



INFLUENCIA DE LOS PROCESOS MESOESCALARES  
EN EL IMPACTO REGIONAL DE LAS EMISIONES A LA  
ATMÓSFERA Y SUS IMPLICACIONES DESDE EL  
PUNTO DE VISTA DE LA GESTIÓN DE LA CALIDAD  
DEL AIRE

ENRIQUE M. MANTILLA IGLESIAS  
TESIS DOCTORAL

DPTO. DE FÍSICA Y ARQUITECTURA DE COMPUTADORES  
UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE



D. **JOAQUIN GIMENEZ TORRES**, como Director del Departamento de Física y Arquitectura de Computadores de la Universidad Miguel Hernández de Elche,

**DOY MI CONFORMIDAD**

Para que la presente memoria titulada “Influencia de los procesos mesoescalares en el impacto regional de las emisiones a la atmósfera y sus implicaciones desde el punto de vista de la gestión de la calidad del aire”, realizada en este Departamento bajo la dirección de la Dr. D. Jaime Javier Crespo Mira, sea presentada por D. Enrique M. Mantilla Iglesias para optar al grado de Doctor.

Elche, 27 de Enero de 2016

El director del Departamento

Dr. D. JOAQUIN GIMENEZ TORRES



La Dr. D. **JAIME JAVIER CRESPO MIRA**, del Departamento de Física y Arquitectura de Computadores de la Universidad Miguel Hernández de Elche,

**AUTORIZA**

Que la presente memoria titulada “Influencia de los procesos mesoescalares en el impacto regional de las emisiones a la atmósfera y sus implicaciones desde el punto de vista de la gestión de la calidad del aire”, realizada en este Departamento bajo su dirección, sea presentada por D. Enrique M. Mantilla Iglesias para optar al grado de Doctor.

Elche, 27 de Enero de 2015

El director

Dr. D. JAIME JAVIER CRESPO MIRA



Si tuve certezas, siempre recuerdo que  
todos los locos las tuvieron mayores.

Fernando Pessoa, de *La educación del  
estoico*.

...Al coger una piedra que te cabe en la  
mano  
sabes que te cabe en la mano.  
¿Cuál es la filosofía que llega a alcanzar  
mayor certeza?

Fernando Pessoa, de *Poemas  
inconjuntos*.

Estos nuevos conocimientos plantean la  
necesidad de un cambio fundamental en la  
concepción de los ciclos hidrológicos en el  
sur de Europa.

Millán M. Millán, de *Sequía en el  
Mediterráneo e inundaciones en  
el Reino Unido y Centroeuropa  
(Cuides 10)*.





## ÍNDICE

### **I. MOTIVACIÓN.**

### **II. MARCO CONCEPTUAL.**

### **III. INTRODUCCIÓN GENERAL.**

### **IV. RESUMEN GLOBAL Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

Primeras evidencias experimentales en el marco de los proyectos europeos.

Paradigma de las circulaciones costeras en el ámbito mediterráneo.

Evaluación de la contaminación por ozono.

### **V. CONCLUSIONES.**

### **VI. BIBLIOGRAFÍA.**

### **VII. ANEXOS.**



## I. MOTIVACIÓN

Trabajar en el ámbito de la contaminación atmosférica supone enfrentarse necesariamente a las disciplinas de los procesos dispersivos atmosféricos y a las transformaciones físico-químicas de las especies en el medio aéreo. Significa enfrentarse a preguntas fáciles de formular pero difíciles de resolver; significa en muchas ocasiones asomarse a los límites de la frontera del conocimiento científico; significa también lidiar con escasez de documentación experimental; significa abordar la necesidad de gestionar grandes fuentes de incertidumbre; significa incorporarse a una actividad con escasa tradición en España, encorsetada en servicios oficiales, con escasa dotación presupuestaria,...

En los años ochenta el sector eléctrico disponía de fondos finalistas (sobre un porcentaje de los ingresos por suministro) para un programa propio de investigación gestionado a través de OCIDE (oficina de coordinación y gestión de la investigación del sector eléctrico), desde el que UNESA (Asociación Española de la Industria Eléctrica) cristalizaba sus necesidades de I+D y que, dentro del ámbito meteorológico dos grupos del sector, AMYS (Asociación de Medicina y Seguridad en el Trabajo) y ASINEL (Asociación para la Investigación de la Industria Eléctrica) estimularon los proyectos de investigación, con el apoyo de algunos centros públicos con grupos emergentes en este campo, tales como CIEMAT en Madrid o LABEIN en el País Vasco, así como algunas ingenierías especializadas.

Incorporado profesionalmente en este contexto, en un marco energético dominado por las centrales de carbón (con grandes unidades de combustión, tales como As Pontes en A Coruña o Andorra en Teruel) y una fuerte expansión de la energía nuclear, la contaminación por dióxido de azufre y por partículas (aún partículas totales) marcaban las necesidades principales desde el punto de vista de la calidad ambiente, mientras que el mundo nuclear discurría de la mano de los procedimientos reguladores de la UNAMAP (Users' Network for Applied Modeling of Air Pollution) de la agencia de medio ambiente americana (EPA).

La creación del CEAM (Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo) en el inicio de los años noventa, bajo la dirección del profesor Millán M. Millán, y la integración en su grupo de trabajo, supuso un giro radical en la naturaleza de las cuestiones abordadas, sin cambiar de área de conocimiento: surgía el problema de la contaminación secundaria, de la contaminación fotoquímica, como relevo del impacto de las emisiones primarias, para las que nuevas regulaciones en la calidad de los

combustibles y nuevos desarrollos tecnológicos permitieron eliminar progresivamente la práctica totalidad de los puntos negros. Paralelamente, al tratarse de una contaminación muy reactiva, susceptible de exportarse a grandes distancias, de estimularse con las emisiones frescas (naturales y antropogénicas) sobre las masas de aire envejecidas transportadas,... enfocaron las necesidades de conocimiento hacia la caracterización de los complejos mecanismos químicos que rigen las transformaciones fotoquímicas; hacia la descripción detallada de las circulaciones que transportan y dispersan las emisiones locales, donde se manifiestan con fuerza los procesos mesoescalares; hacia el desarrollo de herramientas de simulación numérica que incorporasen la rica realidad de grano fino capaz de incorporar los mecanismos relevantes del problema a la escala adecuada. Y junto a estos aspectos surge también el ámbito mediterráneo como un entorno diferenciado, con problemas específicos y necesidades manifiestamente distintas de las proporcionadas por las metodologías validadas y aplicables en la Europa del Norte y Estados Unidos.

En este momento del recorrido, mucho de lo que entonces era incipiente e hipotético es ya evidente y consolidado. El progreso tampoco ha sido lineal, ni uniforme, intercalándose en el tiempo necesidad y oportunidad.

Los presentes trabajos no compendian, evidentemente, toda la historia; presentan algunos aspectos clave de una trayectoria de investigación en esta área del conocimiento, alargada durante más de dos décadas, con algunas preguntas respondidas y muchas otras suscitadas.

## II. MARCO CONCEPTUAL

Desde el momento en que los contaminantes atmosféricos primarios son emitidos a la atmósfera se encuentran sometidos a complejos procesos de transporte, mezcla y transformación química que dan lugar a una distribución muy variable de concentración en el aire, tanto espacial como temporalmente. La concentración de contaminantes provocada por un determinado foco emisor en una zona y en un momento concreto dependerá pues de varios aspectos:

- tasas de emisión de contaminantes.
- procesos de difusión y transporte.
- procesos de transformación química.
- procesos de deposición y lavado de la atmósfera.

Es claro que, una vez las sustancias son emitidas a la atmósfera, los diferentes procesos meteorológicos tienen una influencia radical en la distribución final de los mismos, tanto en el espacio como en el tiempo. El conocimiento de tales procesos meteorológicos resulta fundamental a la hora de abordar el impacto ambiental por emisiones gaseosas en cualquiera de sus aspectos (desde el diseño de redes de medida hasta la aplicación de modelos matemáticos, previsión de situaciones episódicas, etc.).

La atmósfera real constituye un sistema físico de gran complejidad, en el que se superponen fenómenos de escalas muy diferentes, variando entre las de longitudes de características de algunos milímetros (p.e. el recorrido libre molecular) y tiempos de algunos segundos, hasta los de dimensiones típicas de miles de kilómetros (p.e. circulaciones circumplanetarias) y tiempos que se miden en semanas. Y como es natural, fenómenos de escalas espacio-temporales diferentes, responden en la atmósfera también a dinámicas diferentes.

Dado que la disponibilidad de datos meteorológicos en una región suele ser escasa (de manera que el fenómeno meteorológico nunca queda perfectamente caracterizado a partir de las medidas) la interpretación de los mismos sólo es posible si se sabe qué tipo de procesos se van buscando, si se dispone de un conocimiento 'a priori' sobre estructuras mesoescalares posibles, es decir, si se han elaborado modelos conceptuales mesoescalares.

El principal problema de la Meteorología como ciencia es la explicación completa del movimiento de las masas de aire. Es esta una tarea de enorme dificultad que ha absorbido los esfuerzos de los científicos a lo

largo de los siglos pasados, encontrándose en la actualidad lejos de estar resuelta. Debido a dicha dificultad, ha sido práctica habitual entre los meteorólogos el dividir la atmósfera en trozos más pequeños que permitiesen un análisis más sencillo y una mejor y comprensión. Estas porciones se denominan frecuentemente como 'sistemas meteorológicos' o 'sistemas de movimiento', caracterizados por poseer diferentes tamaños espaciales y diferentes ciclos de vida.

Las escalas de movimiento mayores (macroescala o escala sinóptica) incluyen aquellos procesos meteorológicos que son responsables del estado general del tiempo en una región. Corresponden a aquellos procesos en los que las aceleraciones propias del sistema son de una magnitud despreciable frente a la aceleración de Coriolis. Los movimientos que se producen son no acelerados (quasi-estacionarios). Desde el punto de vista del impacto de emisiones gaseosas, su influencia se manifiesta fundamentalmente en el transporte de los contaminantes a largas distancias.

Los movimientos incluidos en la microescala se producen en un rango espacial por debajo de los 2 km y en escala de tiempo características entre algunos segundos y varios minutos. De hecho, la mayor parte de las actividades humanas se producen en los primeros cientos de metros de la atmósfera, y en particular en las primeras decenas. En estos rangos de movimiento las aceleraciones en el sistema son tan grandes que resultan comparables, en orden de magnitud, a la aceleración de la gravedad (no se verifica en general la hipótesis hidrostática). En tales escalas se desarrollan los principales mecanismos de difusión atmosférica, íntimamente ligadas al intercambio energético radiactivo entre el suelo y el aire inmediato, y a la transferencia de energía turbulenta desde las escalas mayores del movimiento hacia las más pequeñas.

Entre ambas escalas, bajo la denominación de mesometeorología, se incluyen una serie de circulaciones de importancia crucial en el entendimiento del tiempo reinante en una región, así como en la evaluación del impacto de contaminantes emitidos a la atmósfera.

La mesoescala es aquella en la que todavía es válida la hipótesis hidrostática, pero los movimientos han dejado de ser no acelerados. Las aceleraciones propias del sistema no son despreciables, pudiendo alcanzar un orden de magnitud semejante al de la aceleración de Coriolis, pero son muy inferiores a la aceleración de la gravedad.

La mesometeorología se define así como la meteorología de aquellos procesos atmosféricos con una escala horizontal de entre algunos cientos de metros hasta varios cientos de kilómetros.

Durante los últimos años el desarrollo de nuevos métodos de observación (especialmente el radar, la realización de vuelos instrumentados, los satélites y el despliegue de redes de instrumentación muy densas) han favorecido la identificación y análisis de sistemas dinámicos de tamaños situados entre la macro y la microescala. Dichas circulaciones mesoescalares constituyen los elementos más característicos del clima de muchas zonas, y son los factores más importantes que condicionan la difusión de contaminantes.

Una parte muy importante de las perturbaciones mesoescalares existentes, al menos a niveles atmosféricos bajos, está íntimamente encadenada a la geografía y es esencialmente estacionaria. Se trata de perturbaciones generadas por sistemas orográficos, líneas de costa, etc., que, por ello mismo, tienden a permanecer ligadas a tales singularidades geográficas (sólo las perturbaciones mesoescalares móviles, que probablemente son las menores en número y energía asociada, inducen variabilidad temporal local).

Los procesos mesometeorológicos (fenómenos atmosféricos de relativamente pequeño tamaño, como vientos locales, islas de calor urbanas, tormentas o tornados, etc.) juegan un papel cada vez más importante en diferentes áreas de la meteorología, predicción numérica del tiempo, clima y modelización del cambio climático. Importantes avances se han venido haciendo en la cuantificación de los procesos mesometeorológicos muy relacionados con la física de la capa límite planetaria a partir de estudios teóricos, experimentos en campo y en túneles de viento, simulaciones numéricas, etc. Cada vez resulta más relevante la importancia de los procesos turbulentos en el mantenimiento de los fenómenos e inhomogeneidades mesoescalares, a pesar de que resulta aún insuficiente el conocimiento de las interacciones entre turbulencia, fenómenos locales y procesos geofísicos a gran escala.

El término mesoescala parece haber sido introducido por primera vez a mediados del siglo XX para describir fenómenos menores en la escala sinóptica pero mayores de la microescala, término que era ampliamente utilizado para referirse a procesos que se desarrollan sobre distancias de unos pocos kilómetros o inferiores. El límite superior de la mesoescala quedaría por contra establecido en torno al límite en que se distingue una perturbación por una red de observatorios meteorológicos en la época de los primeros mapas sinópticos, en el orden de unos 1000 km.

Numerosas clasificaciones han sido propuestas, aceptándose de un rango entre los 2 a los 2000 km, con un subdivisiones en un meso- $\alpha$ , meso- $\beta$ , meso- $\gamma$  aproximadamente entre los rangos horizontales de 200 a 2000 km 20 a 200 km y 2 a 20 km respectivamente.

La división de los procesos atmosféricos en las anteriores categorías tiene una cierta base dinámica, de manera que en cada una de ellas se podrían asumir determinadas simplificaciones en las ecuaciones del movimiento. Así, en la escala sinóptica, los fenómenos tienden a comportarse en una aproximada compensación entre la fuerza de Coriolis y las fuerzas del gradiente de presiones (balance geostrófico), bajo un flujo rectilíneo, de manera que las aceleraciones de las masas atmosféricas y los movimientos ageostróficos tienden a ser muy pequeños. En los movimientos curvilíneos la descompensación de tales fuerzas en la escala sinóptica resulta en una aceleración centrípeta tal que el movimiento permanece prácticamente paralelo a las isobaras curvadas (viento del gradiente). El equilibrio del viento del gradiente resulta a menudo una pobre aproximación para el flujo atmosférico en el rango de la mesoescala. En este ámbito los gradientes pueden ser considerablemente mayores que la escala sinóptica, mientras que la aceleración de Coriolis (proporcional a la intensidad del viento) es de magnitud similar a las de las escalas mayores. Así los sistemas mesoescalares se caracterizan habitualmente por intensas aceleraciones del viento y movimientos fuertemente ageostróficos. Para escalas por debajo de 1000 km la aceleración de Coriolis es cada vez menos importante con relación a la fuerza del gradiente de presiones, mientras que para movimientos por encima de estas distancias la componente ageostrófica es cada vez menos significativa. Para los rangos de movimientos mesoescalares el gradiente horizontal de presiones cubre un abanico típico de un milibar por cada 1 a 100 km, de manera que para el límite inferior la fuerzas del gradiente de presiones pueden equilibrarse aproximadamente por la fuerza de Coriolis, en el margen superior resultan hasta dos órdenes superiores que aquellas, resultando en importantes aceleraciones y movimientos ageostróficos. Desde el punto de vista dinámico otro aspecto importante se refiere al balance hidrostático. Para muchas aplicaciones atmosféricas (por ejemplo meteorología sinóptica, vórtices circumpolares, etc.) puede asumirse que la atmósfera se encuentra en equilibrio estático, esto es, la fuerza debida al gradiente vertical de presiones se ve compensada aproximadamente las fuerzas gravitatorias, resultando en aceleraciones verticales despreciables para el movimiento.



Cuando un proceso meteorológico resulta mucho más extenso horizontalmente que su desarrollo vertical las variaciones de la velocidad vertical suelen ser pequeñas respecto a las perturbaciones verticales del gradiente de presiones, lo que permite considerarlo como un fenómeno aproximadamente hidrostático, es decir la hipótesis hidrostática es asumible; en el caso de que las oscilaciones del campo vertical de movimiento generan fuerzas del mismo orden que el gradiente de presiones las aceleraciones verticales no pueden ser despreciadas mediante el equilibrio hidrostático. En la escala meso la hipótesis hidrostática siempre es asumible, depende del fenómeno, y en especial no lo es en todos aquellos procesos que involucran importantes movimientos verticales.

Se revisan en los párrafos que siguen una descripción fundamentalmente cualitativa de las circulaciones más importantes a mesoescala cuyo origen se debe a la presencia de irregularidades topográficas, ya sean térmicas o mecánicas.

*Brisas costeras.* Es ampliamente conocido el hecho de que en las áreas costeras, marítimas y lacustres, se produce frecuentemente una alternancia de flujos de aire a lo largo del día, soplando desde el mar hacia tierra durante las horas diurnas (brisas de mar) y desde tierra hacia mar en las horas de la noche (brisas nocturnas).

Los mecanismos desencadenantes de los procesos de brisa son ampliamente conocidos desde antiguo, existiendo la clara evidencia de su origen térmico. Básicamente su justificación reside en el hecho de que en el seno de una atmósfera en calma, limpia, en las áreas costeras la radiación solar calienta más eficazmente la superficie terrestre que la superficie marítima (o lacustre), produciéndose un cierto gradiente térmico horizontal (que puede alcanzar valores característicos de  $1^{\circ}\text{C}/20\text{ km}$ ). Como consecuencia, el aire inmediatamente en contacto con la tierra se calienta y expande más rápidamente que el ubicado por encima de la superficie del mar. Ello provoca una desigual distribución de presiones en la vertical sobre el mar y sobre tierra (siendo mayor en este último caso). Debido al mantenimiento del equilibrio hidrostático, se origina a una cierta altura una diferencia de presiones entre el aire sobre el mar (a menor presión) y sobre la tierra (a mayor presión).

Este gradiente bórico a cierta altura sobre la superficie (que puede alcanzar órdenes de 1 mb. cada 50 km.), dada la poca resistencia que experimenta dicho estrato a su deslizamiento sobre otras capas de aire, provoca un flujo en altura desde tierra hacia mar. Este desplazamiento

produce un exceso de presión a cierto nivel sobre el mar, con la consiguiente subsidencia, mientras que sobre tierra se produce un déficit de presión, acompañado de ascendencias. Aparece entonces un gradiente de presión en superficie opuesto al descrito para los niveles altos, originándose un movimiento de las capas bajas desde el mar (con exceso de presión) hacia tierra (con defecto), cerrándose de esta manera el ciclo con el retorno en altura.

La brisa de tierra, que se desarrolla durante las horas nocturnas, responde al mecanismo opuesto que se produce por el mayor enfriamiento radiativo de la superficie terrestre respecto a la marítima.

La circulación de tierra no es tan intensa como la de mar, tanto en velocidad del viento como en grado de desarrollo vertical, dado que no existe un mecanismo activo (como es el calentamiento solar) que transmita el movimiento hasta elevados niveles de la atmósfera.

El inicio de la brisa marina se identifica habitualmente por un incremento de la velocidad del viento, una caída de la temperatura y un considerable incremento de la humedad. Esta identificación resulta especialmente meridiana si el gradiente general es débil, pudiendo quedar más o menos enmascarada cuando existe un viento sinóptico consistente.

Los fenómenos de brisa, en los que el motor lo constituye el efecto térmico debido a la radiación, aparecen más frecuentemente en los trópicos que en las latitudes medias y altas.

Al iniciarse el flujo de brisa la velocidad del viento y la dirección habitualmente cambian. Este cambio de dirección o el comienzo del registro de una dirección bien definida en unas condiciones de calma previas es lo que ayuda a determinar la presencia de un flujo de brisa. Otro efecto del inicio de la brisa es una caída de la temperatura debido al aporte de aire marino, lo cual conlleva también un aumento de la humedad relativa.

Numerosos trabajos de campo se han dedicado a la caracterización de los diferentes aspectos que caracterizan este tipo de circulación. En lo referente al espesor que puede alcanzar una brisa típica, parecen ser muy variables (desde 200 m, hasta varios Km). Así mismo parece ser muy variable la presencia de una capa de retorno superior, siendo su intensidad en todas las ocasiones registradas considerablemente inferior al flujo directo superficial.

La penetración de la brisa es también uno de los parámetros característicos de esta circulación. Típicamente se puede considerar que

entre 20 y 50 Km. puede penetrar tierra adentro una brisa bien desarrollada en latitudes templadas, mientras que en los trópicos este valor puede alcanzar los 300 Km.

Sobre tales distancias la acción de la fuerza de Coriolis se deja notar, de manera que el flujo de brisa suele experimentar un giro a lo largo del día en el sentido de las agujas del reloj.

Las características que presentan este tipo de circulaciones raramente están desconectadas de las condiciones ambientales reinantes, especialmente de las características del flujo general y del estado termodinámico de la atmósfera.

El efecto más importante de la presencia de un viento sinóptico es el de amortiguar el desarrollo de la brisa. Cuando el viento sinóptico tiene una componente marina dificulta la aparición de un gradiente térmico horizontal entre mar y tierra, dificultando por lo tanto el desarrollo de la brisa. Si el viento es ligero la brisa no se destruye y sus efectos aparecen superpuestos al primero, aumentando las velocidades registradas y la penetración interior del frente de brisa. Lo que suele desaparecer en estos casos es el flujo de retorno en altura.

Cuando el viento sinóptico sopla con una componente de tierra hacia el mar se desplaza el gradiente térmico hacia el mar, con lo que la brisa se desarrolla a cierta distancia mar adentro (en lugar de hacerlo en torno a la línea de costa). A medida que avanza el desarrollo de la brisa esta se va desplazando hacia la costa, pudiendo en ocasiones no llegar a alcanzarla, con lo que no se manifiestan sus efectos en tierra. En cualquier caso, la existencia de un flujo general de tierra a mar limita el desarrollo de la brisa, tanto en intensidad como en extensión vertical y horizontal. Un viento general de 8 m/s puede impedir completamente el desarrollo de la circulación local.

La estabilidad atmosférica juega también un papel importante en el desarrollo de las brisas. Las condiciones más favorables para su desarrollo se dan cuando existe fuerte inestabilidad. Por el contrario, la presencia de estratos muy estables tienen un efecto amortiguador en las corrientes verticales, con lo que reducen la intensidad con que se producen, mientras que la existencia de inestabilidad favorece el desarrollo vertical de la célula.

La topografía influye también en el desarrollo de las brisas en dos aspectos fundamentales: la peculiar distribución topográfica de cada zona y la cubierta vegetal del terreno. La presencia de laderas próximas a la zona costera pueden intensificar los procesos de brisa debido al calentamiento más eficaz sobre las pendientes. La existencia de valles

pueden condicionar la dirección de la brisa, así como favorecer o limitar la penetración horizontal de la misma.

La vegetación también puede jugar un papel importante: las zonas costeras desarboladas, secas, rocosas, se calientan más rápidamente que aquellas dotadas de una cubierta vegetal, por lo que el desarrollo de la brisa se ve más favorecido en todos los sentidos.

*Brisas de Valle.* Por simple observación cotidiana, desde antiguo se conocía la existencia de flujo de aire asociados a la presencia de pendientes topográficas, que circulaban ladera abajo durante la noche (flujos catabáticos) y ladera arriba durante el día (flujos anabáticos, si bien estos de menor intensidad y más difíciles de identificar).

Los vientos de ladera son esencialmente idénticos a las brisas de mar/terra, generados igualmente por efectos térmicos radiativos y de estructura circular según un plano vertical.

Como cuestión terminológica cabe distinguir entre 'vientos de ladera', asociados a la vertiente de una montaña, y 'vientos de valle', relacionados con la agregación de todos los flujos individuales generados a lo largo de un valle, que generalmente se acaban canalizando, circulando cuenca arriba o cuenca abajo.

Dichos flujos en superficie están acompañados por circulaciones en sentido opuesto por encima.

Los mecanismos de generación de las brisas de valle son similares a los responsables de las brisas costeras, determinados igualmente por efectos térmicos. Durante el día, la radiación solar incidente sobre el suelo de la ladera hace que esta se caliente y transmita parte de su energía térmica al aire en contacto inmediato. Como consecuencia, el aire próximo a la ladera se encuentra a mayor temperatura que el aire situado por encima del valle a una misma altura absoluta. Como consecuencia de este calentamiento diferencial, el mantenimiento del equilibrio hidrostático hace que se genere un diferente gradiente vertical de presiones, que será mayor en las proximidades de la ladera que en el aire alejado de la misma. Por lo tanto aparece un gradiente horizontal de presiones, siendo mayor en la cercanía del suelo de la ladera, lo que induce un flujo neto de aire que tiende a alejarse de las proximidades del terreno. Se produce por lo tanto una convergencia de aire a una cierta distancia de la ladera, por encima del valle, y como consecuencia aparece un exceso de presión respecto al que existía inicialmente, con el inicio de un proceso de subsidencia. Se origina así un gradiente

horizontal de presiones a nivel del suelo, desde el fondo del valle (donde existe un exceso de presión) hacia la ladera de la montaña (donde el escape de aire, a cierta altura, hacia los puntos del centro del valle, origina un defecto de presión en el suelo). Este gradiente bórico horizontal en superficie determina un flujo de aire vertiente arriba que cierra la circulación celular iniciada a cierta altura.

Por la noche los mecanismos que actúan son inversos (enfriamiento radiativo) y al igual que ocurría con la brisa costera, la circulación se invierte.

Diferencias horizontales de temperatura entre el aire próximo a la pendiente y el aire libre por encima del valle a la misma altura de sólo algunas décimas de grado son suficientes para desencadenar estos mecanismos.

De ambas circulaciones (nocturnas y diurnas) el flujo ladera abajo es el más fácil de identificar por sus registros en los equipos de medida meteorológicos. Hay que señalar que los efectos que se observan pueden tener una marcada variación estacional.

En el caso comentado, correspondiente al invierno, la presencia de una capa de inversión térmica en los primeros metros sobre el terreno, por lo que el efecto del inicio del flujo catabático es el de mezcla del aire más cálido situado a los niveles altos con el más frío próximo a la superficie, con el subsiguiente aumento de temperatura observado. En ocasiones, cuando el flujo se produce en verano, sin un enfriamiento nocturno suficiente, el inicio del flujo vertiente abajo puede venir acompañado de una disminución de temperatura.

El efecto sobre la humedad relativa es generalmente de una disminución, debido al aporte hacia el suelo de aire más seco procedente de niveles más altos. No obstante, en ocasiones en las que existe nieve en las cumbres montañosas el inicio del flujo catabático puede aportar un mayor grado de humedad que el existente previamente.

En lo referido al comportamiento de la presión, esta generalmente cae ostensiblemente en el periodo invernal, mientras que únicamente se registran pequeñas oscilaciones en el registro cuando la circulación se produce en verano.

El cambio en los registros de viento es así mismo representativo. La dirección se alinea con la línea de máxima pendiente, mientras que se registra un aumento en los registros de velocidad. En la estructura vertical típica de un flujo de ladera el espesor puede alcanzar los 150

m., con velocidades moderadas próximas al suelo, entre 2 y 3 m/s. registrada en los niveles más bajos, y con un flujo de retorno situado por encima, con un espesor muy parecido, pero con velocidades sensiblemente inferiores.

*Ondas de sotavento.* Las circulaciones atmosféricas resultantes del flujo de aire sobre colinas y montañas se producen en un amplio rango de escalas, desde ondas planetarias hasta las perturbaciones menores sobre obstáculos muy pequeños. El tamaño de una circulación concreta (en términos de su extensión horizontal) se relaciona con frecuencia con el tamaño del obstáculo que lo determina. Sin embargo, las condiciones atmosféricas juegan un papel igualmente importante.

Por lo tanto, las circulaciones a mesoescala inducidas orográficamente se deben al forzamiento producido por los obstáculos montañosos y en parte a otros mecanismos atmosféricos (originados en ocasiones por la interacción con el terreno).

En las ondas de montaña se diferencian dos partes: la que se produce sobre la propia montaña y la que se origina a sotavento del obstáculo. La primera es función más directa de las dimensiones de la montaña, mientras que en las ondas de sotavento son más bien función de las características de la atmósfera (produciéndose así circulaciones a mesoescala, en muchas ocasiones aparentemente independientes del tamaño del obstáculo que lo genera).

La existencia de ondas a sotavento de un obstáculo se debe principalmente a la oscilación del aire provocada por el obstáculo. Cuando el aire es forzado a elevarse, las fuerzas de reacción debidas generalmente a la gravedad, entran en juego, tendiendo a devolver el flujo de aire hacia su nivel original. Es decir, las partículas o paquetes de aire individuales sufre una oscilación vertical, movimiento que compuesto con el desplazamiento general de la corriente aérea, producen una trayectoria ondulatoria según un plano vertical. El periodo de oscilación vertical de un paquete de aire separado verticalmente de su posición de equilibrio viene dado por la expresión:  $2\pi / \sqrt{g / T(\Gamma - \alpha)}$ .

En situaciones de inversión térmica, el periodo de oscilación es menor, aumentando a medida que la estratificación térmica del aire tiende hacia valores adiabáticos y superadiabáticos.

La longitud de la onda de un fluido que se desplace a una velocidad horizontal  $U$  y que oscile según la frecuencia anterior será de,

$\lambda = 2\pi U / \sqrt{g/T(\Gamma - \alpha)}$  , donde  $\lambda$  se conoce habitualmente como la longitud de onda natural de la corriente de aire.

Según esto, en la atmósfera se producirán ondas de tales características independientemente del obstáculo que las provocan, siendo dichas características función únicamente de la estratificación térmica vertical de la atmósfera y de la velocidad horizontal del aire (fuerte estabilidad y bajas velocidades favorecen ondas cortas y viceversa).

En este tipo de estructuras que se forman cuando el flujo atraviesa una cadena montañosa, y que se forman a sotavento de las mismas, se producen trenes de ondas en las que es frecuente que se formen flujos desconectados, apareciendo rotores en los cuales el aire en la base generalmente se mueve hacia la pendiente montañosa, en contra del flujo general. La nubosidad asociada frecuentemente al cresta de la onda presenta la apariencia de giro en torno a un eje horizontal. La existencia de una fuerte cizalladura vertical del flujo hace que en los rotores, si bien el viento es considerablemente más moderado en superficie, se desarrolla una fuerte turbulencia en altura. La longitud de onda de tales perturbaciones varía con la altura, aumentando a medida que se asciende.

La diferencia en las longitudes de onda observadas están fuertemente relacionadas con la velocidad media del flujo de las capas en las que se producen.

La amplitud de tales oscilaciones varía considerablemente, desde varios metros hasta algunos kilómetros (entre 0.3 y 0.5 los más frecuentes). La amplitud de la onda también varía con la altura, pero por contra no parece existir ninguna relación bien definida con la longitud de onda.

La variación con la altura y la distancia al objeto de las amplitudes y longitudes de onda observadas depende de la combinación de los diferentes trenes de onda que se generan, de manera que ondas que estén en fase tienden a amplificar sus características, mientras que las ondas fuera de fase tienden a cancelarse.

Las velocidades verticales están evidentemente ligadas a la longitud de onda y amplitud de las oscilaciones (con valores característicos entre 2 y 6 m/s).

Algunos estudios sugieren la existencia de un máximo de velocidad vertical para una longitud de onda dada en torno a los 13 Km., descendiendo las tasas de ascenso para longitudes de onda superiores e inferiores.

El desarrollo de ondas a sotavento de un obstáculo dependen fundamentalmente de dos características atmosféricas principales: la estabilidad de estratificación y el viento. Un requerimiento esencial para el desarrollo de sistemas de ondas consistentes a sotavento de un obstáculo es la existencia de una fuerte estabilidad atmosférica, al menos en los niveles en los que se produce la perturbación. Así mismo, las ondas se ven favorecidas por los vientos intensos y por la presencia de fuertes cizalladuras.

Finalmente, el flujo de aire ha de circular más o menos perpendicularmente a la cresta de la montaña, manteniéndose esta propiedad a lo largo de un espesor de atmósfera considerable.

*Vientos de ladera.* Este tipo de flujos, al igual que las ondas de sotavento, deben su existencia a la interacción de la corriente atmosférica con un obstáculo montañoso. La diferencia con aquellas, estriba en que mientras las primeras se pueden registrar a considerable distancia del obstáculo que las genera, estos se mantienen físicamente próximos a la montaña.

Independientemente de la intensidad que tales vientos puedan llegar a alcanzar, la atención se ha centrado tradicionalmente en las propiedades térmicas y de humedad de los mismos. Se han distinguido habitualmente dos tipos de vientos de ladera: uno de ellos cálido y seco, habitualmente identificado mediante su nombre germánico, 'foehn', ampliamente conocido en las regiones montañosas de centroeuropa; un viento de ladera frío y seco, conocido habitualmente como 'bora', denominación procedente del griego, siendo muy frecuente en las costas del Adriático. Siendo los dos nombres anteriores los más habituales para denominar este tipo de flujos de ladera, suelen ser conocidos en cada región por un denominación local específica.

El foehn y el bora son los responsables de algunas de las variaciones más bruscas e intensas de temperatura y humedad que se registran en los procesos meteorológicos habituales. Una vez que el flujo se establece, la dirección del mismo se suele mantener bastante uniforme, caracterizándose por ser un viento muy racheado.

El desarrollo de ambos tipos de flujos (cálidos y fríos) están asociados a la existencia de un cierto gradiente de presión a lo largo del eje de una cordillera montañoso, que determina un flujo sinóptico a gran escala normal a dicho eje, acompañada de un estrato atmosférico inferior estable, de espesor aproximadamente similar a la altura de la montaña.



Como síntesis de las características de ambos flujos, se puede decir que comparten las siguientes:

- inicio brusco.
- dirección estable.
- vientos intensos y rafagosos.
- humedades relativas bajas.
- máxima frecuencia nocturna e invernal.
- requieren una corriente general perpendicular normal al eje del obstáculo.
- estratificación estable de la capa atmosférica superficial.

La única diferencia importante entre ambos tipos de flujo se refiere a su temperatura.

Cada vez es más evidente que ambos tipos de flujos responden a los mismos mecanismos, de manera que su carácter frío o cálido no es una cualidad intrínseca de los mismos, sino una característica relativa a la temperatura existente en la región antes de ser alcanzada por tales circulaciones. De hecho, parece que en todos los casos se produce un calentamiento neto de la masa de aire tras el paso del obstáculo.

Lo que sí están bien descritos son los procesos termodinámicos que experimenta el aire al sobrepasar la cadena montañosa y que dan lugar a un aumento de su temperatura. Al ascender forzosamente la corriente de aire por las laderas de barlovento, experimenta un enfriamiento, susceptible de producir condensación y nubosidad, buena parte de la cual queda atrapada por las barreras montañosas. El proceso de condensación libera calor latente que es absorbido por la masa aérea, a la vez que, al iniciar el descenso por las laderas de sotavento, comienza a calentarse por un proceso termodinámico adiabático similar y opuesto al experimentado en el ascenso. Sin embargo, habiendo dejado parte de su humedad a sotavento, el aire que desciende, más seco, se calienta más eficazmente que lo que se había enfriado al ascender, y de ahí el aumento neto de temperatura experimentado. Realmente no es necesario que se produzca condensación para que haya calentamiento: basta con que el aire acabe su recorrido a una altura inferior a la de partida (es el mismo mecanismo que explica el aumento de temperatura que experimenta una masa de aire en subsidencia).

*Estelas.* Otro de los fenómenos habitualmente asociados a la presencia de obstáculos montañosos es el de las estelas. Una estela es una región de fuerte turbulencia desarrollada a sotavento de un obstáculo respecto al movimiento de un fluido. Bajo determinadas condiciones, una serie de vórtices pueden formarse en la estela extendiéndose corriente abajo. Adicionalmente a dichos vórtices (que en ocasiones aparecen organizados en forma de 'calles de vórtices'), se observan muchas veces áreas de bajas presiones, no necesariamente asociadas a una circulación ciclónica. Son zonas típicas de ocurrencia de tales fenómenos las regiones de sotavento de las Montañas Rocosas y de los Alpes (especialmente sobre el Golfo de Génova), habiéndose realizado numerosos estudios sobre la interacción de los flujos a escala sinóptica y tales obstáculos. La mayor parte de la evidencia sobre tales circulaciones mesoscálicas procede, no obstante, de las observaciones satelitarias de la distribución de nubes estratiformes a sotavento de islas oceánicas.

El sistema de vórtices que se generan consiste a grandes rasgos en dos filas más o menos paralelas de pequeños remolinos o vórtices individuales, que se disponen alternadamente entre sí. En las proximidades del obstáculo los vórtices generados tienen dimensiones similares a las de aquel, incrementándose progresivamente corriente abajo. Todos los remolinos en cada uno de las dos filas presentan el mismo sentido de giro, siendo opuesto al de los vórtices del lado contrario. Además, toda la estructura se desplaza a un velocidad ligeramente inferior a la del flujo aéreo que la genera.

Las condiciones atmosféricas asociadas más frecuentemente al desarrollo de las calles de vórtices son las siguientes:

- una capa de inversión a cierta altura sobre la superficie.
- la cima del obstáculo sobrepasando la capa de inversión.
- un viento uniforme de cierta consistencia (un valor de referencia puede ser de 10 m/s).
- una extensa área con una distribución de isobaras más o menos paralelas.

La altura a la que se produce la inversión respecto del obstáculo es importante con objeto de que fuerce a la corriente de aire a rodear el obstáculo más que a pasar por encima del mismo.

La formación de bajas a sotavento de la montaña suele explicarse en términos de la conservación de la vorticidad absoluta de la corriente de aire.

En cuanto a las estructuras de remolinos observadas en las fotos de satélite presentan una disposición similar a los vórtices de Karman, generados en el laboratorio a partir de la interacción de una corriente laminar de un fluido con un obstáculo cilíndrico inmerso en la misma. La formación de los vórtices tiene que ver con la inestabilización de la corriente de aire al interactuar con el obstáculo. En este caso existe un parámetro adimensional (el número de Reynolds) que caracteriza el umbral a partir del cual una corriente de aire da lugar a la formación de dichas estructuras en presencia de un determinado obstáculo.

*Isla térmica.* En un día soleado de verano la incidencia de la radiación solar sobre las secas superficies urbanas expuestas, tejados y pavimentos, se calientan considerablemente, transmitiendo este calor al aire en contacto, mientras que las zonas circundantes, menos urbanizadas, más sombreadas y húmedas, alcanzan temperaturas bastante inferiores, determinando así una anomalía térmica positiva correspondiendo con la distribución urbana. Este efecto diferencial se mantiene habitualmente día y noche, aunque suele ser más importante durante el día, cuando el calentamiento solar es mayor. En promedio estas diferencias térmicas entre el núcleo urbano y sus alrededores puede alcanzar los 10 a 15 °C durante el día, el doble aproximadamente que las nocturnas. Estos valores muestran una clara variación estacional, siendo en general mayores en verano. La intensidad de la isla de calor urbana depende también de otros factores tales como el tamaño y la morfología urbana, la topografía, las actividades antropogénicas y las condiciones atmosféricas (viento, temperatura, inversión térmica, etc.). La isla de calor atmosférica se identifica con la diferencia de temperatura del aire entre las áreas urbanas y las rurales. Normalmente se distinguen dos tipos de isla de calor atmosférica: la que se registra a nivel de suelo que existe en la capa de aire que afecta directamente a los habitantes, entre el suelo y el nivel superior de los techos o árboles; la capa en altura que empieza por encima de los techos o árboles y se extiende en altura hasta el punto en el que el paisaje urbano influye en la temperatura del aire (altura que generalmente no supera los 1,5 km).

Junto a estas perturbaciones térmicas, se producen alteraciones en la circulación del aire desde las zonas rurales hacia las urbanas, que dependen de la hora del día, la dirección del viento y su intensidad. Durante tanto el día como la noche parece existir un umbral crítico de la velocidad del viento, por debajo del cual el flujo se acelera al atravesar el espacio urbano (debido a la existencia de un gradiente neto de

presiones hacia el interior urbano y un aumento de la inestabilidad atmosférica, ambos efectos debidos a la influencia del calentamiento incremental de la isla térmica), frenándose para intensidades superiores(en respuesta en este caso al mayor valor de la rugosidad superficial en el espacio urbanizado frente a los alrededores rurales). La dirección también se ve afectada. Cuando el aire se desacelera al cruzar la ciudad generalmente experimenta un giro ciclónico.

En general existen dos modos en los que la isla térmica urbana afecta a la circulación del viento sobre la ciudad: por un lado el exceso de temperatura urbana genera una zona de convergencia, con la formación de una célula circulatoria similar al efecto de una brisa marina, dirigida hacia el centro de la ciudad más caliente, y superpuesta a la circulación de mayor escala reinante; por otro lado la reducida estabilidad nocturna en el entorno urbano incrementa el flujo negativo de momento del aire que atraviesa la ciudad, incrementando con ello la velocidad neta del movimiento.



### III. INTRODUCCIÓN GENERAL

El núcleo central de la investigación que se documenta ha estado centrado en la caracterización de la dinámica de contaminantes en el ámbito mediterráneo, donde los principales procesos meteorológicos vienen determinados por el desarrollo de las circulaciones mesoescalares, que modulan y condicionan drásticamente los problemas ambientales de contaminación atmosférica.

Siendo conocidas en el ámbito de la meteorología este tipo de circulaciones locales, de escala intermedia entre la microescala y la sinóptica, desencadenadas habitualmente por inhomogeneidades del terreno que determinan fuertes gradientes horizontales de temperatura, se empieza a poner de manifiesto, con los primeros proyectos europeos específicos en este campo, el papel en la dinámica de tales circulaciones locales en la vertiente levantina, fuertemente ligadas al terreno, que durante el periodo estival evolucionan aglomerativamente hacia estructuras de mayor escala (meso- $\alpha$ ), y que determinan algunos de los comportamientos más característicos de los contaminantes en estas latitudes: recirculaciones, atrapamientos, estratos de acumulación, fumigaciones, etc., perfilándose ya un escenario en el que se integran los diferentes elementos que configuran el puzle de los movimientos de aire superficiales sobre toda la depresión. Dentro de la similitud de su origen, presentan un modelo dinámico muy heterogéneo, naturalmente apoyado sobre los elementos morfológicos más significativos de la geografía de la cuenca. Y de manera relevante, proporcionan vehículos de conexión a los contaminantes locales para alcanzar escalas superiores de transporte, incluida la potencial inyección en la circulación general atmosférica.

Identificar algunos aspectos fundamentales de la dinámica atmosférica mediterránea, desde el punto de vista de la calidad del aire, comporta una implicaciones especialmente relevantes en el caso de la contaminación fotoquímica, donde a las peculiaridades de tales procesos meteorológicos se une una fuerte presión humana e industrial. Las siguientes dos publicaciones documentan diferentes grados de progreso en esta línea de investigación.

En el citado contexto de las circulaciones de mesoescala el comportamiento de la contaminación fotoquímica (y en concreto del ozono) adquiere rasgos especiales, tanto desde un punto de vista meramente cinemático, dando lugar a registros de concentración que presentan comportamientos bien diferenciados entre estaciones próximas en el espacio, como desde el punto de vista dinámico, donde

la reactividad de determinadas emisiones antropogénicas precursoras viene condicionada por la presencia de otros compuestos (también de origen natural) presentes a lo largo del trayecto recorrido. Ambos aspectos tienen su repercusión en la gestión de la calidad del aire a través de las correspondientes redes de vigilancia, y así se analizan en esta Tesis en sendos casos en el ámbito geográfico de Castellón.

En el **primer artículo**, ahondando en el ámbito dinámico, se aborda mediante datos experimentales tomados desde un avión instrumentado y un modelo fotoquímico, la transformación de las emisiones industriales en el mismo entorno geográfico, y su transformación en el entorno próximo, analizándose los registros de ozono que presentan fuertes gradientes espaciales, en respuesta a la presencia de diferentes ratios VOC/NO<sub>x</sub> a medida que se alejan desde los focos. Con un claro interés científico, pero no menor desde un punto de vista práctico (con implicación en el diseño de planes correctores), se plantea conocer la sensibilidad en la formación de ozono superficial (troposférico) respecto a la emisión de los compuestos que contribuyen a su formación (NO<sub>x</sub> y VOC). La complejidad de los procesos fotoquímicos en la atmósfera libre es muy grande, en la que juegan un papel decisivo las emisiones de precursores y otras especies reactivas (tanto antropogénicas como naturales procedentes de la vegetación), el transporte y los procesos de mezcla en el seno de la atmósfera y las transformaciones químicas donde los radicales libres juegan un papel fundamental. Abordar estos procesos requiere el uso de herramientas sofisticadas de simulación numérica. Un aspecto relevante de estos estudios consiste en la identificación y evaluación de indicadores que permitan determinar el mecanismo químico por el que se están produciendo las transformaciones, y con ello poder evaluar la respuesta del sistema ante posibles cambios en las tasas de emisión.

En el **segundo artículo** reúne un ejemplo de los trabajos de explotación de las redes de vigilancia de la calidad del aire, registros en las que se quedan impresos, como si de una huella dactilar se tratase, el balance final de todos los forzamientos que incorpora la dinámica de foto-oxidantes, a través de una de sus especies más representativas, oportunamente legislada como contaminante, como es el ozono troposférico. De esta forma, se analiza y pone de manifiesto la fuerte variación espacial de los registros de ozono en emplazamientos relativamente próximos en el espacio, pero bajo diferentes condiciones de circulación (dentro de un típico régimen mesoescalar) que determinan problemáticas de contaminación diferentes (en cuanto a superaciones de niveles normativos).

El trabajo desarrollado fue en este caso eminentemente de gabinete, comportando la explotación estadística de la profusa base de datos regionales de calidad del aire (procedente de las mediciones de la red valenciana de vigilancia). Concluyendo, en esta misma línea, se desarrollarían metodologías basadas en la combinación de modelos de simulación y medidas experimentales, que permitirían acotar las elevadas incertidumbres de los algoritmos numéricos mediante la medida de ciertas especies intermedias de la cadena de transformaciones, para lo cual se utilizaron datos procedentes de las campañas experimentales documentadas en los artículos incluidos en esta memoria.

En el apartado siguiente se presentan brevemente los principales alcances y resultados de los artículos incluidos en el anexo de la memoria, resaltando tanto el aspecto meteorológico como el fotoquímico.







#### **IV. RESUMEN GLOBAL Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

##### Primeras evidencias experimentales en el marco de los proyectos europeos.

La evidencia experimental acumulada hasta 1986 indicaba que la dinámica de las masas de aire contaminadas en el sur de Europa podría venir gobernada por procesos meteorológicos en el rango entre las escalas menores, locales a la mesoescala, con marcados ciclos diurnos. En España, experimentos de campo realizados desde finales de los 70 también sugerían que la formación de las bajas térmicas estivales sobre la península Ibérica estaban asociadas con la convergencia de vientos desde las áreas costeras, a lo largo de los corredores naturales, hacia el interior mesetario de la Península. Este fenómeno parecía también ser responsable del comportamiento observado de los penachos de las chimeneas altas emitidos en la costa septentrional y otras regiones de España. Paralelamente a esto, elevados niveles de ozono se comenzaron a detectar a lo largo de la costa mediterránea española durante mediciones realizadas en el marco de varias campañas experimentales desarrolladas en veranos consecutivos al final de los años 80. Las secuencias de concentración de ozono registradas se relacionaron directamente con el inicio y la duración de la brisa marina. Para documentar los mecanismos responsables de estos procesos se propuso y se aprobó por la Comisión Europea el proyecto MECAPIP (Mesometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula, 1986), constituyendo el primer gran proyecto europeo específicamente orientado al estudio de la dinámica de la contaminación atmosférica en el área mediterránea en escalas regionales a subcontinentales. Comenzaron a ponerse de manifiesto algunos de los aspectos claves de la dinámica de contaminantes bajo las circulaciones atmosféricas estivales, en un escenario que incluía convergencia de los vientos sobre la península Ibérica, subsidencia compensatoria a gran escala sobre las áreas costeras, y formación de celdas recirculatorias como resultado de la combinación de las brisas costeras con las circulaciones de valle y de los correspondientes flujos compensatorios de retorno. Las medidas pusieron en evidencia que durante el día las brisas costeras podían transportar ozono hasta más de 100 km tierra adentro, que en el período de máximo desarrollo durante la tarde los fotooxidantes podían ser inyectados de 3 a 5 km en el momento de mayor desarrollo sobre la meseta ibérica, a la vez que capas de reserva estratificadas, apiladas hasta 2 o 3 km de espesor, se formaban progresivamente sobre la costa mediterránea. Estas retenían ozono y precursores de un día para otro y los siguientes, de manera que cuando de nuevo los estratos inferiores

entraban con la brisa durante el día la masa envejecida previamente podía reaccionar con las emisiones costeras frescas. Todos estos procesos mostraban un marcado ciclo diurno y una persistencia durante varios días consecutivos o incluso semanas. Experimentos con trazadores constataron que los tiempos de retorno de los contaminantes podrían oscilar entre dos o tres días en un recorrido que iba desde las emisiones costeras matutinas, transporte tierra adentro con la brisa, inyección convectiva y/o orográfica en los flujos de retorno, seguido por la estratificación y subsidencia sobre el mar, y final reentrada de nuevo con la brisa algunos días después. En conjunto estos mecanismos pueden considerarse que forman un gran reactor fotoquímico natural que opera casi cada día de primavera a otoño, generando niveles de ozono crónicos en el ámbito mediterráneo occidental, con fuertes implicaciones sobre la calidad del aire y el cumplimiento de los estándares de calidad regulados por la normativa.

En el proyecto RECAPMA (Regional Cycles of Air Pollution in the West Central Mediterranean Area, 1990-1991) se intentó extender el conocimiento adquirido sobre la península Ibérica al ámbito de la cuenca mediterránea occidental, desde las costas atlánticas del sur de Portugal a Italia, extendiéndose posteriormente el estudio a la cuenca completa en el proyecto SECAP (South European Cycles of Air Pollution, 1992-1995).

#### Paradigma de las circulaciones costeras en el ámbito mediterráneo.

La cuenca mediterránea está formada por un mar profundo totalmente rodeado de altas montañas situadas en latitudes subtropicales, sistemáticamente dominadas por condiciones anticiclónicas durante buena parte del año. Diferentes pasos naturales la comunican como las regiones limítrofes, en los que se desarrollan intensas canalizaciones del viento que, en su desembocadura al mar, desencadenan una intensa evaporación, con un enfriamiento rápido del agua superficial, que se hunde y da lugar a un efecto de volcadura con afloramiento de aguas profundas. En la cobertura del terreno son frecuentes las áreas semiáridas, especialmente a lo largo de las costas de Italia y España, con zonas casi desérticas a lo largo del norte de África, con algunas zonas boscosas alternando con áreas de cultivo en las regiones más septentrionales de la cuenca.

En verano las laderas orientadas al sur y al este de las montañas que rodean la cuenca mediterránea occidental se calientan tan pronto sale el sol y ello propicia el desarrollo temprano de los vientos de ladera. La brisa del mar en su contexto clásico requiere el calentamiento de las

planas costeras. Por tanto precisan una elevación solar mayor, comenzando su desarrollo unas horas más tarde. Evidencias experimentales muestran que el progreso de la brisa hacia el interior no es continuo sino que lo hace en saltos discretos, apoyándose progresivamente sobre las laderas de los sistemas montañosos hacia el interior, a la vez que en este desarrollo de la brisa se forman flujos de retorno hacia el mar, a varias alturas, dando lugar a capas estratificadas.

En el frente de una brisa del mar, según un modelo clásico, el aire que se ha ido calentando a lo largo de la superficie es inyectado verticalmente en el flujo de retorno en altura, mientras el frente progresa continuamente sobre la superficie hacia el interior. Sin embargo, el análisis del desarrollo de los vientos durante la formación de las circulaciones costeras muestra cómo la brisa penetra hacia el interior incorporando, una tras otra, las celdas circulatorias de los vientos de ladera ya formadas previamente. Las observaciones registran que el frente de brisa puede permanecer anclado sobre algunos accidentes orográficos durante algún tiempo para luego saltar a su siguiente posición hacia el interior. En cada uno de estos saltos de la brisa las inyecciones orográficas convectivas que se producen en su frente aumentan en altitud con las distancias al interior, dependiendo de la estructura de los vientos de ladera ya existentes, determinadas a su vez por la forma y características de las laderas (chimeneas orográficas). Asociadas a las mismas se establece una vía de comunicación directa entre el flujo de entrada a lo largo de la superficie y su flujo de salida, o de retorno, en altura, lo que favorece la formación de los estratos a diferentes niveles. A través de estos mecanismos la brisa del mar crece en su penetración tierra adentro a base de ir incorporando las celdas de los vientos de ladera, resultando ser más intensa que la suma de sus componentes, en lo que se denomina brisa combinada de mar-valle. El aire inyectado por las chimeneas orográficas sobrepasa su nivel de equilibrio térmico y a continuación se hunde, lo que tiende a estabilizar la masa de aire así ascendida. Como parte de este sistema circulatorio, después de cada paso, los flujos de retorno en altura se hunden para mantener la continuidad espacial con los movimientos de superficie. Así, cuando la brisa combinada llega a alcanzar su máximo desarrollo, algo pasado el mediodía solar, la cantidad total de hundimiento a lo largo de los flujos de retorno de la brisa en altura puede ser comparable a la altura de las montañas sobre la que se producen las inyecciones. Este proceso explica también por qué la profundidad de los estratos sobre el mar que así se forman es menor que la máxima altura de inyección sobre las montañas que

rodean la cuenca. El continuo proceso de subsidencia a lo largo de su camino hacia el mar también contribuye a aumentar la estabilidad de las masas de aire inyectadas y, por tanto, a que los flujos de retorno formen estratos de reserva sobre las zonas costeras y el mar. Antes de ser inyectadas en los vientos de retorno a cada altura, las masas de aire resultan también mezcladas en su desplazamiento sobre la superficie del terreno, tanto por la propia turbulencia mecánica generada durante el recorrido a lo largo de la superficie, como por la intensa mezcla convectiva dentro de las propias chimeneas orográficas. Finalmente los flujos de retorno en la última y más alta chimenea orográfica experimentan el hundimiento más pronunciado a lo largo de su camino. De esta manera la combinación de todos los mecanismos, con el hundimiento continuado de masas de aire bien mezcladas, explicaría los profundos estratos, con perfiles quasi-adiabáticos que se observan experimentalmente en los sondeos realizados sobre las zonas costeras y sobre el mar. Estas brisas que se desarrollan durante buena parte del año a lo largo de la franja litoral del Mediterráneo, especialmente durante el período estival, se acaban auto-organizando a escalas mayores de movimiento. Se ha observado así que este proceso ocurre durante el desarrollo de la baja térmica ibérica en los días de verano en los que las altas presiones atlánticas mantienen gradientes isobáricos muy débiles sobre la Península. Como resultado de esta autoorganización los frentes de las brisas se agrupan en varias líneas de convergencia apoyadas sobre las principales estructuras orográficas en un esquema que puede variar a lo largo del día y de un día a otro. Estas líneas de convergencia progresan más a lo largo de los valles costeros durante el día, que constituyen las vías naturales de penetración del aire marino, mientras en algunos puntos se quedan ancladas sobre determinados accidentes del terreno (por ejemplo cimas montañosas próximas a la costa) permaneciendo estacionarias a lo largo del día. En estos puntos la altura de la inyección, que es proporcional al calentamiento durante el camino recorrido, también parece mantenerse más o menos constante durante el día. Esta organización de los sistemas mesoescales locales en una escala meso- $\alpha$  parecen extenderse a toda la cuenca mediterránea occidental a media tarde.

En esta dinámica, por la mañana los estratos situados sobre el mar como resultado de las inyecciones del día(s) anterior(es) entran hacia la costa arrastrados por la incipiente brisa marina; para rellenar el hueco que se va creando en superficie, los estratos superiores que han ido alcanzando el mar en sus desplazamientos en altura los días previos se hunden progresivamente, mientras que los nuevos flujos de retorno que se van formando sobre las laderas comienzan de nuevo a llegar a la

costa, estratificándose a lo largo de su camino y añadiendo progresivamente capas al sistema de estratos situados sobre el mar, ahora en proceso de hundimiento.

Sucede así en un proceso repetitivo que los nuevos estratos llegan y se sitúan sobre el mar a alturas discretas, según su nivel de inyección, y en tiempos diferentes a lo largo del día, según la distancia a la que se produce su inyección en altura; eso implica que el tiempo de residencia de las masas estratificadas puede variar significativamente dependiendo de la altura. Todo este sistema de chimeneas progresivas e inyecciones en estratos a diferentes alturas depende fuertemente del terreno (disposición de los valles, naturaleza del suelo, orientación de las pendientes, etc.). Como resultado, cada día de verano sobre el mar se acumulan verticalmente los estratos viejos que permanecen de días anteriores. Los nuevos que se han incorporado a varias alturas y tiempos durante ese mismo día, los cuales (o parte de los cuales) alcanzarán de nuevo la costa con el desarrollo de la componente diurna de la brisa. Las consecuencias directas de esta dinámica es la acumulación de contaminantes y de vapor de agua en los estratos apilados sobre el mar. Dado que los estratos entran y salen del sistema a diferentes alturas y tiempos, se hunden y se reestructura horizontal y verticalmente, los componentes que contiene pueden a su vez recircular con varios tiempos de residencia. Medidas de calidad del aire en la vertiente levantina indican tiempos de acumulación característicos de unos cuatro o cinco días en julio y algo más largos en agosto, en tandas que se suceden repetidas veces durante los periodos de fuerte estabilidad atmosférica en los que la persistencia de las altas presiones atlánticas estivales anula prácticamente la circulación a escala sinóptica.

Un aspecto importante asociado a la formación de estas circulaciones es el refuerzo de la subsistencia compensatoria sobre el mar debido al hundimiento de los estratos originalmente inyectados en altura en los frentes de brisa, reforzando el confinamiento de las masas recirculadas. En un proceso que como se comentó implica a componentes atmosféricos con diferentes historias que sea auto-organiza progresivamente en circulaciones de escala mayor (meso- $\alpha$ ). De esta manera la formación de la capa límite en cualquier punto de la costa, en cualquier momento, está dominada no sólo por procesos locales de intercambio de calor y cantidad de movimiento, sino por procesos que llevan operando sobre todas las áreas circundantes, hasta distancias de cientos de kilómetros, desde varias horas antes, dando lugar a estructuras de la capa de mezcla alejadas de los simples modelos teóricos.

Bajo este esquema general, la dispersión atmosférica en los rangos de la mesoescala resulta más complicada que la que se produce a escalas macro o incluso que la dispersión de corto rango dado que el campo de vientos promedio raramente puede considerarse estacionario ni horizontalmente homogéneo en los rangos de tiempo y espacio característicos. La cizalla del viento también juega papel muy importante en la mesoescala; la dispersión horizontal puede ser cerrada e incluso determinada por la interacción del gradiente vertical del viento originado a partir de la inhomogénea advección horizontal y la mezcla vertical, variables a lo largo del ciclo diurno de forzamiento solar.

La compleja dinámica a la que se ven sometidos los contaminantes emitidos en el seno de estas circulaciones mesoescalares, que incluye procesos de recirculación, atrapamiento en estratos de reserva, fumigación, etc., tiene especiales implicaciones en el caso de focos muy intensos o extendidos, compuestos especialmente tóxicos o persistentes, etc. en los que la dilución determinada por estos flujos locales debe tomarse con mucha cautela. Pero hay un aspecto en la que las implicaciones sobre los niveles de contaminación ambiente resulta especialmente crítica: la contaminación fotoquímica.

#### Evaluación de la contaminación por ozono.

La contaminación por ozono (troposférico) es el resultado de un complejo proceso que involucra reacciones químicas desencadenadas por la radiación solar a partir de óxidos de nitrógeno (NOx) y compuestos volátiles orgánicos (VOC). Siendo la naturaleza de los procesos químicos universal, los patrones de comportamiento de las concentraciones de ozono en el ámbito mediterráneo vienen fuertemente condicionadas por la propia naturaleza de las circulaciones atmosféricas mesoescalares algunos de cuyos rasgos más característicos se han comentado en los párrafos anteriores. Las mayores concentraciones de ozono en superficie ocurren principalmente en la estación de mayor insolación y están asociados habitualmente a condiciones de escasa ventilación. La contaminación fotoquímica a una escala regional o local viene determinada por una gran variedad de factores que pueden agruparse en tres grandes grupos: relacionados con la orografía, relacionados con la meteorología y relacionados con las emisiones. Tanto la revolución y la concentración de ozono superficial a lo largo del día, como la ocurrencia temporal y los picos de ozono muestran grandes diferencias entre las estaciones situadas en un radio de menos de 100 km, mostrando que no es posible asignar una única estación como representativa de los procesos que se desarrollan a una escala regional. El análisis de los datos de emisión muestra que la

correlación con la meteorología es mejor en las estaciones interiores que las costeras presumiblemente por la gran influencia de estas últimas reciben de la presencia de emisiones próximas. Las concentraciones más elevadas de ozono están ligadas con factores que tienen que ver con los procesos de recirculación y recarga, en una evidencia documental del papel crítico que juegan las circulaciones mesoescalares en la dinámica de los contaminantes fotoquímicos. Éstos resultados alertan fuertemente sobre la necesidad de entender correctamente los escenarios de difusión y transporte y los mecanismos de transformación correspondientes y escalas temporales y espaciales a la hora de abordar los problemas de contaminación fotoquímica y del sur de Europa.

En el aspecto más estrictamente químico de la contaminación por ozono, resulta importante entender la conexión entre sus principales precursores, los óxidos de nitrógeno y las diferentes especies de compuestos volátiles orgánicos. Siendo las primeras principalmente de origen antropogénico, los compuestos orgánicos son tanto de origen natural como resultado de los procesos industriales, constituye la base de cualquier estrategia de reducción de los niveles de contaminación fotoquímica. Esta relación química determinaría qué reducción en las emisiones de los precursores (NO<sub>x</sub> o VOC) serían más eficientes para reducir la formación de ozono. Bajo ciertas condiciones, los niveles de ozono disminuyen como resultado de una reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> pero no responde significativamente a cambios en las emisiones de VOC (limitado por NO<sub>x</sub>), mientras que en otras condiciones ocurre al contrario pudiendo incrementarse incluso los niveles de ozono al reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> (limitado por VOC). Se pueden utilizar especies indicadoras para evaluar la sensibilidad de la formación de ozono a cambios en la emisión de sus precursores. Estos indicadores son especies involucradas en la fotoquímica del ozono que reflejan los procesos químicos primarios a través de los cual se forma el compuesto. Para ello es necesario utilizar herramientas de simulación que incorporen tanto los mecanismos meteorológicos de dispersión y transporte como los mecanismos de transformación fotoquímica. Las experiencias realizadas en una zona del suroeste peninsular, bajo diferentes condiciones atmosféricas y en un terreno complejo, muestran que los indicadores pasados en compuestos nitrogenados (NO<sub>y</sub> y NO<sub>z</sub>) resultan apropiados para evaluar la sensibilidad de la química a estos compuestos. El mapa obtenido sobre la zona de estudio muestra el predominio de un régimen limitado por NO<sub>x</sub> (sensible a los NO<sub>x</sub>) en las áreas más rurales y despobladas, mientras que en las zonas urbanas, parques industriales y grandes autovías, se manifiesta una clara sensibilidad a los VOC. Los resultados muestran también que los

indicadores basados en compuestos nitrogenados (p.e  $O_3/NO_y$  y  $O_3/NO_z$ ) resultan útiles para discriminar esta sensibilidad con menos incertidumbre en los basados en otras especies como  $H_2O_2$  y  $HNO_3$ . Aunque no existen indicadores carentes de incertidumbre, es importante disponer de un procedimiento de diagnóstico que permita evaluar como reducciones en las emisiones de  $NO_x$  y/o VOC afectaría, positiva o negativamente, a las concentraciones de ozono en una zona.

Con el mismo objetivo de evaluar la sensibilidad del ozono a sus precursores pero con un enfoque ligeramente distinto, experimental en este caso, se procesaron las medidas aerotransportadas (entre otros compuestos, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno de activos totales y ozono) realizadas en la plana de Castellón, una zona poblada con importante presión industrial, y la costa levantina, en el marco del proyecto MECAPIP. Las medidas a mediodía próximas a la costa muestran un importante efecto de titración del ozono a sotavento del foco principal (central térmica), mientras que durante la tarde las medidas muestran aún cierto consumo en las cercanías del área de emisión, se puede apreciar una formación neta a una distancia intermedia, dentro de un radio de 75 km del complejo urbano industrial. El análisis muestra que prácticamente no hay producción durante el mediodía, alcanzando la formación de ozono un máximo a sotavento del complejo emisor durante la tarde. Se utilizaron los ratios de  $O_3/NO_y$  como indicadores fotoquímicos para determinar la efectividad de los precursores  $NO_x$  y VOC en la producción de ozono, comparándose los valores experimentales con los obtenidos a partir de la simulación fotoquímica. Se evaluó la sensibilidad de las variaciones de los niveles de ozono como consecuencia de cambios en las tasas de emisión de los precursores primarios, mostrando en general una buena concordancia de las medidas y las simulaciones en poner de manifiesto un régimen fotoquímico en el que el control de la producción de ozono a sotavento de los focos muestra una clara sensibilidad neta a los  $NO_x$  para distancia grandes. No obstante, las simulaciones parecen mostrar también que en una banda más próxima, cuando las masas de aire salen de la influencia directa de los focos, se destaca una zona limitada por VOC, poniendo de manifiesto la complejidad de las posibles medidas de reducción de emisiones, con un impacto fuertemente anisótropo sobre el campo de concentraciones de ozono superficiales.



## V. CONCLUSIONES

Se han realizado mediciones con instrumentos aerotransportados de especies fotoquímicas en la zona de Castellón (España) para estudiar la fotoquímica de formación de ozono en función de los niveles de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub>) y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) (Proyecto MECAPIP).

La concentración de ozono observada muestra notables variaciones en función de la localización espacial de la medida en un rango de 100 km<sup>2</sup>. Ninguna estación parece ser representativa de un promedio regional.

Las altas concentraciones de ozono están ligadas a recirculaciones mesoescalares. Los resultados han evidenciado que en la vertiente mediterránea occidental europea los problemas de contaminación atmosférica están relacionados con los procesos de difusión-transporte y mecanismos de transformación a escala mesoescalar, donde hasta 100 km desde la costa hacia el interior se pueden observar los efectos.

La contaminación antropogénica afecta los ciclos de ozono independientemente de la meteorología. Por esa razón, la correlación entre ozono y meteorología es mejor en el interior, no en la costa mediterránea, donde los numerosos núcleos urbanos alteran la dependencia.

Se registraron picos de ozono a 60 km al interior a sotavento de las fuentes costeras y por la tarde, lo que implica la influencia de los hidrocarburos de origen urbano y biogénico sobre la formación de ozono en la región.

Los escenarios correspondientes a los casos modelados muestran diferentes regímenes fotoquímicos con respuesta diferente del ozono al cambio de fuentes, en unos casos sensibles sólo a NO<sub>x</sub> y en otros también a VOCs. La evaluación de la sensibilidad ozono-NO<sub>x</sub>/COVs es clave para valorar la contaminación fotoquímica de la región. Es posible que la influencia sea también función de la proximidad o lejanía a los focos de precursores.

La zona estudiada, por sus características geoespaciales y meteorológicas ofrece una posibilidad única para el estudio de la influencia que las condiciones locales tienen en la forma en que ocurre la producción de oxidantes atmosféricos como el ozono. Futuros trabajos sobre el ozono troposférico en el mediterráneo deben incluir modelos fotoquímicos que permitan estudiar su comportamiento en la dinámica atmosférica, tanto en superficie como en altura.



## **VI. BIBLIOGRAFÍA**

Boybeyi Z. (Ed), *MESOSCALE ATMOSPHERIC DISPERSION*, Science Applications International Corporation, USA, 2001

Fedorovich E., Rotunno R., Bjorn Stevens B. (Eds), *ATMOSPHERIC TURBULENCE AND MESOSCALE METEOROLOGY*, Cambridge University Press, 2011

John E. Simpson, *SEA BREEZE AND LOCAL WIND*, Cambridge University Press, 1994

Lilly D.K., Gal-Chen T., *MESOSCALE METEOROLOGY - THEORIES, OBSERVATIONS AND MODELS* (Nato Science Series C, 1983

Markowski P, Richardson Y., *MESOSCALE METEOROLOGY IN MIDLATITUDES*, Wiley-Blackwell, 2010

Robert J. Trapp, *MESOSCALE-CONVECTIVE PROCESSES IN THE ATMOSPHERE*, Cambridge University Press, 2013

Roger A Pielke, *MESOSCALE METEOROLOGICAL MODELING*, Academic Press, New York, 1st Edition 1984

Yuh-Lang Lin, *MESOSCALE DYNAMICS*, Cambridge University Press, 2010

Ray, Peter S., *MESOSCALE METEOROLOGY AND FORECASTING*, American Meteorological Society, 1986

U S Environmental Protection Agency, *MESOSCALE AIR POLLUTION TRANSPORT IN SOUTHEAST WISCONSIN*, 2013



## VII. ANEXOS





# Using measured and modeled indicators to assess ozone-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivity in a western Mediterranean coastal environment

Ariel F. Stein\*, Enrique Mantilla, Millán M. Millán

*Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM) Parque Tecnológico. C/ Charles R. Darwin, 14. 46980 Paterna, Valencia, Spain*

Received 10 May 2005; received in revised form 16 August 2005; accepted 16 August 2005

## Abstract

It is widely known that the formation of ozone (O<sub>3</sub>) is chemically linked to the emissions of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and volatile organic compounds (VOC). This chemical interdependence is highly complex and gives rise to non-linear and coupled pollutant formation processes. In the present study, airborne measurements of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), total reactive oxides of nitrogen (NO<sub>y</sub>), and O<sub>3</sub> taken from an instrumented aircraft within MECAPIP-1989 project have been reexamined to assess the governing photochemical processes of ozone formation. This experiment was carried out in the Castellón urban-industrial area, located on the Mediterranean coast of the Iberian Peninsula. Noon near field (within a 25-km radius from the coast line) transects show a strong ozone titration effect downwind of the main source area. Moreover, while afternoon measurements still depict ozone consumption near the emissions area, ozone net formation is observed in the mid-field (within a 75-km radius) of the Castellón urban-industrial complex. Ozone yields have been derived from these aircraft measurements. This analysis shows that there is almost no O<sub>3</sub> production for the noon period. Conversely, the O<sub>3</sub> yield reaches a maximum downwind of the emissions complex for the afternoon hours. Furthermore, measured values for the O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> ratio have been used as photochemical indicators to determine the effectiveness of VOC or NO<sub>x</sub> controls in decreasing O<sub>3</sub> abundance. The concentrations of these indicator species have been calculated from a series of simulations using a lagrangian photochemical model and good agreement has been observed between modeled and measured data. The sensitivity of ozone to changes in its primary sources has been examined by simulating scenarios with varying rates of NO<sub>x</sub> and VOC emissions. The results presented here show that for this particular case the measured and modeled O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> ratios seem to identify a photochemical regime in which reductions in upwind NO<sub>x</sub> sources are more effective for lowering O<sub>3</sub> than are VOC emissions.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Photochemical non-linearities; Photochemical modeling; Air quality; MECAPIP; Spain

## 1. Introduction

The formation of ozone is chemically linked to the emissions of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) through oxidation of gaseous precursors such as nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) and volatile organic compounds (VOC). Once released into the atmosphere, the

\*Corresponding author. Tel.: +34 96 131 8227; fax: +34 96 131 8190.

*E-mail address:* [astein@ceam.es](mailto:astein@ceam.es) (A.F. Stein).

NO<sub>x</sub> compounds undergo a series of photochemical transformations involving VOC that form a variety of oxidants (e.g., hydroxyl radical, OH). These oxidants react with NO<sub>x</sub> and VOC and ultimately lead to the formation of ozone and particulates. This chemical interdependence reveals some of the complexity of the photochemical system that gives rise to highly non-linear and coupled pollutant formation processes.

Furthermore, the transport and transformation of photochemical pollutants, particularly ozone, can occur over a wide range of spatial scales extending from local to planetary. Indeed, both short- as well as long-range sources could contribute to the formation of air contaminants at a particular location. However, determining the extent of each particular contribution and the level of interaction among the different spatial scales poses some difficulties. Meteorological and photochemical non-linear interactions are expected to play an important role on the production of atmospheric oxidants and particulates when analyzing the system at an increasingly higher spatial resolution. Indeed, distinctive regional emission and meteorological patterns could influence the rate of pollutant formation that determine the local abundance of ozone.

We will focus our study on the western Mediterranean coast, particularly on the Castellón coastal area located on the Eastern shore of the Iberian Peninsula. This area is surrounded by a variety of mixed industries and encompasses an increasingly growing number of transport vehicles, showing features of an urban-industrial environment. The marked coastal distribution of these emissions in addition to the atmospheric dynamics, leading to residence times that could reach 5 days (Gangoiti et al, 2001) combine in a way that favors the formation of photochemical pollutants. Moreover, due to this enhancement of air mass residence times, this particular location offers the unique possibility of studying the influence that local conditions have on the way oxidant production occurs.

In this work we analyze and interpret airborne measurements of key pollutants such as ozone (O<sub>3</sub>), total reactive oxides of nitrogen (NO<sub>y</sub>) and sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) that have been performed within the framework of the Mesometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula (MECAPIP) project. This project revealed some key issues regarding the transport and dispersion of air pollution in Spain during summertime (Millán et al., 1992). The

role of the Iberian Thermal Low on the reinforcement of the sea breeze and the subsequent transport of polluted air masses from coastal to inland areas with significant injection of contaminant into return flows has been verified (Millán et al., 1997). Once injected into the return flows of the combined sea breeze and up-slope winds, the air masses drift back towards the sea forming stratified layers at different heights. However, most studies utilizing the MECAPIP project measurements only focused on physical atmospheric phenomena linked to the transport and dispersion of contaminants in coastal areas of the western Mediterranean (Millán et al, 1997, 2000). Therefore, as a complement to these former investigations, the aim of the present work is to reanalyze the MECAPIP data from the point of view of the photochemical processes that give rise to the formation of secondary pollutants, namely ozone.

Measurements and modeling of the levels of key photochemical compounds, such as O<sub>3</sub> and NO<sub>y</sub>, can provide a set of tools to establish the sensitivity of O<sub>3</sub> to changes in its precursors emissions (Sillman, 1995). Indeed, afternoon O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> ratios have been widely used as indicators to assess the effectiveness of VOC or NO<sub>x</sub> controls in decreasing O<sub>3</sub> abundance in many parts of the world (Sillman et al., 1990, 1997; Martilli et al., 2002). Values for these photochemical indicators higher than a certain threshold, determined by photochemical simulations and literature values, have been related to NO<sub>x</sub>-sensitive ozone formation (i.e. O<sub>3</sub> is reduced as NO<sub>x</sub> emissions are reduced and no sensitivity is observed for changes in VOC), while lower levels of the indicator have been linked to a VOC-sensitive regime (i.e. O<sub>3</sub> decreases as VOC emissions are reduced and would even increase if NO<sub>x</sub> sources strength is lowered). In this work we compare model results with the airborne data and determine the sensitivity of ozone formation to the NO<sub>x</sub> and VOC source strength for a particular summertime case.

## 2. Methodology

### 2.1. Field measurements

Meteorological and chemical data have been measured from an instrumented aircraft (Hawker Siddeley 125 F400B (HS-125)). Navigational parameters such as the position information have been acquired by the navigation system and directly stored whereas the speed data have been fed to the on-line calculation algorithm from the horizontal

wind vector. Moreover, static temperature, relative humidity, and horizontal wind vector have been continuously measured aboard the aircraft. The meteorological and navigational instrumentation on the HS-125 is summarized in Table 1.

The gas-phase chemical components that have continuously been measured through this campaign are O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, nitric oxide (NO), and NO<sub>y</sub> (Millán et al., 1992). Two windows of the airplane have been replaced with plates equipped with four air inlets to perform the air sampling. One of the plates has been equipped with four Rosemount sensor holders modified for air sampling. They are designed to ensure minimum contact of the sampled air with the walls of the sampling inlet tube. All instruments sample air from a pressure-controlled manifold supplied by one of the air inlets. The pressure in the manifold was held constant to 600 hPa, giving a flow of 50 L (STP) min<sup>-1</sup>. The chemical instrumentation is described in Table 2. The calibrations of the chemical monitors have been carried out with the aircraft on the ground. Most of the calibrations are multipoint calibrations using permeation devices and flow-controlled diluted calibration gas mixtures. For the SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, and NO<sub>y</sub> monitors the calibration has been based on the linear slope of the corresponding calibration plot. On the other hand, the signal from the fast chemiluminescence ozone instrument has been normalized to the concentrations determined by the UV photometer during the flight.

On 27 July 1989, two instrumented flights took place around the Castellón urban-industrial area, located on the Mediterranean coast of the Iberian Peninsula. The first flight covered the near field (within a 25-km radius) of the urban-industrial complex (Fig. 1a) and lasted from 11:42 to 12:23 UTC while the second one sampled the midfield (within a 75-km radius) of the urban-industrial complex (Fig. 1b) and continued from 15:09 to 15:55 UTC. The aircraft followed a zipper pattern roughly following the terrain. The height above the surface was maintained between 400 and 500 m, increasing this altitude when reaching the edge of the mountains. Airborne measurements of tracers, originally injected into the 150-m Castellón power plant stack, using grab samples ensured that these flight patterns included and followed up the geographical evolution of air pollutants released from the industrial complex (Millán et al., 1992).

## 2.2. Model description

The main processes responsible for the formation of ozone have been simulated using the Reactive Plume Model IV (RPM-IV) (Morris et al., 1992). This model depicts the complex interaction of plume dispersion and nonlinear plume photochemistry. The RPM-IV uses the Lagrangian approach to describe a vertically well-mixed and horizontally segmented air parcel as it moves downwind with the wind speed, simulating the contribution from

Table 1  
Meteorological and navigational parameters

Parameter	Record	Method	Detection range	Accuracy	Precision	Time resolution
Ground Speed	Cont.	INS	0–2000 ms <sup>-1</sup>	0.75 ms <sup>-1</sup>	0.06 ms <sup>-1</sup>	0.1 s
Barometric height	Cont.	ICAO standard	0–indef.	3 m	0.2 m	75 ms
Static temperature	Cont.	PT 100 element	–50–50 °C	0.3 °C	0.05 °C	0.1 s
Relative humidity	Cont.	Moisture dep. capacity	0–100%	5.0%	0.1%	0.5 s
Horizontal wind vector	Cont.	AERODATA system	0–100 ms <sup>-1</sup>	1.2 ms <sup>-1</sup>	0.2 ms <sup>-1</sup>	0.1 s

Table 2  
Description of the chemical instrumentation

Species	Record	Method	Detection limit	Accuracy (%)	Precision (%)	Time resolution (s)
NO	Cont.	Chemilumin.	20 pptv	15	5	1
NO <sub>y</sub>	Cont.	Chemilumin.	40 pptv	15	5	1
O <sub>3</sub>	Cont.	Chemilumin.	2 ppbv	10	5	1
O <sub>3</sub>	Cont.	UV- absorpt.	2 ppbv	10	5	30
SO <sub>2</sub>	Cont.	UV-fluor.	0.1 ppbv	10	5	5



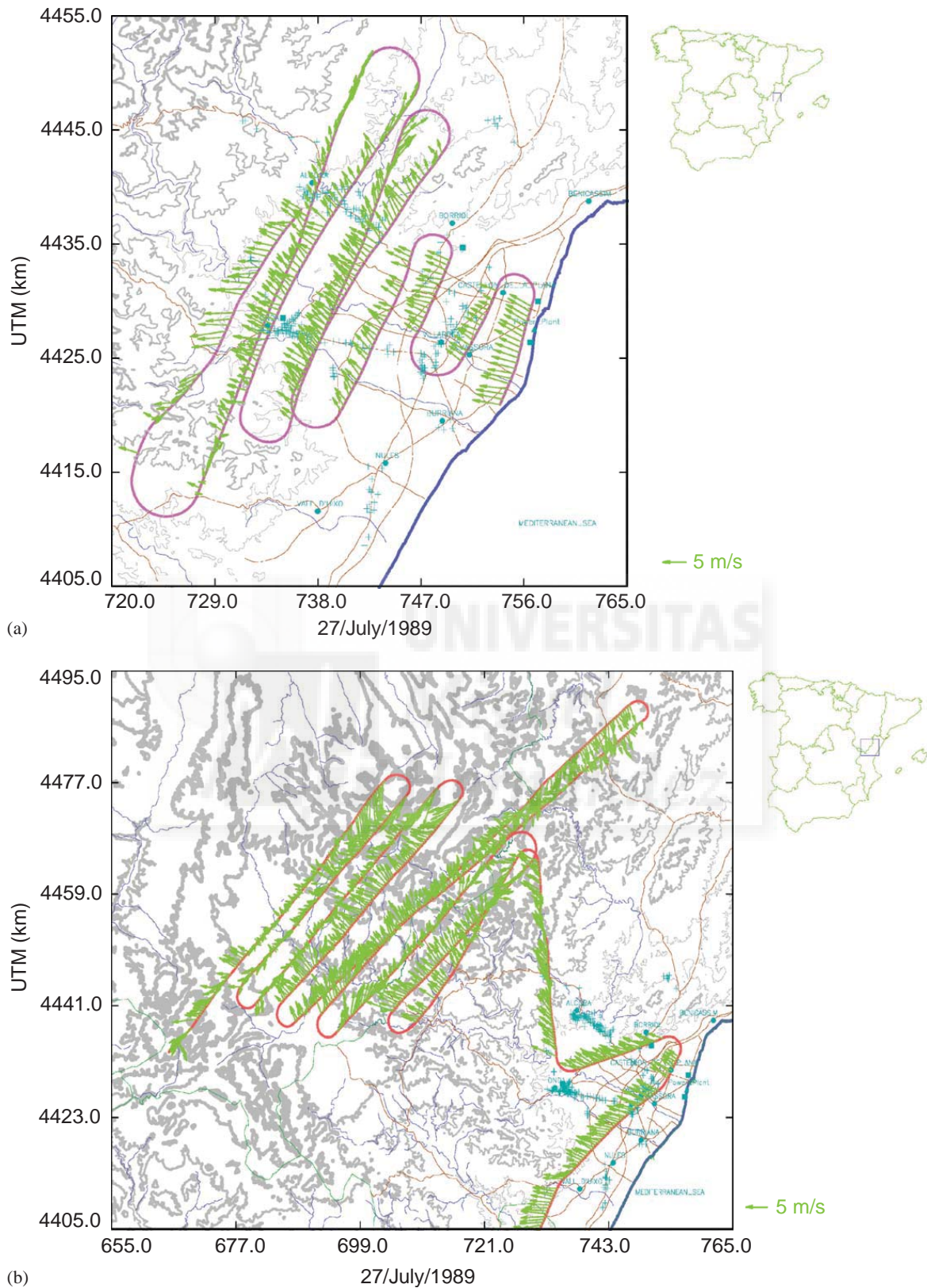


Fig. 1. Flight pattern and wind vectors for near field (a) and mid-field (b) regions downwind Castellón. The map of Spain on the sides shows the areas covered by the flights.

emission sources along the trajectory of the plume, the horizontal dispersion and mixing between adjacent segments, the horizontal entrainment of ambient air, and the resulting photochemical transformations. This model simulates the chemical evolution of pollutant species during transport and dispersion, but does not solve the non-linear hydrodynamic equations for fluid flow. In the model, the simulated air parcel is subdivided in horizontal segments that expand as they move downwind. The dispersion of a reactive photochemical species at each horizontal segment of the plume has been estimated using an equivalent diffusion coefficient at the cell interfaces between contiguous segments. This coefficient has been determined by imposing the condition of no net mass transfer among the different segments for an inert pollutant species. Moreover, an entrainment flux is calculated using the coefficients in Gaussian plume dispersion parameter correlations (Seinfeld, 1998, pp 930). This flux is then equated to a detrainment flux (no net mass transfer condition) calculated based on an approach parallel to a Fickian approximation for turbulent diffusion. Finally, the equivalent diffusion coefficients at each cell boundary are utilized for the estimation of the horizontal dispersion of the reactive chemicals.

The chemistry data employed in the RPM-IV model has been based on various sources of information. Primary emissions of  $\text{NO}_x$ , VOC, and carbon monoxide (CO) have been calculated based on a local emissions inventory (Martín et al., 1998). This inventory includes mobile, area, and point (power plant and industrial) sources and encompasses the area of Castellon with a resolution of  $1 \text{ km}^2$ . Isoprene and other biogenic species emissions have been estimated using local land use, radiation, and biogenic emission factors (Guenther et al., 1993, 1995). The Carbon Bond Mechanism IV (CBM-IV) (Gery et al., 1989) has been used to describe the gas-phase chemical processes that occur within each segment of the plume. This chemical scheme utilizes the carbon-bond approach for the lumping of organic species. Under this approach, organic species have been disaggregated according to their bond type (for example, as carbon single bonds, carbon double bonds, or carbonyl bonds). The CBM-IV contains over 80 reactions and more than 30 chemical species. The photolysis rate constants needed to calculate the chemical transformations have been computed for clear sky conditions as a function of

the solar zenith angle. Dry deposition is included as a first-order reaction with a rate constant equal to the ratio of the dry deposition velocity and the mixed layer depth.

### 3. Case study

#### 3.1. Meteorological conditions

Airborne measurements have been carried out under summertime atmospheric conditions, associated with the presence of an Atlantic high-pressure system, well established at mid-latitudes and extending to central Europe and the Western Mediterranean. Moreover, a high-level pressure ridge reinforces this system. Throughout the day, thermally driven low pressure develops over the Iberian Peninsula giving rise to a southerly gradient over the Eastern shore of Spain. Under these conditions of atmospheric stability, local mesoscale circulations determine the surface level wind and limit the vertical diffusion.

A series of meteorological vertical profiles (not shown) have been obtained with a tetersonde over the coast line. The early morning vertical profile taken over the coast near Castellón evidences a strongly stratified feature with a weak drainage flow confined to the first 40–50 m. Three layers are present above it (within the measured 800 m), with stratified layers traveling uncoupled along slightly different directions but generally blowing from the third quadrant. As daytime evolves, the well-developed sea breeze enters further with all its stratified layers coupled and veering from easterly to southeasterly.

Under these conditions, the pollutants measured during the flights have been emitted into an atmosphere relatively confined by the presence of at least one inversion layer. This coastal thin layer extends to about 800 m at its maximum development stage. It is expected, however, to grow higher inland (to approximately 1000 m). During the airborne sampling, the wind field pattern shows a well-defined easterly circulation along with channeling of the flow through the Mijares river and Rambla de la Viuda basins. The sea breeze front is evident over the mountain slopes and a convergence line is developing at about 30 km onshore. Nevertheless, this wind field distribution, being strongly conditioned by the orographic features of the basin and evolving throughout the day, is not uniform or stationary (Millán et al., 2000).

3.2. Ozone yield estimation

Fig. 2 a, b, and c show the observed SO<sub>2</sub>, NO<sub>y</sub>, and O<sub>3</sub> mixing ratios corresponding to the near field of the urban-industrial area. The SO<sub>2</sub> plume shows a decrease in peak values and a widening effect as a function of distance from the source (Fig. 2a). This is mainly attributed to a combination of dispersion, chemical conversion to sulfate and dry deposition.

NO<sub>y</sub> shows a similar shape to that of SO<sub>2</sub>, however NO<sub>y</sub> undergoes solely dry deposition and dispersion (Fig. 2b). On the other hand, a strong titration effect is evident from the decrease in O<sub>3</sub> levels downwind of the emissions complex as depicted in Fig. 2c. Afternoon measurements show similar patterns as those observed for noon near field data for SO<sub>2</sub> and NO<sub>y</sub> (Figs. 2 d and e). However, while afternoon measurements still depict ozone

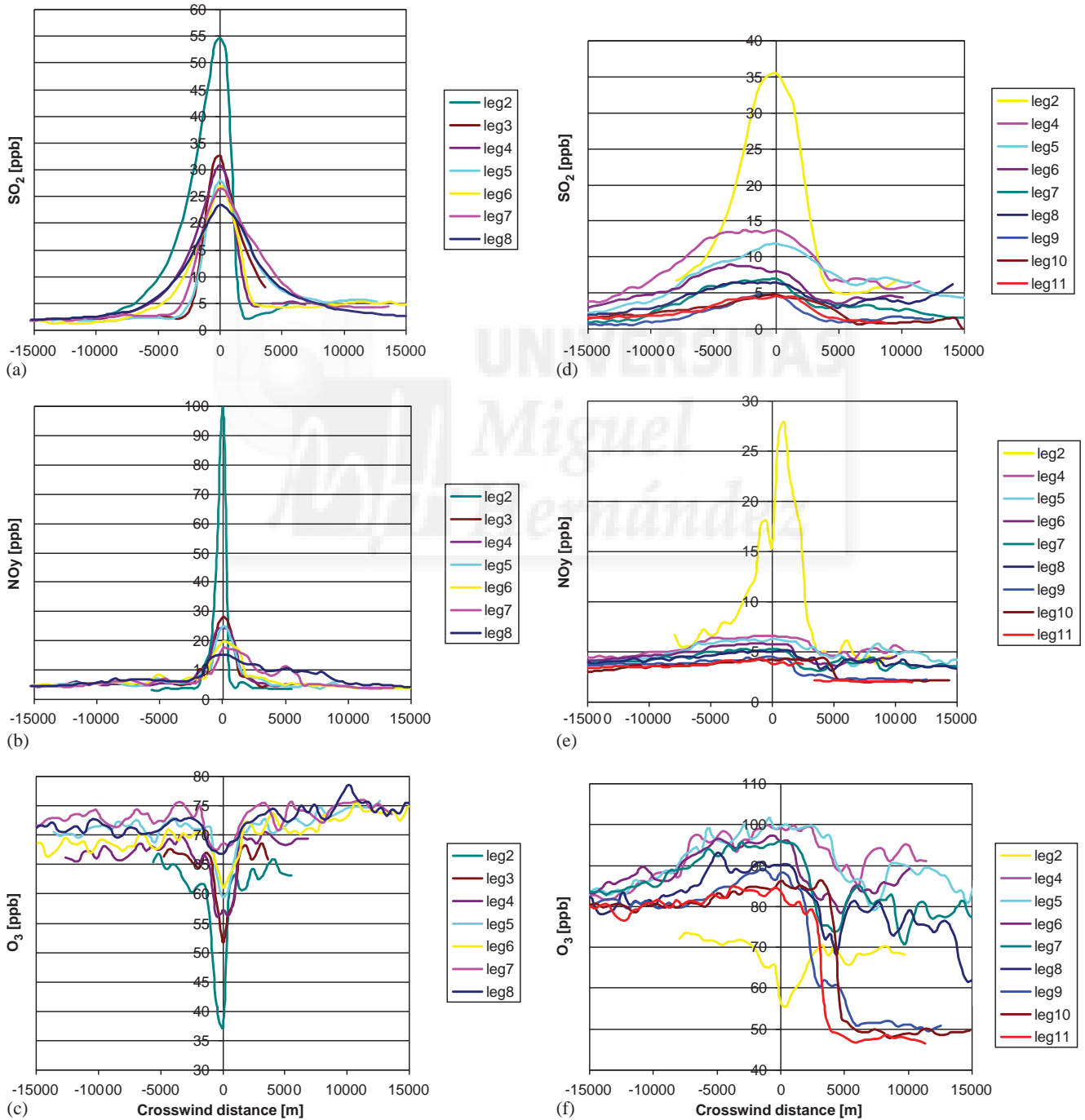


Fig. 2. SO<sub>2</sub> (a,d), NO<sub>y</sub> (b,e) and O<sub>3</sub> (c,f) crosswind mixing ratios for (noon, afternoon) flights covering the near field/midfield of the Castellón urban-industrial area.

consumption near the emissions area,  $O_3$  net formation is observed in the mid-field of the Castellón urban-industrial complex (Fig. 2f). On the other hand, the afternoon measurements also show a very clean air mass situated over the right side of legs 9–11 (Figs. 2 d–f). This air mass, independent from the one coming from the coast and therefore having different physical properties and chemical composition, has been advected from the Northeast and mixes up with the polluted air mass arriving from the Castellón area.

In order to describe the formation of ozone downwind of the urban-industrial area the concept of ozone yield ( $Y$ ) has been utilized. In this work,  $Y$  represents the number of molecules of ozone produced per  $NO_x$  emitted, as represented by the measured  $NO_y$  (Luria et al., 1999; 2003; Trainer

et al., 1993; Imhoff et al., 1995; Ryerson et al., 1998). This quantity has been determined as the slope from an  $O_3$ – $NO_y$  linear regression. This approach gives an upper limit to the  $Y$  mainly due to the differential loss of  $NO_y$  with respect to  $O_3$  (Ryerson et al., 1998 and references therein). Fig. 3 represents the  $O_3$  concentrations as a function of  $NO_y$  for selected portions of the measured data. The  $SO_2$  measurements have been used to identify the unperturbed air masses mainly emitted from the power plant (Fig. 4).  $O_3$  and  $NO_y$  measurements corresponding only to portions of the plume that were not affected by sources other than those emitting  $SO_2$  have been included in this analysis. As can be inferred from Fig. 3, ozone shows a good correlation with  $NO_y$ . A negative correlation is observed for the noon flight reflecting the net consumption of ozone in the near

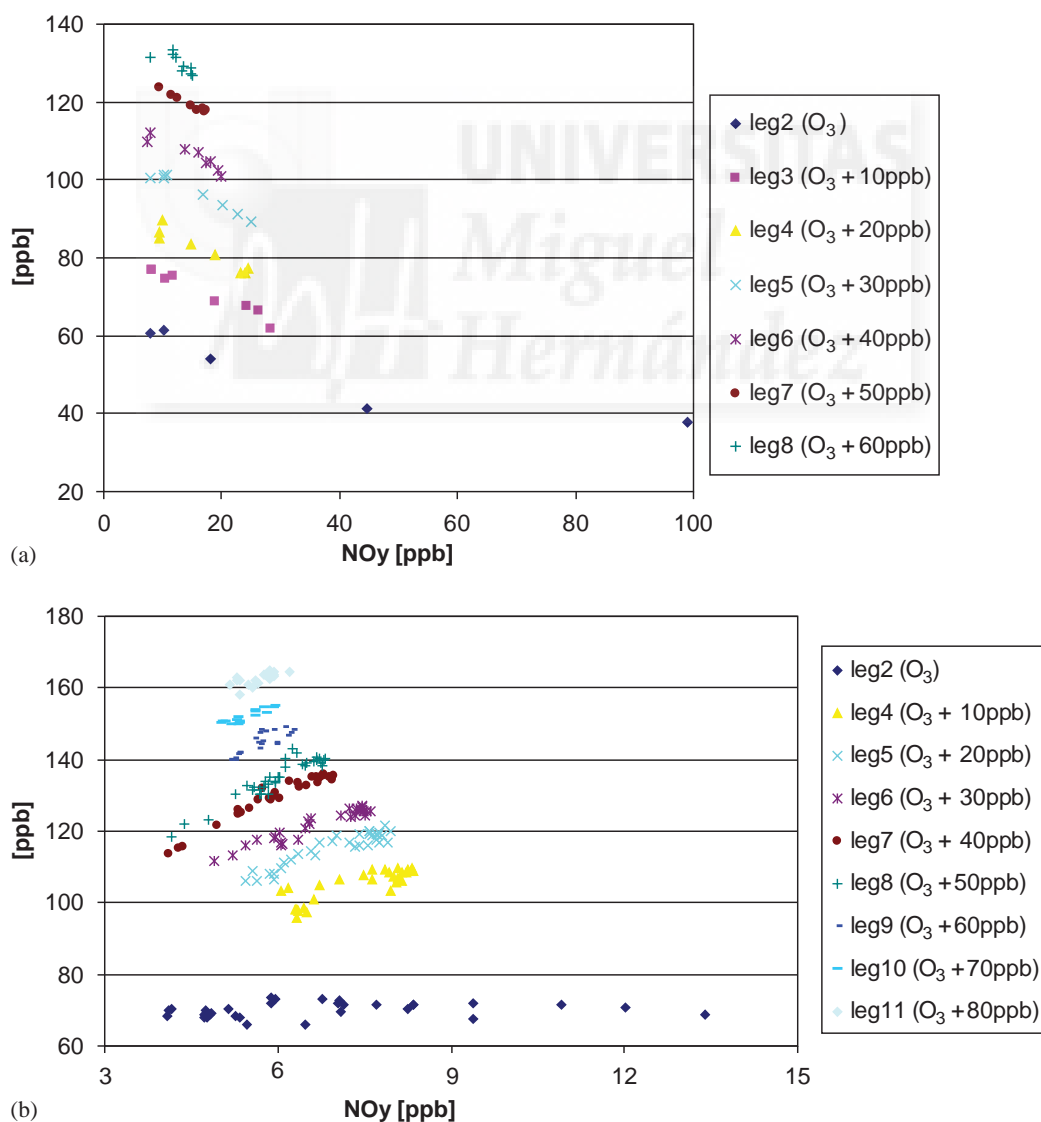


Fig. 3.  $O_3$  Vs.  $NO_y$  for each flight leg. Data from legs 3–11 are offset 10 ppb from the previous leg value along the vertical axis for clarity.

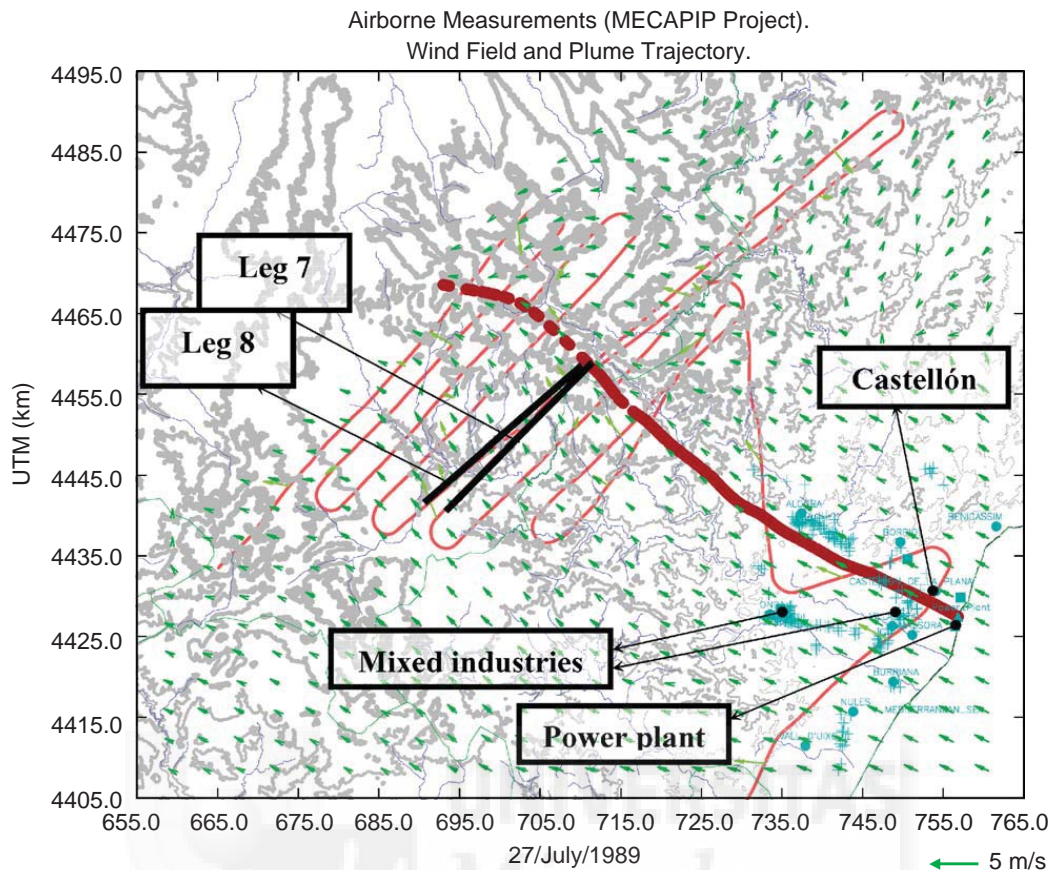


Fig. 4. Plume trajectory calculated based on airborne measured wind field (red squares). Also indicated are the positions of the left part of legs 7 and 8 along with the main  $\text{NO}_x$  and VOC sources in the area.

Table 3  
 $\text{O}_3$ – $\text{NO}_y$  slopes derived from the airborne data

Near field flight (noon)			Midfield flight (afternoon)		
Distance to shore line (km)	Leg #	$\text{O}_3$ – $\text{NO}_y$ slope	Distance to shore line (km)	Leg #	$\text{O}_3$ – $\text{NO}_y$ slope
5.4	2	$-0.26 \pm 0.07$	45.7	4	$5.5 \pm 0.7$
9.8	3	$-0.66 \pm 0.06$	48.7	5	$6.9 \pm 0.4$
13.0	4	$-0.73 \pm 0.09$	53.5	6	$6.8 \pm 0.4$
17.3	5	$-0.73 \pm 0.05$	57.4	7	$9.5 \pm 0.4$
17.5	6	$-0.7 \pm 0.1$	57.8	8	$10.6 \pm 0.7$
21.7	7	$-0.74 \pm 0.05$	64.2	9	$10 \pm 2$
22.8	8	$-0.8 \pm 0.3$	68.1	10	$7 \pm 1$
			72.0	11	$6 \pm 1$

field of the source area (Fig. 3a). On the other hand, values for the  $\text{O}_3$ – $\text{NO}_y$  slope range from 5–10 and  $\text{O}_3$  molecules per  $\text{NO}_y$  for the afternoon flight. These values are well within those found in the literature for areas downwind of urban-industrial areas such as the one under study (Luria et al., 1999, 2003; Peleg et al., 1997). The slope increases as a

function of distance from the sources reaching a peak downwind of the sources (Fig. 3b, Table 3). This feature has also been described elsewhere (Gillani et al., 1998; Imhoff et al., 1995).

In the vicinity of the coastal anthropogenic sources, ozone formation is dominated by slow inorganic reactions resulting in a low  $\text{O}_3$ – $\text{NO}_y$  slope.

Further inland, when dilution and entrainment of biogenic hydrocarbons takes place the  $O_3$  production increases. In this stage  $NO_x$  is acting as a catalyst for the degradation of volatile organic compounds while actively participating in ozone formation. The last stage is characterized by a constant  $O_3$ – $NO_y$  slope due to the exhaustion of nitrogen oxides and further dilution within the pollution plume. Nevertheless, the measurements show a decrease in the  $O_3$ – $NO_y$  slope during the last stage. This is mainly due to the mixing of a clean air mass (right side of legs 9–11 in Fig 2 d–f) with the polluted plume arriving from the Castellon complex. In addition, these far-downwind measurements have a much smaller range of  $O_3$  and  $NO_y$ , and consequently a greater uncertainty compared to measurements taken closer to the urban-industrial area.

On the other hand, following the approach described in Gillani et al. (1998), an attempt has been made to take into account the differential loss in  $NO_y$  with respect to  $O_3$  correcting the  $O_3$ – $NO_y$  slope to obtain a more accurate estimation of the  $Y$ . Gillani et al. (1998) used a correction factor (Namely,  $\exp -(k_n - k_o)t'$ ; where  $k_n$  and  $k_o$  represent the  $NO_y$  and  $O_3$  loss rates respectively and  $t'$  is the elapsed time from a reference initial condition) to better estimate  $Y$ . Therefore, using the estimated values for  $k_n - k_o$  from Gillani's work, ranging from 0.01 to  $0.1 \text{ h}^{-1}$ , has produced values of  $Y$  on the order of 4–8. However, this result has not altered the main features of the described variation of the observed  $O_3$ – $NO_y$  slope downwind of the Castellón urban-industrial complex.

### 3.3. Simulation of the episode

The fundamental photochemical processes that influence the formation of ozone downwind of the urban-industrial area of Castellon have been investigated using the RPM-IV for the conditions of the episode. All simulations begin at 12:00 UTC at the coast of the Mediterranean, coinciding with the passage of the noon flight, and extend for 4 h (ending at 16:00 UTC). The length of the runs has been chosen such that the model output overlaps with the afternoon aircraft sampling. Air parcels departing from the coast line travelling at an estimated average wind speed of  $4 \text{ ms}^{-1}$  will cover a distance of 58 km in 4 h, approximately. Consequently, only the left half of legs 7 and 8, located at about 57 km from the coast (Fig. 4), corresponding to the afternoon flight have been chosen for this

modeling exercise. The left half of these legs have been selected to assure that the sampled air mass only contains pollutants that have been originated from the Castellon urban-industrial complex. Also, these are the only transects that allow the model to be initialized with airborne measurements taken from the noon near-field flight at the coast line. In particular, the  $O_3$  concentration has initially been set to 65 ppb while the rest of species have been set to background values (i.e.  $NO_x = 1.5 \text{ ppb}$ ,  $CO = 300 \text{ ppb}$ ,  $VOC = 15 \text{ ppb}$ ). Boundary conditions for horizontal entrainment have been calculated using only one segment of the model (as a box model) with the same initial conditions but without any emission sources injected into the box.

Five horizontal segments with a starting width of 1 km each, coinciding with the horizontal resolution of the emissions, have been chosen to depict the left half of the travelling air parcel reaching the left half of legs 7 and 8 at 16:00 UTC. These segments horizontally expand as the parcel moves inland ingesting different pollutants emitted by a variety of sources such as a power plant, the city of Castellon, mixed industries, and biogenic emissions (Fig. 4). The modeled air parcels have been made to follow the trajectory calculated by assuming the airborne measured winds were steady state (Fig. 4).

On the other hand, the prevailing meteorological conditions during the hours of simulation produce a relatively confined atmosphere capped by an inversion layer, allowing the model to assume a vertically uniform concentration distribution within that layer. The depth of the mixed layer has been set to 800 m at the coast and increased linearly to 1000 m at the end of the simulation. Dry deposition rates for  $O_3$  and  $HNO_3$  have been set to 0.4 and  $3.0 \text{ cm s}^{-1}$ , respectively (Seinfeld, 1998, pp. 969; Gillani et al., 1998). Additionally, meteorological data such as temperature, pressure, and relative humidity needed as model inputs have been obtained from the instrumented aircraft.

A total of three separate model runs have been carried out as a way to represent the uncertainty in the emissions inventory. The first simulation (BASE) corresponds to the base case scenario with standard emissions rates. In the second (DBL)/third (HALF) run the anthropogenic VOC and  $NO_x$  emissions have been doubled/halved with respect to the BASE case. Fig. 5 compares the measured and modeled  $O_3$  and  $NO_y$  concentrations. The BASE case run depicts the best the range and magnitude of the airborne measurements. Table 4 shows the bias

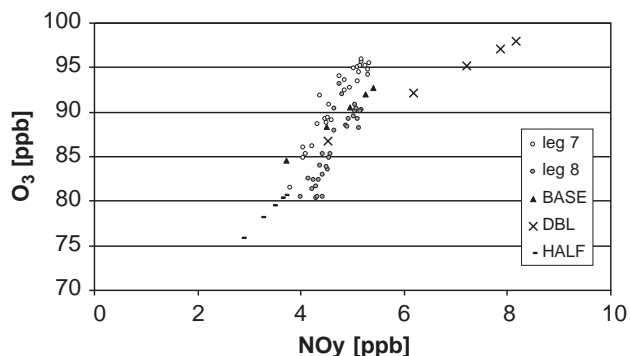


Fig. 5. Measured and modeled  $O_3$  vs  $NO_y$  corresponding to left half of flight legs 7 and 8.

Table 4

Model performance statistics for  $O_3$  and  $NO_y$

	HALF		BASE		DBL	
	$O_3$	$NO_y$	$O_3$	$NO_y$	$O_3$	$NO_y$
Minimum (ppb)	75.8	2.9	84.5	3.7	86.7	4.5
Maximum (ppb)	80.7	3.7	92.7	5.4	98.0	8.2
Bias (min) (ppb)	4.5	0.9	-4.2	0.1	-6.4	-0.7
Norm Bias (min) (%)	5.6	24.0	-5.2	1.7	-8.0	-19.4
Bias (max) (ppb)	15.2	1.6	3.2	-0.1	-2.1	-2.9
Norm Bias (max) (%)	15.9	30.6	3.4	-1.5	-2.2	-53.6

and the normalized bias for the minimum and maximum concentrations of  $O_3$  and  $NO_y$  within the pollution plume at 16:00 UTC. Measured ozone concentrations are predicted within 15% by all the runs. Moreover, the BASE case shows the best agreement for  $NO_y$  with a normalized bias of about 2%. Larger discrepancies are observed for  $NO_y$  for the HALF case with an under-prediction of about 30% and an over-prediction of approximately 50% for the maximum  $NO_y$  concentrations corresponding to the DBL scenario. On the other hand, the  $O_3$  vs.  $NO_y$  slope calculated by the three scenarios shows an under-prediction when compared with the measured slope for the left part of legs 7 and 8 of the flight. This could be due to several factors including uncertainties in the horizontal plume dispersion, dry deposition, boundary and initial conditions, and VOC reactivity. On the other hand, the model under-prediction could also be due to the inaccuracy of the  $NO_y$  measurements. Nitric acid ( $HNO_3$ ) absorption in the inlet tube could cause an underestimate in the airborne measured  $NO_y$ , and the consequent overestimation of the  $O_3$ - $NO_y$  slope.

### 3.4. $O_3$ - $NO_x$ -VOC sensitivity

In order to investigate the  $O_3$  sensitivity to changes in primary precursor emissions the three scenarios (BASE, HALF, and DBL) have been run with 50% reductions in emissions rates separately for  $NO_x$  and anthropogenic VOC. Fig. 6 shows the percentage normalized reduction in  $O_3$  relative to the initial scenario (BASE, HALF, or DBL) as a consequence of either a  $NO_x$  or a VOC emission reduction for all the anthropogenic sources simulated. The change in  $O_3$  has been plotted as a function of the concurrent indicator ratio,  $O_3/NO_y$ , from 13:00 to 16:00 UTC (Fig. 6). As can be inferred, there is a well-defined contrast between  $NO_x$  and VOC sensitive locations. Values higher than a certain threshold for the  $O_3/NO_y$  ratio can be related to  $NO_x$ -sensitive ozone formation while lower values are associated to VOC-sensitive conditions. The correspondence between the  $O_3$ - $NO_x$ -VOC sensitivity and the indicator ratio has been evaluated quantitatively by calculating the distribution of the populations for the  $O_3/NO_y$  ratios associated with VOC- and  $NO_x$ -sensitive locations, respectively. We define  $NO_x$ -sensitive locations as those where the normalized  $O_3$  calculated in the simulation with 50% reduction in  $NO_x$  is lower than the normalized ozone concentrations modeled with a 50% reduction in VOC by at least 2%. VOC locations are defined in an analogous way. Table 5 shows that the median values of the  $O_3/NO_y$  ratios linked to  $NO_x$ -sensitive locations are at least three times higher than those associated with VOC-sensitive locations. The 95th percentile of the

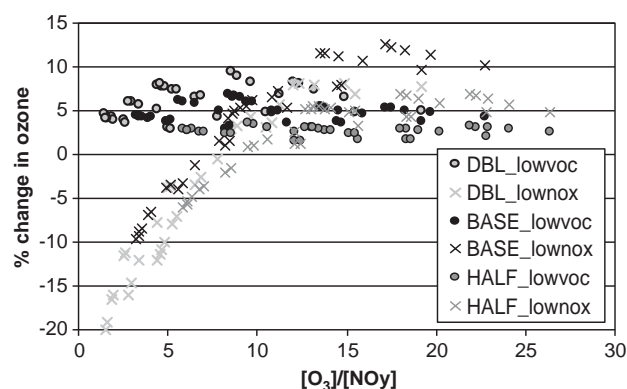


Fig. 6. Normalized percentage response of  $O_3$  concentrations to changes in  $NO_x$  and VOC versus  $O_3/NO_y$  ratios for 13:00–16:00 UTC, 27 July, 1989. The X's represent the percent change in  $O_3$  resulting from a 50% reduction in  $NO_x$  relative to the initial scenario (BASE, HALF or DBL), while dots represent the change arising from a 50% reduction in VOC sources.

Table 5  
Distribution of  $O_3/NO_y$  ratios for  $NO_x$ - and VOC- sensitive regimes

Percentile	VOC sensitive			$NO_x$ sensitive		
	5th	50th	95th	5th	50th	95th
$O_3/NO_y$ (this work)	1.6	5.1	9.2	12.9	17.5	23.2
NE corridor, USA (Sillman and He, 2002)	5.0	5.4	6.5	8.2	12.7	18.0
Lake Michigan, USA (Sillman and He, 2002)	3.5	5.2	6.6	7.2	11.7	16.0
Atlanta, USA (Sillman et al, 1997)	3.6	5.1	7.2	8.1	14.3	27.0
San Joaquin, USA (Sillman and He, 2002)	3.0	7.3	11.6	15.0	26.0	56.0
Milan, Italy (Martilli et al., 2002)	3.6	4.3	5.6	5.7	8.2	11.1

collection of indicator values corresponding to VOC-sensitive stations along with the 5th percentile of indicator values associated with  $NO_x$ -sensitive locations identify the threshold interval of the transition from VOC- to  $NO_x$ -sensitivity.

The calculated value of the  $O_3/NO_y$  ratio for the transition from  $NO_x$ - to VOC-sensitivity is somewhat higher than those calculated in previous studies (Table 5), with the exception of San Joaquin, USA. Sillman and He (2002) noticed that the  $NO_x$ -VOC transition depends on the  $O_3$  levels for indicators such as the  $O_3/NO_y$  ratio. Furthermore, higher transition values have been associated with lower ozone levels due to the uncertainty in regarding  $O_3/NO_y$  as a surrogate to the ratio of the source of odd hydrogen to the source of odd nitrogen when calculating the threshold ratios (see Sillman and He (2002) for a detailed explanation). For moderately polluted environments (100–200 ppb  $O_3$ ) the separation from  $NO_x$ - to VOC-sensitive locations ranges 6–8 for the  $O_3/NO_y$  ratio, while for  $O_3$  less than 80 ppb the change in indicator transition value is higher ( $O_3/NO_y = 11–15$ ) (Sillman and He, 2002). Considering that the  $O_3$  levels measured and simulated in this study are between 80 and 100 ppb then the transition values obtained ( $O_3/NO_y = 9–13$ ) appear to be consistent with Sillman and He's findings.

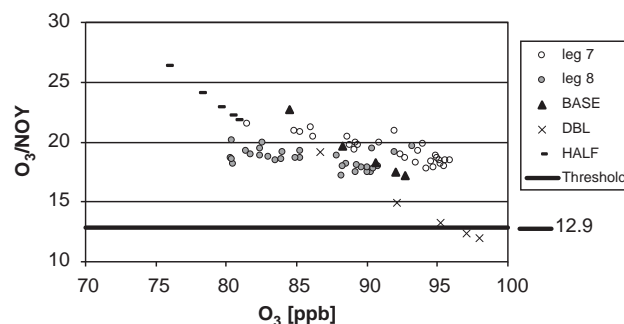


Fig. 7. Measured and modeled  $O_3/NO_y$  ratios as a function of  $O_3$  mixing ratios at 16:00 UTC. Also shown is the calculated threshold value for the transition between  $NO_x$ - and VOC-sensitive regimes.

Although the three model scenarios simulate well the ozone concentrations only one of them (BASE) captures the main features of the measured  $NO_y$  levels and therefore the  $O_3/NO_y$  ratios. Model predictions for the BASE scenario show  $O_3/NO_y$  ratios higher than the calculated  $NO_x$ -VOC sensitivity transition threshold (Fig. 7). This calculation shows that  $O_3$  tends to respond more effectively to a reduction in  $NO_x$  emissions than to a decrease in VOC source strengths ( $NO_x$ -sensitive conditions) at the time the afternoon flight took place (16:00 UTC). The HALF case also shows features compatible with a  $NO_x$ -sensitive regime but the quantitative response is different from that of the BASE scenario (Fig. 6). On the other hand, the DBL case shows some characteristics that could be associated to a mixed sensitivity scenario where the predicted  $O_3/NO_y$  ratios within the plume have values above and below the calculated threshold value for the  $NO_x$ -VOC transition at 16:00 UTC and  $O_3$  concentrations would respond to both  $NO_x$  and VOC changes in a similar manner (Fig. 7). Therefore, as can be seen from these three simulated cases, a good performance in simulating  $O_3$  levels only does not imply a correct determination of the  $O_3$ - $NO_x$ -VOC sensitivity. Fig. 7 illustrates these findings showing the measured and simulated  $O_3/NO_y$  ratios along with the transition line between  $NO_x$ - and VOC-sensitive chemistry based on the values identified in Table 5.

Nevertheless, the removal rate of  $NO_y$ , mainly through  $HNO_3$  dry deposition, could represent a critical uncertainty for the determination of the  $O_3$ - $NO_x$ -VOC sensitivity since it could affect the  $O_3/NO_y$  ratio within the polluted plume. Consequently, a sensitivity run doubling the  $HNO_3$  dry



deposition rate relative to the BASE case ( $6 \text{ cm s}^{-1}$ ) has been performed to address this issue. The results (not shown) present a slight increase in the  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  ratio threshold for the transition between the  $\text{NO}_x$ - and VOC- sensitivity and a degradation in the statistical performance of the model. However, the  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  ratios calculated with higher  $\text{HNO}_3$  deposition velocity still lie above the estimated threshold, indicating that the air mass continues to show features of a  $\text{NO}_x$ -sensitive regime.

The BASE case constitutes the scenario that best depicts the observed behavior of the measured pollutants. This simulation shows that the air masses passing over the source area at the coast ingest freshly emitted ozone precursors, such as  $\text{NO}_x$ , which instantaneously depletes  $\text{O}_3$  (12:00 UTC). Under these conditions, the simulated ozone increases when  $\text{NO}_x$  is decreased but it is not sensitive to changes in VOC emissions, reflecting the effect of  $\text{NO}_x$ - $\text{O}_3$  titration. (Fig. 8). Shortly after the pollution plume leaves behind the direct influence of primary sources and moves further inland, the  $\text{O}_3$  formation seems to be limited by the supply of VOC. At this stage the model shows a decrease in  $\text{O}_3$  as the VOC sources are lowered and an increase in ozone when  $\text{NO}_x$  emissions are decreased as depicted in Fig. 8 for 13:00 UTC (VOC-sensitive regime). Furthermore, Fig. 8 also shows that at 14:00 UTC the transition between the VOC- to  $\text{NO}_x$ -sensitivity takes place. From 15:00 UTC to the end of the calculation the model shows that  $\text{O}_3$  formation is mainly  $\text{NO}_x$  sensitive for this case.

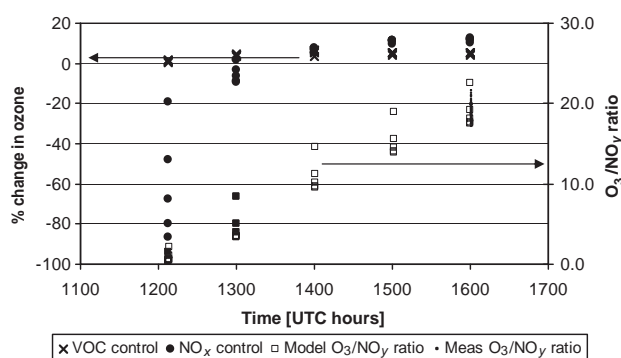


Fig. 8. Time evolution of the normalized percentage response of  $\text{O}_3$  concentrations to changes in  $\text{NO}_x$  and VOC corresponding to the BASE case calculation. The X's represent the percent change in  $\text{O}_3$  resulting from a 50% reduction in  $\text{NO}_x$ , while dots represent the change arising from a 50% reduction in VOC sources relative to the BASE case scenario for each hour of the run (left axis). The squares represent the modeled  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  at each hour and the small dots show the measured  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  ratio for legs 7 and 8 at 16:00 UTC (right axis).

#### 4. Conclusions

Airborne measurements of key photochemical species carried out around the area of Castellón, on the East coast of Spain, have been reanalyzed to study the photochemical processes that give rise to the formation of ozone and to assess the response of the ozone levels to changes in  $\text{NO}_x$  and VOC sources. Toward that end, an upper limit to the ozone yield has been derived from  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_y$  data through the  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_y$  slope. The noon near field flight depicts a strong titration effect arising from  $\text{NO}$  emission sources that instantaneously inhibit the formation of ozone, as reflected in the negative estimated  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_y$  slopes. On the other hand, the afternoon midfield sampling shows an increase in the  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_y$  slope with distance from the emissions reaching a maximum at about 60 km downwind of the sources. The high  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_y$  slopes derived for the afternoon hours evidence the influence of hydrocarbons, of urban and biogenic origin, over this region.

Ozone and  $\text{NO}_y$  measurements have been simulated and compared with RPM-IV modeled concentrations. Generally, good agreement has been observed between simulated and observed  $\text{O}_3$  concentrations for the three simulation scenarios chosen to represent the uncertainty in the emissions. However, the range and magnitude of the  $\text{NO}_y$  levels have been only captured by the BASE scenario. Furthermore, modeled  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  ratios have been used to derive photochemical indicator transition values that identify a  $\text{NO}_x$ - or a VOC-sensitive ozone chemical regime. Although all the modeled cases seem to correctly capture the  $\text{O}_3$  concentrations, it has been shown that the three simulated scenarios represent different photochemical regimes and hence they depict dissimilar ozone responses to changes in  $\text{NO}_x$  and VOC sources. For instance, the HALF and BASE cases predict the  $\text{O}_3$  levels to be  $\text{NO}_x$ -sensitive while the DBL scenario estimates that  $\text{O}_3$  responds to changes in both  $\text{NO}_x$  and VOC. Indeed, due to its closer depiction of the observed  $\text{O}_3$  along with the  $\text{NO}_y$  levels, only the BASE scenario seems to predict more realistically the sensitivity of  $\text{O}_3$  to a reduction in its precursors. Hence, the comparison of simulated and measured  $\text{O}_3$  is a necessary but not a sufficient condition to determine the  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$ -VOC sensitivity. For the particular case under study, the value for the measured and modeled  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  ratio indicates that the ozone formed downwind of the Castellon area (at about 60 km from the coast) seems to be  $\text{NO}_x$ -sensitive. On the other hand, it is also worth noticing

that the modeling calculations have also shown that air masses just leaving the direct influence of the source area (about 10 km downwind of the coast) could be associated with VOC-sensitive O<sub>3</sub> formation. This finding would pose some difficulties when deciding on whether NO<sub>x</sub> or VOC reductions would lower more efficiently the O<sub>3</sub> concentrations. Nevertheless, these results are only applicable for this particular area and time and more measurements are needed in order to assess the frequency of these findings.

Two sources of uncertainty are worth mentioning when using NO<sub>y</sub> concentrations to calculate O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> ratios to assess the O<sub>3</sub>–NO<sub>x</sub>–VOC sensitivity. First, uncertainties in the HNO<sub>3</sub> dry deposition rate could influence the distribution of O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> ratios and therefore modify the NO<sub>x</sub>- or VOC- sensitivity assessment. Nevertheless, the sensitivity run performed to address this uncertainty shows that for this case the air mass seems to continue to be NO<sub>x</sub>-sensitive even when doubling the HNO<sub>3</sub> dry deposition rate. Second, the determination of O<sub>3</sub> sensitivity to changes in NO<sub>x</sub> and VOC sources is critically dependent on the accuracy of the measured NO<sub>y</sub> (Sillman et al, 1997). Considering that HNO<sub>3</sub> can be readily absorbed on the inlet when performing the air sample, the loss of NO<sub>y</sub> could cause an overestimation in the O<sub>3</sub>–NO<sub>y</sub> slope as well as in the O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> ratio.

The repetitive atmospheric circulation patterns present in this area facilitate the determination of the transport paths the pollutants emitted at the coast follow and their further downwind detection. Therefore, this particular location offers a unique possibility for future studies on the influence that local conditions have on the way oxidant production occurs. Further field measurements of photochemical species other than NO<sub>y</sub> are also desirable in order to corroborate and expand the use of indicator-based techniques in this geographical area.

### Acknowledgements

The CEAM is supported by the Generalitat Valenciana and BANCAIXA.

### References

Gangoiti, G., Millan, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., 2001. Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of

- Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment* 35, 6267–6276.
- Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P., Dodge, M.C., 1989. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *Journal of Geophysical Research* 94 (D10), 12,925–12,956.
- Gillani, N.V., Meagher, J.F., Valente, R.J., Imhoff, R.E., Tanner, R.L., Luria, M., 1998. Relative production of ozone and nitrates in urban and rural power plant plumes 1. Composite results based on data from 10 field measurement days. *Journal of Geophysical Research* 103 (D17), 22,593–22,615.
- Guenther, A.B., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P.C., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P.R., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100 (D5), 8873–8892.
- Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., Fall, R., 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research* 98 (D7), 12,609–12,617.
- Imhoff, R.E., Valente, R.J., Meagher, J.F., Luria, M., 1995. The production of O<sub>3</sub> in an urban plume: airborne sampling of the Atlanta urban plume. *Atmospheric Environment* 29 (17), 2349–2358.
- Luria, M., Imhoff, R.E., Valente, R.J., Tanner, R.L., 2003. Ozone yields and production efficiencies in a large power plant plume. *Atmospheric Environment* 37, 3593–3603.
- Luria, M., Valente, R.J., Tanner, R.L., Gillani, N.V., Imhoff, R.E., Mueller, S.F., Olszyna, K.J., Meagher, J.F., 1999. The evolution of photochemical smog in a power plant plume. *Atmospheric Environment* 33, 3023–3036.
- Martilli, A., Neftel, A., Favaro, G., Kirchner, F., Sillman, S., Clappier, A., 2002. Simulation of the ozone formation in the northern part of the Po Valley. *Journal of Geophysical Research* 107 (D22), 8195.
- Martín, F., Palacios, M., Cabal, H., Gómez, M., Domínguez, J., Sánchez, I., Salazar M.J., Salvador, R., 1998. Anthropogenic emission inventory around the city of Burriana (Valencia). Report CIEMAT no 11320-96-11-F1PE-ISP.
- Millán, M.M., Artiñano, B., Alonso, L., Castro, M., Fernandez-Patier, R., Goberna, J., 1992. Mesometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula, Report Air Pollution Research Report 44, Commission of the European Communities, contract EV4V-0097-E.
- Millán, M.M., Mantilla, E., Salvador, R., Carratala, A., Sanz, M.J., Alonso, L., Gangoiti, G., Navazo, M., 2000. Ozone cycles in the Western Mediterranean basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of Applied Meteorology* 39, 487–508.
- Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E., 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean Basin in summer: results from European Research Projects. *Journal of Geophysical Research* 102 (D7), 8811–8823.
- Morris, R.E., Chang, E.C., Wang, Z.S., Shepard, S.B., Ligocki M.P., 1992. User's Guide Reactive Plume Model IV (RPM-IV). SYSAPP-92/123. Contract 68-D90066. Systems Applications International.
- Peleg, M., Luria, M., Sharf, G., Vanger, A., Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., Varinou, M., 1997. Observational evidence of an ozone episode over the greater Athens area. *Atmospheric Environment* 31 (23), 3969–3983.

- Ryerson, T.B., Buhr, M.P., Frost, G.J., Goldan, P.D., Holloway, J.S., Hübler, G., Jobson, B.T., Kuster, W.C., McKeen, S.A., Parrish, D.D., Roberts, J.M., Sueper, D.T., Trainer, M., Williams, J., Fehensefeld, F.C., 1998. Emissions lifetimes and ozone formation in power plant plumes. *Journal of Geophysical Research* 103 (D17), 22,569–22,583.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate change*. Wiley, New York.
- Sillman, S., 1995. The use of  $\text{NO}_y$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{HNO}_3$  as indicators for ozone- $\text{NO}_x$ -hydrocarbon sensitivity in urban locations. *Journal of Geophysical Research* 100, 14,175–14,188.
- Sillman, S., He, D., Cardelino, C., Imhoff, R.E., 1997. The use of photochemical indicators to evaluate ozone- $\text{NO}_x$ -Hydrocarbon sensitivity: Case studies from Atlanta, New York, and Los Angeles. *Journal of the Air and Waste Management Association* 47, 1030–1040.
- Sillman, S., He, D., 2002. Some theoretical results concerning  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$ -VOC chemistry and  $\text{NO}_x$ -VOC indicators. *Journal of Geophysical Research* 107 (D22), 4659.
- Sillman, S., Logan, J.A., Wofsy, S.C., 1990. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes. *Journal of Geophysical Research* 95, 1837–1851.
- Trainer, M., Parrish, D.D., Buhr, M.P., Norton, R.B., Fehensefeld, F.C., Anlauf, K.G., Bottenheim, J.W., Tang, Y.Z., Weibe, H.A., Roberts, J.M., Tanner, R.L., Newman, L., Bowersox, V.C., Meagher, J.F., Olszina, K.J., Rodgers, M.O., Wang, T., Berresheim, H., Demerjian, K.L., Roychowdhury, U.K., 1993. Correlation of ozone with  $\text{NO}_y$  in photochemically aged air. *Journal of Geophysical Research* 98 (D2), 2917–2925.



## Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain)

Nuria Castell · Enrique Mantilla · Millan M. Millan

Received: 5 February 2006 / Accepted: 26 December 2006 / Published online: 16 May 2007  
© Springer Science + Business Media B.V. 2007

**Abstract** Ozone dynamics in our study area (Castellon, Spain) is both strongly bound to the mesoscale circulations that develop under the effect of high insolation (especially in summer) and conditioned by the morphological characteristics of the Western Mediterranean Basin. In this work we present a preliminary analysis of ozone time series on five locations in Castellon for the period 1997–2003. We study their temporal and spatial variations at different scales: daily, weekly, seasonally and interannually. Because both the O<sub>3</sub> concentration and its temporal variation depend on the topographic location of the observing station, they can show large differences within tens of kilometer. We also contrast the variation in the ozone concentration with the variations found for meteorological variables such as radiation, temperature, relative humidity and recirculation of the air mass. The link between elevated ozone concentrations and high values of the recirculation factor ( $r = 0.7 - 0.9$ ) shown the importance

of recirculating flows on the local air pollution episodes.

**Keywords** Ozone time series · Mesoscale circulations · Meteorological variables · Recirculation factor

### Introduction

Pollution by ozone is the result of a complex process that involves chemical reactions between nitrogen oxides, volatile organic compounds and oxygen in the presence of solar light. The highest surface ozone concentrations occur mainly in the seasons of the year with greatest insolation and are usually associated with poor-ventilation situations. The meteorological conditions favouring these situations reduce the dispersion of the polluting agents and thus increase the probability that they will react.

Pollution on a local or regional scale is determined by a great number of factors that can be combined into three large groups: orographic, meteorological and precursor sources. The Mediterranean area is located in subtropical latitudes. In the case of Castellon, a strong altitudinal gradient is registered, from 0 to 1,500 m in 100 km. Also characteristic of the zone is the complexity of its topography, abounding in river channels that provide penetration paths for the coastal

---

N. Castell · E. Mantilla · M. M. Millan  
Centro de Estudios Ambientales del Mediterraneo,  
Paterna, Valencia, Spain

N. Castell (✉)  
Fundacion CEAM, Parque Tecnológico Paterna,  
C. Charles R. Darwin, 14, E-46980,  
Paterna, Valencia, Spain  
e-mail: nuria@ceam.es

flows and the sea-mountain breeze systems. The different land-use types range from semi-arid to Mediterranean forest zones. Their influence on ozone dynamics is reflected in biogenic emissions, elimination by dry deposition and forcing of the meteorological processes. With respect to source distribution, in the case of Castellon the most extensive population centres and industrial zones are located primarily in the coastal zone.

To characterize the dynamics of pollutants in the Mediterranean basin and to compose a mosaic of the atmospheric circulations involved, the European Commission (EC) supported the following projects: (1) meso-meteorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula (MECAPIP), 1988–1991, intended to document the atmospheric circulations over the Iberian Peninsula (Millan et al. 1992); (2) regional cycles of air pollution in the west central Mediterranean area (RECAPMA), 1990–1991, which extended the characterization from the Atlantic coast of Portugal to Italy (Millan et al. 1997); and (3) south European cycles of air pollution (SECAP), 1992–1995, for the whole of the basin (Millan et al. 1997; Kallos et al. 1998).

These projects have shown that stacked layer systems form along the Spanish Mediterranean coasts, 2–3 km deep and more than 300 km wide, with the most recent layers at the top and the older ones near the sea. These act as a reservoir for aged pollutants to reenter land the next day, and tracer experiments have shown that turnover times are from 2 to 3 days. During the night, part of this system drifts along the coast. Under strong insolation these circulations become large natural photochemical reactors, where most of the  $\text{NO}_x$  emissions and other precursors are transformed into oxidants, acidic compounds, aerosols, and  $\text{O}_3$  (exceeding some EC directives for several months) (Millan 2003; Gangoiti et al. 2001; Millan et al. 1998).

The links between atmospheric circulations from the local, through the regional, to the sub-continental scales have been documented in these European projects. The available information includes the circulation structure, its diurnal evolution and, in minor degree, its seasonal and annual variation.

In this work we present a preliminary analysis of ozone time series for five locations in Castellon. These are located at various altitudes and distances from the coast, and illustrate the observed variability within a 100 km square. The years of the study go from 1997 to 2003. The temporal and spatial variations at different scales: daily, weekly, seasonally and interannually, are examined.

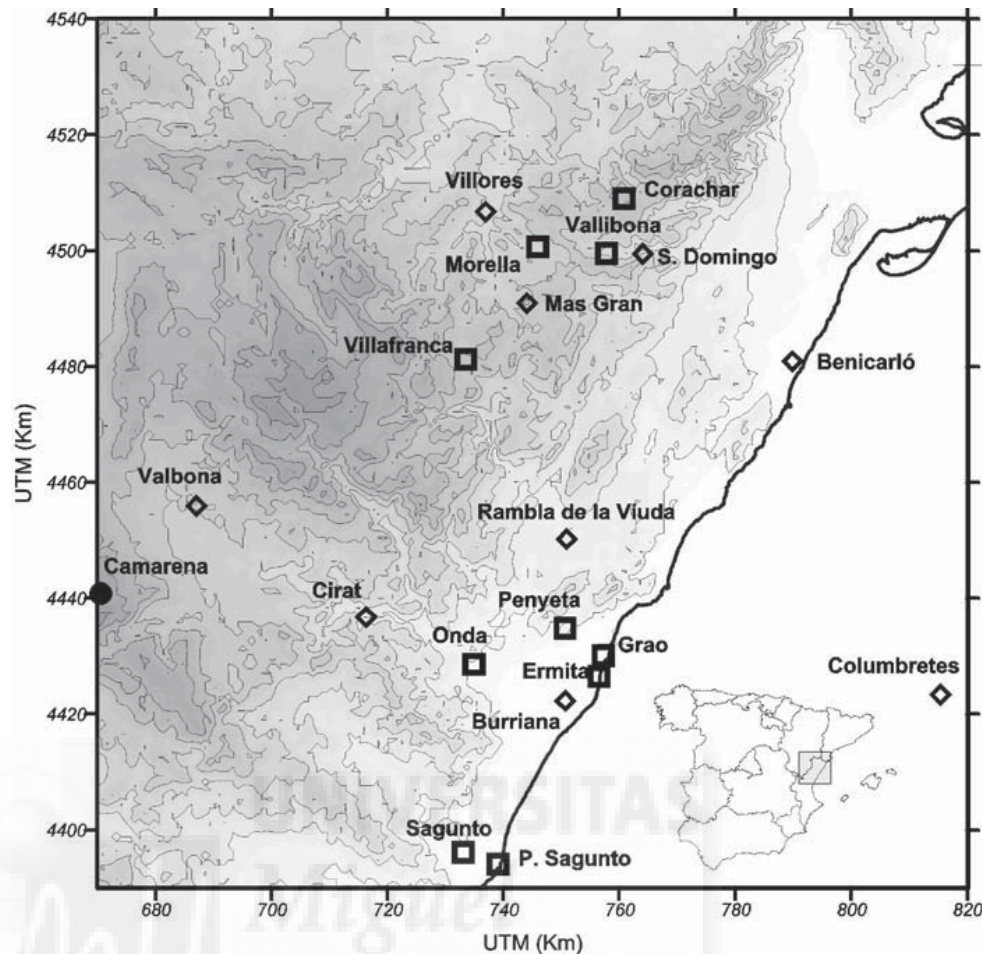
## Methodology

Our analysis is based on measurements from the Generalitat Valenciana air pollution monitoring network. Concretely, we have used the data from five monitoring stations: Morella, Vilafranca, Onda, Penyeta, Ermita and Grau. These stations are characteristic of five different location-types in terms of their relative position within the river basin: mountain inland, upper-valley floor, valley floor, height at coast, and coastline, respectively (Millan et al. 1997). Figure 1 shows the location of the monitoring stations. Table 1 list the sites, their coordinates, and the altitudes. Both meteorological and ozone measurements are made continuously at all sites.

The principal sources of anthropogenic ozone precursors are located in the coastal zone. The largest city is Castellon de la Plana (2 km from Grau), with a population of 147,000 inhabitants, Onda has 20,000 residents. The population density in inland areas is considerably low: Morella and Vilafranca have 2,700 and 2,500 inhabitants, respectively. The highway is located along the coast, and in summer it has an approximate average daily traffic of 20,000 vehicles per day. Around Onda area are located the industries dedicated to the ceramic sector, and close to Grau are placed several chemical industries, one refinery, and a power plant. The main air pollutants emitted are VOCs,  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , and particulate matters.

The three stations near the city of Castellon de la Plana (Ermita, Grau and Penyeta) are intended to provide links between ozone concentrations measured near the coast and those inland. Penyeta is located on the side of a steep mountain at some 250 m above the coastal plain. Because

**Fig. 1** Location of the monitoring stations. Stations of Morella (mountain inland); Vilafranca (upper-valley floor); Onda (valley floor); Penyeta (height at coast); Ermita and Grau (coastline)



the ground-based nocturnal inversion over this coastal plain in summer was known to be on the order of 100–150 m or less (Millan et al. 1992), it would remain above the stable surface layer during the night.

All calculations are based on hourly averages for the summers (months of June, July and

August) of 1997 to 2003. During this season of the year, enhanced insolation favours photochemical ozone formation; thus, in these months there is a great probability of high ozone concentrations that systematically surpass the thresholds of protection to vegetation and health defined in European Directives.

**Table 1** Monitoring sites used in this study

Station	X coordinate (UTM) (km)	Y coordinate (UTM) (km)	Altitude (MSL) (m)	Distance to sea (km)
Ermita	756.4	4,426.5	21.0	1.0
Grau	755.9	4,426.5	2.0	0.0
Penyeta	750.5	4,434.8	250.0	7.0
Onda	734.8	4,428.6	167.0	20.0
Vilafranca	733.9	4,477.9	1,125.0	48.0
Morella	745.7	4,503.2	1,150.0	50.0

Coordinates are on the Universal Transverse Mercator (UTM) grid, Zone 30. MSL indicates above mean sea level.

## Results and discussion

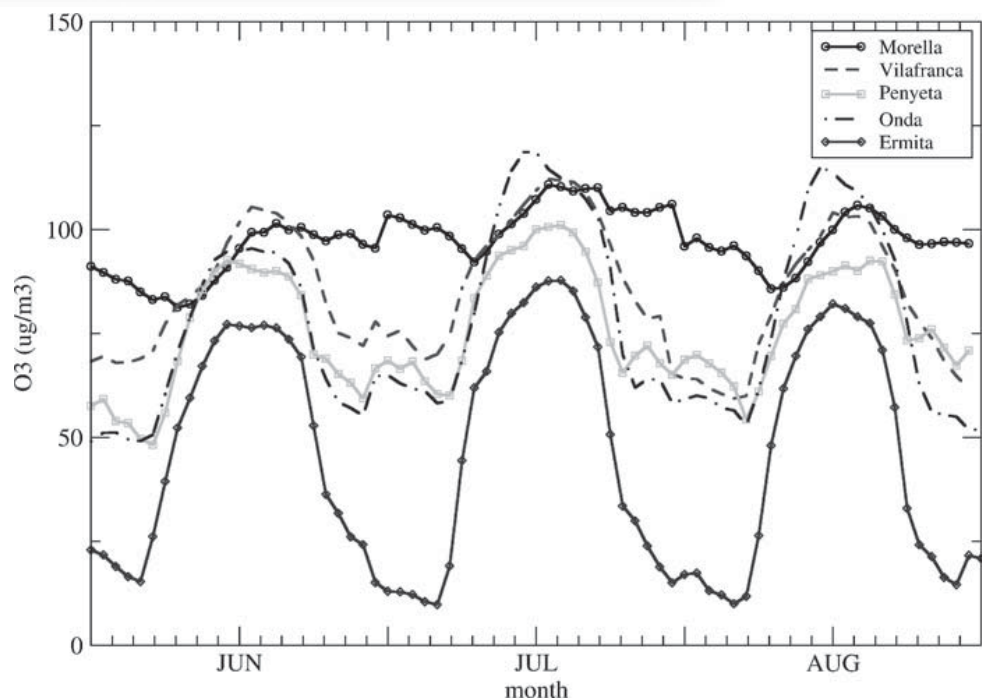
### Diurnal ozone trends

Figure 2 shows the variation in ozone cycles with orography. This variation is directly linked to the daily ozone-maximum distribution (Fig. 3). The most notable features are the changes in shape from the sites at the coast to those at the mountain tops. At the mountain station (Morella) the concentrations do not drop below  $80\text{--}90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The nocturnal maximum is probably due to the fact that the station remains in contact with residual-reservoir layers. These layers may have been formed by orographic and/or deep convective injection (Millan et al. 1997). The high mountain stations may also show a minimum in the morning, at about the same time that a strong rise in ozone is observed at the stations located on the valley floor below. Both of the above are indicative of the development of convective mixing processes along the sun-heated valley walls. These processes include two complementary mechanisms: the mixing of ozone-depleted air from the valley bottom with the layers aloft, and the fumigation to the valley floor of ozone-enriched air from reservoir layers trapped within the valley during the night. The Vilafranca station shows two maxima: the first

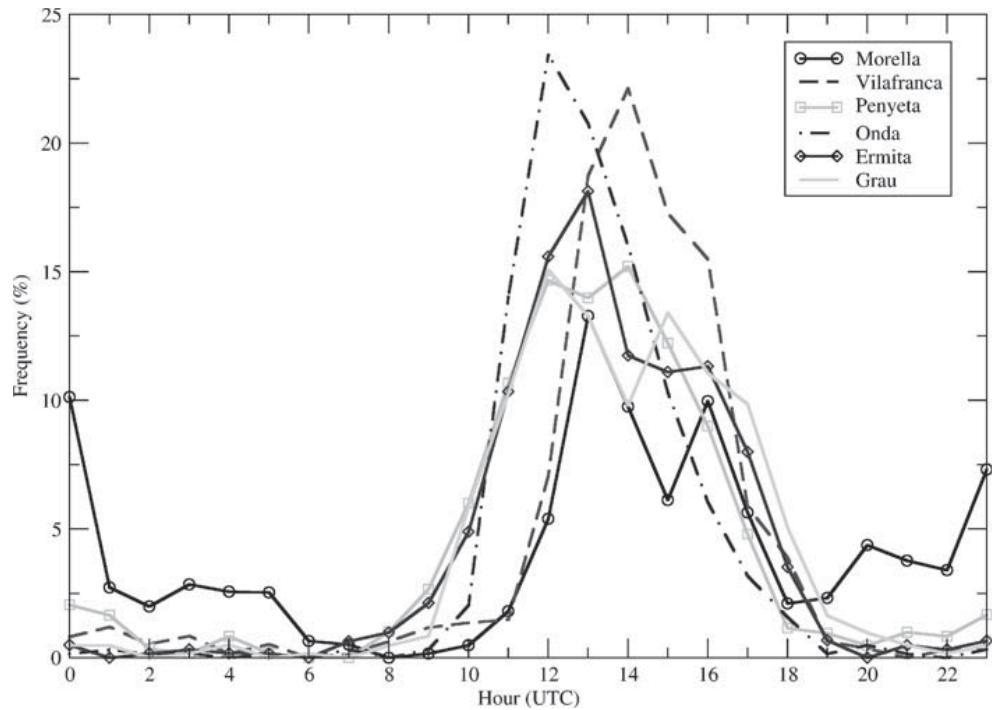
due to ozone fumigation from the reserve layers and the second due to the arrival of the breeze with fresh ozone. Vilafranca, unlike Morella, is located in the nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ )-limited region. During the day it is within the path of the pollutants coming from the coast. At the Onda station a marked cycle is observed, with a diurnal maximum due to local production. At the Penyeta station, located on a high coastal site, a minimum is observed to coincide with the maximum convective activity registered during the arrival of the breeze, and then a sharp maximum during the breeze period. At the coastal stations (Ermita and Grau) a large-amplitude wave is observed, showing maxima in the central part of the day and a nocturnal minimum of nearly zero due to chemical depletion (these stations are close to important anthropogenic  $\text{NO}_x$  sources).

Figures 4 and 5 shows the maximum ozone frequency during the week. Figure 4 includes all months from January to December for the years 1997 to 2003, whereas Fig. 5 includes only the summer months (June, July and August). These graphs emphasize the different frequency allocation of the maxima for both periods. When we consider the whole year, we observe an increasing tendency as the week progresses, with the weekly maximum occurring on Friday or Saturday. On

**Fig. 2** Ensemble averages of the ozone diurnal cycles for June, July and August, 1997, at five stations located at various altitudes and distances from the Spanish Mediterranean coast



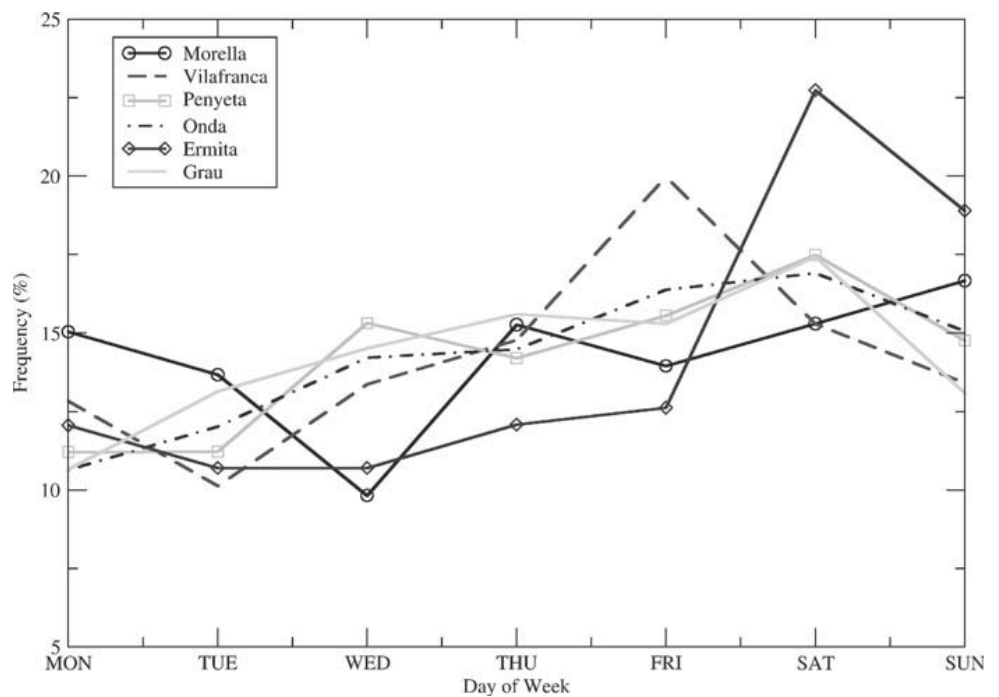
**Fig. 3** Daily peak ozone distribution during the summers (June, July and August) of 1997 to 2003



Sunday, we observe a decrease in the frequency, as a result of reductions in primary emissions. The high mountain station (Morella) is the only station showing an increase in maximum ozone frequency on Sunday. When we consider only the summer period (Fig. 5), we also observe the Sunday reduc-

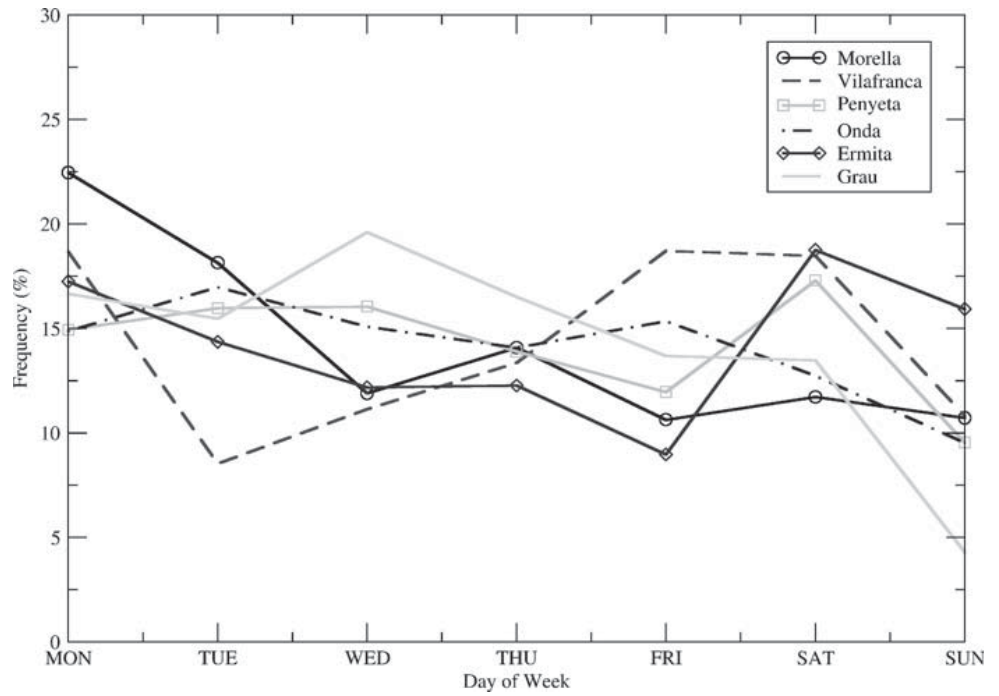
tion in maximum ozone frequency, again with the exception of the Morella station. However, the tendency towards increased ozone peaks as the week progresses is lost in the summer period. Mondays show the maximum frequency, whereas the remaining days show similar frequency values.

**Fig. 4** Weekly distribution of peak ozone concentrations from January to December of 1997–2003





**Fig. 5** Weekly distribution of peak ozone concentrations during the summers (June, July and August) of 1997–2003

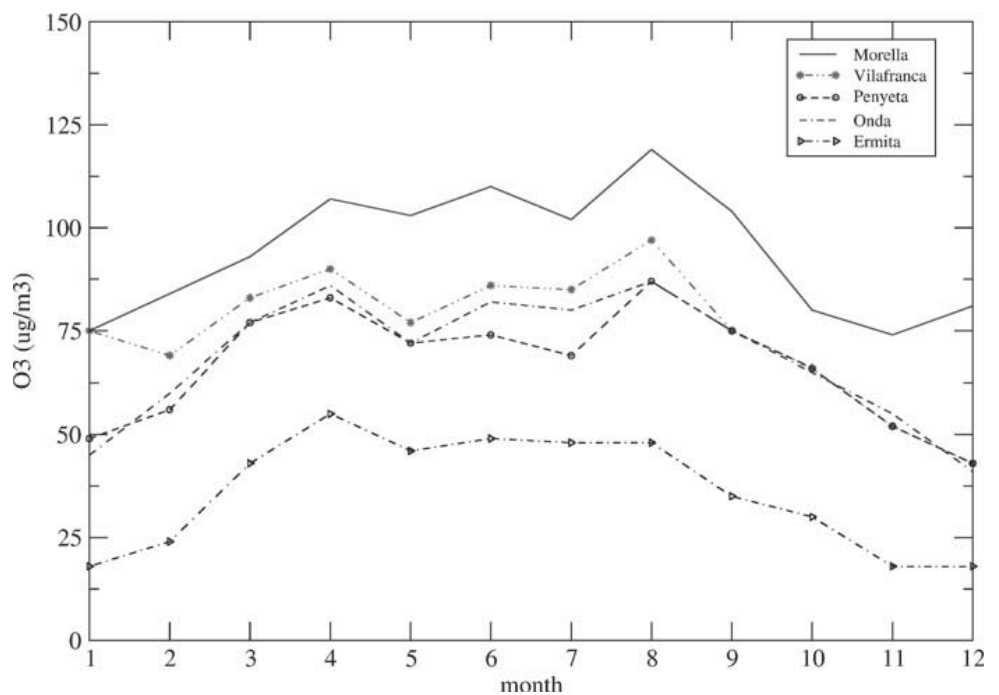


In the seasonal variation average the appearance of a spring maximum is observed at the coastal stations (Fig. 6). At the stations located inland the spring maximum is secondary, with the main maximum being registered during the central months (summer) of the year. The spring maximum may be explained by the smaller

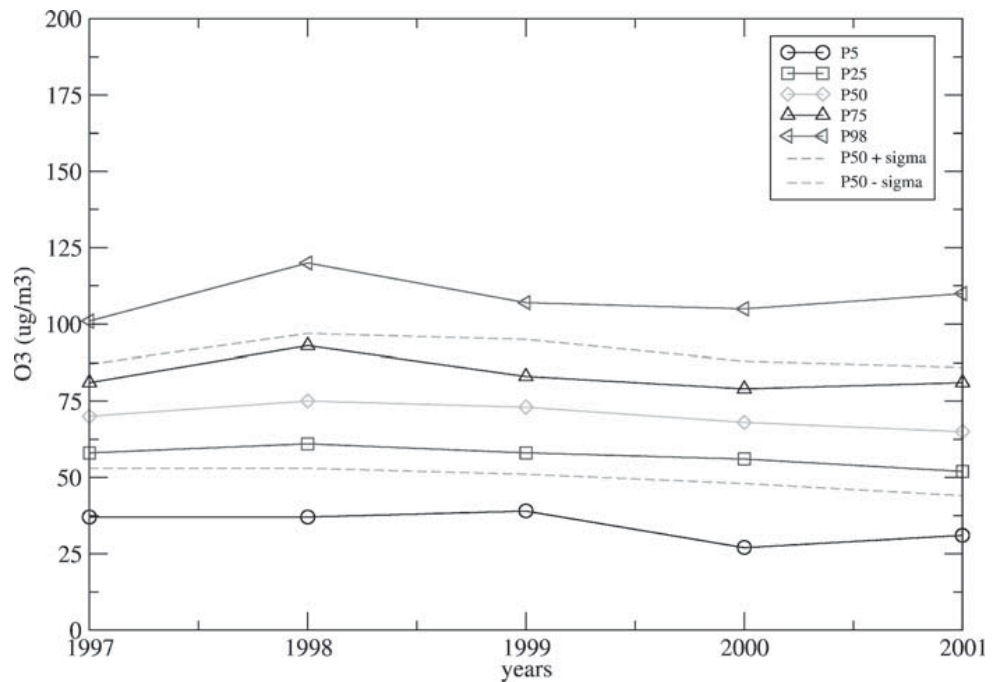
spatial development of the breeze cell during these months, i.e., levels stay confined relatively close to the production areas (Castell and Mantilla 2005).

In the interannual variation, showed in Fig. 7, the 5 and 98 quantiles and percentiles show no clear tendency; nevertheless, in some years an

**Fig. 6** Seasonal variation average of ozone concentrations from January to December of 1997–2001



**Fig. 7** Interannual variation of ozone concentrations in Penyeta from 1997–2001



increase can be observed in percentile 50 of up to 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . These specific increases can be explained by the meteorological conditions characteristic of each year (years more/less warm, more/less dry, etc.) (Castell and Mantilla 2005).

Effects of meteorological conditions on ozone concentrations

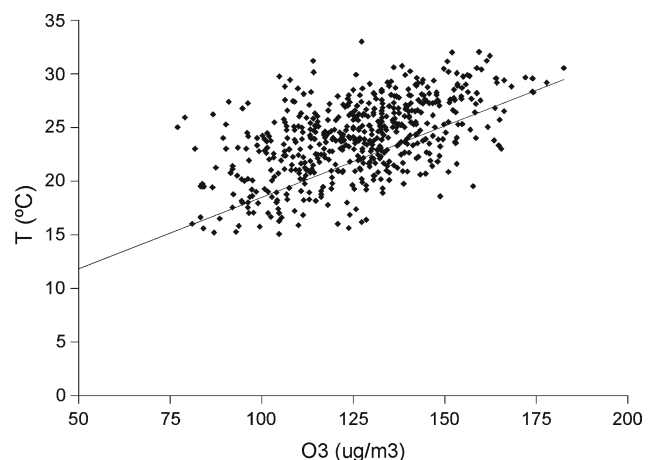
Meteorological conditions play an important role in the formation and destruction of ozone. Millan et al. (2000) provides an interpretation of the diurnal cycles of the averaged wind parameters, that is, direction and speed, and its relation with the  $\text{O}_3$  evolution at Castellon for July. They conclude that mesometeorological processes are the dominant cause of the shape of the observed diurnal cycles of  $\text{O}_3$  in summer.

In this section we present a preliminar analysis of the correlation between temperature, radiation, relative humidity and recirculation factor, and the daily ozone maximum concentrations in June, July and August, 1997–2003.

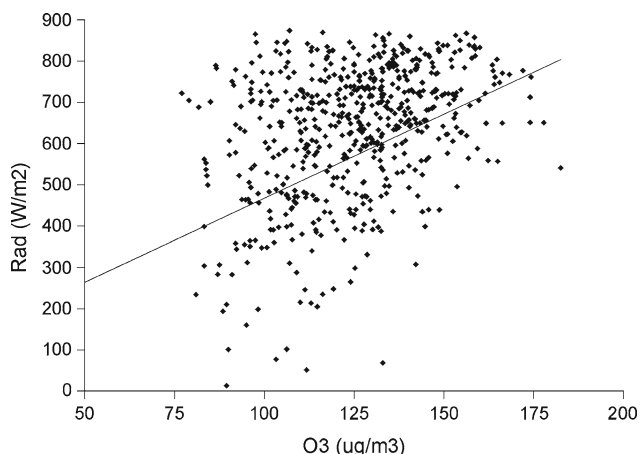
Figure 8 shows the correlation between maximum ozone concentrations and maximum temperatures. In general, the ozone concentration increases with increasing temperature; the correlation coefficient is higher for the inland stations

( $R = 0.58 - 0.53$ ) than for the coastal stations ( $R = 0.27 - 0.24$ ). This result supports the notion that ozone formation kinetics intensifies with increasing temperature. Figure 9 shows the correlation between the hourly ground-level ozone concentrations and the eight-hour maximum radiation ( $R = 0.37 - 0.31$ ). Ozone is a photochemical air pollutant, and it is produced in the troposphere from reactions between ozone precursors in the presence of sunlight.

Humidity is another factor that influences ozone formation. Water vapour in the atmosphere



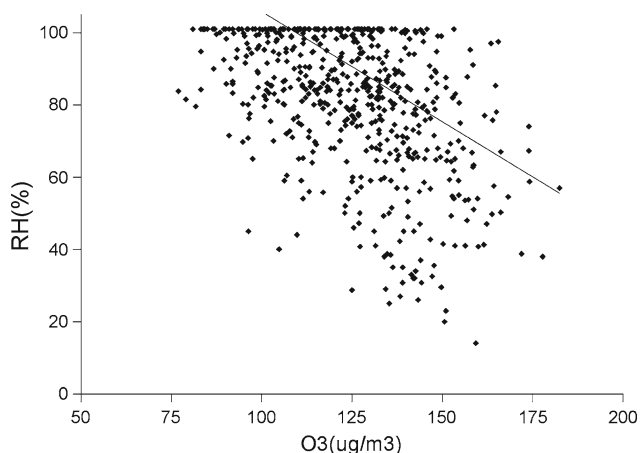
**Fig. 8** Ozone concentrations versus temperature in Morella during summer: 1997–2003



**Fig. 9** Ozone concentrations versus radiation in Morella during summer: 1997–2003

can enhance the removal of short-lived and highly reactive radicals (ie.,  $\text{HO}_x = \text{HO} + \text{HO}_2$ ), which are important precursors of ozone formation. Some studies have shown that  $\text{HO}_2$  decreases dramatically with increasing water vapour concentration, and this is consistent with the reaction:  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Figure 10 illustrates the relationship between ozone concentration and relative humidity. We have found that the coefficient correlation is better for the inland stations ( $R = -0.46, -0.43$ ) than for the coastal stations ( $R = -0.14, -0.07$ ).

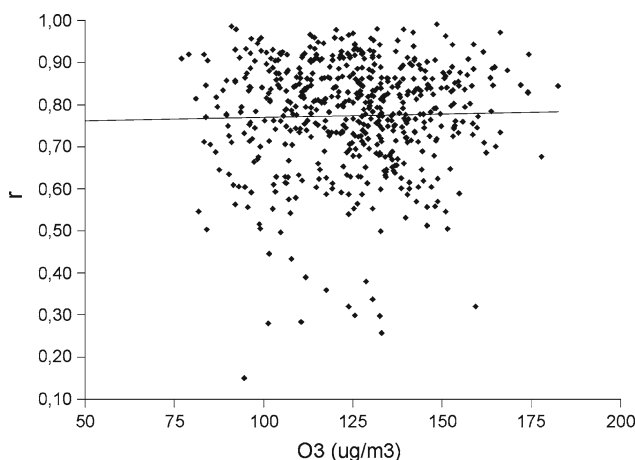
The fact that correlations at inland stations are better than ones at the coastal stations may be explained by the influence of anthropogenic emissions. Both, the temporal distribution and the



**Fig. 10** Ozone concentrations versus humidity in Morella during summer: 1997–2003

total contribution of human emissions have an impact on maximum ozone. The contribution of human activity is larger in the coastal zone, because the location of most extensive cities, highways and industries, than inland. The inland monitoring stations are mainly influenced by biogenic emissions. Anthropogenic emissions, unlike biogenic ones, aren't strongly influenced by meteorological conditions. Nevertheless, further research is needed before a firm conclusion can be drawn.

In the Western Mediterranean area, high ozone concentrations are often associated with synoptic-scale high-pressure systems and the formation of thermal lows. The low pressure system induces flow convergence at the peninsular scale and forces the sea breeze to flow along the Mijares River for most of the solar day. Figure 11 shows the scatterplot between the recirculation factor and maximum ozone concentrations. The recirculation factor  $r$  gives an indication of the presence of local recirculations. When  $r$  is equal to 0, straight-line transport has occurred with no recirculation; when  $r$  is equal to 1, zero net transport has occurred over the time interval (24 hours in our case), and there has been a complete recirculation in which the air parcel has returned to its origin (Allwine and Whiteman 1994). We found a greater density of days with elevated ozone concentrations between recirculation factors,  $r = 0.7 - 0.9$ . Millan et al. showed the importance of meso-meteorological cycles and air-mass recirculations in the Western Mediterranean area. Our



**Fig. 11** Ozone concentrations versus recirculation factor in Morella during summer: 1997–2003

results agree with previous studies (Millan et al. 2000; Gangoiti et al. 2001) and support the role of meso-meteorological cycles and air-mass recirculation in Castellon ozone dynamics.

## Conclusions

In this work we show how the observed ozone time series depend on the topographic location of the observing station. Both the surface ozone concentration along the day and the temporal allocation of the ozone peak, show large differences in observing stations located in a 100 km square. This means that no single station can be considered representative of the average regional processes.

The correlation between ozone and meteorology is better inland (high mountain and valley) than on the coastal sites. It may be explained by the fact that coastal monitoring stations are strongly influenced by anthropogenic emissions (like big cities, highways and industries), whereas inland sites are not. Human emissions suppose a new variable that affects the ozone cycles independently of the ambient meteorology. However, additional research is needed before a firm conclusion can be drawn.

Elevated ozone concentrations are linked with high recirculation factors. This indicates that local air pollution episodes originate via oscillatory or recirculating flows on the mesoscale.

These results are important in atmospheric dispersion modelling on a Mediterranean coastal site, where it is necessary to take into account the mesoscale processes that can act on inland locations as far as 100 km from the coast. This further emphasises the point that to properly address atmospheric pollution problems in southern Europe, the diffusion-transport scenarios and transformation mechanisms must be well understood at their relevant time and space scales.

Due to the lack of meteorological and ozone vertical profiles, it is not possible to monitor the pollutants transport by the sea breeze and its

injection into the reservoir layers. Future works must include the use of photochemical models that allow to study the ozone behavior in the Mediterranean atmospheric dynamics, both in surface and in height.

**Acknowledgements** The Fundacion CEAM is financed by the Generalitat Valenciana and BANCAIXA. This study is part of the Previozono project. Financial and support for Previozono project is provided by the Generalitat Valenciana.

## References

- Allwine, K. J., & Whiteman, C. D. (1994). Single-station integral measures of atmospheric stagnation, recirculation and ventilation. *Atmospheric Environment*, *28*, 713–721.
- Castell, N., & Mantilla, E. (2005). *Estudio de los episodios de contaminacion por ozono en la Comunidad Valenciana*. Generalitat Valenciana.
- Gangoiti, G., Millan, M., Salvador, R., & Mantilla, E. (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western mediterranean during the project regional cycles of air pollution in the west-central mediterranean area. *Atmospheric Environment*, *10*, 6267–6276.
- Kallos, G., Kotroni, K., Lagouvardos, A., & Papadopoulos, A. (1998). On the long-range transport of air pollutants from Europe to Africa. *Geophysic Research Letters*, *25*(5), 619–622.
- Millan, M. (2003). Ozone Pollution in the Mediterranean. EXPORTE-2 Final Report, Ch20, pp. 121–125.
- Millan, M., Artiñano, B., Alonso, L., Castro, M., Fernandez-Patier, R., & Goberna, J. (1992). Mesometeorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula (MECAPIP). Air Pollution Research Report. European Commission, 44, EUR 14834.
- Millan, M., Estrela, M. J., & Badenas, C. (1998). Meteorological processes relevant to forest fire dynamics on the Spanish Mediterranean Coast. *Journal of Applied Meteorology*, *37*, 83–100.
- Millan, M., Mantilla, E., Carratala, R., & Sanz, M. J. (2000). Ozone cycles in the Mediterranean basin: Interpretation of monitoring data in complex coastal terrain. *Journal of Applied Meteorology*, *39*, 487–508.
- Millan, M., Salvador, R., Mantilla, E., & Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research*, *102*(D7), 8811–8823.