

Aplicación de una modelización Lagrangiana a la contaminación atmosférica transfronteriza

A. RÚA, E. HERNÁNDEZ

Departamento de Física del Aire. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas. Ciudad Universitaria s. n. 28040 Madrid. España

L. GIMENO

Centro de Formación del Instituto Nacional de Meteorología (INM). Paseo de las Moreras s. n. 28040 Madrid. España

(Manuscrito recibido el 19 de mayo de 1997; en forma final el 11 de agosto, 1997)

RESUMEN

En este artículo se planteó una modelización de la contaminación atmosférica transfronteriza desde un punto de vista físico. Así, reproduciendo el camino seguido por las masas de aire que transportan los contaminantes y simulando lo mejor posible los procesos físico-químicos existentes durante ese camino, pretendimos determinar cuál fue la concentración final registrada de tales contaminantes en una estación receptora. Un modelo físico de tipo Lagrangiano se usó en este trabajo.

Para estimar la bondad de tal modelización se realizó una comparación entre la concentración final estimada mediante la modelización y la observada. Se partió de las trayectorias de las masas de aire que llegan hasta esa estación receptora, calculadas a partir del Modelo de Área Limitada (LAM), y que permite conocer la posición de la masa de aire cada 6 horas. Fueron modificados algunos parámetros del modelo físico inicialmente propuestos, adecuándolos más a la realidad física de la Península Ibérica, lográndose una mejora en los resultados obtenidos en un primer momento.

Los contaminantes modelizados fueron el SO_2 y el SO_4^{2-} . La estación elegida para la aplicación de esta modelización fue Logroño (España).

ABSTRACT

In this article, a physical modelization of the atmospheric pollution was considered. The objective was to determine the concentrations of pollutants in a receptor station reproducing the way followed by the air mass and simulating the physical and chemical processes involved during this way. To do that we used a Lagrangian model.

To estimate the quality of the model a comparison between the theoretical concentration from the model and the observed concentrations is done. The model uses the air mass trajectories arriving at the receptor station calculated from the Limited Area Model (LAM). These trajectories let us know the air mass position each 6 hours. Once the initial model had been run, several parameters were modified with the aim of reproducing better the conditions of The Iberian Peninsula.

The considered pollutants were the SO_2 and SO_4^{2-} and the chosen station was Logroño (Spain).

1. Introducción

Los compuestos gaseosos inyectados a la atmósfera, tales como el SO_2 y el NO_x sufren una serie de transformaciones hasta convertirse en sus ácidos correspondientes, que son los que van a proporcionar un carácter ácido a las precipitaciones registradas en las estaciones de observación. El planteamiento de una modelización de las transformaciones químicas y fisico-químicas que se producen en la atmósfera es una labor altamente compleja. De hecho, continuamente se pueden encontrar en las revistas especializadas nuevas reacciones que dan cuenta de estas transformaciones y que se suman a las ya conocidas. Por otra parte, el objetivo que se plantea no es demostrar todas las transformaciones que se puedan producir desde el punto de vista químico o fisico-químico, sino que nuestro objetivo fundamental estriba en establecer una serie de modelos que den una respuesta satisfactoria al transporte de estos contaminantes desde su origen o fuente hasta los lugares de recepción. Lo que permitirá predecir las concentraciones que se registrarán en esas estaciones de medida.

Se han desarrollado una gran variedad de modelos que tratan la contaminación desde distintos puntos de vista y mediante tratamientos diferentes. Dentro de esa variedad se pueden distinguir los modelos de tipo físico. Dentro de los modelos físicos podrían plantearse los consabidos modelos numéricos de predicción fundamentados en las ecuaciones del balance de momento, balance de materia y balance de calor o también los modelos fundamentados en las ecuaciones de advección-difusión. Pero debido a las dificultades que se presentan a la hora de la integración del sistema de ecuaciones diferenciales no lineales a que dan lugar ambos planteamientos, abordaremos el problema de crear un modelo físico desde un punto de vista de analizar cuáles son las trayectorias seguidas por las masas de aire que llegan a cada estación receptora y que serán las mismas trayectorias seguidas por el gas-partícula.

En el presente trabajo desarrollaremos y aplicaremos un modelo de naturaleza física adecuado a la contaminación atmosférica transfronteriza, es decir, aquella contaminación producida por aquellos contaminantes, en la que teniendo en cuenta los procesos de difusión y dispersión, van a poder recorrer grandes distancias desde el lugar que son emitidos antes de que hayan tenido tiempo suficiente para difundirse ampliamente y depositarse sobre el suelo. Esto da lugar a que zonas, más o menos extensas, alejadas de los países emisores responsables, puedan resultar contaminadas por altas concentraciones de tales contaminantes importados. Estamos hablando de contaminantes como el SO_2 o el NO_2 que al ser susceptibles de ser dispersados por el viento, la turbulencia y la convección, van a ser transformados en sulfatos y nitratos respectivamente a causa de la oxidación sufrida durante su permanencia en la atmósfera. Pudiendo recorrer miles de kilómetros, bajo condiciones meteorológicas favorables, antes de ser asentados por la deposición ácida.

En Europa las medidas de la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia se llevan a cabo en la red BAPMON-EMEP (Background Air Pollution Monitoring Network-European Monitoring and Evaluation Programme). En las estaciones EMEP se mide la composición química de la precipitación y las concentraciones de gases y aerosoles en el aire. Estas estaciones, al medir contaminación transfronteriza, han de ser estaciones regionales que han de cumplir una serie de requisitos (Hernández *et al.*, 1995). La estación que vamos a considerar en el presente estudio es la de Logroño ($42^\circ 27'36''$ N, $2^\circ 30'00''$), que se encuentra en el Observatorio Geofísico de Logroño, dependiente del Instituto Geográfico Nacional. En la Figura 1 podemos ver la ubicación de dicha estación en la Península Ibérica.

Los autores han desarrollado diferentes trabajos sobre este tipo de contaminación, centrando su estudio, fundamentalmente, en la búsqueda de fuentes de estos contaminantes registrados en España (Hernández

et al., 1995, 1996a, 1996b; Gimeno *et al.*, 1995a, 1995b, 1997a, 1997b; Rúa, 1996; Rúa *et al.*, 1997a, 1997b).

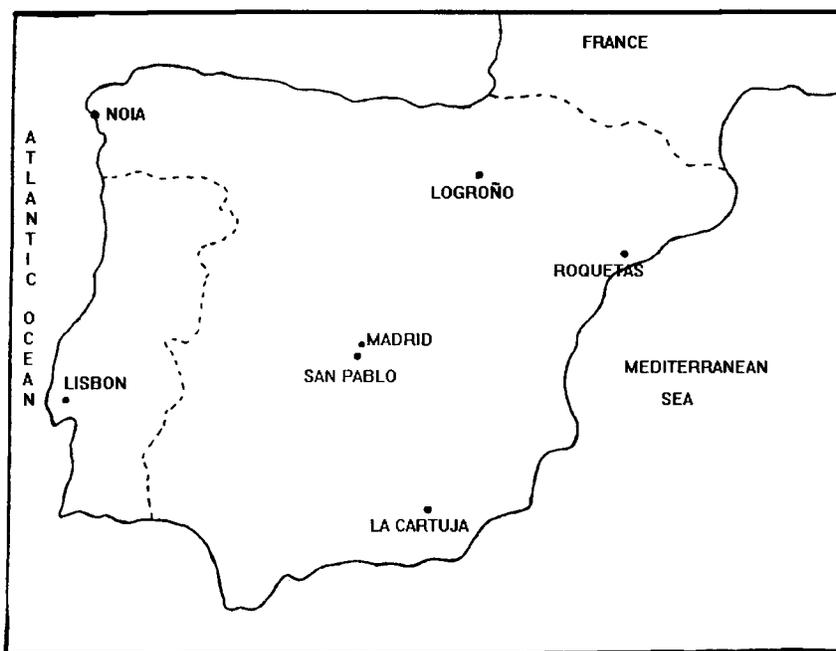


Fig. 1. Ubicación geográfica de la estación EMEP de Logroño.

Son varios los modelos desarrollados para caracterizar el transporte transfronterizo de estos contaminantes desde un punto de vista físico (Eliassen y Hellevik, 1975; Eliassen y Saltbones, 1975; Eliassen, 1978; Eliassen y Saltbones, 1982, 1983; Pacyna *et al.*, 1984; Jansen y Asman, 1988; Klaic, 1990; Tuovinen *et al.*, 1993; Calori y Finzi, 1995; Rúa, 1996), llegando a obtener resultados aceptables cuando se dispone de buenos inventarios de focos, así como de una buena discretización de las rejillas para alimentar estos modelos.

2. Modelización física de la contaminación transfronteriza

El modelo físico que vamos a desarrollar es un modelo de tipo Lagrangiano. Estos modelos consideran una burbuja de aire que se advecta, normalmente sin deformar, es decir, suponiendo que toda la columna de aire se mueve a la velocidad del viento medio de un nivel determinado. Los movimientos de esta burbuja a lo largo del tiempo se van a traducir en una trayectoria. Es posible conocer esa trayectoria, diariamente, a través de la salida gráfica del Modelo de Área Limitada (LAM), implementado en el Instituto Nacional de Meteorología.

Los modelos Lagrangianos de transporte regional varían mucho en cuanto al nivel de presión elegido para calcular el viento advectivo de la burbuja de aire; así por ejemplo Olson y Oikawa (1989) utilizan el nivel de 925 hPa, mientras que Eliassen y Saltbones (1983) llegan hasta los 850 hPa. También varía mucho el inicio temporal de las trayectorias, aunque lo normal es que sea al menos 30 horas antes (Klaic, 1990) y

como límite superior 5 días antes (Olson y Oikawa, 1989), aunque esto último es ya muy infrecuente. En nuestro caso se ha considerado el nivel de 850 hPa y la trayectoria desde 48 horas antes y se calculan las posiciones de la misma cada 6 horas en una red constituida por celdas de 150 Km \times 150 Km que cubre Europa, para ser consecuentes con la red de emisiones utilizada. En la Figura 2 podemos ver un ejemplo de una trayectoria cualquiera para la estación EMEP de Logroño, y en la Figura 3 las celdas cuadradas de 150 Km \times 150 Km señaladas.

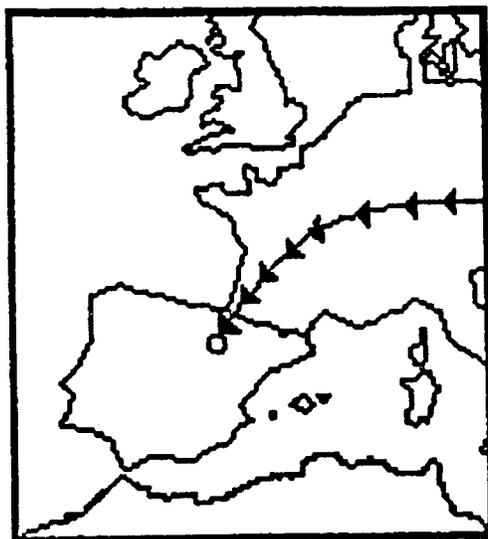


Fig. 2. Ejemplo de la salida gráfica de una trayectoria que llega hasta la estación EMEP de Logroño.

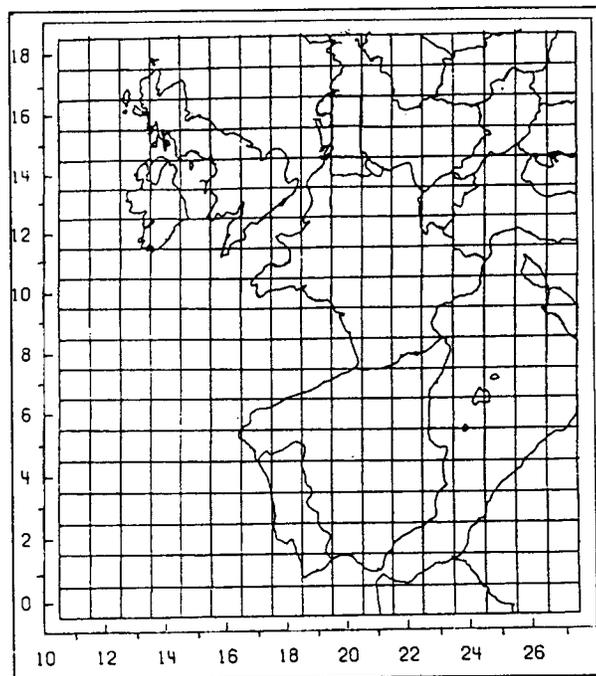


Fig. 3. Rejilla EMEP utilizada. Áreas de 150 \times 150 Km².

Como ya se ha apuntado, se plantea el modelo físico, de tal modo que se considera un volumen de control de la atmósfera, bien de forma cilíndrica o prismática, es decir, una burbuja que viaja con el tiempo y cuya altura vendría determinada por la altura de la capa de mezcla, en cuyo origen se le inyecta una cantidad de contaminante. Considerándose, de nuevo, en ciertas posiciones de la trayectoria (cada 6 horas) una nueva inyección. Esa contaminación inyectada a nuestro volumen de control sufrirá una serie de transformaciones o variaciones que ahora comentaremos. Las inyecciones que consideraremos para la aplicación de nuestro modelo serán obtenidas a partir del inventario de emisiones realizado por la CEPE-EMEP en el año 1993 (EMEP/MSW, 1993).

El modelo físico se va a aplicar fundamentalmente al sulfato, pero como el origen de este contaminante es debido principalmente a las transformaciones que se producen en la atmósfera del SO_2 , va a ser la razón por la que planteemos conjuntamente un sistema de ecuaciones que puedan predecir ambas concentraciones. Como estamos tratando contaminación atmosférica transfronteriza, es obvio que las variaciones de las concentraciones a lo largo de las trayectorias serán función de las fuentes y sumideros existentes a lo largo de las mismas. Las concentraciones iniciales se tratarán en un volumen elemental que a medida que transcurre el tiempo, va a variar debido a las condiciones atmosféricas cambiantes a lo largo de la trayectoria. Por lo tanto se producirán procesos en los cuales la concentración del SO_2 disminuirá más rápidamente que la concentración debida al SO_4^{2-} puesto que existe una transformación directa.

2.1. Tratamiento de fuentes y sumideros

Para predecir las concentraciones de los contaminantes registrados en las estaciones receptoras, partiremos de las variaciones que experimenta la concentración inicial a lo largo de la trayectoria. Esa variación se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{dC}{dt} = F_c + S_c \quad (1)$$

donde F_c da cuenta de las fuentes que contribuyen a aumentar la concentración en el volumen Lagrangiano seleccionado para la predicción de la contaminación y S_c representa los sumideros que contribuyen a la disminución de la concentración en el mismo volumen Lagrangiano.

La ecuación (1) es una ecuación diferencial, en la que conocidas las contribuciones de las fuentes y sumideros, y teniendo en cuenta las condiciones iniciales y las transformaciones que se producen en la atmósfera, debido a las reacciones químicas, va a tener una fácil resolución.

En el caso del SO_2 debemos de considerar como fuente más significativa la propia emisión de ese contaminante al volumen de control que se desplaza a lo largo de la trayectoria. De esa emisión de SO_2 inicial debemos descartar una parte que se retira y otra que se transforma directamente en sulfato, precisamente en ese instante inicial en que se produce la emisión. Los sumideros del SO_2 , a lo largo de la trayectoria, son debidos fundamentalmente a la deposición seca, transformaciones químicas del SO_2 y deposición húmeda.

Para el SO_4^{2-} las fuentes fundamentales proceden sobre todo de las transformaciones sufridas por el SO_2 a sulfato a lo largo de la trayectoria, así como, de la cantidad de sulfato procedente del SO_2 que se ha transformado inmediatamente en sulfato después de cada inyección considerada, en cada una de las posiciones de la trayectoria, determinadas cada 6 horas. Los sumideros son fundamentalmente debidos a deposición seca y deposición húmeda, que serán variables a lo largo de la trayectoria, dependiendo fundamentalmente de las condiciones meteorológicas, así como de si éstas dan lugar a precipitación o a condensación.

Además, en el medio siempre existirá una concentración debida al nivel natural o de fondo que tendrá un valor constante para cada uno de los tramos de la trayectoria.

Analícemos en más detalle las fuentes y sumideros comentados.

2.1.1 Sumideros

a) Deposición seca

La deposición seca es la transferencia de gases y partículas desde la atmósfera a la superficie. La deposición seca va a depender de la velocidad de deposición seca (V_d) y de la altura de la capa de mezcla (h) de la forma siguiente:

$$K_d = \frac{V_d}{h} \quad (2)$$

Consideremos ambos términos por separado.

- Velocidad de deposición seca (V_d)

El estudio de la velocidad de deposición es de suma importancia, no en vano es la responsable de la retirada, a nivel del suelo, de un 30% del SO_2 presente en la atmósfera (Carmichael y Peters, 1984).

La velocidad de deposición seca fue definida por Chamberlain y Chadwick en 1953, y la definen como el flujo depositado de partículas o gas dividido por la concentración en aire. La altura de referencia para la concentración en el aire ha estado comprendida, históricamente entre 1 y 1.5 m en tierra; y en el mar entre 10 y 15 m. Dan un amplio abanico de valores para la velocidad de deposición seca: desde 10^{-3} a 180 cm/s. La V_d tiene siempre una limitación y ella es debida a que debe ser igual o menor que la velocidad de gravitación de las partículas, incrementándose proporcionalmente con la densidad de la partícula y el radio de la misma. Para una distribución dada de partículas y un solo aerosol mono-disperso la V_d es igual a:

$$V_d = - \frac{F}{\chi} \quad (3)$$

El signo menos es necesario para denotar que el flujo es descendente y por tanto negativo puesto que la V_d se define como positiva.

La F es el flujo del contaminante y la χ es la concentración medida de la materia suspendida en el aire.

La V_d depende del tipo de contaminante, de las condiciones de estabilidad y del tipo de superficie (OECD, 1979; Sehmel, 1980; Hosker y Lindberg, 1982; Renner *et al.*, 1985, Lenmhaus *et al.*, 1986; Voldner *et al.*, 1986; Ellenton *et al.*, 1985, 1988; Ruijgrok *et al.*, 1995). Sobre superficies rugosas es mucho mayor que sobre superficies lisas (debido a un mayor desarrollo de la turbulencia sobre superficies rugosas) y varía también con la altura. Como consecuencia de esta dependencia respecto de las condiciones de estabilidad, la V_d presenta una variación diaria. Siendo ésta del orden de unas cuatro veces menor durante la noche que durante el día. También se presenta una variación estacional, y una variación a lo largo de los tres meses de invierno. Así, la V_d media diaria es de 0.4 cm/s para el mes de enero, 0.6 cm/s para el mes de febrero y marzo y alrededor de unos 0.8 cm/s para los otros meses del año en el caso del SO_2 según Harrison (1994). La V_d del sulfato es muy pequeña si la comparamos con la del SO_2 , pero no así con otros aniones como el NO_3^- , siendo su V_d aproximadamente de 0.1-0.2 cm/s. La V_d , por tanto, dependiendo de las emisiones y del terreno y todo lo anteriormente citado va a presentar diferentes valores. Si bien diferentes autores suelen tomar como valores más representativos el de 0.8 cm/s para el SO_2 y 0.2 cm/s para el SO_4^{2-} .

-Altura de la capa de mezcla (h)

La altura de la capa de mezcla va a depender fundamentalmente de la estabilidad atmosférica. Exhibiendo variaciones tanto temporales como espaciales. Esto provocará una variación en el tamaño de nuestro volumen de control, haciéndose necesario o al menos conveniente tratar de ver cómo varía esta altura de la capa de mezcla a lo largo de la trayectoria seguida por las masas de aire que arrastran nuestro contaminante contenido en nuestro volumen de control Lagrangiano. Muchos autores han usado un valor constante de 1000 m en sus cálculos como altura de la capa de mezcla para toda la trayectoria. Sin embargo, es bien sabido que esta altura de la capa varía desde las primeras horas de la mañana, cuando el flujo de calor solar comienza a hacer efecto, provocando un aumento de esta capa, hasta que de nuevo comienza a disminuir al retirarse ese flujo de calor y dar inicio la noche. Por esta misma razón además de presentar una variación diurna presentará también una variación con los meses del año (Klaic, 1990; OECD, 1979; Eliassen y Saltbones, 1982; Eliassen y Saltbones, 1983, Rodhe y Granat, 1983). La altura de la capa de mezcla va a variar también en el espacio, según sea la latitud y la longitud, así como con la fracción del cielo cubierto y la velocidad del viento. Como puede observarse, todas son variables relacionadas, de un modo o de otro, con el fenómeno citado, esto es, el calentamiento solar, que variará con la latitud, longitud, hora del día, nubosidad y época del año (Smith y Hunt, 1978).

b) Deposición húmeda (K_w)

La deposición húmeda se produce como consecuencia del lavado de las concentraciones de los contaminantes existentes en la atmósfera, tal y como el SO_2 y el SO_4^{2-} . Se deben de distinguir dos tipos de coeficientes de deposición húmeda, uno para cada contaminante. Si bien, debe de aclararse que cuando se analiza la concentración del contaminante SO_4^{2-} en la precipitación, su origen es debido a dos contribuciones: por un lado a la propia retirada o lavado del SO_4^{2-} y por otro a la transformación experimentada por el SO_2 en SO_4^{2-} en la propia agua precipitada.

Se podría expresar la relación de la concentración en el aire y la concentración medida en la precipitación

de la forma:

$$C_q = \Lambda_q q \quad (4)$$

$$C_s = \Lambda_s S \quad (5)$$

donde $\Lambda_{q,s}$ es el coeficiente de retirada por precipitación para el SO_2 (q) y el SO_4^{2-} (s) respectivamente, $C_{q,s}$ es la concentración de SO_2 y SO_4^{2-} en el agua de precipitación, q/s es la concentración de SO_2 y SO_4^{2-} en el aire.

Los valores de los coeficientes de retirada por precipitación que se suelen tomar son $5 \cdot 10^4$ y 10^6 para el SO_2 y el SO_4 respectivamente.

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores se puede definir el coeficiente de deposición húmeda de la forma siguiente:

$$K_{w,q} = \frac{\Lambda_q P_t}{h} \quad (6)$$

$$K_{w,s} = \frac{\Lambda_s P_t}{h} \quad (7)$$

donde $K_{w,q}$ y $K_{w,s}$ son los coeficientes de deposición húmeda, P_t es la intensidad de precipitación medida durante un intervalo de tiempo t, y h es la altura de la capa de mezcla en ese intervalo de tiempo t.

De una forma más global se podría definir el coeficiente de deposición húmeda teniendo en cuenta la relación de densidad entre el agua líquida y el vapor de agua, es decir, el coeficiente Λ se podría expresar proporcionalmente al cociente entre las dos densidades citadas. De este modo, el coeficiente de deposición húmeda dado por las fórmulas (6) y (7) quedarían de la forma:

$$K_w = c \frac{\rho_l P_t}{\rho_w h} \quad (8)$$

donde ρ_l y ρ_w son las densidades del agua líquida y del vapor de agua respectivamente y c es la constante de proporcionalidad.

El numerador expresa un flujo de agua precipitable por unidad de área que pierde la atmósfera y el denominador es la pérdida de masa de vapor de agua por unidad de área.

Como es obvio, si se observan las expresiones deducidas, vemos cómo los valores de las densidades, así como la altura de la capa de mezcla deberían de ser determinados por medio de radiosondeos a unas determinadas horas del día, y como es lógico, a lo largo de la trayectoria recorrida por la masa de aire.

La condición para que se considere que se ha producido deposición húmeda es que exista precipitación observable, esto ocurre cuando se supera el valor de 0.1 mm cada seis horas.

El cálculo de este coeficiente es harto complejo por lo laborioso que resulta. Ante esta situación, muchos autores suelen adoptar un valor constante de $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para el SO_2 y $4 \cdot 10^{-6}$ para el SO_4^{2-} .

c) Constante de transformación química

Las transformaciones químicas experimentadas por el SO_2 suponen uno de los apartados más difíciles de modelizar, debido al gran número de especies químicas implicadas en un sinfín de reacciones laterales, la ausencia de datos fiables de concentraciones en altura y la cinética de las reacciones, ciertamente alejadas de la linealidad, así como, de su variabilidad, consecuencia de diferentes factores como la temperatura, humedad y la presencia de otras especies en la atmósfera (Klaic, 1990). Parece ser que las transformaciones más importantes se producen más cerca de las fuentes que a grandes distancias.

Con objeto de simplificar, se suele considerar un proceso de pérdida de SO_2 lineal y único. Los valores que se suelen considerar para cuantificar esta pérdida varían bastante según los diversos autores. Algunos de ellos como Olson y Oikawa (1989) dan valores de pérdida mensuales variando desde 0.6% hora⁻¹ para enero hasta 1.4% hora⁻¹ para julio. Otros autores los estiman estacionalmente como Ellenton *et al.* (1988) oscilando desde 0.5% hora⁻¹ en invierno hasta 2% hora⁻¹ en verano y existe un tercer grupo numeroso que considera un único valor de pérdida anual, como Fisher (1984). Cuando se opta por esta estimación anual el valor que se suele tomar es un 1% hora⁻¹, lo que se corresponde con una constante de transformación de aproximadamente $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Otros valores dados para la constante de transformación química son: 10^{-6} s^{-1} en el invierno, $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y un valor medio para las dos estaciones restantes de transición (Lehmhaus *et al.*, 1986; Eliassen y Saltbones, 1983).

Además de todo lo mencionado hasta el momento, debe tenerse en cuenta que en cada emisión de SO_2 , aproximadamente un 5% de éste se transforma instantáneamente en SO_4^{2-} ($\beta = 0.05$). También ha de considerarse que una fracción de aproximadamente un 15% del SO_2 emitido en cada inyección es depositado como tal, instantáneamente, en el volumen de control Lagrangiano que se desplaza con el tiempo ($\alpha = 0.15$). En realidad éste α va a ser diferente para elementos diferentes, dependiendo también de la zona en que se produzca la inyección de contaminante.

2.1.2 Fuentes

En el caso del SO_2 debemos considerar como fuente más significativa la emisión de dicho contaminante a ese volumen de control, que se desplaza a lo largo de la trayectoria. Para el SO_4^{2-} las fuentes fundamentales proceden sobre todo de las transformaciones sufridas por el SO_2 a sulfato a lo largo de la trayectoria, así como de la cantidad de sulfato procedente del SO_2 que se ha transformado, inmediatamente, en sulfato, es decir, en cada inyección considerada para cada uno de las posiciones de la trayectoria, determinadas cada 6 horas.

Para el desarrollo de nuestro modelo se ha escogido el inventario de emisiones realizado por la CEPE-EMEP (EMEP/MSW, 1993). La distribución espacial de las emisiones antropogénicas de azufre que se ha considerado para nuestra área de acción puede verse en la Figura 4.

2.3. Formulación del modelo

Las características del modelo que vamos a desarrollar y aplicar posteriormente se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Se considera una burbuja de aire que se extiende desde el suelo hasta el nivel de la altura de la capa de mezcla (h), que se estima constante e igual a 1000 m.
- La burbuja se supone bien mezclada, es decir, la concentración de cualquier especie química es espacialmente constante en su interior.
- No se produce intercambio de materia entre la burbuja y su exterior a través de su límite superior fijado por la altura de mezcla.
- La burbuja se mueve con un mismo viento advectivo a todos los niveles, con lo que permanece indeformada. Se ha elegido el viento calculado a 850 hPa como impulsor del movimiento de la misma. Este movimiento queda representado mediante una trayectoria.
- Es un modelo Lagrangiano lineal, con lo que cualquier proceso de pérdida de una especie química se supondrá directamente proporcional a su concentración

La ecuación de balance de masa (1) describe la variación temporal de la concentración de cada especie. Estas expresiones aplicadas a los contaminantes adoptarían la forma siguiente:

$$\frac{Dq}{dt} = F_q + S_q \quad (9)$$

$$\frac{Ds}{dt} = F_s + S_s \quad (10)$$

donde D/dt es la derivada temporal total (Lagrangiana), q y s son las concentraciones en el aire de SO_2 y SO_4^{2-} respectivamente, y F_q , F_s , S_q y S_s son las fuentes y sumideros del SO_2 y el SO_4^{2-} .

Si Q es la emisión media anual antropogénica de SO_2 por unidad de área y tiempo extraída del inventario de emisiones, y teniendo en cuenta lo ya comentado en el punto 2.1 sobre fuentes y sumideros, tendremos que:

$$F_q = (1 - \alpha - \beta) \frac{Q}{h} \quad (11)$$

$$S_q = -Kq \quad (12)$$

$$F_s = \frac{3}{2} \left(\beta \frac{Q}{h} + K_t q \right) \quad (13)$$

$$S_s = -\kappa s \quad (14)$$

donde h es la altura de la capa de mezcla, K y k son los coeficientes de decaimiento para el SO_2 y SO_4^{2-} respectivamente, K_t es el coeficiente de transformación química de SO_2 a sulfato, el factor $3/2$ es la razón molar del sulfato y el SO_2 , α es la fracción de SO_2 depositada localmente en el momento de la emisión, en la propia celda y β es la fracción de SO_2 que se transforma directamente en sulfato en el momento de la emisión, en la propia rejilla.

K y k expresadas en función de los parámetros de los que dependen tomarían la forma siguiente:

$$K = \left\{ \frac{V_q}{h} + K_t + K_{w,q} \right\} \quad (15)$$

$$\kappa = \left\{ \frac{V_s}{h} + K_{w,s} \right\} \quad (16)$$

donde V_q y V_s son las velocidades de deposición del SO_2 y SO_4^{2-} respectivamente y $K_{w,q}$ y $K_{w,s}$ son los coeficientes de deposición húmeda del SO_2 y SO_4^{2-} .

Por lo tanto las ecuaciones (9) y (10) podrían reescribirse de la forma siguiente:

$$\frac{Dq}{dt} = - \left\{ \frac{V_q}{h} + K_t + K_{w,q} \right\} q + (1 - \alpha - \beta) \frac{Q}{h} \quad (17)$$

$$\frac{Ds}{dt} = - \left\{ \frac{V_s}{h} + K_{w,s} \right\} s + \frac{3}{2} (K_t q + \beta \frac{Q}{h}) \quad (18)$$

Estas ecuaciones de balance de masa pueden ser integradas numéricamente a lo largo de las trayectorias descritas por las masas de aire. Además, para una sección de la trayectoria donde exista precipitación, o donde no exista, o exista durante todo el tiempo, la K puede considerarse constante, y por lo tanto pueden obtenerse soluciones analíticas para las concentraciones (Eliassen, 1978). Puesto que las ecuaciones son

lineales en las concentraciones q y s , la contribución de las emisiones a posiciones concretas a lo largo de la trayectoria pueden ser consideradas por separado, y ser sumadas en la estimación de la concentración final registrada en la estación receptora. Para una trayectoria tipo, consistente de N tramos, o incrementos de tiempo Δt , se obtienen las siguientes soluciones del sistema constituido por las ecuaciones (17) y (18):

$$q(N\Delta t) = q(0)e^{-KN\Delta t} + \sum_{i=0}^{N-1} (1 - \alpha - \beta) \frac{Q_i \Delta t}{h} e^{-K_i \Delta t} \quad (19)$$

$$s(N\Delta t) = s(0)e^{-kN\Delta t} + \frac{3K_f}{2(K-k)} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{Q_i \Delta t}{h} (1 - \alpha - \beta) \cdot (e^{-k_i \Delta t} - e^{-K_i \Delta t}) + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \beta \frac{Q_i \Delta t}{h} e^{-k_i \Delta t} \quad (20)$$

La obtención de las ecuaciones (19) y (20), a partir de las ecuaciones (17) y (18) pueden encontrarse de manera detallada en el artículo de Eliassen y Saltbones (1975). En estas últimas expresiones K y k vienen dadas por las expresiones (15) y (16), $q(N\Delta t)$ y $s(N\Delta t)$ son las concentraciones al final de una sección de la trayectoria y $q(0)$ y $s(0)$ son las concentraciones al principio de la sección.

Se pueden efectuar integraciones a lo largo de las trayectorias constituidas por diferentes secciones o tramos, sin más que hacer la concentración inicial de un tramo igual a la concentración final del tramo precedente.

3. Aplicación y resultados del modelo

3.1. Aplicación del modelo

En este punto vamos a estimar las concentraciones de SO_2 y SO_4^{2-} en la estación EMEP de Logroño, mediante la aplicación del modelo Lagrangiano propuesto y expresado a través de las ecuaciones (19) y (20). Para ello conoceremos el camino seguido por las masas de aire desde 48 horas antes a su llegada a la estación receptora. Estas trayectorias están subdivididas en tramos de 6 horas. Por lo que en la aplicación del modelo consideraremos incrementos de tiempo de 6 horas, desde el origen de la trayectoria hasta su llegada hasta la estación; 48 horas después. La concentración inicial $q(0)$ y $s(0)$ vendrá dada por la posición del origen de la trayectoria, siendo extraído este dato de los mapas de isoconcentración publicados por el MOPU (1993). En el recorrido que experimentan estas trayectorias es considerada cada 6 horas una inyección de contaminante, inyección que dependerá de la posición sobre la rejilla en la que se encuentre; dato proporcionado por el inventario de emisiones EMEP de SO_2 que podemos ver en la Figura 4.

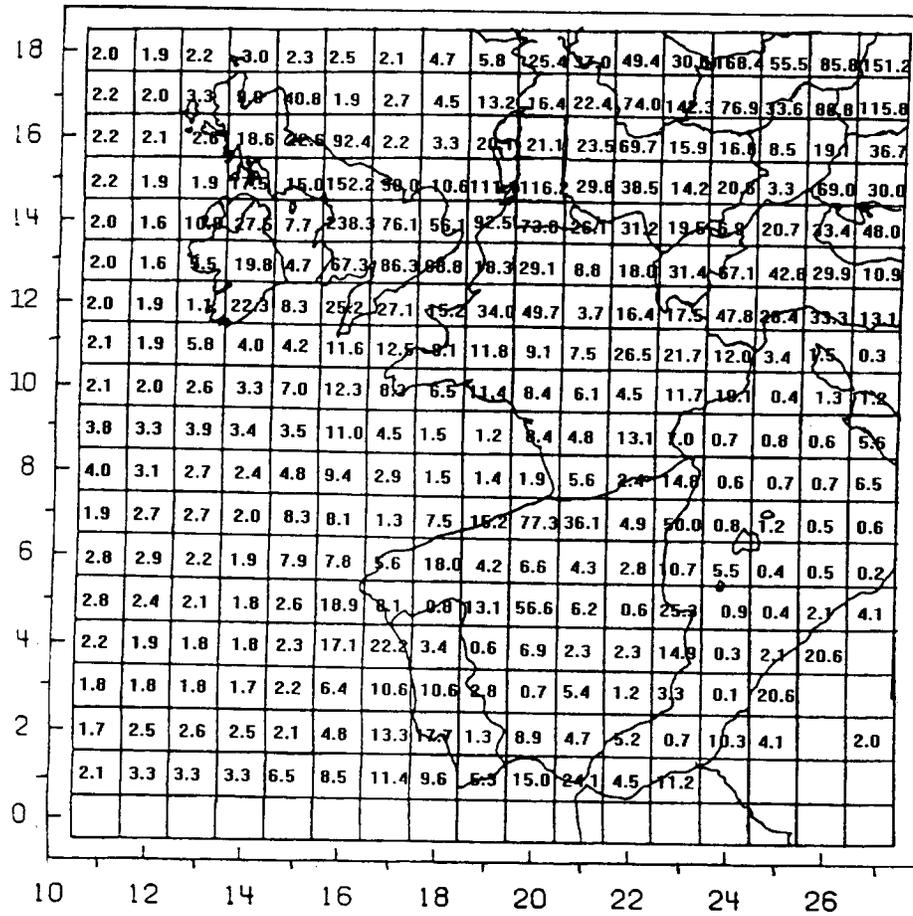


Fig. 4. Emisión de S en la red EMEP. Año 1993. Unidades: 1000 Toneladas como S.

Con este modelo estimaremos las concentraciones diarias de SO_2 y SO_4^{2-} para el año 1994 en la estación EMEP de Logroño. Y a partir de estas concentraciones diarias calculamos las concentraciones medias mensuales con el fin de suavizar la serie temporal diaria, más afectada de fluctuaciones.

A estas concentraciones, calculadas por el modelo, hay que añadirles una concentración base para dar cuenta de las emisiones naturales (no antropogénicas) y que no se han considerado hasta este momento. Se han tomado valores de $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ para el SO_2 y de $0.004 \mu\text{g m}^{-3}$ para el SO_4^{2-} .

En un primer momento las parametrizaciones utilizadas para correr el modelo fueron las siguientes:

$\alpha = 0.15$	$\beta = 0.05$	$K_{w,q} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$K_{w,s} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$K_t = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$h = 1000 \text{ m}$
$V_q = 0.8 \text{ cms}^{-1}$	$V_s = 0.2 \text{ cms}^{-1}$	$N = 8 \text{ tramos}$
$\Delta t = 6 \text{ horas}$		

Algunos de estos parámetros serán modificados posteriormente, tal y como veremos. En caso de que no hubiese precipitación, obviamente $K_{w,q5}=0$.

3.2. Resultados del modelo

En las tablas 1 y 2 aparecen los valores medios mensuales estimados por el modelo y los valores reales observados en la estación, para el SO_2 y el SO_4^{2-} respectivamente. La diferencia relativa entre el valor observado y el calculado se puede expresar en % de la forma siguiente (Pacyna *et al.*, 1984):

$$x = \frac{C_{cal} - C_{obs}}{C_{obs}} \cdot 100\% \quad (21)$$

donde C_{cal} es la concentración calculada por el modelo (μgm^{-3}), C_{obs} es la concentración registrada en la estación (μgm^{-3}) y x es la diferencia relativa (%).

Debido a la variabilidad experimentada por esta clase de datos de contaminación, cuando son tratados diariamente, es mucho más coherente efectuar un estudio basándose en las medias mensuales.

Tabla 1. Comparación entre los valores arrojados por el modelo (SO_2C) y los valores reales observados (SO_2O) para el SO_2 . Unidad concentración: μgm^{-3} .

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_2C	0.88	0.79	1.58	1.33	1.27	1.45	1.65	1.69	1.10	1.34	1.53	1.37
SO_2O	2.99	4.04	2.15	1.37	1.64	2.29	1.49	0.53	0.95	1.14	2.82	2.10

Tabla 2. Comparación entre los valores arrojados por el modelo (SO_4^{2-}C) y los valores reales observados (SO_4^{2-}O) para el SO_4^{2-} . Unidad concentración: μgm^{-3} .

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_4^{2-}C	0.43	0.32	0.71	0.63	0.54	0.76	0.93	0.82	0.52	0.72	0.69	0.73
SO_4^{2-}O	0.58	0.85	1.60	0.87	1.07	1.83	2.22	1.91	0.88	1.41	1.23	1.24

Así, sin más que observar las tablas 1 y 2, podemos ver cómo los valores calculados por el modelo se aproximan más a los valores observados en el caso del SO_2 que en el caso del SO_4^{2-} . Sin embargo también podrá apreciarse cómo el comportamiento del ciclo anual es reproducido casi perfectamente para el SO_4^{2-} y mucho peor para el SO_2 . De hecho las correlaciones obtenidas fueron de 0.90 para el SO_4^{2-} y de 0.58 para el SO_2 , significativas ambas a un nivel de confianza del 95%.

La concentración media anual resultante de aplicar el modelo es de $1.34 \mu\text{gm}^{-3}$ para el SO_2 y de $0.65 \mu\text{gm}^{-3}$ para el SO_4^{2-} . Por su parte las concentraciones anuales observadas son $1.60 \mu\text{gm}^{-3}$ y $1.31 \mu\text{gm}^{-3}$ para el SO_2 y el SO_4^{2-} respectivamente. Esto arroja una diferencia relativa del 29% en el caso del SO_2 y del 50% para el SO_4^{2-} . En general el modelo subestima los valores. Una posible razón de esto último puede ser debido a que la altura de la capa de mezcla haya sido considerada como constante, cuando sabemos que la misma presenta una variabilidad importante.

En la tabla 3 podemos ver las diferencias relativas mensuales. Las mayores diferencias relativas en la estimación de las medias mensuales se producen en los meses de agosto, enero y febrero para el SO_2 y en los meses de febrero, julio y junio para el SO_4^{2-} . Los meses con menos diferencias relativas son abril y julio para el SO_2 y enero y abril para el SO_4^{2-} .

Tabla 3 . Diferencias relativas entre los valores calculado y observados para las medias mensuales para el SO_2 y el SO_4^{2-} .

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_2	-70%	-80%	-26%	-4%	-22%	-37%	11%	218%	14%	17%	-46%	-35%
SO_4^{2-}	-26%	-62%	-56%	-28%	-49%	-58%	-58%	-57%	-41%	-49%	-44%	-51%

Cabe destacar la gran diferencia relativa para el mes de agosto en el caso del SO_2 , lo cual nos sirve de llamada de atención respecto de este dato observado. Más aún si tenemos en cuenta que las medias mensuales de los meses de agosto de los años anteriores son mucho mayores que la media registrada para 1994. Esto podría llevarnos a rechazar las observaciones diarias llevadas a cabo durante el mes de agosto en esa estación receptora, al estar en duda la homogeneidad de este mes con el resto de la serie estadística.

Llegado a este punto, y puesto que el modelo de transporte aquí construido utiliza una parametrización idéntica para todos los días del año, nos proponemos cambiar algunas de estas parametrizaciones con el objetivo fundamental de disminuir la diferencia relativa encontrada entre los datos observados y los calculados por el modelo.

Este modelo de transporte es susceptible de diferentes modificaciones, no hay más que recordar la dependencia que los parámetros presentaban con respecto a diferentes factores, y que vimos detenidamente más atrás. Las modificaciones que nos han parecido más oportunas llevar a cabo fueron las siguientes:

- Para el caso del SO_2 hemos modificado los valores de la velocidad de deposición. Así los nuevos valores introducidos en el modelo fueron: 0.2 cms^{-1} para el invierno, 1.0 cms^{-1} para el verano, y 0.8 cms^{-1} para las estaciones restantes (Ryaboshapko, 1983; Voldner *et al.*, 1986; Walcek *et al.*, 1986; Tuovinen *et al.*, 1993)

- Para el SO_4^{2-} hemos considerado oportuno modificar el valor del parámetro β , que daba cuenta de la transformación inmediata del SO_2 , emitido directamente, en sulfato. El valor del parámetro utilizado

hasta el momento, pensamos, que es más apropiado para otros países de Europa que para España, ya que por sus características latitudinales la insolación en España es mucho mayor que para el resto de países europeos, situados más al Norte. En este sentido, valores más elevados de β que los normalmente usados fueron introducidos por Calori y Finzi (1995) para Italia, obteniendo resultados mucho mejores que hasta ese momento. En nuestro caso hemos aplicado el modelo para dos valores de β : 0.24 y 0.36.

En las tablas 4 y 5 podemos ver las medias mensuales calculadas por el modelo y las observadas; para el SO_2 , con los nuevos valores para la velocidad de deposición, y para el SO_4^{2-} con un valor de β de 0.36.

Tabla 4. Comparación entre los valores arrojados por el modelo (SO_2C) y los valores reales observados (SO_2O) con la velocidad de deposición estacional, para el SO_2 .
Unidad concentración: μgm^{-3} .

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_2C	1.21	1.04	2.60	1.33	1.27	1.45	1.34	1.37	0.96	1.34	1.53	2.24
SO_2O	2.99	4.04	2.15	1.37	1.64	2.29	1.49	0.53	0.95	1.14	2.82	2.10

Tabla 5. Comparación entre los valores arrojados por el modelo (SO_4^{2-}C) y los valores reales observados (SO_4^{2-}O) para el SO_4^{2-} con $\beta=0.36$. Unidad concentración: μgm^{-3} .

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_4^{2-}C	0.72	0.59	1.18	1.08	0.97	1.20	1.35	1.26	0.86	1.13	1.10	1.15
SO_4^{2-}O	0.58	0.85	1.60	0.87	1.07	1.83	2.22	1.91	0.88	1.41	1.23	1.24

Con esta nueva parametrización obtenemos una mejora sustancial, ya que se reduce considerablemente la diferencia relativa anual entre los valores calculados y los observados. Así, para el SO_2 la diferencia relativa se reduce a un 21%, y para el SO_4^{2-} a un 31%, cuando usamos un valor de β de 0.24, y a un 20% cuando el valor utilizado es de 0.36. Los nuevos valores medios anuales calculados por el modelo fueron de $1.46 \mu\text{gm}^{-3}$ y 1.05 ($\beta=0.36$) para el SO_2 y el SO_4^{2-} respectivamente. Las correlaciones apenas sufren modificaciones. El ciclo anual sigue sin reproducirse satisfactoriamente en el caso del SO_2 y en la misma línea que antes para el SO_4^{2-} .

Tabla 6. Diferencias relativas entre los valores calculado y observados para las medias mensuales para el SO_2 y el SO_4^{2-} ($\beta=0.36$).

	E	F	MZ	AB	MY	JN	JL	AG	S	O	N	D
SO_2	-59%	-74%	21%	-4%	-22%	-37%	13%	158%	1%	17%	-46%	6%
SO_4^{2-}	24%	-31%	-26%	24%	-9%	-34%	-39%	-34%	-2%	-20%	-10%	-7%

En la tabla 6 podemos ver las diferencias relativas para cada mes, tanto para el SO_2 como para el SO_4^{2-} , bajo las características ya comentadas. Observamos cómo se han reducido sustancialmente estas diferencias, encontrándonos con varios meses en la que la diferencia no supera el 10%, sobre todo en el caso del SO_4^{2-} , lo que pone de manifiesto que la nueva parametrización ha sido un éxito para este contaminante.

5. Resumen y conclusiones

Se ha aplicado una modelización física de tipo Lagrangiana, en la que mediante ciertas parametrizaciones se predice la concentración final que se registrará en la estación receptora a la que llega la burbuja de aire después de haber estado viajando durante 48 horas. Algunas de las parametrizaciones han sido modificadas por otras que se han considerado más apropiadas a las condiciones climáticas de la Península Ibérica.

El modelo ofrece satisfactorios resultados para el SO_4^{2-} , obteniendo una correlación de 0.90 y una diferencia relativa de tan solo un 20%. El SO_2 aunque presenta una diferencia relativa de tan solo un 21%, no reproduce tan acertadamente el ciclo anual, resultando una correlación de 0.58. En general el modelo subestima los valores calculados. Este resultado podría ser debido a que el porcentaje de SO_2 que se convierte en SO_4^{2-} en fase gaseosa está en torno a un 6% (Warneck, 1988), siendo mucho más eficaz su conversión en fase acuosa. Por tanto la dependencia de la concentración de SO_4^{2-} de la concentración de SO_2 no es muy acusada.

Destacar, por lo tanto, el hecho de que este modelo es susceptible de numerosos cambios, dadas las limitaciones que se han introducido en un primer momento, tales como: parametrización constante en todo el intervalo temporal y en todo el intervalo espacial; datos de entrada promediados en el espacio y en el tiempo; errores introducidos al hacer el análisis subjetivo de los campos de concentración iniciales. Además, hemos podido comprobar como, efectivamente, el modelo es sensible a pequeños cambios. Han de seguir buscándose parametrizaciones más adecuadas a las latitudes en las que se trabaja, así como nuevos tipos de modelización, por ejemplo las de tipo estadístico. En esa línea se ha de seguir trabajando con miras a mejorar todavía más los resultados.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Instituto Nacional de Meteorología la proporción de los datos que han servido para realizar parte de este trabajo y a Erik Berge por habernos proporcionado la distribución de emisiones de S y NO_x (EMEP/MSC-W).

BIBLIOGRAFÍA

- Calori, G., G. Finzi, 1995. Sulphur deposition on the Italian area: a trajectory model study. *Il Nuovo Cimento*, Vol. 18 C, Nº 4, pp. 359-373.
- Carmichael, G. R., L. K. Peters, 1984. An Eulerian transport/transformation/removal/ model for SO_2 and sulfate-I. Model development. *Atmospheric Environment*, Vol. 18, pp. 937-952.

- Carmichael, G. R., L. K. Peters, 1984. An Eulerian transport/transformation/removal/ model for SO₂ and sulfate-II. Model development. *Atmospheric Environment*, Vol. 18, pp. 953-967.
- Chamberlain, A. C., R. C. Chadwick, 1953. Deposition of airborne radioiodine vapor. *Nucleonics*, Vol. 8, pp. 22-25.
- Eliassen, A., O. Hellevik, 1975. The design of a numerical model atmosphere with isentropic coordinate surfaces. Institute Report Series, No 13. Institute for Geophysics, University of Oslo, P. B. 1022 Blindern, 0315 Oslo 3, Norway.
- Eliassen, A., J. Saltbones, 1975. Decay and Transformation rates of SO₂ as estimated from emission data trajectories and measured air concentration. *Atmospheric Environment*, Vol. 9, pp. 425-429.
- Eliassen, A., 1978. The OECD study of Long-range transport of air pollutants: long-range transport modelling. *Atmospheric Environment*, Vol. 12, pp. 479-487.
- Eliassen, A., J. Saltbones, 1982. Modelling of long-range transport of sulphur over Europe: a two-year model run and some model experiments. EMEP/MSC-W Report 1/82. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- Eliassen, A., J. Saltbones, 1983. Modelling of long-range transport of sulphur over Europe : a two- year model run and some model experiments. *Atmospheric Environment*, Vol. 17, pp. 1457- 1473.
- Ellenton G., P. K. Misra, B. Ley, 1985. A Trajectory puff model of sulphur transport for eastern North America. *Atmospheric Environment*, Vol. 19, pp. 547-556.
- Ellenton, G., P. K. Misra, B. Ley, 1988. The relative roles of emissions changes and meteorological variability in variation of wet sulfur deposition: a trajectory model study. *Atmospheric Environment*, Vol 22, pp. 547-556.
- EMEP/MSC-W, 1993. SO₂ and NO₂ emissions distributions on Europe, NILU. (Datos proporcionados por Erik Berge).
- Fisher, B. E. A., 1984. The Long-Range Transport of air pollutants, some thoughts on the state of modelling. *Atmospheric Environment*, Vol. 18, pp. 553-562.
- Gimeno, L., E. Hernández, M. Sánchez, 1995a. Rainfall acidity as related to the air mass trajectory. A study of the influence of the time prior to the precipitation. *Chemosphere* 31, 6, 3439-3444.
- Gimeno, L., E. Hernández, M. Sánchez, 1995b. A method to evaluate the contribution of a source region to the rainwater acidity in a receptor station. *Chemosphere* 31, 6, 3433-3438.
- Gimeno, L., A. Rúa, E. Hernández, 1997a. Relationship between air pollutants emissions patters and concentrations. *Toxicological Environmental Chemistry*, Vol. 59, pp. 189-197.

- Gimeno, L., A. Rúa, E. Hernández, 1997b. Proportionality between SO₂ emissions and wet SO₄²⁻ concentrations in Europe. *Annales Geophysicae* (En prensa).
- Harrison, R. M., 1994. A comparison of the predicting of an Eulerian atmospheric transport-chemistry model with experimental measurements over the Northsea. *Atmospheric Environment*. Vol. 28, Nº 3, pp. 497-516.
- Hernández, E., A. Rúa, R. Méndez, 1995. Análisis y distribución de las concentraciones de NO₂, NH₄⁺, NH₃+NH₄⁺ y HNO₃+NO₃⁻ medidas en estaciones EMEP en España. Un análisis sectorial. *Anales de Física*. Vol. 91, Nº 2 pp.121-134.
- Hernández, E., A. Rúa, R. Méndez, L. Gimeno, 1996a. Finding regions of influence on SO₂ and SO₄²⁻ daily concentration measurement at four sites in Spain. *Annales Geophysicae*, 14, 853-863.
- Hernández, E., L. Gimeno, M. Sánchez, A. Rúa, R. Méndez, 1996b. Relationship between rain composition and its sources in Spain. *Journal of Geophysical Research*, 101, D18, 23381-23387.
- Hosker, R. P., S. E. Lindberg, 1982. Review: atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles. *Atmospheric Environment*, Vol. 16, pp. 889-910.
- Janssen, A. J., A. H. Asman, 1988. Effective removal parameters in long-range air pollution transport models. *Atmospheric Environment*, Vol. 22, Nº 2, pp. 359-367.
- Klaic Z, 1990. A Lagrangian one-layer model of long-range transport of SO₂. *Atmospheric Environment*, Vol. 24 A, Nº 7, pp. 1861-1867.
- Lehmhaus, J., J. Saltbones, A. Eliassen, 1986. A modified sulphur budget for Europe for 1980. EMEP/MS-CW. Report 1/86. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo.
- MOPU (varios autores), 1993. Calidad del aire en España 1990. Dirección General de Política Ambiental. Edit. MOPU. Madrid.
- OECD, 1979. The OECD Programme on Long-Range Transport of Air Pollutants. Measurements and Findings. (2nd. edc.), OECD, Paris.
- Olson, M. P., K. K. Oikawa, 1989. Interannual variability of transboundary sulphur flux. *Atmospheric Environment*, Vol 23, pp. 333-340.
- Pacyna, J. M., A. Semb, J. E. Hanssen, 1984. Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus*, Vol. 36B, pp. 163-178.
- Renner, E., U. Ratzfall, W. Rolle, 1985. A Lagrangian multi-level model of transport, transformation and deposition of atmospheric sulfur dioxide on sulfate. *Atmospheric Environment*, Vol. 19, pp. 1351-1359.

- Rodhe, H., L. Granat, 1983. Summer and winter budgets for sulfur over Europe; an indication of large seasonal variations of residence time. *Idojaras*, Vol. 87, pp. 1-6.
- Rúa, A., 1996. Contaminación Atmosférica Transfronteriza: análisis espacio-temporal, fuentes y modelización. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Rúa, A., L. Gimeno, E. Hernández, 1997a. Relationship between air pollutants emissions patterns and rainwater acidity. *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 59, pp. 199-207 .
- Rúa, A., E. Hernández, L. Gimeno, J. De Las Parras, 1997b. Sources of SO₂, SO₄²⁻, NO_x and NO₃⁻ in the air of a mediterranean remote station. *Journal of The Air Waste Management*. En prensa
- Ruijgrok, W., C. I. Davidson, K. W. Nicholson, 1995. Dry deposition of particles. *Tellus*, 47 B, pp. 587-601.
- Ryaboshapko, A, 1983. The atmospheric sulphur cycle. In *The Global Biogeochemical Atmospheric Sulphur Cycle* (edited by Ivanov M. and Freney J.), pp. 203-296, John Wiley and Sons, Chichester. New York.
- Sehmel, G. A., 1980. Particle and gas dry deposition: A review. *Atmospheric Environment*, Vol. 14, pp. 983-1012.
- Smith, F. B., R. D. Hunt, 1978. Meteorological aspects of the transport of pollution over long distances. *Atmospheric Environment*, Vol. 12, pp. 461-477.
- Tuovinen, J. P., T. Laurila, H. Lätti, 1993. Impact of the sulphur dioxide sources in the Kola Peninsula on air quality in Northernmost Europe. *Atmospheric Environment*, Vol. 27 A, Nº 9, pp. 1379-1395.
- Voldner, E. C., L. A. Barrie, A. Sirois, 1986. A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in North America. *Atmospheric Environment*, Vol. 20, pp. 2101-2123.
- Walcek, C. J., R. A. Brost, J. S. Chang, M. L. Wesely, 1986. SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data. *Atmospheric Environment*, Vol. 20, pp. 949-964.
- Warneck, P., 1988. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, London.