Finalment ICON calcula les condicions inicials. Per això es pot utilitzar un perfil per defecte, o bé, a partir d'una simulació immediatament anterior al temps del període, prenent els valors inicials corresponents a l'hora d'inici de la simulació. El mòdul PDM no ha estat utilitzat aquí, per ser per dominis amb resolució de cel·la més gran de 30 km.

CMAQ Science Processors

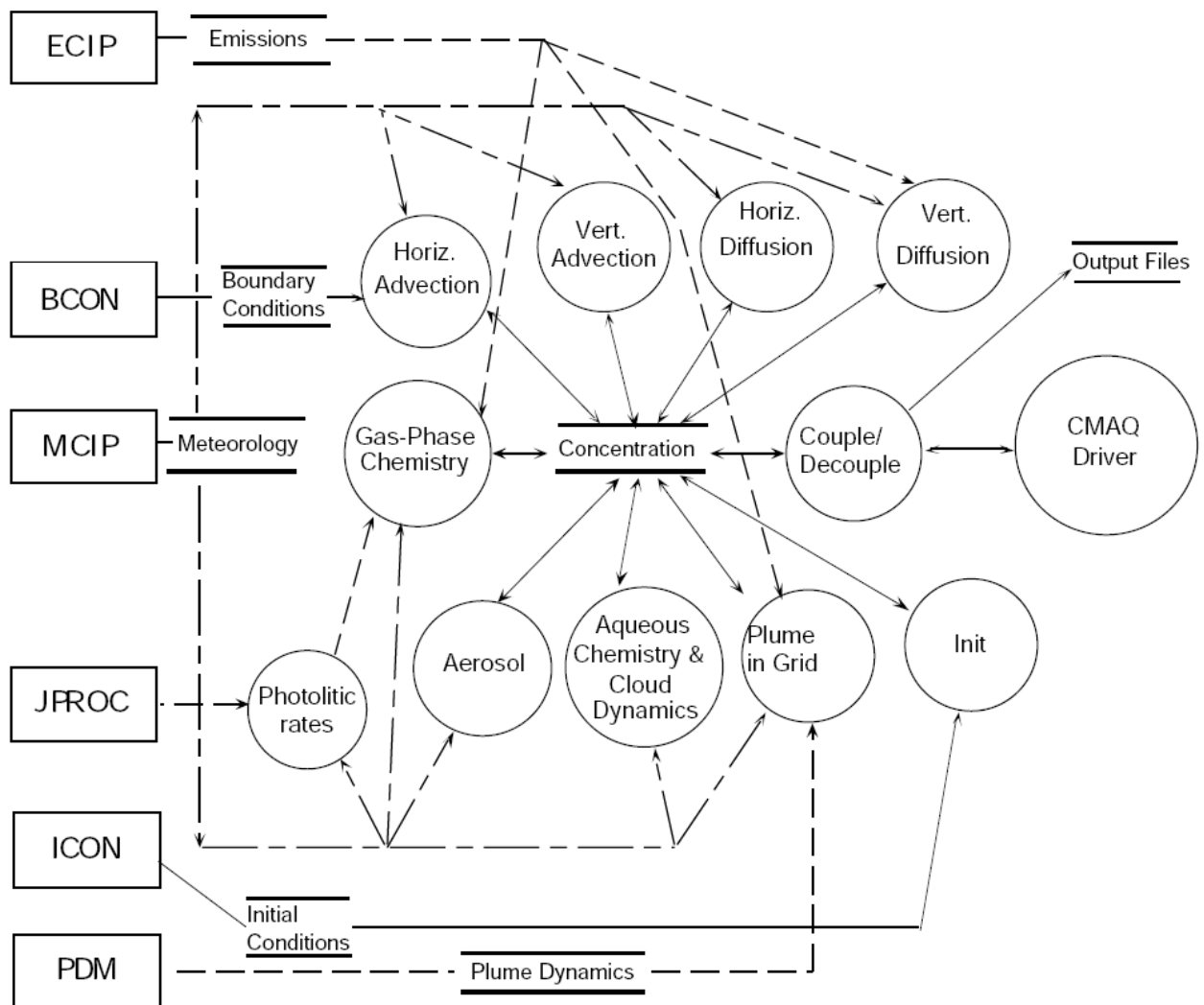


Figura 6.1. Estructura dels mòduls de CMAQ.

6.5.2. Períodes simulats

S'han simulat períodes de 5 dies, 120 hores, de juny, juliol i dos períodes de l'agost de 2003. Les característiques generals de les simulacions es poden veure a la Taula 6.1. Prèviament s'havien fet les simulacions meteorològica (veure capítol 5) i d'emissions (veure capítol 4), necessàries per a l'execució de CMAQ.

Taula 6.1. Característiques dels períodes simulats amb MNEQA/MM5/CMAQ

Períodes simulats	10 - 14 de juny	1 - 5 de juliol	1 - 5 d'agost	6 - 10 d'agost
Primer dia	dimarts	dimarts	divendres	dimecres
Darrer dia	dissabte	dissabte	dimarts	diumenge
Temperatura mitjana* (°C)	25 °C	22 °C	27 °C	27.5 °C
Descripció	Nuvolositat nul·la, es desenvolupa la brisa marina.	Nuvolositat nul·la, vents d'O impedeixen el desenvolupament de la brisa mar.	Nuvolositat nul·la, es desenvolupa la brisa marina. T elevades	Nuvolositat nul·la, es desenvolupa la brisa marina. T elevades

* Calculada partir de les dades mesurades per la Xarxa d'Estacions Meteorològiques Automàtiques del Servei Meteorològic de Catalunya

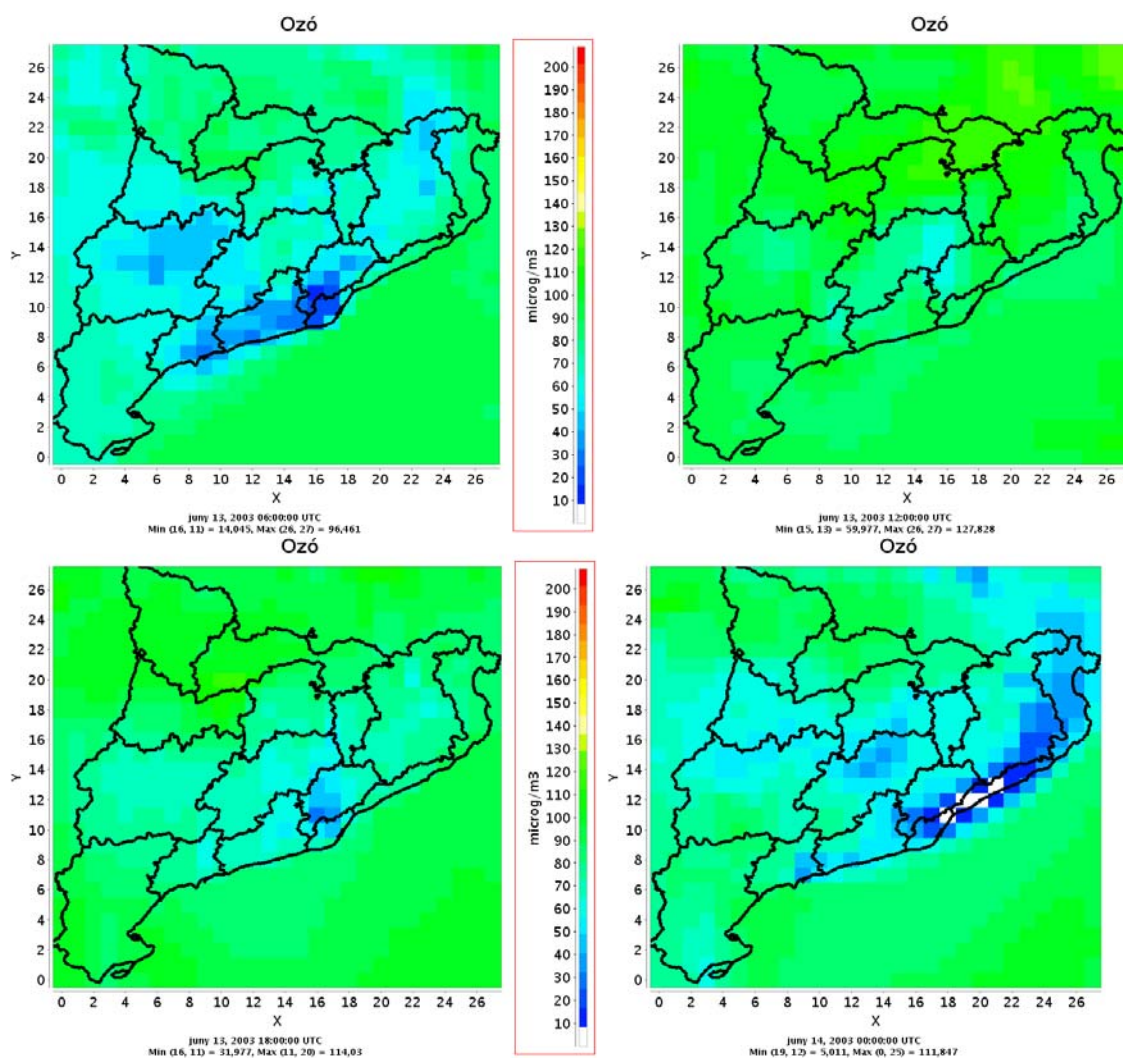


Figura 6.2. Concentracions d'ozó simulades amb MM5/MNEQA/CMAQ a les 6 UTC (esquerra dalt), a les 12 UTC (dreta dalt), a les 18 UTC (esquerra sota) i a les 24 UTC (dreta sota) del 13 de juny de 2003.

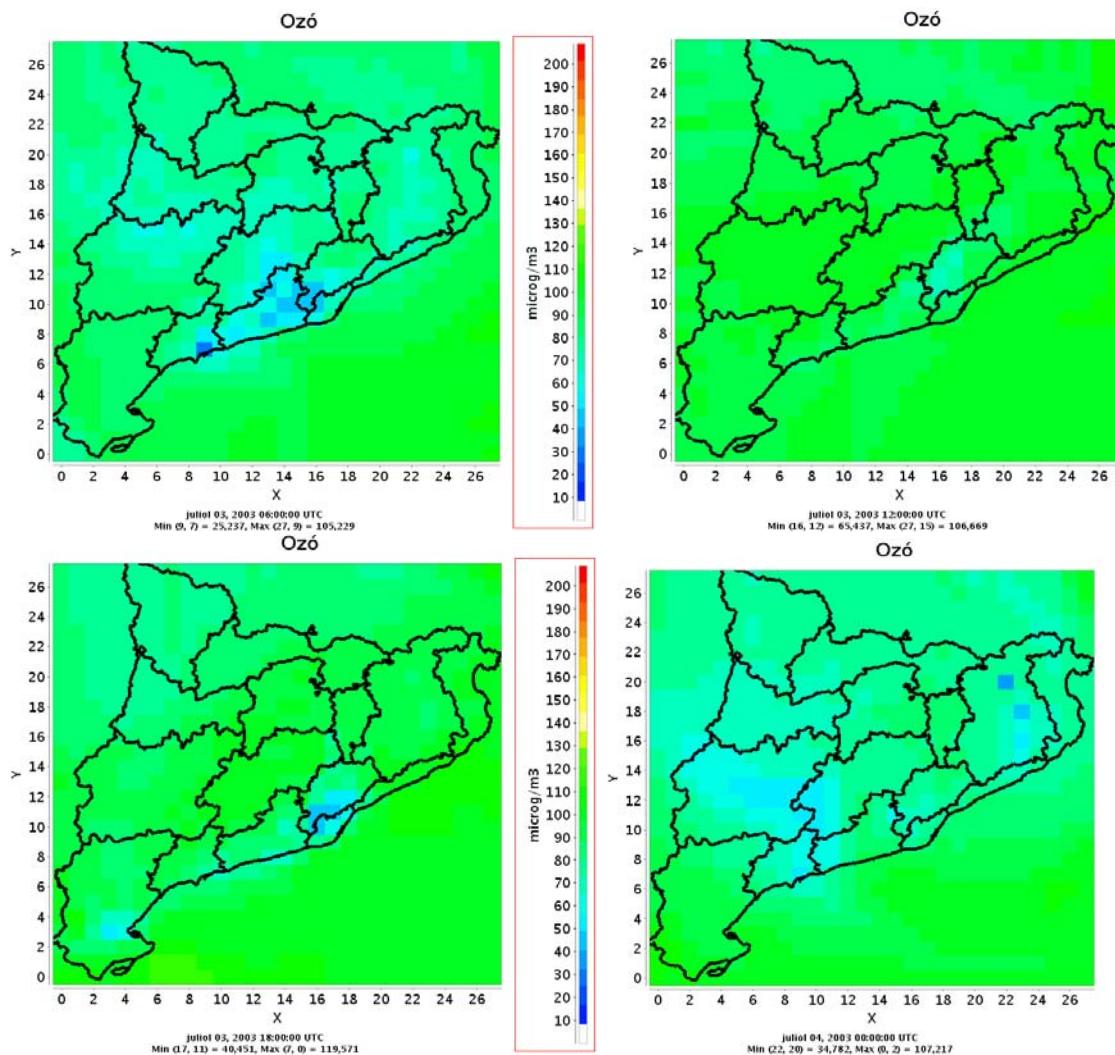


Figura 6.3. Concentracions d'ozó simulades amb MM5/MNEQA/CMAQ a les 6 UTC (esquerra dalt), a les 12 UTC (dreta dalt), a les 18 UTC (esquerra sota) i a les 24 UTC (dreta sota) del 3 de juliol de 2003.

A la Figura 6.2. es mostren valors de les concentracions d'ozó per a la simulació del juny, per al dia 13 de juny a diferents hores. Es poden observar màxims diürns moderats en tot el territori, el màxim simulat per a les 12 UTC del dia 13 de juny correspon a $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El màxim de tota la simulació es dona el dia 14 de juny a les 15 UTC a la zona del Pirineu on s'arriba a un valor màxim de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Els mínims nocturns són més acusats a la zona de la costa, coincidint amb les àrees més urbanes i transitades.

En canvi a la simulació de juliol (Figura 6.3.) es pot observar una homogeneïtat major en tot el territori i per a totes les hores. Les temperatures moderades i el vent de component oest ajuden a aquesta menor diferenciació entre els valors diürns i els nocturns. El màxim de tota la simulació es dona el 5 de juliol a les 15 UTC amb un valor de $124 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a la Catalunya central.

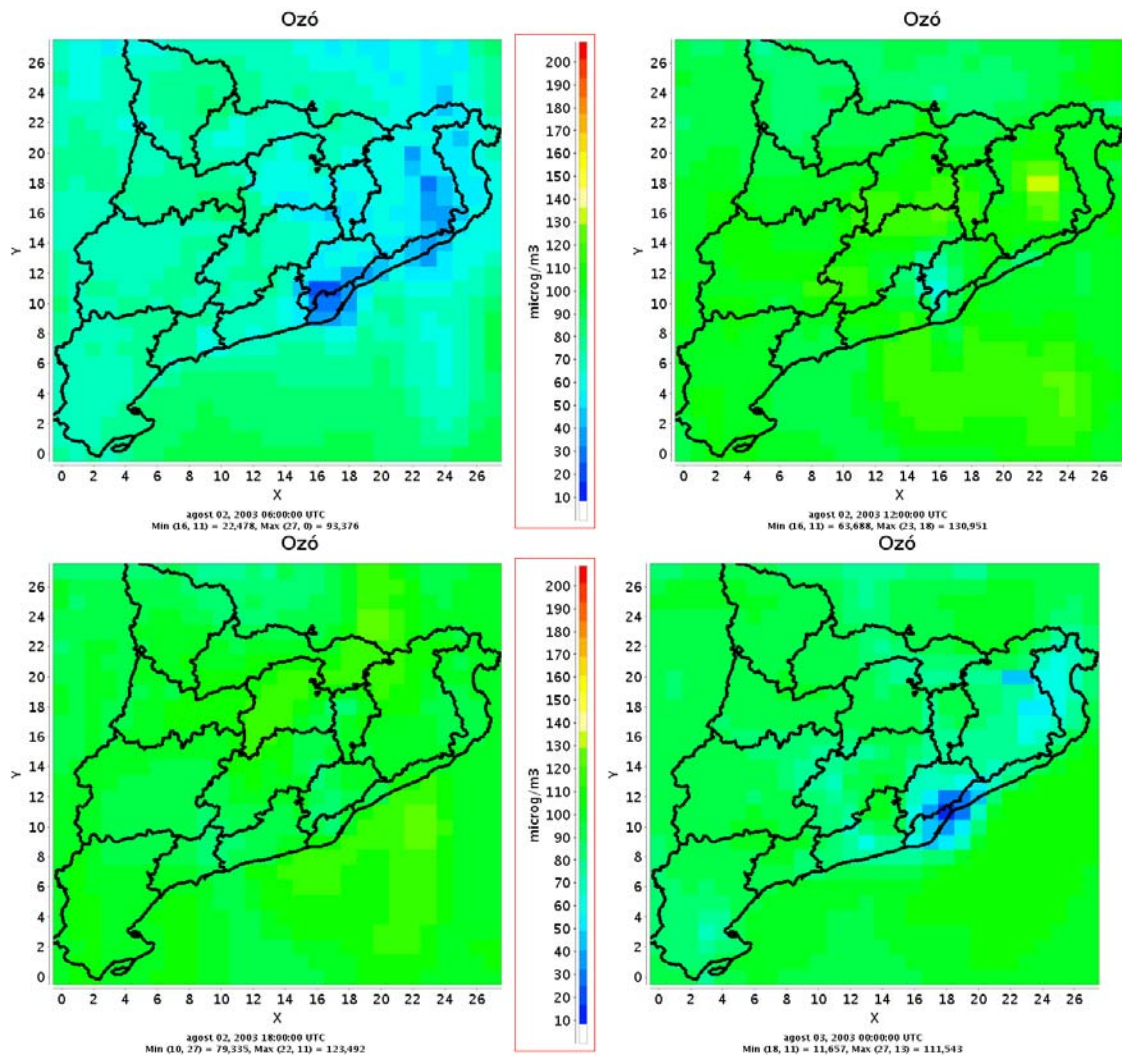


Figura 6.4. Concentracions d'ozó simulades amb MM5/MNEQA/CMAQ a les 6 UTC (esquerra dalt), a les 12 UTC (dreta dalt), a les 18 UTC (esquerra sota) i a les 24 UTC (dreta sota) del 2 d'agost de 2003.

En la simulació del primer període d'agost (veure Figura 6.4.), el màxim es dona el 3 d'agost a les 14 UTC a la zona de la Plana de Vic amb un valor de 140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En general, per tot el domini els valors diürns de concentració d'ozó simulats són més elevats que en les simulacions anteriors. No obstant, les altes temperatures d'aquestes simulacions d'agost no originen els valors d'ozó que es mesuren en les estacions.

En la simulació del segon període d'agost el màxim es dona el 8 d'agost a les 15 UTC a la zona oest del domini i nord-oest amb valors de 143 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Es poden apreciar els valors més alts d'aquesta darrera simulació el dia 8 d'agost a les 12 UTC (Figura 6.5).

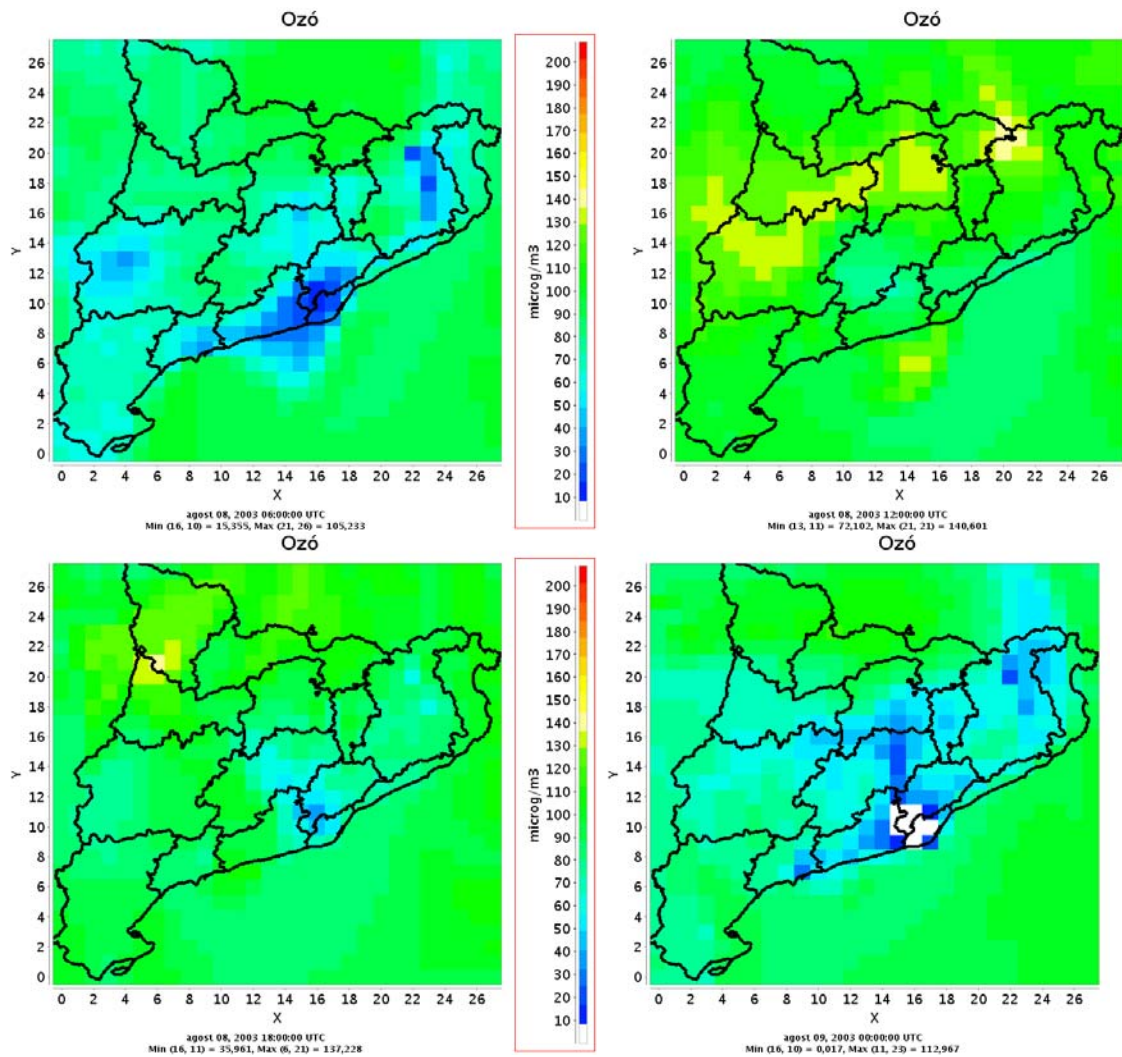


Figura 6.5. Concentracions d'ozó simulades amb MM5/MNEQA/CMAQ a les 6 UTC (esquerra dalt), a les 12 UTC (dreta dalt), a les 18 UTC (esquerra sota) i a les 24 UTC (dreta sota) del 8 d'agost de 2003.

6.6. Validació

6.6.1. Validació qualitativa

Ens fixem en el comportament del model respecte cada estació d'O₃ per a tots els períodes simulats. Les estacions utilitzades estaven en funcionament el 2003 i formaven part de la Xarxa de Vigilànci i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA) del DMAH. A continuació es mostraran gràfiques de comparació per als diferents períodes: en negre la casella del model corresponent a la localització de l'estació o estacions i en colors (vermell, blau...) les mesures de les estacions. Quan no hi ha dades és perquè l'estació no funcionava correctament. Les estacions i les zones de qualitat de l'aire es poden veure a la Figura 6.6. Les zones de qualitat de l'aire són àrees del territori que estan delimitades segons criteris de semblança sobre la dispersió de contaminants i sobre les emissions (http://mediambient.gencat.cat/cat/el_medi/atmosfera/immissions/zqa.jsp).

En la comparació entre els valors simulats i mesurats d'O₃ per al domini D2, s'observa que el model es queda per sota dels nivells mesurats d'O₃, no essent capaç de reproduir

els valors màxims observats, encara que la tendència a l'alça o a la baixa sí que es recull en la simulació.

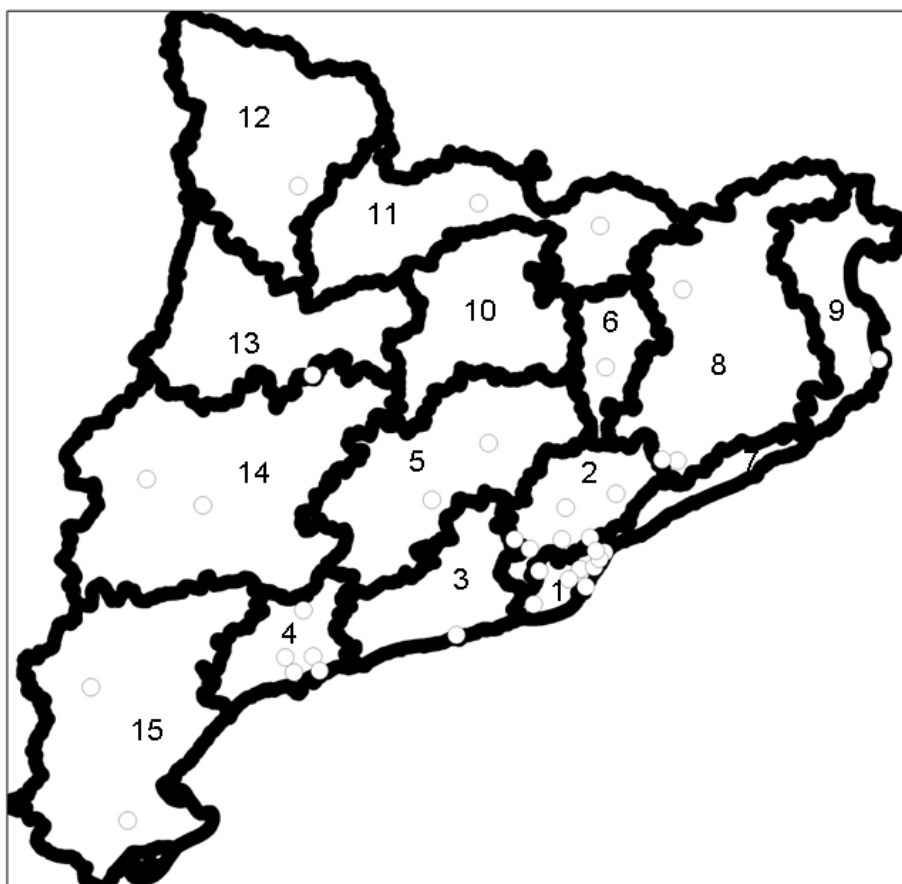


Figura 6.6. Zones de qualitat de l'aire (numerades) i estacions de mesura de la XVPCA en funcionament l'any 2003 (cercles).

Zona 1 de Qualitat de l'aire: Àrea de Barcelona

La zona de qualitat de l'aire 1 o Àrea de Barcelona comprén 19 municipis i hi viuen al voltant de dos milions i mig d'habitants, és la zona amb major densitat de població de Catalunya. Per aquest motiu conté força estacions, algunes amb caràcter urbà i d'altres suburbanes.

- **Poblenou:**

L'estació és de tipus urbà, segons s'observa pels mínims nocturns, si bé la simulació no representa aquest caràcter marcadament urbà. En general, el comportament de l'ozó diürn es reproduïx de forma acceptable (Figura 6.7.), excepte en la segona simulació d'agost, on els nivells mesurats són clarament superiors als previstos pel model. El model presenta dificultats per reproduir els mínims nocturns més acusats del previst pel model.

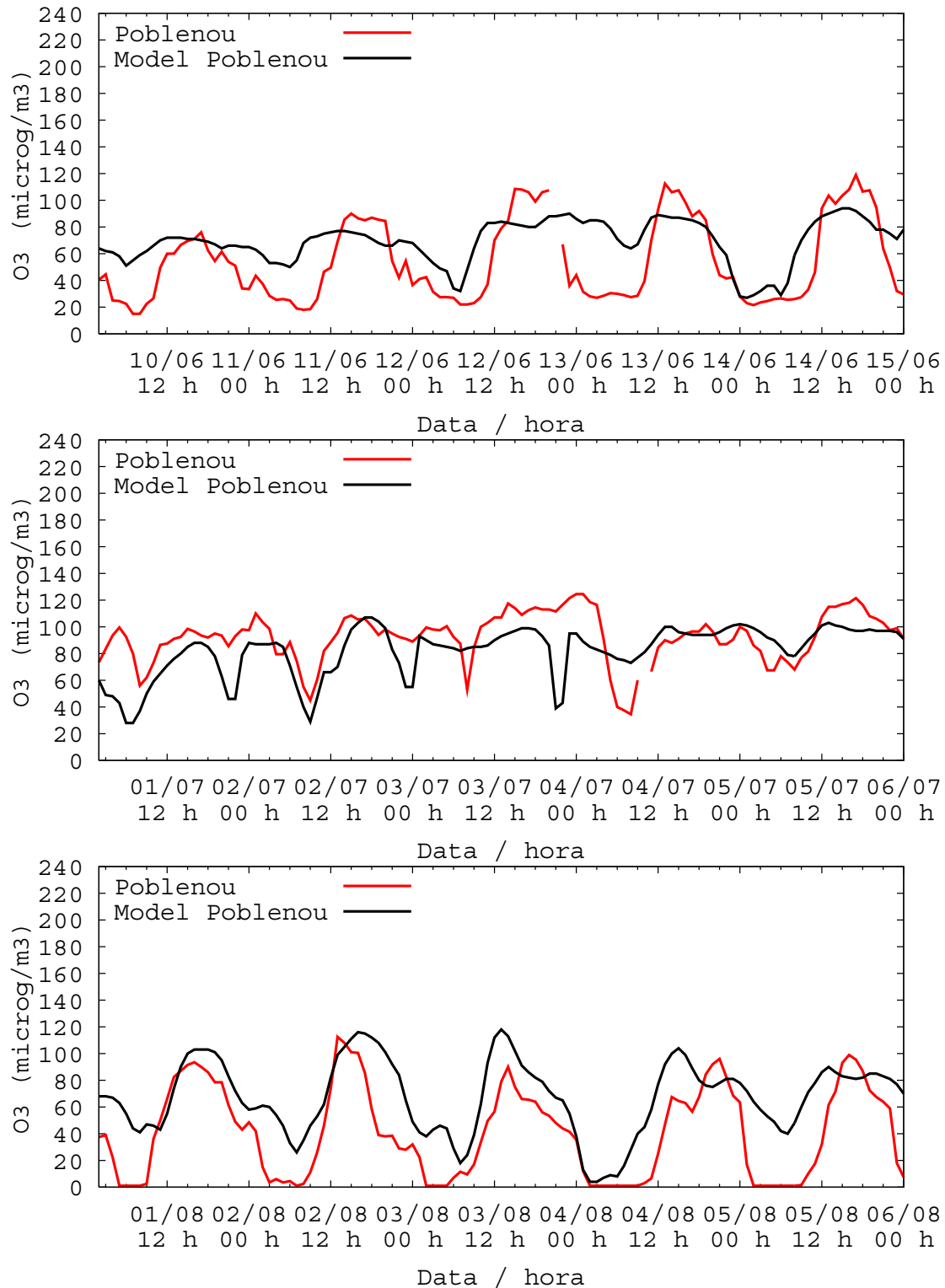


Figura 6.7. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats (vermell) i simulats (negre) per Poblenou.

- **Badalona, Sta Coloma, Montcada i Reixac:**

Aquestes tres estacions, per ser properes entre sí, coincideixen a la mateixa quadrícula del model, la qual cosa serveix per posar de manifest les diferències que es poden donar entre el model i una única estació. Si bé en aquest cas les tres estacions presenten un

comportament similar, totes tres són urbanes, de vegades es pot donar el cas de que el model representi un comportament rural i l'estació sigui urbana.

El model simula la concentració d'ozó de forma força acceptable, excepte en la segona simulació d'agost, on es van donar alts nivells de concentració d'ozó que el model és incapaç de reproduir. Al juny s'observen dificultats per reproduir els mínims nocturns, mentre que a l'agost són força encertats.

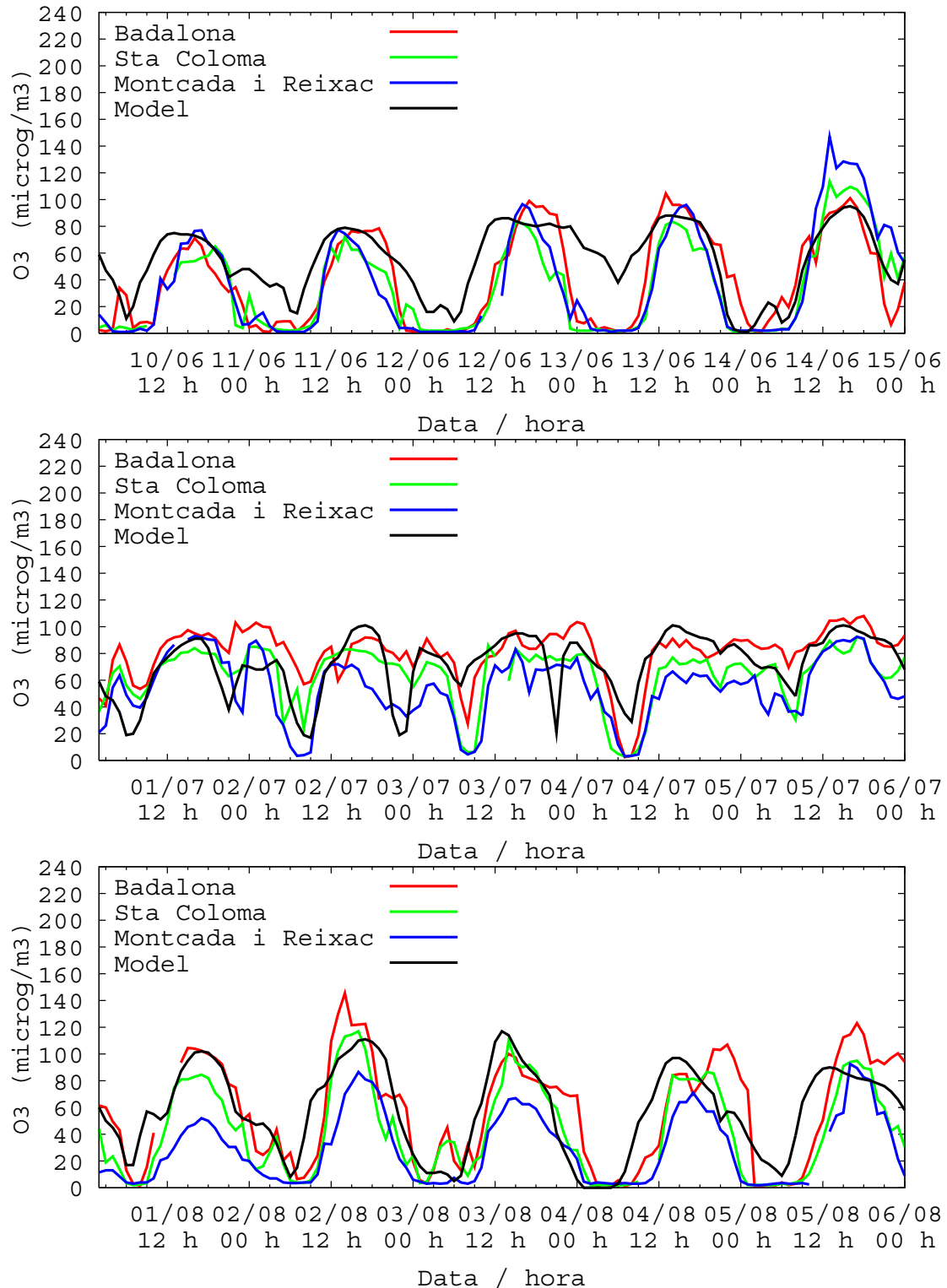


Figura 6.8. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats (colors) i simulats (negre) per Badalona, Montcada i Reixac i Sta. Coloma.

▪ **St. Vicenç dels Horts:**

En general els valors mesurats i els del model concorden per a l'ozó (Figura 6.9.), excepte a la segona simulació d'agost (Figura 6.10.) on els màxims mesurats són molt superiors als predits pel model. El model reproduïx el caràcter urbà de l'estació com es pot veure en els mínims nocturns.

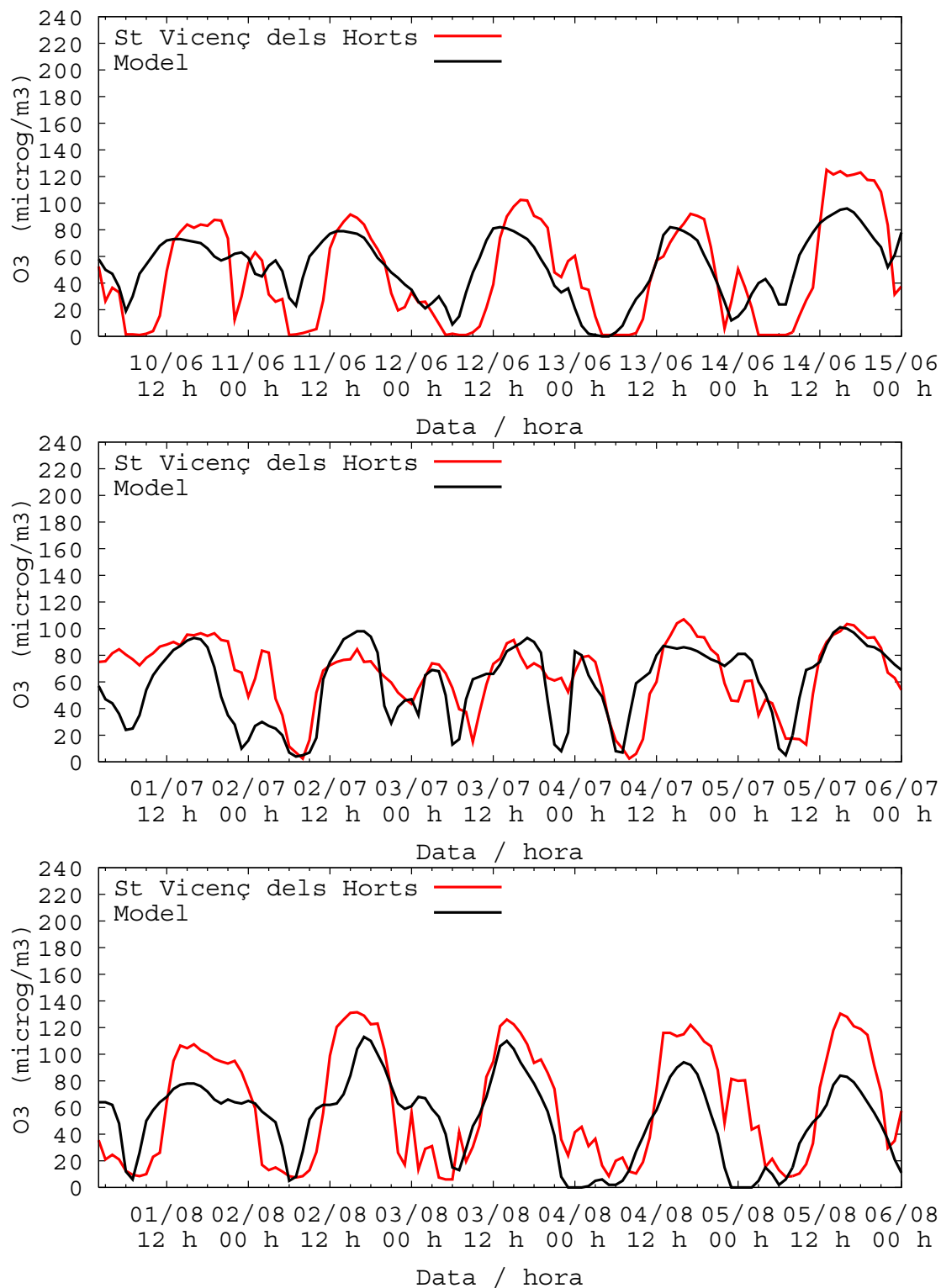


Figura 6.9. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a St. Vicenç dels Horts.

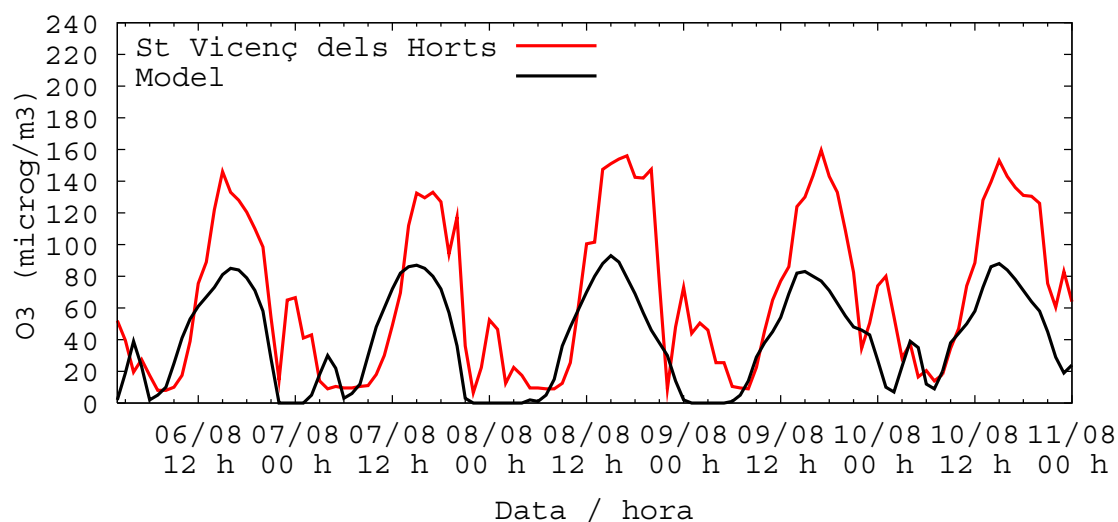


Figura 6.10. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per al període del 6 al 10 d'agost de 2003.

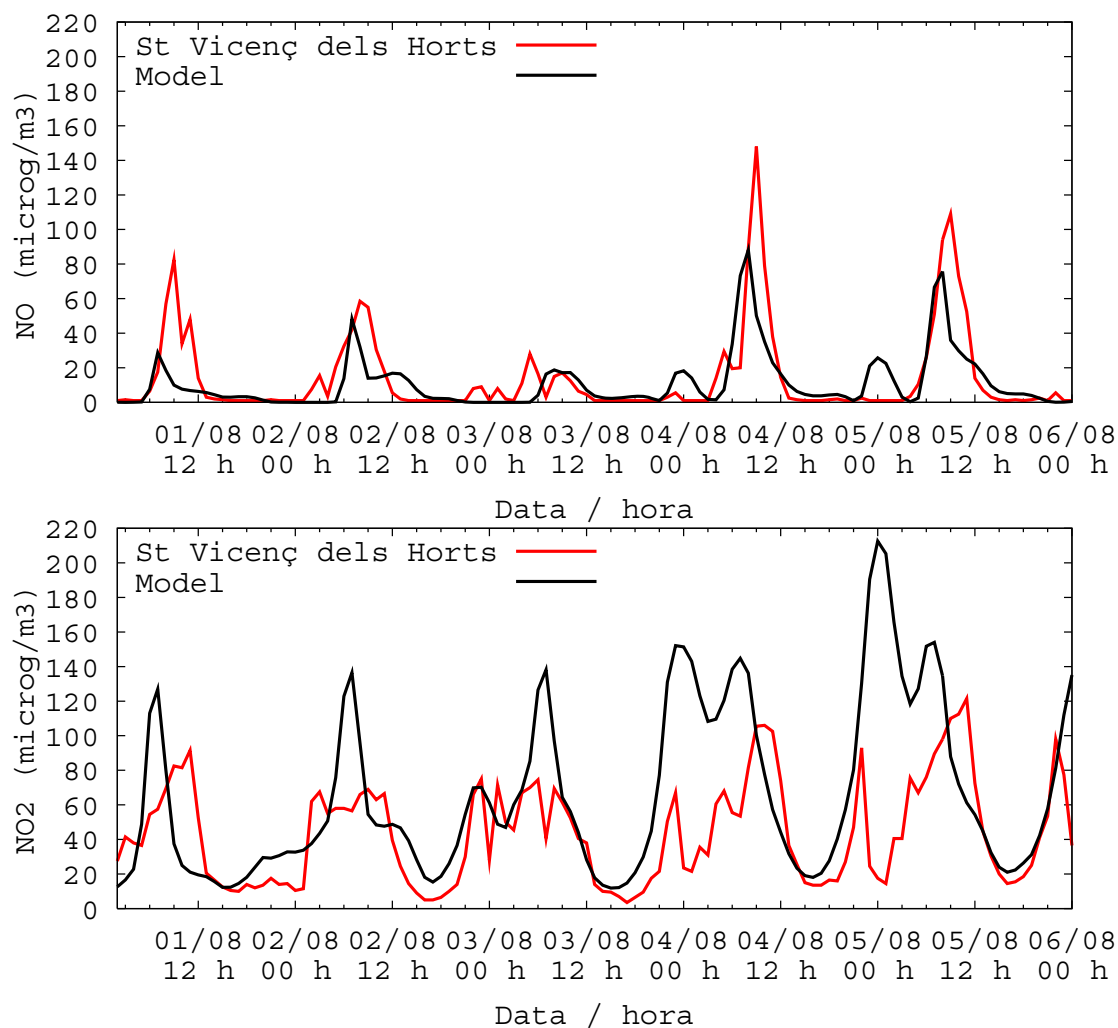


Figura 6.11. Comparació entre els valors de concentració del NO i NO₂ mesurats i simulats per al període de l'1 al 6 d'agost de 2003 a St. Vicenç dels Horts.

A la Figura 6.11. es mostren les concentracions i la modelització per al NO i NO₂ en la simulació de l'1 al 8 d'agost: hi ha certa discrepància en els darrers dies.

- **Barcelona Eixample, L'Hospitalet del Llobregat, Barcelona Gràcia, Zona portuària:**

Les estacions tenen comportaments diferents. El model s'ajusta més amb l'estació de L'Hospitalet, pot ser que les altres tinguin un comportament massa urbà. L'ozó simulat quedaria pròxim al valor mig de les mesures a les 4 estacions. A excepció de la darrera simulació d'agost, els altres períodes estan ben representats. .

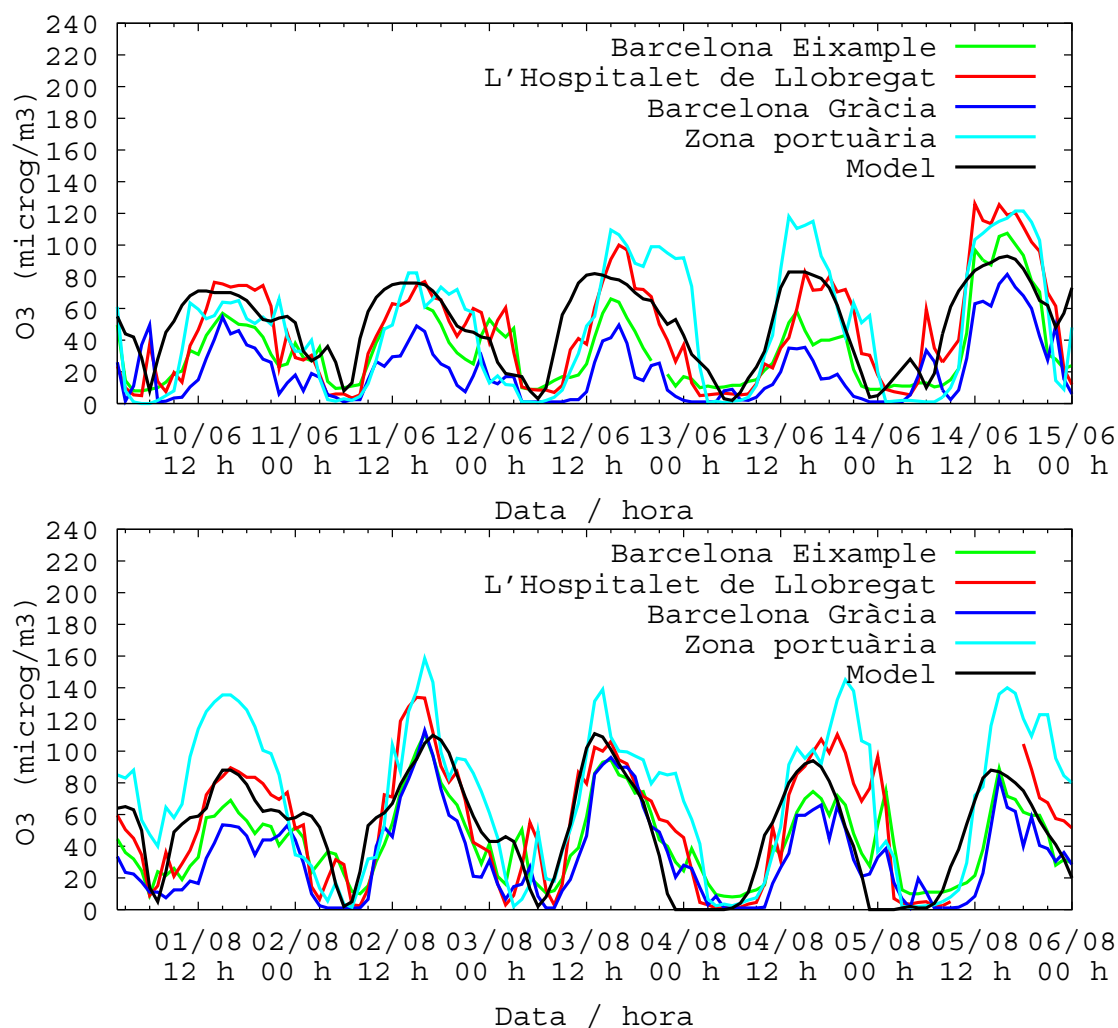


Figura 6.12. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Barcelona i L'Hospitalet.

- **Gavà:**

En general l'ozó mesurat és lleugerament més baix que els valors simulats pel model, però la tendència és similar. Hi ha discrepàncies importants entre l'NO al juny, es mesuren màxims matinals que el model no reproduceix.

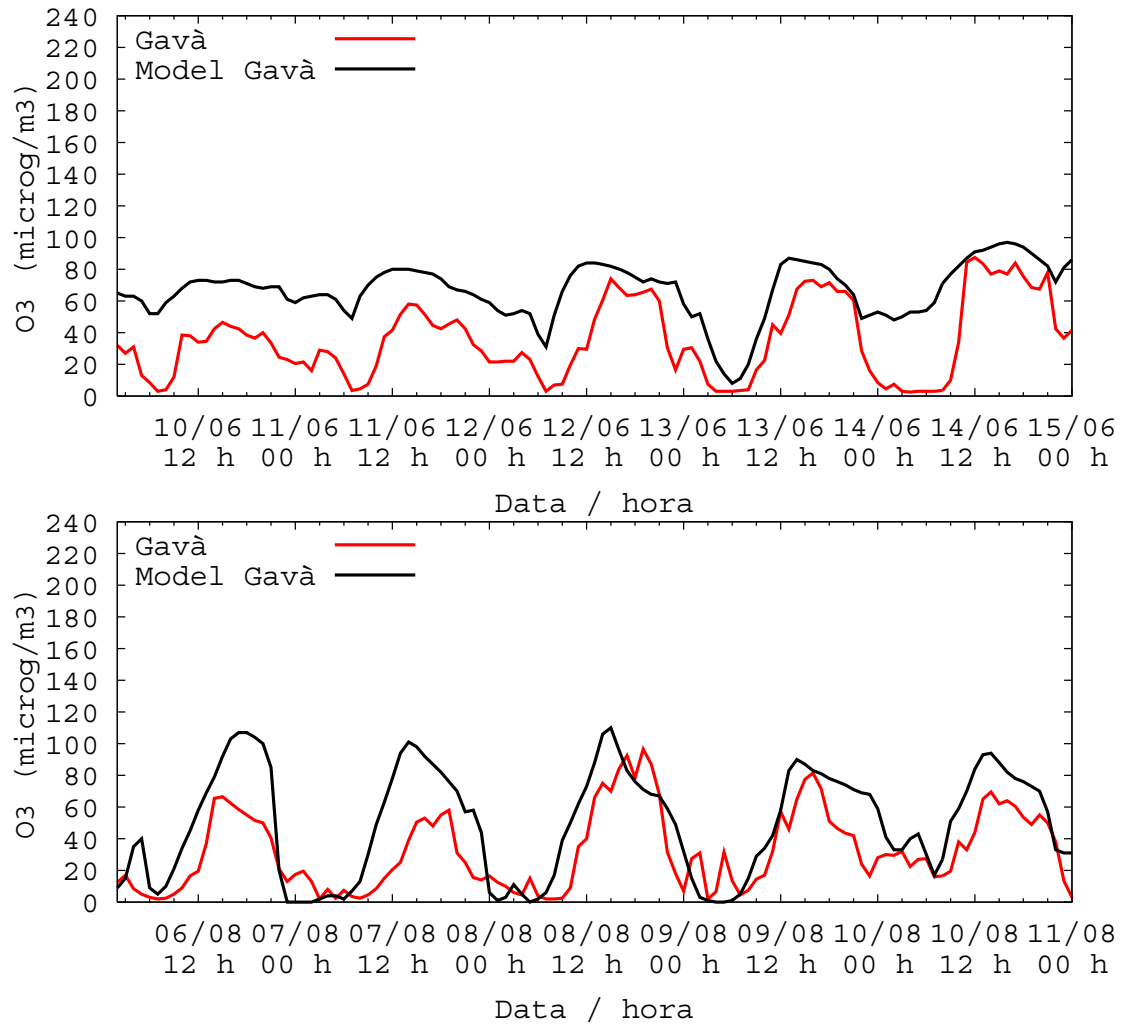


Figura 6.13. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Gavà.

▪ **El Prat del Llobregat:**

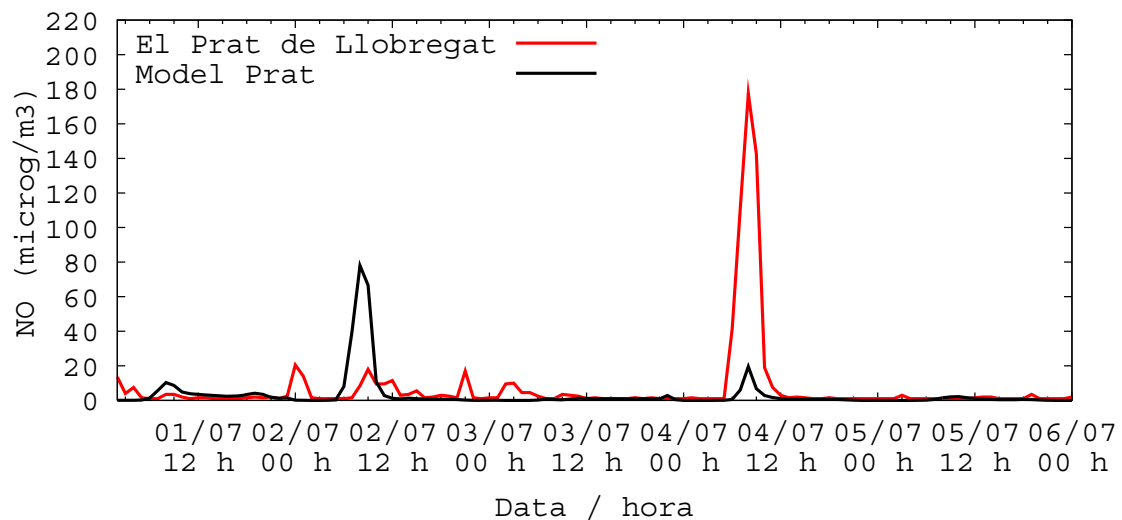


Figura 6.14. Comparació entre els valors de concentració d'NO mesurats i simulats per al Prat del Llobregat.

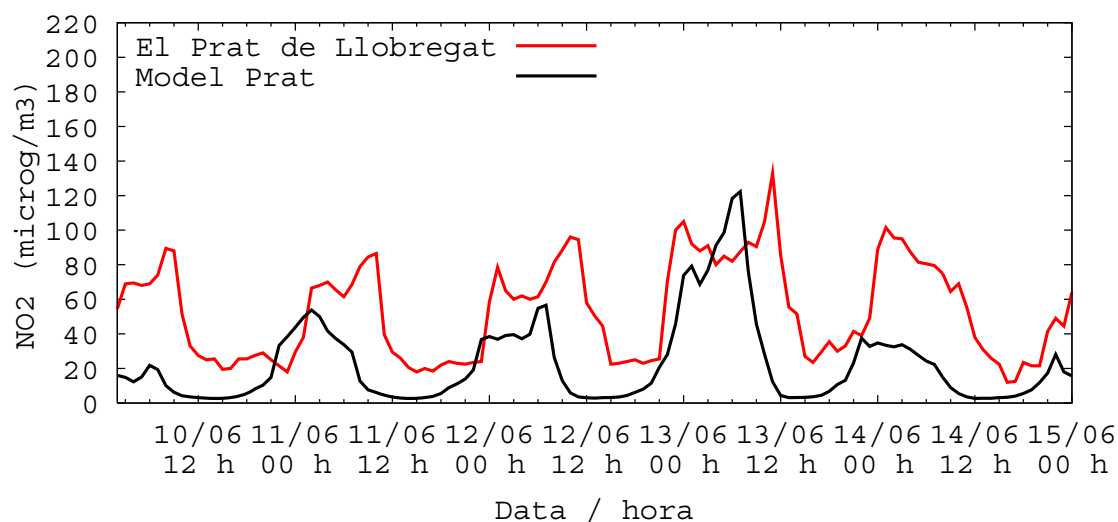


Figura 6.15. Comparació entre els valors de concentració d'NO₂ mesurats i simulats per al Prat del Llobregat

L'estació del Prat del Llobregat només mesurava concentracions d'NO i NO₂. Al juny i 2n període d'agost falten pics d'NO. I l'NO₂ es queda baix (Figura 6.15). Excepte al primer període d'agost que és superior a la nit.

Zona 2 de Qualitat de l'aire: Vallès - Baix Llobregat

És la segona zona de qualitat de l'aire amb major densitat de població (després de la Zona 1). Conté zones urbanes, suburbanes i rurals. Però les estacions són majoritàriament urbanes. En aquesta zona els nivells d'ozó es mantenen moderats i el model reproduïx aquest comportament. Reprodueix els mínims nocturns, amb alguns problemes en alguna estació (Figura 6.19).

- **St Andreu de la Barca:**

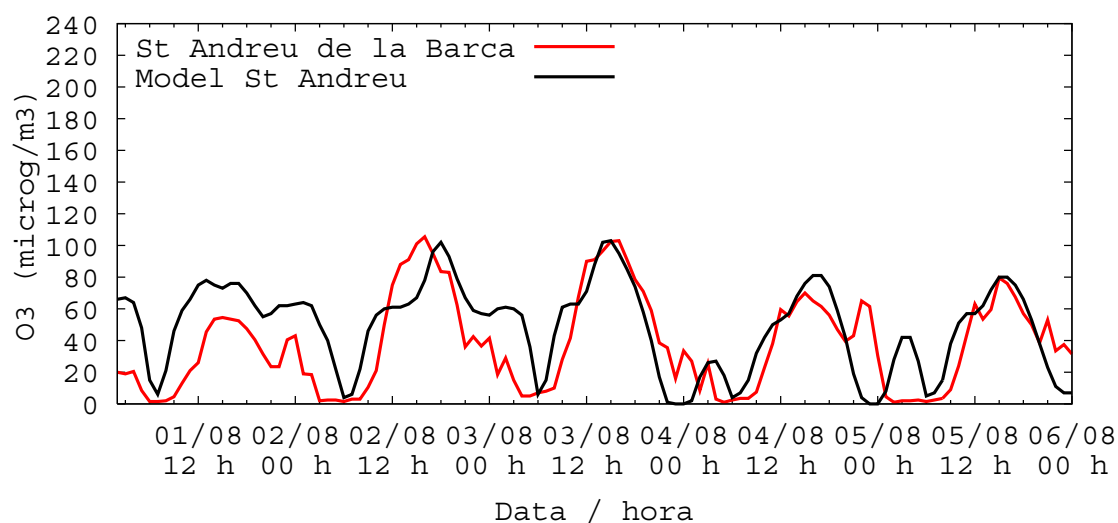


Figura 6.16. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a St. Andreu de la Barca.

S'observa un bon ajust entre model i mesures a St. Andreu de la Barca, el caràcter urbà amb els mínims nocturns és reproduït pel model.

▪ **Martorell:**

És una estació amb caràcter marcadament urbà, el model ajusta força bé els màxims diürns però no acaba de reproduir els mínims nocturns.

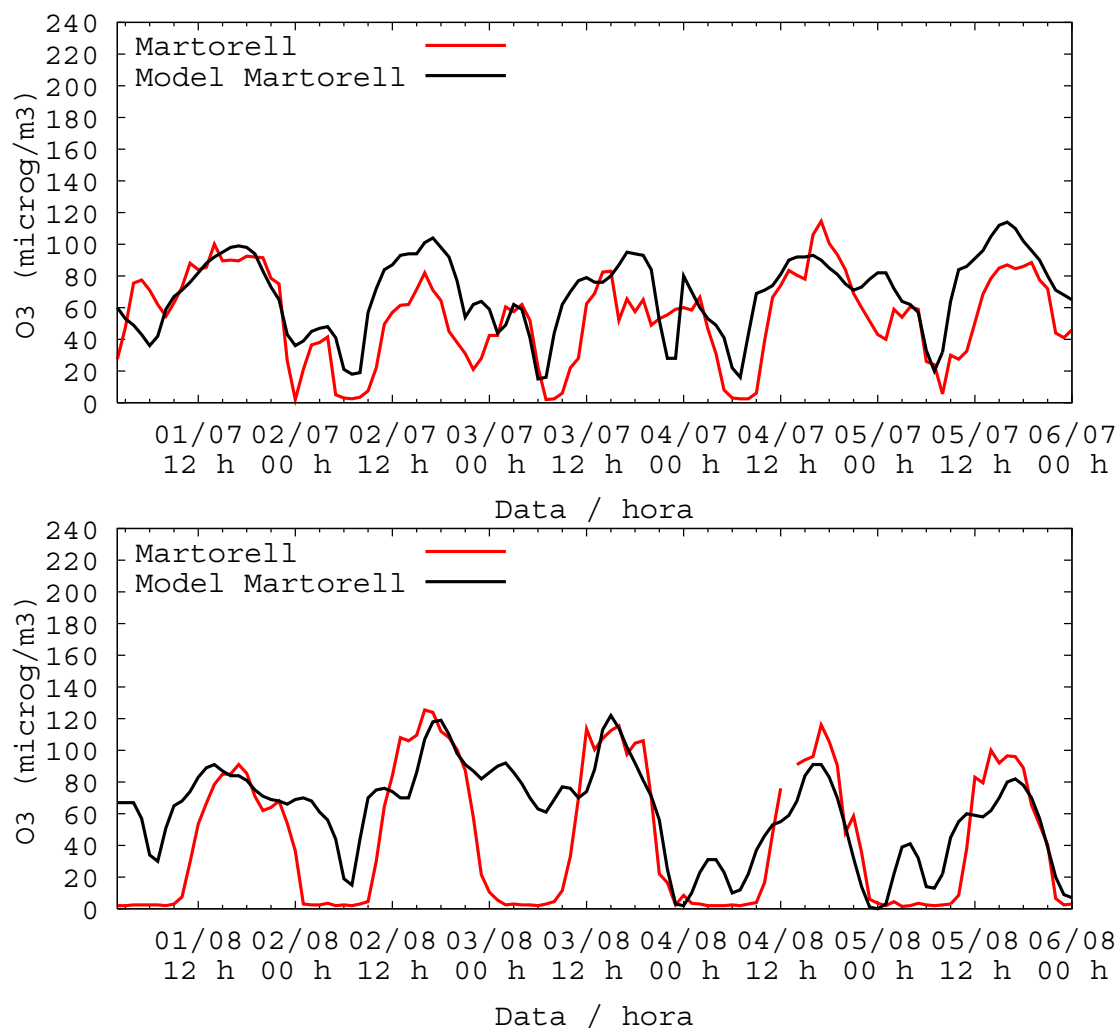


Figura 6.17. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Martorell

▪ **Sabadell:**

Sabadell és una estació de tipus suburbà amb algun màxim puntual. El model reproduïx aquest caràcter suburbà i els valors diürns.

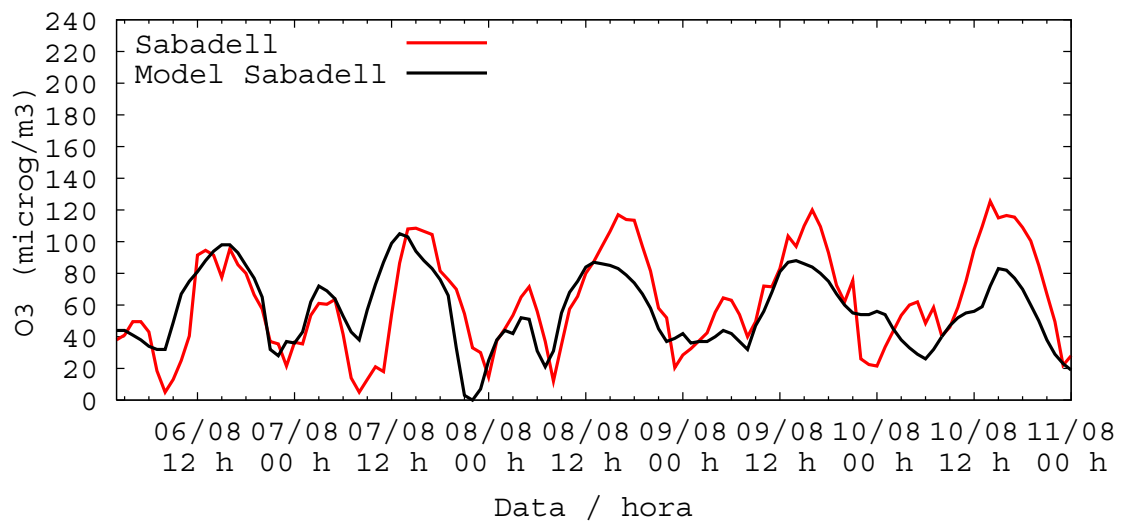
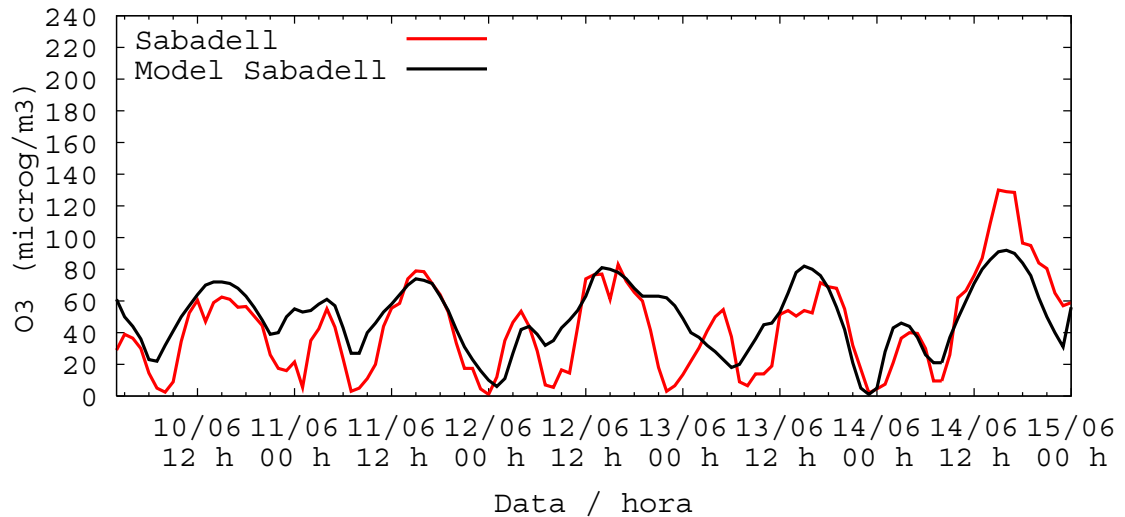


Figura 6.18. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Sabadell

- **Granollers:**

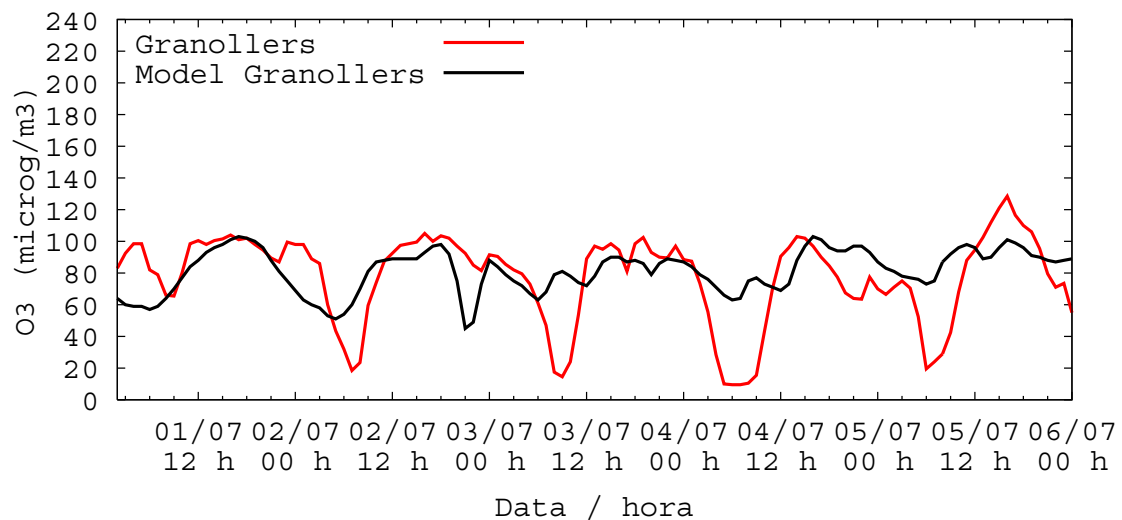


Figura 6.19. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Granollers.

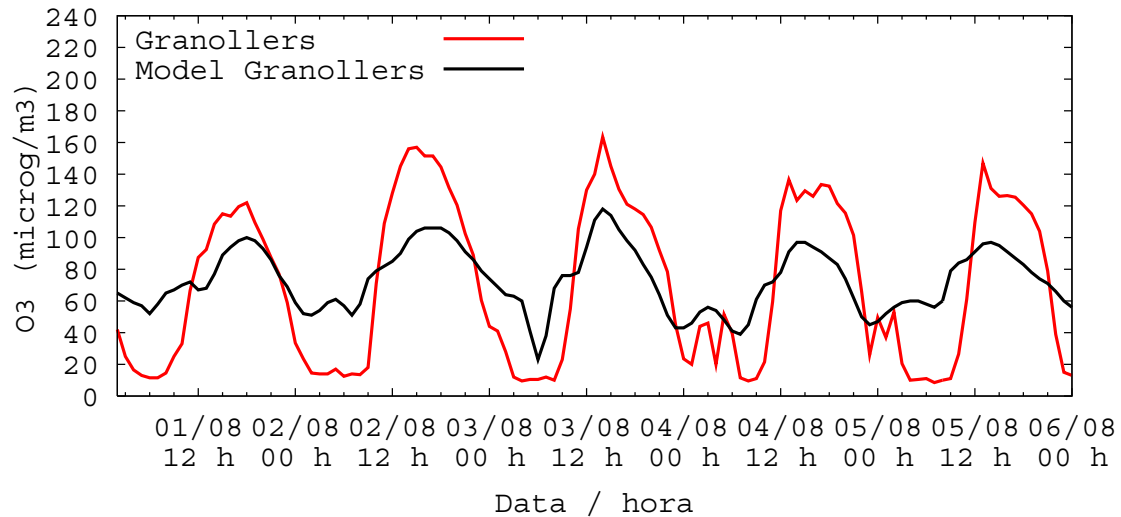


Figura 6.20. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Granollers.

▪ **St Cugat:**

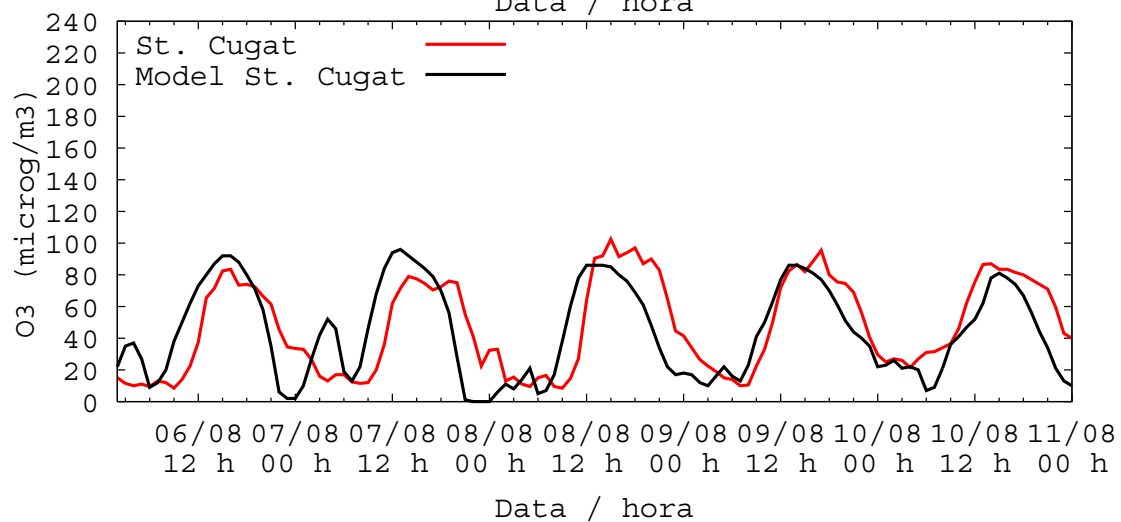
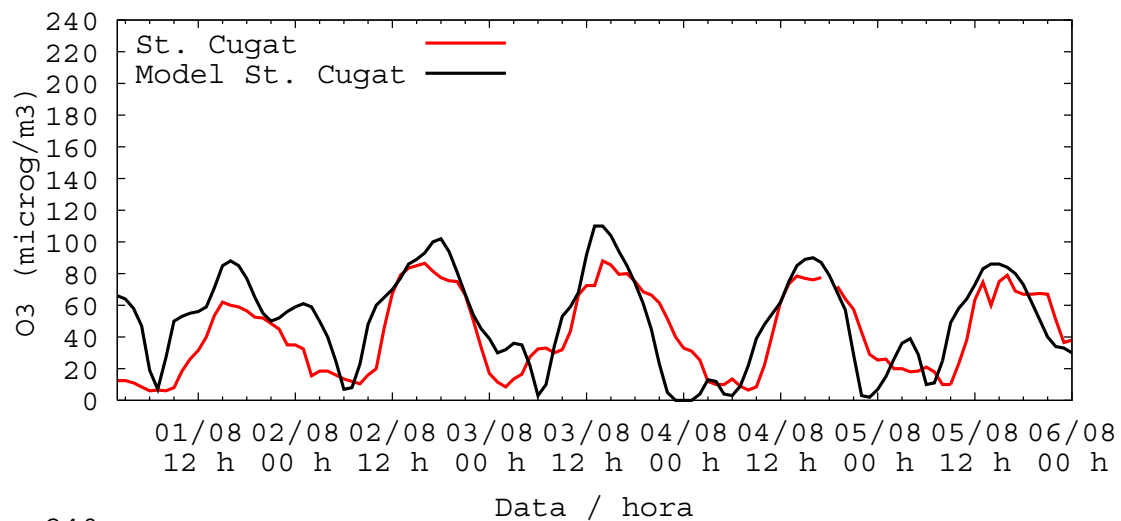


Figura 6.21. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a St. Cugat.

Zona 3 de Qualitat de l'aire: Penedès - Garraf

▪ Vilanova i la Geltrú:

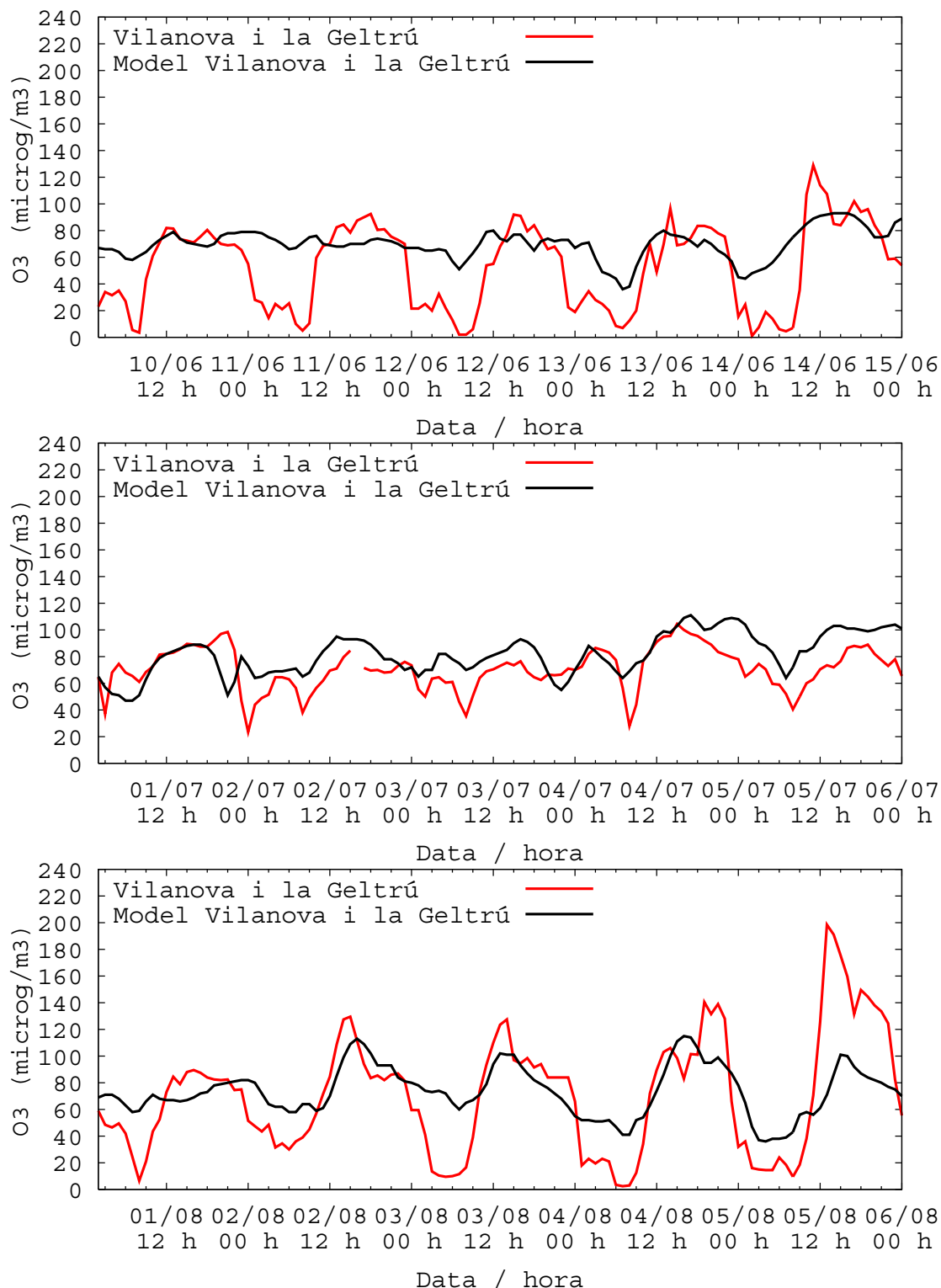


Figura 6.22. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Vilanova i la Geltrú.

El model no reproduïx els mínims nocturns d'ozó al juny i l'agost. Tampoc reproduïx màxims de la segona simulació d'agost. La simulació presenta caràcter d'estació rural o

de fons, mentre que l'estació té caràcter clarament urbà com es pot veure pels mínims nocturns. Li afecta la proximitat del mar que accentua el caràcter rural.

Zona 4 de Qualitat de l'aire: Camp de Tarragona

- **Vila-seca i Reus:**

Les dos estacions tenen un comportament similar, excepte en el període de juliol, on l'estació de Reus presenta uns nivells inferiors, causats per la diferent situació advectioniva. El model no reproduïx els mínims nocturns d'ozó. El model té un caràcter no urbà, mentre que les estacions tenen un comportament suburbà.

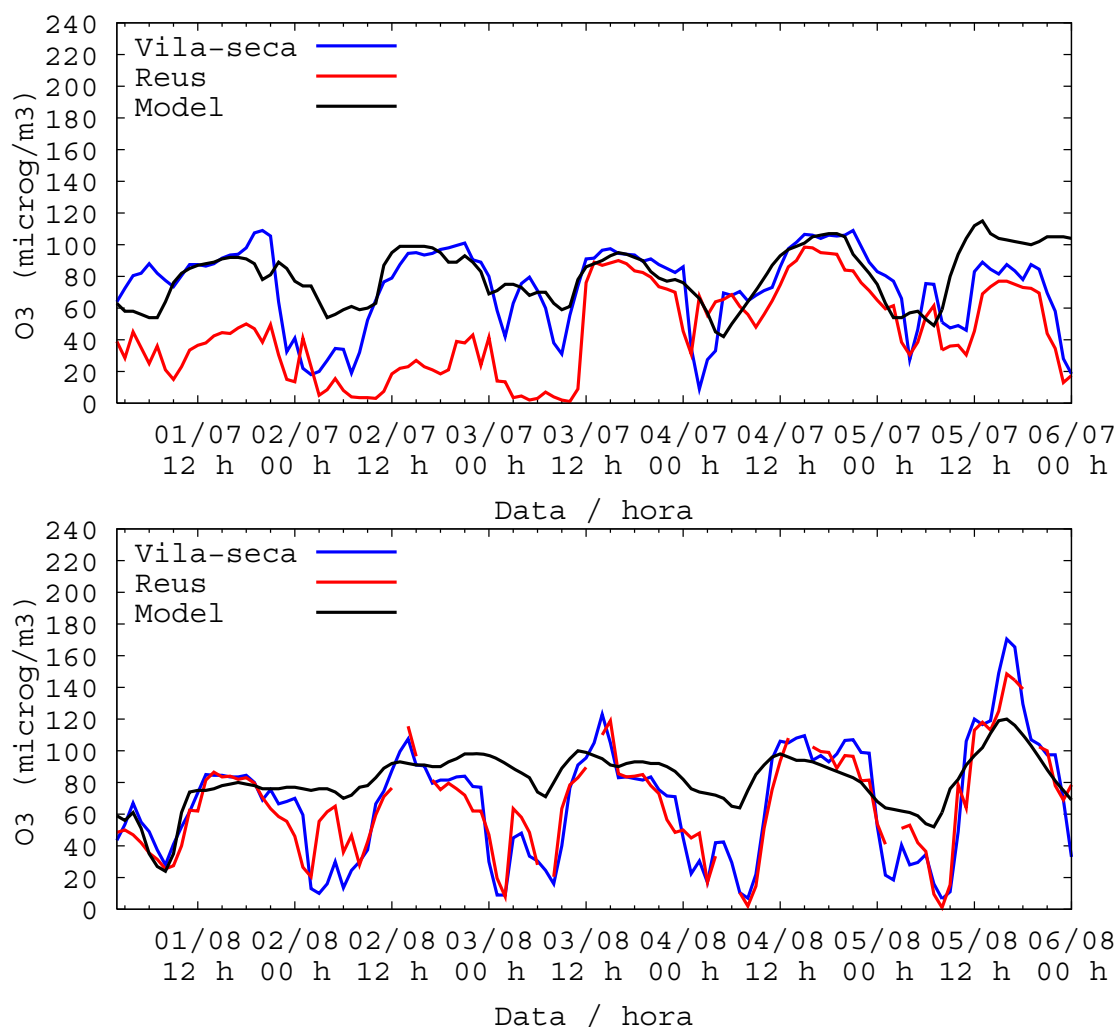


Figura 6.23. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Vila-seca i Reus.

- **Constantí, Tarragona (St. Salvador, pl/Generalitat, Universitat, Parc) i Bonavista:**

L'ozó reproduïx els mínims nocturns a excepció de l'agost (primera simulació).

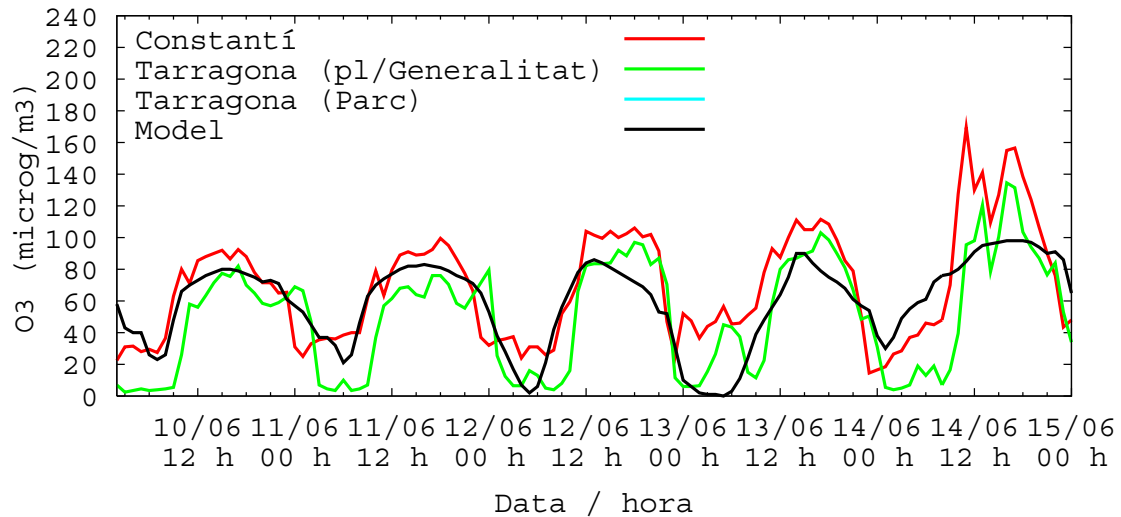


Figura 6.24. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Tarragona i Constantí.

▪ **Alcover:**

L'O₃ en aquesta estació presenta nivells elevats en dies puntuals. El valor base del model és correcte, però manquen els màxims, d'altra banda habituals en aquesta zona.

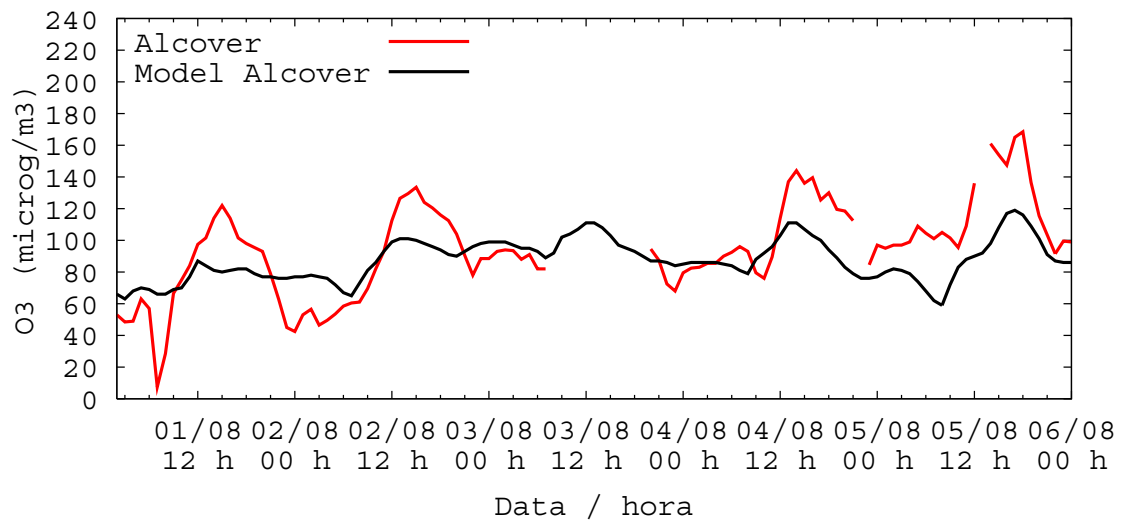


Figura 6.25. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Alcover.

Zona 5 de Qualitat de l'aire: Catalunya Central

▪ Igualada:

El model representa l'àrea com rural, falten els mínims nocturns d'O₃.

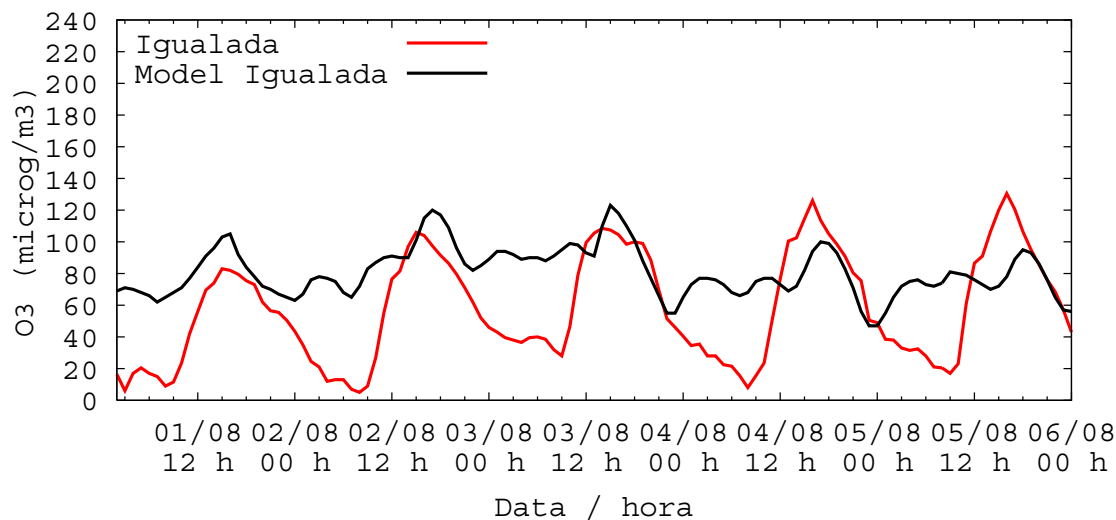


Figura 6.26. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Igualada

▪ Manresa:

Manquen alguns mínims nocturns d'ozó, però en general els valors són adequats.

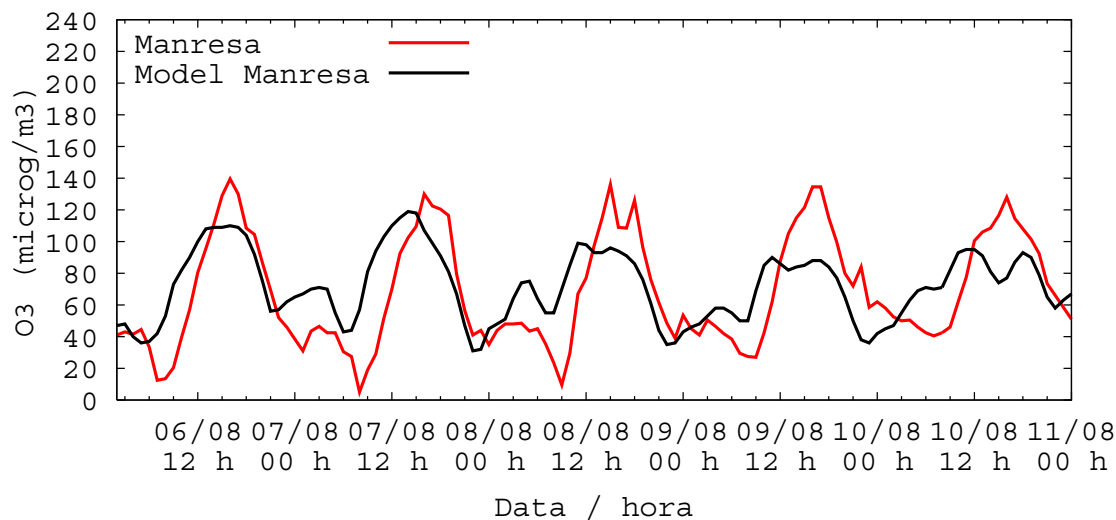


Figura 6.27. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Manresa.

Zona 8 de Qualitat de l'aire: Comarques de Girona

▪ St. Celoni:

A l'agost i l'últim dia de juny es queda baix el model, aquests dies coincideixen amb temperatures altes i vent del sud. També falten els mínims nocturns d'O₃.

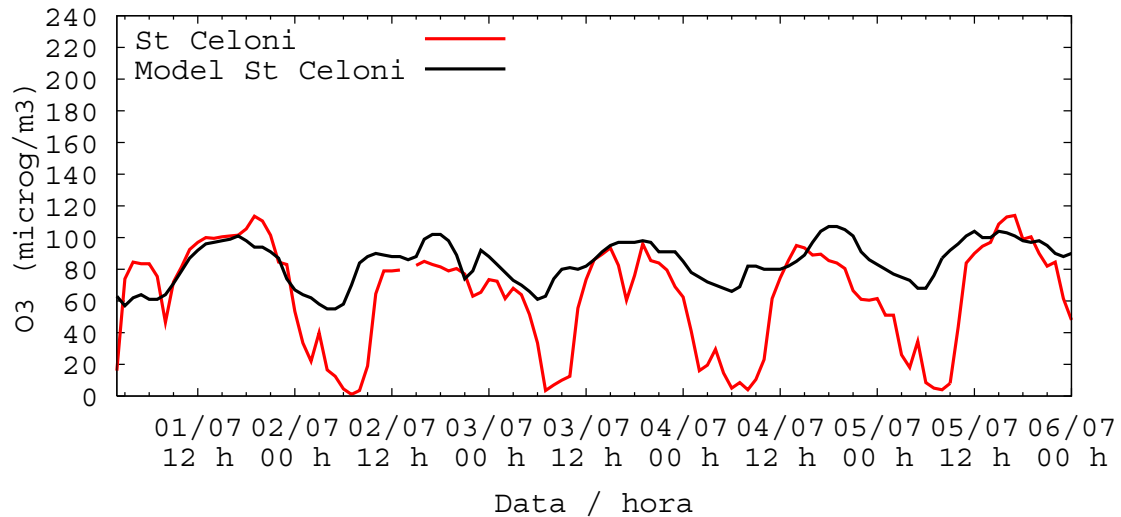


Figura 6.28. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a St. Celoni.

▪ **Sarrià de Ter (Girona):**

La simulació de l'ozó dona bastant bé, excepte l'últim període d'agost que es queda una mica per sota. Falten pics d'NO. L'NO₂ del mateix ordre.

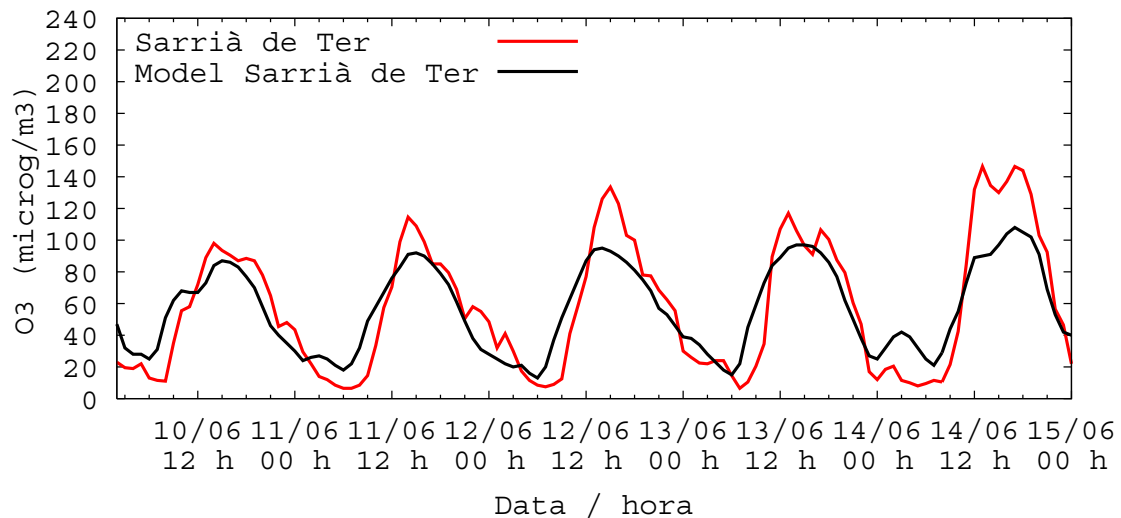


Figura 6.29. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Sarrià de Ter.

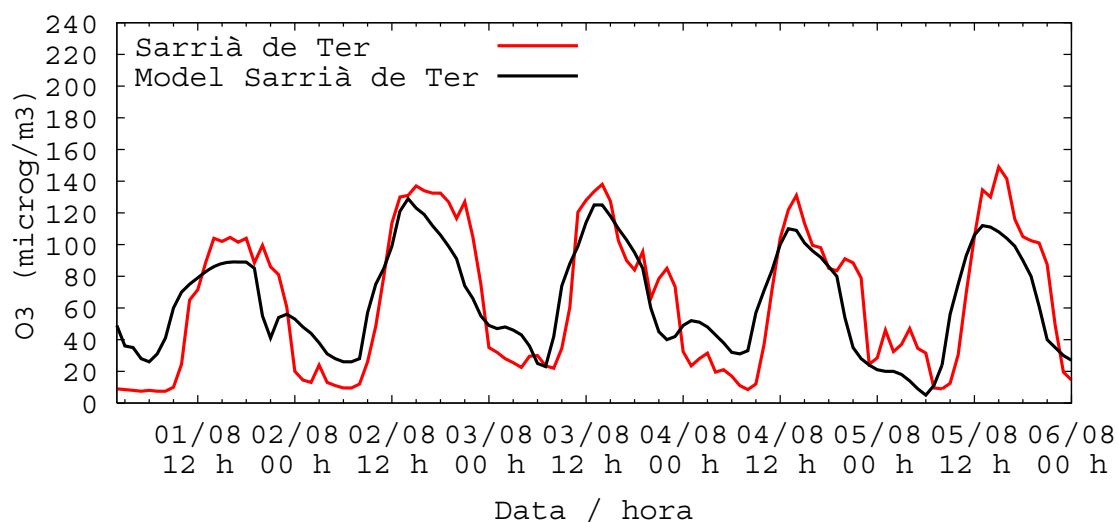


Figura 6.30. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Sarrià de Ter.

- **Sta Maria de Palautordera:**

Estació que només mesura O₃. Màxims més acusats als dos períodes d'agost i mínims en el primer també lleugerament diferents (al juny no hi ha dades). Al juliol falten mínims.

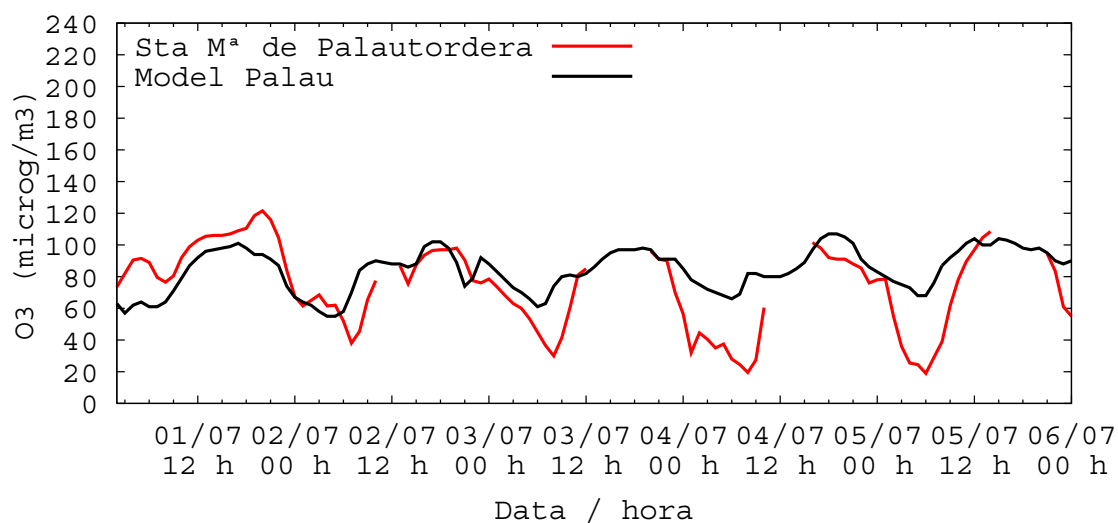


Figura 6.31. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Sta Mª de Palautordera.

- **Agullana:**

Estació que només mesura O₃.

Al Juny bé, encara que en el model queden baixos els màxims. A l'agost es queda força per sota el model, i el comportament és similar.

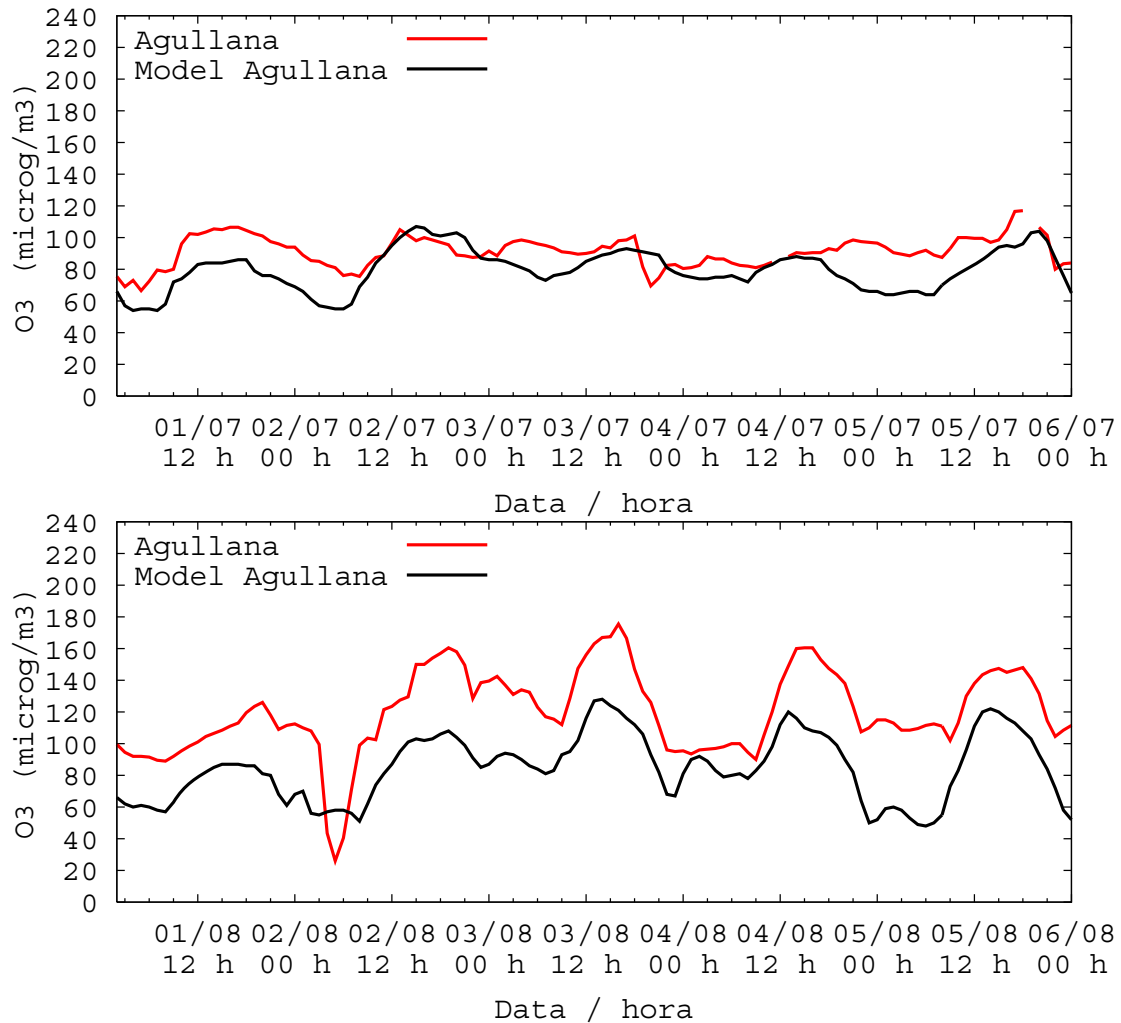


Figura 6.32. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Agullana.

- **Sta. Pau:**

Estació que només mesura O₃. El model es queda força baix en relació als valors mesurats, excepte al juliol.

Zona 14 de Qualitat de l'aire: Terres de Ponent

- **Lleida:**

En la primera simulació, al juny i la primera simulació d'agost els pics d'O₃ són menys acusats que les puntes mesurades.

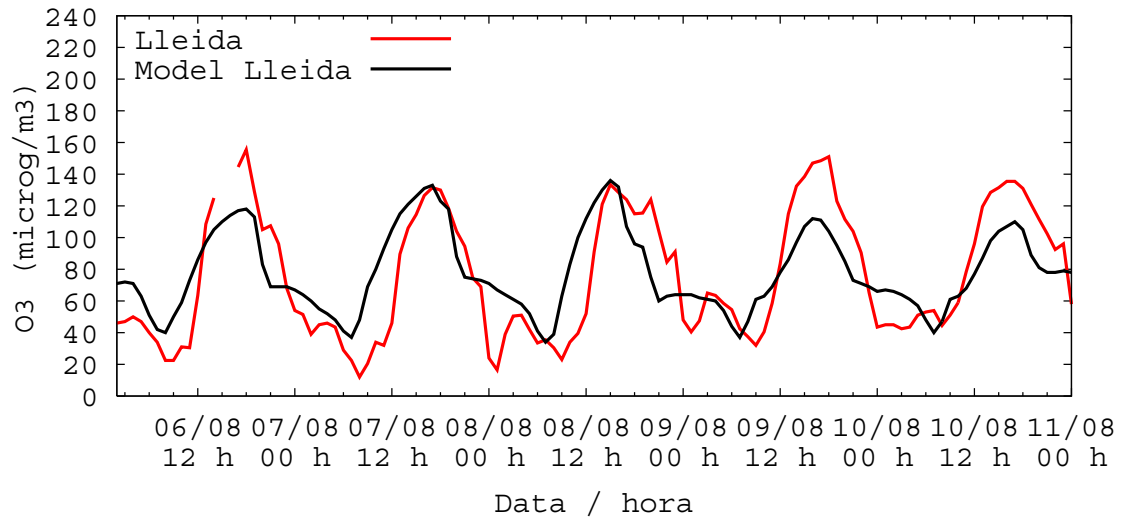


Figura 6.33. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Lleida.

▪ **Juneda:**

L'O₃ mesurat té valors per sobre del llindar d'informació. Els màxims del model són molt més suaus, l'estació dóna valors més alts.

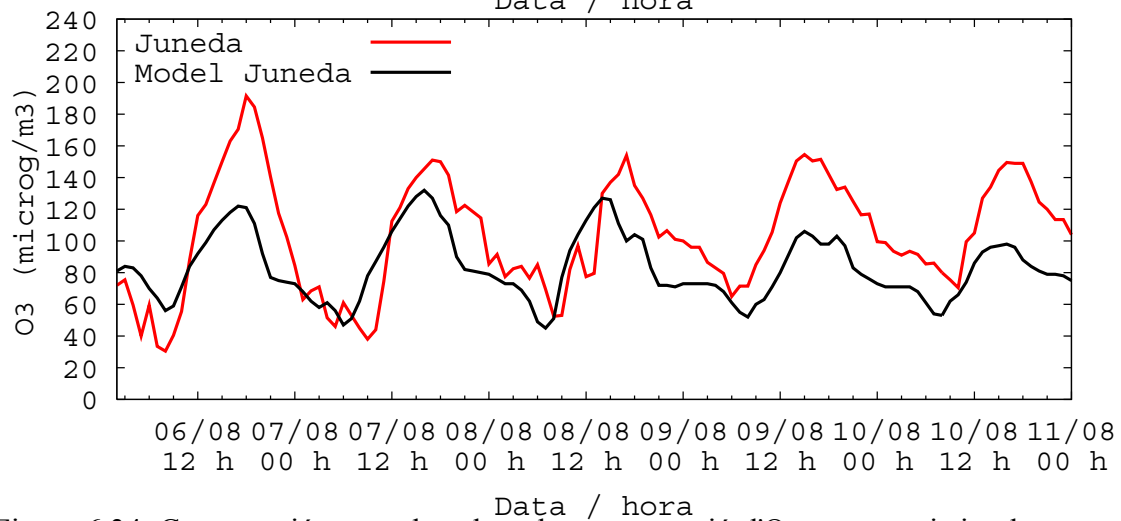
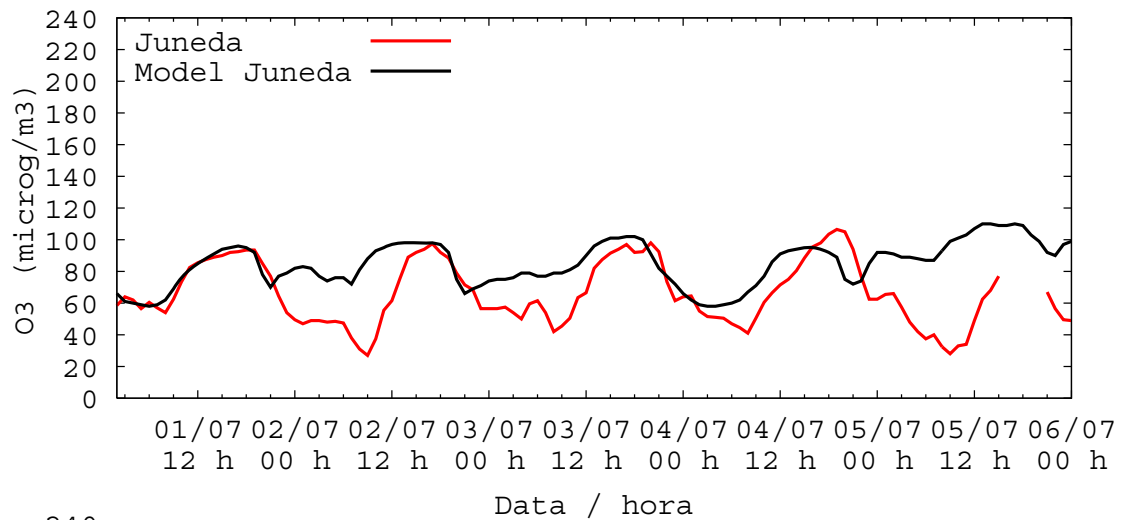


Figura 6.34. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Juneda.

A continuació les zones que només contenen estacions on només hi ha mesures de concentració d'O₃ per l'any 2003 en la zona de qualitat de l'aire.

Zona 6 de Qualitat de l'aire: Plana de Vic

- **Vic:**

En general, el model es queda per sota de la mesura d'O₃ en les hores diürnes i a les nocturnes per sobre. Donat que és l'estació on es mesuren més incidències, seria desitjable que el model reproduís el comportament adequadament.

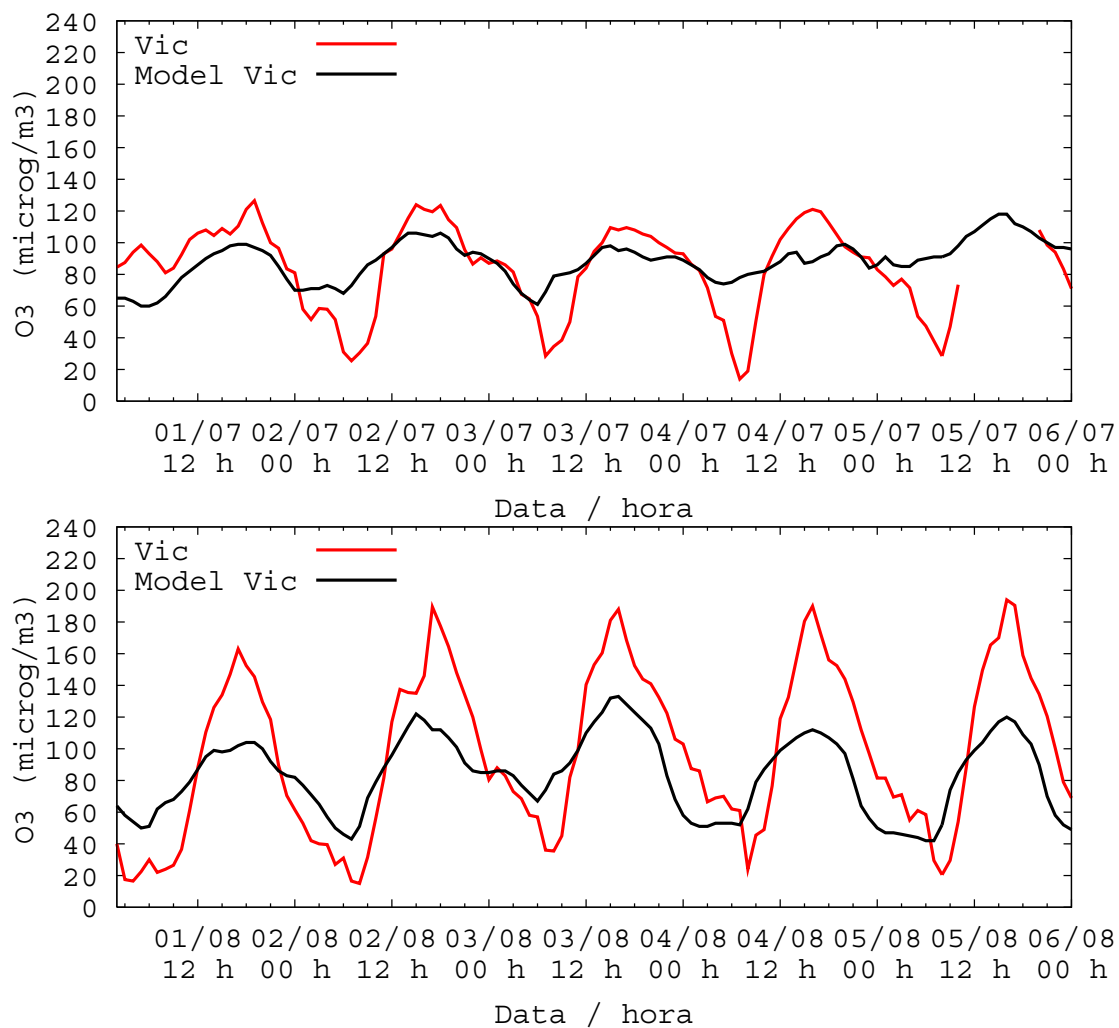


Figura 6.35. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Vic.

Zona 9 de Qualitat de l'aire: Empordà

▪ Begur:

És una estació de fons o rural, els màxims són lleugerament més acusats del que marca el model, excepte en el període del juliol on el model i l'estació són més semblants.

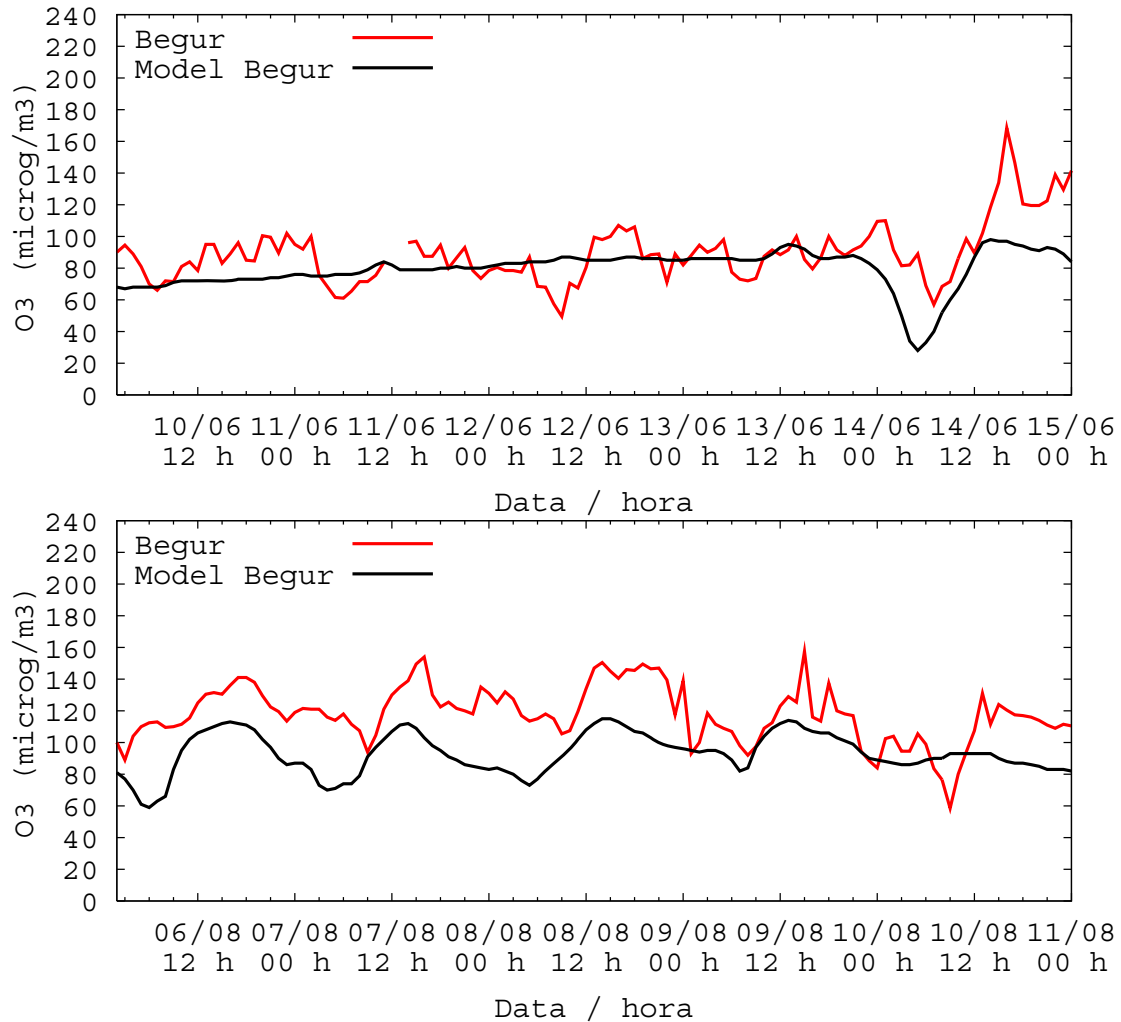


Figura 6.36. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Begur.

Zona 11 de Qualitat de l'aire: Pirineu Oriental

Es considera zona rural en la seva totalitat, té una densitat de població de 20 hab/km².

▪ Pardines:

Estació rural, amb nivells alts ocasionalment. Al juny el model no reproduïx els màxims d'O₃. A l'agost es queda per sota lleugerament.

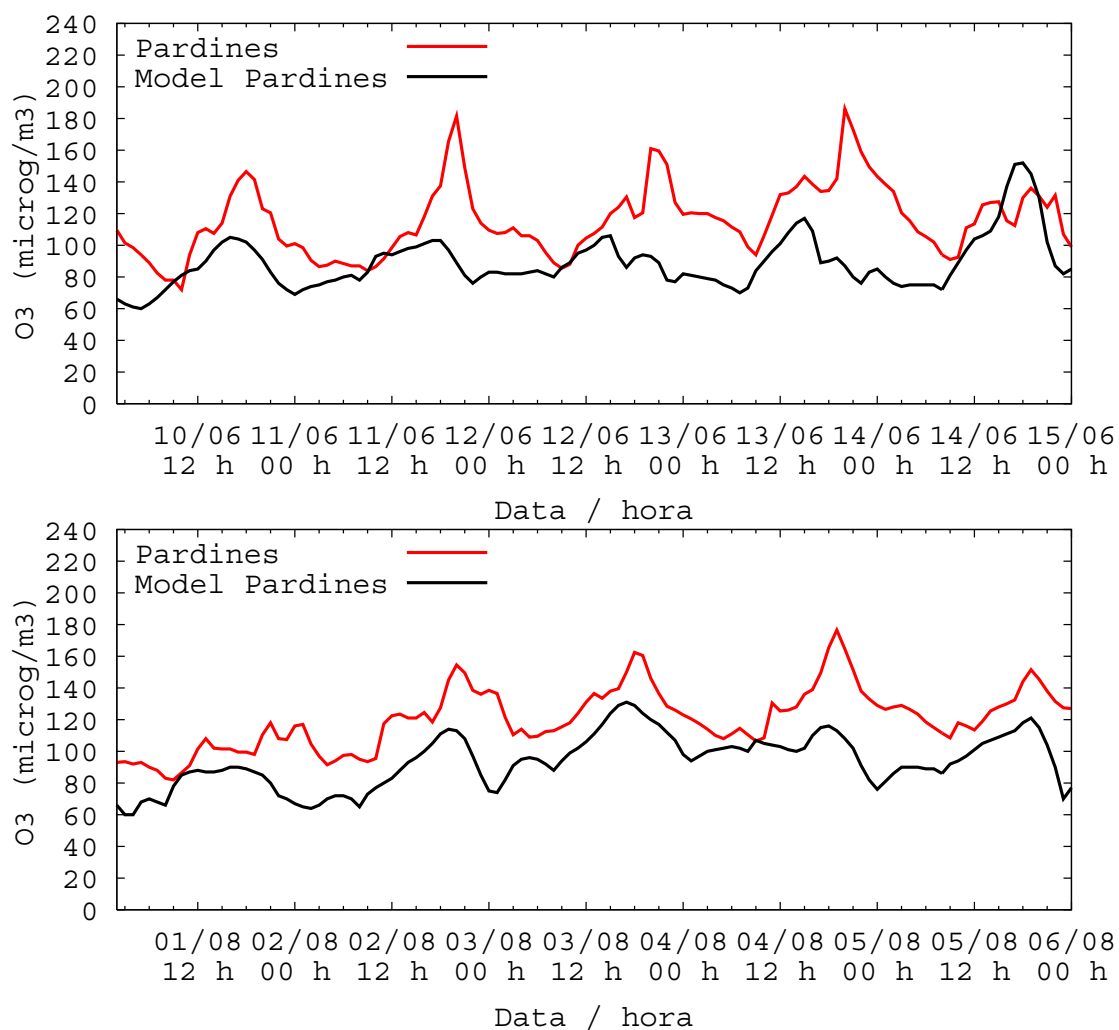


Figura 6. 37. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Pardines.

▪ **Bellver de Cerdanya:**

És una zona rural, però l'estació té comportament suburbà, en el model falten els mínims nocturns i algun màxim acusat.

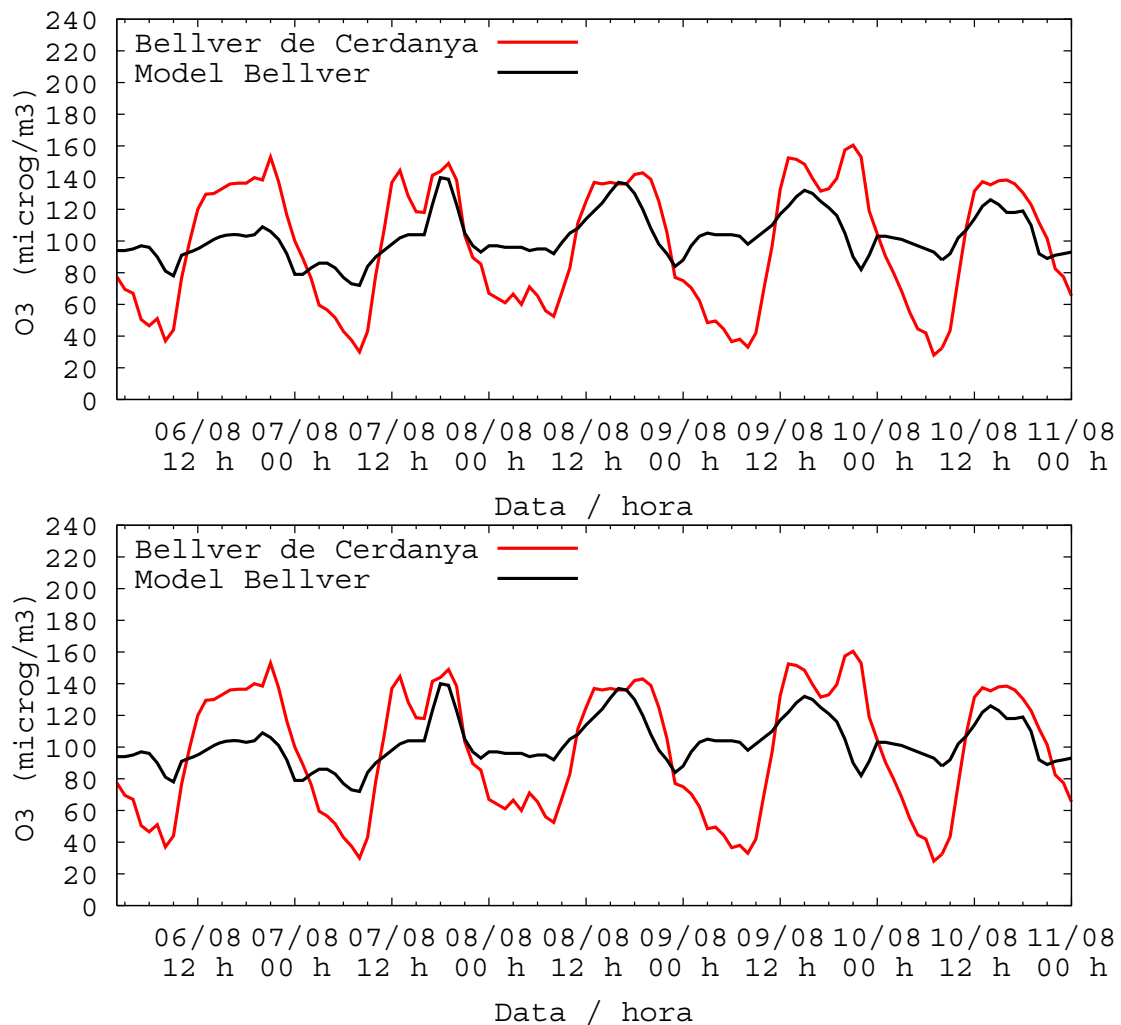


Figura 6.38. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Bellver de Cerdanya.

Zona 12 de Qualitat de l'aire: Pirineu Occidental

Es considera zona rural en la seva totalitat, té una densitat de població de 7 hab/km².

- **Sort**

El model no reproduïx els mínims nocturns. En la primera simulació d'agost el model es queda una mica per sota.

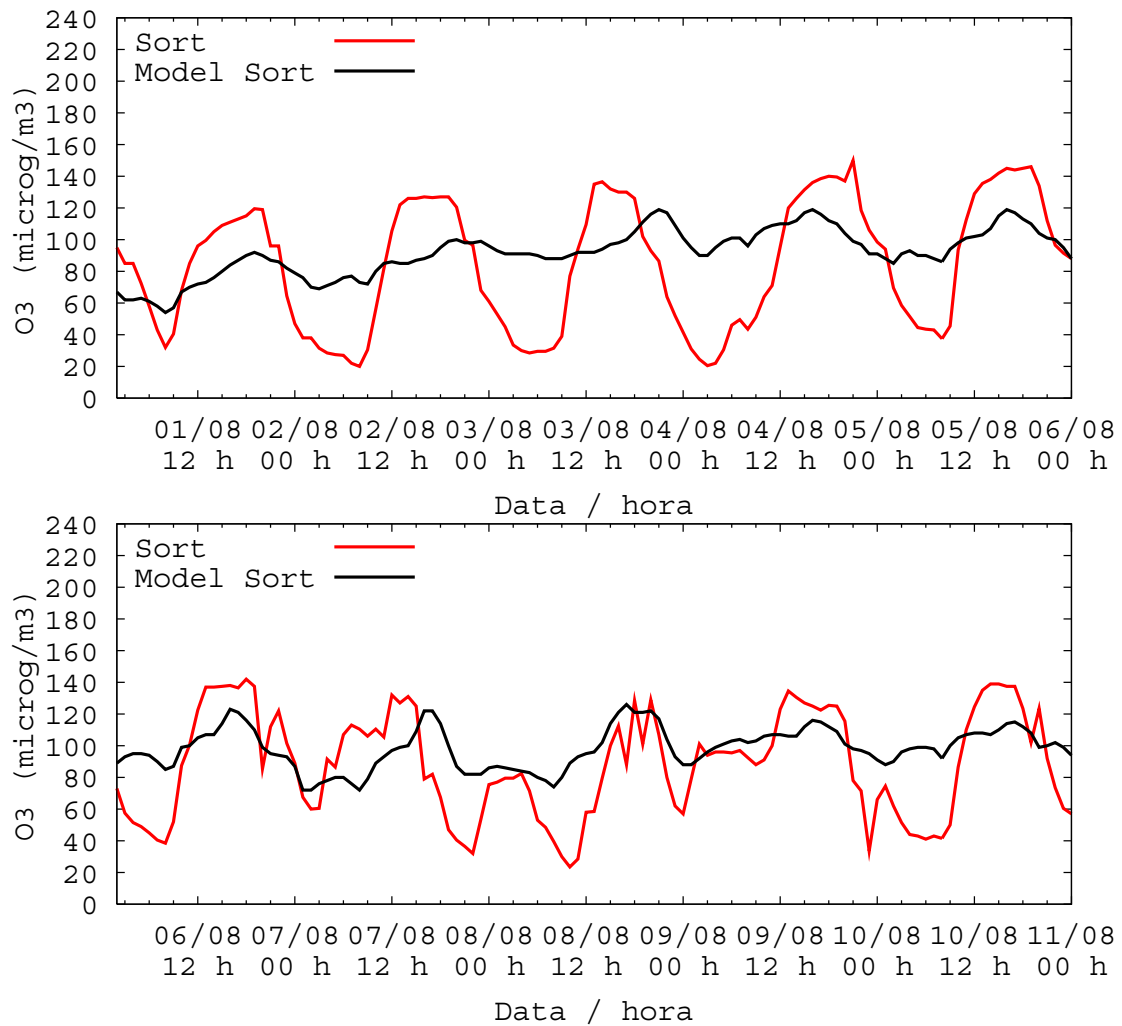


Figura 6. 39. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Sort.

Zona 13 de Qualitat de l'aire: Preprineu

Es considera zona rural en la seva totalitat, té una densitat de població de 9 hab/km². Són zones poc poblades orogràficament complexes i amb vegetació abundant.

▪ Ponts

Els mínims nocturns queden ben reproduïts pel model, excepte en la primera simulació d'agost. En referència als màxims, el model es queda baix en els períodes de juny i els d'agost.

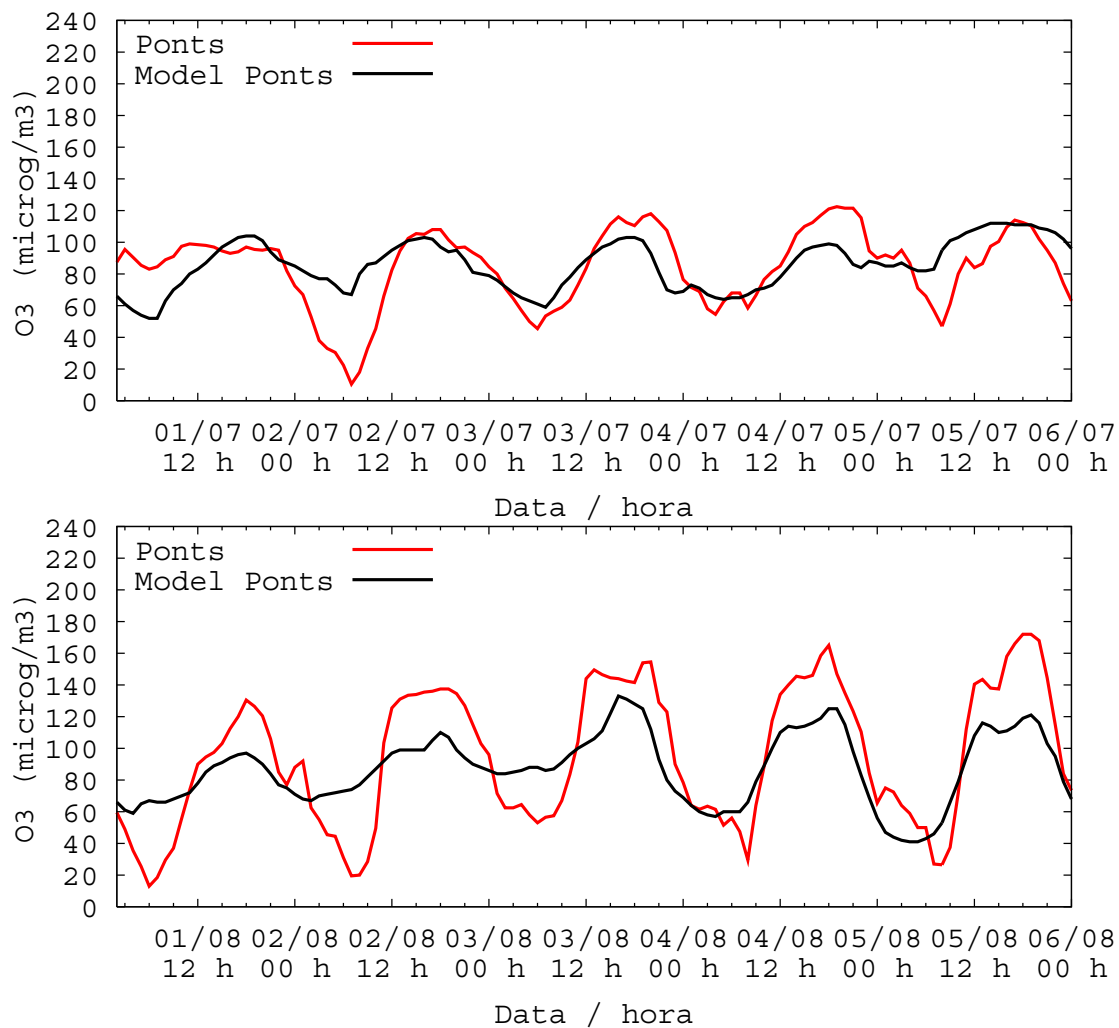


Figura 6. 37. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Ponts.

Zona 15 de Qualitat de l'aire: Terres de l'Ebre

▪ Amposta

Els valors màxims queden reproduïts, si bé presenta dificultats per ajustar els mínims nocturns.

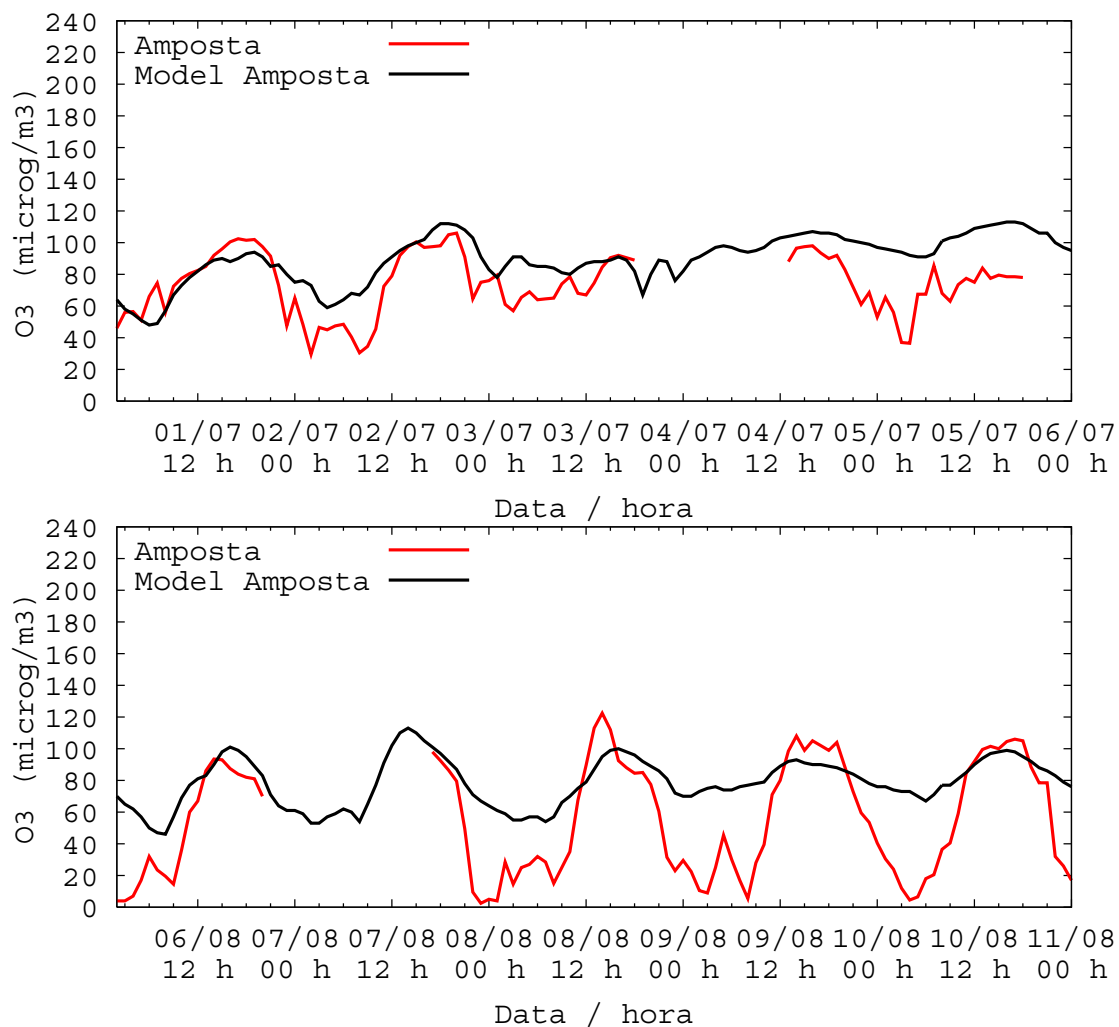


Figura 6.38. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Amposta.

▪ **Gandesa**

L'estació té un caràcter poc diferenciat entre dia i nit. El model deixa de reproduir alguns màxims una mica més marcats.

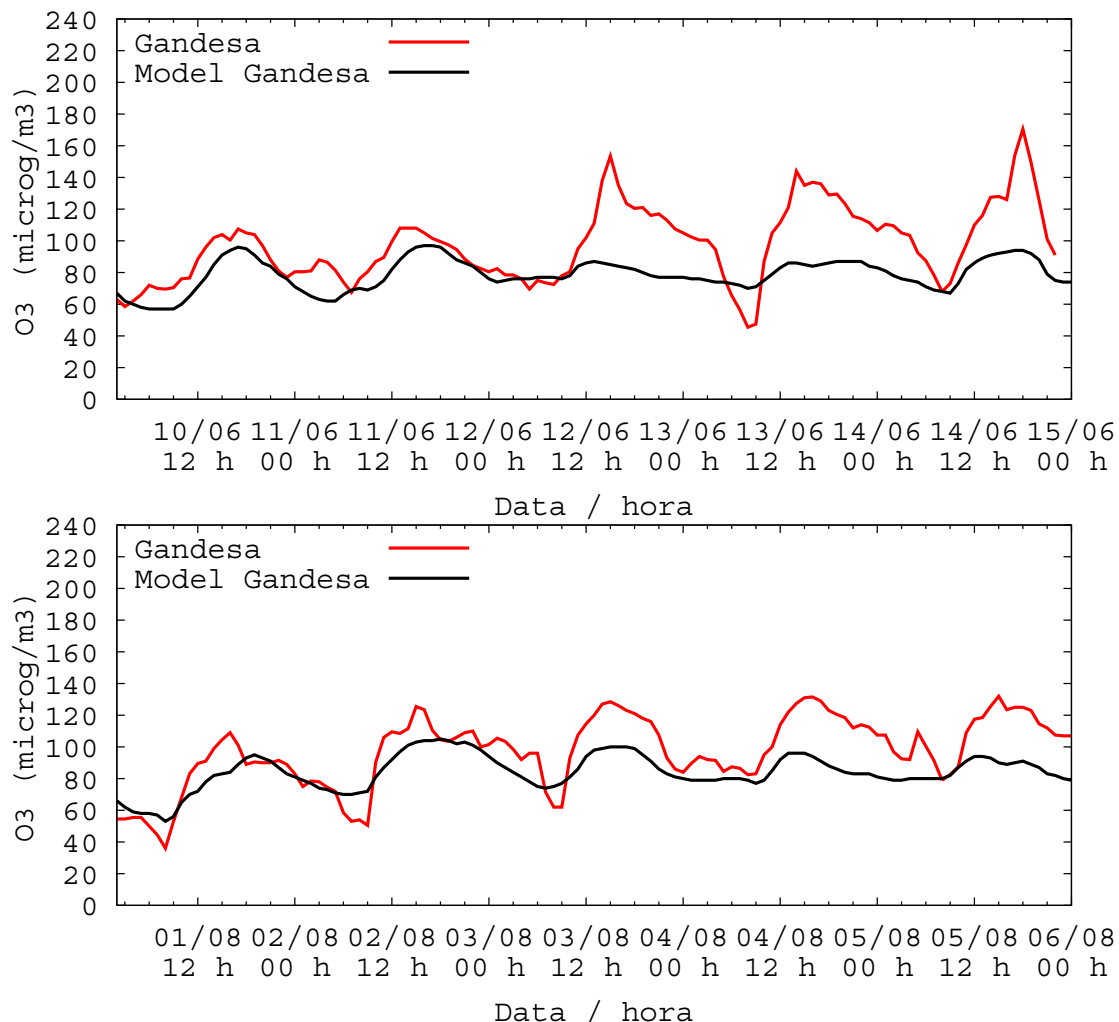


Figura 6. 39. Comparació entre els valors de concentració d'O₃ mesurats i simulats per a Gandesa.

6.6.2. Validació estadística.

S'utilitzen els estadístics descrits en la formulació de l'Apèndix 8, basats en Yu et al. (2006); amb l'objectiu de determinar l'encert del model, es comparen les simulacions i el conjunt d'estacions comentades anteriorment de forma numèrica.

Els estadístics aplicats contenen la desviació (B_{MB}), l'error absolut (E_{MAGE}), l'error quadràtic mig (E_{RMSE}), els valors normalitzats de la desviació i l'error absolut (B_{MNB} , E_{MNAE}) i els valors mitjans normalitzats (B_{NMB} , E_{NMAE}). Les desviacions normalitzades poden prendre valors per definició entre -1 i infinit. La desviació fraccionada (fractional bias, B_{FB}) intenta suplir aquesta deficiència en que els valors sobreestimats tenen més pes que els valors subestimats, de tal manera que la desviació fraccionada pren valors entre -2 i 2. L'error absolut fraccionat (E_{FAE}) queda acotat entre 0 i 2. La resta de paràmetres fraccionats introdueixen una compensació entre la sobreestimació i la subestimació de tal manera que queden igualment valorats. Així les desviacions

(B_{MNFB}, B_{NMFB}) poden oscil·lar entre menys infinit i més infinit, i els errors (E_{MNAFE}, E_{NMMAEF}) entre zero i infinit.

En el cas de l'ozó (Taula 6.2) el valor mig observat i el valor mig de la simulació no difereixen substancialment; el valor del model és lleugerament superior, excepte a la simulació del segon període d'agost. Aquest comportament el posen de manifest el B_{NMB} tots propers a 0 i positius excepte per al darrer període en que pren un valor de -0.089. Igualment el E_{NMAE} és petit, amb valors inferiors a 0.35. La desviació (B_{MB}) pren els valors 2.5, 8.5, 1.8 i -7.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. I la desviació normalitzada B_{MNB} , 1.1, 0.44, 1.4 i 1.05, totes positives, que indiquen una tendència a la sobreestimació, per part, del model, si bé no és molt marcada. La diferència en el signe per al darrer període entre el valor normalitzat i el valor sense normalitzar ens indica que hi ha subestimació en valors grans, però amb la normalització els valors petits prenen importància i fan que la subestimació en els valors grans quedi compensada. La desviació fraccionada torna a donar valors positius, i la B_{MNFB} també. En canvi, la B_{MNBF} torna a donar un valor negatiu per al darrer període. Això ens està indicant que el model sobreestima en el primer període simulat en un factor 1.04, per al segon període en un factor 1.12 i en el tercer període en un factor 1.02. Per contra, el model subestima en un factor 1.1 en el cas del darrer període d'agost. Tots els factors són petits i propers a 1, per tant no hi ha una tendència molt marcada de subestimació o de sobreestimació.

Taula 6.2. Resultats estadístics de les simulacions vers les mesures de concentració d' O_3 per al domini D2 en les diferents simulacions.

$\text{O}_3(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	030610		030701		030801		030806
	D2		D2		D2		D2
O	63		70		73		79
M	66		78		75		72
N	3421		3511		3663		3611
B_{MB}	2.5		8.5		1.8		-7.1
E_{MAGE}	23.2		19.6		26.6		27.9
E_{RMSE}	29.3		24.9		32.1		34.1
B_{MNB}	1.1		0.44		1.4		1.05
E_{MNAE}	1.3		0.58		1.7		1.4
B_{NMB}	0.04		0.12		0.025		-0.089
E_{NMAE}	0.37		0.28		0.36		0.35
B_{FB}	0.20		0.15		0.18		0.035
E_{FAE}	0.48		0.32		0.49		0.49
B_{MNFB}	0.94		0.36		1.24		0.61
E_{MNAFE}	1.5		0.67		1.86		1.84
B_{NMBF}	0.039		0.12		0.025		-0.098
E_{NMAEF}	0.36		0.28		0.36		0.39

Per a l'error absolut (E_{MAGE}), els resultats obtinguts són de 23.2, 19.6, 26.6 i 27.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivament, per ordre cronològic de períodes. I l'error quadràtic mig (E_{RMSE}) dona lleugerament superior, essent el menor en el període de juliol amb 24.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i el major en el del darrer període amb 34.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'error absolut normalitzat (E_{MNAE}) és menor per al període de juliol al igual que en l' E_{RMSE} , però difereix en l'error major, en aquest cas és per al tercer període amb un valor de 1.7, i el darrer període queda amb un 1.4.

El E_{MNAFE} ens indica l'error menor en la segona simulació, la de juliol, amb un valor de 0.67. El paràmetre E_{NMAEF} ens indica que l'error absolut és 0.36 vegades el valor mig observat en la primera simulació, 0.28 vegades en la segona simulació i 0.36 vegades el valor mig observat en la tercera simulació. En el cas de la darrera simulació la interpretació ha de ser que l'error absolut és 0.39 vegades el valor mig modelitzat, perquè el B_{NMBF} dona per sota zero, negatiu, i ens indica una infravaloració per part del model en les prediccions de concentració d'ozó.

La validació estadística per a l' O_3 presenta una discrepància entre valors mesurats i valors simulats considerable, amb un error quadràtic mig al voltant dels 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Errors semblants i superiors es troben en estudis aplicats a altres zones (Eder and Yu, 2006; Zhang et al., 2006).

És interessant distingir entre l'efecte de la no coincidència en les hores nocturnes i en les hores diürnes. Quan s'analitza tota la simulació estadísticament, considerant tots els valors, s'arrossega un error important provinent d'aquelles estacions en les que el model no reproduceix el mateix comportament nocturn. Per pal·liar aquests efectes, donat que en l' O_3 el més interessant és poder predir els valors màxims diürns, es pot prendre un valor d'acotament per sota, per exemple es poden agafar els valors observats majors de 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A la Taula 6.3. hi ha els estadístics calculats amb aquesta condició.

A la Taula 6.3., els valors mig observats (O) i predits (M) són més alts que a la Taula 6.2. on es consideraven tots els valors. Al considerar tots els valors, el model donava un valor mig superior al valor mig observat, en tots els períodes a excepció del darrer d'agost i en considerar els valors majors a 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o valors "diürns", el model es queda per sota de les observacions en tots els períodes, excepte en el de juliol, on la situació meteorològica provoca valors baixos. La desviació (B_{MB}) està donant clarament aquest comportament, essent negativa amb valors alts en tots els casos, excepte en la simulació de juliol, mostrant que el model subestima la concentració d' O_3 en totes les simulacions amb valors alts.

L'error absolut i l'error quadràtic mig han disminuït lleugerament, però continuen sent alts. En canvi l'error normalitzat E_{MNAE} ha passat a ser de l'ordre del 20 % quan abans era superior als 100 %, això és perquè s'han eliminat els valors numèrics petits que en dividir magnificaven l'error. Però si no considerem les discrepàncies en els valors nocturns rellevants, és més encertat el nou valor. O en tot cas ens dona nova informació que amb la Taula 6.2. estàvem obviat.

S'ha obtingut un error normalitzat E_{MNAE} del 19 %, 18 %, 21 % i 25 % per a cada simulació, en ordre cronològic. La B_{MNB} indica subestimació per part del model en tots els casos, a excepció de la simulació de juliol, on el valor és molt petit (1%).

El E_{MNAFE} ens indica un error similar entre la primera i la segona simulació, que augmenta en la tercera i la quarta; en la segona simulació, la de juliol, amb un valor de 0.67. El paràmetre E_{NMAEF} ens indica que l'error absolut és 0.36 vegades el valor mig observat en la primera simulació, 0.28 vegades en la segona simulació i 0.36 vegades en la tercera simulació.

Taula 6.3. Resultats estadístics de les simulacions vers les mesures de concentració d'O₃ per al domini D2 en les diferents simulacions, prenent observacions majors de 60 µg/m³.

O₃(µg/m³)	030610		030701		030801		030806
O >60	D2		D2		D2		D2
O	98		85		106		111
M	81		85		89		87
N	1718		2317		2087		2229
B_{MB}	-17.3		-0.6		-17.3		-24.3
E_{MAGE}	21.2		14.5		23.4		28.6
E_{RMSE}	28.2		18.3		28.8		34.8
B_{MNB}	-0.14		0.01		-0.13		-0.19
E_{MNAE}	0.19		0.18		0.21		0.25
B_{NMB}	-0.18		-0.01		-0.16		-0.22
E_{NMAE}	0.21		0.17		0.22		0.26
B_{FB}	-0.17		-0.01		-0.16		-0.24
E_{FAE}	0.22		0.18		0.24		0.29
B_{MNFB}	-0.22		-0.05		-0.22		-0.35
E_{MNAFE}	0.27		0.25		0.30		0.40
B_{NMBF}	-0.21		-0.01		-0.19		-0.28
E_{NMAEF}	0.26		0.17		0.26		0.33

Quan es consideren els valors observats majors de 60 µg/m³, el B_{NMBF} ens està indicant una subestimació per part del model respecte les observacions, donat que tots són negatius. El model subestima en un factor 1.21 per a la primera simulació, 1.19 per a la simulació d'agost (tercera simulació) i 1.28 per a la darrera simulació. A la simulació de juliol subestima en un factor 1.01, un factor petit que ens indica la bona concordança entre el model i les observacions. El E_{NMAEF} ens està indicant que l'error absolut és 0.26 vegades el valor mig observat en la primera i la tercera simulacions, 0.17 vegades el valor mig observat en la segona simulació i l'error absolut és 0.33 vegades el valor mig observat per la darrera simulació. De nou la millor simulació és la de juliol, tot i que el E_{MNAE} mostra un valor de 18 %, que ens indica que la diferència entre els valors simulats i els mesurats en relació a la mesura és del mateix ordre que per la primera simulació on E_{MNAE} pren el valor del 19 %. Si bé en valor absolut és major en la primera simulació, E_{MNAGE} és 21.2 µg/m³ mentre que en la simulació de juliol és de 14.5 µg/m³.

Altres estudis amb validacions de models de qualitat de l'aire mostren valors similars. A Zhang et al. (2006b), en un període de 10 dies de juliol de 1999 amb resolució de 8 km aplicant MM5-CMAQ als Estats Units, agafant els valors per sobre de 80 µg/m³ obtenen una desviació normalitzada (B_{MNB}) del 13 % i un error normalitzat (E_{MNAE}) del 23 %,

essent el E_{RMSE} de $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Un altre estudi per a un episodi d'ozó a Catalunya l'any 2000 utilitzant MM5/CMAQ amb resolucions entre 2 i 4 km i diferents nivells amb 6 configuracions diferents obté valors de E_{MNAE} entre 17.4 % i 21.0 % i B_{MNB} entre -2.0 % i -16.9 % (Jimenez et al., 2006). A Eder et al. (2009) en el càlcul dels estadístics per als màxims octohoraris d'ozó en un mes per als anys del 2004 al 2007 s'obtenen E_{RMSE} entre 29 i $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I un error normalitzat (E_{MNAE}) entre el 24.1 % i el 30.9 %. D'altra banda Byun et al. (2007) en l'estudi d'un episodi d'ozó per Houston mostra que CMAQ subestima els valors màxims, resultat que també hem observat en aquest estudi.

S'ha realitzat la validació entre els valors observats i els valors predits d' O_3 per a totes les hores i valors, obtenint com a resultats uns errors no menyspreables. Han estat les tres simulacions amb altes concentracions d'ozó per l'any 2003, les que han donat errors majors (E_{RMSE} entre 29.3 i $34.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Essent encara més marcats els errors normalitzats (E_{MNAE}), entre 130 i 170 % per a aquestes tres simulacions. La desviació no mostra una tendència clara a la sobreestimació. Un comportament millor s'ha observat en la simulació de juliol amb un E_{RMSE} de $24.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i un E_{MNAE} del 58 %. En fer la validació estadística amb els valors observats superiors a $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la desviació mostra una clara tendència a la subestimació en les simulacions dels episodis amb altes concentracions d'ozó, i l'error continua sent considerable (Taula 6.3). No obstant això altres autors (Eder et al., 2009; Jimenez et al., 2006; Zhang et al., 2006) han obtingut valors similars com s'ha comentat en el paràgraf anterior.

Possibles causes d'error en la simulació de l'ozó es poden atribuir al model d'emissions. Alguns autors (Van Aardenne, 2001) han utilitzat la bona actuació del model de qualitat de l'aire com una manera de validar el model d'emissions, per tant una de les causes d'uns resultats amb encert moderat es pot atribuir a les deficiències en les emissions. Realment en el model d'emissions existeixen incerteses, la major de les quals recau en l'especiació, tant del sector industrial com del biogènic. També hi ha algunes mancances com són les emissions del trànsit aeri i marítim. Si un dels errors del model és la subestimació, sembla que una manera de solucionar-ho seria incrementant algunes emissions, però per aplicar aquesta mesura cal sotmetre el model a un estudi de sensibilitat a les emissions que permeti determinar quines espècies convindria incrementar. La distribució horària de les emissions pot ser una altra causa d'error ja que és difícil reproduir la variabilitat de les emissions, donat que hi ha molts factors socials que hi afecten.

Una altra possible causa d'error en el model de qualitat de l'aire pot ser el model meteorològic. Ja s'ha comentat anteriorment l'error en la predicció de les temperatures (Ortega et al., 2009b). Les simulacions mostren una correlació amb la temperatura. Amb les altes temperatures de les simulacions d'agost, el model preveu concentracions d'ozó superiors a les dels altres períodes, però només lleugerament superiors, mentre que les observacions són molt superiors.

Finalment, una part de la discrepància entre el model i les observacions és atribuïble al model fotoquímic de transport, encara que és difícil determinar en quina mesura. Potser el que cal entendre és que la validació estadística, no està avaluant només el model fotoquímic de transport, sinó que està avaluant el model de qualitat de l'aire en el seu conjunt. I en aquí, torna a aparèixer la discussió sobre si les estacions estan representant el comportament en una extensió tan àmplia com ho fa el model. Per a la majoria d'elles no pot ser així, donada la complexa orografia del territori. Caldria fer un estudi sobre les estacions que són més representatives del territori.