Tethys, 3, 27–39, 2006
www.tethys.cat
ISSN-1139-3394
DOI:10.3369/tethys.2006.3.04

Revista editada per **ACAM**
(Associació Catalana de Meteorologia)

Simulació numèrica de l'ozó a Catalunya

S. Ortega[1], M.R. Soler[1], J. Beneito[1], and D. Pino[2,3]

[1]Departament d'Astronomia i Meteorologia, Universitat de Barcelona, Avd. Diagonal 647, 08028 Barcelona
[2]Institut per als Estudis Espacials de Catalunya, Edifici Nexus 2, Gran Capità 2-4, 08034 Barcelona
[3]Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de Catalunya, Avd. Del Canal Olímpic s/n, 08860 Castelldefels, Barcelona

Rebut: 22-V-2006 – Acceptat: 23-XI-2006 – **Versió Traduïda**

Correspondència a: rosa@am.ub.es

Resum

L'objectiu d'aquest treball és el d'avaluar l'habilitat de dos sistemes de modelització diferents en simular alts valors de concentració d'ozó en episodis típics d'estiu que tenen lloc a Catalunya. El primer model, o sistema de previsió, és un model de caixa fet per tres mòduls. El primer mòdul és un model mesoscala (MASS), que proporciona la condició inicial per al segon mòdul, un model de capa límit no local basat en l'esquema de turbulència transilient. El tercer model és un model de caixa fotoquímica (OZIPR), que s'aplica en els modes eulerià i lagrangià, rebent informació útil per als dos mòduls previs. La previsió model s'aplica a diferents àrees de Catalunya i va ser avaluada durant les darreres primaveres i estius de 2003 i 2004 i comparada amb estacions de base terrenal. El segon model és el MM5/UAM-V, és un model de quadrícula dissenyat per predir els camps de tres dimensions de cada hora de concentració d'ozó. El model s'aplica durant un episodi d'ozó que va tenir lloc entre el 21 i el 23 de juny de 2001 en una sola àrea, caracteritzada per una topografia complexa i unes condicions meteorològiques peculiars que afavoreixen uns valors de concentració d'ozó elevats. Els resultats d'avaluació i la comparació del model per a aquest episodi específic mostren un bon rendiment dels dos sistemes de modelització.

1 Introducció

L'ozó s'ha convertit recentment en un problema de contaminació a les àrees industrials i rurals del sud d'Europa (Silibello et al., 1998; Grossi et al., 2000) durant la primavera i l'estiu. Va associat a l'increment de les emissions d'òxids de nitrogen i compostos orgànics, que, activats per la radiació solar, produeixen ozó a la capa límit planetària. Les proves d'això ens les proporcionen les elevades concentracions d'ozó mesurades a les darreres dècades a les àrees urbanes i industrials i especialment a moltes àrees rurals de direcció contrària al vent, on hi ha manca de precursors locals d'ozó.

Per diverses raons, l'ozó troposfèric està considerat un dels pitjors contaminants de la troposfera baixa. Una concentració més elevada dels pitjors contaminants pot contribuir a una alça potencialment important del clima, que ha de ser examinada com cal (Chalita et al., 1996). Com que és tòxic per a les plantes, redueix el rendiment de les collites (Guderian et al., 1985; Hewit et al., 1990). Amb els humans, actua com un irritant respiratori que redueix les funcions pulmonars (Lippmann, 1991). També malmet els materials naturals i artificials com la pedra, les rajoles i la goma. Controlar i preveure les concentracions d'ozó pot ser per tant beneficiós per als humans, la vegetació i l'economia. Aquest control també es necessita per a examinar l'escala dels impactes de l'ozó i desenvolupar les estratègies de control a través de mesuraments i configuracions apropiats.

A les tres darreres dècades, s'han fet progressos importants en els sistemes de modelització de la qualitat de l'aire. Els senzills models de caixa eulerians han evolucionat i s'han convertit en models de quadrícules variables complexos. Els primers models de caixa eren una primera aproximació per a la incorporació de la complexa química que relliga els contaminants primaris i secundaris i per a la inclusió d'algunes variables meteorològiques, però eren una simplificació dels processos i mecanismes que actuen a la troposfera. Els models de caixa lagrangians eren un millorament dels eulerians perquè la columna d'aire (la caixa) es movia al llarg de la trajectòria d'algunes concentracions de contaminants inicials.

(cc) BY *2006 Autor(s). Aquest treball té llicència "Creative Commons".*

De fet, eren una expansió del senzill model de caixa cap a una sèrie de caixes adjacents interconnectades.

Els models més recents són models basats en quadrícules o en quadrícules eulerianes. L'àrea que s'ha de configurar es divideix en gràfics, o caixes, en direcció vertical i horitzontal. Aquest tipus de model té en compte interaccions entre les diferents cel·les i implica molts processos físics i químics, però requereix una descripció completa de la zona on s'apliquen. Normalment això és més extens que als models de caixa, cosa que dificulta el fet d'obtenir resultats satisfactoris.

Avui en dia s'apliquen molts models fotoquímics a diferents parts del món. S'han aconseguit suficients bons resultats en la modelització de l'ozó troposfèric. Tanmateix, s'han utilitzat pocs models a Catalunya (al NE d'Espanya), que té zones industrials importants a la costa al voltant de Barcelona i Tarragona. Aquestes zones actuen com una important font antropogènica d'ozó, a les zones veïnes. Una de les més problemàtiques és l'anomenada La Plana. Es tracta d'una zona topogràficament complexa al nord-est de Barcelona (veure secció 2 per a una descripció detallada). Una de les causes d'aquest augment de contaminació de l'aire, a part de la seva pròpia producció, és l'advecció contaminant de l'àrea de Barcelona a La Plana per mitjà de la brisa marina, que penetra a l'interior fins a abastar tota l'àrea. La Plana també presenta freqüentment condicions meteorològiques estancades que, juntament amb la radiació solar, porten a nivells màxims d'ozó que excedeixen el llindar prescrit. Per això, en aquest treball, apliquem dos models diferents a aquesta àrea per tal de predir la concentració d'ozó i comparar-la amb rendiments de model.

El primer sistema de modelització és un model de caixa fotoquímic (OZIPR), que ha estat aplicat en modes eulerians i lagrangians. A més, aquest sistema de modelització està integrat per un mòdul meteorològic format per un model de mesoscala (MASS) que proporciona la trajectòria seguida pel model de caixa quan s'aplica en un mode lagrangià i la condició inicial per a un model de capa límit no local basat en el model d'esquema de turbulències transilients.

El segon sistema de modelització està fet per un model fotoquímic basat en una quadrícula tridimensional (UAM-V) aplicada en un mode no-anidat i en un model de mesoscala (MM5) que proporciona les condicions meteorològiques per al model fotoquímic. Aquest sistema va ser aplicat en un petit territori que cobria part de la zona industrial propera a Barcelona i tot el de La Plana, on s'observen alts nivells d'ozó.

La importància de les emissions en models fotoquímics és ben coneguda. Per aquesta raó, es va integrar un model d'emissió que cobrís tota la zona on els models van ser aplicats, per tal de subministrar les emissions corresponents des de la superfície i les fonts elevades.

La secció 3 presenta una descripció detallada dels dos sistemes de modelització. La secció 4 descriu el model d'emissió. La secció 5 presenta els resultats de l'aplicació de model, que són discutits i confirmats mentre la secció 6 compara els models. Finalment, la secció 7 proporciona algunes observacions concloents.

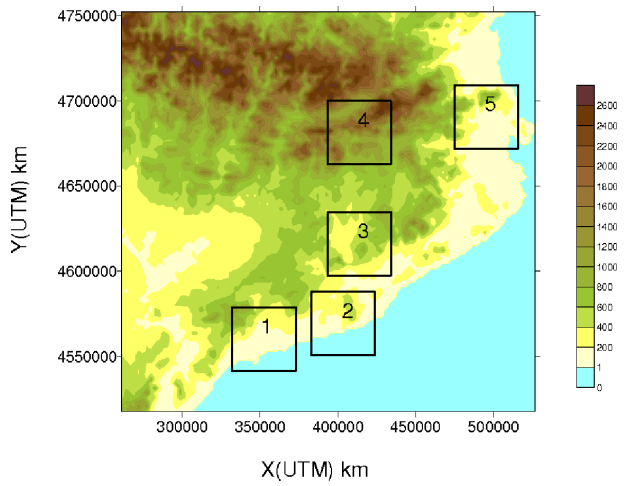

Figura 1. Mapa topogràfic de Catalunya. Els intervals de perfil estan marcats cada 200 m. La concentració d'ozó ha estat predita en les àrees delimitades per un rectangle.

2 L'experiment

2.1 Les zones estudiades

Les zones estudiades estan situades a Catalunya (figura 1), que està caracteritzada per terrenys complexos, incloent la costa mediterrània. Cap al nord, els Pirineus representen la cadena de muntanyes més important, encara que és interessant recalcar que la presència de les serralades litoral i prelitoral, va paral·lela a la costa amb alçades d'entre 500 m i 1712 m, respectivament. La meteorologia a dins de les diferents àrees d'estudi, marcades amb un rectangle, està fortament influenciada per les circulacions de mesoscala, sobretot per la brisa marina. La zona marcada amb un 1 correspon a l'àrea de Tarragona amb una important indústria petroquímica situada prop del mar i, com a conseqüència, la brisa marina transporta contaminants de l'àrea de Tarragona cap a dins. La zona marcada amb un 2 correspon a la zona del Garraf on les muntanyes baixes (d'uns 500 m) estan situades prop del mar, l'existència d'una central elèctrica a la línia de la costa i també la presència de la brisa marina podrien donar lloc a episodis d'ozó en contra del sentit del vent. Les zones marcades amb el 4 i el 3 inclouen els Pirineus Orientals i la zona de La Plana de Vic situada prop de l'àrea metropolitana de Barcelona, que actua com una important font antròpica d'ozó i dels seus precursors. Una de les causes dels episodis d'ozó en aquesta àrea és la dèbil capacitat dispersiva del seu aire, sobretot deguda a la seva complexa orografia. La Plana és una ampla conca-altiplà envoltada de muntanyes que sovint es troben a 1000 m per sobre del nivell del mar. Una altra causa possible és l'arribada de contaminants de les zones

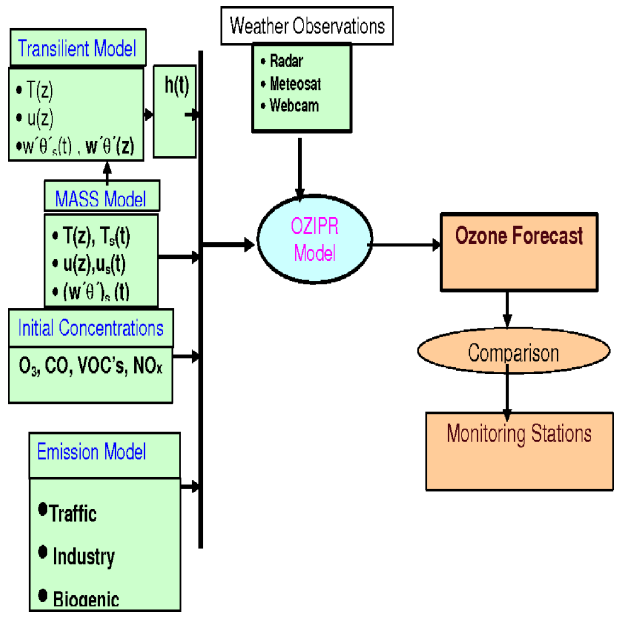

Figura 2. Diagrama dels components de la modelització de caixa

costaneres industrials quan el règim del vent està dominat per la brisa marina. A més, si la brisa marina és intensa, arriba a la zona pre-pirenenca, marcada amb el 4, provocant valors alts d'ozó allà també a última hora de la tarda. La zona marcada amb un 5 correspon a la plana de l'Empordà, on hi ha una important autopista, l'AP-7, que durant les vacances d'estiu podria generar alts valors de concentració d'ozó.

2.2 Dades meteorològiques i de contaminació de l'aire

En aquest estudi, vam utilitzar dades de diverses estacions de terra meteorològiques i de qualitat de l'aire. Cada 30 minuts proporcionen dades sobre la radiació solar, la temperatura, la direcció i velocitat del vent, la humitat relativa, i les concentracions de CO, NO, NO_2 i O_3. Per confirmar el model de caixa, s'han seleccionat les estacions representatives de control situades a Alcover (àrea 1), Vilanova i la Geltrú (àrea 2), Vic i Pardines (àrees 3 i 4) i Agullana (àrea 5). Per confirmar el model eulerià hem utilitzat dades de Sabadell (S), Granollers (G), St Celoni (C), Sta. Maria de Palautordera (T), Vic (V), Manlleu (MA) i Mollet (M), que estan situats a dins i a fora de la regió de La Plana (veure Figura 4).

3 Sistemes de modelització

3.1 Model de caixa

El sistema de model de caixa està format per tres mòduls fonamentals que contenen dos models meteorològics, una columna o un model de caixa fotoquímic i un model d'emissió, respectivament. Presentem un diagrama esquemàtic a la Figura 2. En aquesta secció, descriurem breument els dos primers mòduls i a la secció 4 descriurem el model d'emissió, que comparteixen els dos sistemes de modelització.

El mòdul meteorològic comprèn dos models. El primer era una millora del Sistema de Simulació de Mesoscala Atmosfèric, al qual ens referirem a partir d'ara com MASS (Kaplan et al., 1982; Zack i Kaplan, 1987), que és el model operacional del Servei Català de Meteorologia. El segon era un model de capa límit atmosfèrica 1-D (ABL), model basat en l'esquema de turbulència transilient (Stull, 1984a,b).

El MASS és un model de mesoscala hidrostàtic primitiu de tres dimensions executat sobre dos àmbits anidats a una via, que estan definits per resolucions de 30 i 8 km. Les dimensions de cada àmbit són 55 x 55 punts de quadrícula per al territori exterior i 103 x 103 punts de quadrícula per al territori interior. El territori més gran està centrat a (41.0° N, 10.0° E) i el més petit està centrat a (41.0° N, 3.0° W), cobrint una zona de 37.5° N a 44.5° N. Les condicions límit inicials s'actualitzen cada sis hores amb informació del model AVN amb una resolució de 0.55° x 0.55°. Per als dos territoris, vam utilitzar una base de dades de topografia i d'ús del terreny amb una resolució de 10 min. L'alta resolució vertical es troba prescrita a l'ABL amb 21 nivells, amb una resolució més alta als nivells més baixos. Hi ha més informació sobre la física i numèrica dels models a Codina et al. (1997).

El model de capa límit atmosfèrica 1-D està basat en el tancament de turbulències transilients no-locals (Stull, 1984a,b), que va ser desenvolupat per primera vegada per R. B. Stull com una alternativa als esquemes de tancament local, tals com la teoria K i el tancament d'alt ordre. En el nostre plantejament vam utilitzar la matriu dels coeficients (transilients) de mescla desenvolupada per Stull i Driedonks (1987) i calculada a partir d'una forma simplificada d'energia cinètica de turbulència. Al model, cada pas està dividit en dues parts. La primera, el forçament extern, (p.e. la dinàmica, la termodinàmica, les condicions límit) desestabilitza el corrent, i a la segona l'esquema de turbulència transilient reacciona a les inestabilitats per mitjà de la mescla. D'aquesta manera, el vent dèbil, la temperatura potencial i la humitat específica són desestabilitzats pel moment i pels fluxos de calor sensible i latents que pugen des del sòl. Els fluxos de superfície del moment es calculen utilitzant el mètode de coeficient de resistència, mentre que els fluxos de calor sensible i latent es calculen utilitzant el (Blackadar, 1976, 1979) model de superfície. Amb aquesta informació vam poder calcular l'altura de la capa límit, definida com l'altura del flux de calor més negatiu o com la base mitjana de la capa estable de sobre. L'altura de la capa límit és l'altura del model de caixa fotoquímic. Per tant, és molt important fer-ne una estimació correcta per tal de determinar la concentració d'ozó (Berman et al., 1997).

El model fotoquímic utilitzat en aquest estudi va ser el model OZIPR (Ozone Isopleth Plotting Programme Re-

search), (Gery i Crouse, 1990). Es tracta d'una columna o model de caixa desenvolupat per l'EPA (Environmental Protection Agency). És un model de previsió per un sol dia dissenyat per concentrar-se en la química atmosfèrica que provoca la formació d'ozó. El mecanisme químic que vam utilitzar en aquest treball era l'aproximació de l'enllaç del carboni (Gery et al., 1989; Stockwell et al., 1990). Al model, s'hi inclouen de manera senzilla les deposicions seques a la superfície. Per a cada espècie, es fixen els valors per a dos tipus de superfície urbana i rural.

Aquesta columna idealitzada conté concentracions especificades inicials de VOC, CO i NOx, i al llarg del dia s'hi inclouen emissions de la superfície i de fonts elevades simultàniament actualitzades. El model s'executa en els models eulerià i lagrangià. Al primer mode, la massa d'aire, que s'agafa de sobre d'una regió de 20 x 20 km^2, és tractada com una caixa en la qual s'emeten contaminants. Es té en compte el transport a dins i a fora de la caixa per processos meteorològics i dissolució. Tanmateix, en aquest model eulerià no es tenen en consideració efectes de mesocala com la brisa marina. Per tant, per tal de tenir això en compte, el model de caixa s'ha d'aplicar en el mode lagrangià seguint la trajectòria, que es calcula utilitzant un model de trajectòria de retrocés (Alarcón et al., 1995; Alarcón i Alonso, 2001). Per a una informació més precisa sobre trajectòries que la que proporciona el model MASS (resolució horitzontal de 8 km), s'executa el model MM5 amb una resolució d'1 km. En el mode lagrangià aquesta columna idealitzada es mou amb el vent (al llarg de la trajectòria de la massa d'aire), però no pot expandir-se horitzontalment. Les emissions s'inclouen a mida que la columna d'aire passa per sobre de diferents punts d'emissió, ja que les emissions de cada hora en la massa d'aire es van treure de la llista d'emissions basades en la quadrícula de 3 x 3 km^2. Amb la simulació lagrangiana, l'ozó que penetra en les columnes idealitzades es considera com una advecció d'ozó. En ambdues simulacions l'aire de dalt de la columna es barreja ja que la inversió augmenta durant el dia i la dissolució té lloc durant la simulació, on les reaccions químiques converteixen el VOC i el NOx en O_3 i altres contaminants secundaris.

De la mateixa manera que les concentracions inicials i les emissions de cada hora, les altres entrades en el model OZIPR són la temperatura, la humitat relativa i l'altura barrejada, que és l'altura del model de columna. L'evolució de cada hora de l'altura barrejada és un dels paràmetres crítics dels càlculs necessitats per al model de l'OZIPR, ja que la ràtio de dissolució dels contaminants atmosfèrics està controlada pel canvi diürn en l'altura barrejada.

3.2 Model de quadrícula

L'altre sistema de modelització utilitzat és el model meteorològic MM5, aparellat amb el model fotoquímic Urban Airshed Model (UAM-V), versió 1.30 (ràpid solucionador de química), que ha estat amplament utilitzat amb finalitats regulatòries (Biswas et al., 2001).

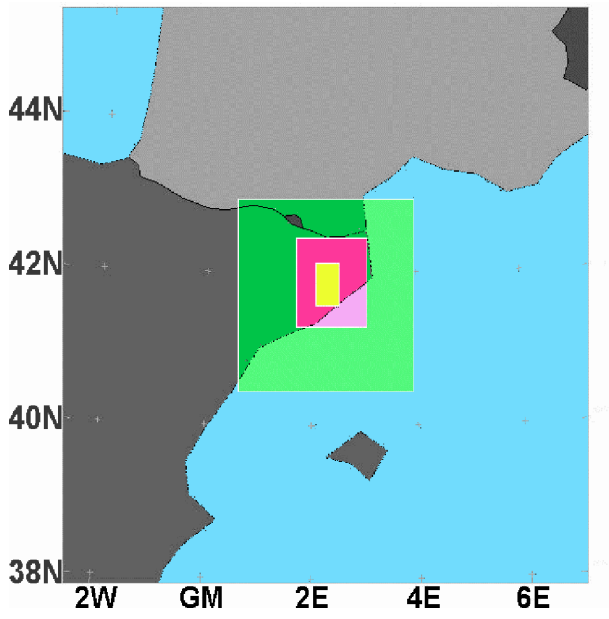

Figura 3. Els 4 territoris de la simulació MM5. El territori interior és el mateix utilitzat pel UAMV.

L'UAM-V utilitza dades meteorològiques proporcionades pel model de mesoscala de la Penn State University/National Center of Atmospheric Research (MM5), versió 3.4 (Grell et al., 1994). Quatre territoris anidats en dues vies estan definits utilitzant la resolució següent: 27, 9, 3 i 1 km. Per tal de simular la brisa marina, les dimensions de cada territori són 31 x 31 punts de quadrícula per als dos territoris interiors, respectivament. El territori més gran està centrat a (41.70° N, 2.27° E) i el territori més petit cobreix una zona des de 41.6° N fins a 42.1° N (figura 3). Les condicions inicials i de límit estan actualitzades cada sis hores amb informació del model del European Centre of Medium Range Weather Forecast (ECMWF) amb una resolució de 0.5° x 0.5°. Per als dos territoris interiors, vam utilitzar una base de dades topogràfica i d'ús del terreny amb una resolució de 30". Per als dos territoris exteriors, la resolució era de 5'. L'alta resolució vertical està prescrita a la capa límit atmosfèrica amb 14 nivells. Es poden trobar més detalls sobre el rendiment del MM5 a Soler et al. (2003). Les sortides meteorològiques del territori més petit s'han fet compatibles amb la modelització de quadrícula de l'UAM-V realitzant interpolacions al llarg dels nivells horitzontal i vertical.

El sistema de modelització de l'UAM-V utilitza una versió actualitzada de l'original mecanisme químic cinètic Enllaç del Carboni IV (Gery et al., 1989), que conté el mecanisme CB-TOX (Ligocki i Whitten, 1992; Ligocki et al., 1992). A més de les dades d'isoprè, això inclou un tractament químic ampliat per a aldehids i espècies tòxiques seleccionades. Tenir en consideració tantes espècies apropa el model a la realitat. Tanmateix, les emissions i les condicions inicials i límit han de tenir en compte totes aquestes espècies,

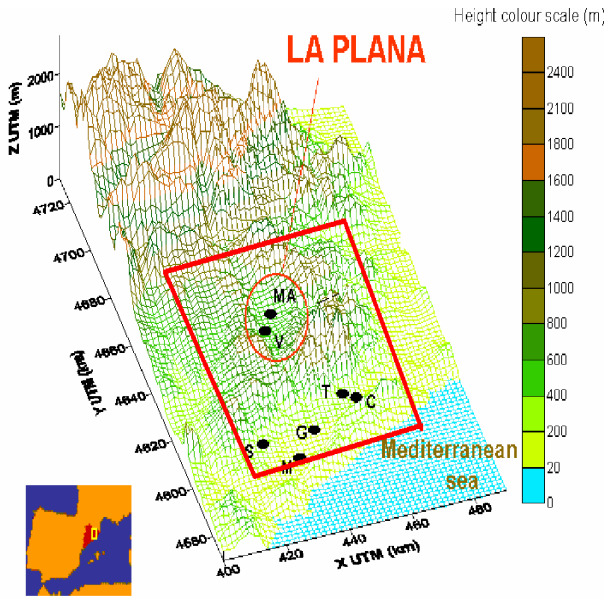

Figura 4. Zona on s'apliquen els dos models, incloent la zona de La Plana i estacions de base terrestre de la qualitat de l'aire.

i com que llur comportament no és sempre ben conegut es poden introduir noves incerteses. El model fotoquímic va ser realitzat en un mode no-anidat com a (Hogrefe et al., 2001) amb una dimensió de cel·la de quadrícula de 3 x 3 km^2. El model cobria una zona de 60 x 36 km^2, incloent La Plana, veure Figura 4. El territori UAM-V concorda amb el territori interior del model meteorològic, veure Figura 3. L'estructura vertical consistia en 8 capes verticals que s'estenien des de la superfície fins a 3.5 km.

4 Inventari de les emissions

Les emissions van ser calculades sobre un territori de 50 x 30 cel·les horitzontals de 3 x 3 km^2 (figura 4). Dos tipus d'emissions (antropogèniques i biogèniques) van ser tingudes en consideració.

4.1 Emissió antropogènica

Les emissions antropogèniques són bàsicament produïdes pel tràfic i les activitats industrials. Per a calcular les emissions per a la xarxa de tràfic, les bases de dades que fan la distinció entre autopistes i carreteres van ser agafades de les estadístiques mensuals de tràfic proporcionades pel Ministeri d'Obres Públiques del govern espanyol i pel Departament de Política Territorial i Obres Públiques de la Generalitat de Catalunya[1]. Per a les autopistes, la baixa intensitat de tràfic diari (MDI) està especificada per a vehicles pesats i lleugers. Per a les altres vies, les bases de dades de l'Institut d'Estadística de Catalunya[2] va proporcionar el percentatge de vehicles pesats i lleugers, que són útils per a calcular el MDI per als vehicles pesats i lleugers. Vam tenir en compte els períodes de vacances reduint el MDI al 30%.

Per tant, les emissions estaven calculades segons la demostració:

$$E_i = (MHI_h e_{ih} + MHI_l e_{il})\, L \qquad (1)$$

on:

- E_i (kg h^{-1}) és l'emissió de massa per a un contaminant específic, un temps i una secció de l'autopista.
- MHI_h (nombre de vehicles per hora) és la intensitat de tràfic per hora per als vehicles pesats i MHL_l (nombre de vehicles per hora) és la intensitat de tràfic per hora per als vehicles lleugers. Totes dues estan calculades pel MDI assignant un percentatge de la intensitat total de tràfic a cada hora (segons les bases de dades proporcionades pels governs espanyol i català).
- e_{ih} (kg km^{-1}) és el factor d'emissió per als vehicles pesats i e_{il} (kg km^{-1}) és el factor d'emissió per als vehicles lleugers. Segons la Guia d'Inventari de les Emissions del (EMEP/CORINAIR, 1999), aquests factors depenen del consum de combustible del vehicle i del tipus de contaminant. Com que es requereix especiació d'hidrocarboni, vam utilitzar els factors d'emissió de (Sagebiel et al., 1996).
- El consum de combustible depèn del tipus de combustible utilitzat pels vehicles. Per tal de determinar l'ús de petroli o dièsel dels vehicles, vam utilitzar informació de la Direcció General de Tràfic[3].
- L és la llargada del tram de l'autopista.

Per tenir en compte les emissions industrials, vam utilitzar informació proporcionada pel govern català sobre l'activitat industrial. Per a cada font d'emissió, s'especifica el corrent, el nivell d'emissió i l'activitat industrial. Per tal de calcular les emissions industrials vam utilitzar la demostració:

$$E_i = f n_i \qquad (2)$$

on E_i (kg h^{-1}) és l'emissió de cada hora d'un contaminant específic per a una font particular, f és el corrent (m^3 s^{-1}) de la font i n_i (ppm o μg m^{-3}) és el nivell d'emissió per al contaminant.

4.2 Emissions biogèniques

Per fer una estimació de les emissions de la vegetació, vam utilitzar el procediment descrit per Pierce et al. (1998). Només es van tenir en consideració l'isoprè, el principal biogènic VOC, i l'òxid de nitrogen.

[1] Ministeri d'obres públiques del Govern espanyol: Estadístiques mensuals de tràfic, 2000.

[2] Institut Estadístic de Catalunya: Anuari Estadístic, 2000.

[3] Departament de política territorial i obres públiques: Estadístiques mensuals de tràfic, 2000.

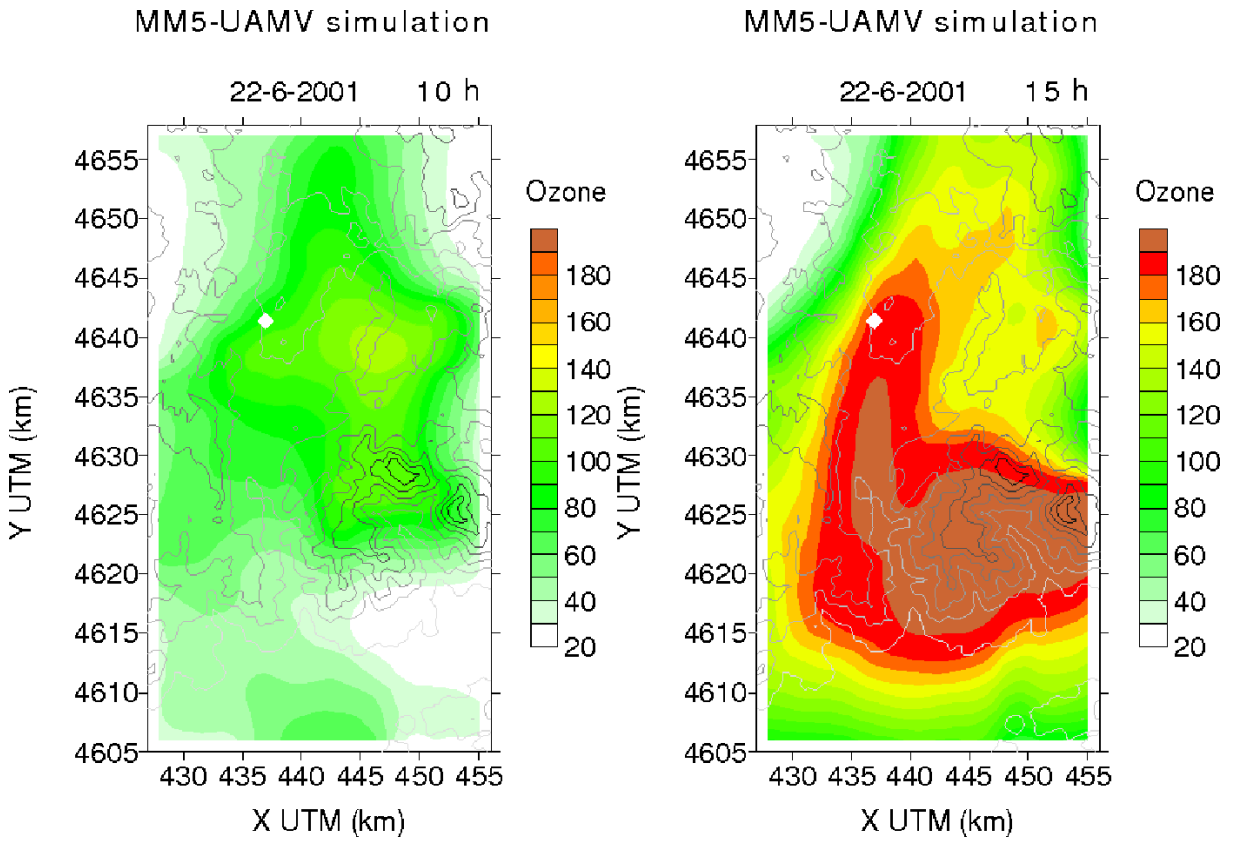

Figura 5. Distribució espacial de l'ozó a partir d'una simulació de l'UAMV (22 de juny) al gràfic de l'esquerra a les 10 UTC i al gràfic de la dreta a les 15 UTC. L'escala de color de l'ozó està en g m^{-3} i el rombe blanc mostra la situació de Vic.

Per a determinar les emissions, vam utilitzar el model MM5 per a calcular l'aire de superfície i les temperatures del subsòl. Vam obtenir la radiació activa fotosintèticament (PAR) de radiacions globals mesurades suposant que el 48% de la radiació global és PAR (McCree, 1972). La mateixa base de dades utilitzada per al model MM5 va proporcionar classes d'ús del terreny (Dudhia et al., 2000).

5 Aplicació dels models

5.1 Model de caixa

Un perfil meteorològic inicial pre-processat i uns fluxos de superfície turbulenta mesurats a cada hora, calculats pel model MASS a 06 UTC (que correspon al punt de quadrícula al qual s'aplicarà el model fotoquímic) es descarreguen al model transilient, que subministra l'evolució temporal de la temperatura, la velocitat del vent, els perfils de fluxos de calor turbulents i l'altura de la capa de barreja. Al mateix temps, la radiació solar i la fracció de la nuvolositat són molt importants en la formació d'ozó, així que també s'utilitzen imatges de RADAR i METEOSAT per millorar la previsió d'ozó. Finalment, tota aquesta informació combinada amb l'inventari de les emissions és transferida al model fotoquímic, que proporciona previsions d'ozó cada hora. Durant situacions anticiclòniques, quan el vent principal és la brisa marina, el model de caixa és executat en les formes eulerianes i lagrangianes per tal de tenir en compte el transport de massa d'aire contaminat des de les zones industrials cap a l'interior.

El model de caixa va ser aplicat durant l'estiu de 2003 i 2004. Per tal d'avaluar el model de manera estadística, vam calcular diverses estadístiques de verificació (EPA, 1999). Tot i que el model calcula diàriament els valors de concentració de cada hora, les estadístiques fan referència a la previsió del punt àlgid diari i a les previsions màximes de cada hora en tres categories, definides tal com segueix:

$$
\begin{aligned}
&I \quad O_{3max} \leq 120\ \mu g\ m^{-3}\\
&II \quad 120 < O_{3max} \leq 180\ \mu g\ m^{-3}\\
&III \quad O_{3max} > 180\ \mu g\ m^{-3}
\end{aligned}
$$

Aquests intervals estan delimitats segons la legislació i poden ser fàcilment modificats. Per a la previsió del punt àlgid diari calculem la precisió A (error mig absolut) i el biaix B (error mig). La taula 1 representa els resultats obtinguts al llarg de la campanya de previsió de l'ozó del 2003 i del 2004. Els millors resultats s'obtenen a Vic i Pardines, zones 3 i 4 (degut a llur baixa incertesa) i la pitjor zona a Vilanova

Taula 1. Precissió i biaix per la màxima concentració diària d'ozó

	Agullana	**Alcover**	**Pardines**	**Vic**	**Vilanova**
Precissió (μg m^{-3})	16.6	18.2	16.3	15.2	20.2
Biaix (μg m^{-3})	7.4	3.9	4.1	3.7	6.6

Taula 2. Avaluació de previsió màxima d'ozó relacionada amb els llindars prescrits, II: $120 < 0_{3max} \leq 180\ \mu g\ m^{-3}$ i III: $0_{3max} > 180\ \mu g\ m^{-3}$.

	Indexs	**Òptim**	**Agullana**	**Alcover**	**Pardines**	**Vic**	**Vilanova**
II	Precissió (%)	100	65	77	74	82	69
	Biaix	1	1.84	1.25	1.37	1.2	2.26
	PED (%)	100	94	93	98	96	83
III	Precissió (%)	100	-	97	96	91	-
	Biaix	1	-	0.85	2.3	0.78	-
	PED (%)	100	-	85	67	88	-

i La Geltrú i a Alcover, zones 2 i 1. El segon paràmetre, el biaix, indica que el sistema de modelització sempre tendeix a sobreestimar la concentració d'ozó (positiu B). Les discrepàncies entre els mesuraments i les simulacions podrien ser degudes a diverses fonts d'error, tals com incerteses en la definició de la profunditat de la columna o l'altura de la capa de barreja, però principalment la manca de determinació en el model d'emissió i la fracció de nuvolositat. L'estiu del 2004 es caracteritza per núvols baixos d'alta freqüència, que no sempre estan ben predits pel model MASS. Com que la radiació solar és un del principals factors de formació d'ozó, la seva previsió és vital per a la fiabilitat de les prediccions d'ozó. Tot i així encara que sempre és desitjable disposar d'una millor precisió i d'un petit biaix, els resultats mostrats en aquest estudi s'assemblen als resultats trobats en altres estudis amb altres models com el Sistla et al. (1996) i Cobourn i Hubbard (1999).

Per tal d'avaluar la previsió relacionada amb un llindar prescrit, definim els següents paràmetres (EPA, 1999):

- Precisió, P, és el percentatge de previsions que prediuen correctament el llindar. Els números alts són millors.
- Biaix, I, indica, de mitjana, si les previsions estan predites per sota (negatius falsos) o predites per sobre (positius falsos), els valors que s'acosten a 1 són els millors. Els valors < 1 indiquen una sota-previsió (p.e. l'esdeveniment que passa més sovint del que és predit). Els valors > 1 indiquen una sobre-previsió.
- La probabilitat efectiva de detecció, PED, indica, considerant tots els dies amb una concentració d'ozó per sobre d'un llindar determinat, el percentatge de dies en què la possibilitat d'excedir aquest llindar ha estat predita. L'índex inclou la incertesa del model. Per exemple, una PED del 85% per al llindar II significa que, per cada 100 dies en què s'ha excedit aquest llindar, 85 han estat correctament predits. Aquest índex s'assembla molt a la probabilitat de la detecció definida per (EPA, 1999); però aquí s'inclou la incertesa del model.

La taula 2 mostra els resultats d'aquests índex per a les campanyes del 2003 i del 2004.

L'aspecte més interessant de la taula 2 és estudiar la facultat del model per a predir les concentracions d'ozó per sobre del llindar d'informació (III). Durant les campanyes del 2003 i del 2004, es va superar aquest llindar a Vic, zona 3 (30 vegades); a Alcover, zona 1 (12 vegades), i a Pardines, zona 4 (3 vegades). A les altres zones, aquest llindar no s'ha superat durant aquest període estudiat.

A Alcover i a Vic, les zones 1 i 3, la facultat del model per predir valors d'ozó per sobre dels 180 μg m^{-3} és satisfactòria, mentre que a la zona de Pardines, dues de les tres vegades en què es va arribar al llindar III, el model és capaç de predir. Tanmateix, el model preveu algunes falses alarmes de concentracions d'ozó per sobre d'aquest llindar; això es veu clarament amb un biaix de 2.3. La raó per a aquestes falses alarmes podrien ser unes previsions errònies sobre la brisa marina interior cap als Pirineus, que és sobrepredita pel model meteorològic, provocant una sobreestimació dels nivells d'ozó.

L'alt valor del biaix també es pot observar a Vilanova, zona 2, per al llindar II, indicant que les previsions sovint sobreestimen la concentració d'ozó. Tal com ha estat comentat en la discussió de la taula 1, la raó principal per a aquest resultat erroni en aquesta zona podria estar associat a l'alta freqüència de presència de núvols baixos durant l'estiu del 2004, que no està correctament predita pel model meteorològic.

A Agullana, zona 5, els resultats són acceptables, encara que la precisió és lleugerament més baixa que als altres llocs i el biaix és moderada. Les previsions de concentració d'ozó en aquesta zona estan seriosament afectades per la incertesa en la previsió de la intensitat de tràfic en l'autopista que la creua.

Els biaixos entre mesuraments i simulacions poden ser

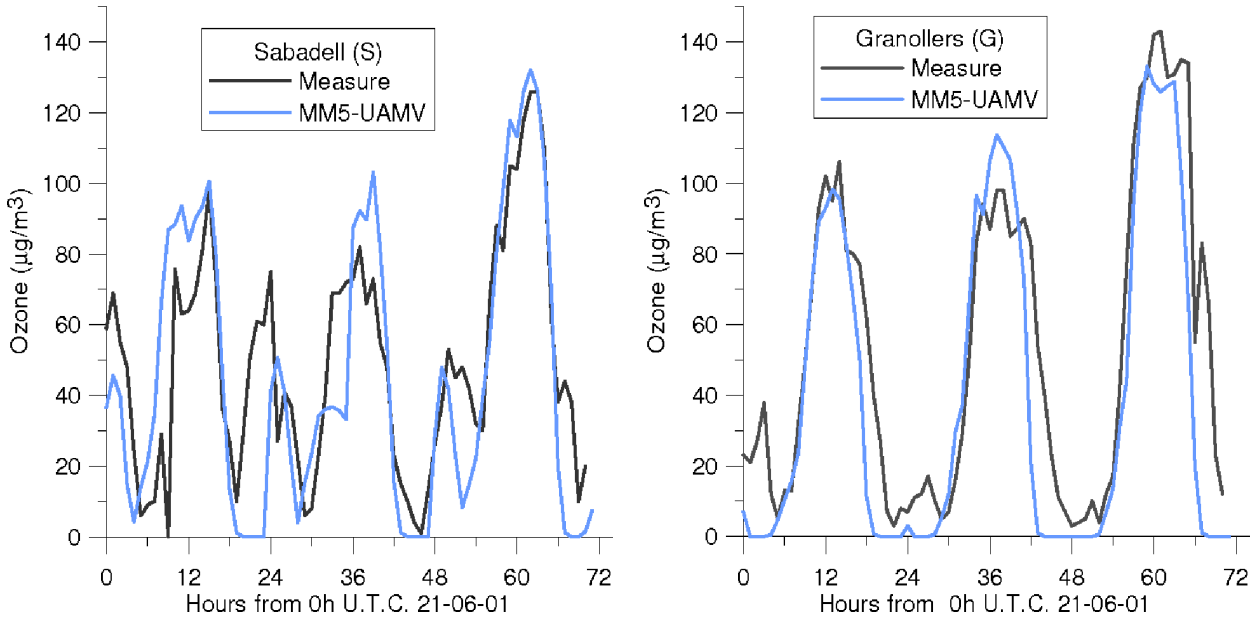

Figura 6. Mesurament d'ozó de cada hora (negre) i previsió UAMV (blau) per als dies 21,22 i 23 de juny del 2001. El gràfic de l'esquerra correspon a Sabadell i el de la dreta a Granollers.

font d'errors com la indeterminació en el model d'emissió, incerteses en la determinació de la profunditat de la columna o l'altura de la capa de barreja o la fracció de nuvolositat.

5.2 Model de quadrícula

Vam aplicar el sistema de modelització MM5-UAMV per a un episodi d'ozó que va tenir lloc entre el 21 i el 23 de juny del 2001. En aquestes dates, la situació meteorològica sinòptica es caracteritzava per altes pressions que afavoreixen dies assolellats i altes temperatures. Tots dos factors acceleren reaccions que impliquen l'ozó i els seus precursors i també el desenvolupament de la brisa marina, que tenen un paper principal en l'advecció de contaminants de zones industrials costaneres. Encara que els models fossin aplicats en un sol episodi, correspon a condicions típiques i reiterades de l'estiu. Per tant, és representatiu i rellevant per a la zona.

La simulació va començar a les 00 UTC el 21 de juny del 2001 i es va acabar a les 23 UTC del 23 de juny del 2001. El model funcionava cada dia amb diferents condicions inicials i de límit, dades meteorològiques apropiadament interpolades proporcionades pel MM5, i el mateix inventari d'emissions per a la mateixa quadrícula pel mètode descrit a la secció 4.

Vam utilitzar condicions límit que variaven amb el temps basades en observacions de superfície i valors típics d'escala en zones urbanes i rurals (Finlayson-Pitts i Pitts, 2000). No apliquem el model en un mode de previsió, i per tant va ser una simulació d'episodi. Per tal d'utilitzar el model com un sistema de previsió, altres sistemes haurien de proporcionar les condicions límit.

Les condicions inicials eren concentracions de rerafons basades en informació de les sis estacions de control a dins del territori i valors típics per a les espècies sense mesurament. El segon i tercer dies van començar amb les concentracions del dia precedent. En qualsevol cas, els resultats diaris per al model no eren gens sensibles a les condicions inicials.

Els usos del sòl van ser identificats amb aquells utilitzats pel MM5, una base de dades de categoria 25 amb una resolució de 30" del United States Geological Survey (USGS), p.e. cadascun dels 25 tipus de MM5 era assignat a una de les 11 categories reconegudes pel UAMV. Això va ser realitzat a partir de la descripció de cada categoria i a partir de la desigualtat.

La Figura 5 mostra la sortida del model per a dos temps diferents. La Figura 5 (gràfic de l'esquerra) representa la distribució espacial de l'ozó a primera hora del matí del 22 de juny, quan la radiació del sol era dèbil i hi havia poca formació d'ozó. Les concentracions d'ozó predominants eren de menys de 80 μg m^{-3} i en algunes zones dels voltants eren de menys de 20 μg m^{-3}. Aquells nivells baixos d'ozó estan relacionats amb la destrucció de la nit, deguda principalment a efectes d'ajustament i a la baixa radiació que entrava durant les hores del matí. La Figura 5 (gràfic de la dreta) representa la distribució espacial de concentracions d'ozó a les 15 UTC. A aquella hora, l'advecció de l'aire per la brisa marina que entrava carregada amb precursors d'ozó provoca altes concentracions d'ozó. Podem veure la influència de les emissions del sud a la zona central, que és rural i poc habitada.

Observin la major zona de concentració d'ozó en fosc al centre-esquerra del territori. Aquesta àrea no té estació de mesurament, així que hem d'anar amb compte amb aquest resultat. Aquesta zona conté cadenes d'altes muntanyes

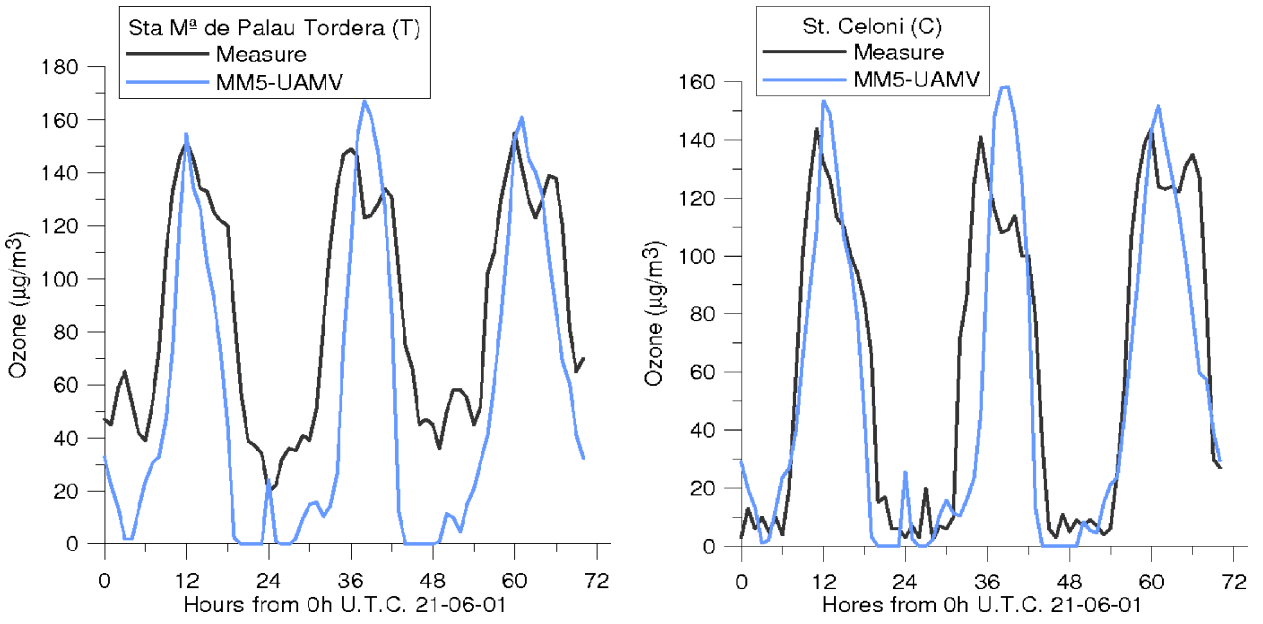

Figura 7. Mesurament d'ozó de cada hora (negre) i previsió de l'UAMV (blau) per als dies 21, 22 i 23 del juny del 2001. El gràfic esquerre correspon a Sta. Maria de Palautordera, i el de la dreta a St. Celoni.

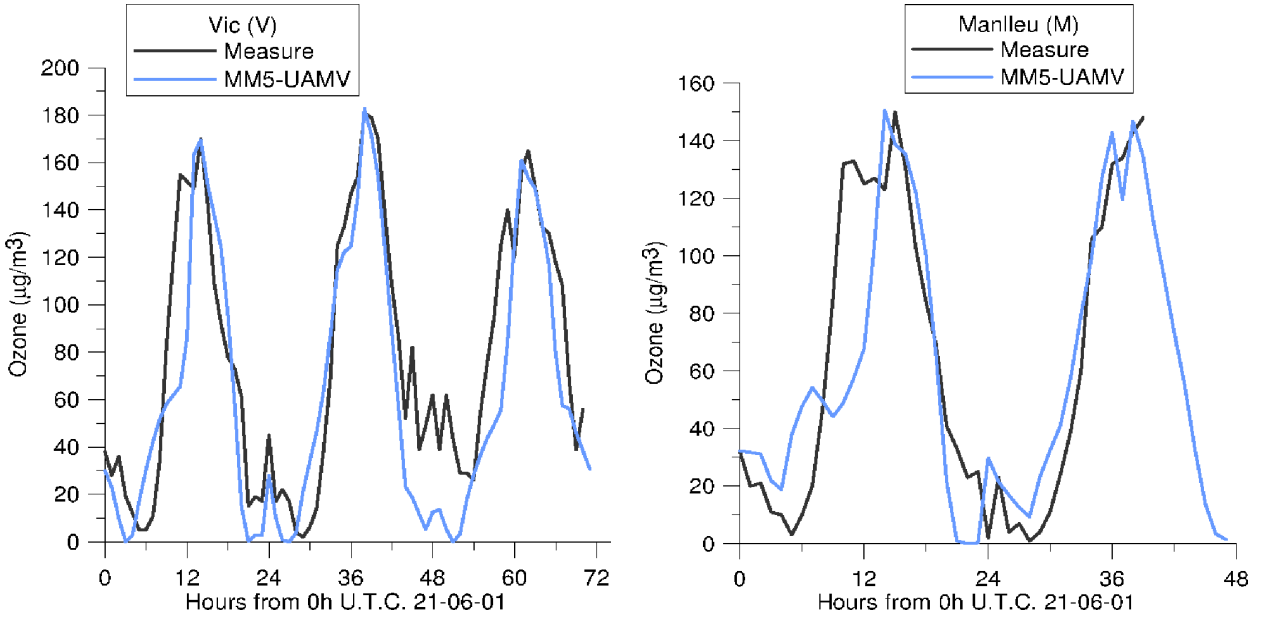

Figura 8. Mesurament d'ozó de cada hora (negre) i previsió de l'UAMV (blau). El gràfic esquerre correspon a Vic, per als dies 21, 22 i 23 de juny del 2001, i el de la dreta a Manlleu, per als dies 21 i 22 de juny del 2001.

Taula 3. Resultats de les estadístiques per al rendiment del MM5-UAMV

Biaix mitjà (μg m^{-3})	-13.2
Biaix relatiu mitjà (%)	-20.7
Error mitjà (μg m^{-3})	23.8
Error relatiu mitjà (%)	36.6
Biaix per als màxims (μg m^{-3})	1.78
Pic del biaix mitjà normalitzat de l'estació (%)	2.0
Precisió per al màxim (μg m^{-3})	7.23
Pic de l'error mitjà normalitzat de l'estació (%)	5.6

boscoses, que emeten grans quantitats d'isoprens, i està molt influenciada per les emissions industrials, així que aquestes altes concentracions d'ozó són possibles. Per tal de controlar i confirmar els resultats proporcionats pel model en aquesta zona, serien necessàries una campanya experimental de mesuraments i algunes estacions de mesurament del sòl.

Les Figures 6, 7 i 8 comparen la sèrie de tres dies de concentracions d'ozó configurades pel UAMV amb les observades a les sis estacions de control a dins del territori. Les concentracions del nivell més baix del model, que és d'uns 25 m, es comparen amb les dades ambientals. Aquestes figures mostren la confirmació gràfica del rendiment del MM5-UAMV per a 72 hores, excepte per l'estació de Manlleu (M), on, degut a diversos problemes, les dades només eren disponibles per a les primeres 40 hores (figura 8). Qualitativament, el model simula els patrons d'ozó raonablement bé, especialment a l'estació de Granollers (G) (figura 6). Els baixos nivells nocturns a les estacions de St. Celoni (C) (figura 7) i de Granollers (G) (figura 6) van ser ben simulades, així com el fort increment entre el mínim nocturn i el pic del dia. Tanmateix, a Sta. Maria de Palautordera (T) (figura 7), el model va sobrepredir la concentració d'ozó del mínim nocturn, potser a causa de la naturalesa rural de l'estació i la manca de precursors a la nit. De dia, el model va simular el pic de les concentracions d'ozó amb força precisió, especialment a Vic (V) i Manlleu (M) (figura 8). Com que sovint hi ha alts valors d'ozó en aquestes estacions, aquest era un dels objectius principals de la simulació. La majoria d'estacions d'aquest estudi estan més a prop del límit que les de Vic (V) i Manlleu (M) i, encara que el pic de les concentracions d'ozó no va ser simulat amb tanta precisió, vam considerar bastant normal el lleuger decalatge al pic de les concentracions d'ozó en els models actuals. Un territori més ampli podria reduir la influència del contorn d'aquestes cel·les.

A part dels mètodes gràfics, també vam utilitzar vuit criteris estadístics (Jiang et al., 1998) per a avaluar els models. En mostrem els resultats a la taula 3. Els valors negatius de el biaix dèbil i el biaix dèbil relativa indiquen que el model tendeix a subestimar la concentració d'ozó. Aquesta subestimació podria ser deguda als baixos valors estimats pel model durant la nit, ja que el model també fa una estimació del pic de les concentracions d'ozó. A la taula 1, hi podem veure que les estadístiques relacionades amb el màxim biaix de concentració són petites i positives. Quan es va comparar el flagrant i relatiu error mitjà en altres simulacions, p.e. a Jiang et al. (1998), un valor de 34.8% va ser assignat al model CALGRID i un valor del 36.9% va ser assignat al model UAMV en una simulació de quatre dies. En la nostra simulació, el flagrant i relatiu error mitjà era del 36.6% per a MM5-UAMV, que és l'ordre de magnitud dels altres dos sistemes de modelització. Els nostres resultats van ser molt bons quan vam analitzar l'acord del pic de la concentració d'ozó. Un error normalitzat mitjà d'estació del pic de 5.6% va millorar els resultats a partir d'aquestes altres simulacions.

La comparació de models es podria fer a La Plana ja que és la zona on s'han aplicat tots dos models, més especialment a la zona de Vic (V). A part de les seves pròpies diferències conceptuals, els models presenten algunes peculiaritats.

El model de caixa ha estat molt utilitzat com a eina de previsió, i per tant ha estat millorat amb petites modificacions i ara és un model que representa concentracions d'ozó reals. El model de quadrícula, per altra banda, es troba en el seu primer estadi de desenvolupament i necessita més feina i més simulacions per tal de ser una eina efectiva que proporcioni previsions de concentració d'ozó precises i fiables. Tanmateix, hem fet una comparació preliminar. Les Figures 9, 10 i 11 mostren els valors d'ozó de cada dia predits pels dos models i els mesuraments d'ozó a Vic (V). Els dos models van reproduir el pic d'ozó per als tres dies. Tanmateix, el model de caixa va ajustar millor els mesuraments durant la majoria de les hores de dia, mentre que el model de quadrícula va tenir un consens similar només per al 22 de juny. Aquestes discrepàncies podrien ser degudes al fet que el model de caixa ha estat ajustat especialment per a la zona de Vic, mentre que el model de quadrícula representa la distribució espacial de la concentració d'ozó en un territori més ampli, i per tant és més difícil obtenir un patró precís de concentració diürna. A més de la comparació gràfica, hem calculat algunes estadístiques per a cada model però, com els períodes avaluats són diferents, els resultats podrien no ser prou representatius. En qualsevol cas, vam trobar que per al model de caixa de l'estiu de 2001 la precisió de la concentració màxima era de 16 μg m^{-3} i el biaix era de 3 μg m^{-3}, i que per al model de quadrícula per als tres dies i les sis estacions considerades en aquest estudi, la precisió de la concentració màxima era de 7 μg m^{-3} i el biaix era de 2 μg m^{-3}.

6 Conclusions

L'objectiu d'aquest treball era el d'aplicar dos models sobre diferents zones caracteritzades per una orografia complexa i afectades per la presència de zones industrials properes en les quals la brisa marina desplaça ozó i precursors per a produir alts nivells d'ozó.

Vam analitzar els rendiments d'un model de caixa i d'un model de quadrícula en aquesta zona en diferents períodes.

El model de caixa es va aplicar durant l'estiu del 2001

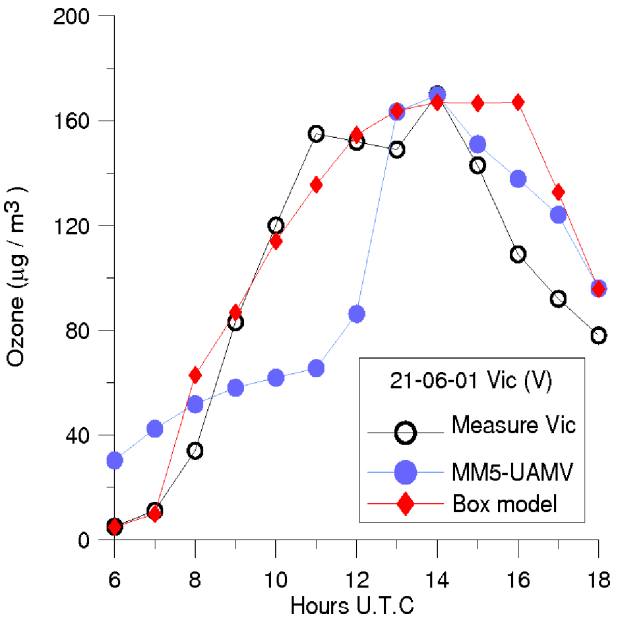

Figura 9. Comparació gràfica de l'ozó de l'estació de mesurament (negre), la simulació UAMV (blau) i la previsió del model de caixa (vermell), a Vic el 21 de juny del 2001.

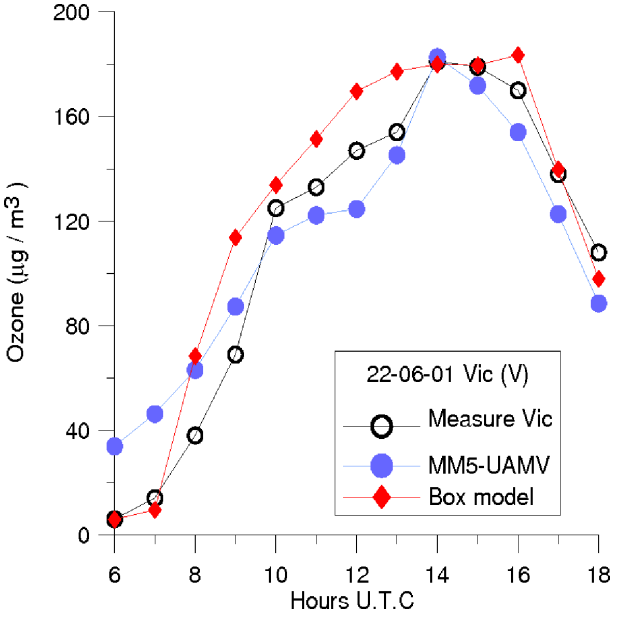

Figura 10. Comparació gràfica de l'ozó de l'estació de mesurament (negre), la simulació de l'UAMV (blau) i la previsió del model de caixa (vermell), a Vic el 22 de juny del 2001.

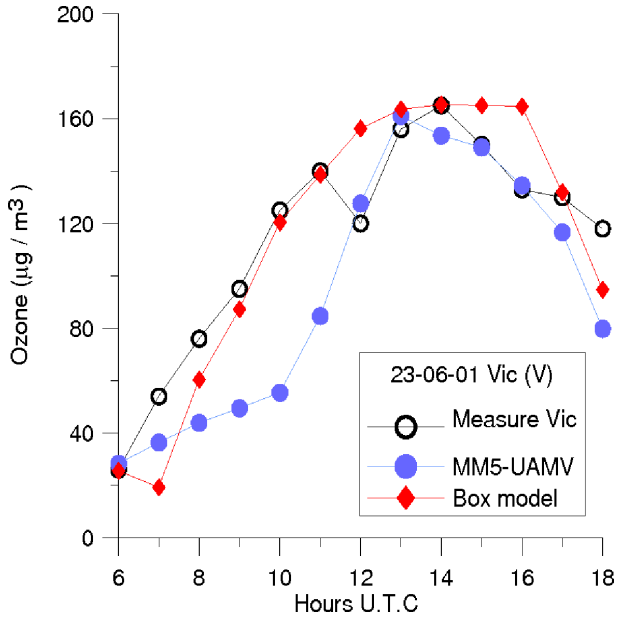

Figura 11. Comparació gràfica de l'ozó de l'estació de mesurament (negre), la simulació de l'UAMV (blau) i la previsió del model de caixa (vermell), a Vic el 23 de juny del 2001.

d'una manera no-operativa però va ser utilitzat a l'estiu del 2003 i del 2004 com un instrument de previsió. Això va ajudar a ajustar el model específicament per a zones diferents i els resultats sobre aquest llarg període són bastant satisfactoris. L'aplicació diària d'aquest model ha mostrat que les principals fonts d'error són la indeterminació en el model d'emissió i en l'altura del model de caixa, però principalment en la fracció de nuvolositat, que no és predita amb precisió pel model meteorològic.

El model de quadrícula va ser utilitzat durant un episodi d'ozó en tres dies de l'estiu del 2001. Encara que aquest model només es troba en el seu primer estadi de desenvolupament, els nostres resultats demostren la seva capacitat ja que el seu rendiment va ser bo sobre la zona estudiada. Els models de quadrícula tenen en compte una zona més àmplia i per tant poden predir les concentracions d'ozó en diversos llocs. Això requereix control i quantificació per tal de comprovar l'escala d'impactes de l'ozó i desenvolupar estratègies de control. Encara que el rendiment del model va ser comprovat només per a un període curt, vam trobar que era lleugerament sensible a les condicions límit i només lleugerament sensible a les condicions inicials. Per tant, vam fer un gran esforç per ajustar les condicions límit del model, especialment les relacionades amb l'especiació de l'hidrocarboni. Creiem que el rendiment del model milloraria si s'utilitzés un territori més ampli. Això reduiria els efectes de límit perquè la zona de La Plana no seria tan a prop. Una altra manera de millorar-ne el rendiment és executant una simulació anidada. Això requeriria un gran esforç ja que s'hauria de configurar un gran territori. Tanmateix, el model seria més operatiu perquè les condicions límit per al

territori interior (que inclouria La Plana) vindrien d'aquest vast territori.

La comparació dels dos models per als dies d'episodi van mostrar un bon consens entre ells i el mesurament de l'estació. Encara que el model de caixa reprodueix el comportament diari de l'ozó millor que el model de quadrícula, els dos valors màxims estan molt propers al pic de l'ozó mesurat.

Per concloure, hauríem de remarcar que vam confirmar i comparar els sistemes de tota la modelització, no només els models fotoquímics. El sistema de modelització inclou el model meteorològic, el sistema d'emissió i el model fotoquímic. D'aquesta manera, hem demostrat dos sistemes amb prou precisió per predir les concentracions d'ozó.

Agraïments. El projecte de previsió va rebre el suport del Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya i del govern espanyol, a través del projecte REN2003-03436/CLI. Els autors volen donar les gràcies per llur valuosa ajuda dels tècnics del Departament de Medi Ambient.

Referències

Alarcón, M. i Alonso, S., 2001: *Computing 3-D atmospheric trajectories for complex orography: application to a case study of strong convection in the western Mediterranea*, Comput. Geosci., **27**, 583–596.

Alarcón, M., Alonso, S., i Cruzado, A., 1995: *Atmospheric trajectory models for simulation of long-range transport and diffusion over the Western Mediterranean*, J. Environ. Sci. Heal., **A30**, 1973–1994.

Berman, S., Ku, J. Y., Zhang, J., i Trivikrama, R., 1997: *Uncertainties in estimating the mixing depth - Comparing three mixing depth models with profiler measurements*, Atmos. Environ., **31**, 3023–3039.

Biswas, J., Hogrefe, C., Rao, S. T., Hao, W., i Sistla, G., 2001: *Evaluating the performance of regional-scale photochemical modeling systems. Part III-Precursor predictions*, Atmos. Environ., **35**, 6129–6149.

Blackadar, A. K., 1976: *Modelling the nocturnal boundary layer*, Third Symposium on Atmospheric Turbulence, Diffusion and Air Quality, Raleigh, NC, Oct 19-22, American Meteorological Society, pp. 46–49.

Blackadar, A. K., 1979: *Modelling pollutant transfer during daytime convection*, Fourth Symposium on Atmospheric Turbulence, Diffusion and Air Quality, Reno, NV, Jan 15-18, American Meteorological Society, pp. 443–447.

Chalita, S., Hauglustaine, D., LeTreut, H., i Muller, J.-F., 1996: *Radiative forcing due to increased tropospheric ozone concentrations*, Atmos. Environ., **30**, 1641–1646.

Cobourn, W. G. i Hubbard, M. C., 1999: *An enhanced ozone forecasting model using air mass trajectory analysis*, Bulletin American Meteorological Society, **82**, 945–964.

Codina, B., Aran, M., S. Young, S., i Redaño, A., 1997: *Prediction of a Mesoscale Convective System over Catalonia (Northeastern Spain) with a Nested Numerical Model*, Meteorol. Atmos. Phys., **62**, 9–22.

Dudhia, J., Gill, D., Guo, Y. R., Manning, K., Wang, W., i Chiszar, J., 2000: *PSU/NCAR Mesoscale Modeling System Tutorial Class Notes and User's Guide: MM5 Modeling System Version 3*, National Center for Atmospheric Research, **http://www.mmm.ucar.edu/mm5/documents/MM5_tut_Web_notes/TutTOC.html**, 138 pp.

EMEP/CORINAIR, 1999: *EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook*, **3rd edition**.

EPA, 1999: *Guideline for developing an ozone forecasting program*, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, N.C., **EPA-254/R-99-009**.

Finlayson-Pitts, B. J. i Pitts, J. N., 2000: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press.

Gery, M., Whitten, G. Z., Killus, J. P., i Dodge, M. C., 1989: *A photochemical kinematics mechanism for urban and regional scale computer modeling*, J. Geophys. Res., **94**, 925–946.

Gery, M. W. i Crouse, R. R., 1990: *User's Guide for Executing OZIPR*, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., EPA-9D2196NASA.

Grell, G. A., Dudhia, J., i Stauffer, D. R., 1994: *A description of the fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5)*, NCAR/TN-398+STR. NCAR technical Note.

Grossi, P., Thunis, P., Martilli, A., i Clappier, A., 2000: *Effect of sea breeze on air pollution in the greather Athens area: Part II: Analysis of different Emissions Scenarios*, J. Appl. Meteorol., **39**, 563–575.

Guderian, R., Tingey, D. T., i Rabe, R., 1985: *Effects of photochemical oxidants on plants in Air Pollution by Photochemical Oxidants (edited by Guderian R.)*, Springer, Berlin, pp. pp. 129–333.

Hewit, C., Lucas, P., Wellburn, A., i Fall, R., 1990: *Chemistry of ozone damage to plants*, Chem. Ind.- London, **15**, 478–481.

Hogrefe, C., Rao, S. T., Kasibhatla, P., Kallos, G., Tremback, C. J., Hao, W., Olerud, D., Xiu, A., McHenry, J., i Alapaty, K., 2001: *Evaluating the performance of regional-scale photochemical modelling systems: Part I- metorological predictions*, Atmos. Environ., **35**, 4159–4174.

Jiang, W., Hedley, M., i Singleton, D., 1998: *comparison of the MC2/CALGRID and SAIMM/UAM-V photochemical modelling systems in the lower fraser valley, British Columbia*, Atmos. Environ., **32**, 2969–2980.

Kaplan, M. L., Zack, J. W., Wong, V. C., i Tuccillo, J. J., 1982: *Initial results from a mesoscale atmospheric simulation system and comparisons with an AVE-SESAME I data set*, Mon. Weather Rev., **110**, 1564–1590.

Ligocki, M. P. i Whitten, G. Z., 1992: *Modelling of Air Toxics with the Urban Airshed model*, Air and Waste Management Association 85th Annual Meeting and Exhibition, Kansas City, Missouri, pp. paper 92–84.12.

Ligocki, M. P., Schulhof, R. R., Jackson, R. E., Jimenez, M. M., Whitten, G. Z., Wilson, G. M., Myers, T. C., i Fieber, J. L., 1992: *Modelling the Effects of Reformulated Gasoline on Ozone and Toxics Concentration in Baltimore and Houston Areas*, **SYSAPP-92/127**.

Lippmann, M., 1991: *Health effects of tropospheric ozone*, Environ. Sci. Technol., **25**.

McCree, K. J., 1972: *Test of current definitions of photosynthetically active radiation against leaf photosynthetically active radiation against lead photosynthesis data*, Agr. Meteorol., **10**, 442–453.

Pierce, T., Geron, C., Bender, L., Dennis, R., Tonnesen, G., i Guenter, A., 1998: *Influence of isoprene emissions on regional ozone modeling*, J. Geophys. Res., **103**, 25 611–25 629.

Sagebiel, J. C., Zielinska, B., Pierson, W. R., i Gertler, A. W., 1996: *Real-world emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles*, Atmos. Environ., **30**, 2287–2296.

Silibello, C., Calori, G., Brusasca, G., Catenacci, G., i Finzi, G., 1998: *Application of a photochemical grid model to Milan metropolitana area*, Atmos. Environ., **32**, 2025–2038.

Sistla, G., Zhou, N., i an d S. T. Rao, W. H. J. Y. K., 1996: *Effects of uncertainties in meteorological inputs of Urban Airshed Model predictions and ozone control strategies*, Atmos. Environ., **30**, 2011–2025.

Soler, M. R., Hinojosa, J., Bravo, M., D.Pino, i de Arellano, J. V. G., 2003: *Analizing the basic features of different complex terrain flows by means a Doppler Sodar and a numerical model: Some implications to air pollution problems*, Meteorol. Atmos. Phys., **85**, 141–154.

Stockwell, R. W., Middleton, P., i Chang, J. S., 1990: *The second generation Regional Acid deposition model. Chemical mechanism for regional air quality modeling*, J. Geophys. Res., **95**, 16 343–16 367.

Stull, R. B., 1984a: *Transilient Turbulence Theory, Part I: The Concept of Eddy Mixing Across Finite Distances*, J. Atmos. Sci., **41**, 3351–3367.

Stull, R. B., 1984b: *Transilient Turbulence Theory, Part II: Turbulence Adjustment*, J. Atmos. Sci., **41**, 3368–3379.

Stull, R. B. i Driedonks, A. G. M., 1987: *Applications of the Transilient Turbulence Parameterization to Atmospheric Boundary Layer Simulations*, Bound.- Lay. Meteorol., **40**, 209–239.

Zack, J. W. i Kaplan, M. L., 1987: *Numerical simulations of the subsynoptic features associated with the AVE-SESAME I Case, Part I: The preconvective environment*, Mon. Weather Rev., **115**, 2367–239.