

# MODELIZACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE LAS EMISIONES BIOGÉNICAS Y ANTROPOGÉNICAS EN LA SUPERACIÓN DE LOS UMBRALES NORMATIVOS DURANTE UN EPISODIO DE CONTAMINACIÓN FOTOQUÍMICA EN LA PENÍNSULA IBÉRICA

Núria CASTELL<sup>1</sup>, Rosa SALVADOR<sup>1</sup>, Enrique MANTILLA<sup>1</sup>,  
Ariel F. STEIN<sup>2</sup>, Millán MILLÁN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, CEAM*

<sup>2</sup> *Earth Resources and Technology on assignment to NOAA/Air Resources Lab.*  
nuria@ceam.es

## RESUMEN

En este estudio se evalúa el impacto por separado de las emisiones biogénicas y de las emisiones antropogénicas en la formación fotoquímica de ozono durante el episodio del 10 al 15 de agosto de 2003. Durante este periodo los umbrales de información y de protección a la salud definidos en la Directiva 2002/3/EC se superaron en varias áreas de la Península Ibérica. Se concluye que la mayor contribución procede de la interacción mutua entre las emisiones biogénicas y antropogénicas, aunque la contribución pura de las emisiones antropogénicas es suficiente para superar los umbrales de información y protección a la salud en algunos puntos de la Península.

**Palabras clave:** emisiones biogénicas, emisiones antropogénicas, contribución a la formación de ozono

## ABSTRACT

During the 10 - 15 August 2003 ozone pollution event, anticyclonic conditions were accompanied by long residence times of polluted air masses in the atmospheric boundary layer, inhibiting the renovation of air masses. These atmospheric conditions, together with a cloudless sky and elevated temperatures, favored photochemical ozone formation. The aim of this paper is to understand and quantify computationally the influence of both biogenic and anthropogenic emissions in the formation of tropospheric ozone during this high ozone episode. Being able to differentiate how much ozone comes from biogenic emissions alone and how much comes from the interaction between anthropogenic and biogenic emissions would be helpful to develop a feasible and effective ozone control strategy.

**Keywords:** biogenic emissions, anthropogenic emissions, contribution to photochemical ozone formation

## 1. INTRODUCCIÓN

El ozono es uno de los oxidantes troposféricos más abundantes y un componente importante de la contaminación fotoquímica. El ozono troposférico se forma a partir de reacciones fotoquímicas con una química no lineal, en las que participan los compuestos orgánicos volátiles (VOC) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Las concentraciones elevadas

de ozono superficial ocurren generalmente durante los meses de verano, y han demostrado ser perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente en general. Los NO<sub>x</sub> y los VOCs son emitidos por fuentes antropogénicas, como industrias o tráfico, y fuentes biogénicas. Esto indica que tanto las fuentes antropogénicas como las biogénicas tienen un rol importante en la formación y acumulación de ozono.

Los VOC de origen natural (especialmente el isopreno, emitido principalmente por encinas y otros árboles caducifolios) representan una fracción importante del conjunto total de VOC ambiente, de forma particular en entornos suburbanos y rurales. Los VOC biogénicos son especialmente importantes debido a su elevada reactividad. Por otro lado, una elevada emisión de VOC biogénicos incrementan el ratio VOC/NO<sub>x</sub>, haciendo que las condiciones se aproximen a un escenario con sensibilidad a NO<sub>x</sub> (CHAMEIDES, 1992; PIERCE, 1998; SILLMAN, 2002). Por otro lado, las emisiones de NO<sub>x</sub> de origen natural son mucho menores que las de origen antropogénico.

Durante el episodio de contaminación por ozono acontecido del 10 al 15 de agosto de 2003, se registraron condiciones anticiclónicas acompañadas de una elevada residencia de las masas de aire contaminadas en la capa límite, inhibiendo la renovación y la limpieza atmosférica. Bajo estas condiciones atmosféricas, con cielos despejados y elevadas temperaturas, la formación fotoquímica de ozono se vio favorecida. Bajo condiciones meteorológicas de escaso gradiente de presión, la compleja orografía de la Península Ibérica favorece el desarrollo de flujos mesoescalares tales como el desarrollo de la brisa mar/montaña, los vientos catabáticos y la inyección topográfica. Estas estructuras mesoescalares afectan a la distribución del ozono sobre la Península Ibérica (MILLAN, 1997).

En este trabajo se estimará computacionalmente la influencia de las emisiones de VOC biogénicos y de las emisiones de NO<sub>x</sub> y VOC antropogénicas en la formación de ozono troposférico durante este período en el que se registraron concentraciones elevadas de ozono en la Península Ibérica.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Modelización meteorológica y fotoquímica

Las simulaciones numéricas se han llevado a cabo con el modelo meteorológico MM5 (GRELL, *et al.*, 1995) y el modelo de calidad del aire CAMx, operando con el mecanismo químico CB-IV (ENVIRON, 2006). Este mecanismo incluye un total de 96 reacciones y 37 especies, y ha sido empleado bajo diferentes condiciones meteorológicas, en diferentes zonas geográficas (TAHA, 1996; YARWOOD, *et al.*, 2003; TANAKA, *et al.*, 2003).

Para la resolución de las ecuaciones de difusión del modelo fotoquímico es necesario especificar el campo de concentración inicial para las diferentes especies químicas en todo el dominio de estudio. Sin embargo, no se dispone de toda esta información, por lo que para minimizar el error procedente de la elección de las condiciones iniciales se ha realizado una ejecución perpetua del primer día (<<spin-up>>) de 72 horas.

La resolución de las ecuaciones también requiere de las condiciones de contorno, y al igual que con las condiciones iniciales tampoco se dispone de toda la información necesaria. Se tomó una concentración de ozono de 70 µg/m<sup>3</sup> en el borde de la malla (basada en los promedios observados). Las condiciones de contorno pueden afectar a las predicciones a lo largo de toda la simulación (CASTELL, *et al.* 2007; CASTELL, *et al.*, 2008).

El dominio de simulación cubre la totalidad de la Península Ibérica, y se divide en 54 columnas y 42 filas con una resolución horizontal de 24 km. La simulación emplea 18 capas verticales que se extienden desde la superficie hasta aproximadamente 5 km sobre el suelo, con mayor resolución en las primeras capas. Esta resolución se muestra, según estudios realizados anteriormente, adecuada para investigar la respuesta regional del ozono a las emisiones biogénicas (TAO, 2003).

### 2.2. Estimación de las emisiones

Las emisiones antropogénicas (tráfico e industria) para la Península Ibérica se han estimado a partir del inventario de emisiones EMEP/CORINAIR (EEA, 2006). Para la estimación de las emisiones biogénicas se ha empleado el modelo de Guenther (1993), adaptado para las condiciones de emisión de las especies vegetales mediterráneas (CASTELL, et al., 2006). Para este estudio no se consideran otras fuentes naturales tales como incendios forestales.

La distribución de los BVOC muestra emisiones importantes en el interior de la Península Ibérica, que cubren áreas extensas de Castilla y Extremadura en el suroeste, y Comunidad Valenciana, Aragón y Cataluña en el este .

Las emisiones de NOx muestran picos en los centros metropolitanos e industriales, tales como Madrid, Barcelona, Valencia o Lisboa. En el centro de la Península, con excepción del área de Madrid, las emisiones antropogénicas son pequeñas. En las emisiones antropogénicas puede observarse también la importancia del tráfico marítimo en la emisión de NOx, principalmente en el estrecho de Gibraltar, y en el océano Atlántico, en dirección hacia las costas de Portugal y Galicia.

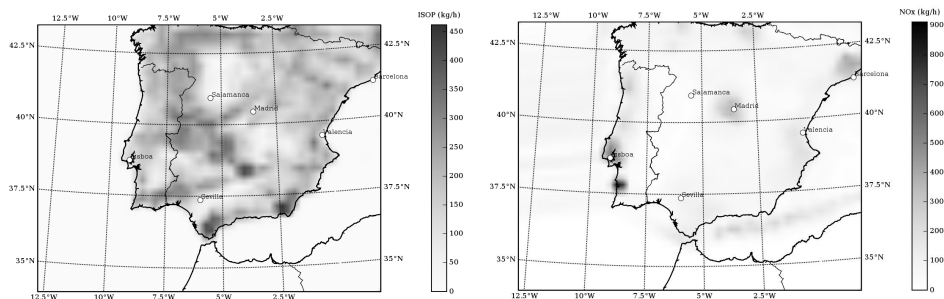


Figura 1. Emisiones promedio diarias de isopreno de origen biogénico (kg/h) (izquierda) y óxidos de nitrógeno de origen antropogénico (kg/h) (derecha).

### 2.3. Técnica de análisis de factores

Para cuantificar el ozono formado por las emisiones biogénicas puras (*B*), las emisiones antropogénicas (*A*) así como las debidas a la interacción entre biogénicas y antropogénicas (*AB*) se aplica la técnica de análisis factorial.

El impacto de un factor en la presencia de otro puede ser descompuesto en una contribución del factor solo y una contribución resultado de la interacción de los dos factores. El análisis de factores propuesto por Stein (1993) puede ser aplicado para separar el impacto de un factor de su interacción con los otros factores. A continuación se definen las expresiones matemáticas:

$$S'_A = S_A - S_O \quad (\text{impacto puro de las emisiones antropogénicas}) \quad [1]$$

$$S'_B = S_B - S_O \quad (\text{impacto puro de las emisiones biogénicas}) \quad [2]$$

$$S'_{AB} = S_{AB} - S'_A - S'_B - S_O \quad (\text{impacto de la interacción mutua}) \quad [3]$$

donde  $S_A$  es la simulación solo con emisiones antropogénicas,  $S_B$  solo con emisiones biogénicas,  $S_O$  sin emisiones y  $S_{AB}$  con emisiones biogénicas y antropogénicas.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Escenario actual de emisión

Tomando como partida el escenario actual de emisiones, se observa (figura 2) como los valores más altos de ozono se concentran en las zonas litorales, y en el área de Madrid. Estas zonas coinciden con las ciudades de mayor extensión, y también con los polígonos industriales más importantes.

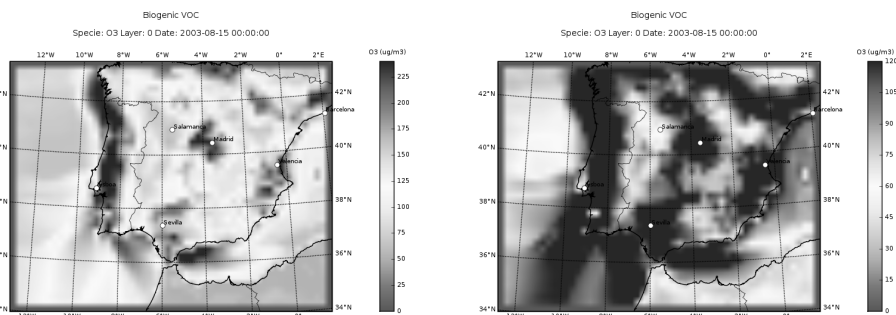


Figura 2. Máximo horario (izquierda) y octohorario (derecha) en el periodo del 10 al 15 de agosto de 2003.

En las tablas 1 y 2 se representan diferentes magnitudes estadísticas calculadas sobre la serie temporal de máximos horarios y octohorarios, respectivamente. Se observa como los valores más altos se obtienen al realizar la simulación con emisiones antropogénicas y biogénicas, siendo también en este escenario en el que se producen un mayor número de superaciones. En un escenario en el que solamente se consideren las emisiones antropogénicas, el máximo horario es un 40% menor que en un escenario con emisiones biogénicas y antropogénicas. Para el caso en el que solo se consideran las emisiones biogénicas, los niveles de ozono se sitúan entorno a los  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . El comportamiento para la serie temporal de máximos octohorarios es similar, correspondiendo al escenario con emisiones naturales y antropogénicas los valores más altos de ozono, y también el mayor número de superaciones del umbral de protección a la salud. Destaca el gran número de superaciones que se producen de este umbral sobre la Península Ibérica.

#### 3.2. Impacto de las emisiones biogénicas y antropogénicas en los niveles de ozono

Para caracterizar el impacto de los BVOC se han llevado a cabo simulaciones con y sin las emisiones biogénicas. El impacto total de las emisiones biogénicas se estudia analizando la diferencia de dos simulaciones: incluyendo las emisiones biogénicas ( $S_{AB}$ ) y sin ellas ( $S_A$ ), ambas considerando las emisiones antropogénicas. Los resultados del análisis de factores para las emisiones biogénicas y antropogénicas se muestran en las figuras 3 y 4.

	S <sub>AB</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>B</sub>
Máx 1-h P95 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	309	192	73
Máx 1-h media ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	178	123	70
Máx 1-h media dominio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	81	56	40
Media periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	52	41	34
Máx. Número celdas/hora con máx 1-h > 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	83	5	0

Tabla 1. ESTADÍSTICOS DE LA SERIE HORARIA DE MÁXIMOS EN EL PERIODO DEL 11 AL 14 DE AGOSTO DE 2003.

	S <sub>AB</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>B</sub>
Máx 8h P95 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	244	170	72
Máx 8-h media ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	156	113	70
Máx 8-h media dominio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	73	51	40
Media periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	52	42	35
Máx. Número celdas/hora con máx 8-h > 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	247	21	0

Tabla 2. ESTADÍSTICOS DE LA SERIE OCTOHORARIA DE MÁXIMOS EN EL PERIODO DEL 11 AL 14 DE AGOSTO DE 2003.

La figura 3c muestra, para cada punto en el dominio, el máximo impacto biogénico (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), es decir  $S_{AB} - S_A$  en los niveles de ozono durante el episodio. El mapa no es una captura en un tiempo determinado, ya que el máximo impacto puede ocurrir para diferentes horas según la localización. Se observa como el mayor impacto de las emisiones biogénicas se concentra en las zonas en las que ya existía una elevada producción fotoquímica, situadas, en su mayoría, próximas a zonas con emisiones importantes de precursores de ozono. Así, el impacto total de las emisiones biogénicas (el puro más el debido a la interacción biogénicas y antropogénicas) sobre el área de Madrid, Barcelona o Valencia, puede llegar a superar los  $180\mu\text{g}/\text{m}^3$  en los máximos horarios, y los  $120\mu\text{g}/\text{m}^3$  en los octohorarios (figura 4c). Es necesario notar que este impacto no necesariamente sucede sobre el pico de ozono. Sin embargo, tanto en el caso del umbral de información como en el umbral de protección a la salud, ambos serían susceptibles de ser superados solo considerando la contribución total de las emisiones biogénicas.

En el Sur de la Península aparece una extensa zona donde el impacto total de las emisiones biogénicas es menor, se trata de una zona con escasas emisiones antropogénicas, con un elevado ratio VOC/NO<sub>x</sub>, se trata de una zona con sensibilidad a NO<sub>x</sub> (o limitada por NO<sub>x</sub>). Por otro lado, el mayor impacto de las emisiones biogénicas parece situarse en aquellas zonas en las que existen grandes fuentes emisoras de NO<sub>x</sub> (ratios de VOC/NO<sub>x</sub> bajos). Una posible explicación es que se trata de áreas con sensibilidad a VOC (saturadas de NO<sub>x</sub>).

La figura 3 muestra la máxima contribución horaria a la concentración de ozono (no necesariamente al máximo), durante el episodio debido a la contribución de las emisiones antropogénicas ( $S'_A$ ) exclusivamente (figura 3a); a las emisiones biogénicas ( $S'_B$ )

exclusivamente (figura 3b); a la interacción mutua entre las emisiones biogénicas y antropogénicas ( $S'_{AB}$ ) (figura 3d), y a la suma de las dos anteriores, lo que se correspondería con la contribución total de las emisiones biogénicas ( $S'_B + S'_{AB} = S_{AB} - S_A$ ) (figura 3c). En la figura 4, se representan estas contribuciones sobre los promedios octohorarios.

Las figuras ponen de manifiesto como la contribución de las emisiones biogénicas se debe casi exclusivamente a su interacción con las emisiones antropogénicas, puesto que la contribución pura de los BVOC no alcanza  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  de máximo en ningún punto de la Península Ibérica. Esto quiere decir que en una simulación fotoquímica en la que sólo consideremos las emisiones biogénicas, las concentraciones de ozono se mantendrán entorno a los valores característicos de aire limpio.

La contribución debida exclusivamente a emisiones antropogénicas supone impactos por encima de  $120\mu\text{g}/\text{m}^3$  sobre buena parte de la Península. Estos impactos, sumados a las concentraciones de fondo, podrían suponer la superación de los umbrales legales definidos en la Directiva Europea. La contribución debida a la interacción entre las emisiones biogénicas y antropogénicas, supone por sí sola la superación del umbral de  $180\mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $240\mu\text{g}/\text{m}^3$  como promedio horario en diferentes áreas de la Península, y el umbral de protección a la salud de  $120\mu\text{g}/\text{m}^3$  como promedio octohorario (figura 4).

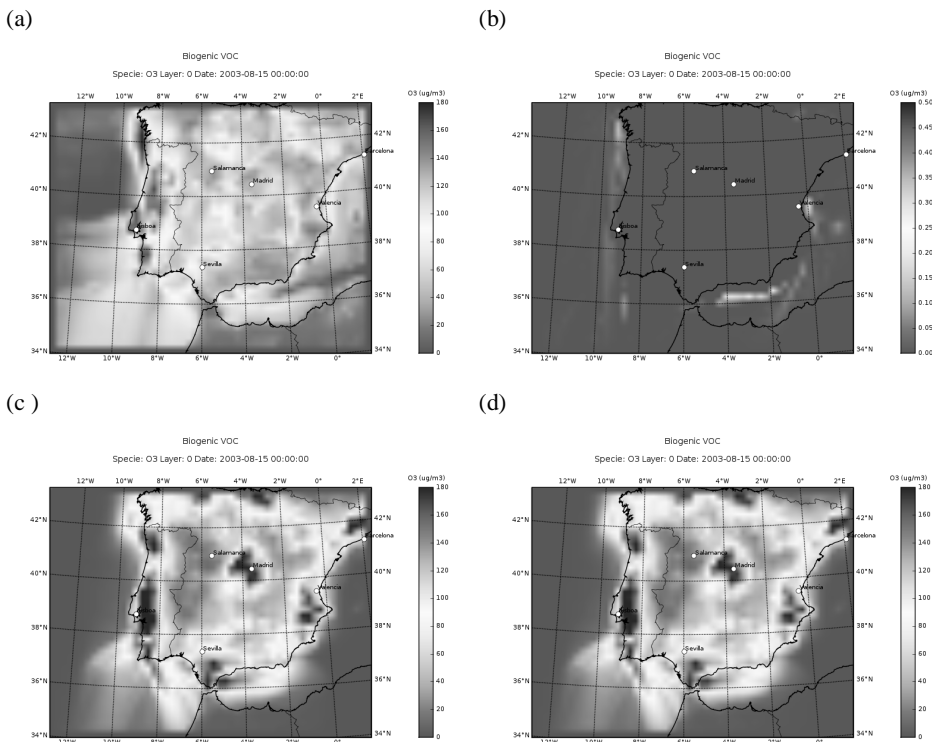


Figura 3. Análisis factorial. Impacto máximo horario. En el sentido de las agujas del reloj,  $S'_A$ , contribución pura antropogénica;  $S'_B$ , contribución pura biogénica;  $S'_{AB}$ , interacción mutua entre emisiones biogénicas y antropogénicas;  $S_{AB}-S_A$ , impacto total de las emisiones biogénicas.

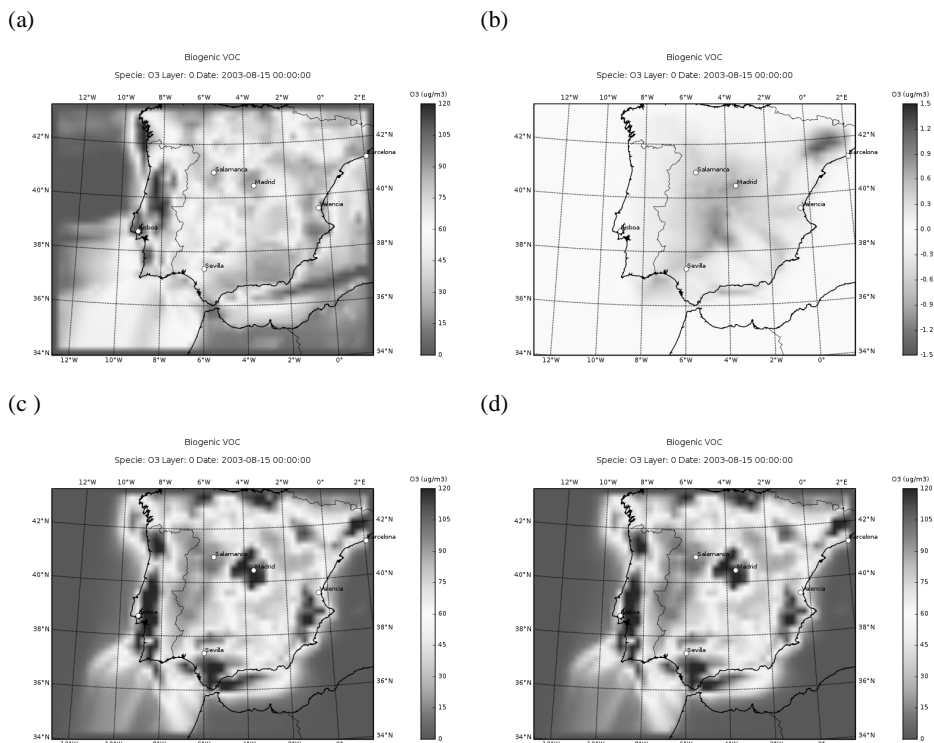


Figura 4. Análisis factorial. Impacto máximo octohorario. En el sentido de las agujas del reloj,  $S'_A$ , contribución pura antropogénica;  $S'_B$ , contribución pura biogénica;  $S'_{AB}$ , interacción mutua entre emisiones biogénicas y antropogénicas;  $S_{AB}-S_A$ , impacto total de las emisiones biogénicas.

#### 4. CONCLUSIONES

La introducción de las emisiones biogénicas en la simulación fotoquímica del episodio potencia sustancialmente la formación de ozono, dando lugar a valores máximos más altos, y también a un mayor número de superaciones de los umbrales establecidos en la Directiva, tanto de los horarios de alerta e información, establecidos en  $240\mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $180\mu\text{g}/\text{m}^3$ , como del octohorario de protección a la salud, establecido en  $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Se ha utilizado la técnica de separación de factores para poder aislar la contribución de las emisiones biogénicas de la de las antropogénicas. Se observa que para la totalidad de la Península Ibérica, la contribución pura de las emisiones biogénicas es muy pequeña, por lo que su introducción mantiene los niveles de ozono en torno a condiciones de aire limpio. La mayor contribución de las emisiones biogénicas viene de su interacción no lineal con las emisiones antropogénicas. Esta contribución mutua entre los dos tipos de emisiones supera en algunos puntos de la Península los  $180\mu\text{g}/\text{m}^3$  en los valores horarios, y los  $120\mu\text{g}/\text{m}^3$  en los octohorarios, es decir, supone la superación de los umbrales legales establecidos en la Directiva Europea.

El otro gran aporte a las concentraciones de ozono procede de las emisiones antropogénicas, que llegan a suponer, por si solas, la superación de los umbrales de referencia antes citados.

## 5. AGRADECIMIENTOS

La Fundación CEAM está cofinanciada por la Generalitat Valenciana y BANCAIXA, y participa en el Programa CONSOLIDER - INGENIO 2010 (Proyecto GRACCIE). Esta investigación forma parte del proyecto PREVIOZONO, financiado por la Generalitat Valenciana.

## 6. REFERENCIAS

- CASTELL, N., MANTILLA, E., SALVADOR, R., STEIN, A. F., HERNÁNDEZ, L., MILLÁN, M. (2006). "Emission Inventory for a photochemical modelling exercise over the south-west of Spain". *6th Annual Meeting of the EMS/6th ECAC*.
- CASTELL, N., SALVADOR, R., MANTILLA, E., MILLÁN, M. (2007). "A strategy for impact assessment using air quality models: an application in the Iberian Peninsula". *7th EMS Annual Meeting and 8th European Conference on Applications of Meteorology*.
- CASTELL, N., STEIN, A.F., SALVADOR, R., MANTILLA, E. AND MILLÁN, M. (2008). Sensitivity analysis of surface ozone to modified initial and boundary conditions in both rural and industrial zones. *Advances in Science and Research*, 2, 113 - 118.
- CHAMEIDES, W. L., FEHSENFELD, F., RODGERS, M. O., CARDELLINO, C., MARTINEZ, J., PARRISH, D., LONNEMAN, W., LAWSON, D. R., RASMUSSEN, R. A., ZIMMERMAN, P., GREENBERG, J., MIDDLETON, P. AND WANG, T. (1992). Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere, *J. Geophys. Res.* 97, 6037–6056.
- EEA. (2006). EMPE/CORINAIR emission inventory guidebook. Technical report. European Environmental Agency.
- ENVIRON. (2006). *Comprehensive air quality model with extensions (CAMx)*. User's Guide. Environ International Corporation, 415-899-0700.
- GRELL, G., DUDHIA, J. and STAUFFER, D. (1995). *Description of the fifth-generation Penn State/NCAR mesoscale model (MM5)*, Technical Report NCAR/TN-398+STR, National Center of Atmospheric Research (NCAR), Boulder (Co), USA.
- GUENTHER, A., ZIMMERMAN, P. AND HARLEY, P. (1993). Isoprene and monoterpenes emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research*, 98(D7), 12609–12617.
- MILLAN, M., SALVADOR, R., MANTILLA, E., y KALLOS, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research*, 102(D7), pp. 8811-8823.
- PIERCE, T., GERON, C., BENDER, L., DENNIS, R., TONNESEN, G. y GUENTHER, A. (1998). Influence of increased isoprene emissions on regional ozone modeling. *J. Geophys. Res.* 103, 25611–25630.
- SILLMAN, S., CARROLL, M. A., THORNBERRY, T. AND LAMB, B. K., WESTBERG, H., BRUNE, W. H., FALOONA, I., TAN, D., HURST, J. M. AND SHEPSON, P. B., SUMNER, A., HASTIE, D. R., MIHELE, C. M., APEL, E. C., RIEMER, D. D. and ZIKA, R. G. (2002). Loss of isoprene and sources of nighttime OH radicals at a rural site in the U.S: Results from photochemical models, *J. Geophys. Res.* 107.

- STEIN, D. AND ALPERT, P. (1993). Factor separation in numerical simulations. *Journal of Atmospheric Sciences*, 50, 2107–2115.
- TAHA, H. (1996). Modeling impacts of increased urban vegetation on ozone air quality in the South Coast Air Basin. *Atmospheric Environment*, 30, 3423-3430.
- TANAKA, P., RIEMER, D., CHANG, S., YARWOOD, G., MCDONALD-BULLER, E., APEL, E., ORLANDO, J.J., SILVA, P.J., JIMENEZ, J.L., CANAGARATNA, M.R., NEECE, J.D., MULLINS, C.B. and ALLEN, D.T. (2003). Direct evidence for chlorine-enhanced urban ozone formation in Houston, Texas. *Atmospheric Environment*, 37, 1393-1400.
- TAO, Z., LARSON, S., WUEBBLES, D., WILLIAMS, A. AND CAUGHEY, M. (2003). A seasonal simulation of biogenic contributions to ground-level ozone over the continental United States. *Journal of Geophysical Research*, 108(D14), ACH2, 1– 15.
- YARWOOD, G., STOECKENIUS, T.E., HEIKEN, J.G. And DUNKER, A.M. (2003). Modeling weekday/weekend ozone differences in the Los Angeles Region for 1997. *J. Aire & Waste Manage. Assoc.* 53, 864-875.