

## DIFERENCIAS EN LAS ESTIMACIONES DE COMPUESTOS GASEOSOS SEGÚN DIFERENTES MECANISMOS QUÍMICOS

Marta G. Vivanco<sup>(1)</sup>, Manuel Santiago<sup>(1)</sup> y Ariel Stein<sup>(2)</sup>

*1 División de Contaminación Atmosférica. CIEMAT. Avda Complutense 40, 28040 Madrid  
2 Earth Resources & Technology on assignment to NOAA's Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. EEUU  
m.garcia@ciemat.es*

Prevenir la contaminación atmosférica y sus efectos sobre la salud humana o ecosistemas requiere el uso de herramientas que permitan la predicción de episodios potencialmente peligrosos. Los modelos de calidad del aire se utilizan para conocer o predecir los niveles de contaminantes en el aire, así como su depósito, facilitando la toma de decisiones en caso de riesgo a la salud humana y/o ecosistemas.

Los mecanismos químicos son una pieza fundamental de los modelos fotoquímicos. En estos mecanismos, se describen las transformaciones químicas y procesos de fotólisis que experimentan los contaminantes atmosféricos en la troposfera. Dada la complejidad y variedad de las reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera, el uso de estos mecanismos en modelos 3-D de calidad del aire implica la simplificación de especies mediante su agrupación en especies genéricas (“lumping”), en base a sus propiedades físicas o químicas (reactividad, grupos funcionales). Además, el complejo panorama químico atmosférico, en el que intervienen un elevado número de reacciones químicas, no es explícitamente resuelto por los distintos mecanismos químicos, sino que se aplica una reducción al número de reacciones. Estas aproximaciones en los mecanismos químicos son necesarias para dotar a los modelos de calidad del aire de una eficiencia computacional que permita su uso en aplicaciones reales, en ocasiones con números de celdas elevados, dominios anidados, altas resoluciones o periodos largos de simulación. Tanto el criterio de agrupamiento de especies, el número de estas y de sus reacciones, así como valores de constantes de velocidad de reacción, diferencian a los distintos mecanismos entre sí. Conocer el grado en que un determinado modelo, y más específicamente, un determinado mecanismo químico, es capaz de representar la química atmosférica requiere disponer de información en unas condiciones en que sólo la química afecte a la evolución temporal de la concentración de contaminantes. Los experimentos en cámara permiten aislar los efectos causados por los procesos químicos. En ellos, cantidades conocidas de ciertos compuestos son introducidos en la cámara en condiciones controladas. Recientes experimentos realizados en las cámaras del EUPHORE (EUropean PHOto-REactor, CEAM, Valencia) (Vivanco et al. 2011) en los que se introdujeron ciertos compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico (mezcla de tolueno, trimetilbenceno, octano y ortoxileno) y biogénico (mezcla de isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno), han permitido el registro de abundante información relativa a la concentración de gases habitualmente encontrados en atmósferas rurales y urbanas.

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación de tres mecanismos químicos (SAPRC99, CB05 y MELCHIOR2) frente a datos obtenidos en las cámaras del EUPHORE. Para ellos se adaptaron dos modelos fotoquímicos, el modelo CHIMERE (con el mecanismo MELCHIOR 2) y el modelo CMAQ (mecanismos químicos SAPRC99 y CB05) a una versión “EUPHORE”, de forma que la química y formación de aerosoles quedase aislada de otros procesos que consideran los modelos, como transporte, turbulencia, emisiones biogénicas o depósito. Además los modelos fueron adaptados a las condiciones experimentales de la cámara en lo referente a concentraciones iniciales, valores medidos de temperatura, presión y humedad relativa, activación o desactivación de los procesos de fotólisis según los tiempos de apertura de la cámara, y resolución temporal de 1 minuto.

Los resultados muestran que para algunos compuestos y en determinadas condiciones, los tres mecanismos químicos estiman valores de concentración similares, como es el caso del SO<sub>2</sub>, compuestos orgánicos introducidos o el O<sub>3</sub> (parte superior de la Figura 1). Sin embargo, en otros casos, para estas mismas especies, se observan discrepancias entre los tres mecanismos químicos (véase el caso del ozono, gráfica inferior de la Figura 1), siendo en ocasiones favorables para un modelo y en otras para otra. Para otros compuestos, se observa siempre una clara divergencia entre los valores aportados por los distintos mecanismos químicos, y grandes diferencias con respecto a los valores medidos en cámara. Éste es el caso de compuestos orgánicos secundarios como el metilgloxal o el PAN (figuras 3 y 4).

Los resultados encontrados indican que en ciertas condiciones para algunos compuestos químicos gaseosos y siempre para otros, tres mecanismos químicos incluidos en varios de los modelos actualmente más utilizados proporcionan estimaciones diferentes. Este hecho debe ser tenido en cuenta a la hora de utilizar las estimaciones de concentración en aire y depósito de los distintos modelos en aplicaciones a la atmósfera real.

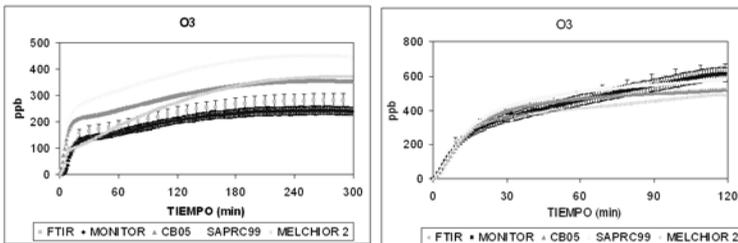


Figura 1. Perfiles temporales de ozono medidos en la cámara (mediante FTIR y monitores) y con los modelos CB05, SAPRC99 y MELCHIOR 2

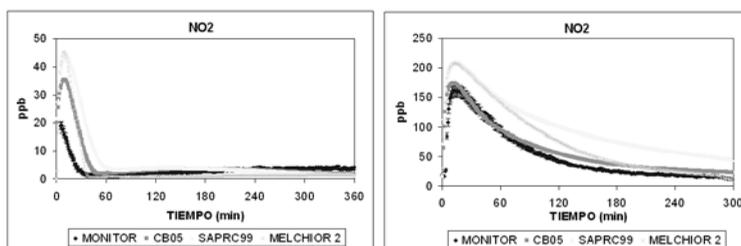


Figura 2. Perfiles temporales de NO<sub>2</sub> medidos en la cámara (mediante monitores) y con los modelos CB05, SAPRC99 y MELCHIOR 2

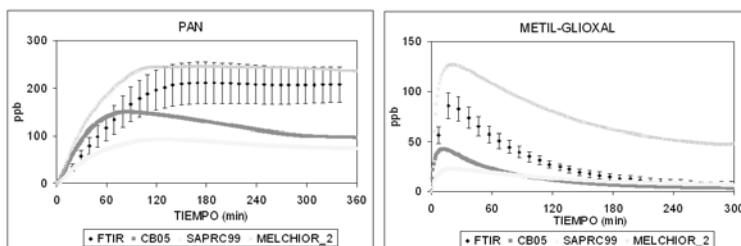


Figura 3. Perfiles temporales de PAN y Metil-Glioxal medidos en la cámara (mediante FTIR) y con los modelos CB05, SAPRC99 y MELCHIOR 2

## REFERENCIAS

• Vivanco, M. G., M. Santiago, A. Martínez-Tarifa, E. Borrás, M. Ródenas, C. García-Diego, and M. Sánchez (2011). SOA formation in a photoreactor from a mixture of organic gases and HONO for different experimental conditions. *Atmospheric Environment*, 45, 708-715.

## AGRADECIMIENTOS

• Este trabajo está financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación CGL2008-02260/CLI y por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Agradecemos al equipo EUPHORE su trabajo y colaboración.